

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 1일 (01.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/148090 A2

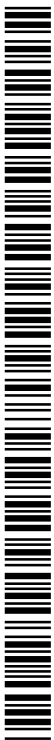
- (51) 국제특허분류: **C07D 213/22** (2006.01) **C07D 401/14** (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002367
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 30일 (30.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0039621 2011년 4월 27일 (27.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 100 번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **원종찬 (WON, Jong Chan)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 130-804, 305-755 Daejeon (KR). **오재범 (OH, Jae Buem)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 지족동 894-2 가 나파로스빌 2 차 804 호, 305-330 Daejeon (KR). **박노균 (PARK, No Kyun)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 도마 1 동 경남아파트 2-407, 302-763 Daejeon (KR). **정현민 (JUNG, Hyun Min)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 104-603, 305-761 Daejeon (KR). **김용석 (KIM, Yong Seok)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 102-1305, 305-761 Daejeon (KR). **정택모 (CHUNG, Taek Mo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 672 대덕테크노밸리아파트 610 동 2101 호, 305-509 Daejeon (KR). **김병각 (KIM, Byoung Gak)**
- [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 시그마빌 1101 호, 302-120 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주은리더스텔 4 층, 302-120 Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PRODUCTION OF DIAMINE HAVING A NOVEL STRUCTURE CONTAINING A TERPYRIDINE OR PHENANTHROLINE FUNCTIONAL GROUP AND A USE THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 함유하는 새로운 구조의 디아민의 제조와 이의 응용

(57) Abstract: Provided are: a diamine compound containing a terpyridine or phenanthroline functional group; and a production method therefor. The diamine compound containing a terpyridine or phenanthroline functional group according to the present invention has the advantages that it is capable of forming a polymer by reacting with a monomer such as a dianhydride, dicarboxylic acid or diester, and the terpyridine or phenanthroline structure comprised as the functional group is capable of coordinate bonding with a metal, such that the compound can be used as a catalyst or dielectric material that makes use thereof, and can be used in fields where functional groups that can bind with unshared electron pairs can be added in various ways.

(57) 요약서: 본 발명은 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 함유하는 디아민 화합물과 이의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 함유하는 디아민 화합물은 디안하이드라이드, 디카복실산, 디에스터 등의 단량체와 반응하여 고분자를 형성할 수 있으며 기능기로 포함된 터피리딘 또는 페난쓰롤린 구조가 금속과 배위결합을 할 수 있어 이를 이용한 촉매, 유전 소재로서의 이용될 수 있으며 비공유전자쌍과 결합할 수 있는 기능기들이 다양한 형태로 부가될 수 있는 분야에 이용될 수 있는 장점이 있다.



WO 2012/148090 A2

명세서

발명의 명칭: 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 함유하는 새로운 구조의 디아민의 제조와 이의 응용

기술분야

- [1] 본 발명은 터피리딘과 페난쓰롤린 관능기를 포함하는 디아민 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 거대분자 화학분야에서 이용되고, 가장 중요시 여겨지는 분자간 상호작용은 금속과 유기 리간드의 배위결합이다. 이러한 금속과 유기 리간드의 배위 결합은 금속과 유기 리간드의 상호작용을 이용하여 유기분자의 고유한 특성에 금속의 다양한 성질과 특성을 도입할 수 있어 여러 분야에 응용이 가능하다.
- [3] 또한 이 상호작용을 이용하기 위하여, 유기 리간드의 기능기로서, 터피리딘과 페난쓰롤린과 같은 리간드들이 많이 상용되어지고 있다. 터피리딘이나 페난쓰롤린과 같은 기능기가 도입된 리간드를 이용하여, 여러 가지 금속과 금속 착화합물을 제조하여, 다양한 분야에 도입되어 지고 있다. 예로써, 류테늄 금속 착화합물로 이루어진 염료를 나노디바이스에 적용하여 분자 스위치로써 응용되고 있으며, 터피리딘 금속 착화합물을 구형이나 고리형으로 제조하여 최근 태양전지용 재료로 관심을 받고 있는 플러렌에 터피리딘 금속 착화합물을 도입하는 연구도 많이 보고되어지고 있다.
- [4] 터피리딘을 고분자 측쇄에 도입함으로써, 금속 착물을 도입할 수 있는 고분자 설계와 제조도 보고되고 있다.
- [5] 또한 터피리딘을 이용한 금속 착화합물은 분자설계에 있어서, 거대분자 구조 설계가 가능하다. 즉, 이러한 구조설계를 이용하여, 텐드리머, 마이셀, 레진등을 나노 반응기로 제조하고, 이를 새로운 촉매로 이용하는 문헌도 보고되고 있다.
- [6] 이와 같이 금속과 배위결합을 할 수 있는 유기 리간드로 사용될 수 있고 고분자 합성에 기능기인 터피리딘과 페난쓰롤린을 가지는 단량체로도 사용가능한 새로운 디아민 화합물의 합성이 요구되어 진다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 터피리딘과 페난쓰롤린 기능을 포함하는 새로운 디아민 화합물과 그 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한 본 발명은 터피리딘과 페난쓰롤린 기능을 포함하는 새로운 디아민 화합물을 단량체로 사용하여 제조된 공중합체를 제공한다.

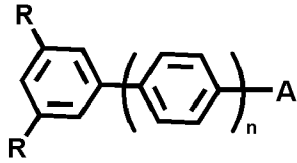
과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 디안하이드라이드, 디카복실산, 디에스터 등의 단량체와 반응하여 고분자를 형성할 수 있으며 금속이나 금속 산화물과 효과적으로 배위결합을 할

수 있는 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물을 제공한다. 이러한 본 발명의 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[10] [화학식 1]

[11]



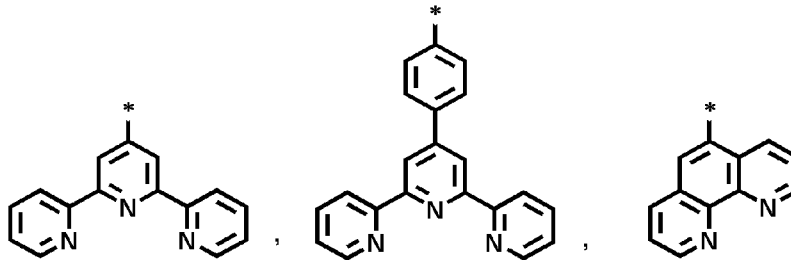
[12] [상기 화학식 1에서,

[13] R은 아민기 또는 -O-Ar-NH₂이며, Ar은 C₆~C₁₂아릴렌이며;

[14] n은 0 내지 2의 상수이며;

[15] A는 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나이다.]

[16]



[17] 상기 화학식 1에서 C₆~C₁₂아릴렌의 아릴렌은 특별히 한정된 것은 아니나 페닐렌, 나프틸렌, 바이페닐렌, 안트라세닐렌 및 플루오레닐렌중 선택되는 하나일 수 있으며 페닐렌이 바람직하다.

[18] 또한 본 발명의 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물의 합성의 일면은 다음과 같다.

