creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000239163

2010년 2월

석사학위 논문

Synthesis and Optical Characterization of Iptycene Metallafluorenes and Their Application as OLED and Chemosensor

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

Synthesis and Optical Characterization of Iptycene Metallafluorenes and Their Application as OLED and Chemosensor

Iptycene Metallafluorene의 합성과 광학적 특성 그리고
그들의 유기 **LED** 및 화학센서로서의 응용

2010년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

Synthesis and Optical Characterization of Iptycene Metallafluorenes and Their Application as OLED and Chemosensor

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2009년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

이성기의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 성 동 (인)

위 원 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

2009년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS I
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS VII
LIST OF TABLES IX
LIST OF SCHEMES X
LIST OF FIGURES XI

Synthesis and Optical Characterization of Iptycene Metallafluorenes and Their Application as OLED and Chemosensor

Chapter One. Synthesis and Optical Characterization of 1,1-Difunctional-4,5,8,9-bis(triptycene) metallafleorene

Abstract..... 2

1. Introduction..... 3

2. Experimental Section..... 5

2.1. Generals..... 5

2.2. Syntheses..... 6

2.2.1. Preparation of 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1..... 6

2.2.2 Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2..... 6

2.2.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3..... 7

2.2.4. Preparation of 1,1-methylhydro-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 4..... 8

2.2.5. Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 5..... 9

2.2.6. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 6..... 9

2.2.7. Preparation of spirp-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 7..... 10

2.2.8. Preparation of 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 9..... 11

2.2.9. Preparation of 1,1-dihidrio-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 10..... 12

2.2.10. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 11..... 12

2.2.11. Preparation of 2,2-dibromobiphenyl 12..... 13

2.2.12. Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 13..... 13

2.2.13. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 14..... 14

2.2.14. Preparation of 1,1-dichlorosilafluorene 15..... 14

2.2.15. Preparation of 1,1-dichlorogermafluorene 16..... 15

3. Results and Discussion..... 16

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials..... 16

3.2. Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene..... 16

3.3. Synthesis and Characterization of Metallafluorene..... 53

4. Conclusions..... 60

5. References 61

6. Spectrum 63

6.1. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy 63

6.2. FT-IR spectrum 96

6.3. LC-MS spectrum 105

Chapter Two. Febrication of OLED and Chemosensors based on Triptycene silafluorene

Abstract 112

1. Introduction 113

2. Experimental Section 115

2.1. Generals 115

2.2. All analysis material preparation 116

2.2.1. DNT Solution 10ppm 116

2.2.2. Picric Acid Solution 10ppm 116

2.2.3. TNT Solution 10ppm 116

2.3. Syntheses..... 117

2.3.1. Preparation of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 117

2.3.2. Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 118

2.3.3. Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... 119

2.3.4. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene..... 120

3. Results and Discussion..... 121

3.1. The principle of O-LED..... 121

3.2. Organic Light-emitting Diodes based on Metallafluorene and Triptycene Metallafluorene..... 123

3.2.1. Structure of OLED..... 126

3.2.2. PL and EL spectra..... 127

3.2.3. Analysis of I-V-L Characteristics..... 129

3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials..... 130

3.4. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene and Metallafluorene..... 132

3.4.1. Detection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 134

3.4.2. Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 135

3.4.3. Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 136

3.4.4. Detection of PA based on1,1-methylhydro-1-silafluorene..... 137

3.4.5. Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... 138

3.4.6. Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... 139

4. Conclusions..... 140

5. References..... 142

Chapter Three. Chemical Sensor Based on Porous Silicon Dual Transducers

Abstract..... 146

1. Introduction..... 147

2. Experiments..... 149

2.1. Materials & Instrument..... 149

2.1.1. Materials..... 149

2.1.2. Instruments..... 149

2.2. Experiments..... 149

2.2.1. Preparation of Porous Silicon..... 149

2.2.2. Process for surface Derivatization of Porous Silicon Samples..... 152

2.2.3. Solvent degassing..... 154

2.2.4. Optical Properties and Bench Set up..... 154

3. Results and Discussion..... 157

4.. Conclusions..... 165

5. References..... 166

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

PSi	Porous silicon
TNT	Trinitrotoluene
HF	Hydrofluoric Acid
㎛	Micrometer
%	Percent
m^3	Cubic Meter
M	Molarity
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
d	Density
CCD	Charge-Coupled Detector
A.U.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Pt	Platinum
n	Refractive Index
Hz	Hertz
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
nm	Nanometer
THF	Tetrahydrofuran
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mL	Milliliter
Ω	Ohm
λ	lambda
mmol	Millimole
Pt	Platinum
V	Volume
μg	Microgram
π	Pi
δ	Delta
Mw	Molecular Weight
σ	Sigma
λ_{em}	Emission Wavelength
mg	Milligram
mA	Milliampere
λ_{max}	Maximum Wavelength
A.U.	Arbitrary Units
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ppm	Part per Million
ppb	Part per Billion
R.T.	Room Temperature
DNT	Dinitrotoluene
EL	Electroluminescene
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LED	Light Emitting Diode

LIST OF TABLES

Table 1	Crystal Data and Structure Refinement for Compound 5
Table 2	Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 5
Table 3	Crystal Data and Structure Refinement for Compound 7
Table 4	Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 7
Table 5	Crystal Data and Structure Refinement for Compound 8
Table 6	Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 8
Table 7	Crystal Data and Structure Refinement for Compound 9
Table 8	Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 9
Table 9	Bond angles [°] for Compound 14
Table 10	Total Comparison of Stern-Volmer Constants $K(M^{-1})$
Table 11	Changing EOT and Quenching photoluminescence of Fresh PSi for different analytes.
Table 12	Changing EOT and Quenching photoluminescence of Oxidized PSi for different analytes.
Table 13	Changing EOT and Quenching photoluminescence of Alkyl PSi for different analytes.

LIST OF SCHEMES

Scheme 1	**Synthesis of Compound 1.**
Scheme 2	**Synthesis of Compound 2.**
Scheme 3	**Synthesis of Compound 3.**
Scheme 4	**Synthesis of Compound 4, 5, 6.**
Scheme 5	**Synthesis of Compound 7.**
Scheme 6	**Synthesis of Compound 8.**
Scheme 7	**Synthesis of Compound 9, 10, 11.**
Scheme 8	**Synthesis of Compound 12**
Scheme 9	**Synthesis of Compound 13, 14, 15, 16.**
Scheme 10	**Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene**
Scheme 11	**Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene**
Scheme 12	**Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene**
Scheme 13	**Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene**
Scheme 14	**Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi**
Scheme 15	**Chemical scheme for the thermal oxidation and hydrosilylation**

LIST OF FIGURES

Figure 1 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Figure 2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

Figure 3 Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of compound 5

Figure 4 Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 5

Figure 5 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

Figure 6 Quantum efficiency of Compound 4 and Compound 5

Figure 7 Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 7

Figure 8 Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 10

Figure 9 Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 8

Figure 10 Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 8

Figure 11 Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 9

Figure 12 Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 9

Figure 13 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 13

Figure 14 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 14

Figure 15 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 15

Figure 16 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 16

Figure 17 X-ray crystal structure of Compound 15

Figure 18 Structure of O-LED Shell

Figure 19 Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule

Figure 20 Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-1-silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-1-silafluorene molecule

Figure 21 유기 EL(electroluminescence) 소자의 multi-layer 단면도

Figure 22 PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

Figure 23 PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Figure 24 Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

Figure 25 Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Figure 26 **Detection Mechanism for Explosives**

Figure 27 **Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene**

Figure 28 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA**

Figure 29 **Properties of Iptycene**

Figure 30 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT**

Figure 31 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for DNT**

Figure 32 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for PA**

Figure 33 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for TNT**

Figure 34 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer Plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for DNT**

Figure 35 **Schematic diagram for porous silicon**

Figure 36 **Optical properties of porous silicon; reflectivity (left) and photoluminescence (right)**

Figure 37 **Optical bench set up for obtaining the optical properties of Porous Silicon**

Figure 38 **Surface (top) and cross-section (bottom) SEM image of prepared porous Si**

Figure 39 FT-IR Spectra of fresh PSi (A) and oxidized PSi (B) and Alkyl derivatized PSi (C)

Figure 40 Reflectivity(blue line) and photoluminescence(red line) spectra of prepared porous PSi

Figure 41 Oxidation and Hydrosilylation PSi

Figure 42 Shift of Fabry-Perot fringe pattern (A) and quenching photoluminescence spectra (B) under the exposure of organic vapors (Chloroform:●, n-Hexane:■, Methanol:◆, Benzene:▲, iso-propanol:▼ Toluene:⦿)

Figure 43 Chemical Sensors using Dual Transducing Modes

Chapter One.

Synthesis and Optical Characterization of 1,1-Difunctional-4,5,8,9-bis(tri ptycene) metallafleorene

Chapter One

Synthesis and Optical Characterization of 1,1-Difunctional-4,5,8,9-bis(triptycene) metallafleorene

Lee, Sung Gi
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Abstract

New functionalized Metallafluorene have been synthesized and their optical characterizations are investigated. metallafluorene unit has been interested, since metallafluorene has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent metallafluorene. New metallafluorene have been characterized by NMR, FT-IR, and UV-vis absorption spectroscopy and X-ray single crystallography. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. Possible applications such as OLED and Chemical Sensors will be presented.

1. Introduction

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.[1] 이러한 전도성 고분자는 유기 반도체 화합물로 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.[2] 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드,트렌지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.[3,4] 이 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성 등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소들이다.[5]전자발광에 대한 양자효율은 투입된 전자당 발광되는 광자수로 표시할 수 있는데, 이 성질은 전자투입전극이나 전자 운반 층들의 특성을 조절하여 향상시킬 수 있다.[6] 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만 또 다른 방법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절 하여 증가시킬 수 있다.[7,8] 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가 띠 의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이룰 수 있다. 다양한 전자발광색상은 화합물을 합성 시 발광 파장을 화학적으로 조절을 하여 이룰 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진척이 이루어져 왔다. 그러나 이와 같은 제작 기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고 된 바가 상대적으로 적다. 일반적인 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산 하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘

고분자 화합물이 적합하다고 사료되며, 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다. 이에 실리콘을 함유하고 있는 전자발광성실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallole(2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다[9,10]. Metallole의 가장 중요한 특징은 Metallole 이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분 의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ*-π* 비편재화를 가지고 있다[11-15]. Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다[16-17]. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO) 에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ*분자궤도함수와butadiene의 π*분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달 층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달 층을 도핑하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials이나 LED 그리고 chemical sensors등의electronic devices에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수 있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다.

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, 1,4-dibromobenzene, n-BuLi, anthracene, iron bromide, bromine, silicontetrachloride, dichloromethylsilane, dichloromethylsilane등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. FT-IR **스펙트라는** diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)**방식을 이용하여** Nicolet model 5700**을 이용 하여 측정 하였다**. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(^{1}H NMR, 300.1 MHz 과 ^{13}C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH_2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 1 mg/1 L = 1 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography를 이용한다.

2.2. Syntheses

2.2.1. Preparation of 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1

1,4-dibromobenzene (100 g, 0.42 mol)을 알곤가스 하에서 dried carbon tetrachloride (600 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기는 oil bath를 이용하여 온도를 50-60 ℃까지 올려준다. 온도가 50-60 ℃가 되면 bromine을 dropping funnel을 이용하여 1-2시간 동안 천천히 첨가 하여 준다. bromin이 다 첨가되면 온도를 70-75 ℃까지 올린 다음 12시간 이상 reflux 시켜준다. 반응종료 후 온도를 상온으로 낮춰 준 다음 20% Na_2SO_3 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 여러번 반복하여 실시해준다. 교반 30min 후 CCl_4 (100 mL) 추가 교반후 일차 여과, 여액을 층 분리, Solid는 따로 보관하여 준다. CCl_4 층을 $MgSO_4$ 사용하여 잔여 수분을 제거 시켜준 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거 시켜준 다음 Solid와 혼합하여 Toluene (250 mL)를 가하고 30 min Reflux 시킨 다음 0 ℃ 얼음물에서 온도를 낮춰 주면서 교반 시켜준다. 얻어진 white 생성물을 여과하여 hexane으로 세척한 후 감압 하에서 건조 시켜준다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.86 (s, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 137.28, 124.40

2.2.2. Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2

1,2,4,5-tetrabromobenzene (30 g, 0.076 mol) 과 anthracene (15 g, 0.084 mol)을 플라스크에 첨가 한 다음 알곤 가스 하에서 dried toluene (500 mL)을 첨가하여 교반시키면서 완전하게 녹여준다.반응 상온에서 주사기를 이용하여 n-BuLi (45.6 mL 0.084 mol) 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 옅은 녹색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다.

반응시간을 12시간 동안으로 교반시키면서 반응 시켜준다. 반응 종료 후 diethyl ether (100 mL) 를 첨가하고 H_2O (1000 mL)로 세척한다. 반응 시킨 용액이 깨끗하게 정제된 다음 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거시킨다. cyclohexan으로 녹인 후 전개용매를 cyclohexane을 사용하고 고정상으로 sillica gel을 사용하여 컬럼으로 분리 한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(cyclohexane)를 제거하면 옅은 노란색 고체를 얻는다. acetone(400 mL)을 첨가하여 가열한 다음 냉각 시켜서 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. anthracene이 완전하게 제거될때 까지 여러번 반복하여 준다. 미 반응 anthracene을 필터로 제거한 후 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시키면 하얀색의 생성물을 얻을수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene을 ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.62 (s, 2H), 7.38 (dd, J= 5.3 3.2, 4H), 7.02 (dd, J= 5.4, 3.2, 4H), 5.36 (s, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 146.54, 144.32, 128.84, 125.82, 124.04, 120.77, 53.16.

2.2.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3

2,3-dibromotriptycene (10 g, 0.024 mol) 알곤 가스 하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (8 mL, 0.024 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응용액의 색깔은 무색의 용액에서 진한갈색 으로 변하였다. 반응 시간은 n-Buli이 다 첨가된 다음 2시간 정도 더 반응 시켜준다. dry ice bath를 제거한 후 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 hexane(100 mL)첨가하고 여과시켜 주면 옅은 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene 은 ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.62 (s, 4H), 7.44-7.32 (m, 8H), 7.06-6.96 (m,8H), 5.36 (d, J= 26.1, 4H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

2.2.4. Preparation of 1,1-methylhydro-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 4

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 -78 ℃ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)을 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려준다. 상온에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃온도에서 30분 정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 실린지에 취하여 한 번에 첨가하고 알곤 가스 하에서 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액은 점차 옅은 노란색으로 변하며 상온으로 온도를 올려주면서 교반 시켜준다. 반응 용기가 상온으로 올라오면 노란색의 용액을 얻을 수 있고, 이 노란색의 용액을 4시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한다. 다시 ether (50 mL)를 첨가하고 여과하여 용액을 감압 하에서 증발시켜 준다. hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.83 (s, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.43-6.92 (m,16H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.62 (q, J= 3.7, 1H), 0.35 (d, J= 3.8, 3H), ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 148.14, 146.57, 145.35, 145.30, 145.22, 145.17, 144.36, 133.02, 128.41, 125.49, 125.40, 123.54, 116.69, 54.72, 53.96.

2.2.5. Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 5

1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene의 합성 방법은 2.2.4.에 기술한 방법과 동일하며 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 생성물의 추출 방법 역시 2.2.4.에 기술한 방법으로 얻을 수 있었다. 합성된 생성물인 1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene(siliptycene)은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.80 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.44-6.93 (m,16H), 5.42 (d, J= 10.5, 4H), 0.26 (s, 6H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.58, 145.71, 145.41, 145.28, 144.05, 136.20, 127.64, 125.36, 125.29, 123.74, 123.67, 116.41, 54.67, 53.97.

2.2.6. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 6

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (10 g, 0.016mol)을 알곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (120 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 상온에서 PhLi (18 mL 0.032 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 투입 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 진한 갈색 으로 변하였다. 반응시간은 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 휘발성 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 교반 시켜준 다음 여과하고 hexane (50 mL) 첨가하여 세척한다. hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.84 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.41-7.33 (m, 8H), 7.12-6.90 (m, 8H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.88 (q, J= 3.7, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.99, 146.55, 145.14, 144.99, 144.38, 135.54, 132.93, 132.76, 129.93, 128.48, 127.95, 125.15, 123.58, 116.63, 54.67, 53.89

2.2.7. Preparation of spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 7

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 sillicon tetrachloride (2.5 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 dried toluene 을 첨가 하여 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{13}C- NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.85 (s, 4H), 7.41-7.33 (d, 16H), 7.32-7.23 (dd, 8H), 6.98-6.94 (m, 8H), 7.21 (s, 4H), 5.451 (s, 4H), 5.17 (s, 4H) ^{13}C NMR (75MHz, $CDCL_3$) δ 147.73, 145.08, 144.89, 137.84, 129.61, 129.01, 128.20, 125.13, 123.57, 116.35, 54.65, 53.60.

2.2.8. Preparation of 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 9

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 Germanium(Ⅳ) chloride(2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 온도가 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액 으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음dried Toluene 을 첨가 하여 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.85 (s, 4H), 7.68 (s, 4H), 7.41-7.39 (dd, 8H), 7.16-7.00 (m, 8H), , 5.45 (s, 4H), 5.17 (s, 4H), ^{13}C NMR (75MHz, $CDCL_3$) δ 151.03, 147.14, 144.71, 140.45, 139.22, 129.37, 129.99, 1295.55, 125.83, 124.15, 54.955, 53.92.

2.2.9. Preparation of 1,1-dihidrio-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 10

1,1-dichloro-4,5,8,9,-bis(triptycene)germafluorene (5 g, 0.0077 mol)을 알곤 가스 하에서 tetrahydrofuran (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹인다. 상온에서 $LiAlH_4$ (4 mL, 0.004 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 투입 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 주황색으로 변하였다. 반응 시간은 4시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압하에서 증발시켜 제거 한후 methanol (50 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. 합성된 생성물을 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.89 (s, 4H), 7.53 (s, 4H), 7.39-7.33 (d, 8H), 6.99-6.95 (dd, 8H), 4.95 (s, 2H), ^{13}C NMR (75MHz, $CDCL_3$) δ 147.47, 145.09, 145.03, 144.54, 131.35, 129.89, 125.39, 125.29, 123.58, 123.55, 117.32, 54.54, 53.77.

2.2.10. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 11

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene (10 g, 0.0154mol)을 알곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (200 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 상온에서 PhLi (17.1 mL 0.0308 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 투입 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 진한 갈색 으로 변하였다. 반응 시간은 5시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 교반 시켜준 다음 여과하고 hexane (50 mL) 첨가하여 세척한다. hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.39-7.33 (m, 8H), 7.00-6.90 (m, 8H), 5.44 (d, J= 9.6, 4H), 4.85 (q, J= 3.7, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 145.95, 144.92, 144.90, 144.39, 135.75, 135.05, 134.72, 134.58, 134.42, 129.75, 129.01. 127.98, 124.84, 124.82, 123.29, 116.86, 54.18, 53.41.

2.2.11. Preparation of 2,2-dibromobiphenyl 12

1,2-dibromobenzene (24 g, 0.1 mol)을 알곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (250 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 반응 용기를 Dry ice bath 를 사용하고 n-BuLi (32 mL 0.05 mol)를 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 반응 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 연두색으로 변하였다. 반응시간은 12시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 Ether 를 첨가하고 H_2O (1000 mL)로 세척한 후 $MgSO_4$를 이용하여 잔여 수분을 제거하였다. 이렇게 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거한 후(rotavap) 에탄올을 사용하여 하얀색 생성물을 얻을수 있다. 얻어진 생성물은 hexane (50 mL) 첨가 후 여과하여 세척한 후 hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.67 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 131.84, 128.32, 126.37, 125.49

2.2.12. Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 13

2,2-dibromobiphenyl (5 g, 0.016 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (20 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용

액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 methanol (50 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

2.2.13. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 14

1,1-dimethyl-1-silafluorene의 합성 방법은 2.2.12.에 기술한 방법과 동일하며, 다른 종류의 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가 하였다. 생성물 추출하는 방식은 2.11.에 기술한 방법과 동일하며, 합성된 생성물인 1,1-dimethylsilafluorene은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

2.2.14. Preparation of 1,1-dichlorosilafluorene 15

2,2-dibromobiphenyl (8 g, 0.013 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (16.3 mL, 0.026 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음sillicon tetrachloride (4.1 mL, 0.016 mol)을 첨가한다.

첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 dried diethyl ether 을 다시 첨가 하여 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.89 (d, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.20 (t,3H), 6.98 (t, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 149.91, 134.28, 132.61, 131.28, 128.18, 120.98.

2.2.15. Preparation of 1,1-dichlorogermafluorene 16

2,2-dibromobiphenyl (10 g, 0.016 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음Germanium(Ⅳ) chloride (2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 옅은 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 dried diethyl ether 을 다시 첨가 하여 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.85 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.53 (t,3H), 7.24 (t, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 142.02, 132.88, 132.06, 131.17, 129.65, 121.91.

3. Results and Discussion

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials

최근 MIT의 Swager 그룹은 이와 같은 π-π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고 하였다.(J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 11864)[8] Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있고 고분자 층간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 그 외에도 여러 가지 iptycene 을 함유하는 수많은 고분자를 합성하고 그 광학적 특성을 이용하여 응용분야에 활용하고 있다. 이를 바탕으로 합성된 iptycene metallafluorene 은 유기규소 화합물로 triptycene 구조를 통한 분자 내 cavity 형성을 할 수 있어 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이라 할 수 있다.

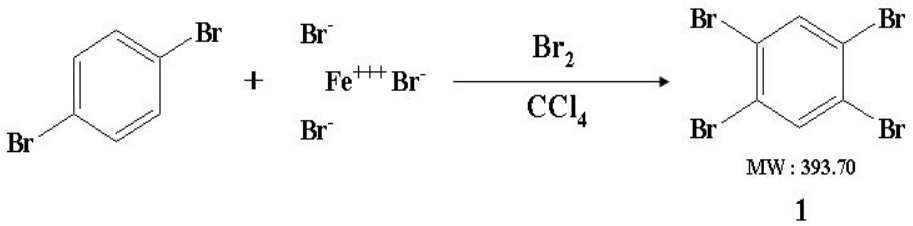
Metallafluorene(4,5,8,9-bis-triptycene metallafluornen, M=Si 또는 Ge)의 가장 중요한 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ*-π* 비편재화를 가지고 있으며 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기(optolectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 청색 발광 소재인 metallafluorene의 구조적 변경을 통하여 물질의 광학적 특성을 알아보려고 한다. 기존 발광성 유기고분자에 비하여 그 발광효율이 우수 하므로 이러한 우수한 발광 성질을 이용하여 현재 화학센서 또는 OLED-소재 등에 많이 이용될 수 있다.

3.2. Synthesis of Characterization of Triptycene Metallafluorene

1,2,4,5-tetrabromobenzene를 합성하기 위하여 1,4-dibromobenzene에 Br_2를 첨가하는 방법(Bromination rection)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 1 에 나타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point 는 178-180 ℃ 였으며, 수득률은 80% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromo benzene

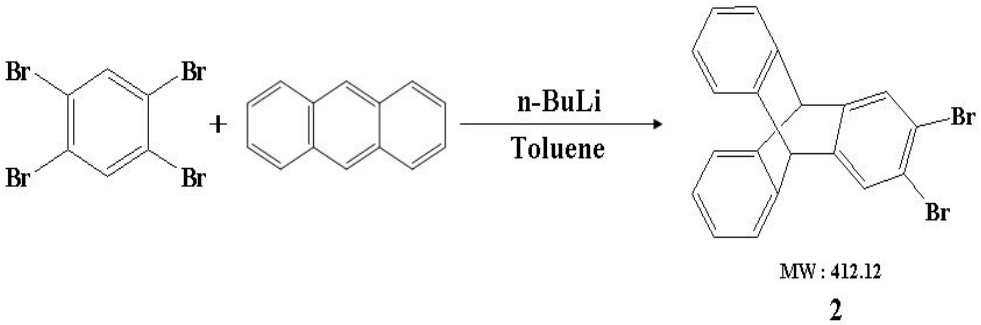


Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

이렇게 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 Anthracene 1당량과 n-BuLi 1당량을 사용하여 합성 하였다.

<Compound 2>

: 2,3-dibromotriptycene

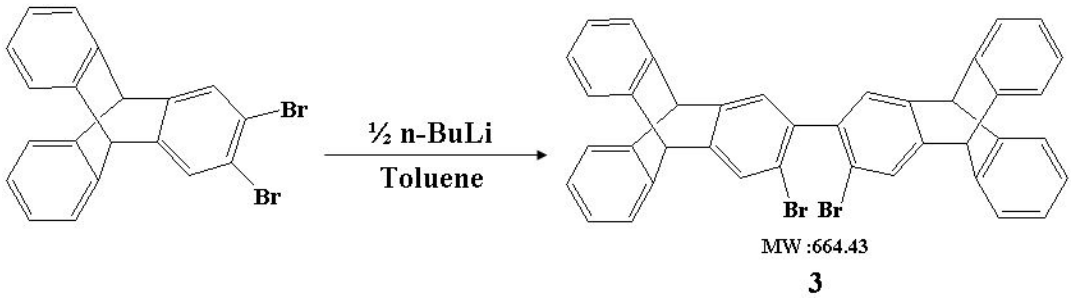


Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Copound 2의 melting point 는 190-192 ℃ 였으면 수득률은 50-60%였다. 합성된 2,3,-dibromotriptycene에 n-BuLi 1/2당량을 사용하여 Compound 3 합성한다. 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.

<Compound 3>

: 2,2-dibromobitriptycene



Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

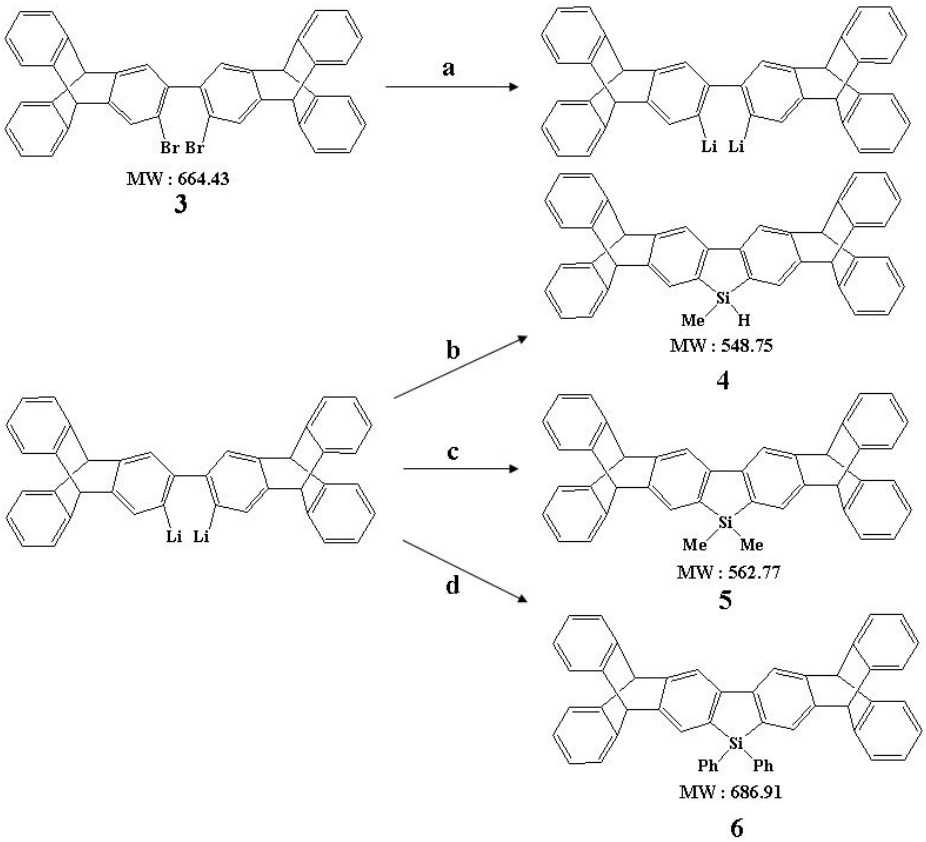
상기방법으로 합성된 2,2-dibromobitriptycene의 melting point 는 220-225 ℃ 였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene를 합성하였다.

<Compound 4, 5, 6>

4 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)

5 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)

6 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃

b : $C_2H_2Cl_2Si$, Ether, -178℃

c : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

Scheme 4. Synthesis of Compound 4, 5, 6.

합성된 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 흡광 스펙트럼과 형광 스팩트럼을 측정하였다. Fig 1은 실험을 통하여 얻은 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡광 및 형광 스팩트럼을 나타낸 것이다. Fig 1(red)은 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 235nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 1(blue)에 나타 내었으며 235nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 417nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

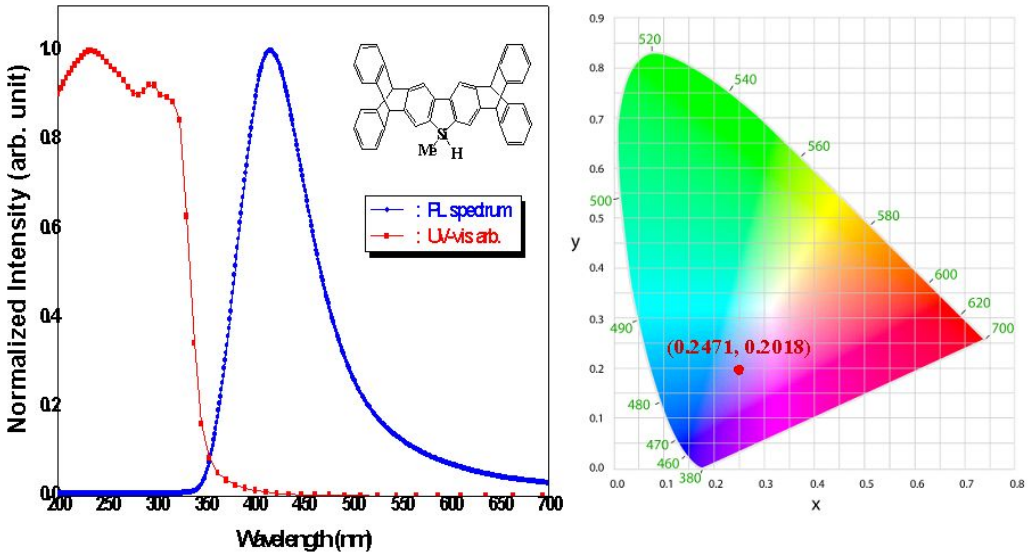


Figure 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Fig 2는 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. Fig 2(red)의 UV-vis 흡수전이는 λ_{max} = 238nm에서 일어났다. 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 형광 스펙트럼은 238nm을 여기 파장으로 하였을 경우 Fig 2(blue) 에서 λ_{max} = 421nm로 하나의 발광띠를 나타내었다. 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene과 비교 하였을 경우 약 4nm 장파장으로 이동한 결과로 거의 비슷한 파장의 발광영역대를 확인하였다.

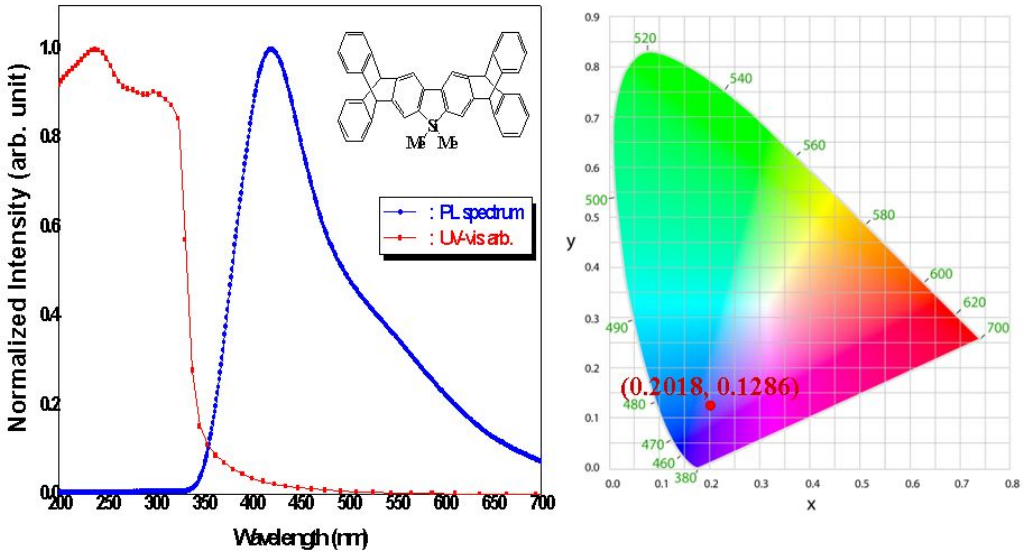


Figure 2. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

Fig 3은 Compound 5의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 fluorene 구조를 기본 구조로 가지고 있으며 양쪽에 iptycene이 대칭적으로 결합되어 있는것을 알 수 있다. 측정은 BRUKER AXS GMBH사의 SMART APEX CCD SYSTEM의 장비를 사용하여 측정하였으며, 이를 합성하기 위한 조건으로 Scheme 4에서 보는 바와같이 2,2-dibromobitriptycene에 dichlorodimethylsilane 1당량을 첨가하여 만들었다. 공기중에 안정한 Compound 5는 상온에서 정제한 후에 Solvent를 Toluene을 사용하여 결정구조를 얻었으며, Figure 4와 Table 1, Table 2는 각각 Packing Diagram과 Crystal Data and Structure Refinement, 그리고 Bond lengths [Å] and angles [°] 를 나타내었다. Compound 5는 실리콘(Si)를 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알수가 있다. 그러므로 Compound 5는 매우 좋은 전도성 화합물임을 알수 있었다.

