

DU-도전학기 결과보고서

성 명		학 번	
단과대학		학과(전공)	
도전학기 과제명	카르바졸 그룹을 포함한 유기화합물 합성, 분리/정제 및 구조 확인 Synthesis, purification, and structural identification of carbazole-containing organic compounds		
지도교수 의견	DU-도전학기 주제는 OLED 및 solar cell 분야에 적용될 수 있는 카르바졸 그룹을 포함하는 유기화합물 합성, 분리/정제 및 구조 확인하는 체계적인 유기합성법의 습득이다. 1단계 유기합성 및 복잡한 2단계 유기합성법에 의해 유기화합물 2종 합성을 완료하여 본 과제를 성공적으로 수행하였다. (소속) (성명)		

1. 도전 과제의 목표

태양전지에 적용될 수 있는 hole transport material (HTM)은 어떤 구조가 되어야 하는지 알아보고, 이를 만들기 위해서는 어떤 유기화학 반응 메커니즘이 필요한지 유기화학에서 이론적으로 배운 내용을 심도 있게 학습하고 실제로 적용시켜본다.

합성반응이 끝난 후 어떤 물질이 섞여있을지 생각해보고 순수한 생성물을 얻기 위한 알맞은 분리 및 정제공정을 찾는다. 그 후 기기분석을 통해 순도를 확인하고 생성물의 구조를 결정한다.

2. 도전 과제 내용

2-1. 유기합성에 필요한 기구 및 시약

- 1) 퍼스널 유기합성장치
- 2) 3,6-dibromocarbazole
- 3) 3-(bromomethyl)heptane
- 4) 4-iodophenol
- 5) Catalyst & Solvent: K_2CO_3 , Dimethylformamide(DMF), Acetonitrile, CuI, K_3PO_4 , 1,4-Dioxane



Fig 1. 퍼스널 유기합성장비

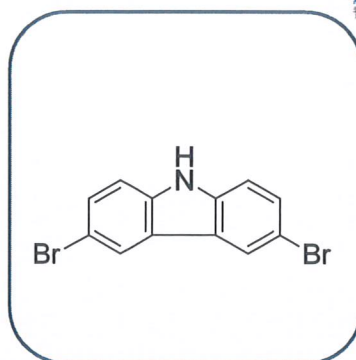


Fig 2. 3,6-dibromocarbazole

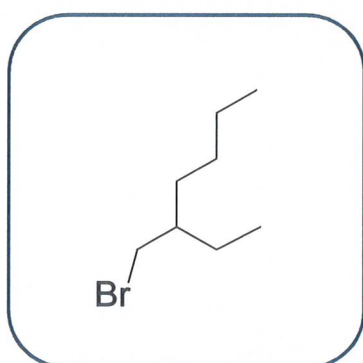


Fig 3. 3-(bromomethyl)heptane

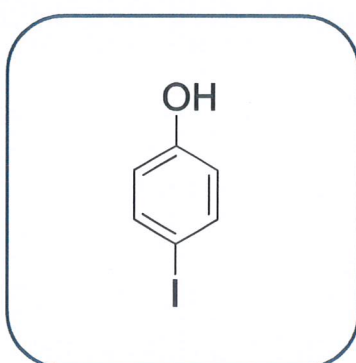


Fig 4. 4-iodophenol

2-2. 유기화학 반응 메커니즘

1) N-(2-ethylhexyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer A) 합성 메커니즘: 1단계

<1단계> 3,6-dibromocarbazole와 3-(bromomethyl)heptane를 K_2CO_3 , DMF을 사용해 $80^\circ C$, 21시간 반응하여 N-(2-ethylhexyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer A)를 합성한다.

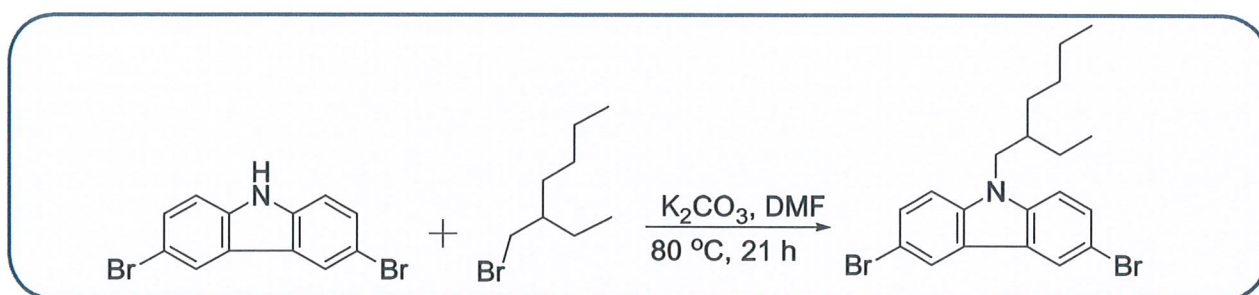


Fig 5. N-(2-ethylhexyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer A) 합성 메커니즘

2) N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer B) 합성 메커니즘: 2단계

<1단계> 4-iodophenol과 3-(bromomethyl)heptane를 K_2CO_3 , Acetonitrile를 사용해 $60^\circ C$, 48시간 반응하여 4-iodo-(2-ethylhexyloxy)-benzene(monomer B-1)를 합성한다.

<2단계> monomer B-1와 3,6-dibromocarbazole를 CuI , K_3PO_4 , 1,4-Dioxane를 사용해

102℃, 48시간 반응하여 N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-3,6-dibromocarbazole (monomer B)를 합성한다.