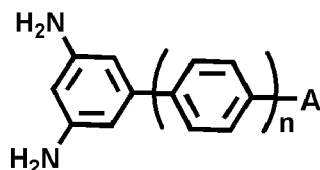
[19] 하기 화학식 1a로 표시 되는 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물은,

[20] 하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계;

[21] 하기 화학식 4의 화합물을 환원하여 하기 화학식 1a의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하여 제조한다.

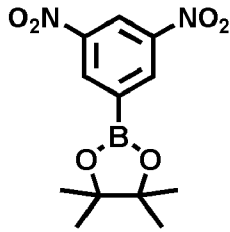
[22] [화학식 1a]

[23]



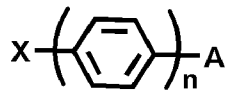
[24] [화학식 2]

[25]



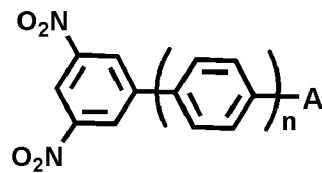
[26] [화학식 3]

[27]



[28] [화학식 4]

[29]



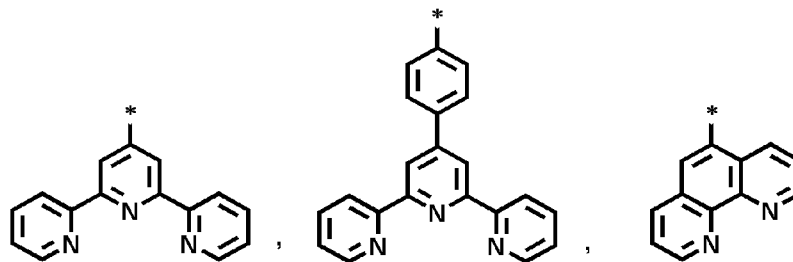
[30] [화학식 1a, 화학식 2 내지 화학식 4에서,

[31] n은 0 내지 2의 상수이며;

[32] X는 할로젠이며;

[33] A는 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나이다.]

[34]

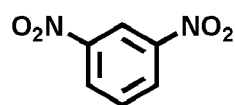


[35] 상기 화학식 2의 화합물은, 하기 화학식 5의 화합물로 하기 화학식 6을 제조하는 단계;

[36] 하기 화학식 6을 상기 화학식 2로 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를 포함하여 제조될 수 있다.

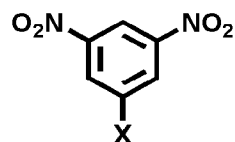
[37] [화학식 5]

[38]



[39] [화학식 6]

[40]



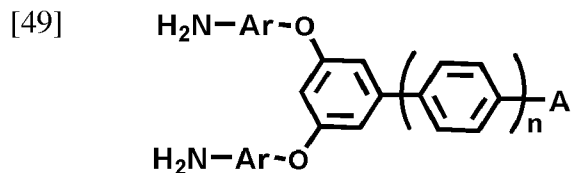
[41] [상기 화학식 5 또는 6에서, X는 할로젠이다.]

[42] 본 발명의 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능기를 포함하는 디아민 화합물의

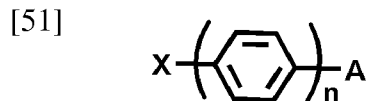
합성의 또 다른 일면은 다음과 같다.

- [43] 즉, 하기 화학식 1b로 표시 되는 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물은,
- [44] 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식의 7화합물을 반응시켜 하기 화학식 9의 화합물을 제조하는 단계;
- [45] 하기 화학식 8을 산화하여 하기 화학식 9의 화합물을 제조하는 단계;
- [46] 하기 화학식 9의 화합물과 하기 화학식 10의 화합물을 반응하여 하기 화학식 11의 화합물을 제조하는 단계;
- [47] 하기 화학식 11의 화합물을 환원하여 하기 화학식 1b의 화합물을 제조하는 단계;를 포함한다.

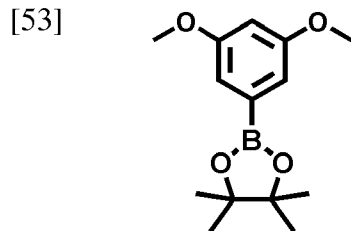
[48] [화학식 1b]



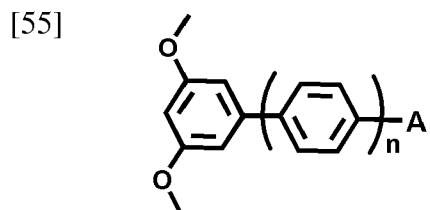
[50] [화학식 3]



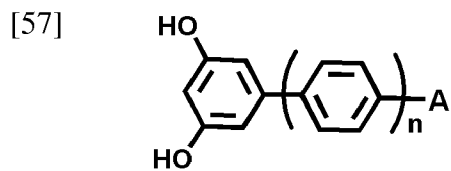
[52] [화학식 7]



[54] [화학식 8]



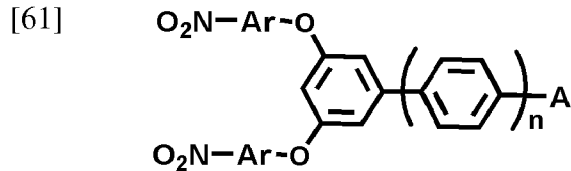
[56] [화학식 9]



[58] [화학식 10]

[59] $X-Ar-NO_2$

[60] [화학식 11]



[62] [화학식 1b, 화학식 3 및 화학식 7 내지 화학식 11에서,

[63] X는 할로젠이며; n, A 및 Ar은 제 1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[64] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를 포함하는 디아민 화합물과 디안하이드라이드, 디카복실산 및 디에스터에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물을 반응시켜 제조된 중합체를 제공한다.

발명의 효과

[65] 본 발명은 터피리딘과 페난쓰롤린 기능을 포함하는 신규 디아민 화합물을 제공한다.

[66] 또한 본 발명에 따른 터피리딘과 페난쓰롤린 기능을 포함하는 신규 디아민 화합물은 디안하이드라이드, 디카복실산, 디에스터 등의 단량체와 반응하여 고분자를 형성할 수 있다.

[67] 또한 본 발명에 따른 터피리딘 또는 페난쓰롤린 기능을 포함하는 디아민 화합물은 디안하이드라이드와 반응하여 폴리이미드를 제조하는 경우 열적 성질과 전기적 특성이 우수한 폴리이미드에 터피리딘과 페난쓰롤린 기능을 이미드 측쇄에 도입함으로써 금속이나 금속 산화물과의 배위 결합을 효과적으로 도입시킬 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

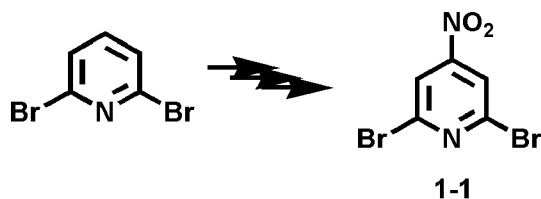
[68] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하나, 본 발명은 당업자에게 그 실시예의 범위에 국한되는 것이 아니다.