Figure 3. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of compound 5

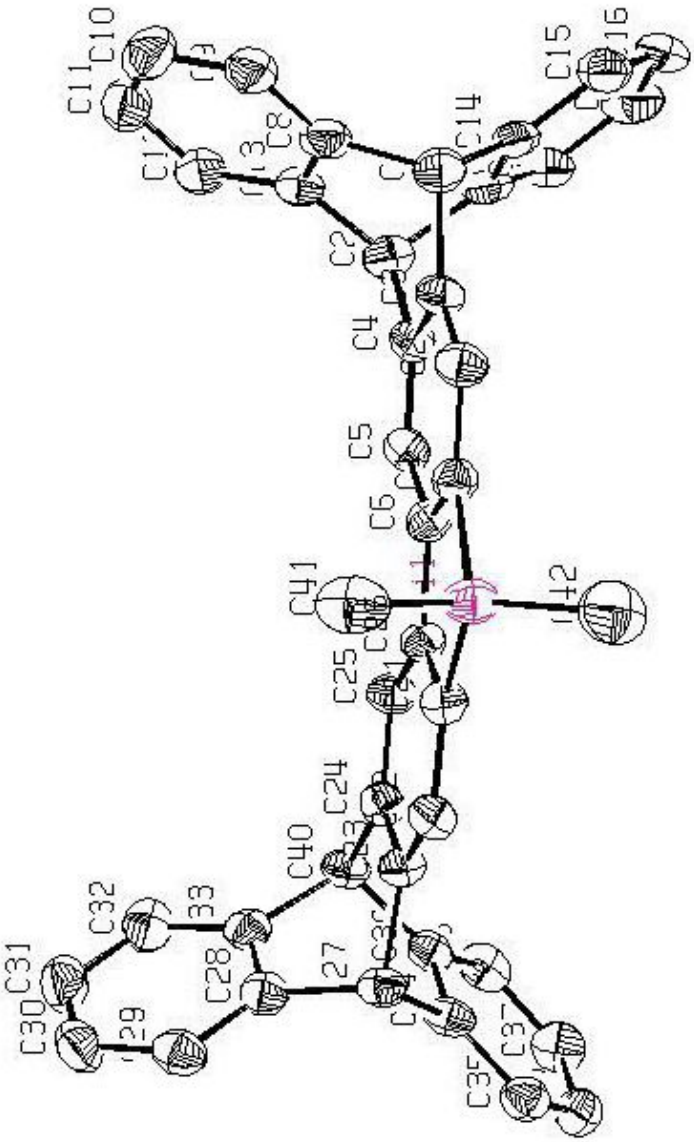


Figure 4. Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 5

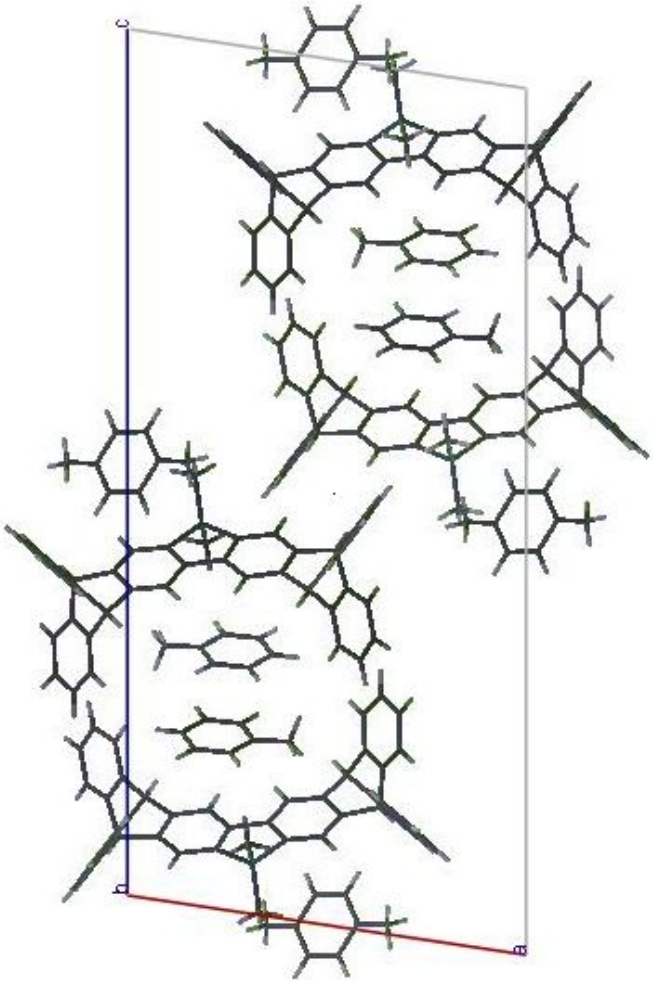


Table 1. Crystal Data and Structure Refinement for Compound 5

Identification code	Compound 5
Empirical formula	C52.50 H41.50 Si
Formula weight	700.45
Temperature	195(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 15.3967(12) Å°
	b = 7.8760(6) Å°
	c = 33.150(3) Å°
Volume	3975.6(5) Å
Z	4
Density (calculated)	1.170 Mg/m3
Absorption coefficient	0.095 mm-1
F(000)	1482
Crystal size	0.20 x 0.11 x 0.10 mm3
Theta range for data collection	1.24 to 28.31°.
Index ranges	-14<=h<=20, -10<=k<=10, -42<=l<=44
Reflections collected	28985
Independent reflections	9892 [R(int) = 0.2131]
Completeness to theta = 28.31°	99.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	9892 / 42 / 477
Goodness-of-fit on F2	0.893
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1857
R indices (all data)	R1 = 0.2904, wR2 = 0.2907
Largest diff. peak and hole	0.593 and -0.403 e.Å3

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 5

Si(1)-C(42)	1.858(6)	C(24)-C(25)	1.384(7)
Si(1)-C(41)	1.870(6)	C(24)-C(40)	1.516(7)
Si(1)-C(1)	1.876(5)	C(25)-C(26)	1.406(7)
Si(1)-C(21)	1.884(5)	C(27)-C(34)	1.529(7)
C(1)-C(2)	1.402(7)	C(27)-C(28)	1.530(7)
C(1)-C(6)	1.403(7)	C(28)-C(29)	1.378(7)
C(2)-C(3)	1.386(7)	C(28)-C(33)	1.409(7)
C(3)-C(4)	1.403(6)	C(29)-C(30)	1.383(7)
C(3)-C(7)	1.522(7)	C(30)-C(31)	1.383(8)
C(4)-C(5)	1.367(7)	C(31)-C(32)	1.384(8)
C(4)-C(20)	1.525(7)	C(32)-C(33)	1.392(7)
C(5)-C(6)	1.403(7)	C(33)-C(40)	1.525(7)
C(6)-C(26)	1.494(7)	C(34)-C(35)	1.384(7)
C(7)-C(8)	1.512(7)	C(34)-C(39)	1.402(6)
C(7)-C(14)	1.520(7)	C(35)-C(36)	1.391(7)
C(8)-C(9)	1.378(7)	C(36)-C(37)	1.378(7)
C(8)-C(13)	1.389(7)	C(37)-C(38)	1.396(7)
C(9)-C(10)	1.401(8)	C(38)-C(39)	1.392(7)
C(10)-C(11)	1.375(8)	C(39)-C(40)	1.511(7)
C(11)-C(12)	1.387(8)	C(43)-C(44)	1.390(13)
C(12)-C(13)	1.382(7)	C(44)-C(45)	1.39
C(13)-C(20)	1.526(7)	C(44)-C(49)	1.39
C(14)-C(15)	1.388(7)	C(45)-C(46)	1.39
C(14)-C(19)	1.400(7)	C(46)-C(47)	1.39
C(15)-C(16)	1.397(7)	C(47)-C(48)	1.39
C(16)-C(17)	1.381(8)	C(48)-C(49)	1.39
C(17)-C(18)	1.381(8)	C(50)-C(52)	1.242(17)
C(18)-C(19)	1.373(7)	C(51)-C(53)#1	1.310(11)
C(19)-C(20)	1.521(7)	C(51)-C(52)	1.373(11)
C(21)-C(22)	1.396(7)	C(52)-C(53)	1.420(12)
C(21)-C(26)	1.407(6)	C(53)-C(51)#1	1.310(11)
C(22)-C(23)	1.378(7)	C(42)-Si(1)-C(41)	110.7(3)
C(23)-C(24)	1.405(6)	C(42)-Si(1)-C(1)	114.9(3)
C(23)-C(27)	1.519(7)	C(41)-Si(1)-C(1)	111.7(3)

Table 2. Continue

C(42)-Si(1)-C(21)	115.8(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.8(6)
C(41)-Si(1)-C(21)	111.2(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.7(5)
C(1)-Si(1)-C(21)	91.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.2(5)
C(2)-C(1)-C(6)	119.0(5)	C(18)-C(19)-C(14)	120.7(5)
C(2)-C(1)-Si(1)	131.5(4)	C(18)-C(19)-C(20)	127.1(5)
C(6)-C(1)-Si(1)	109.4(4)	C(14)-C(19)-C(20)	112.2(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(5)	C(19)-C(20)-C(4)	106.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(5)	C(19)-C(20)-C(13)	106.4(4)
C(2)-C(3)-C(7)	128.2(5)	C(4)-C(20)-C(13)	105.0(4)
C(4)-C(3)-C(7)	112.4(4)	C(22)-C(21)-C(26)	118.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.7(5)	C(22)-C(21)-Si(1)	132.7(4)
C(5)-C(4)-C(20)	125.2(5)	C(26)-C(21)-Si(1)	108.7(4)
C(3)-C(4)-C(20)	113.0(5)	C(23)-C(22)-C(21)	121.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)	118.8(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(5)
C(5)-C(6)-C(1)	120.8(5)	C(22)-C(23)-C(27)	127.3(5)
C(5)-C(6)-C(26)	124.2(4)	C(24)-C(23)-C(27)	112.5(4)
C(1)-C(6)-C(26)	114.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(5)
C(8)-C(7)-C(14)	105.9(4)	C(25)-C(24)-C(40)	126.1(4)
C(8)-C(7)-C(3)	105.9(4)	C(23)-C(24)-C(40)	113.5(5)
C(14)-C(7)-C(3)	105.9(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119.0(5)
C(9)-C(8)-C(13)	119.8(5)	C(25)-C(26)-C(21)	121.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	127.0(5)	C(25)-C(26)-C(6)	123.2(5)
C(13)-C(8)-C(7)	113.2(5)	C(21)-C(26)-C(6)	115.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.4(6)	C(23)-C(27)-C(34)	106.9(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(6)	C(23)-C(27)-C(28)	104.9(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(6)	C(34)-C(27)-C(28)	106.0(4)
C(13)-C(12)-C(11)	118.5(6)	C(29)-C(28)-C(33)	120.3(5)
C(12)-C(13)-C(8)	121.2(5)	C(29)-C(28)-C(27)	127.9(5)
C(12)-C(13)-C(20)	125.8(5)	C(33)-C(28)-C(27)	111.8(4)
C(8)-C(13)-C(20)	113.0(4)	C(28)-C(29)-C(30)	119.0(5)
C(15)-C(14)-C(19)	120.3(5)	C(31)-C(30)-C(29)	121.5(6)
C(15)-C(14)-C(7)	126.2(5)	C(30)-C(31)-C(32)	119.9(5)
C(19)-C(14)-C(7)	113.5(5)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(5)
C(14)-C(15)-C(16)	118.3(5)	C(32)-C(33)-C(28)	119.7(5)

Table 2. Continue

C(32)-C(33)-C(40)	126.6(5)
C(28)-C(33)-C(40)	113.7(4)
C(35)-C(34)-C(39)	120.6(5)
C(35)-C(34)-C(27)	126.5(4)
C(39)-C(34)-C(27)	112.8(4)
C(34)-C(35)-C(36)	119.3(5)
C(37)-C(36)-C(35)	120.7(5)
C(36)-C(37)-C(38)	120.3(5)
C(39)-C(38)-C(37)	119.6(5)
C(38)-C(39)-C(34)	119.5(5)
C(38)-C(39)-C(40)	127.3(5)
C(34)-C(39)-C(40)	113.2(4)
C(39)-C(40)-C(24)	106.1(4)
C(39)-C(40)-C(33)	106.1(4)
C(24)-C(40)-C(33)	104.8(4)
C(43)-C(44)-C(45)	118.1(10)
C(43)-C(44)-C(49)	121.8(10)
C(45)-C(44)-C(49)	120
C(44)-C(45)-C(46)	120
C(47)-C(46)-C(45)	120
C(46)-C(47)-C(48)	120
C(49)-C(48)-C(47)	120
C(48)-C(49)-C(44)	120
C(53)#1-C(51)-C(52)	122.3(9)
C(50)-C(52)-C(51)	124.8(14)
C(50)-C(52)-C(53)	115.6(13)
C(51)-C(52)-C(53)	119.5(9)
C(51)#1-C(53)-C(52)	118.2(9)

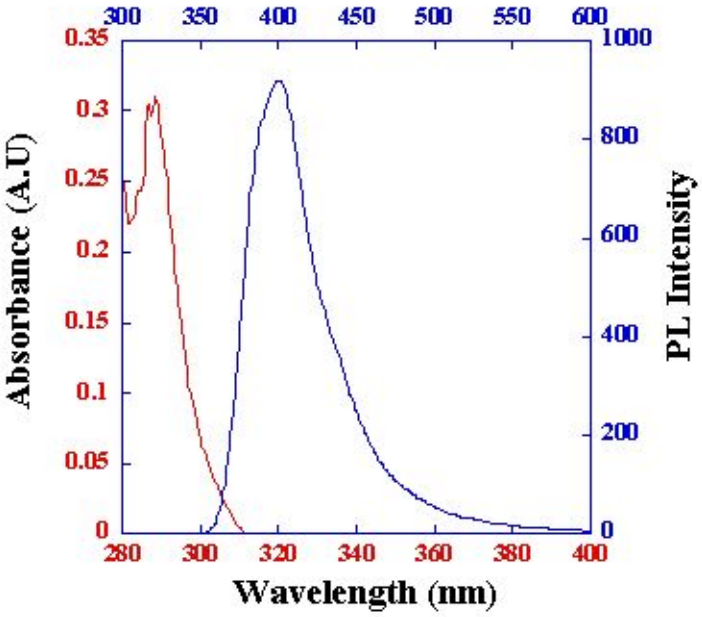


Figure 5. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

Fig 5는 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. Fig 5(red)의 UV-vis 흡수전이는 λ_{max} = 290nm에서 일어났다. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 형광 스펙트럼은 290nm을 여기 파장으로 하였을 경우 Fig 5(blue) 에서 λ_{max} = 405nm로 하나의 발광띠를 나타내었다.

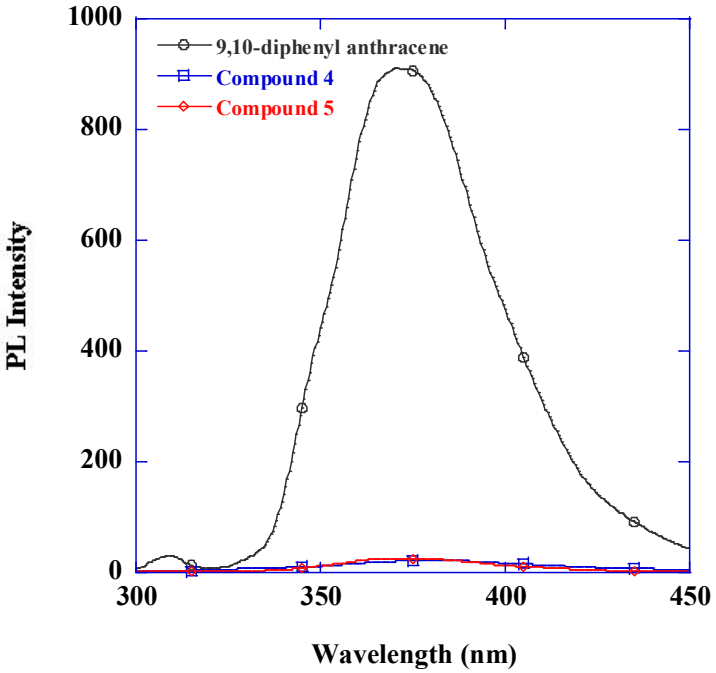


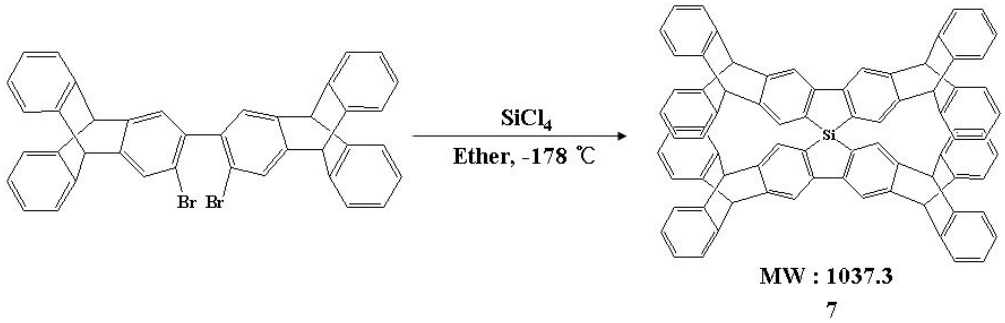
Figure 6. Quantum efficiency of Compound 4 and Compound 5

합성된 Compound 4, Compound 5에 대한 양자 효율을 측정하기 위헤서 용매는 Cylohexane을 사용하였으며, 측정시 사용된 용액의 농도는 1ppm 이였다. 양자효율은 아래에 나타낸 식에 의하여 계산 되어질수 있다.

Quantum yield = [Q (standard%) x absorption(standard) x FL area (sample) x nD2 (sample)] /[absorption(sample) x FL area (standard) x nD2 (standard)]

<Compound 7>

7 : spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

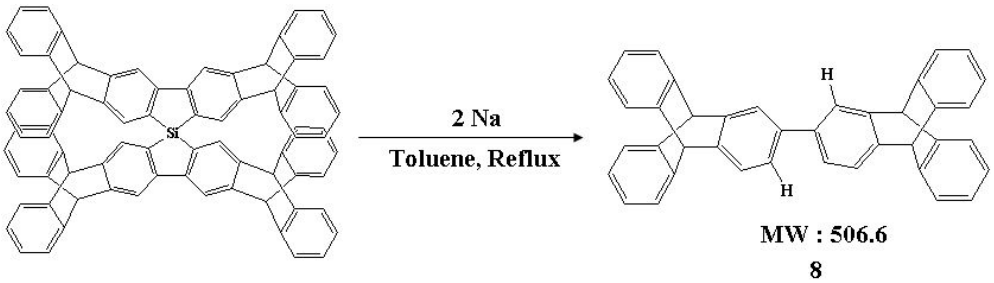


Scheme 5. Synthesis of Compound 7.

2,2-dibromobenzene에 n-BuLi를 2당량 첨가하고 온도를 -78 ℃에서 6시간 동안 반응시킨 다음 다시 -178 ℃로 얼려 준다. 30분 후 1.5당량의 silicon tetrachloride를 첨가하면 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene과
spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (compound 7)이 합성된다.
1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene은 공기에 매우 불안정한 물질이기 때문에 spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene으로 반응이 더 잘 이루어진다.

<Compound 8>

8 : 2,2-dihydrobitriptycene



Scheme 6. Synthesis of Compound 8.

Scheme 6의 합성방법은 Scheme 5에서 합성된 spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (10g, 0.0096 mol)에 Na, Li를 2당량 첨가하고 6시간 동안 Reflux 반응 시킨 다음 휘발성 유기용매를 Filter를 사용하여 여과를 해준다. 여과 후 용액의 감압하에서 증발시켜 powder 형태의 고체를 얻을 수 있다. 얻어진 고체를 THF를 사용하여 녹인 다음 MeOH(100 mL)에 천천히 첨가 시킨다. MeOH에 녹지 않은 고체를 다시 Fiter를 사용하여 여과 시킨 다음 유기용매를 감압하에서 제거 시킨다. 합성된 Compound8의 수득률은 50%이다

Figure 7. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 7

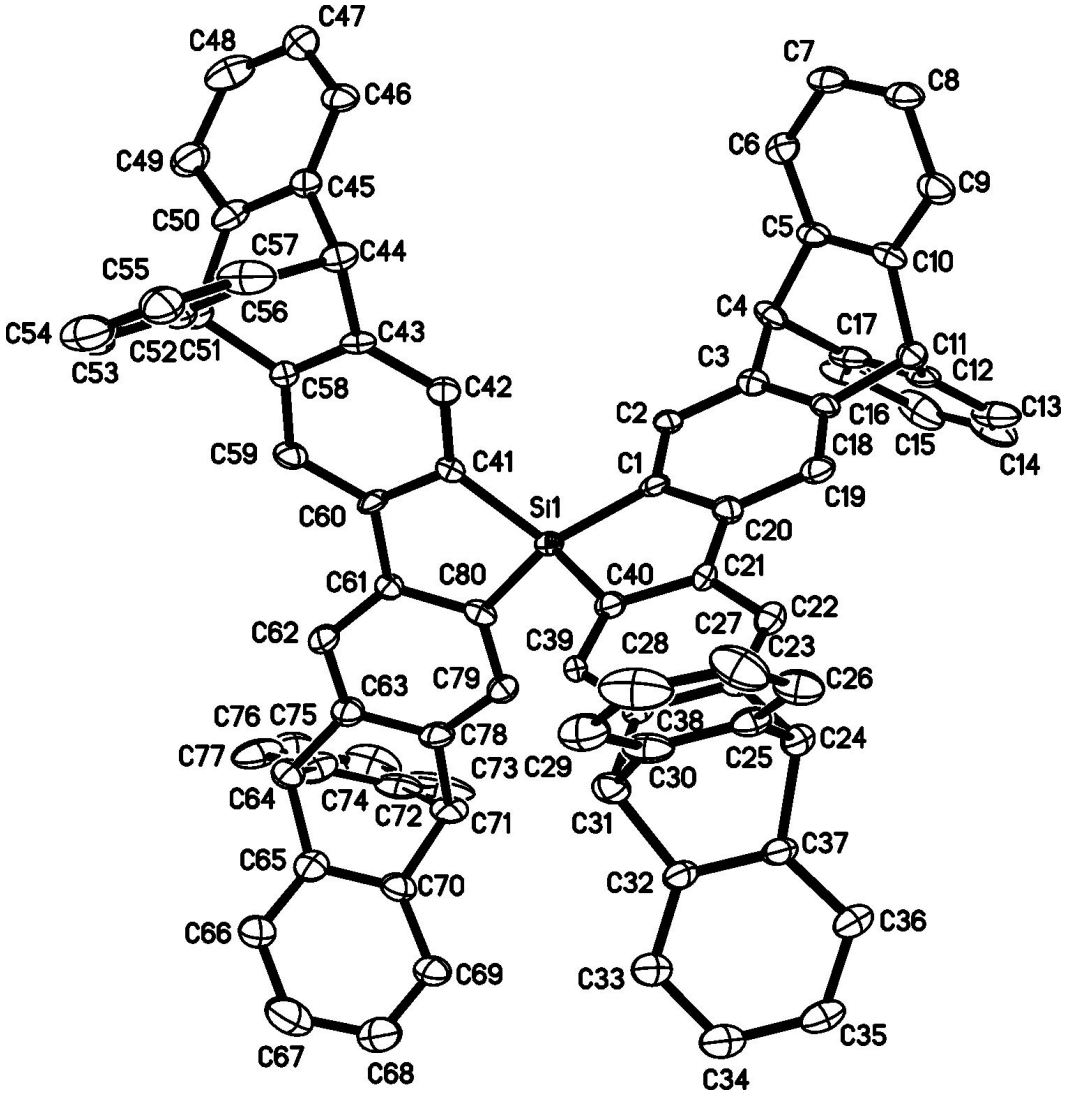


Figure 8. Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 10

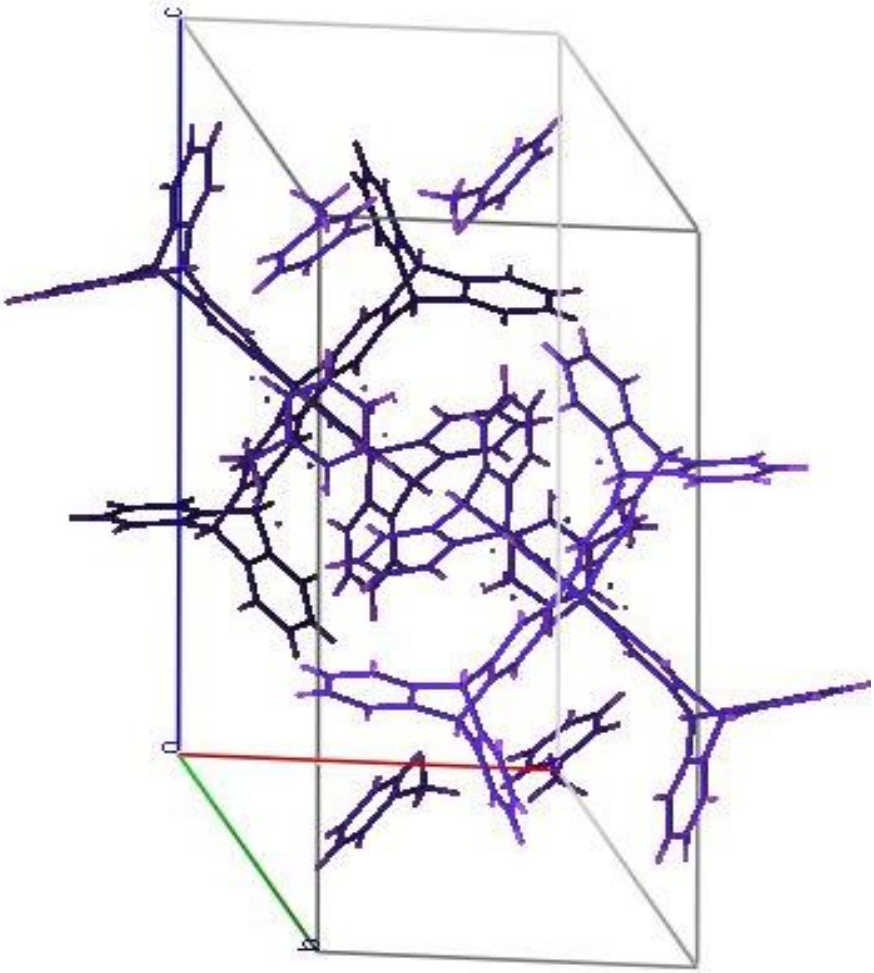


Table 3. Crystal Data and Structure Refinement for Compound 10

Identification code	Compound 10
Empirical formula	C99.25 H70 Si
Formula weight	1290.64
Temperature	396(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.742(2) Å°
	b = 16.708(3) Å°
	c = 23.184(5) Å°
Volume	4329.2(14) Å
Z	2
Density (calculated)	0.990 Mg/m3
Absorption coefficient	0.069 mm-1
F(000)	1359
Crystal size	0.30 x 0.11 x 0.02 mm3
Theta range for data collection	1.36 to 26.00°.
Index ranges	-14<=h<=14, -20<=k<=20, -28<=l<=28
Reflections collected	68465
Independent reflections	17033 [R(int) = 0.1525]
Completeness to theta	26.00°, 100.0 %
Max. and min. transmission	0.9986 and 0.9796
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	17033 / 21 / 948
Goodness-of-fit on F2	1.045
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1908
R indices (all data)	R1 = 0.2005, wR2 = 0.2140
Extinction coefficient	0.0054(4)
Largest diff. peak and hole	0.626 and -0.312 e.Å3

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 10

Si(1)-C(1)	1.835(4)	C(24)-C(25)	1.513(6)
Si(1)-C(41)	1.850(4)	C(24)-C(37)	1.529(5)
Si(1)-C(80)	1.855(4)	C(25)-C(26)	1.385(6)
Si(1)-C(40)	1.858(4)	C(25)-C(30)	1.401(6)
C(1)-C(2)	1.405(5)	C(26)-C(27)	1.404(6)
C(1)-C(20)	1.427(5)	C(27)-C(28)	1.359(7)
C(2)-C(3)	1.378(5)	C(28)-C(29)	1.388(7)
C(3)-C(18)	1.408(5)	C(29)-C(30)	1.386(6)
C(3)-C(4)	1.501(5)	C(30)-C(31)	1.513(6)
C(4)-C(17)	1.532(6)	C(31)-C(32)	1.526(5)
C(4)-C(5)	1.535(5)	C(31)-C(38)	1.528(5)
C(5)-C(6)	1.378(5)	C(32)-C(37)	1.379(5)
C(5)-C(10)	1.393(6)	C(32)-C(33)	1.390(5)
C(6)-C(7)	1.396(6)	C(33)-C(34)	1.390(6)
C(7)-C(8)	1.385(6)	C(34)-C(35)	1.367(6)
C(8)-C(9)	1.413(6)	C(35)-C(36)	1.390(6)
C(9)-C(10)	1.372(5)	C(36)-C(37)	1.390(5)
C(10)-C(11)	1.529(5)	C(38)-C(39)	1.366(5)
C(11)-C(18)	1.520(5)	C(39)-C(40)	1.390(5)
C(11)-C(12)	1.522(6)	C(41)-C(60)	1.388(5)
C(12)-C(13)	1.364(6)	C(41)-C(42)	1.390(5)
C(12)-C(17)	1.375(6)	C(42)-C(43)	1.372(5)
C(13)-C(14)	1.403(8)	C(43)-C(58)	1.398(5)
C(14)-C(15)	1.366(8)	C(43)-C(44)	1.524(5)
C(15)-C(16)	1.377(7)	C(44)-C(45)	1.515(5)
C(16)-C(17)	1.381(6)	C(44)-C(57)	1.521(6)
C(18)-C(19)	1.386(5)	C(45)-C(46)	1.378(5)
C(19)-C(20)	1.394(5)	C(45)-C(50)	1.407(6)
C(20)-C(21)	1.492(5)	C(46)-C(47)	1.412(6)
C(21)-C(40)	1.397(5)	C(47)-C(48)	1.364(6)
C(21)-C(22)	1.417(5)	C(48)-C(49)	1.384(6)
C(22)-C(23)	1.384(5)	C(49)-C(50)	1.381(6)
C(23)-C(38)	1.397(5)	C(50)-C(51)	1.538(6)
C(23)-C(24)	1.529(5)	C(51)-C(58)	1.530(5)