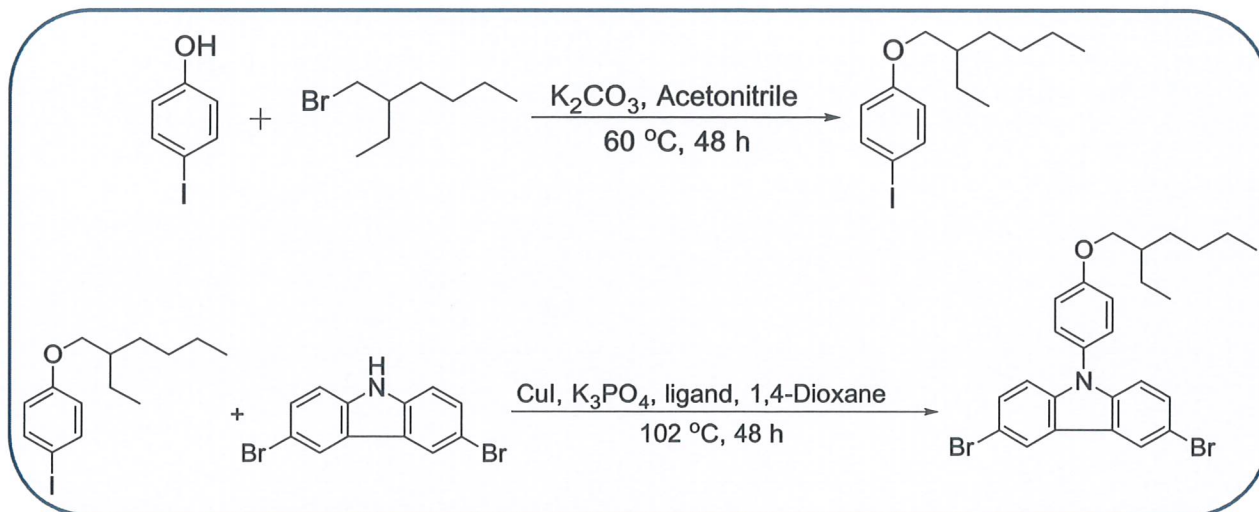


Fig 6. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer B) 합성 메커니즘

2-3. 분리 및 정제과정

- 1) Extraction: 고체나 액체 혼합물에서 필요한 한 성분만을 분리해 내는 방법이다. Separatory Funnel에 solution(solvent/water)과 합성이 끝난 혼합액을 넣어 화학성분의 밀도 차에 의해 분리가 일어나 불순물을 분리해낸다.
- 2) Adsorption & Filtration: H₂O 분자를 표면에 달라붙게 하는 성질을 가진 Magnesium sulfate anhydrous(MgSO₄)를 이용하여 Extraction 후 남아있는 H₂O를 제거해준 후, filter paper를 이용하여 MgSO₄를 제거해준다.
- 3) Thin-layer chromatography(TLC): 실리카겔 흡착제를 판 위에 얇게 입혀서 이 판을 통해 물질이 이동하는 속도의 차를 이용해 용해된 화학 성분을 분리해내는 분석방법이다. 용해된 화학 성분 중 원하는 생성물이 존재하는지 TLC를 이용해 확인하며, 용해된 화학 성분의 분리가 잘 일어날 수 있는 Solvent를 찾는다.
- 4) Evaporation: Rotary evaporate를 이용하여 합성 후 남아있는 Solvent를 제거해준다.
- 5) 액체 크로마토그래피(Liquid chromatography; LC): 고정상이 채워져 있는 가늘고 긴 관에 미지의 추출 물질을 이동상과 함께 높은 압력을 가해 통과시킴으로써 물질의 성분과 양을 분석하는 방법으로 고정상 또는 이동상과 물질의 상호 작용의 차이를 이용하여 혼합 물질을 각 성분으로 분리한다. 고정상으로는 Silica gel, 이동상으로는 TLC에서 찾은 Solvent를 사용한다.



Fig 7. Separatory Funnel



Fig 8. Rotary evaporate



Fig 9. LC
(Liquid chromatography)

2-4. 기기분석

- 1) 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC): 혼합기체의 미량 성분들을 분리해서 개개 성분으로 분해하는 분석적 분리기법으로 운반기체를 이용함으로써 크로마토그래프의 칼럼을 통하여 기체시료를 수송한다. 분리하려고 하는 기체는 친화력을 갖고 있고 이 친화력의 강도는 개개의 성분이 칼럼에 머무르는 시간을 결정하는데, 이 칼럼은 이와 같은 성질의 물질로 채워져 있거나 그 물질로 코팅되어 있다. 이를 이용해 생성물의 순도를 확인할 수 있다.
- 2) 핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance; NMR): 자기장 안에서 원자핵의 자기 모멘트에 특정한 외부의 에너지가 작용하여 그 에너지를 흡수하고 다른 에너지 준위로 옮겨 가는 현상 또는 이를 쓴 분광법으로 원자별로 다른 주파수 전자기파에 반응하기 때문에 이 현상을 쓰면 분자 구조를 알아낼 수 있다.



Fig 10. GC
(Gas Chromatography)



Fig 11. NMR
(Nuclear Magnetic Resonance)

3. 도전 과제와 성과

3-1. N-(2-ethylhexyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer A)

- 1) 유기합성: 3,6-dibromocarbazole와 3-(bromomethyl)heptane를 K_2CO_3 , DMF을 사용해 $80^\circ C$, 21시간 반응하여 monomer A를 합성한다.