[69] [실시예 1] 화합물 1(4'-(3,5-디아미노페닐)-2,2':6',2''-터피리딘 (4'-(3,5-Diaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[70]

[71] 화합물 1-1 (2,6-Dibromo-4-nitropyridine)의 제조

[72]

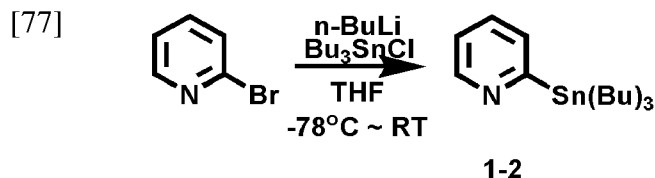


[73] 2,6-디브로모-4-니트로피리딘은 2,6-디브로모피리딘을 출발물질로 하여 다음의 특허에 제시된 방법과 동일한 방법을 이용하여 제조하였다(WO 2005/026164, PTC/EP 2004/052229).

[74] ¹H NMR (CDCl₃): 8.19 (s, 2H)

[75]

[76] 화합물 1-2 (2-(Tributylstannyl)pyridine)의 제조

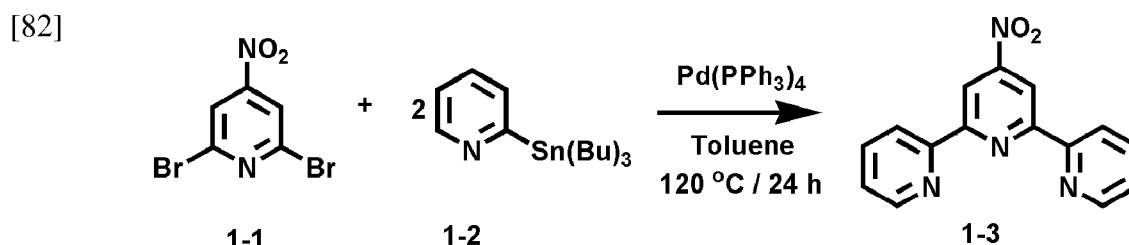


[78] 2-브로모피리딘을 출발 물질로 사용하여 다음의 문헌에 제시된 동일한 방법을 이용하여 제조하였다(R. Shetty et. al., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 113-117).

[79] ¹H NMR (CDCl₃): 8.75-8.72 (m, 1H), 7.51-7.38 (m, 2H), 7.13-7.08 (m, 1H), 1.88 (t, 6H), 1.67-1.45 (m, 6H), 1.25-1.08 (m, 6H), 0.94 (t, 9H)

[80]

[81] 화합물 1-3 (4'-Nitro-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조



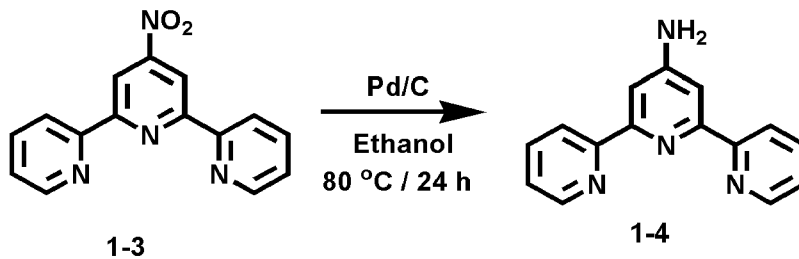
[83] 질소 분위기하인 플라스크에 2,6-디브로모-4-니트로피리딘(5.64 g, 0.02 mol)과 2-(트리부틸스테닐)피리딘(14.7 g, 0.04 mol)을 넣고 무수 톨루엔을 이용하여 상온에서 교반하면서 녹인다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.23 g, 0.2 mol)을 첨가한 후, 질소를 분위기를 유지시켜주면서, 24 시간 동안 120°C를 유지시키면서 환류 하였다. 반응 종결 후, 실온으로 냉각하고, 암모늄 클로라이드(Ammonium chloride) 용액 20ml를 첨가 한 후, 톨루엔을 이용하여 3회 추출하고, 추출된 유기 용매를 MgSO₄를 이용하여 건조하였다. 유기용매를 감압 하에서 제거한 후, 다시 물을 첨가하고, 염산을 이용하여 산 처리 후, 30분간 교반해 준다. 디클로로메탄을 이용하여 추출해 주고 2N-NaOH 수용액을 이용하여 중성화 시켜준다. 중성화된 유기 용매를 MgSO₄를 이용하여 건조한 후, 감압 하에서 용매를 제거 하고, 여기에 헥산을 첨가하여 흰색 고체 결정을 얻어 제조하였다.

[84] ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.16 (s, 2H), 8.77-8.75 (m, 2H), 8.64-8.60 (m, 2H), 7.94-7.88 (m, 2H), 7.44-7.39 (m, 2H)

[85]

[86] 화합물 1-4 (4'-Amino-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[87]



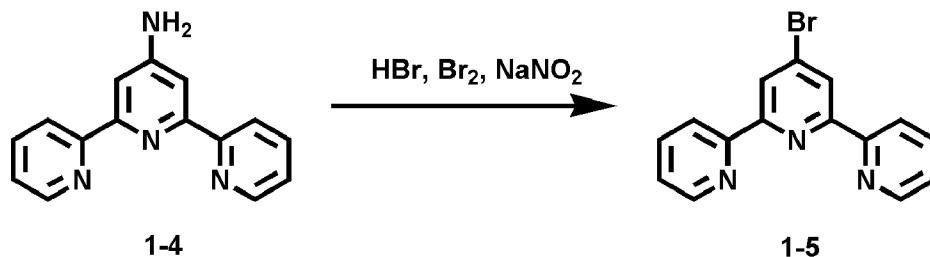
- [88] 질소 기류상태인 플라스크에 4'-니트로-2,2',6',2''-터피리딘 (2.7 g, 0.01 mol)과 에탄올 40ml를 넣고 약 10분간 교반한 후, 5% Pd/C (0.5 g)을 넣어 준다. 그 후, 하이드라진 하이드레이트 10ml를 30분 동안 서서히 적가한 후, 수소 기체의 발생 여부를 확인한다. 온도를 80°C로 승온하고 24시간 동안 교반 환류시킨다. 반응이 종결된 후, 여과하여 촉매를 제거한다. 용매를 가압 하에서 농축시키고, 에틸아세테이트로 추출한다. 추출된 용액을 소금물로 세척하고, MgSO₄를 이용하여 건조한 후, 여과하고, 다시 용매를 감압 하에 용매를 제거하고, 건조하여 제조하였다.

- [89] ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.68-8.59 (m, 4H), 7.86-7.80 (m, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.32-7.28 (m, 2H), 4.35 (b s, 2H)

[90]

- [91] 화합물 1-5 (4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[92]



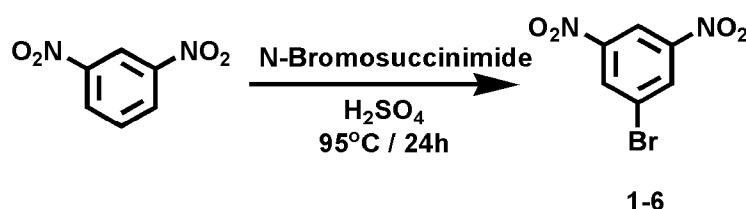
- [93] 4'-아미노-2,2':6',2''-터피리딘(2.36 g, 0.01 mol), 48% HBr(20 ml)를 넣고 얼음물로 내부 온도를 5°C로 냉각 하고, Br₂ 3ml(0.05 mol)을 천천히 적가 한다. NaNO₂를 증류수 10ml에 녹여 첨가하고 24h 동안 교반한다. 반응이 종결되면 증류수 200ml에 이 혼합물을 붓고, 10% NaOH 용액을 이용하여 중화 시킨다. 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고, 소금물로 여러번 씻어 준다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고, 감압 증류하여 용매를 제거하여 제조하였다.