Table 4. Continue

C(51)-C(52)	1.540(6)	C(81)-C(82)	1.498(9)
C(52)-C(53)	1.391(6)	C(82)-C(87)	1.391(8)
C(52)-C(57)	1.396(6)	C(82)-C(83)	1.397(10)
C(53)-C(54)	1.418(7)	C(83)-C(84)	1.377(11)
C(54)-C(55)	1.369(7)	C(84)-C(85)	1.400(11)
C(55)-C(56)	1.347(7)	C(85)-C(86)	1.346(9)
C(56)-C(57)	1.380(6)	C(86)-C(87)	1.411(9)
C(58)-C(59)	1.398(5)	C(100)-C(101)	1.44(2)
C(59)-C(60)	1.413(5)	C(101)-C(102)	1.39
C(60)-C(61)	1.513(5)	C(101)-C(106)	1.39
C(61)-C(80)	1.400(5)	C(102)-C(103)	1.39
C(61)-C(62)	1.404(5)	C(103)-C(104)	1.39
C(62)-C(63)	1.384(5)	C(104)-C(105)	1.39
C(63)-C(78)	1.391(5)	C(105)-C(106)	1.39
C(63)-C(64)	1.511(6)	C(200)-C(201)	1.46(2)
C(64)-C(65)	1.510(6)	C(201)-C(202)	1.39
C(64)-C(77)	1.516(7)	C(201)-C(206)	1.39
C(65)-C(70)	1.379(6)	C(202)-C(203)	1.39
C(65)-C(66)	1.397(6)	C(203)-C(204)	1.39
C(66)-C(67)	1.386(7)	C(204)-C(205)	1.39
C(67)-C(68)	1.361(7)	C(205)-C(206)	1.39
C(68)-C(69)	1.355(7)	C(300)-C(301)	1.482(14)
C(69)-C(70)	1.392(6)	C(301)-C(302)	1.39
C(70)-C(71)	1.511(6)	C(301)-C(306)	1.39
C(71)-C(72)	1.507(6)	C(302)-C(303)	1.39
C(71)-C(78)	1.533(5)	C(303)-C(304)	1.39
C(72)-C(77)	1.366(7)	C(304)-C(305)	1.39
C(72)-C(73)	1.401(7)	C(305)-C(306)	1.39
C(73)-C(74)	1.405(8)	C(1)-Si(1)-C(41)	116.96(17)
C(74)-C(75)	1.417(9)	C(1)-Si(1)-C(80)	123.59(18)
C(75)-C(76)	1.388(8)	C(41)-Si(1)-C(80)	91.77(18)
C(76)-C(77)	1.391(7)	C(1)-Si(1)-C(40)	92.15(18)
C(78)-C(79)	1.391(5)	C(41)-Si(1)-C(40)	118.08(18)
C(79)-C(80)	1.406(5)	C(80)-Si(1)-C(40)	116.81(17)

Table 4. Continue

C(2)-C(1)-C(20)	117.8(4)	C(19)-C(18)-C(11)	127.3(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	132.0(3)	C(3)-C(18)-C(11)	111.7(4)
C(20)-C(1)-Si(1)	109.8(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(4)	C(19)-C(20)-C(1)	120.3(4)
C(2)-C(3)-C(18)	118.9(4)	C(19)-C(20)-C(21)	126.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	127.2(4)	C(1)-C(20)-C(21)	113.3(3)
C(18)-C(3)-C(4)	113.9(4)	C(40)-C(21)-C(22)	119.5(4)
C(3)-C(4)-C(17)	105.1(3)	C(40)-C(21)-C(20)	115.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)	105.9(3)	C(22)-C(21)-C(20)	125.0(4)
C(17)-C(4)-C(5)	105.3(3)	C(23)-C(22)-C(21)	118.5(4)
C(6)-C(5)-C(10)	121.7(4)	C(22)-C(23)-C(38)	121.1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	125.6(4)	C(22)-C(23)-C(24)	126.7(4)
C(10)-C(5)-C(4)	112.6(3)	C(38)-C(23)-C(24)	112.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	118.4(4)	C(25)-C(24)-C(23)	106.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.6(4)	C(25)-C(24)-C(37)	105.9(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.1(4)	C(23)-C(24)-C(37)	106.0(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.1(4)	C(26)-C(25)-C(30)	119.8(4)
C(9)-C(10)-C(5)	120.1(4)	C(26)-C(25)-C(24)	127.3(4)
C(9)-C(10)-C(11)	127.0(4)	C(30)-C(25)-C(24)	112.9(4)
C(5)-C(10)-C(11)	112.9(4)	C(25)-C(26)-C(27)	118.8(5)
C(18)-C(11)-C(12)	106.9(3)	C(28)-C(27)-C(26)	121.0(5)
C(18)-C(11)-C(10)	105.7(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.7(5)
C(12)-C(11)-C(10)	105.9(3)	C(30)-C(29)-C(28)	119.3(5)
C(13)-C(12)-C(17)	121.2(5)	C(29)-C(30)-C(25)	120.3(5)
C(13)-C(12)-C(11)	126.4(5)	C(29)-C(30)-C(31)	126.7(5)
C(17)-C(12)-C(11)	112.3(4)	C(25)-C(30)-C(31)	113.0(4)
C(12)-C(13)-C(14)	118.5(6)	C(30)-C(31)-C(32)	105.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(6)	C(30)-C(31)-C(38)	106.2(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(6)	C(32)-C(31)-C(38)	105.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.8(6)	C(37)-C(32)-C(33)	119.1(4)
C(12)-C(17)-C(16)	119.8(4)	C(37)-C(32)-C(31)	114.0(4)
C(12)-C(17)-C(4)	114.1(4)	C(33)-C(32)-C(31)	126.9(4)
C(16)-C(17)-C(4)	126.1(5)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0(4)
C(19)-C(18)-C(3)	121.0(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.2(4)

Table 4. Continue

C(34)-C(35)-C(36)	120.7(4)	C(53)-C(52)-C(57)	120.5(5)
C(37)-C(36)-C(35)	118.7(4)	C(53)-C(52)-C(51)	126.1(5)
C(32)-C(37)-C(36)	121.2(4)	C(57)-C(52)-C(51)	113.4(4)
C(32)-C(37)-C(24)	112.3(4)	C(52)-C(53)-C(54)	117.2(5)
C(36)-C(37)-C(24)	126.4(4)	C(55)-C(54)-C(53)	121.5(5)
C(39)-C(38)-C(23)	120.4(4)	C(56)-C(55)-C(54)	119.8(6)
C(39)-C(38)-C(31)	126.2(4)	C(55)-C(56)-C(57)	121.6(6)
C(23)-C(38)-C(31)	113.3(4)	C(56)-C(57)-C(52)	119.4(5)
C(38)-C(39)-C(40)	119.9(4)	C(56)-C(57)-C(44)	127.5(5)
C(39)-C(40)-C(21)	120.6(4)	C(52)-C(57)-C(44)	113.1(4)
C(39)-C(40)-Si(1)	130.3(3)	C(43)-C(58)-C(59)	119.8(4)
C(21)-C(40)-Si(1)	109.1(3)	C(43)-C(58)-C(51)	113.5(4)
C(60)-C(41)-C(42)	120.0(4)	C(59)-C(58)-C(51)	126.7(4)
C(60)-C(41)-Si(1)	109.9(3)	C(58)-C(59)-C(60)	118.7(4)
C(42)-C(41)-Si(1)	130.2(3)	C(41)-C(60)-C(59)	120.4(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.1(4)	C(41)-C(60)-C(61)	114.5(4)
C(42)-C(43)-C(58)	120.9(4)	C(59)-C(60)-C(61)	125.0(4)
C(42)-C(43)-C(44)	126.0(4)	C(80)-C(61)-C(62)	120.4(4)
C(58)-C(43)-C(44)	113.0(3)	C(80)-C(61)-C(60)	113.8(4)
C(45)-C(44)-C(57)	106.1(3)	C(62)-C(61)-C(60)	125.7(4)
C(45)-C(44)-C(43)	105.9(3)	C(63)-C(62)-C(61)	119.2(4)
C(57)-C(44)-C(43)	105.8(3)	C(62)-C(63)-C(78)	120.8(4)
C(46)-C(45)-C(50)	120.3(4)	C(62)-C(63)-C(64)	126.8(4)
C(46)-C(45)-C(44)	126.6(4)	C(78)-C(63)-C(64)	112.3(4)
C(50)-C(45)-C(44)	113.0(4)	C(65)-C(64)-C(63)	108.3(4)
C(45)-C(46)-C(47)	118.9(4)	C(65)-C(64)-C(77)	103.9(4)
C(48)-C(47)-C(46)	119.7(5)	C(63)-C(64)-C(77)	104.5(4)
C(47)-C(48)-C(49)	122.0(5)	C(70)-C(65)-C(66)	119.1(4)
C(50)-C(49)-C(48)	118.7(5)	C(70)-C(65)-C(64)	113.6(4)
C(49)-C(50)-C(45)	120.2(4)	C(66)-C(65)-C(64)	127.2(5)
C(49)-C(50)-C(51)	126.6(4)	C(67)-C(66)-C(65)	118.8(5)
C(45)-C(50)-C(51)	113.2(4)	C(68)-C(67)-C(66)	121.2(5)
C(58)-C(51)-C(50)	105.7(3)	C(69)-C(68)-C(67)	120.5(5)
C(58)-C(51)-C(52)	104.0(4)	C(68)-C(69)-C(70)	119.8(5)
C(50)-C(51)-C(52)	105.3(4)	C(65)-C(70)-C(69)	120.5(4)

Table 4. Continue

C(65)-C(70)-C(71)	112.8(4)
C(69)-C(70)-C(71)	126.7(4)
C(72)-C(71)-C(70)	105.0(4)
C(72)-C(71)-C(78)	106.3(4)
C(70)-C(71)-C(78)	105.3(3)
C(77)-C(72)-C(73)	121.5(6)
C(77)-C(72)-C(71)	113.0(5)
C(73)-C(72)-C(71)	125.4(5)
C(72)-C(73)-C(74)	115.3(7)
C(73)-C(74)-C(75)	123.5(7)
C(76)-C(75)-C(74)	118.8(7)
C(75)-C(76)-C(77)	117.6(7)
C(72)-C(77)-C(76)	123.2(6)
C(72)-C(77)-C(64)	113.8(5)
C(76)-C(77)-C(64)	122.8(6)
C(79)-C(78)-C(63)	120.2(4)
C(79)-C(78)-C(71)	126.8(4)
C(63)-C(78)-C(71)	113.0(4)
C(78)-C(79)-C(80)	119.7(4)
C(61)-C(80)-C(79)	119.4(4)
C(61)-C(80)-Si(1)	109.4(3)
C(79)-C(80)-Si(1)	130.7(3)
C(87)-C(82)-C(83)	112.6(8)
C(87)-C(82)-C(81)	122.0(7)
C(83)-C(82)-C(81)	125.3(8)
C(84)-C(83)-C(82)	125.7(9)
C(83)-C(84)-C(85)	119.1(10)
C(86)-C(85)-C(84)	118.0(10)
C(85)-C(86)-C(87)	121.5(9)
C(82)-C(87)-C(86)	123.1(8)
C(102)-C(101)-C(106)	120
C(102)-C(101)-C(100)	125.1(12)
C(106)-C(101)-C(100)	114.9(12)
C(103)-C(102)-C(101)	120
C(104)-C(103)-C(102)	120

Table 4. Continue

C(79)-C(80)-Si(1)	130.7(3)
C(87)-C(82)-C(83)	112.6(8)
C(87)-C(82)-C(81)	122.0(7)
C(83)-C(82)-C(81)	125.3(8)
C(84)-C(83)-C(82)	125.7(9)
C(83)-C(84)-C(85)	119.1(10)
C(86)-C(85)-C(84)	118.0(10)
C(85)-C(86)-C(87)	121.5(9)
C(82)-C(87)-C(86)	123.1(8)
C(102)-C(101)-C(106)	120
C(102)-C(101)-C(100)	125.1(12)
C(106)-C(101)-C(100)	114.9(12)
C(103)-C(102)-C(101)	120
C(104)-C(103)-C(102)	120
C(103)-C(104)-C(105)	120
C(106)-C(105)-C(104)	120
C(105)-C(106)-C(101)	120
C(202)-C(201)-C(206)	120
C(202)-C(201)-C(200)	112.3(14)
C(206)-C(201)-C(200)	127.7(14)
C(203)-C(202)-C(201)	120
C(202)-C(203)-C(204)	120
C(203)-C(204)-C(205)	120
C(206)-C(205)-C(204)	120
C(205)-C(206)-C(201)	120
C(302)-C(301)-C(306)	120
C(302)-C(301)-C(300)	121.2(10)
C(306)-C(301)-C(300)	118.2(10)
C(303)-C(302)-C(301)	120
C(302)-C(303)-C(304)	120
C(303)-C(304)-C(305)	120
C(306)-C(305)-C(304)	120
C(305)-C(306)-C(301)	120

Figure 9. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 8

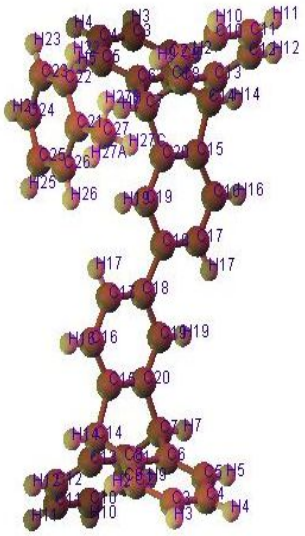


Figure 10. Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 8

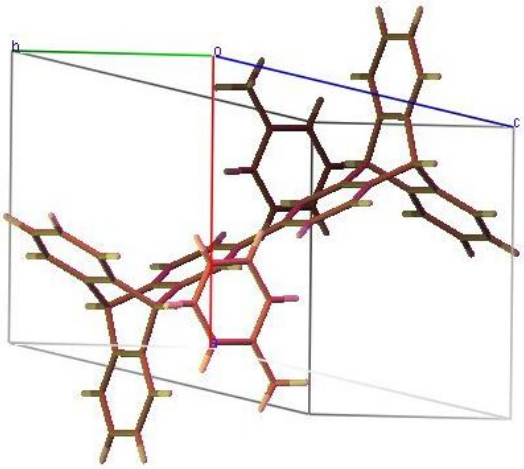


Table 5. Crystal Data and Structure Refinement for Compound 8

Identification code	copound 8
Empirical formula	C54 H42
Formula weight	690.88
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.693(4) Å°
	b = 10.157(4) Å°
	c = 10.571(4) Å°
Volume	959.1(6) Å
Z	1
Density (calculated)	1.196 Mg/m3
Absorption coefficient	0.067 mm-1
F(000)	366
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.05 mm3
Theta range for data collection	1.94 to 28.43°.
Index ranges	-12<=h<=6, -13<=k<=13, -14<=l<=13
Reflections collected	7206
Independent reflections	4718 [R(int) = 0.0432]
Completeness to theta	= 28.43° 97.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	4718 / 0 / 245
Goodness-of-fit on F2	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0878, wR2 = 0.2596
R indices (all data)	R1 = 0.2147, wR2 = 0.3338
Largest diff. peak and hole	0.263 and -0.277 e.Å3

Table 6. Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 8

C(1)-C(2)	1.359(6)
C(1)-C(6)	1.394(6)
C(1)-C(14)	1.520(6)
C(2)-C(3)	1.390(7)
C(3)-C(4)	1.368(7)
C(4)-C(5)	1.365(6)
C(5)-C(6)	1.376(6)
C(6)-C(7)	1.514(6)
C(7)-C(20)	1.509(6)
C(7)-C(8)	1.528(6)
C(8)-C(9)	1.368(6)
C(8)-C(13)	1.394(6)
C(9)-C(10)	1.374(7)
C(10)-C(11)	1.374(8)
C(11)-C(12)	1.373(8)
C(12)-C(13)	1.378(6)
C(13)-C(14)	1.506(7)
C(14)-C(15)	1.519(6)
C(15)-C(16)	1.365(6)
C(15)-C(20)	1.397(5)
C(16)-C(17)	1.377(6)
C(17)-C(18)	1.385(5)
C(18)-C(19)	1.389(6)
C(18)-C(18)#1	1.504(8)
C(19)-C(20)	1.375(5)
C(21)-C(22)	1.365(8)
C(21)-C(26)	1.373(10)
C(21)-C(27)	1.484(9)
C(22)-C(23)	1.362(8)
C(23)-C(24)	1.341(10)
C(24)-C(25)	1.336(11)
C(25)-C(26)	1.390(11)

Table 6. Continue

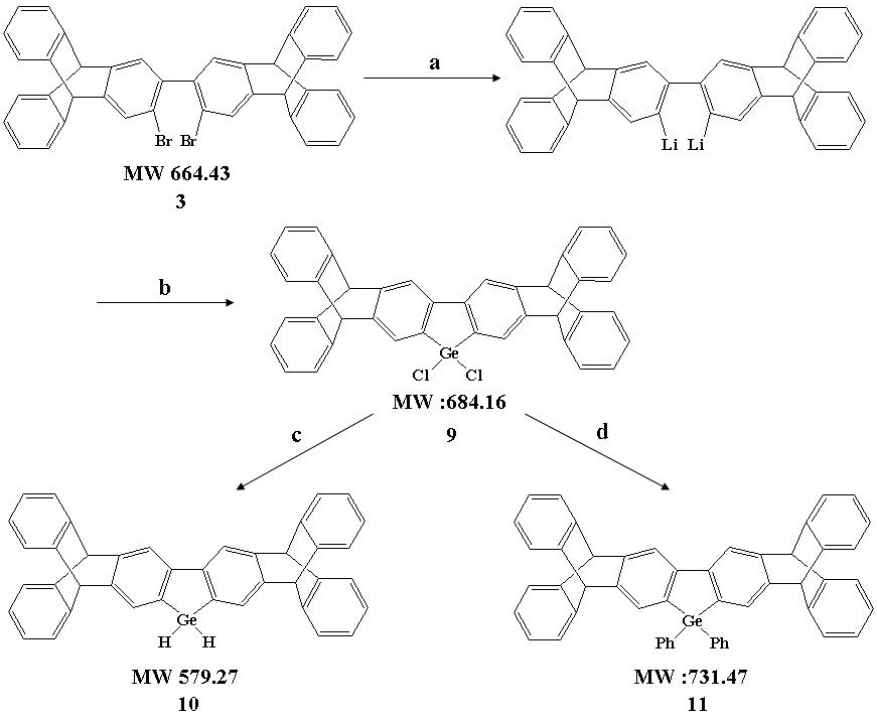
C(2)-C(1)-C(6)	119.8(4)	C(13)-C(14)-C(15)	106.0(3)
C(2)-C(1)-C(14)	127.4(4)	C(13)-C(14)-C(1)	106.3(4)
C(6)-C(1)-C(14)	112.8(4)	C(15)-C(14)-C(1)	105.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(5)	C(16)-C(15)-C(20)	119.4(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(5)	C(16)-C(15)-C(14)	128.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(5)	C(20)-C(15)-C(14)	112.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(4)	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.3(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.4(4)
C(5)-C(6)-C(7)	126.6(4)	C(17)-C(18)-C(19)	117.7(4)
C(1)-C(6)-C(7)	113.0(4)	C(17)-C(18)-C(18)#1	121.8(5)
C(20)-C(7)-C(6)	105.2(3)	C(19)-C(18)-C(18)#1	120.4(5)
C(20)-C(7)-C(8)	106.0(3)	C(20)-C(19)-C(18)	121.3(4)
C(6)-C(7)-C(8)	106.2(3)	C(19)-C(20)-C(15)	119.8(4)
C(9)-C(8)-C(13)	121.1(4)	C(19)-C(20)-C(7)	127.0(4)
C(9)-C(8)-C(7)	126.6(4)	C(15)-C(20)-C(7)	113.2(4)
C(13)-C(8)-C(7)	112.3(4)	C(22)-C(21)-C(26)	117.6(7)
C(8)-C(9)-C(10)	118.8(5)	C(22)-C(21)-C(27)	121.5(7)
C(11)-C(10)-C(9)	120.9(6)	C(26)-C(21)-C(27)	120.9(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(5)	C(23)-C(22)-C(21)	121.5(6)
C(11)-C(12)-C(13)	119.9(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(7)
C(12)-C(13)-C(8)	119.1(5)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(8)
C(12)-C(13)-C(14)	127.4(5)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(7)
C(8)-C(13)-C(14)	113.6(4)	C(21)-C(26)-C(25)	120.2(7)

<Compound 9, 10, 11>

9 : 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene

10 : 1,1-dihydrio-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene

11 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃

b : Cl_4Ge, Ether, -178℃

c : 1/2 $LiAlH_4$, THF, r.t

d : 2 PhLi, THF, r.t

Scheme 7. Synthesis of Compound 9, 10, 11.

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 의 합성 방법은 Scheme 7에 나타내었다. 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 사용하여 2,2-diboromobenzne을 합성하고 여기에 tetrachloro germanium 1당량을 첨가하여 합성한다.

이와 같이 합성된 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene은 다시 $LiAlH_4$를 이용한 환원 반응과 PhLi을 이용하여 치환반응을 시키게되면 거의 정량적 수득률의 1,1-dihydrio-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 과

1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene을 얻을수 있다. 두 가지 화합물의 melting point는 300 ℃ 이상으로 측정 되었으며, 수득률은 각각 60% 와 65% 정도였다.

Fig 11은 Compound 7의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 fluorene 구조를 기본 구조로 가지고 있으며 게르마늄(Ge)를 중심으로 하는 5각고리의 양쪽에 iptycene이 대칭적으로 결합되어 있는것을 알 수 있다. 이를 합성하기 위한 조건으로 Scheme 6에서 보는 바와 같이 2,2-dibromobitriptycene에 tetrachloro germanium을 1당량 첨가하여 만들었다. 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene은 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 항상 진공상태나 알곤 가스로 치환된 상태로 보관 또는 사용하여야 한다. Solvent를 Toluene을 사용하여 결정구조를 얻었으며, Figure 12와 Table 7, Table 8은 각각 Packing Diagram과 Crystal Data and Structure Refinement, 그리고 원소들간의 결합길이(Bond lengths [Å]) and 결합각 (angles [°]) 를 나타내었다. Compound 7은 게르마늄(Ge)를 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알수가 있다. 그러므로 Compound 7는 매우 좋은 전도성 화합물 임을 알수가 있다.

Figure 11. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 9

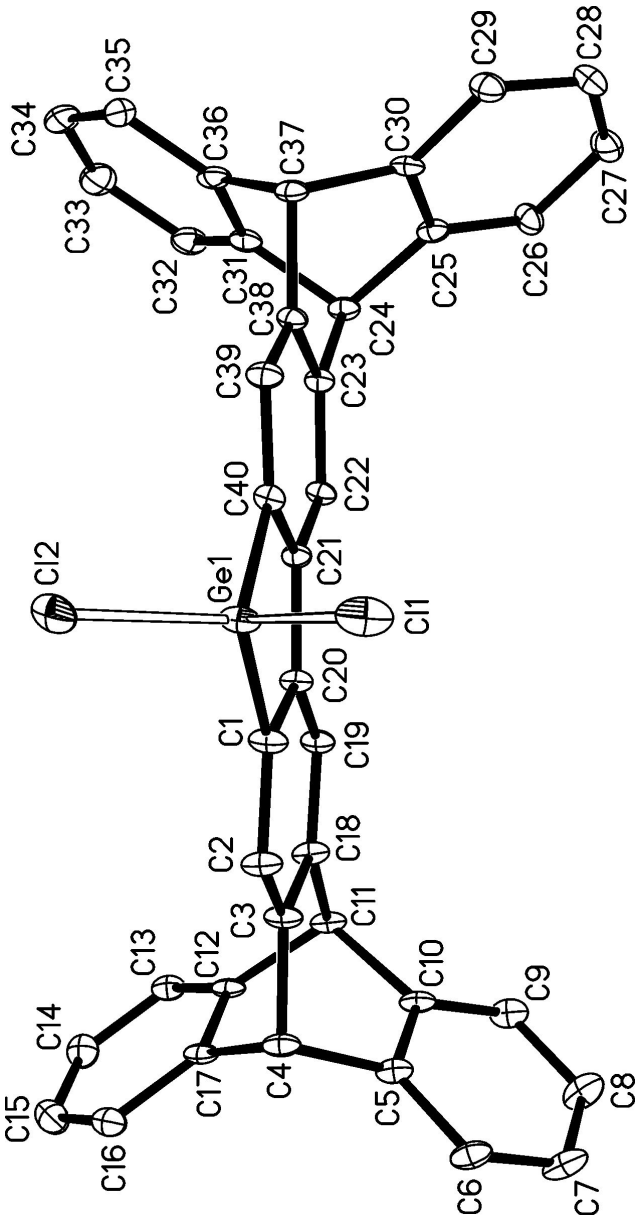


Figure 12. Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 9

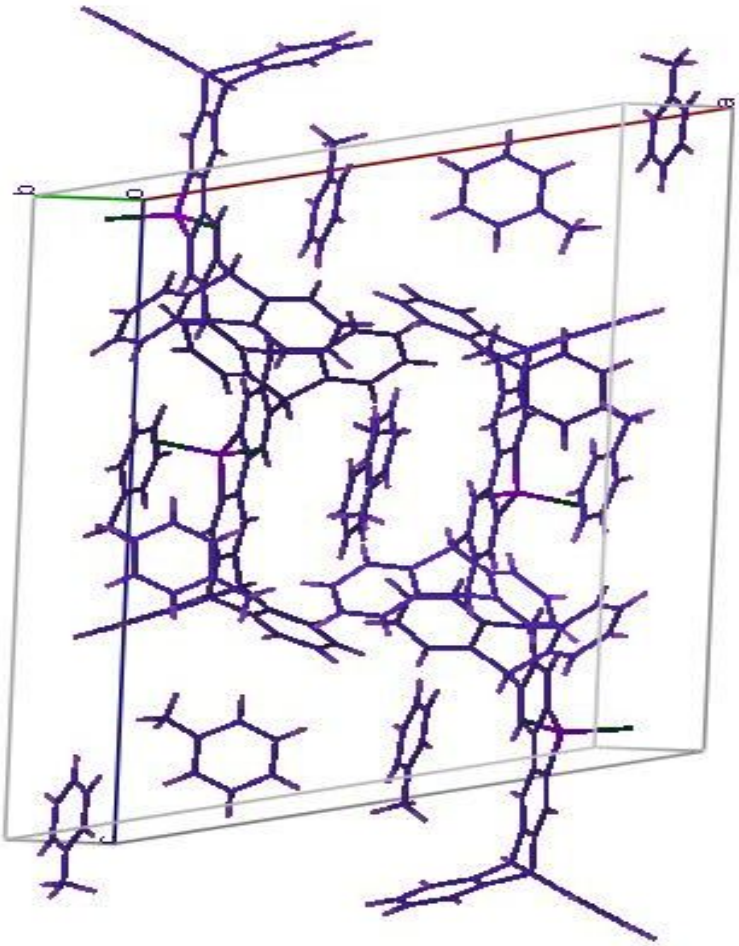


Table 7. Crystal Data and Structure Refinement for Compound 9

Identification code	Compound 7
Empirical formula	C40.67 H32 Cl1.33 Ge0.67
Formula weight	616.32
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 18.5294(10) Å°
	b = 10.6845(7) Å°
	c = 25.1565(12) Å°
Volume	4852.5(5) Å
Z	6
Density (calculated)	1.265 Mg/m3
Absorption coefficient	0.780 mm-1
F(000)	1920
Crystal size	0.27 x 0.22 x 0.10 mm3
Theta range for data collection	1.24 to 27.52°.
Index ranges	-24<=h<=22, -13<=k<=4, -32<=l<=30
Reflections collected	40758
Independent reflections	11063 [R(int) = 0.0525]
Completeness to theta	27.52°, 99.0 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9260 and 0.8169
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	11063 / 23 / 541
Goodness-of-fit on F2	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1678
R indices (all data)	R1 = 0.1037, wR2 = 0.1866
Largest diff. peak and hole	1.015 and -0.906 e.Å3

Table 8. Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 9

Ge(1)-C(40)	1.919(3)	C(25)-C(26)	1.379(5)
Ge(1)-C(1)	1.924(4)	C(25)-C(62)	1.402(5)
Ge(1)-Cl(2)	2.1591(12)	C(26)-C(27)	1.387(6)
Ge(1)-Cl(1)	2.1653(12)	C(27)-C(28)	1.375(7)
C(1)-C(2)	1.393(5)	C(28)-C(29)	1.390(6)
C(1)-C(20)	1.413(5)	C(29)-C(62)	1.385(6)
C(2)-C(3)	1.389(5)	C(31)-C(32)	1.381(6)
C(3)-C(18)	1.408(5)	C(31)-C(36)	1.405(6)
C(3)-C(4)	1.526(5)	C(32)-C(33)	1.396(7)
C(4)-C(17)	1.524(6)	C(33)-C(34)	1.380(8)
C(4)-C(5)	1.525(5)	C(34)-C(35)	1.389(7)
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(35)-C(36)	1.390(6)
C(5)-C(10)	1.395(5)	C(36)-C(37)	1.517(6)
C(6)-C(7)	1.384(6)	C(37)-C(62)	1.523(5)
C(7)-C(8)	1.385(6)	C(37)-C(38)	1.526(5)
C(8)-C(9)	1.390(6)	C(38)-C(39)	1.389(5)
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(39)-C(40)	1.391(5)
C(10)-C(11)	1.527(5)	C(100)-C(101)	1.312(12)
C(11)-C(18)	1.518(5)	C(101)-C(102)	1.39
C(11)-C(12)	1.531(5)	C(101)-C(106)	1.39
C(12)-C(13)	1.378(6)	C(102)-C(103)	1.39
C(12)-C(17)	1.400(5)	C(103)-C(104)	1.39
C(13)-C(14)	1.384(6)	C(104)-C(105)	1.39
C(14)-C(15)	1.392(6)	C(105)-C(106)	1.39
C(15)-C(16)	1.385(7)	C(110)-C(111)	1.336(11)
C(16)-C(17)	1.383(6)	C(111)-C(112)	1.39
C(18)-C(19)	1.376(5)	C(111)-C(116)	1.39
C(19)-C(20)	1.392(5)	C(112)-C(113)	1.39
C(20)-C(21)	1.498(5)	C(113)-C(114)	1.39
C(21)-C(40)	1.394(5)	C(114)-C(115)	1.39
C(21)-C(22)	1.397(5)	C(115)-C(116)	1.39
C(22)-C(23)	1.380(5)	C(120)-C(121)	1.503(8)
C(23)-C(38)	1.401(5)	C(121)-C(122)	1.39
C(23)-C(24)	1.532(5)	C(121)-C(126)	1.39
C(24)-C(25)	1.521(5)	C(122)-C(123)	1.39
C(24)-C(31)	1.527(5)	C(123)-C(124)	1.39

Table 8. Continue

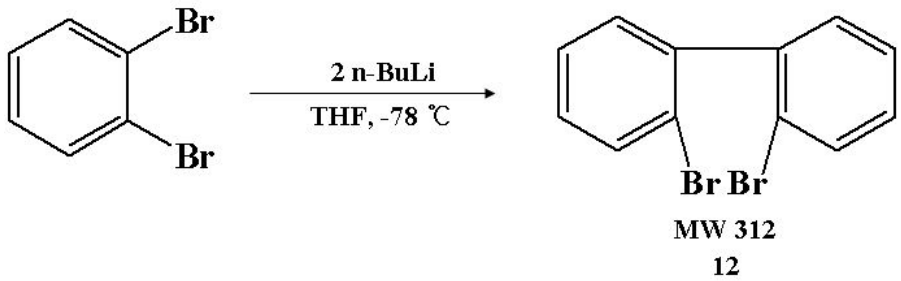
C(124)-C(125)	1.39	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(4)
C(125)-C(126)	1.39	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(4)
C(40)-Ge(1)-C(1)	93.09(15)	C(16)-C(17)-C(12)	119.6(4)
C(40)-Ge(1)-Cl(2)	113.87(12)	C(16)-C(17)-C(4)	127.1(4)
C(1)-Ge(1)-Cl(2)	116.14(12)	C(12)-C(17)-C(4)	113.3(3)
C(40)-Ge(1)-Cl(1)	114.61(12)	C(19)-C(18)-C(3)	121.5(3)
C(1)-Ge(1)-Cl(1)	116.71(12)	C(19)-C(18)-C(11)	125.7(3)
Cl(2)-Ge(1)-Cl(1)	103.01(5)	C(3)-C(18)-C(11)	112.8(3)
C(2)-C(1)-C(20)	121.5(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119.6(3)
C(2)-C(1)-Ge(1)	132.9(3)	C(19)-C(20)-C(1)	119.0(3)
C(20)-C(1)-Ge(1)	105.6(2)	C(19)-C(20)-C(21)	123.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(3)	C(1)-C(20)-C(21)	117.4(3)
C(2)-C(3)-C(18)	119.7(3)	C(40)-C(21)-C(22)	119.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	127.2(3)	C(40)-C(21)-C(20)	117.4(3)
C(18)-C(3)-C(4)	113.1(3)	C(22)-C(21)-C(20)	123.3(3)
C(17)-C(4)-C(5)	105.0(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.0(3)
C(17)-C(4)-C(3)	105.4(3)	C(22)-C(23)-C(38)	121.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	106.3(3)	C(22)-C(23)-C(24)	125.4(3)
C(6)-C(5)-C(10)	119.9(4)	C(38)-C(23)-C(24)	113.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	126.9(3)	C(25)-C(24)-C(31)	106.0(3)
C(10)-C(5)-C(4)	113.2(3)	C(25)-C(24)-C(23)	105.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	119.3(4)	C(31)-C(24)-C(23)	104.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	121.3(4)	C(26)-C(25)-C(62)	120.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(4)	C(26)-C(25)-C(24)	126.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.6(4)	C(62)-C(25)-C(24)	113.2(3)
C(9)-C(10)-C(5)	120.6(4)	C(25)-C(26)-C(27)	119.6(4)
C(9)-C(10)-C(11)	126.3(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(4)
C(5)-C(10)-C(11)	113.1(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.9(4)
C(18)-C(11)-C(10)	106.1(3)	C(62)-C(29)-C(28)	119.1(4)
C(18)-C(11)-C(12)	105.5(3)	C(32)-C(31)-C(36)	121.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	105.6(3)	C(32)-C(31)-C(24)	126.1(4)
C(13)-C(12)-C(17)	120.7(4)	C(36)-C(31)-C(24)	112.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	126.5(3)	C(31)-C(32)-C(33)	119.0(5)
C(17)-C(12)-C(11)	112.8(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.5(4)	C(33)-C(34)-C(35)	121.6(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.3(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.8(5)

Table 8. Continue

C(35)-C(36)-C(31)	119.6(4)	C(102)-C(103)-C(104)	120
C(35)-C(36)-C(37)	126.7(4)	C(105)-C(104)-C(103)	120
C(31)-C(36)-C(37)	113.6(3)	C(104)-C(105)-C(106)	120
C(36)-C(37)-C(62)	106.4(3)	C(105)-C(106)-C(101)	120
C(36)-C(37)-C(38)	105.6(3)	C(110)-C(111)-C(112)	123.3(11)
C(62)-C(37)-C(38)	104.8(3)	C(110)-C(111)-C(116)	116.7(11)
C(39)-C(38)-C(23)	120.5(3)	C(112)-C(111)-C(116)	120
C(39)-C(38)-C(37)	126.6(3)	C(111)-C(112)-C(113)	120
C(23)-C(38)-C(37)	112.9(3)	C(114)-C(113)-C(112)	120
C(38)-C(39)-C(40)	117.7(3)	C(113)-C(114)-C(115)	120
C(39)-C(40)-C(21)	122.3(3)	C(114)-C(115)-C(116)	120
C(39)-C(40)-Ge(1)	131.3(3)	C(115)-C(116)-C(111)	120
C(21)-C(40)-Ge(1)	106.4(2)	C(122)-C(121)-C(126)	120
C(29)-C(62)-C(25)	119.9(4)	C(122)-C(121)-C(120)	118.0(5)
C(29)-C(62)-C(37)	126.8(4)	C(126)-C(121)-C(120)	122.0(5)
C(25)-C(62)-C(37)	113.3(3)	C(123)-C(122)-C(121)	120
C(100)-C(101)-C(102)	116.7(10)	C(124)-C(123)-C(122)	120
C(100)-C(101)-C(106)	123.2(10)	C(123)-C(124)-C(125)	120
C(102)-C(101)-C(106)	120	C(126)-C(125)-C(124)	120
C(103)-C(102)-C(101)	120	C(125)-C(126)-C(121)	120

3.3. Metallafluorene 의 합성과 광학적 특성 분석.

2,2-dibromobiphenyl을 합성하는 방법은 Scheme 8에 나타내었다. 1,2-diboromobenzene에 용매로 THF를 사용하고, n-BuLi 1당량을 첨가하여 합성한다. melting point는 이고, 수득률은 65%로 결과를 얻었다.