2) 분리/정제

순번	방법	시약
1	Extraction	diethyl ether/water solution
2	Adsorption & Filtration	MgSO ₄
3	Thin-layer chromatography (TLC)	Hexane
4	Evaporation	
5	액체 크로마토그래피 (Liquid chromatography; LC)	Hexane, Sillica gel

3) 기기분석: 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC)를 이용하여 생성물의 순도를 확인하고, 핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)을 이용하여 분자 구조를 알아낸다.

3-2. 4-iodo-(2-ethylhexyloxy)-benzene(monomer B-1)

1) 유기합성: 4-iodophenol와 3-(bromomethyl)heptane를 K₂CO₃, Acetonitrile를 사용해 60℃, 48시간 반응하여 monomer B-1을 합성한다.

2) 분리/정제

순번	방법	시약
1	Extraction	methylene chloride/water solution
2	Adsorption & Filtration	MgSO ₄
3	Thin-layer chromatography (TLC)	Hexane
4	Evaporation	
5	액체 크로마토그래피 (Liquid chromatography; LC)	Hexane, Sillica gel

3) 기기분석: 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC)를 이용하여 생성물의 순도를 확인하고, 핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)을 이용하여 분자 구조를 알아낸다.

3-3. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer B)

1) 유기합성: monomer B-1와 3,6-dibromocarbazole를 CuI, K₃PO₄, 1,4-Dioxane를 사용

해 102℃, 48시간 반응하여 monomer B를 합성한다.

2) 분리/정제

순번	방법	시약
1	Extraction	methylene chloride/water solution
2	Adsorption & Filtration	MgSO ₄
3	Thin-layer chromatography (TLC)	hexane/methylene chloride=5/1(v/v)
4	Evaporation	
5	액체 크로마토그래피 (Liquid chromatography; LC)	hexane/methylene chloride=5/1(v/v), Sillica gel

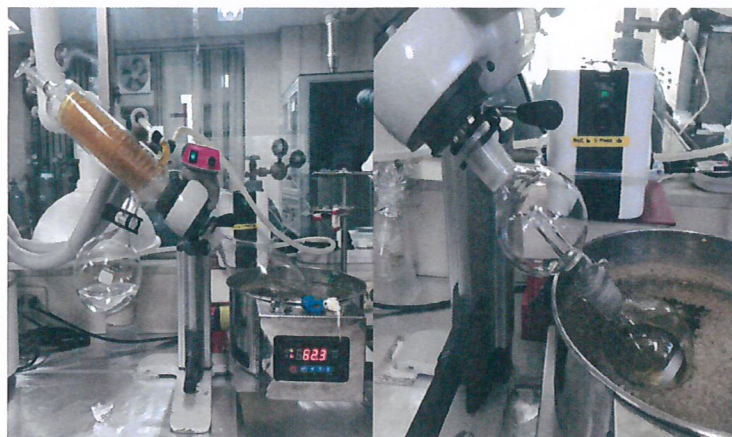
3) 기기분석: 분자량이 커서 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC)를 이용할 수 없으며, 핵자기공명(Nuclear Magnetic Resonance; NMR)을 이용하여 분자 구조를 알아낸다.



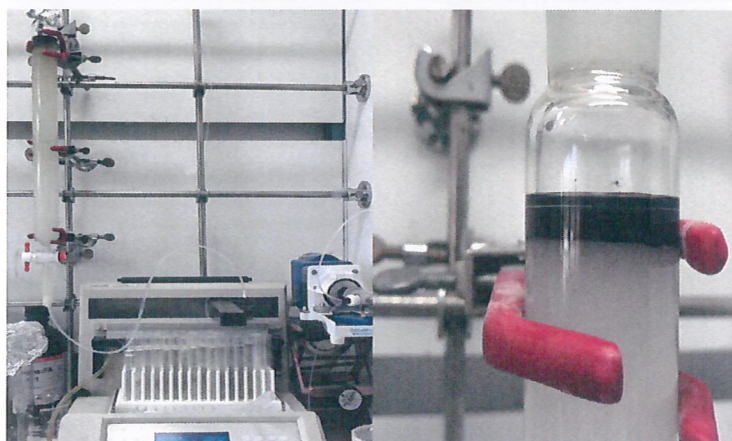
▶ Fig 12. 퍼스널 유기합성장비를 사용하여 반응 중인 모습
반응물, 촉매, 용매를 상온에서 넣어준 후 80℃ 까지 온도를
올리고 21시간 동안 반응시킨다.