- [94] ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.75-8.69 (m, 2H), 8.65 (s, 2H), 8.60-8.57 (m, 2H), 7.89-7.83 (m, 2H), 7.38-7.33 (m, 2H)

[95]

- [96] 화합물 1-6 (1-Bromo-3,5-dinitrobenzene)의 제조

[97]



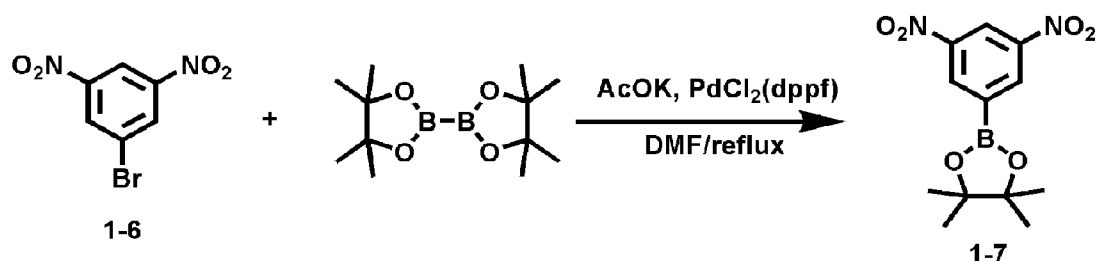
[98] 1,3-디니트로벤젠(1,3-Dinitrobenzene)(10 g, 0.06 mol)를 진한 황산 60 mL로 녹인 다음 80°C를 유지하면서 *N*-브로모숙신이미드(*N*-Bromosuccinimide)(15 g, 0.083 mol)를 10분씩 9회에 걸쳐 적가하고 95°C로 승온하여 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 얼음물에 붓고 생성된 침전물을 여과한 후, 증류수로 수 회 세척하고 메탄올(Methanol)로 재결정하여 제조하였다.

[99] ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.00 (s, 1H), 8.71 (s, 2H)

[100]

[101] 화합물 1-7 (3,5-dinitrophenylboronic acid, pinacol ester)의 제조

[102]



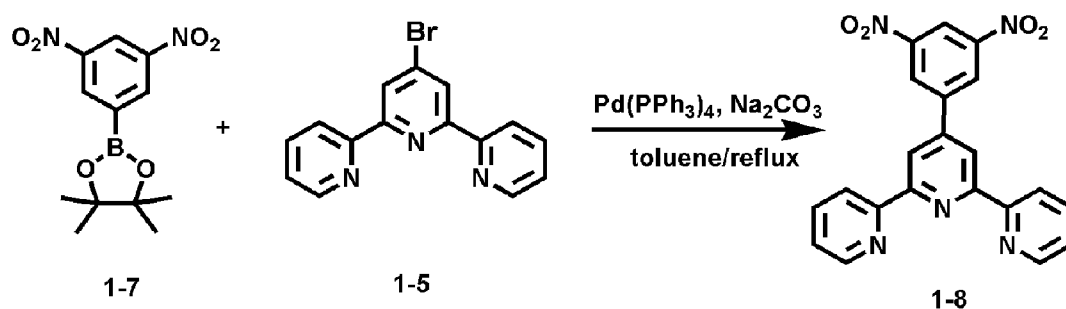
[103] 1-브로모-3,5-디니트로벤젠(1 g, 4 mmol),
비스(피나콜라토)디보란(Bis(pinacolato)diboran(1.23 g, 4.9 mmol),
디클로로[1,1'-비스(디페닐포스포)페로센]팔라듐(II)
디클로로메탄(Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)
dichloromethane)(0.17 g, 0.2 mmol)과 포타슘 아세테이트(potassium acetate)(1.2 g,
12 mmol)을 글로브 박스에서 플라스크에 넣는다. 질소 하에서 무수
DMF(50ml)를 첨가하고, 80°C에서 24시간 동안 반응 시킨다. 반응 종료 후,
여과하여 촉매부분을 제거 하고, 감압 하에서 용매를 제거한다.
아세토니트릴(Acetonitrile)을 사용하여 재결정하여 제조하였다.

[104] ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.06 (t, 1H), 8.88 (d, 2H), 1.35 (s, 12H)

[105]

[106] 화합물 1-8 (4'-(3,5-Dinitrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[107]



[108] 4'-브로모-2,2':6',2''-터피리딘(624 mg, 2 mmol)을
1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane) 15ml로 녹인다. 실온에서 30분간
교반하여 반응기 내부를 질소 분위기로 만들고 3,5-디니트로페닐보로닉 에시드,
피나콜 에스터(617 mg, 2.1 mmol)과
테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0))

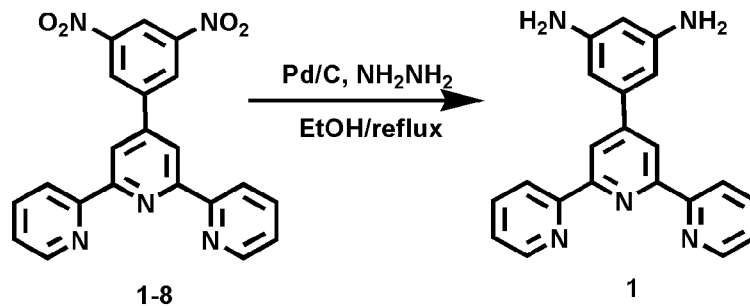
60 mg, 5 mmol%) 그리고 2M- Na_2CO_3 용액을 2 ml를 첨가하고 85 °C로 유지하면서 24시간 반응시켰다. 반응 종결 후, 실온으로 냉각하여 증류수 50 mL을 반응 물질에 첨가하여 반응을 종결시키고, 2N-HCl로 약산성화(PH = 5) 시켰다. 감압 여과하고 증류수로 수회 세척하고, 메탄올을 이용하여 재결정하여 제조하였다.

[109] ^1H NMR (CDCl_3): δ 9.14 (t, 1H), 9.06 (d, 2H), 8.82 (s, 2H), 8.72 (d, 2H), 8.69 (d, 2H), 7.92 (t, 2H), 7.42 (q, 2H)

[110]

[111] 화합물 1 (4'-(3,5-Diaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[112]



[113] 4'-(3,5-디아미노페닐)-2,2':6',2''-터피리딘(400 mg, 1 mmol)을 Ethanol 20 ml를 반응기에 넣는다. 5% Pd/C(53 mg, 5mol%)를 첨가한 후, Hydrazine hydrate 0.2 ml (4 mmol)을 주입하였다. 수소 가스가 발생됨을 확인 한 후, 80°C 승온하여 24시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각 시키고, 촉매를 여과하여 제거해 준다. Dichloromethane을 이용하여 추출하고 감압 하에서 용매를 제거한 후, 에탄올로 재결정 하여 제조 하였다.