Scheme 8. Synthesis of Compound 12.

합성된 2,2-dibromobenzene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 Metallafluorene의 합성 반응식을 나타내었다. 용매는 각각 Ether을 사용하여 2,2-dibromobenzene에 n-BuLi 2당량을 첨가하고 온도를 -178 ℃ 로 낮춘 다음 dichlorodimethylsilane, dichloromethylsilane, silicon tetrachloride, tetrachloro germanium을 2당량씩 첨가하면 Scheme 9에서 보여지는 것과 같이 각각 다른 치환기를 가지는 물질이 합성된다.

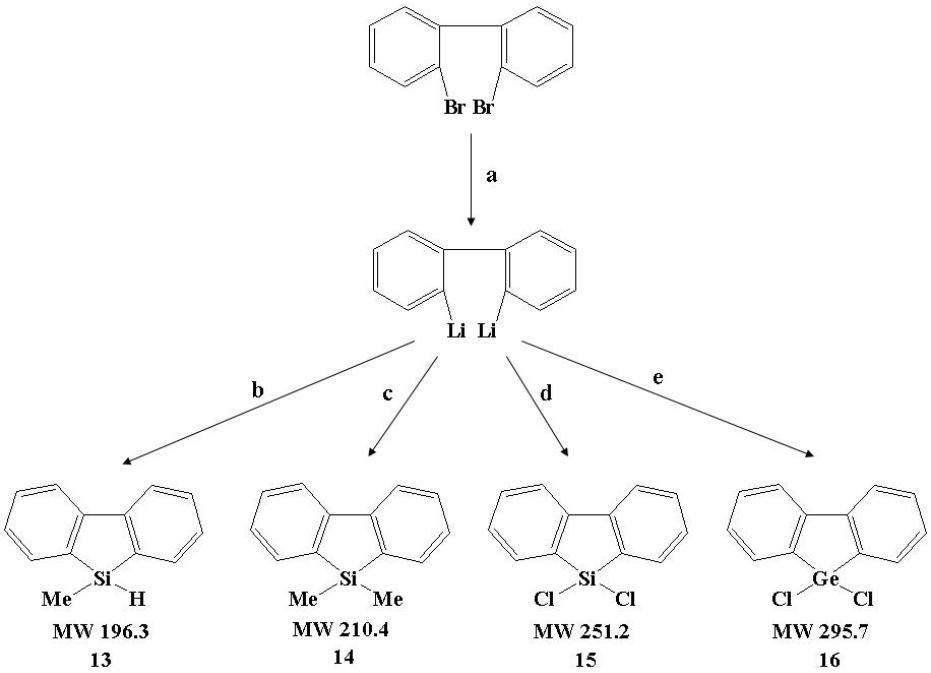
<Compound 13, 14, 15, 16>

13 : 1,1-methylhydro-1-silafluorene

14 : 1,1-dimethyl-1-silafluorene

15 : 1,1-diphenyl-1-silafluorene

16 : 1,1-diphenyl-1-germafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃

b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, -178℃

d : $SiCl_4$, Ether, -178℃

e : $GeCl_4$, Ether, -178℃

Scheme 9. Synthesis of Compound 13, 14, 15, 16.

합성된 1,1-methylhydro-1-silafluorene과 1,1-dimethyl-1-silafluorene 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼과 형광 스팩트럼을 측정하였다. Fig 13은 실험을 통하여 얻은 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡수 및 형광 스팩트럼을 나타낸 것이며, Fig 14는 1,1-dimethyl-1-silafluorene 의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

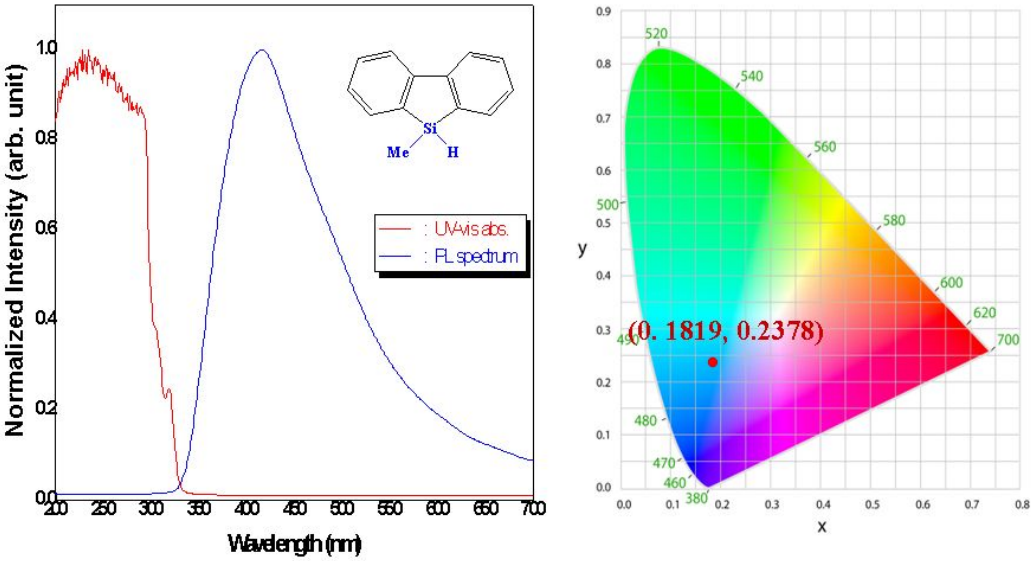


Figure 13. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 13

Fig 13(red)는 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 232nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 12(blue)에 나타 내었으며 232nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 418nm에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. Fig 14는 이와 마찬가지로 1,1-dimethyl-1-silafluorene 의 흡수 스펙럼은 230nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고 230nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 415nm에서 하나의 발광 영역대를 보여 주었다.

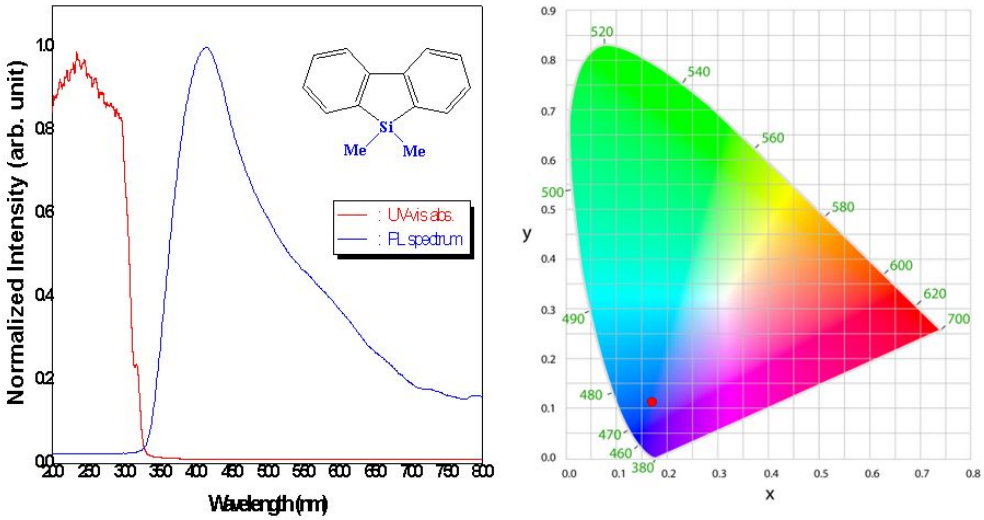


Figure 14. UV-Vis absorption and fluorescence spectra Compound 14

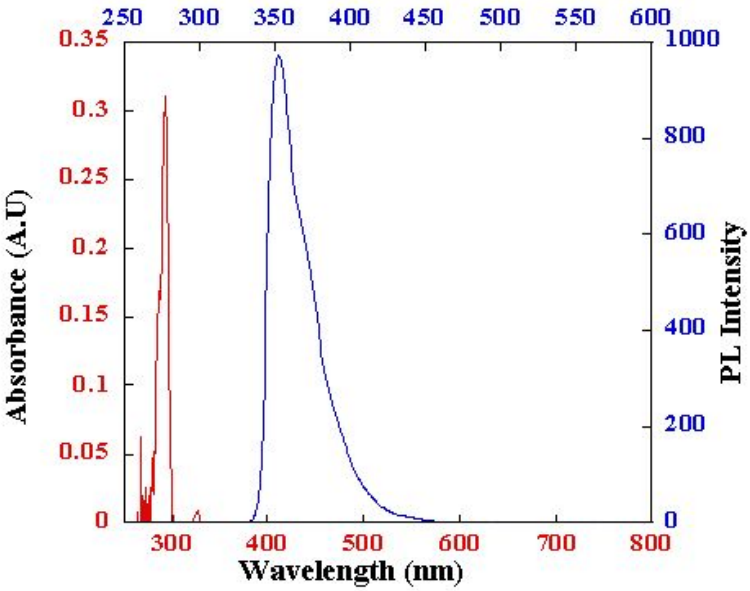


Figure 15. UV-Vis absorption and fluorescence spectra Compound 15

Fig 15(red)는 1,1-dichloro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 292nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 14(blue)에 나타 내었으며 292nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 352nm에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. Fig 16은 이와 마찬가지로 1,1-dichloro-1-germafluorene 의 흡수 스펙럼은 285nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고 230nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 349nm에서 하나의 발광 영역대를 보여 주었다.

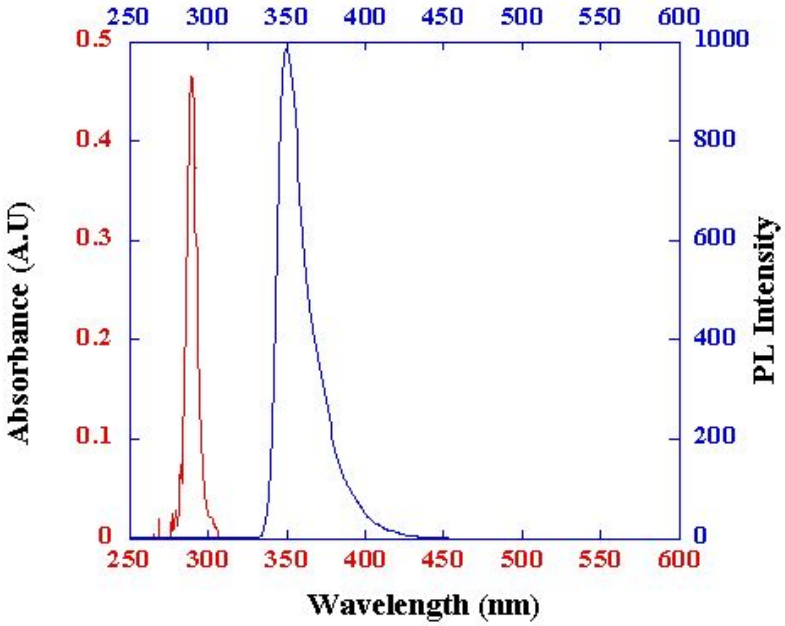


Figure 16. UV-Vis absorption and fluorescence spectra Compound 16

Figure 17은 1,1-dichloro-1-Silafluorene의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 봐와 같이 실리콘(Si)를 중심으로 하는 5각고리에 두 개의 Phenyl 그룹이 대칭적으로 결합되어 있는것을 알 수 있다. silafluorene을 합성하기 위해서는 먼저 Scheme 9와 같이 2,2-dibromobiphenyl에 n-BuLi 2당량을 넣어 lithium으로 치환시킨 다음 silicon tetrachloride 를 과량 첨가하여 합성한다. compound 15는 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 산화되기 때문에 진공상태나 알곤 가스로 치환된 상태로 보관 사용하여야 한다.

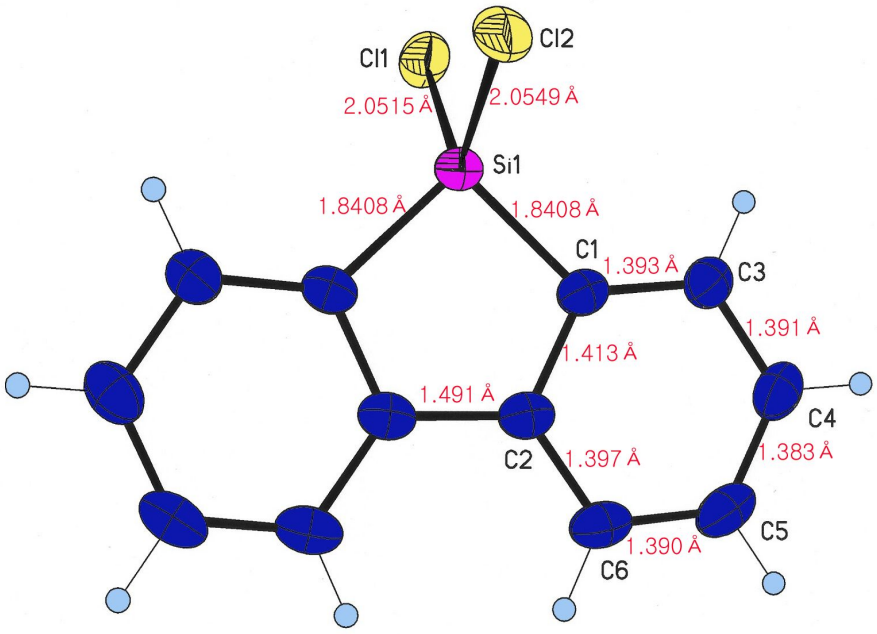


Figure 17. X-ray crystal structure of Compound 15

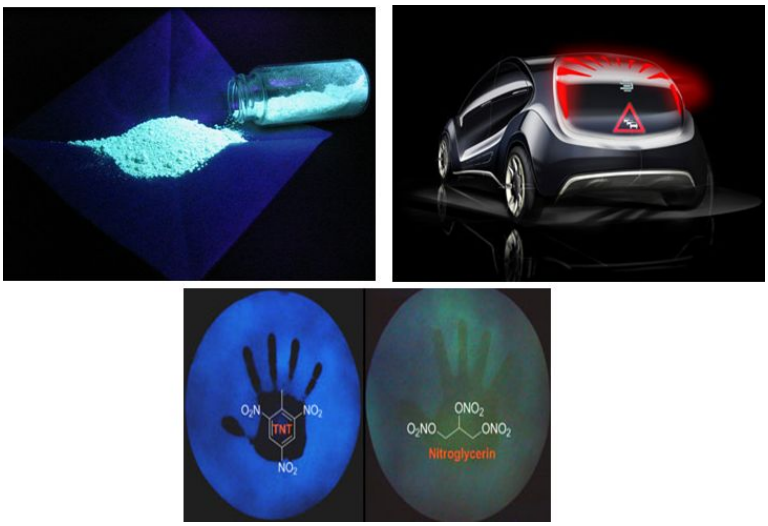
Fig 16과 Table 9는 화합물을 구성하는 원소들간의 결합길이 (Bond lengths, Å)와 결합각 (angles, °)을 나타낸다.

C(1)#-Si(1)-C(1)	94.64(10)
C(1)#-Si(1)-Cl(1)	115.13(6)
C(1)-Si(1)-Cl(1)	115.13(6)
C(1)#-Si(1)-Cl(2)	112.73(5)
C(1)-Si(1)-Cl(2)	112.73(5)
Cl(1)-Si(1)-Cl(2)	106.47(4)
C(3)-C(1)-Si(1)	132.49(13)
C(2)-C(1)-Si(1)	107.20(12)

Table 9. Bond angles [°] for Compound 14

4. Conclusion

본 실험에서는 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 합성하였다. 새로운 compound는 1H-NMR, 13C-NMR, FT-IR, X-ray single crystallography로 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였다. Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene은 높은 광발광성양자효율을 가지고 있어 디스플레이 산업의 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될수 있을것으로 생각되어 연구중에 있다. 또한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 Polymer 개발 시 더욱 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.



Application of O-LED and Chemo Sensor

5. References

[1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown,Marks, R. N.;K. Mackay, R. H. Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. *Nature.* **347**, 539, (1990).

[2] D. D. C. Bradley, Chem. Brit. **27**, 719-723. (1991).

[3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, *Nature.* **335**, 137-141. (1988).

[4] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature.* **372**, 344-346. (1994).

[5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley and D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature.* **97**, 121-128. (1999).

[6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature.* **356**, 47-49. (1992).

[7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R.H. Friend, A. B. Holmes, *Nature.* **365**, 628-630. (1993).

[8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia,R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature.* **376**, 498-500. (1995).

[9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **12**1, 2935-2936. (1999).

[10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, Jpn. *J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918. (1999).

[11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974-11975. (1996).

[12] Y. Yamaguchi, Synthetic *Met.* **82**, 149-153. (1996).

[13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692. (2000).

[14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc*. **120**, 4552-4553, (1998).

[15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, *Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1004. (1996).

[16] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974, (1996).

[17] K. Tamao. Organiosilicon Chemistry IV. From *Molecules to Materials.* 245-251. (2000).