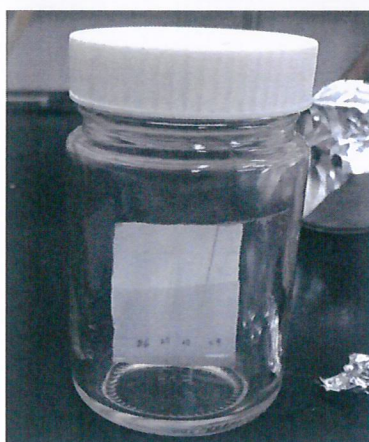
▶ Fig 13. Extraction을 하는 모습



▶ Fig 14. Evaporate를 하는 모습



▶ Fig 15. LC를 하는 모습



▶ Fig 16. TLC 확인하는 모습

4. 자기평가

전공 시간에 배운 이론적인 내용이 실제로 어떻게 적용되는지 파악하는 것을 중요하게 생각하며 이번 도전학기 과제를 수행하였다. 유기화학 반응 메커니즘, 분리/정제 공정 등 이론적인 내용을 이해하는 데는 큰 어려움이 없어 실험에 자신이 생겼지만 실제로 실험을 시작하며 생각지도 못한 어려움을 느꼈다. 본격적인 실험에 앞서 많은 종류, 다양한 크기의 실험도구 중 알맞은 도구를 선택하는 것부터 어려움이 시작되었다. 많은 고민 끝에 도구를 선택하였고, 필요한 시약을 찾아 미리 정해둔 비율로 무게를 측

정하였다. 무게를 측정하는 것도 서툴렀기에 최대한 오차가 발생하지 않도록 조심하였다. 공기 중에 노출이 되면 화학 반응이 일어나 무게가 자주 변하는 특성을 가지는 시약의 무게를 측정할 때는 빠르고 정확하게 하려고 노력했다.

긴 시간 유기합성을 끝내고 어렵게 얻은 생성물을 최대한 많이, 순수하게 분리를 해내기 위해 더 많은 집중과 더 많은 시간을 투자하였다. 분리/정제공정의 각 과정에서 분리되는 부산물이 무엇이고 어떤 원리인지 확실하게 학습을 하고 실험하여 순도 높은 생성물을 얻을 수 있었다.

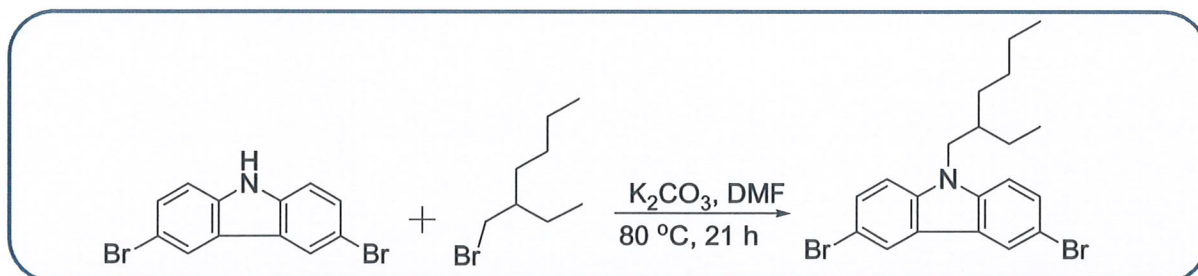
실험을 본격적으로 시작하며 사소하고 쉽다고 생각했던 과정들에서 어려움을 느끼게 되었지만, 실험을 준비하는 과정에서 일어나는 실수로 실험 결과에 오차가 발생하지 않도록 집중을 하였고 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 실험을 진행할수록 궁금증이 더 생기게 되었고 궁금증을 해소하며 더 많은 것을 배울 수 있었다.

도전학기 과제를 수행하며 좋은 실험 결과를 얻는 것보다 어떻게 실험에 임하고 무엇을 배우는지가 중요하다는 것을 느낄 수 있었으며 뜻깊은 시간이 된 것 같아 뿌듯하다.

5. 최종 결과물

5-1. N-(2-ethylhexyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer A)

1) 유기합성



3,6-dibromocarbazole (g) (mmole)	3-(bromomethyl)heptane (g) (mmole)	K_2CO_3 (g) (mmole)	DMF (ml)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Time (hr)	Product	
						Weight (g)	Yield (%)
5.0012 15.39	4.5079 23.34	4.5077 32.62	70	80	21	4.5219	67.22

2) 분리/정제

① 반응을 끝낸 후 diethyl ether:water=50:50(v/v)로 extraction을 한다.

② $MgSO_4$ 로 건조시킨다.

③ TLC를 확인한다. (Hexane)

$R_{f1}=0.0$, $R_{f2}=0.25$, $R_{f3}=0.8$

- ④ Rotary evaporate로 solvent를 제거한다.
- ⑤ LC를 시작한다. (Hexane, silica gel 250ml)
 Tube 21-23 none peak
 Tube 24-105 one peak, $R_{f2}=0.25$
 Tube 105-111 none peak
 => Collect: Tube 25-104