[114] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.73-8.64 (m, 6H), 7.88-7.85 (m, 2H), 7.24-7.18 (m, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.23 (s, 1H), 3.71 (bs, 4H)

[115]

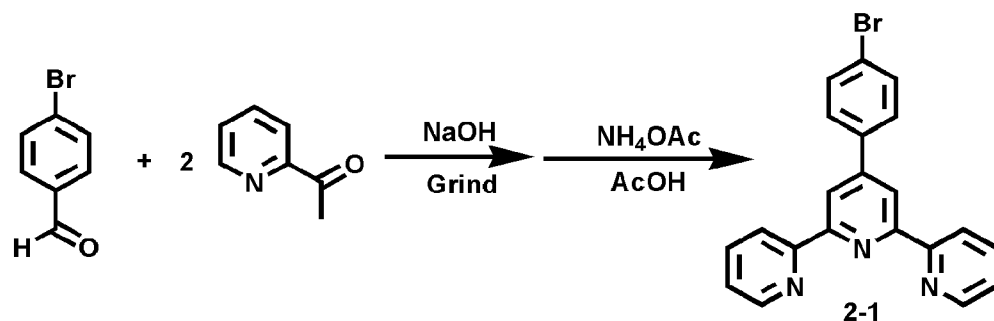
[116] [실시예 2]

4'-(3,5-디아미노바이페닐)-2,2':6',2''-터피리딘(4'-(3,5-dinitrobiphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[117]

[118] 화합물 2-1 (4'-(p-Bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[119]



[120] 4-브로모벤즈알데히드(4-bromobenzaldehyde)(2 g, 4.9 mmol), 2-아세틸피리딘(2-Acetylpyridine)(1.18 g, 9.8 mmol)과 NaOH (0.4 g, 9.8 mmol)을

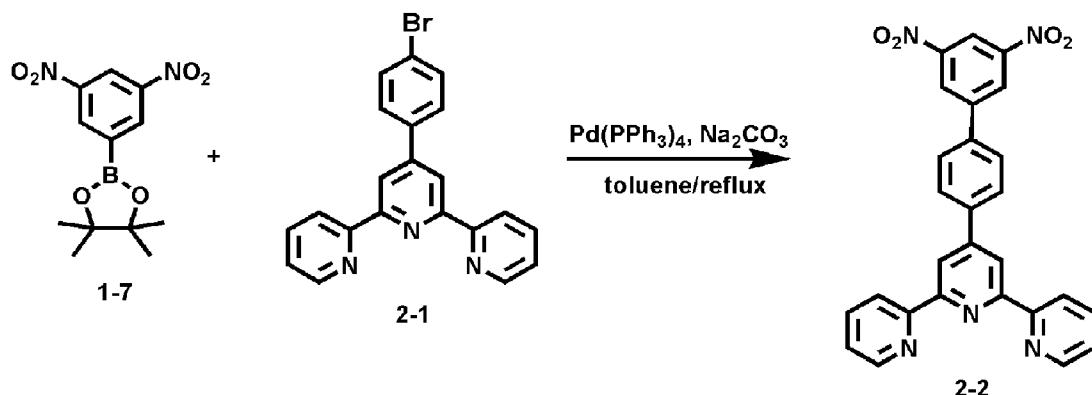
사기 막자사발에 넣고 잘 섞는다. 노란색 고체가 생성될 때 까지 잘 간다. 생성된 고체를 물과 에탄올을 이용하여 씻어서 흰색 고체를 얻는다. 얻어진 흰색 고체를 건조 후에, 플라스크에 옮기고 암모늄 아세테이트(Ammonium acetate)(3 g, 과량)와 빙초산(Acetic acid)(30ml)를 넣어서 2시간 동안 교반, 환류한다. 반응 종료 후, 물을 첨가하여 침전을 생성시키고, 얻어진 침전물을 거른 후, 물과 에탄올로 씻어서 제조하였다.

[121] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.82-8.59 (m, 6H), 7.88 (td, 2H), 7.75(d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.36 (t, 2H)

[122]

[123] 화합물 2-2 (4'-(3,5-dinitrophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[124]



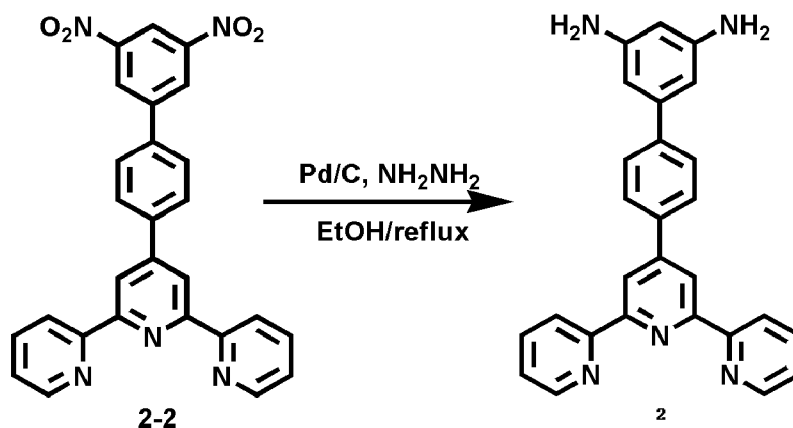
[125] 4'-브로모-2,2':6',2''-터피리딘 대신에 4'-(*p*-브로모페닐)-2,2':6',2''-터피리딘을 사용하고, 용매로 toluene을 사용한 외에는 화합물 1-8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[126] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.83 (t, 1H), 8.77 (d, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.65 (d, 2H), 8.63 (d, 2H), 8.02 (t, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.52 (q, 2H)

[127]

[128] 화합물 2 (4'-(3,5-diaminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[129]



[130] 4'-(3,5-디아미노페닐)-2,2':6',2''-터피리딘 대신에 4'-(3,5-디니트로바이페닐)-2,2':6',2''-터피리딘을 사용한 것 외에는 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[131] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.74-8.66 (m, 9H), 7.91-7.85 (m, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.65(d, 2H), 7.38-7.34 (m, 2H), 3.21 (bs, 4H)

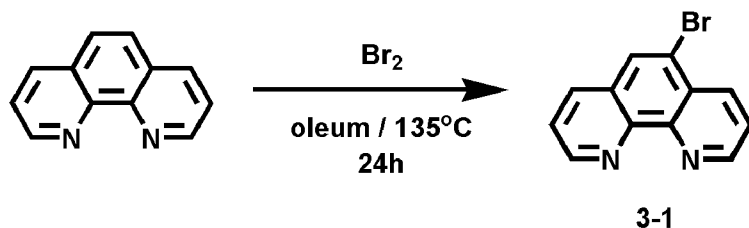
[132]

[133] [실시예 3]

5-(3,5-디아미노페닐)-1,10-페난트롤린(5-(3,5-dinitrophenyl)-1,10-phenanthroline)의 제조

[134] 화합물 3-1 (5-Bromophenanthroline)의 제조

[135]