6. Spectrum

6.1. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 1

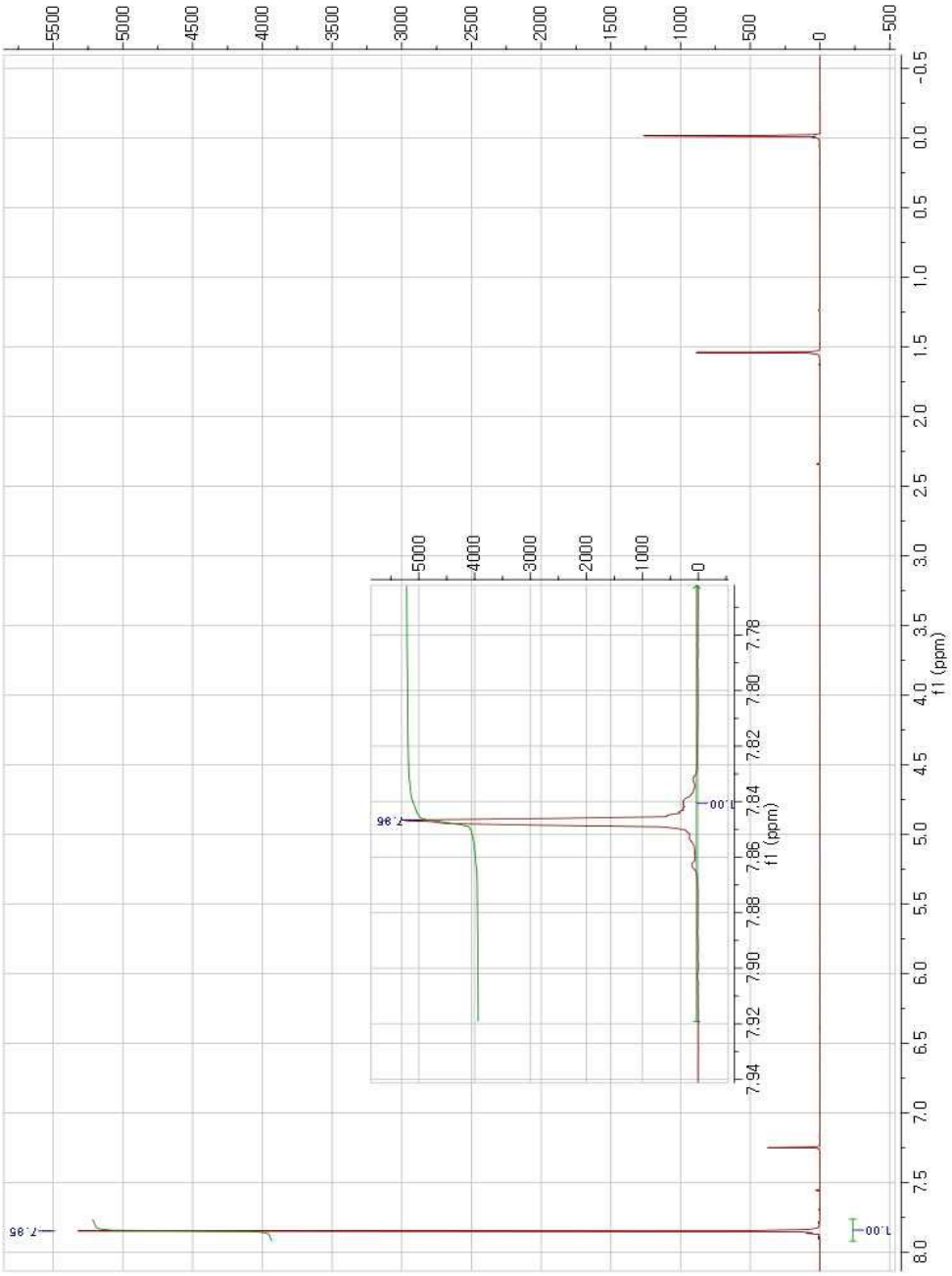


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 1

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 2

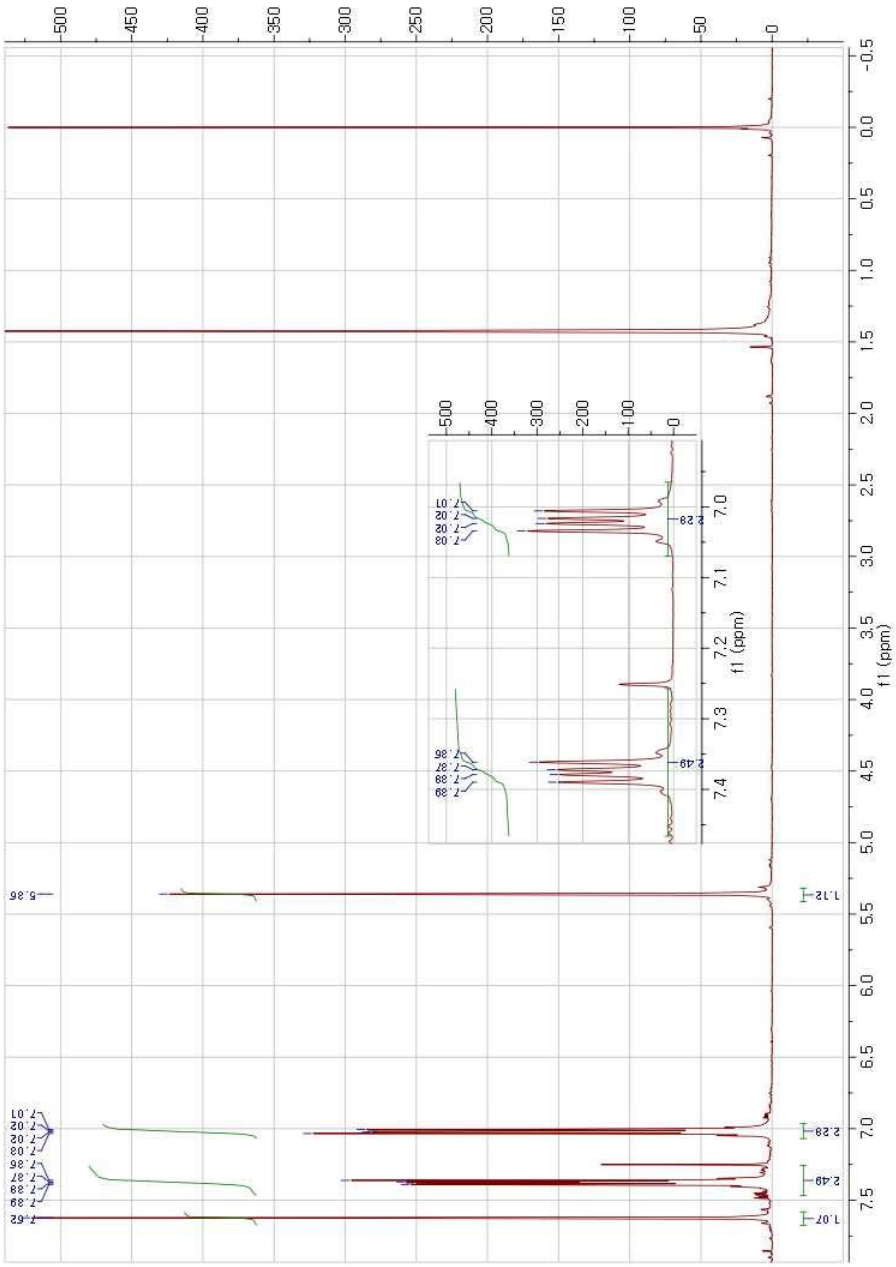


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 2

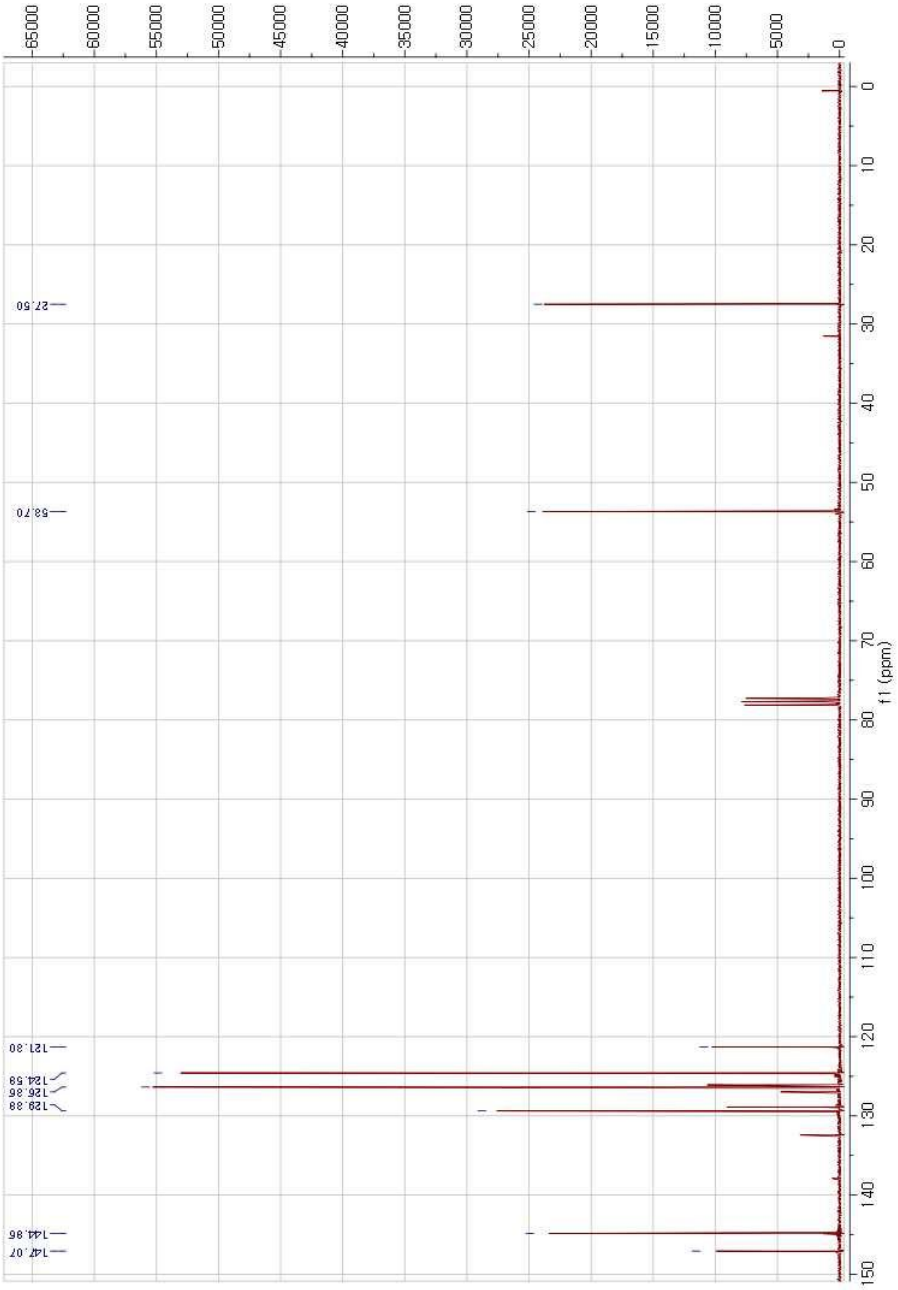


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 3

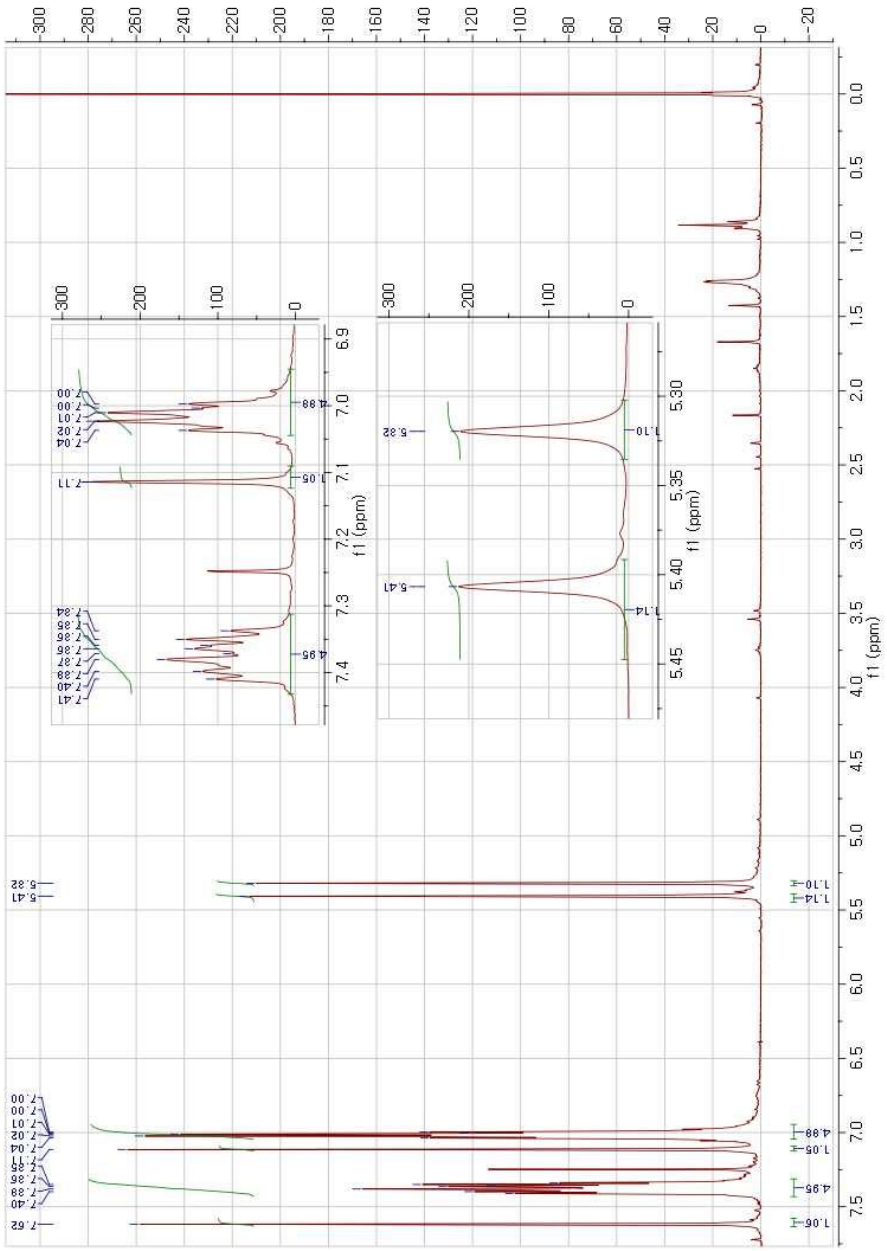


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 3

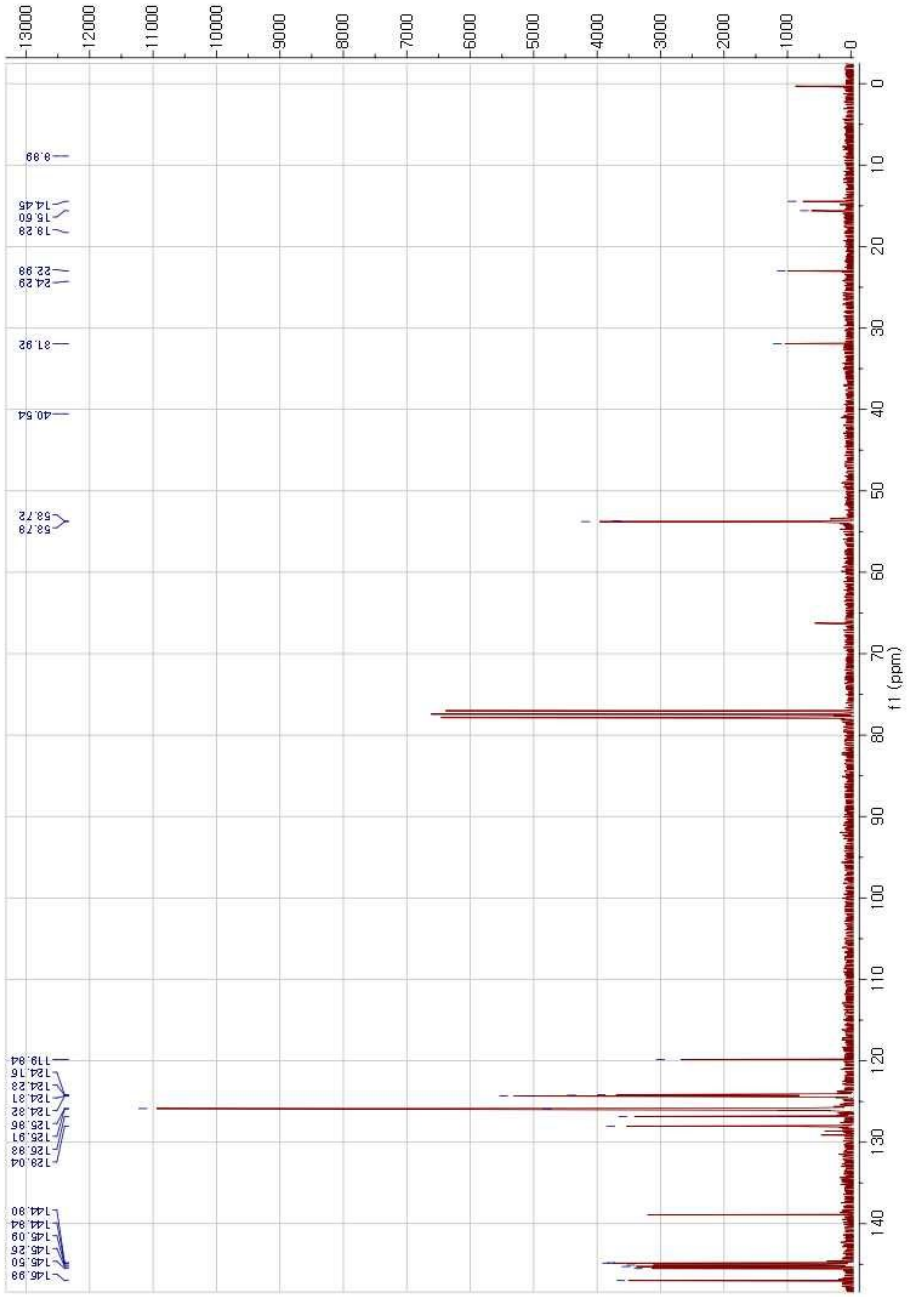


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 4

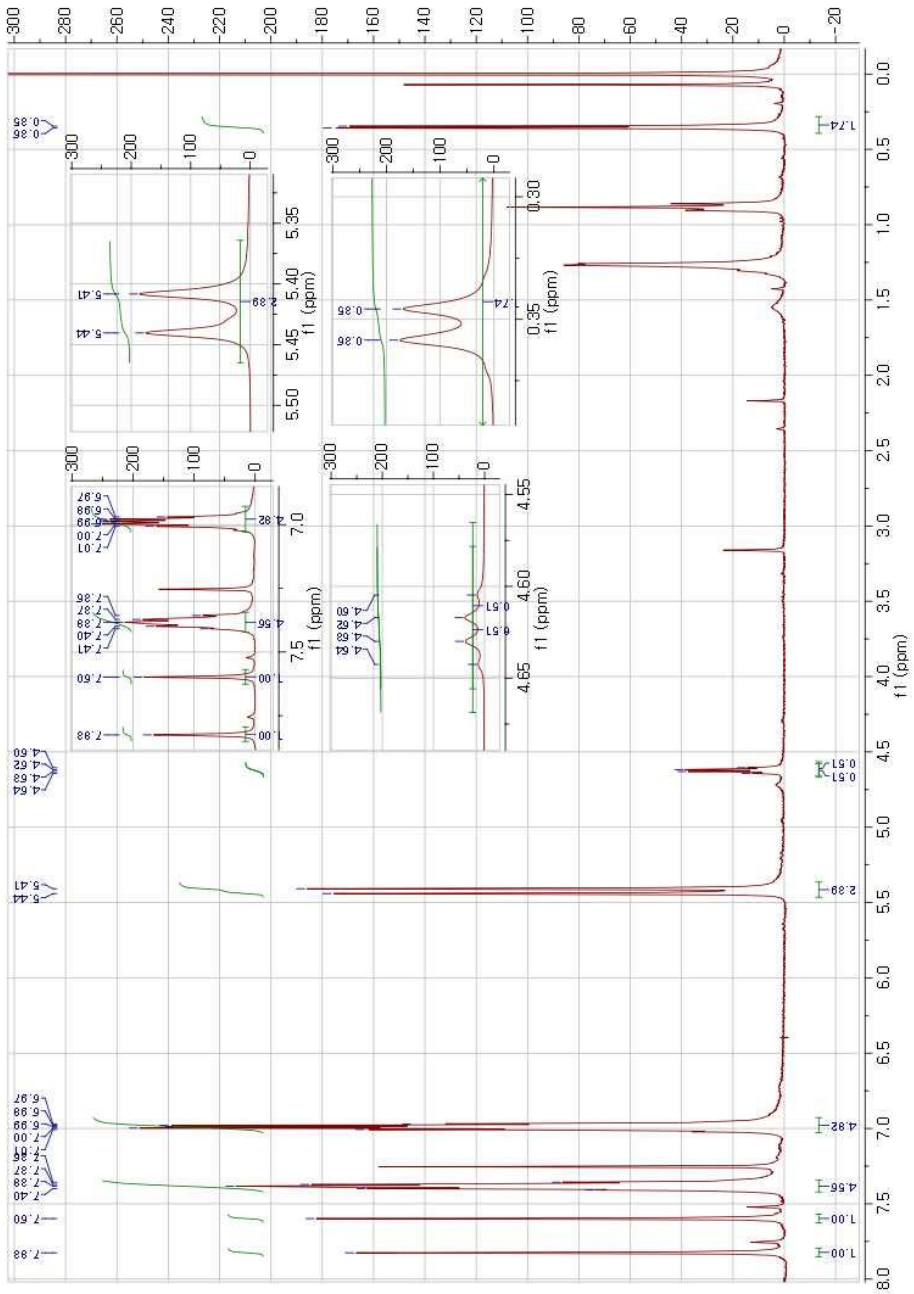


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 4

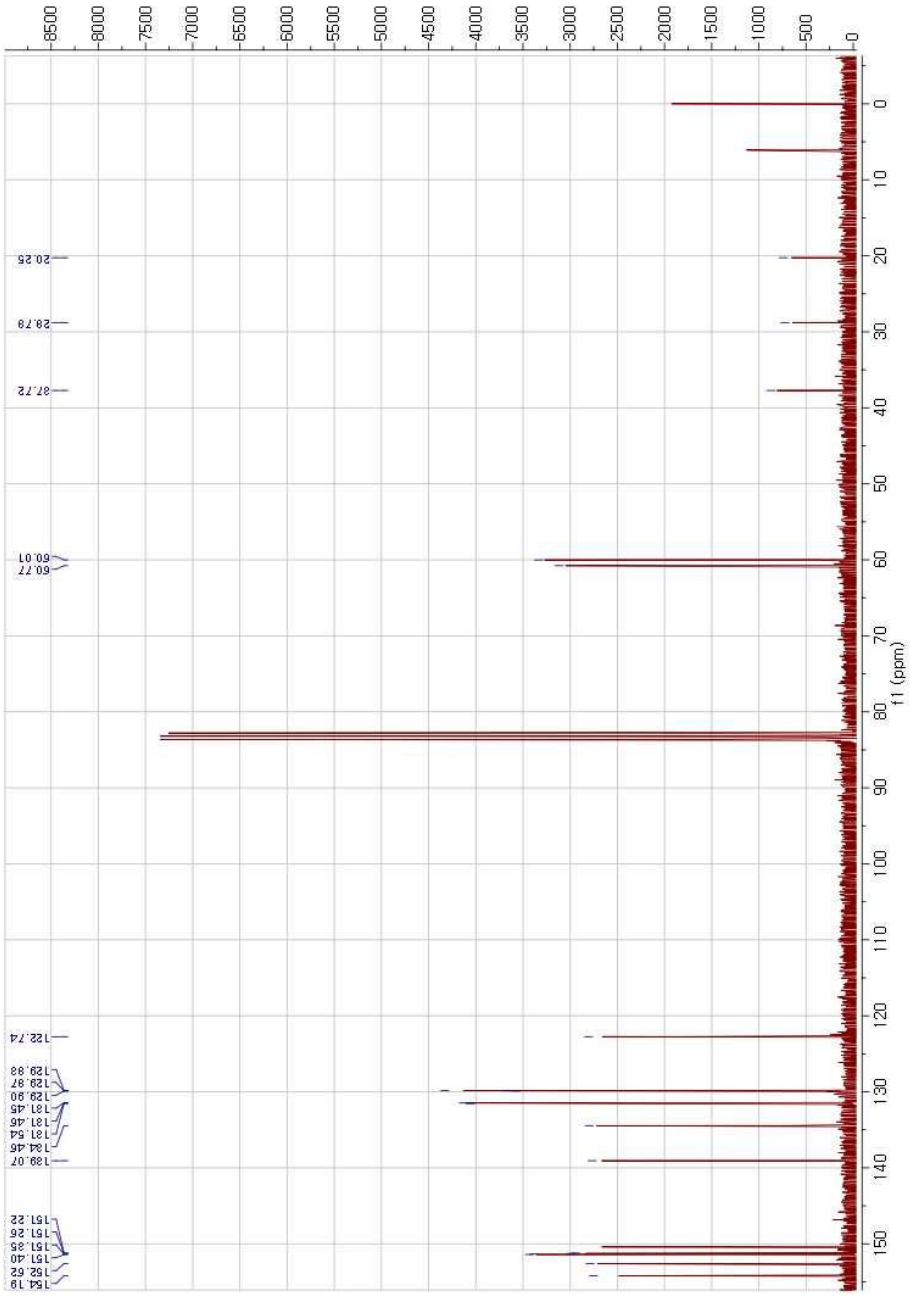


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 5

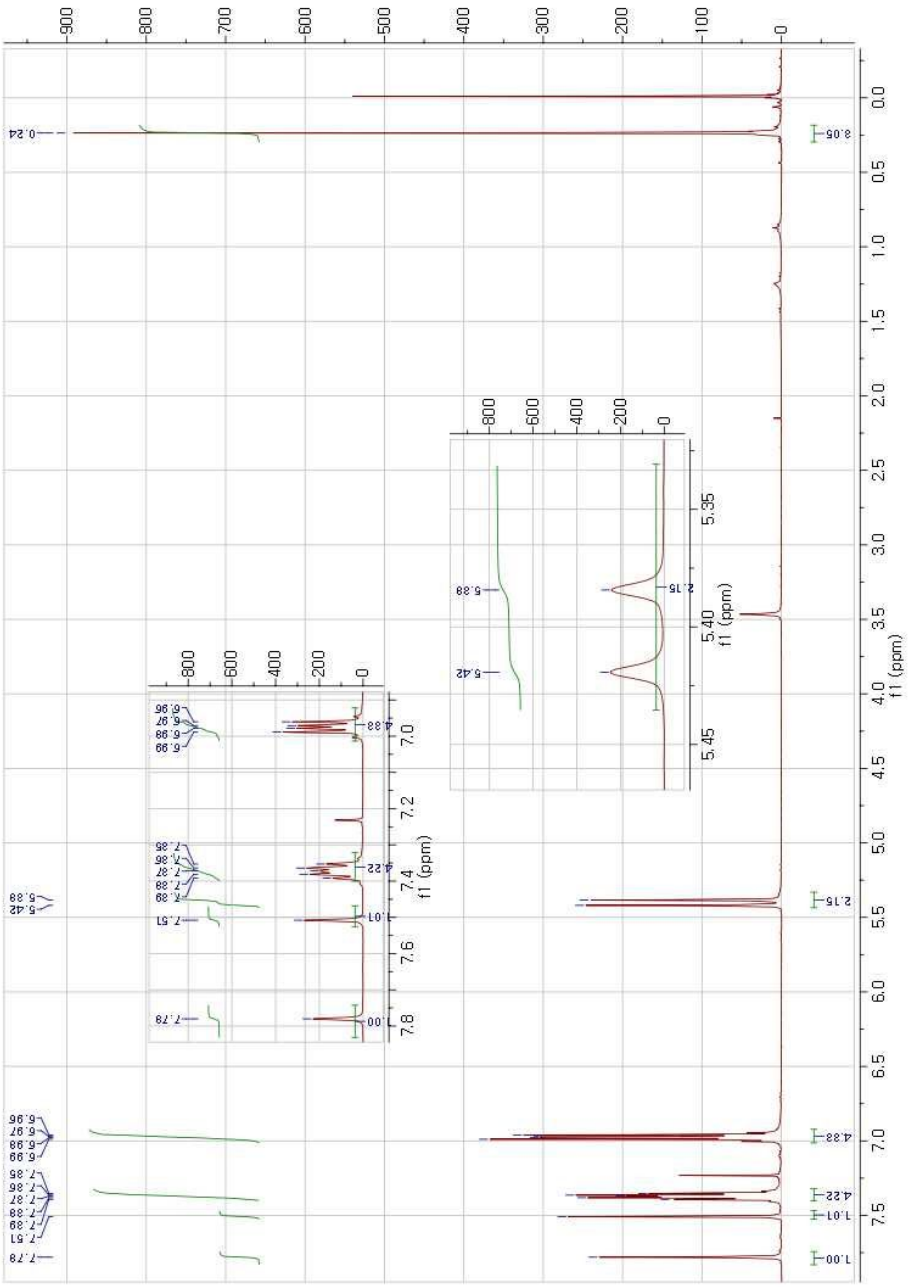


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 5

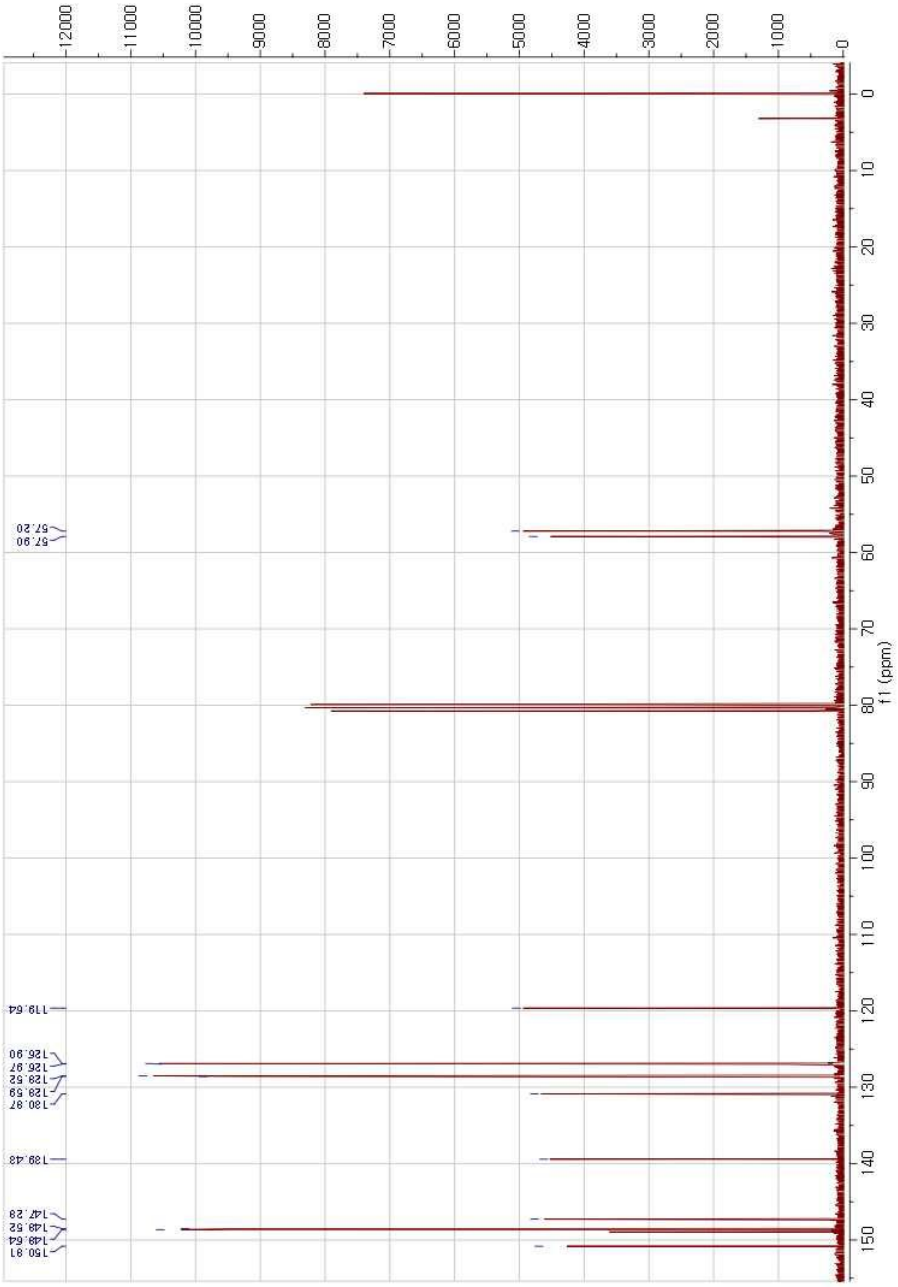


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 6