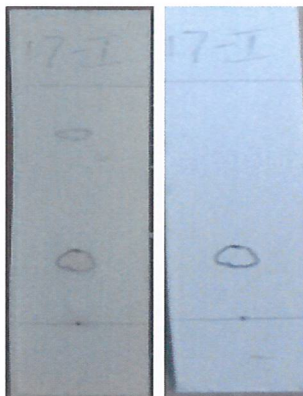
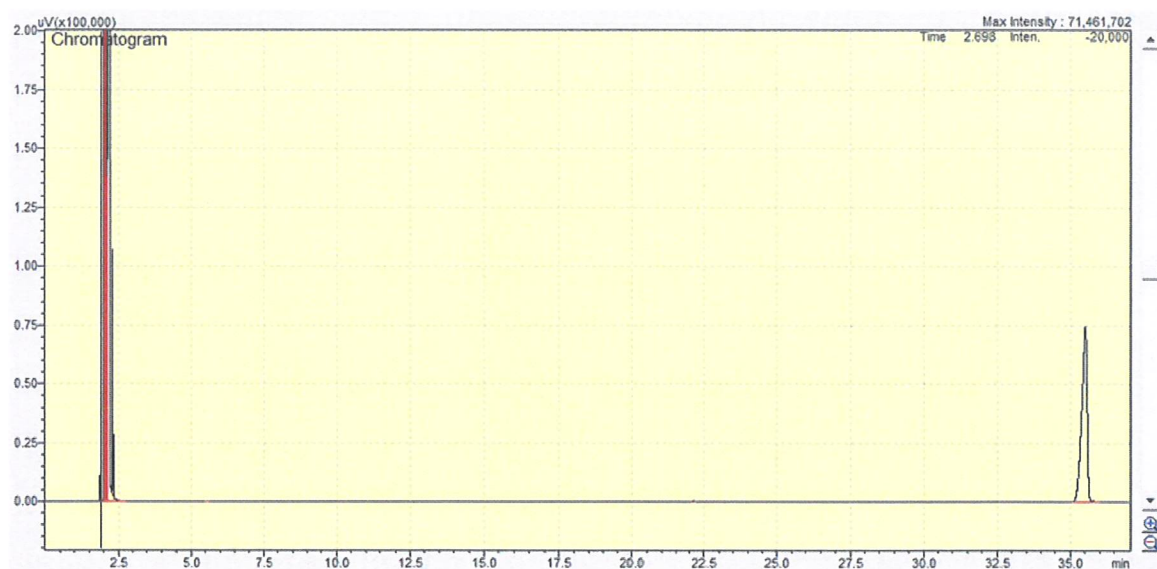


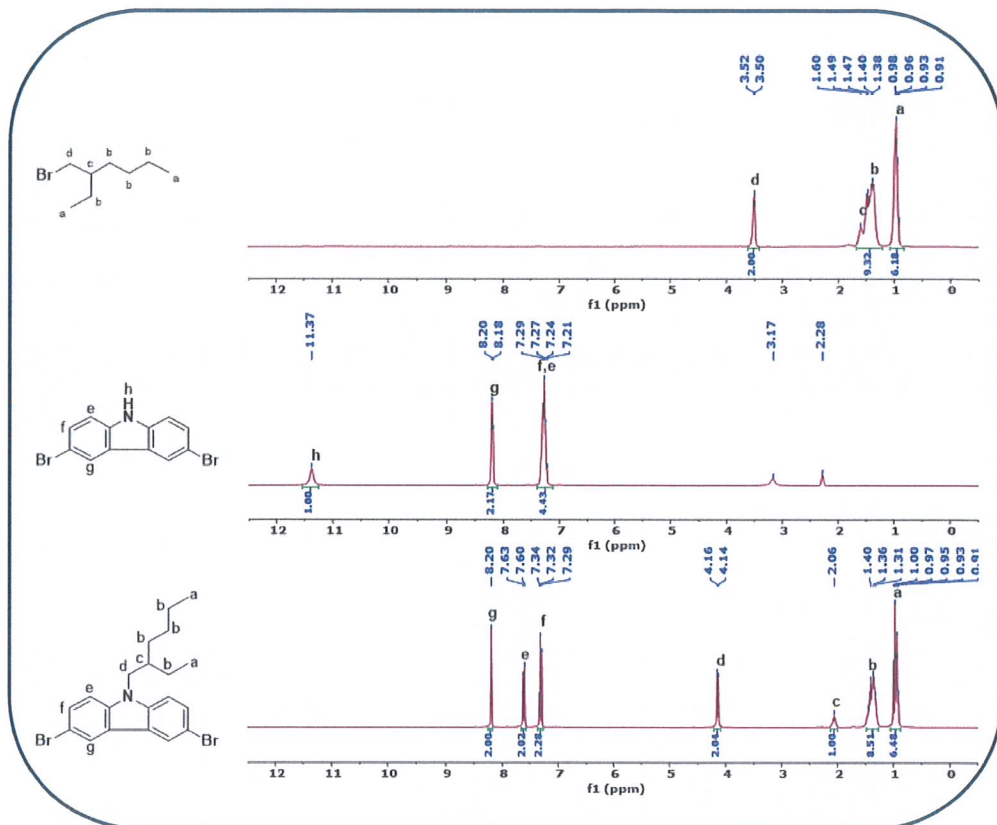
Fig 17. LC하기 전(좌측), 후(우측)