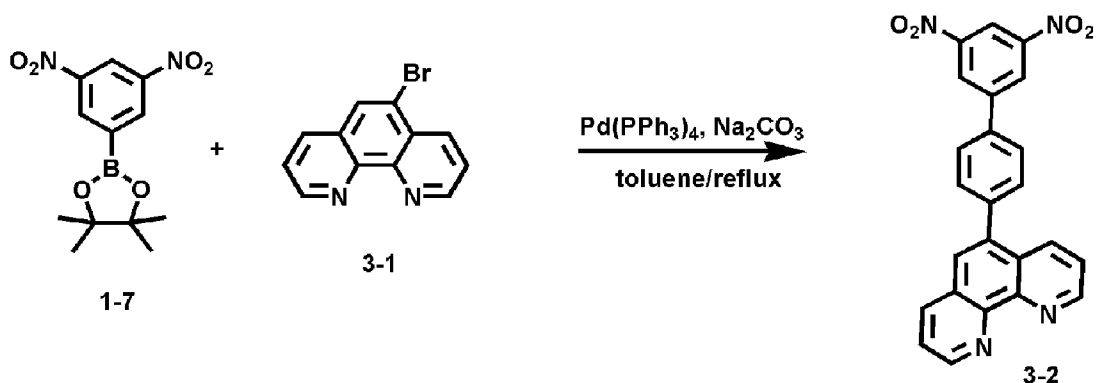
[136] 페난트롤린(phenanthroline)(1.2 g, 6.7 mmol)을 내압 설계된 반응기에 넣는다. 얼음 중탕 하에서 발연황산(oleum) (15%) 5ml와 Br_2 0.2ml(4 mmol)을 적가한다. 바이톤(Viton) O-링이 있는 테프론 스크류 마개로 막고, 온도를 서서히 135°C 까지 올리고, 24시간동안 교반시킨다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각 시키고, 얼음물에 붓고, 암모니아수(NH_4OH)를 이용하여 중성화 시켜 준다. 클로로포름(CHCl_3)으로 추출하고, 활성탄 처리 한 후, Na_2SO_4 를 이용하여 건조한다. 감압 하에서 유기용매를 제거하고, 뜨거운 다이에틸이써(Diethlether)와 소량의 다이클로로메탄(CH_2Cl_2)을 이용하여 재결정하여 제조하였다.

[137] ^1H NMR (CDCl_3): δ 9.17 (m, 2H), 8.64 (dd, 1H), 8.15 (dd, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.72 (dd, 1H), 7.61 (dd, 1H)

[138]

[139] 화합물 3-2 (5-(3,5-dinitrophenyl)-1,10-phenanthroline)의 제조

[140]



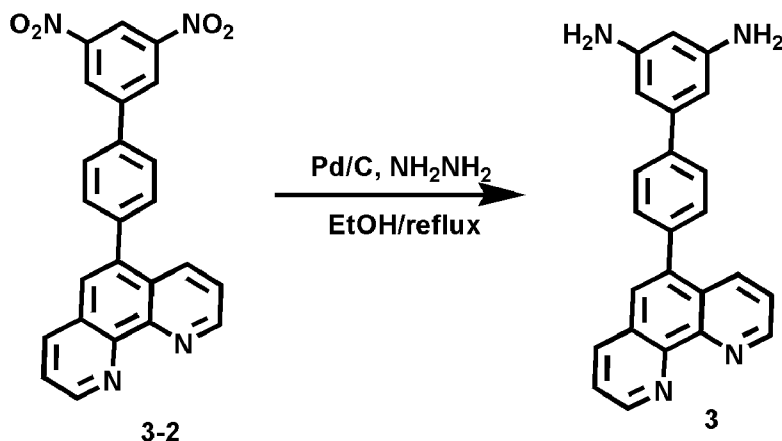
[141] 4'-브로모-2,2':6',2"-터피리딘 대신에 5-브로모페난트롤린을 사용한 것 외에는 화합물 1-8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[142] ^1H NMR (CDCl_3): δ 9.17 (m, 2H), 9.14 (t, 1H), 9.02 (d, 2H), 8.64 (dd, 1H), 8.15 (dd, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.72 (dd, 1H), 7.61 (dd, 1H)

[143]

[144] 화합물 3 (5-(3,5-dinitrophenyl)-1,10-phenanthroline)의 제조

[145]



[146]

4'-(3,5-디니트로페닐)-2,2':6',2''-테피리딘 대신에
5-(3,5-디니트로페닐)-1,10-페난쓰롤린을 사용한 것 외에는 화합물 1과 동일한
방법으로 제조하였다.

[147]

¹H NMR (CDCl₃): δ 9.12 (m, 2H), 8.62 (dd, 1H), 8.12 (dd, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.70
(dd, 1H), 7.57 (dd, 1H), 6.72 (d, 2H), 5.83 (t, 1H), 4.21 (bs, 4H)

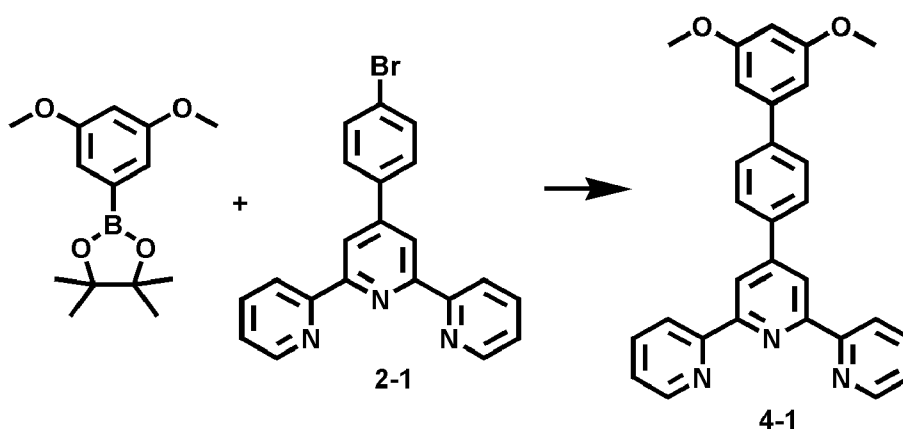
[148]

[149] [실시 예 4] 4'-[4-(Bis-3,5-diaminophenoxy)phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine의 제조

[150]

[151] 화합물 4-1 (4'-[4-(3,5-dimethoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)의 제조

[152]



1-브로모-4-니트로벤젠(4.6 g, 0.023 mol)을 넣고 DMSO 50 ml로 녹인다. 그 후 수산화칼륨(1.3 g 0.023 mol)을 적가하고 반응기 온도를 95 °C로 하여 24시간 반응하고 실온으로 냉각하여 증류수 200 ml을 비이커에 담고 이곳에 반응 물질을 첨가하여 흰색 고체를 얻었다. 이것을 여과 후 증류수로 2~3회 세척하고 에탄올로 수차례 세척하여 결정체를 건조하여 백색 결정체인 **화합물 4-3**을 (5.27 g 80 %) 얻었다.