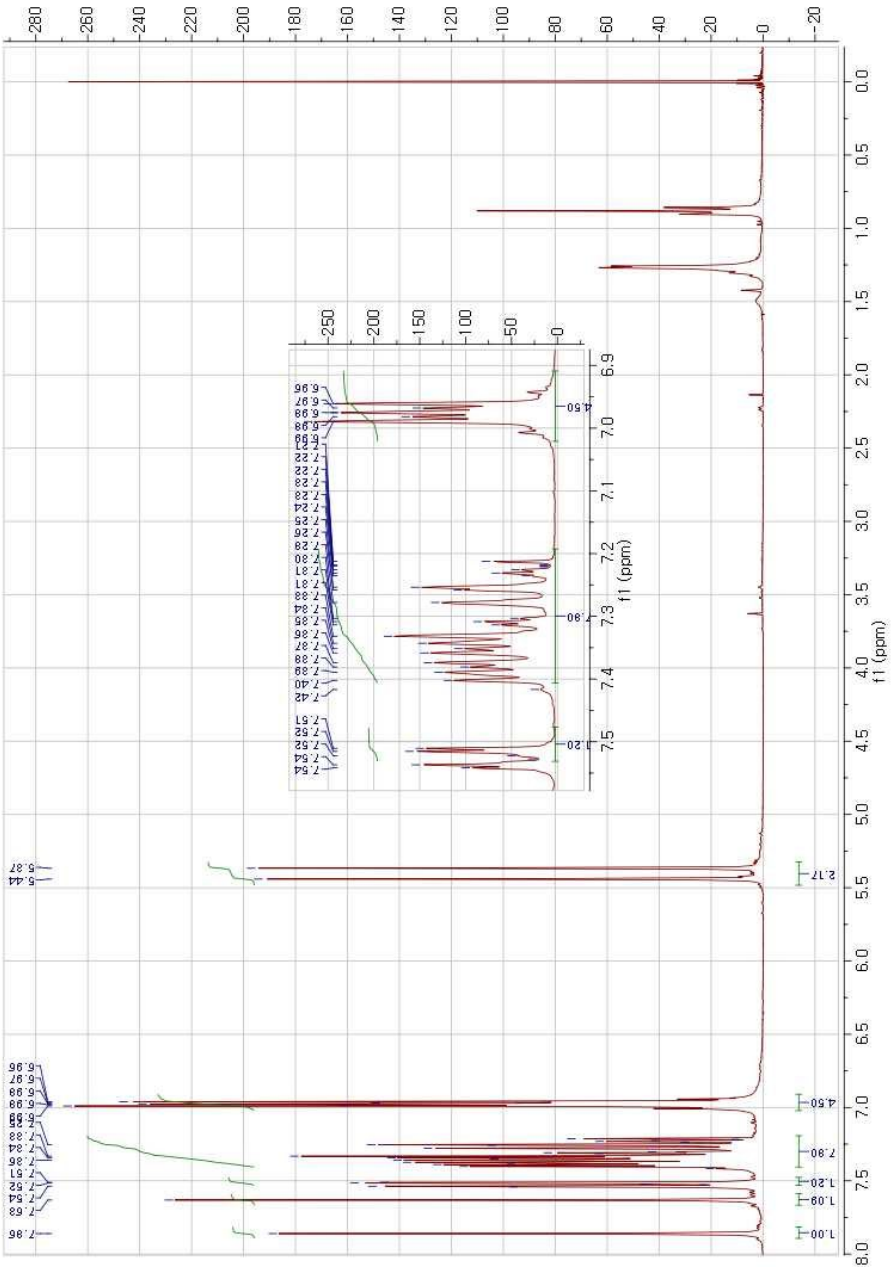


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 6

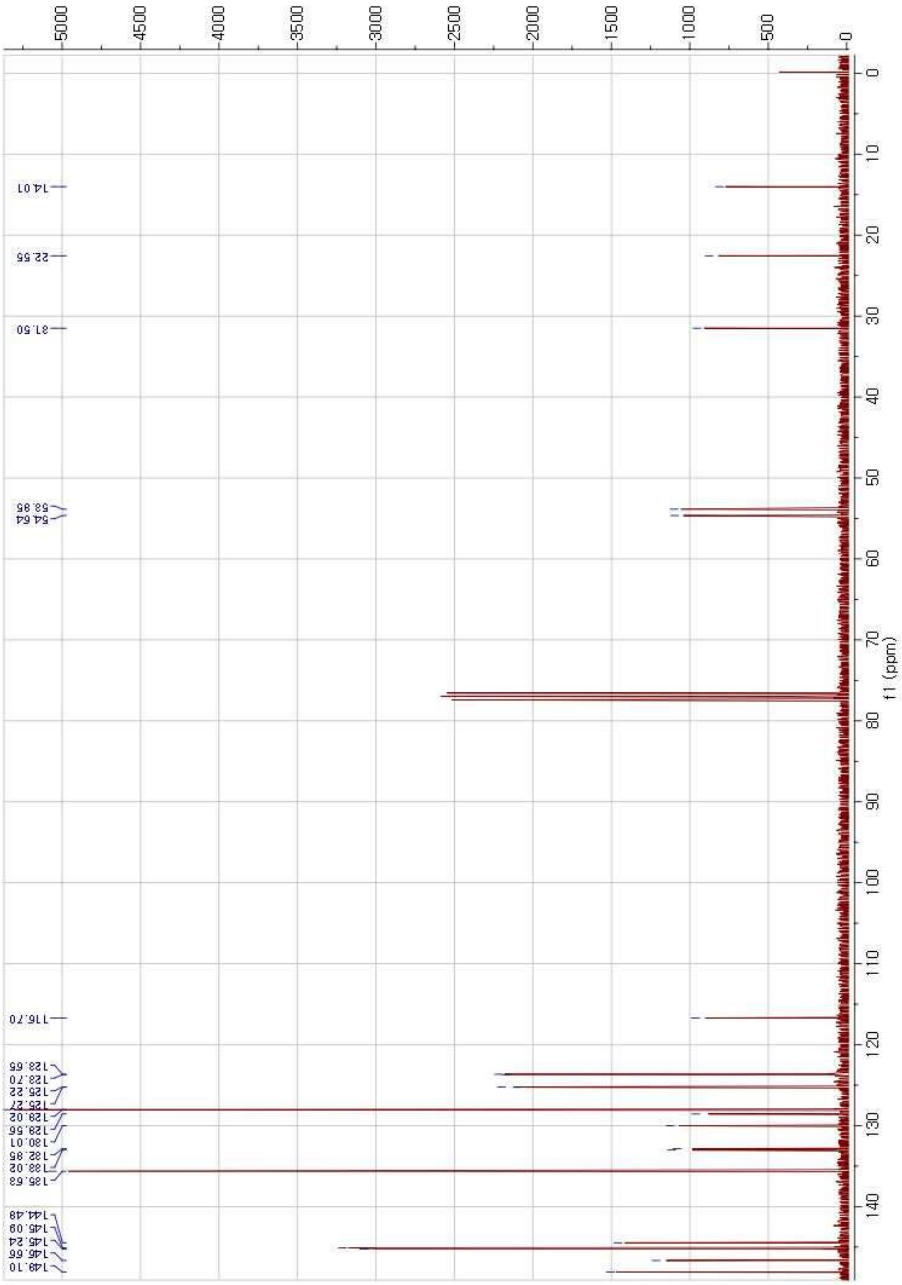


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 7

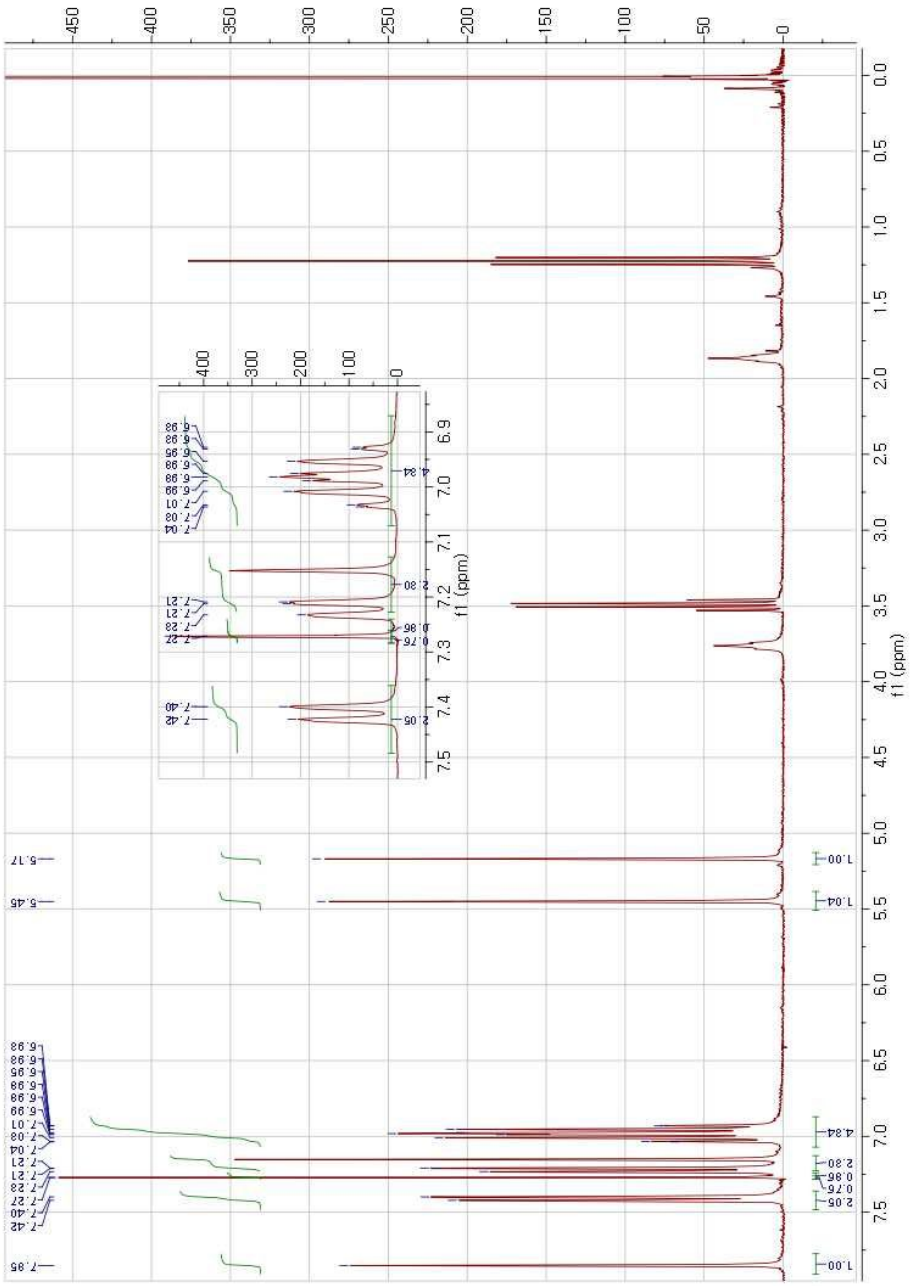


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 7

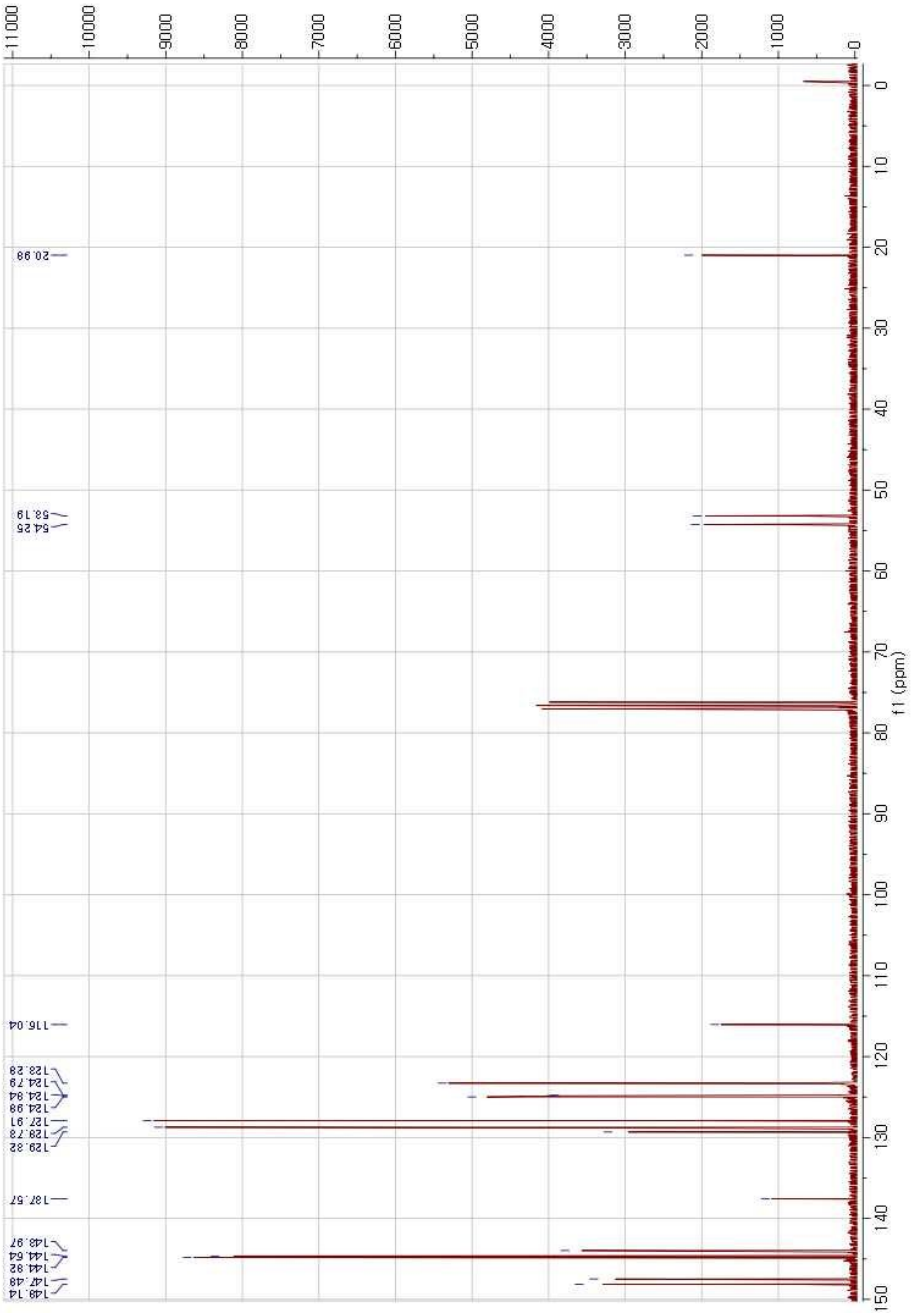


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 8

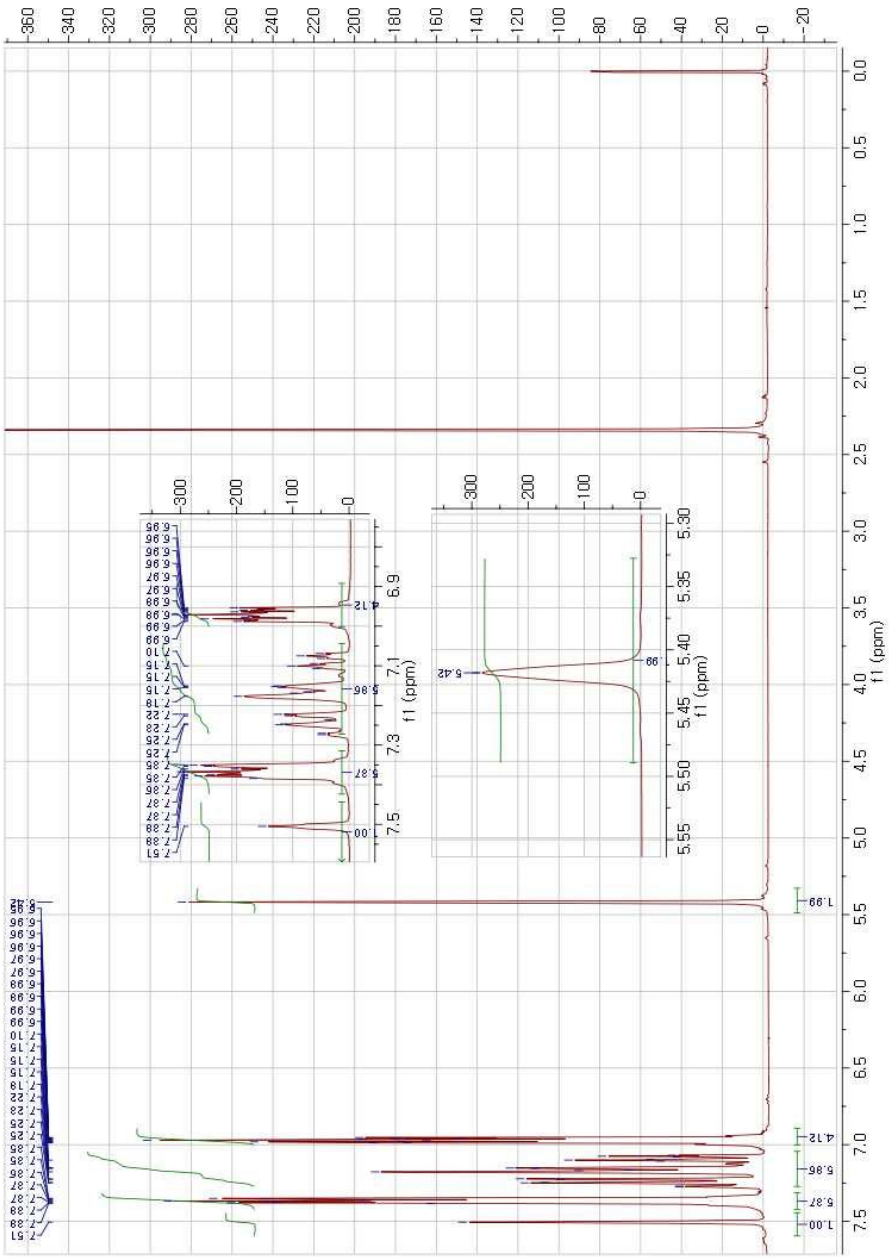


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 8

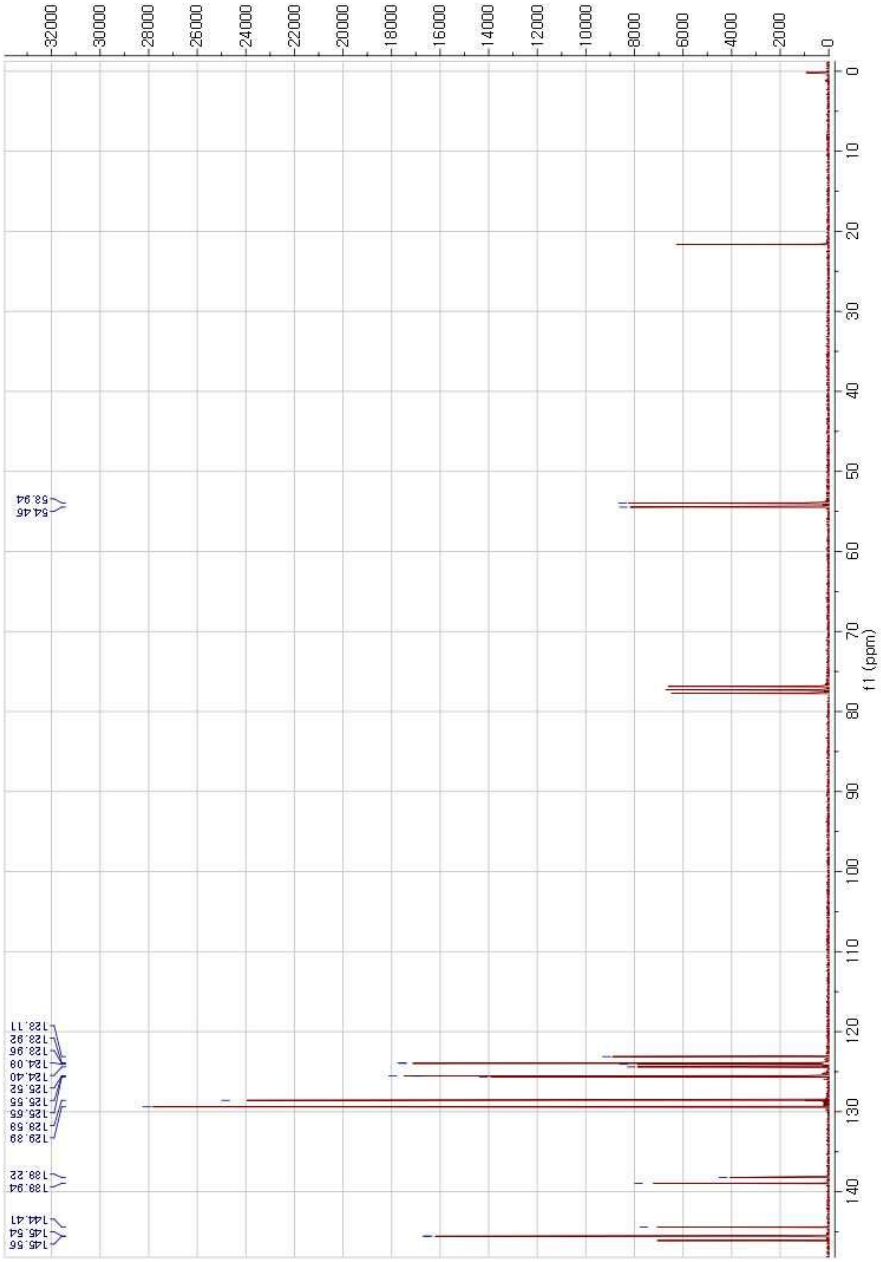


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 9

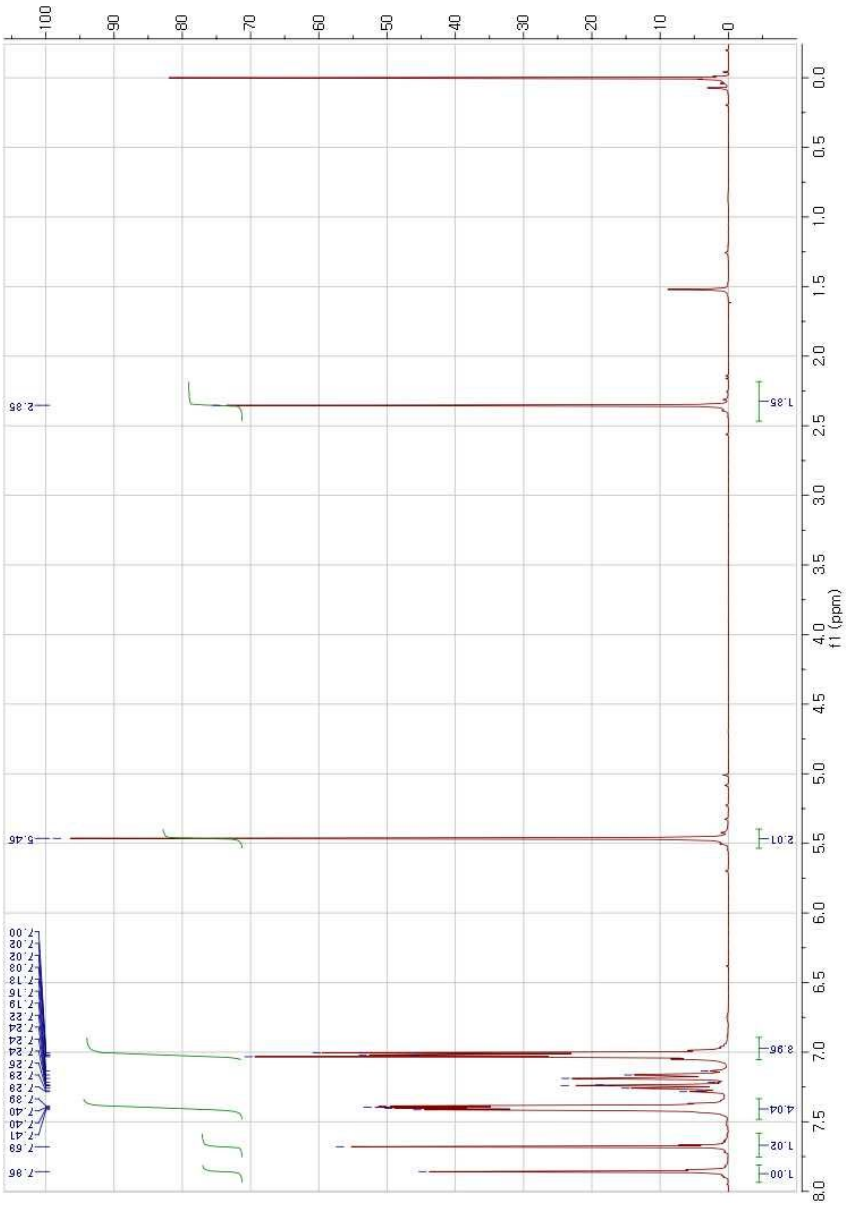


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 9

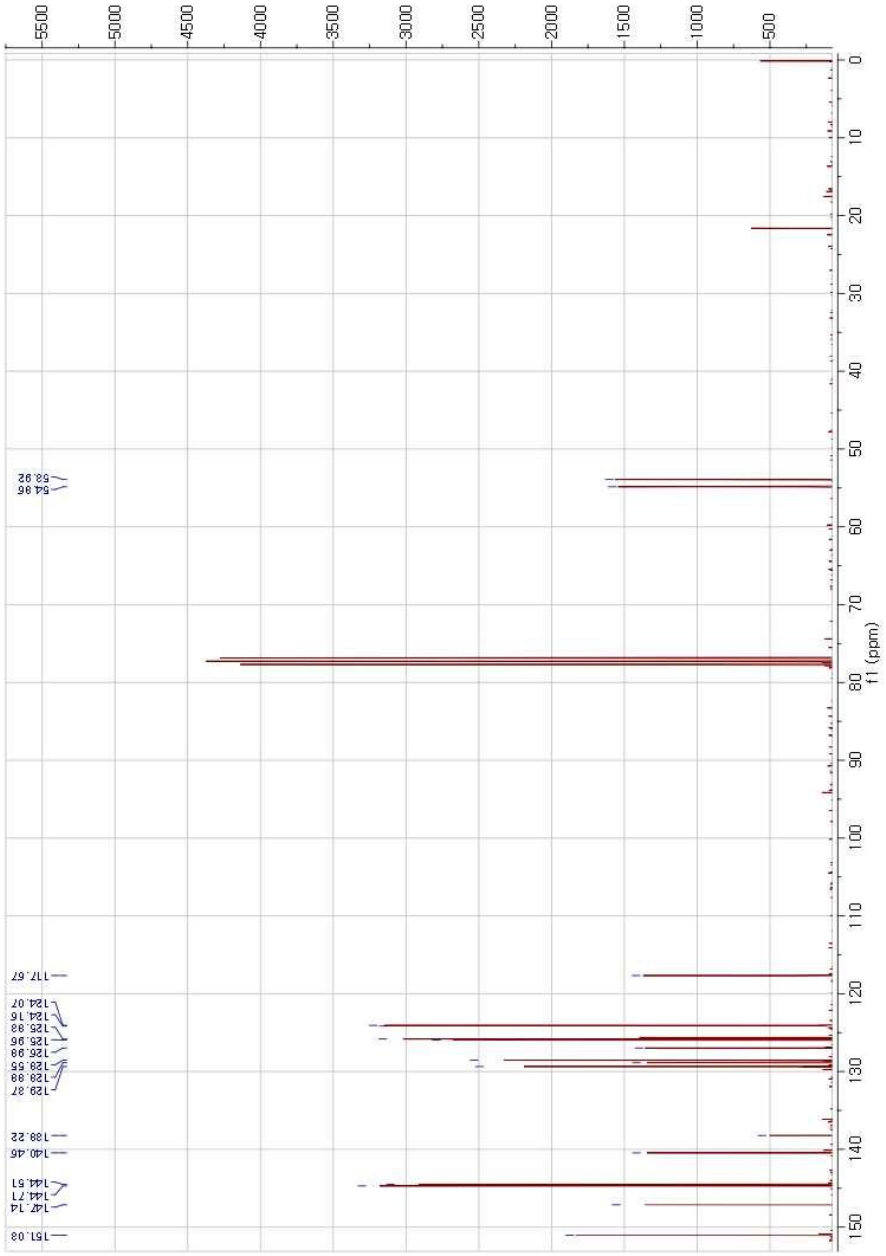


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 10

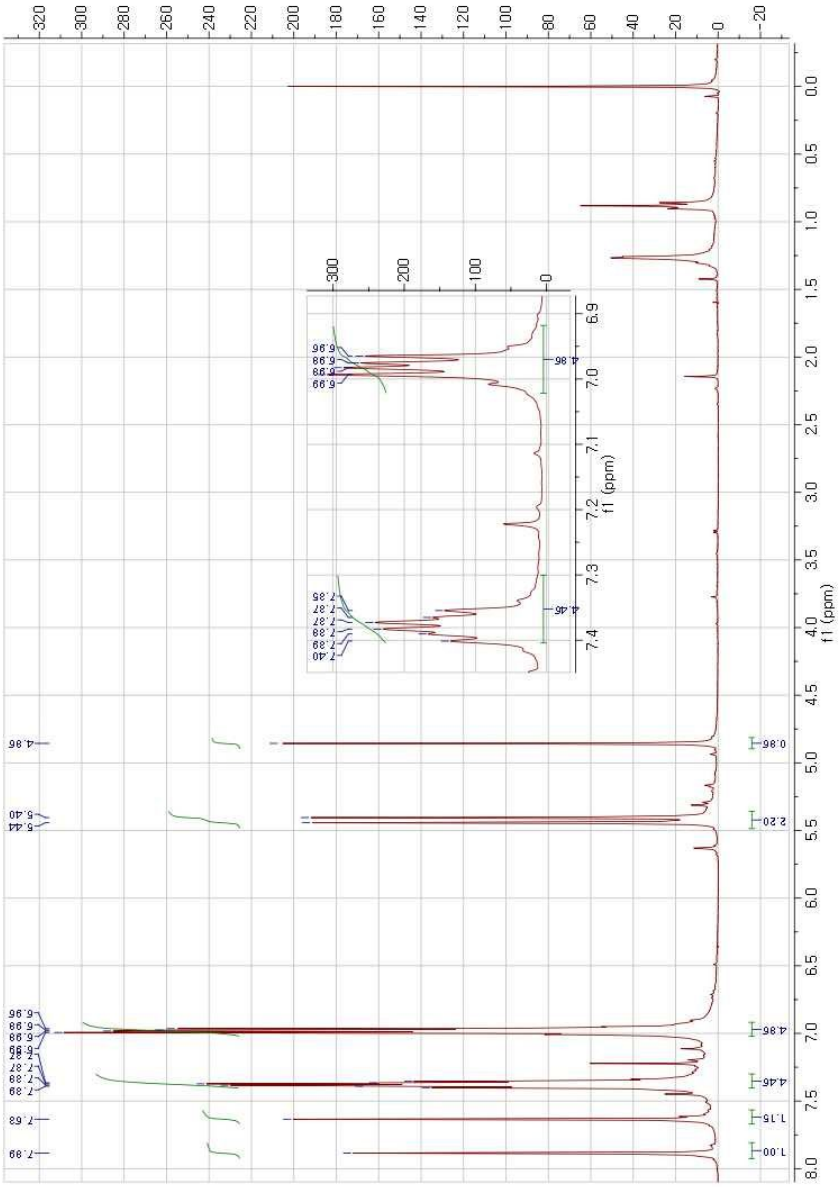


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 10

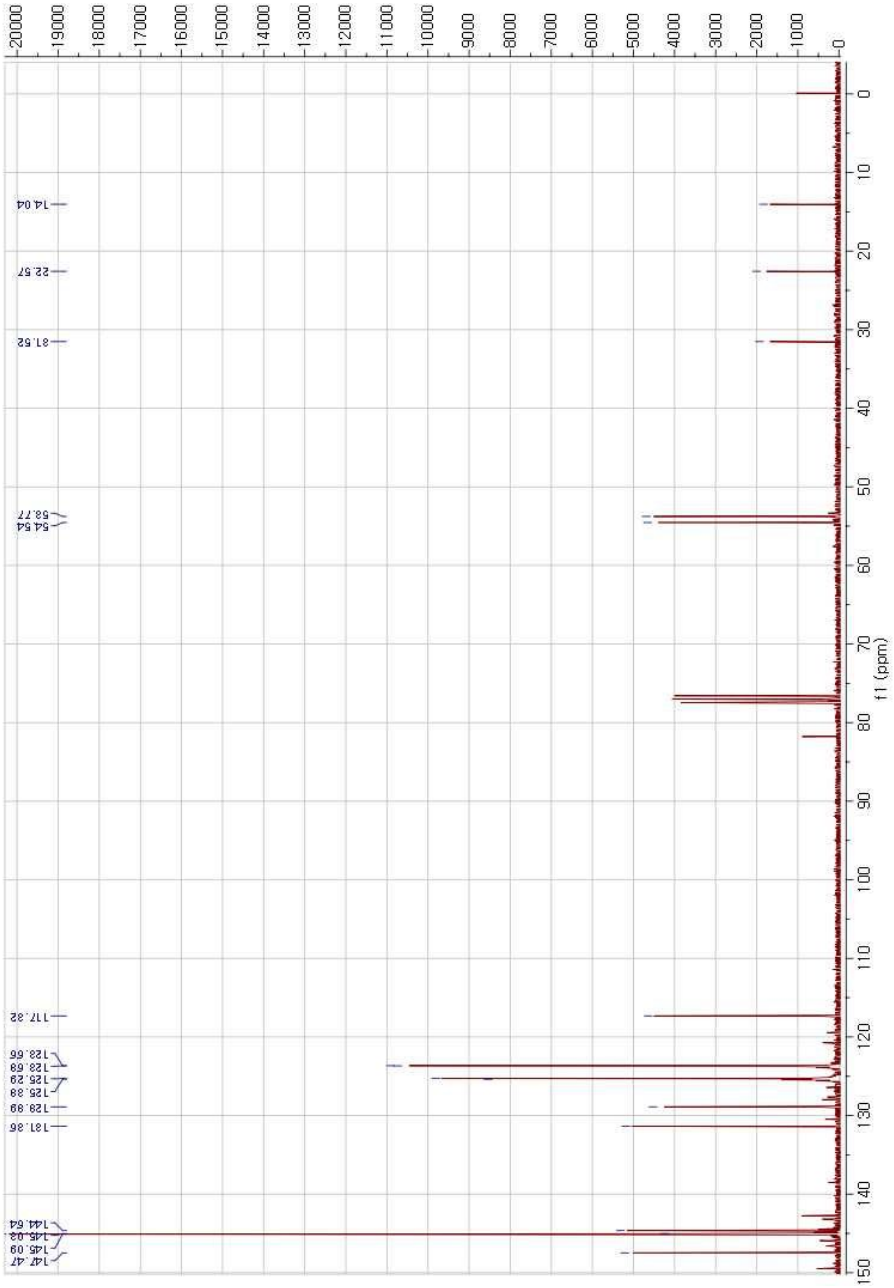


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 11

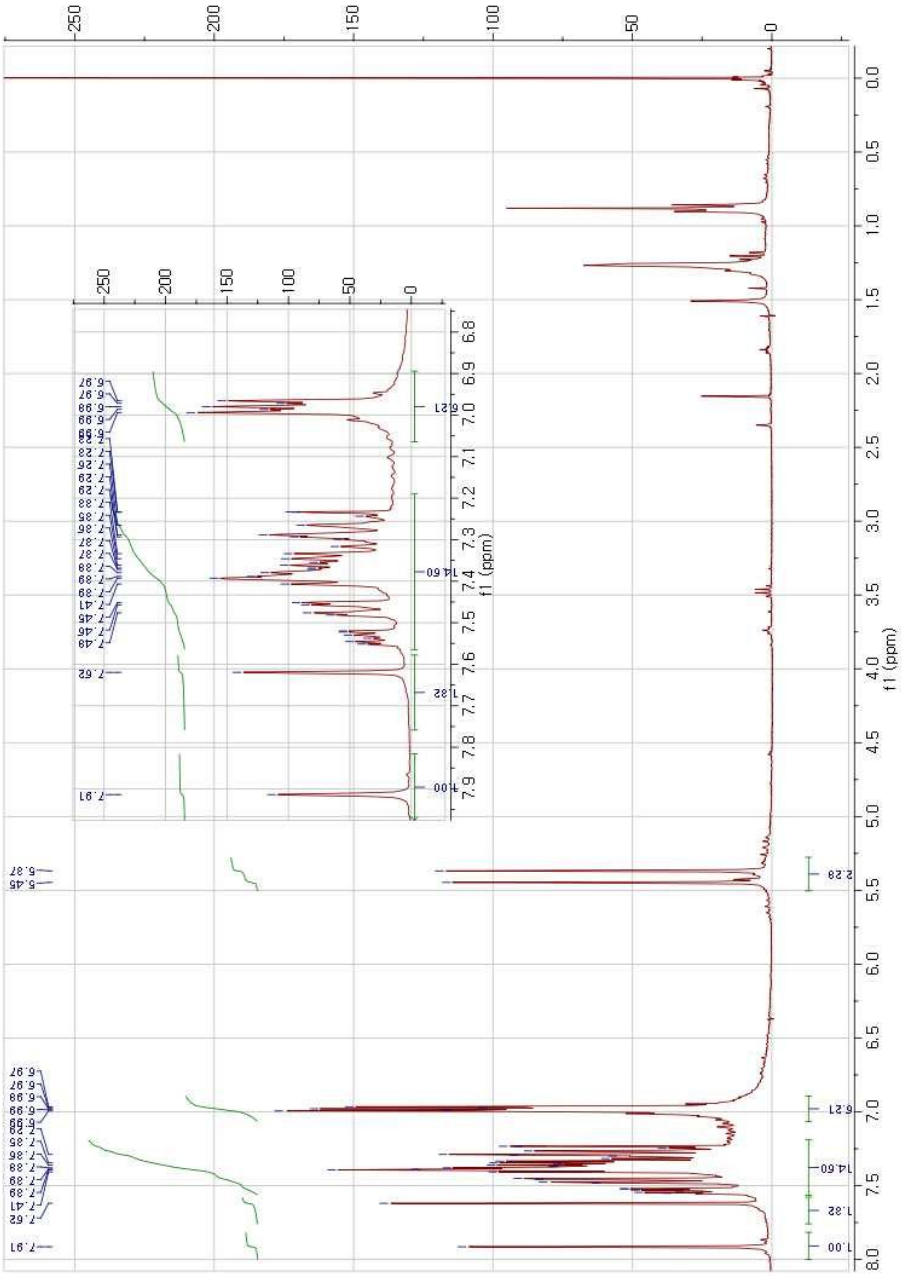