3) 기기분석

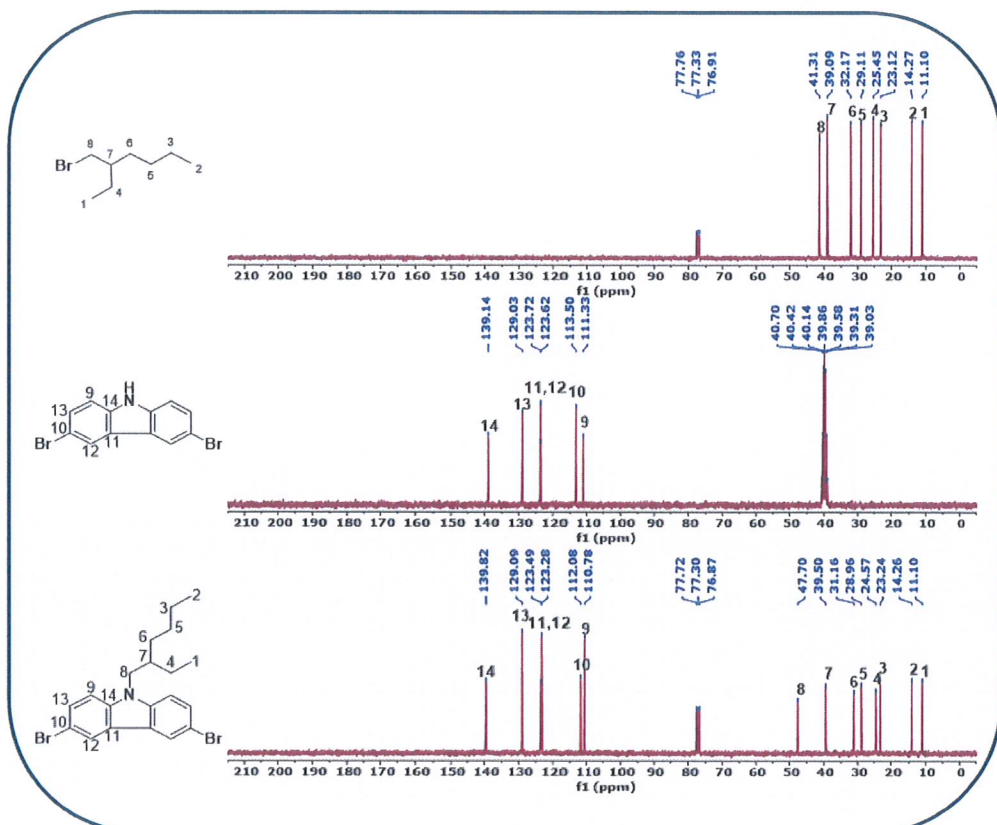
- ① GC 결과: Purity=99%



② NMR 결과
- ^1H spectrum

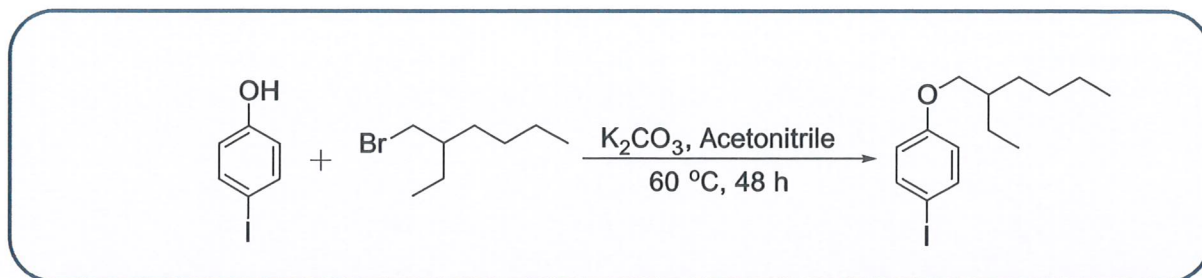


- ^{13}C spectrum



5-2. 4-iodo-(2-ethylhexyloxy)-benzene(monomer B-1)

1) 유기 합성



4-iodophenol (g) (mmole)	2-Ethylhexyl bromide (g) (mmole)	K ₂ CO ₃ (g) (mmole)	Acetonitrile (mL)	Temp (°C)	Time (hr)	Product	
						Weight (g)	Yield (%)
8.0000 36.36	8.4267 43.63	10.0508 72.72	80	60	48	7.1371	59.1

2) 분리/정제

- ① 반응을 끝낸 후 methylene chloride:water=50:50(v/v)로 extraction을 한다.
- ② MgSO₄로 건조시킨다.
- ③ TLC를 확인한다. (Hexane)
R_{f1}=0.0, R_{f2}=0.5, R_{f3}=0.8
- ④ Rotary evaporate로 solvent를 제거한다.
- ⑤ LC를 시작한다. (Hexane, silica gel 250ml)
Tube 31-55 one peak, R_{f3}=0.8
Tube 36-37 none peak
Tube 38-158 one peak, R_{f2}=0.5
Tube 159-165 none peak
=> Collect: Tube 38-158

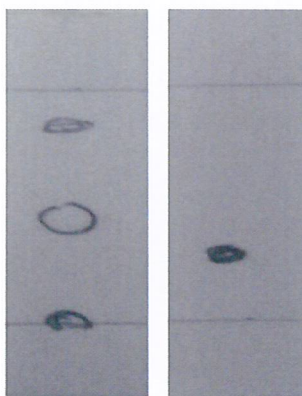


Fig 18. LC하기 전(좌측), 후(우측)