[173] Chemical Formula : $C_{39}H_{25}N_5O_6$

[174] Molecular Weight : 659.65

[175] GC-MS (m/z) : 659 (M^{+1} , 64), 613 (48), 567(38), 521 (100)

[176] Elemental Analysis : C, 70.10; H, 3.63; N, 10.82; O, 15.45

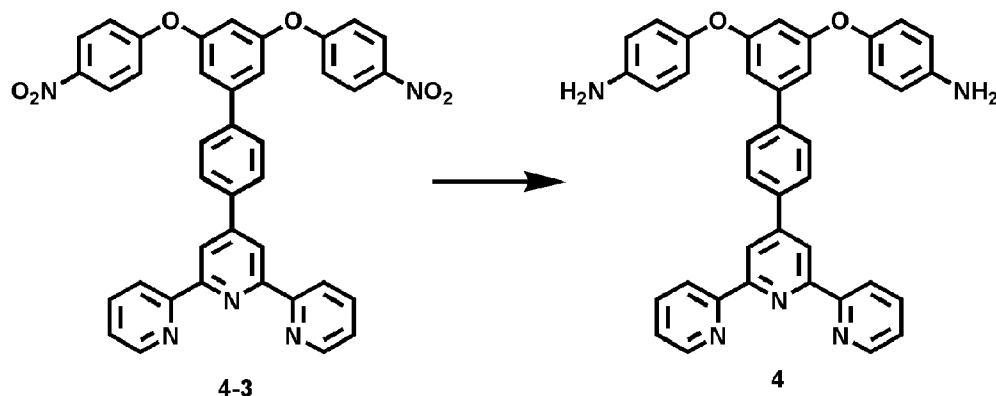
[177] 1H NMR (DMSO) : δ 9.26-9.12 (m, 4H), 8.52 (d, 2H), 8.23 (d, 4H), 7.94-7.88 (m, 2H), 7.23-7.01 (m, 12H), 6.81 (s, 1H)

[178]

[179] **화합물 4** (4'-[4-(Bis-3,5-diaminophenoxy)phenyl]-2,2':6,2''

[180] -terpyridine)의 제조

[181]



[182] 수소화 반응기에 **화합물 4-3**(5 g, 7.5 mmol)을 에탄올 40ml와 DMF 40 ml에 녹이고 5% Pd/C (0.01 g)를 적가하고 24시간 교반하여 TLC와 $KMnO_4$ 용액으로 산화시켜 반응진행을 확인 종결하여 촉매를 여과하고 여액을 농축하여 결정체를 얻었다. 에탄올로 재결정하여 백색 결정인 **화합물 4** 3.4 g (75%)을 얻었다.

[183] Chemical Formula : $C_{39}H_{29}N_5O_2$

[184] Molecular Weight : 599.68

[185] GC-MS (m/z) : 599 (M^{+1} , 100), 491 (78), 383(54)

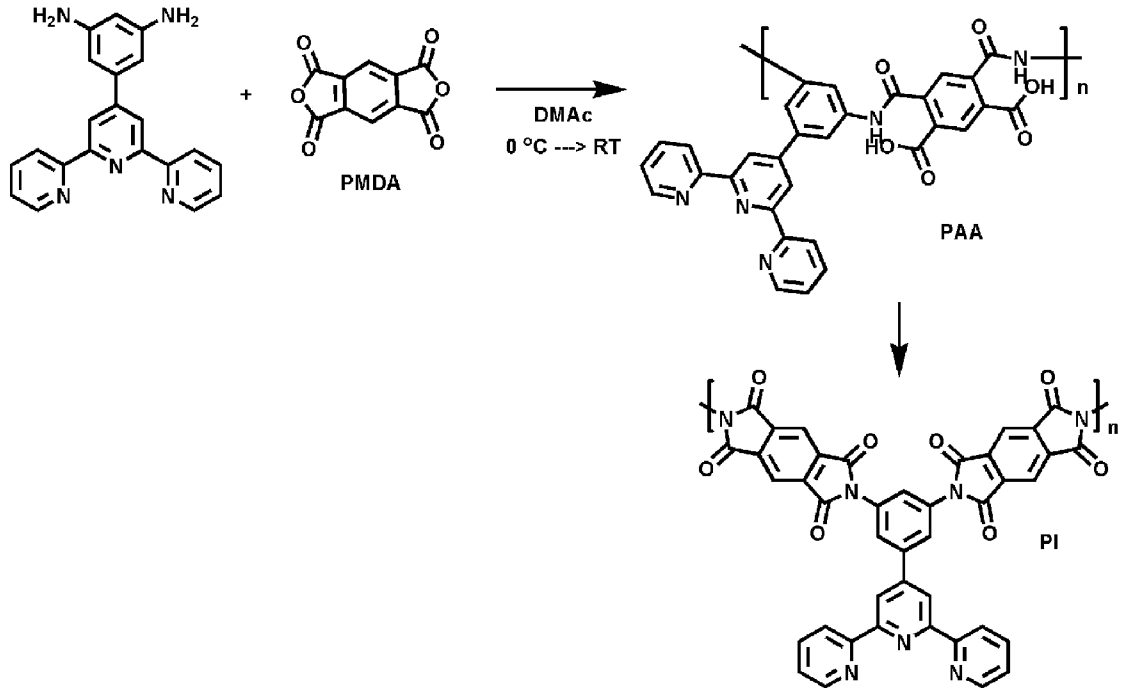
[186] Elemental Analysis : C, 78.11; H, 4.87; N, 11.68; O, 5.34

[187] 1H NMR (DMSO) : δ 9.35-9.11 (m, 4H), 8.54 (d, 2H), 7.89 (d, 4H), 7.32-7.12 (m, 6H), 6.89-6.65 (m, 8H), 6.83 (s, 1H), 6.23 (bs, 4H)

[188]

[189] [실시 예 5] 터피리딘기 기능기를 포함하는 폴리이미드의 제조

[190]



- [191] 250ml 3구 플라스크에서 터피리딘 구조를 함유하는 **화합물 1** (디아민(4'-(3,5-디아미노페닐)-2,2':6',2''-터피리딘))(3.39 g, 0.01 mol)을 디메틸아세틸아마이드 81 g에 녹인 후 얼음물로 반응온도를 5도 이하로 제어하여 PMDA(1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride; pyromellitic dianhydride)(5.56 g, 0.01 mol)을 서서히 첨가하여 얼음물이 녹음에 따라 상온으로 유지하며 12시간 반응하는 1:1 용액중합과정을 통하여 고형분 함량이 10%인 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산(PAA)을 제조하였다.
- [192]
- [193] 이와 같이 제조한 폴리아믹산은 필름어플리케이션을 이용하여 필름캐스팅하여 80도 30분, 200도 30분, 370도 30분 대류오븐에서 열처리하여 50um 두께의 폴리이미드(PI) 필름을 제조하였다.
- [194] 폴리아믹산(PAA)의 FT-IR 분석은 카르복실산 밴드로(carboxylic acid bands) 1700 cm⁻¹ (C=O)와 2800-3200 cm⁻¹ (OH)가 나타났고 아마이드 밴드(amide bands) 1660 cm⁻¹ (C=O), 1550 cm⁻¹ (C-NH), 3200-3300 cm⁻¹ (N-H)가 나타났다.
- [195] 열처리 후 제조된 폴리이미드(PI)를 FT-IR 분석하여 이미드 흡수 파장 1780 cm⁻¹ (C=O), 1380 cm⁻¹ (C-N), 725 cm⁻¹ (C=O)로 나타냄으로서 터피리딘 구조를 함유한 폴리이미드(PI)가 합성된 것을 알 수 있었다.
- [196]
- [197] 상기에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 터피리딘을 함유한 디아민은 디안하이드라이드와 반응하여 축합중합방법에 의해 고분자를 합성할 수 있으며 이를 통해 합성된 고분자는 금속과 배위결합할 수 있는 기능기를 함유하고 있어 금속과 배위결합이 가능하다.
- [198] 이상의 결과에서 본 발명에서 제시하는 방법을 통해 고분자 매트릭스에

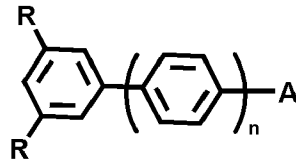
터피리딘 구조를 도입함에 의해 배위 특성을 향상시켜 다양한 분야로 응용이 가능할 것으로 본다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를 포함하는 디아민 화합물.