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 11

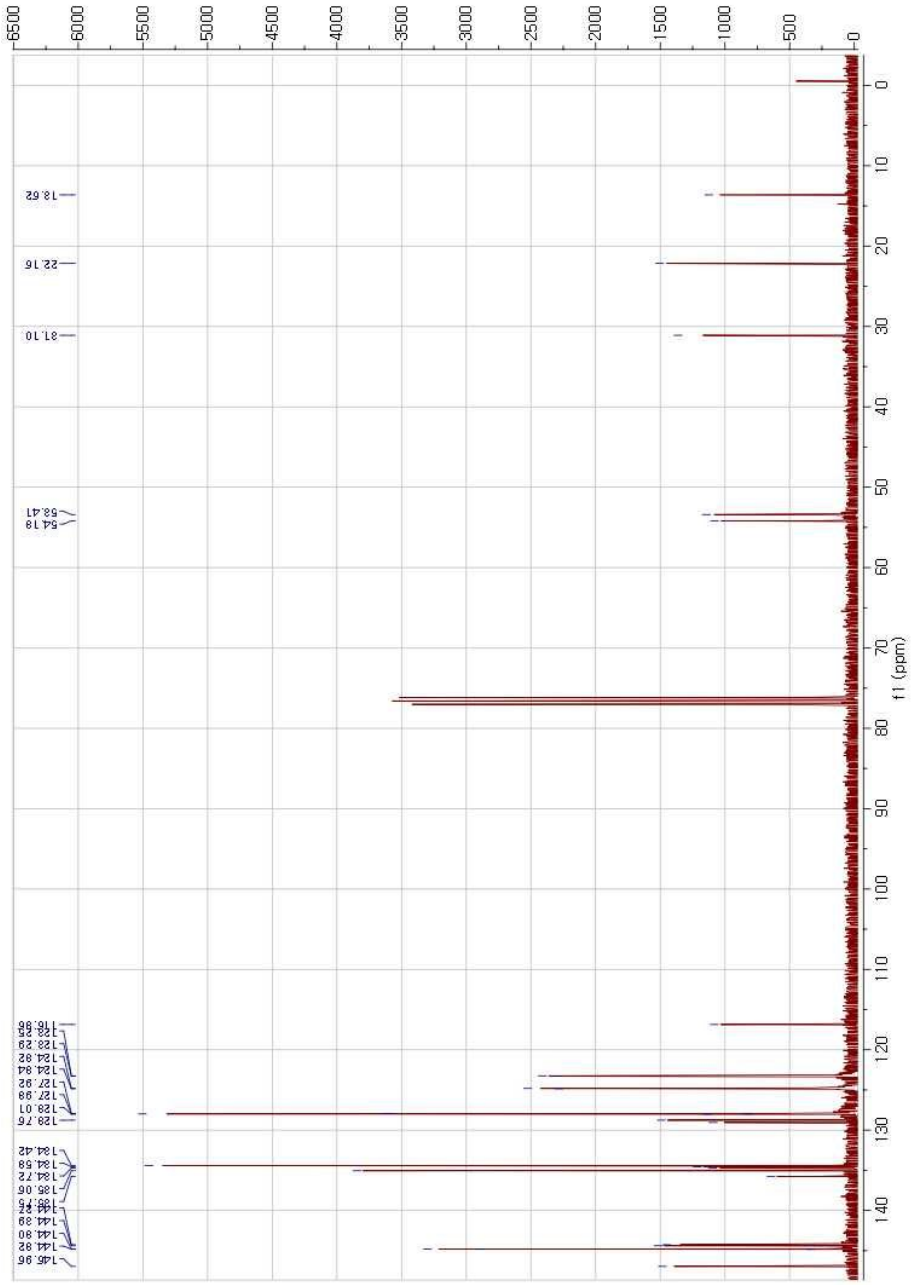


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 12

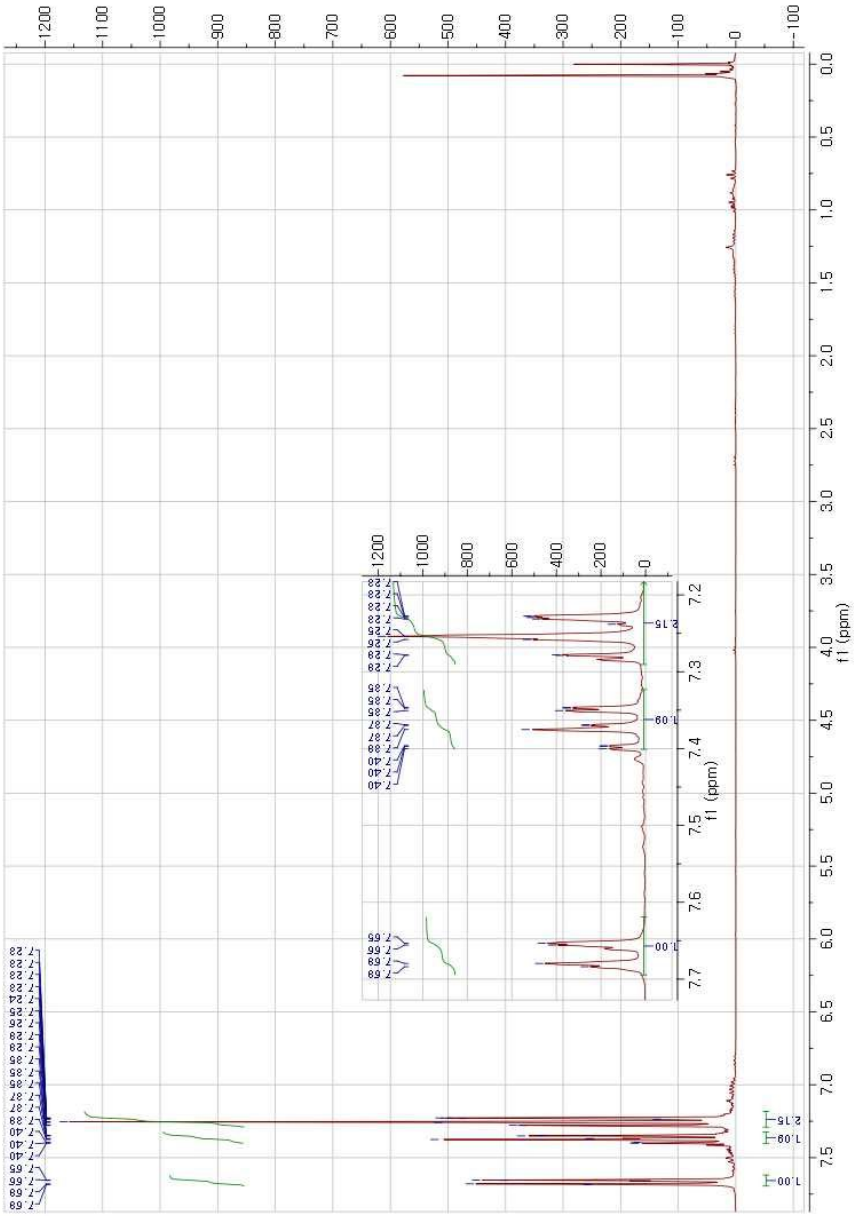


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 12

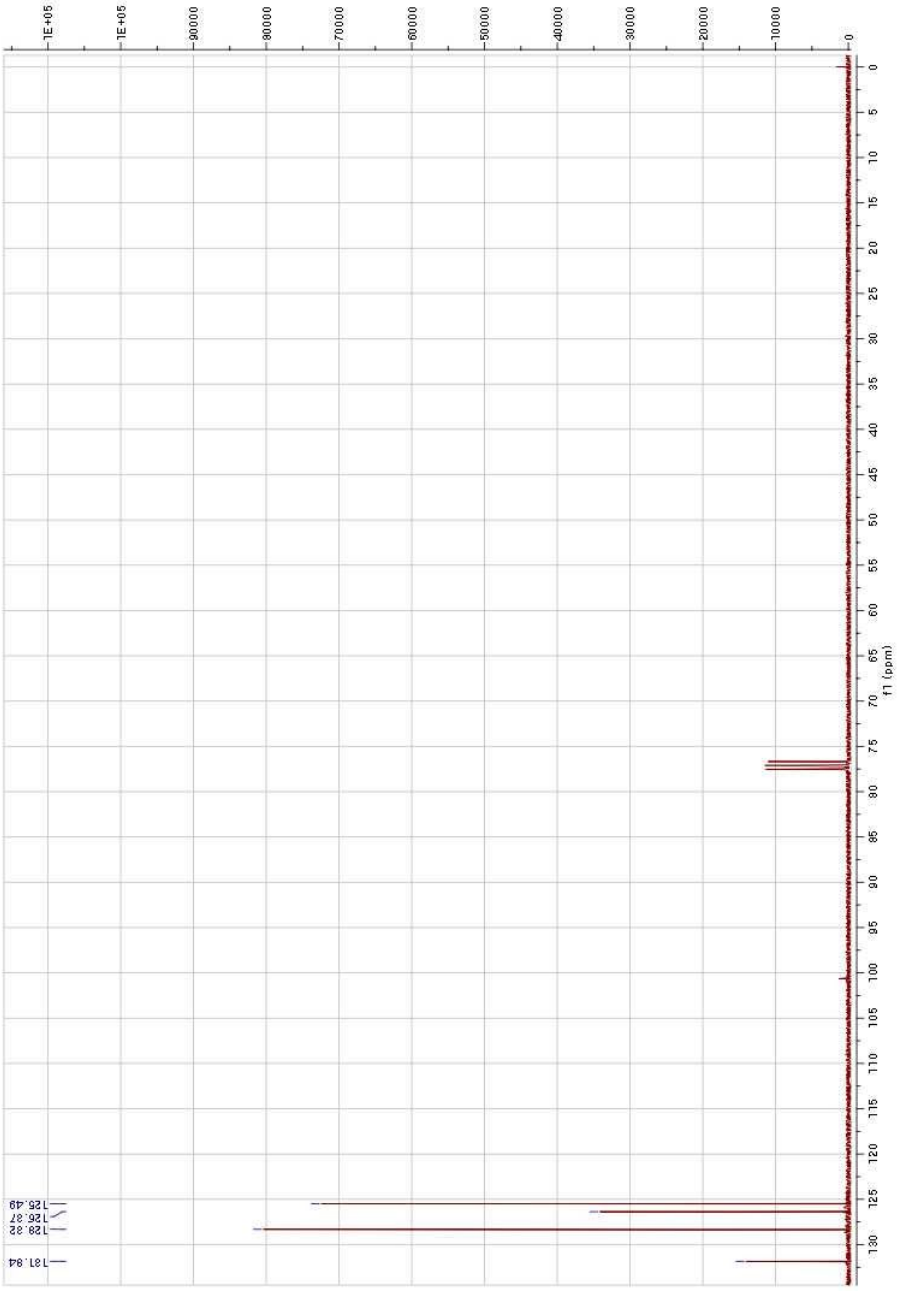


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 13

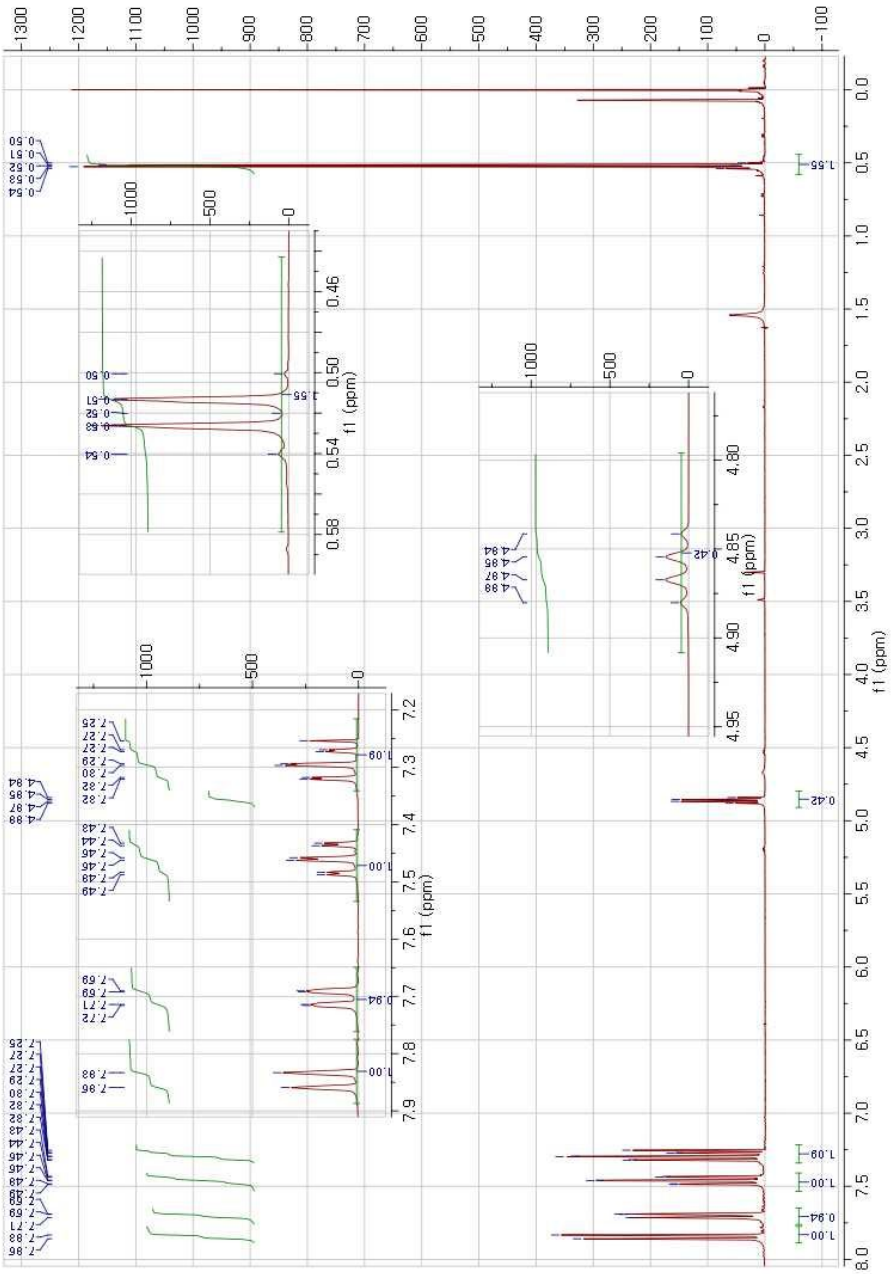


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 13

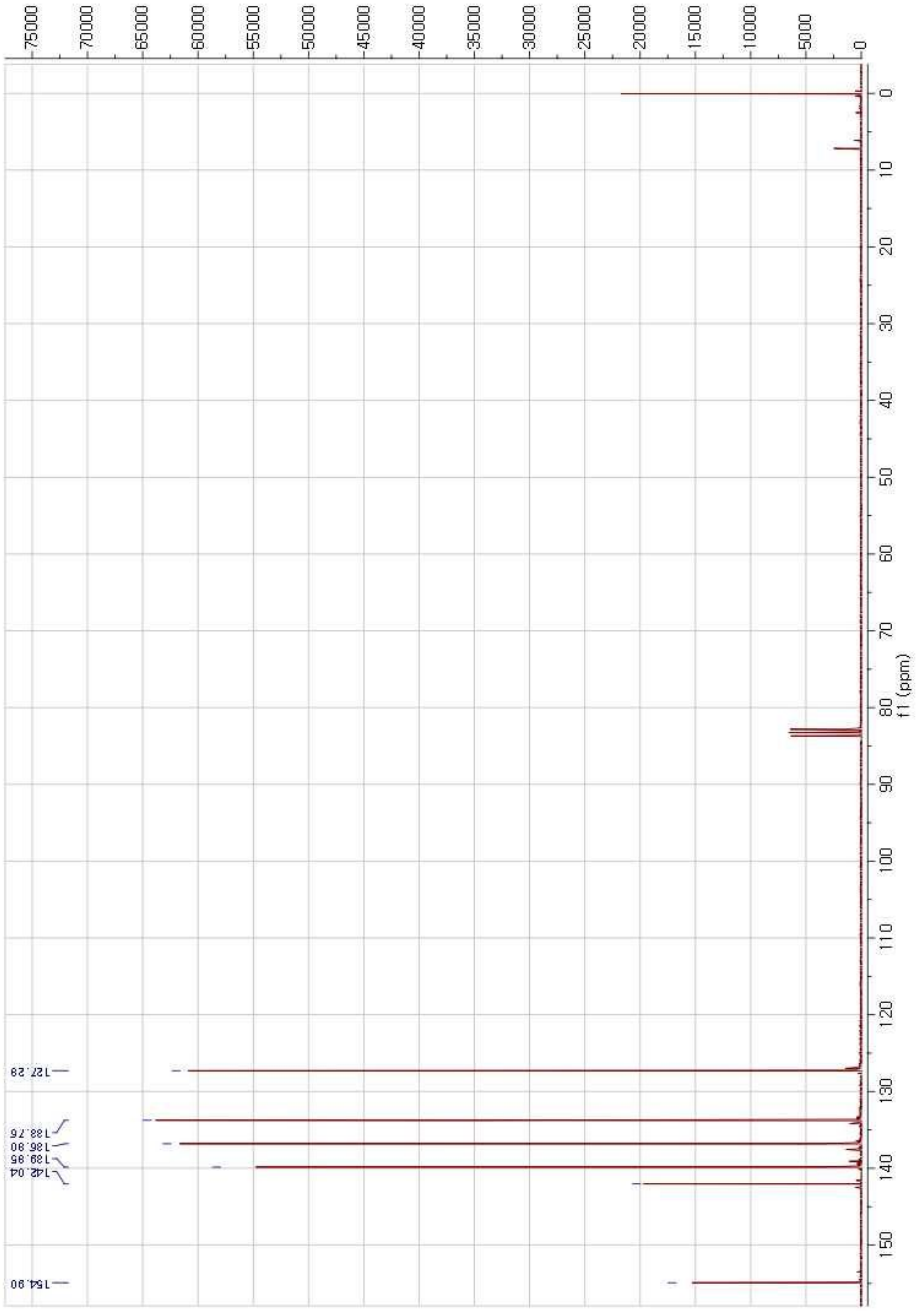


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 14

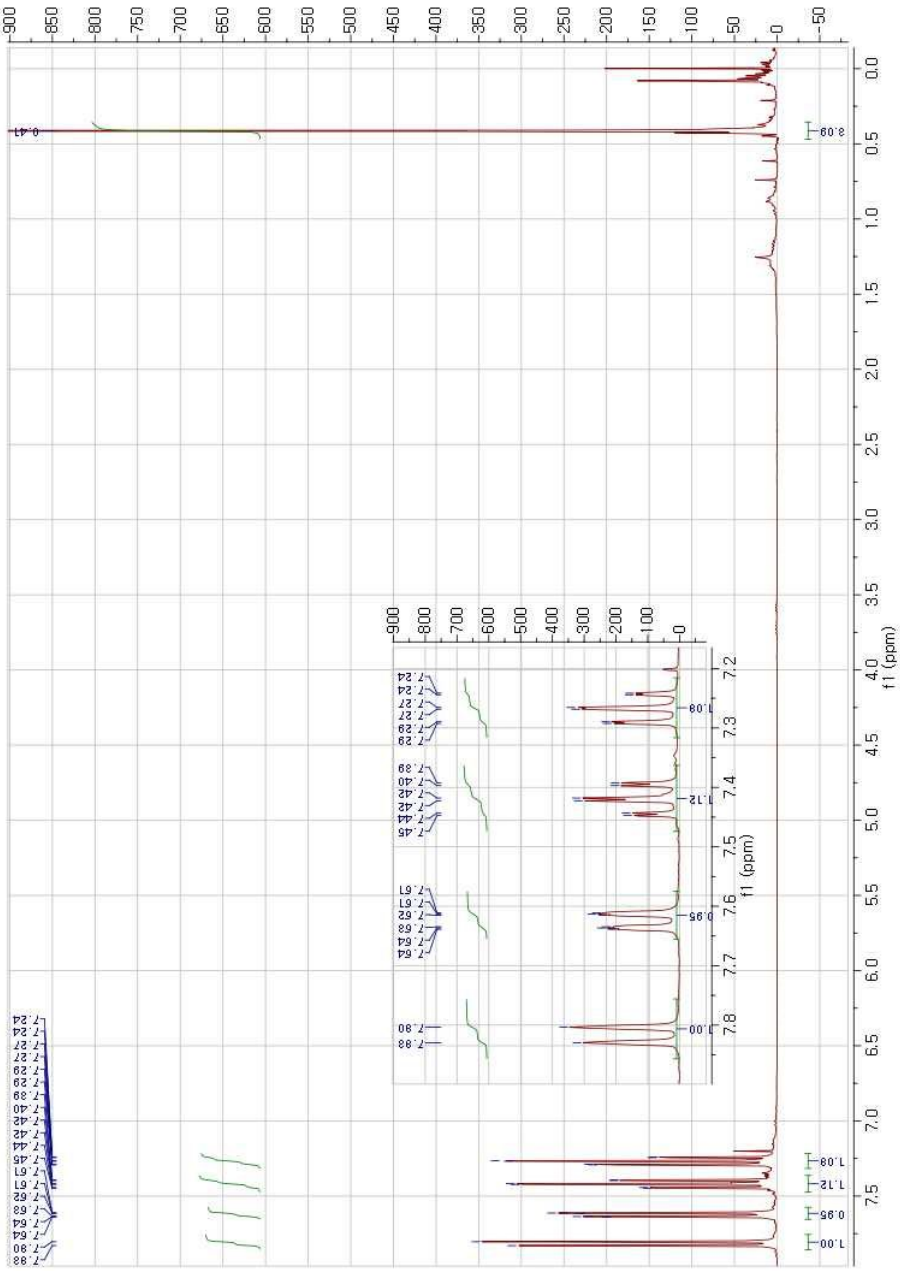


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 14

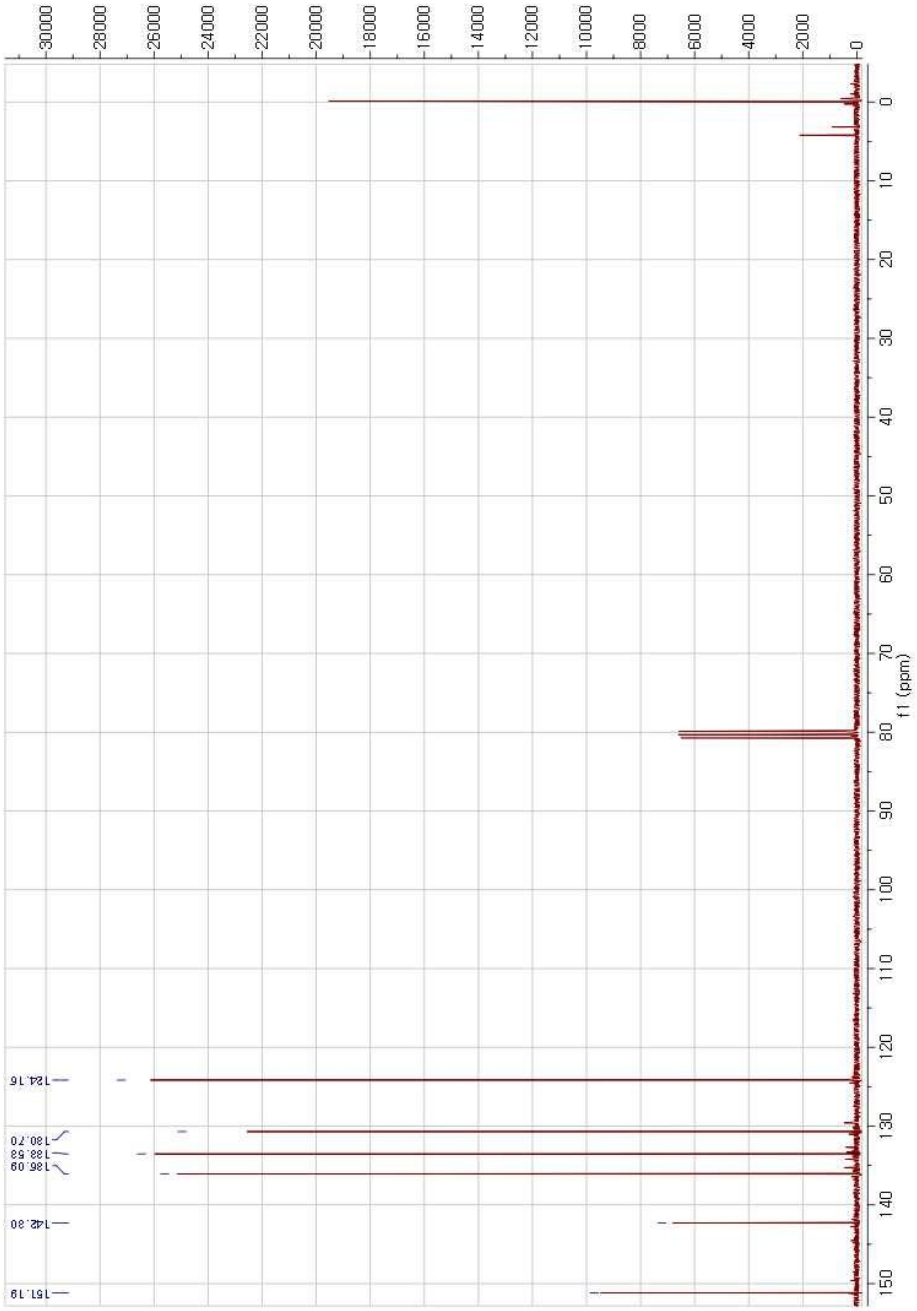


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 15

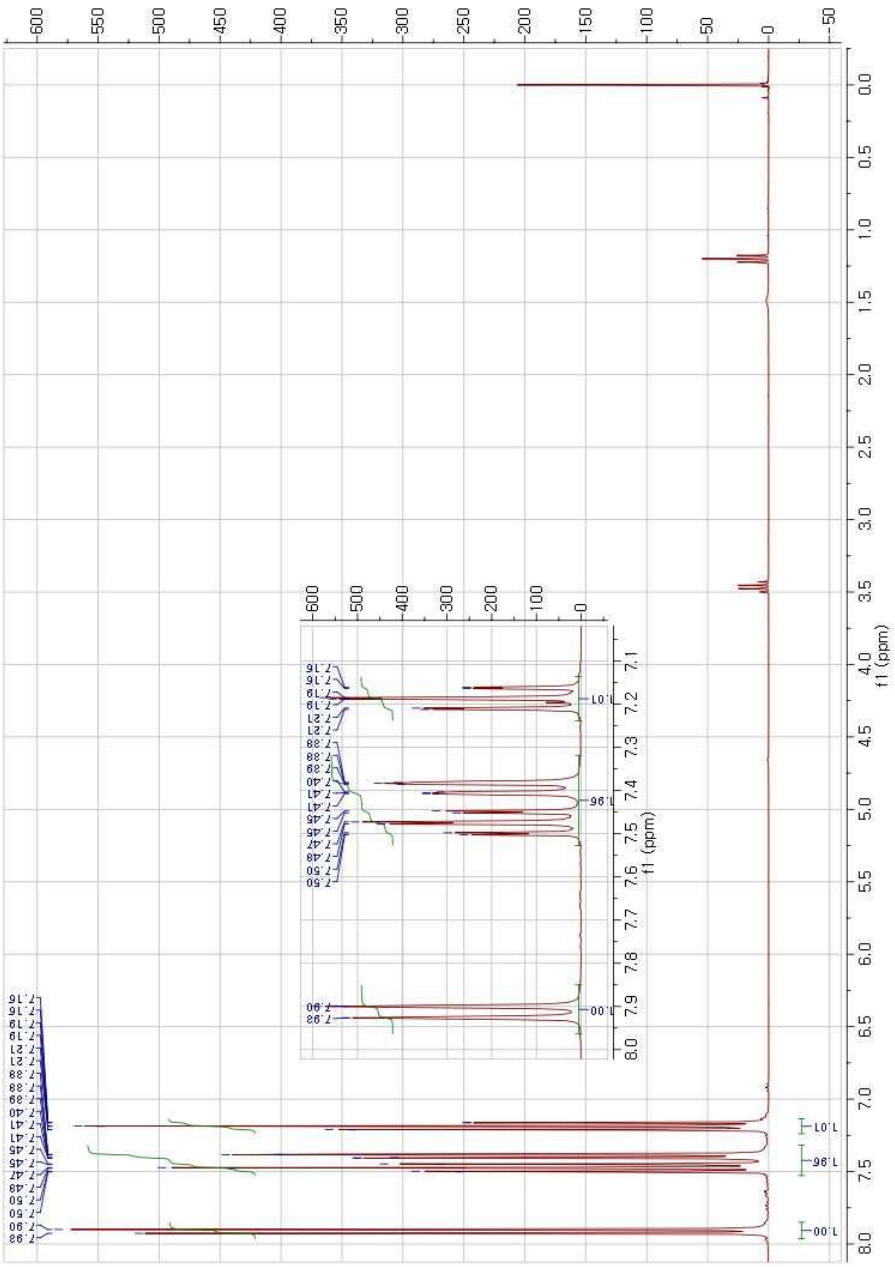


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 15

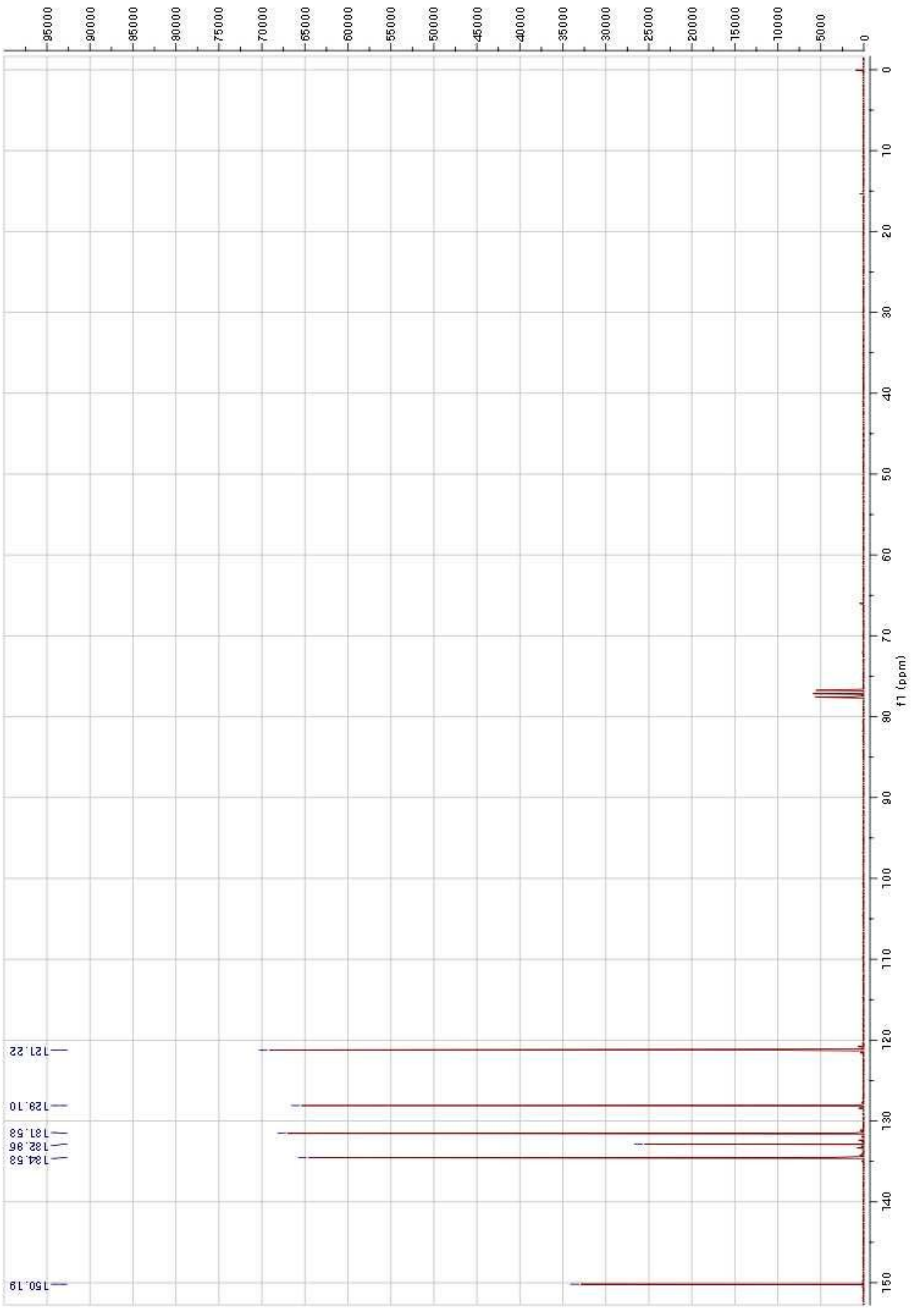


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 16

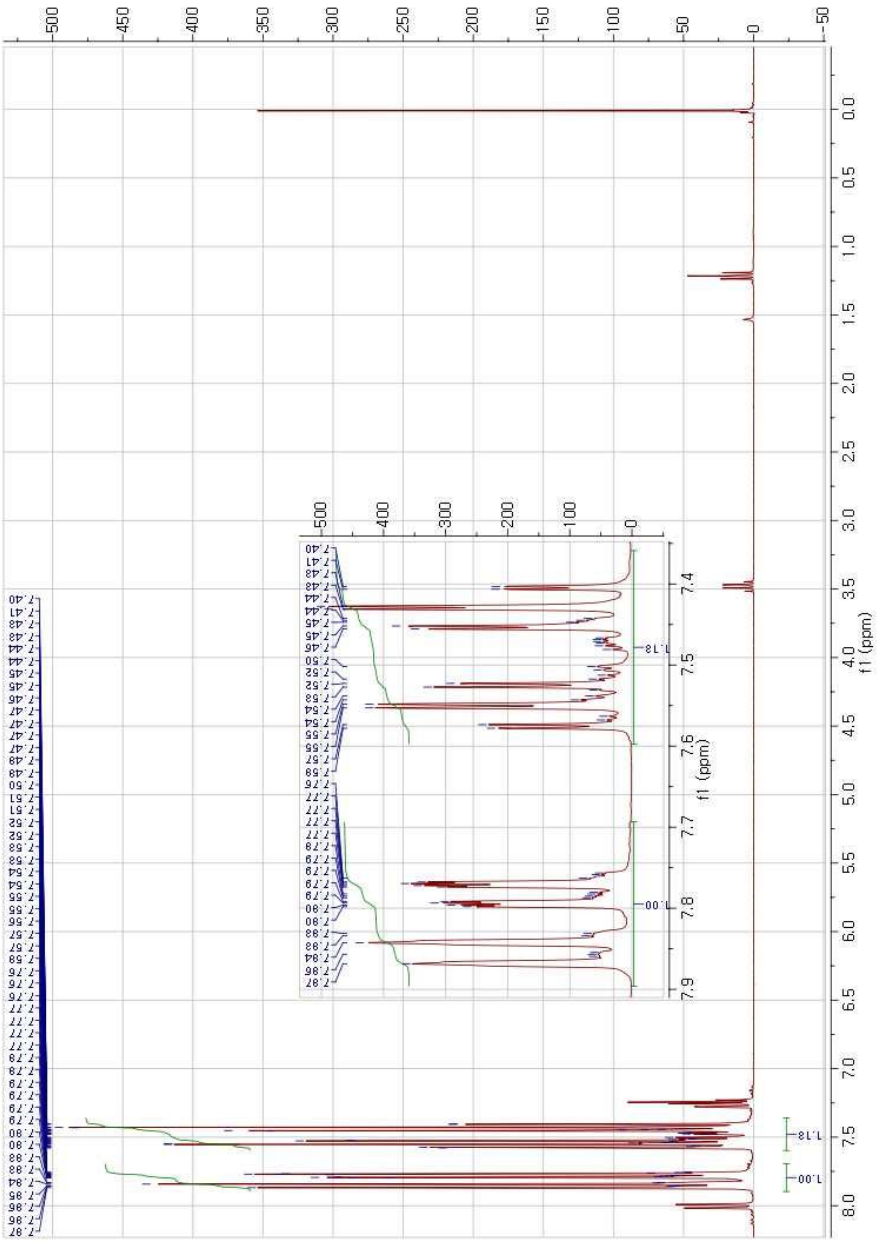
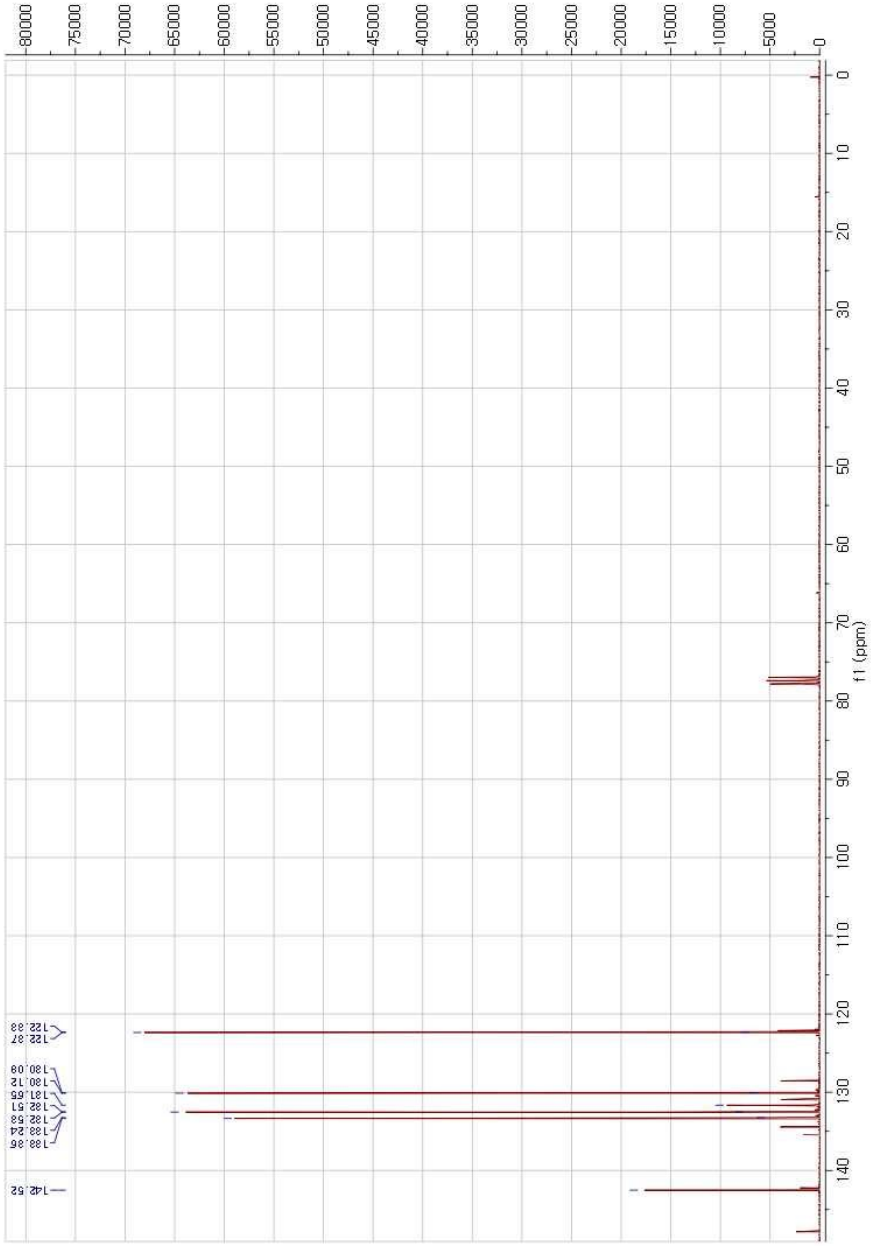