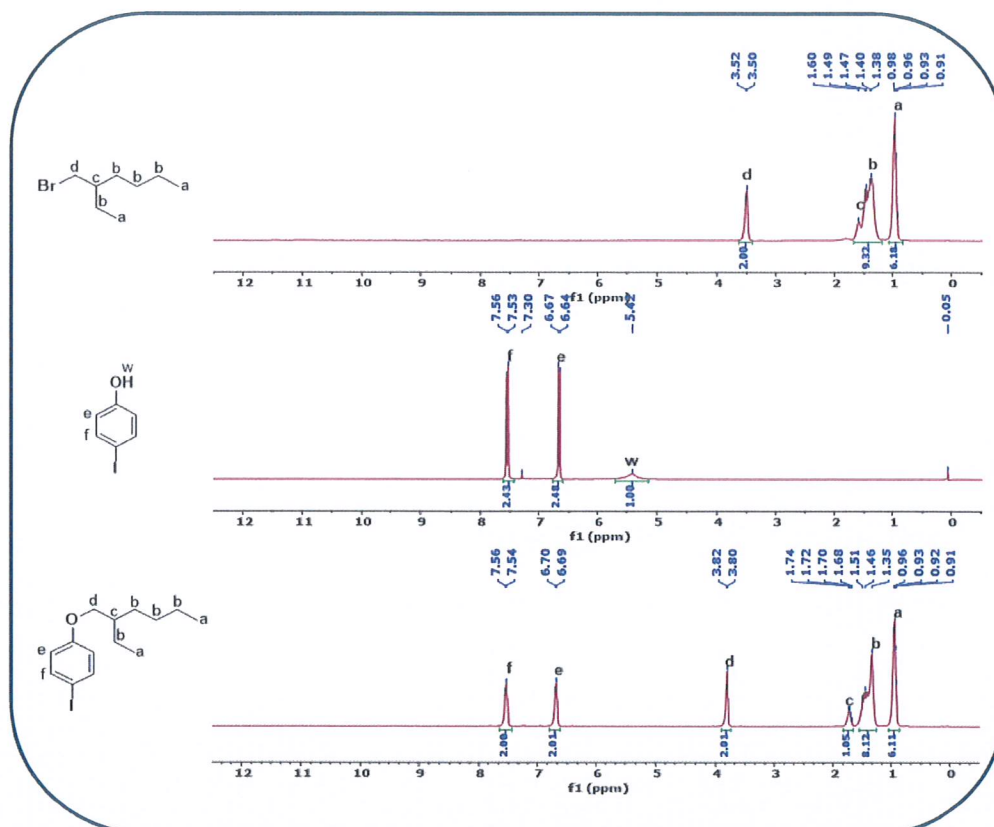
3) 기기분석

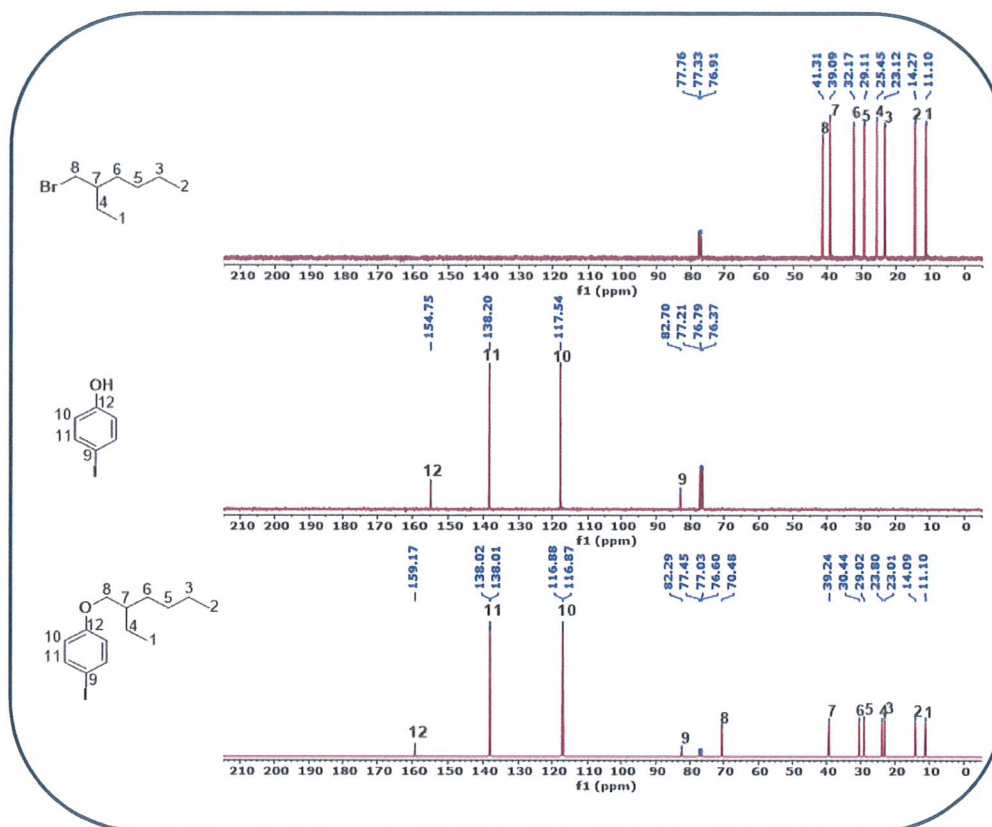
① GC 결과: Purity=98%



② NMR 결과

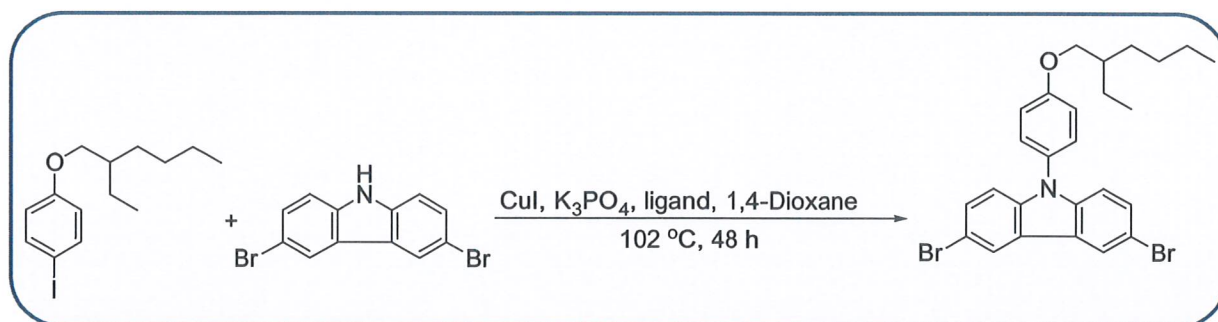
- ^1H spectrum





5-3. N-(2-ethylhexyloxyphenyl)-3,6-dibromocarbazole(monomer B)