[화학식 1]

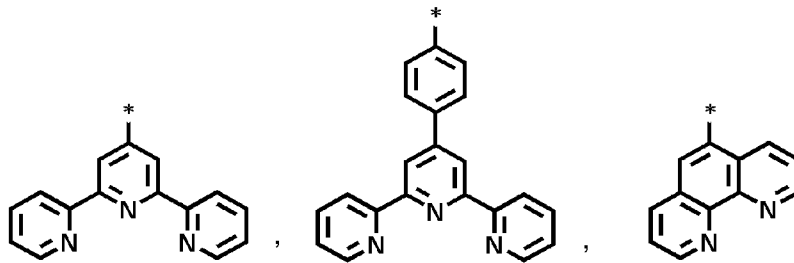


[상기 화학식 1에서,

R은 아민기 또는 -O-Ar-NH₂이며, Ar은 C₆~C₁₂아릴렌이며;

n은 0 내지 2의 상수이며;

A는 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나이다.]

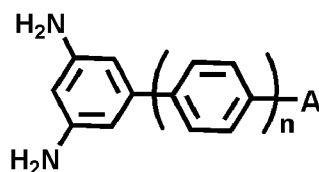


[청구항 2]

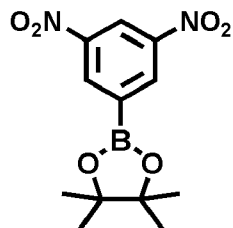
하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물을 반응시켜
하기 화학식 4의 화합물을 제조하는 단계;

하기 화학식 4의 화합물을 환원하여 하기 화학식 1a의 화합물을
제조하는 단계;를 포함하는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를
포함하는 디아민 화합물의 제조방법.

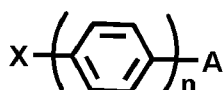
[화학식 1a]



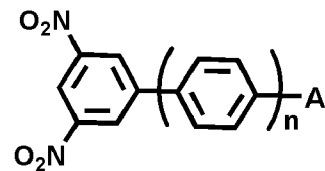
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

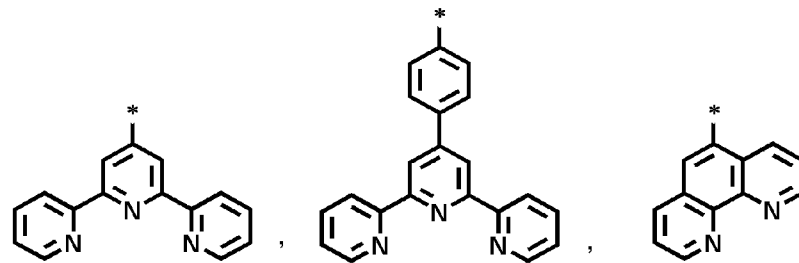


[화학식 1a, 화학식 2 내지 화학식 4에서,

n은 0 내지 2의 상수이며;

X는 할로젠이며;

A는 하기 구조식에서 선택되는 어느 하나이다.]



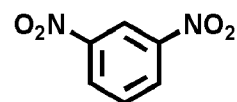
[청구항 3]

제 2항에 있어서,

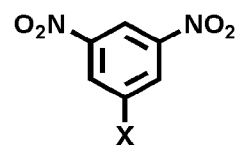
상기 화학식 2의 화합물은, 하기 화학식 5의 화합물로 하기 화학식 6을 제조하는 단계;

하기 화학식 6을 하기 화학식 2로 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를 포함하는 디아민 화합물의 제조방법.

[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 5 또는 6에서, X는 할로젠이다.]

[청구항 4]

하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식의 7화합물을 반응시켜

하기 화학식 8의 화합물을 제조하는 단계;

하기 화학식 8을 산화하여 하기 화학식 9의 화합물을 제조하는 단계;

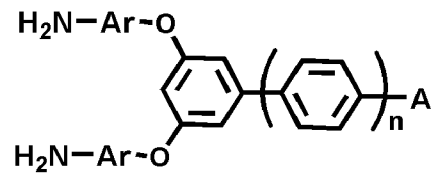
하기 화학식 9의 화합물과 하기 화학식 10의 화합물을 반응하여

하기 화학식 11의 화합물을 제조하는 단계;

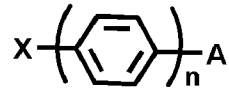
하기 화학식 11의 화합물을 환원하여 하기 화학식 1b의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를

포함하는 디아민 화합물의 제조방법.

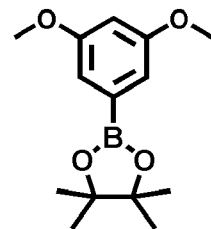
[화학식 1b]



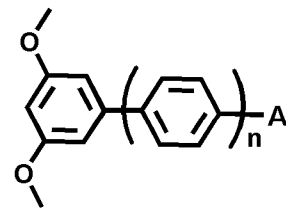
[화학식 3]



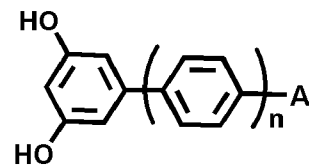
[화학식 7]



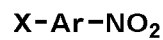
[화학식 8]



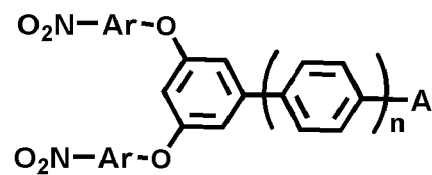
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



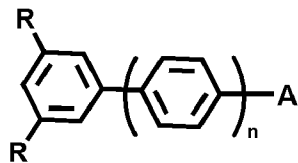
[화학식 1b, 화학식 3 및 화학식 7 내지 화학식 11에서,
X는 할로겐이며; A, Ar 및 n은 제 1항의 화학식 1에서의 정의와
동일하다.]

[청구항 5]

하기 화학식 1로 표시되는 터피리딘기 또는 페난쓰롤린기를

포함하는 디아민 화합물과 디안하이드라이드, 디카복실산 및 디에스터에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물과 반응하여 제조된 중합체.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R은 아민기 또는 -O-Ar-NH₂이며, Ar은 C₆~C₁₂아릴렌이며;

n은 0 내지 2의 상수이며;

A는 하기 구조식에서 선택되는 하나이다.]