1) 유기합성



Monomer B-1 (g) (mmole)	3,6-Dibromo carbazole (g) (mmole)	K_2CO_3 (g) (mmole)	CuI (g) (mmole)	Trans-1,2-cyclohexane diamine (g) (mmole)	1,4-Dioxane (mL)	Temp ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)	Product	
								Weight (g)	Yield (%)
7.0000 21.08	8.2197 25.29	9.4248 44.40	0.0956 0.45	0.2888 2.53	100	102	48	8.4898	76.8

2) 분리/정제

① 반응을 끝낸 후 methylene chloride:water=400:1200(v/v)로 extraction을 한다.

② MgSO_4 로 건조시킨다.

③ TLC를 확인한다. (Hexane:methylene chloride=5:1(v/v))

$R_{f1}=0.1$, $R_{f2}=0.2$, $R_{f3}=0.4$, $R_{f4}=0.5$, $R_{f5}=0.7$

④ Rotary evaporate로 solvent를 제거한다.

⑤ LC를 시작한다. (Hexane:methylene chloride=5:2(v/v), silica gel 250ml)

Tube 1-110 none peak

Tube 111-140 one peak, $R_{f4}=0.5$

Tube 150-190 two peaks, $R_{f3}=0.4$, $R_{f4}=0.5$

Tube 191-250 three peaks, $R_{f2}=0.2$, $R_{f3}=0.4$, $R_{f4}=0.5$

Tube 260-270 two peaks, $R_{f2}=0.2$, $R_{f3}=0.4$

Tube 280-310 three peaks, $R_{f1}=0.1$, $R_{f2}=0.2$, $R_{f3}=0.4$

=> Collect: Tube 110-190

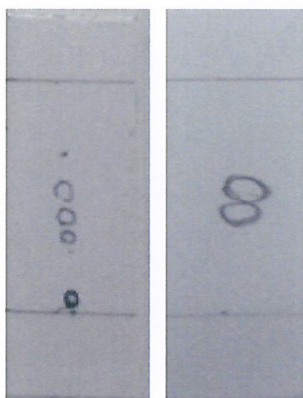
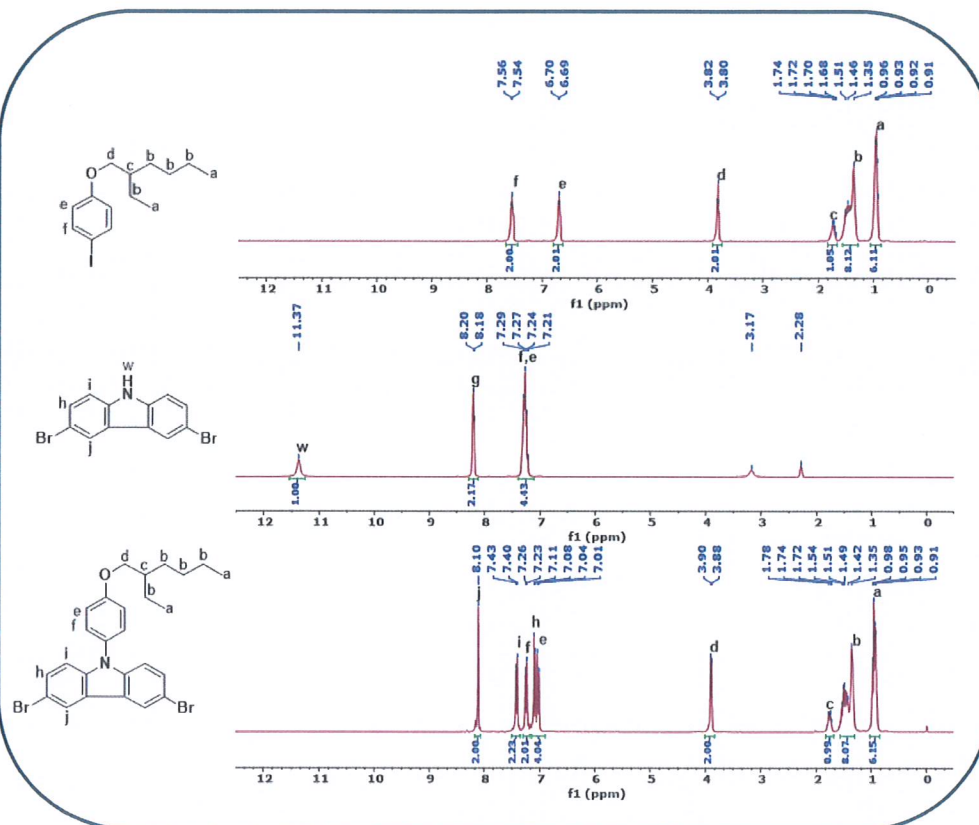


Fig 19. LC하기 전(좌측), 후(우측)

3) 기기분석

① GC 결과: 분자량이 커서 측정 할 수 없다.

② NMR 결과
- ^1H spectrum



- ^{12}C spectrum