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 16



6.2. FT-IR

Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 1

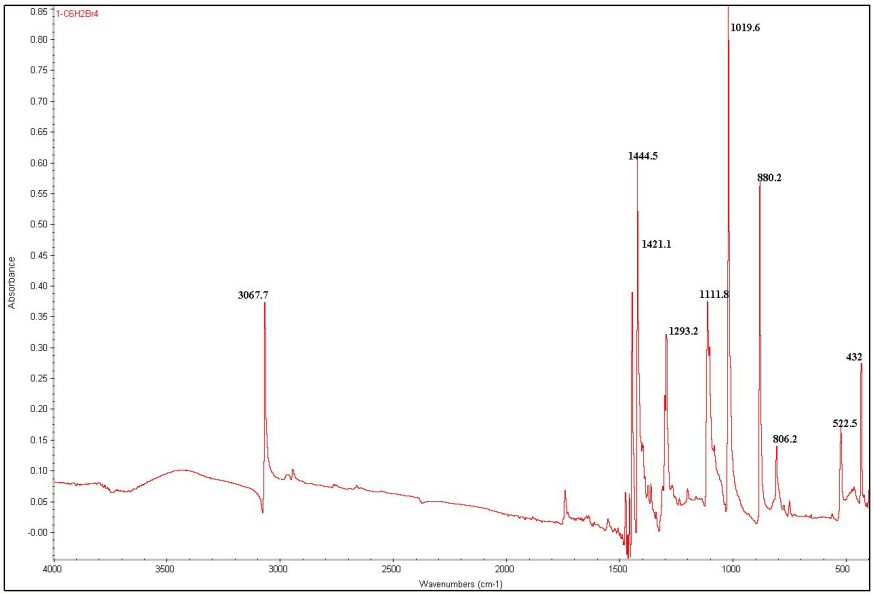


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 2

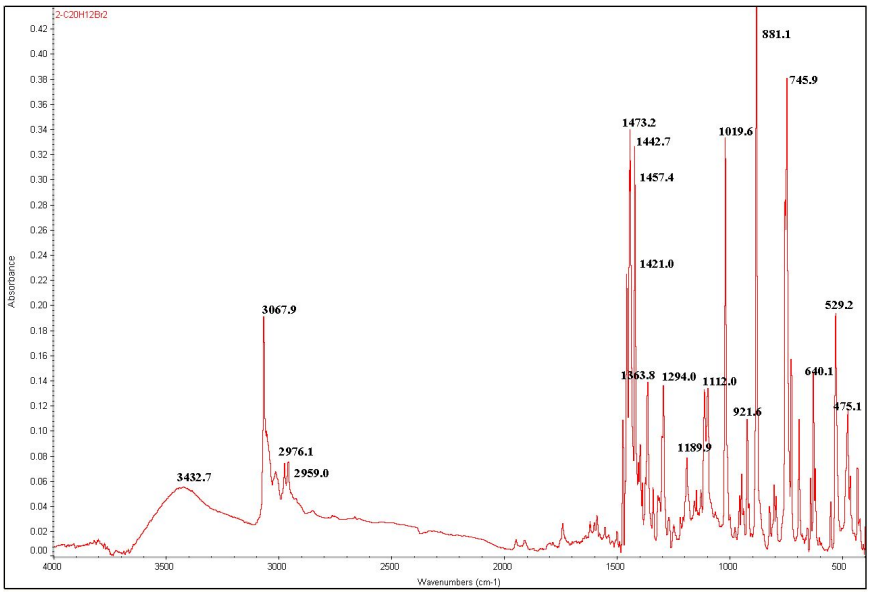


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 3

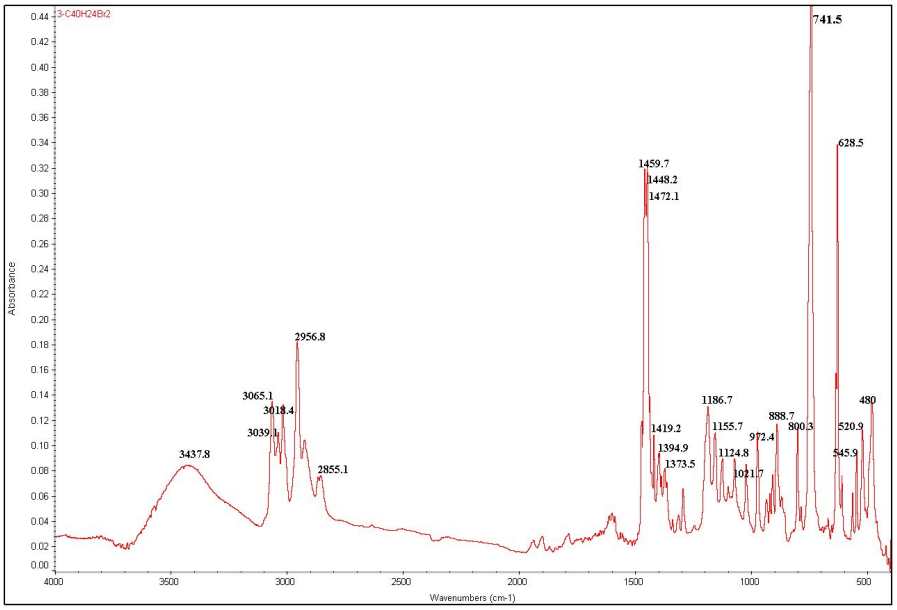


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 4

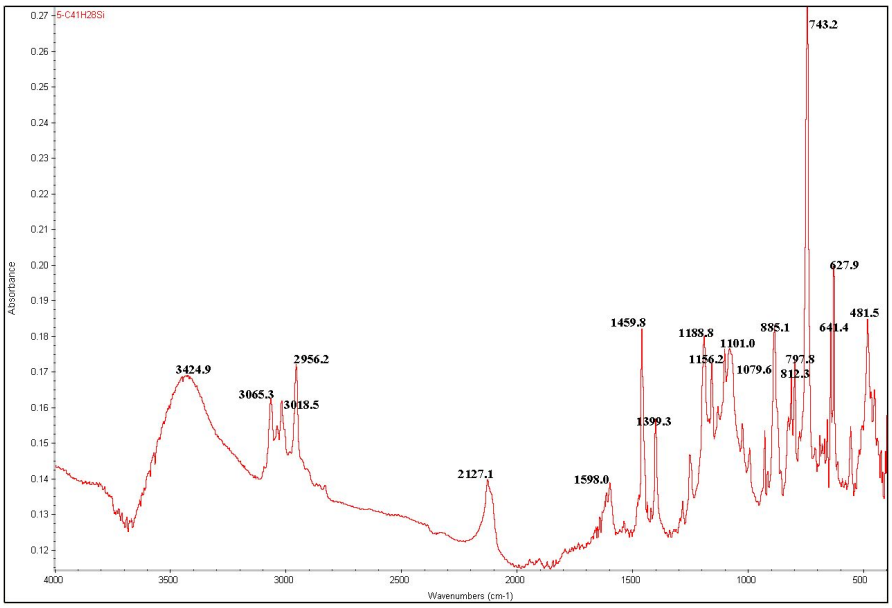


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 5

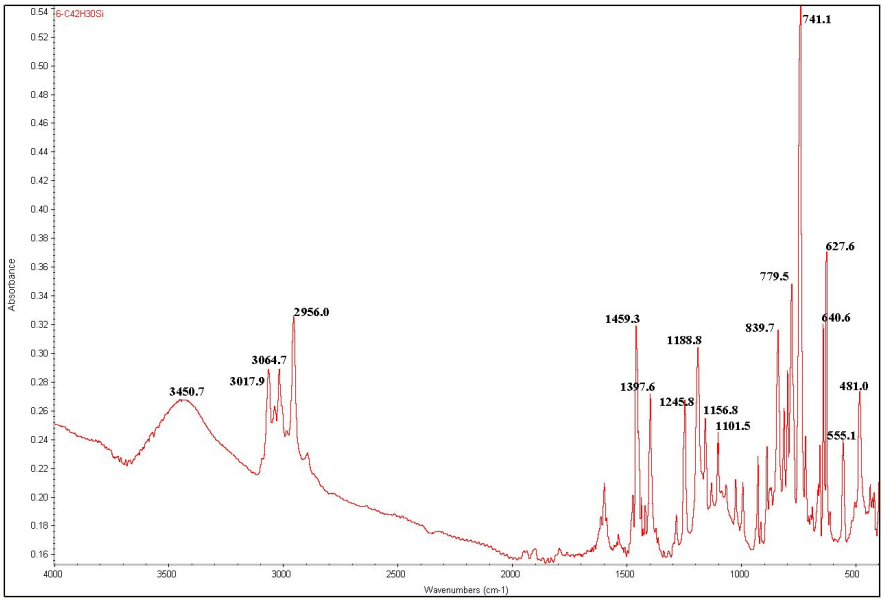


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 6

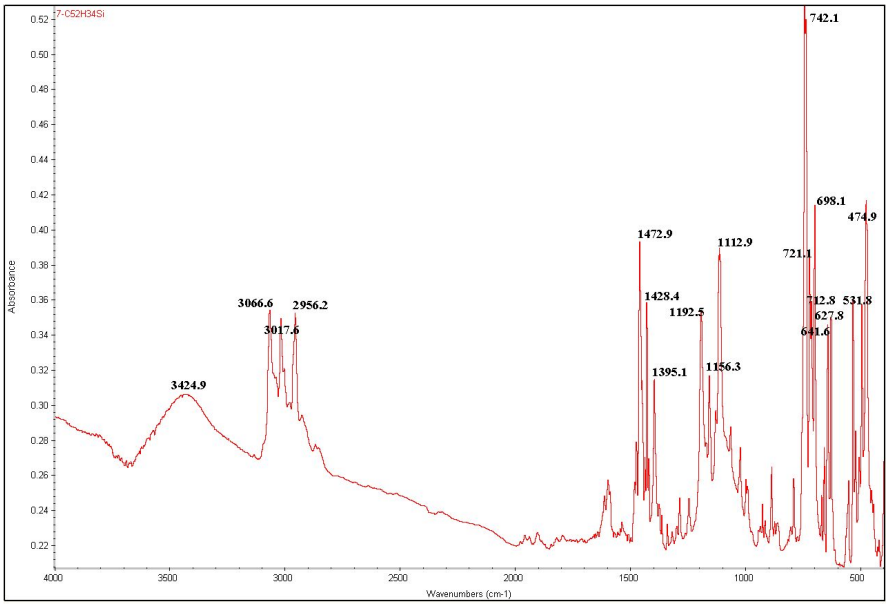


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 7

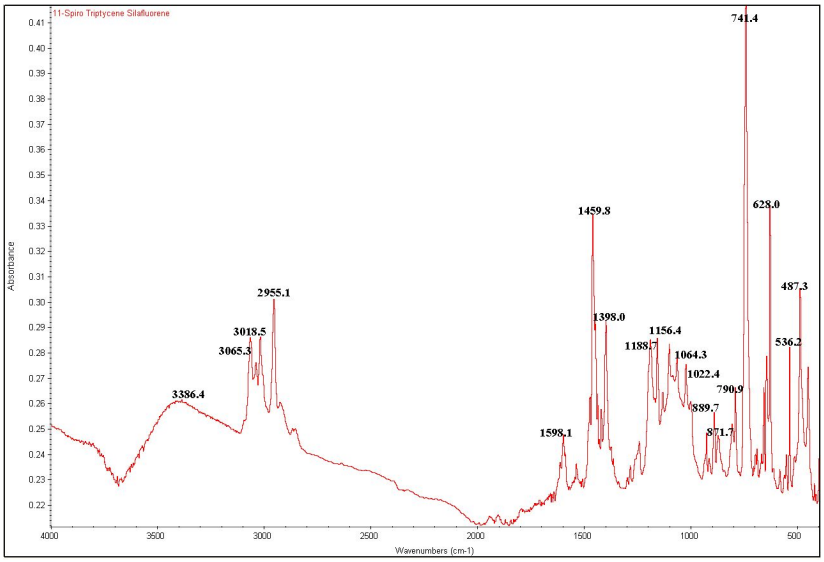


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 8

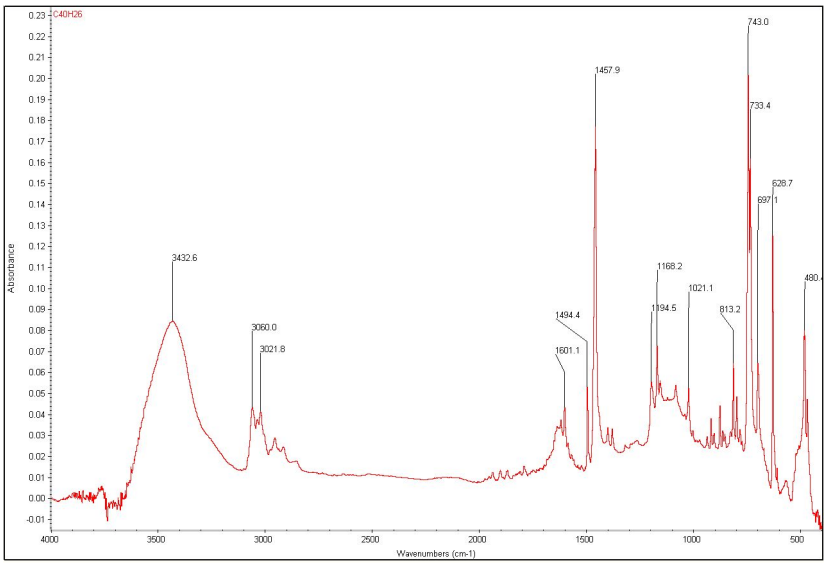


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 9

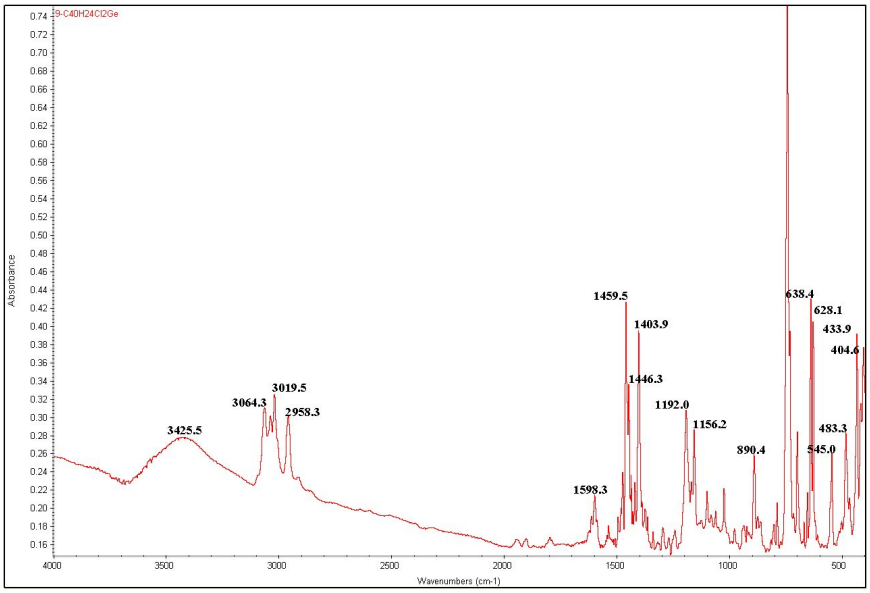


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 10

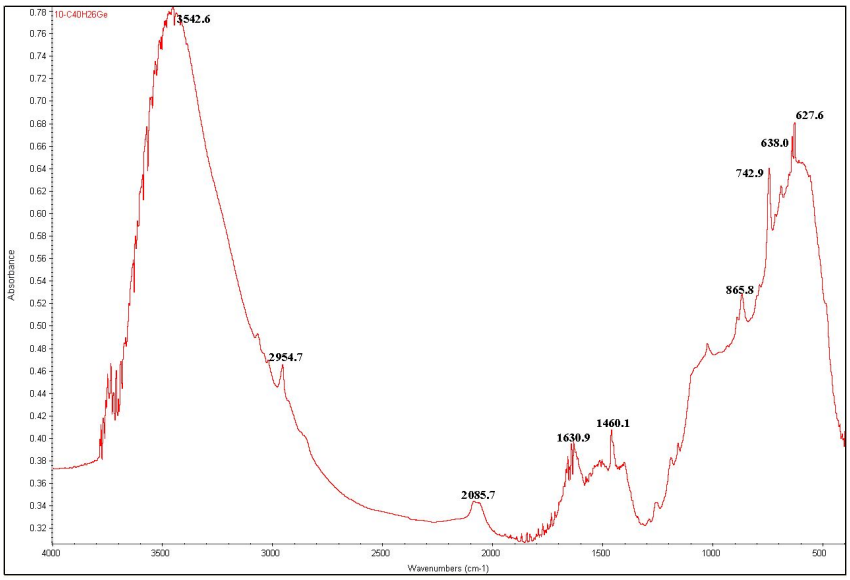


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 11

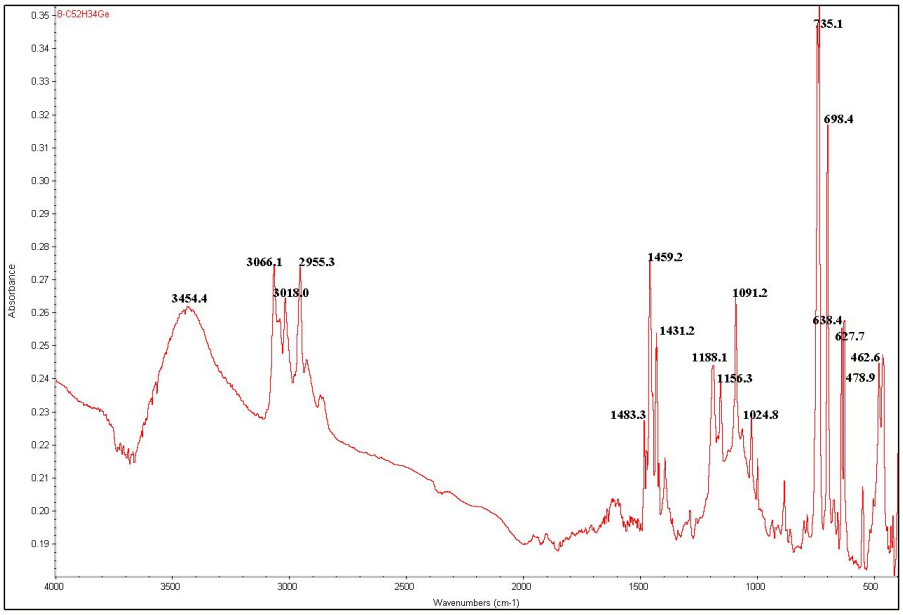


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 12

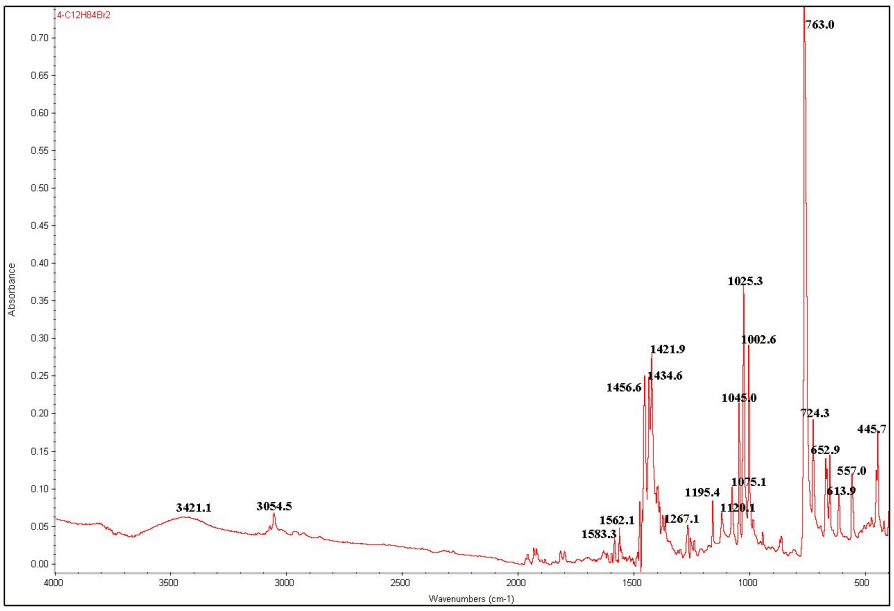


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 13

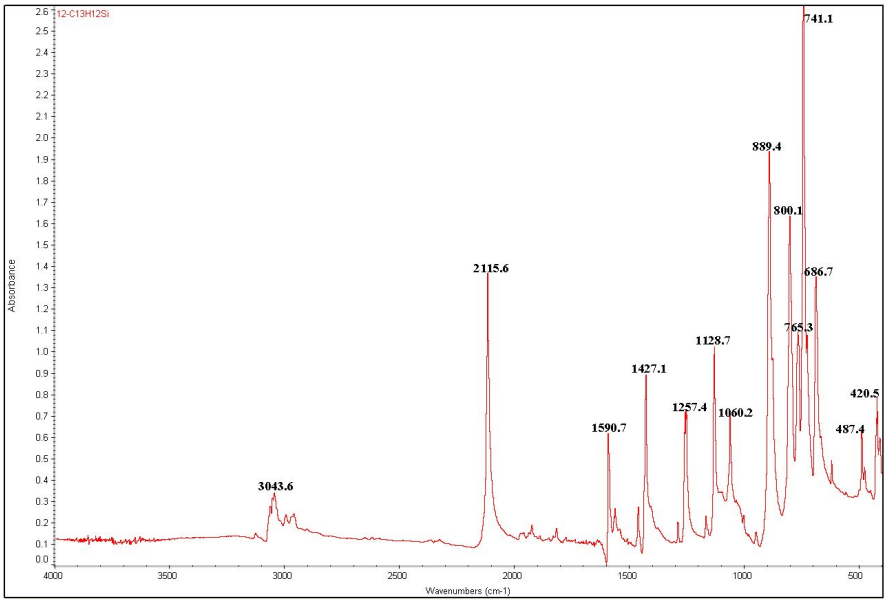


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 14

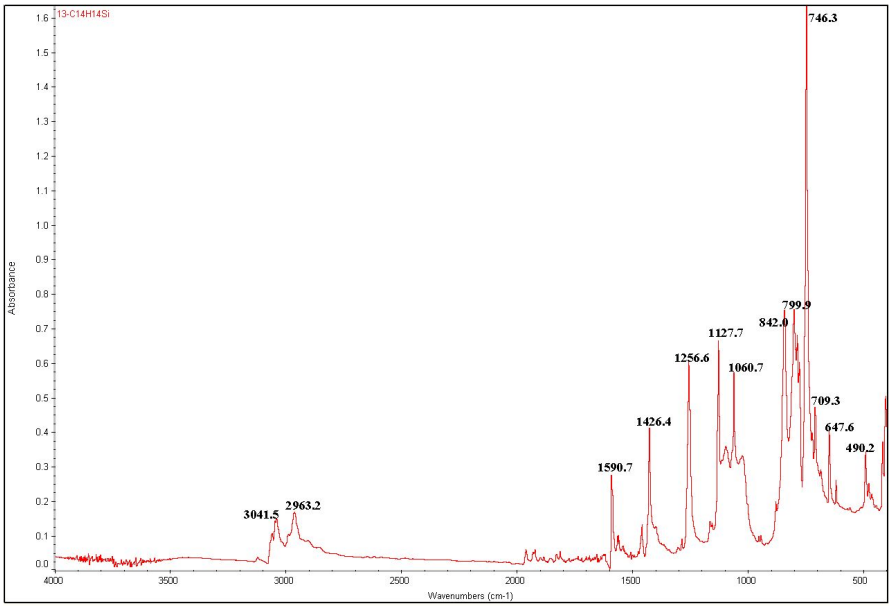


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 15

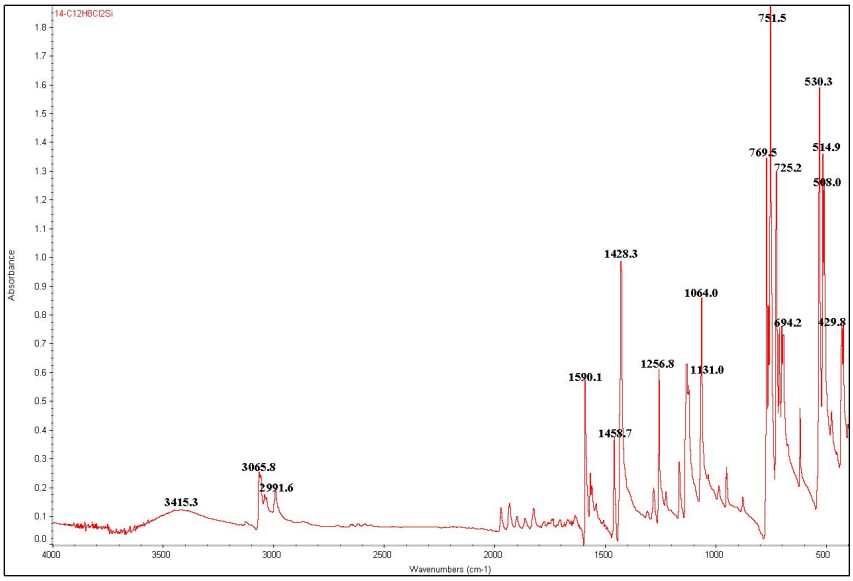
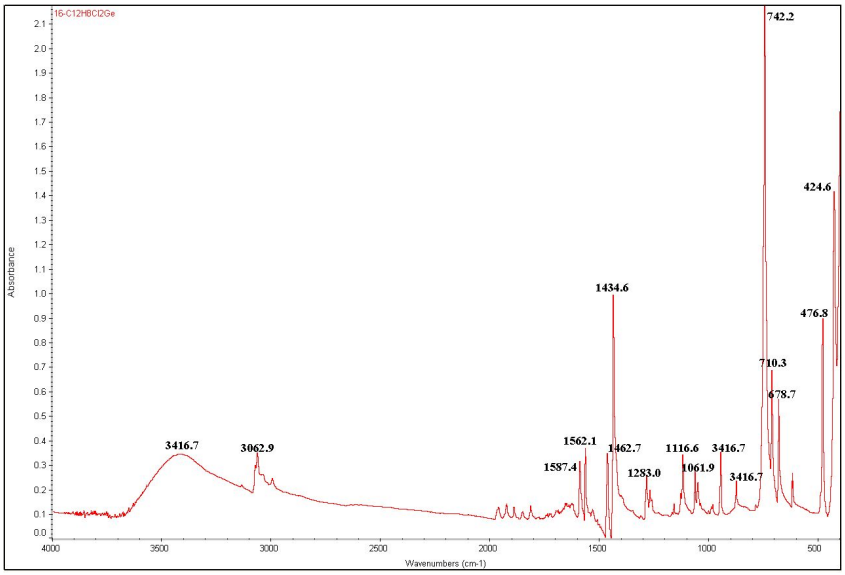


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 16



6.3. LC-MS spectrum

Fig .LC-MS Spectrum(Source APCI) of compound 4

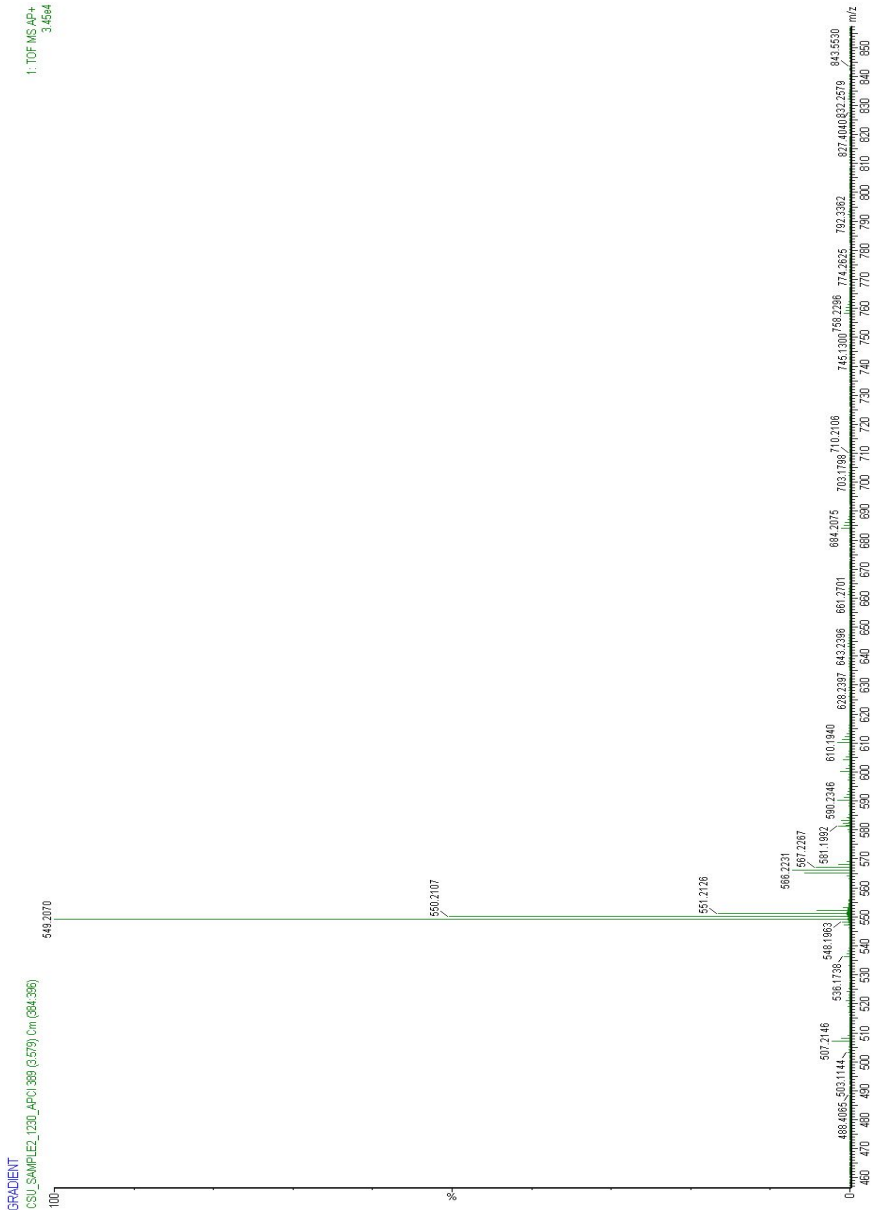


Fig . Elemental Composition Report of compound 4

Single Mass Analysis
Tolerance = 5.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
10 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)
Elements Used:
C: 0-60 H: 0-60 Si: 0-1

Minimum:				-1.5			
Maximum:		5.0	5.0	50.0			
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
549.2069	549.2039	3.0	5.5	28.5	301.3	0.0	C41 H29 Si

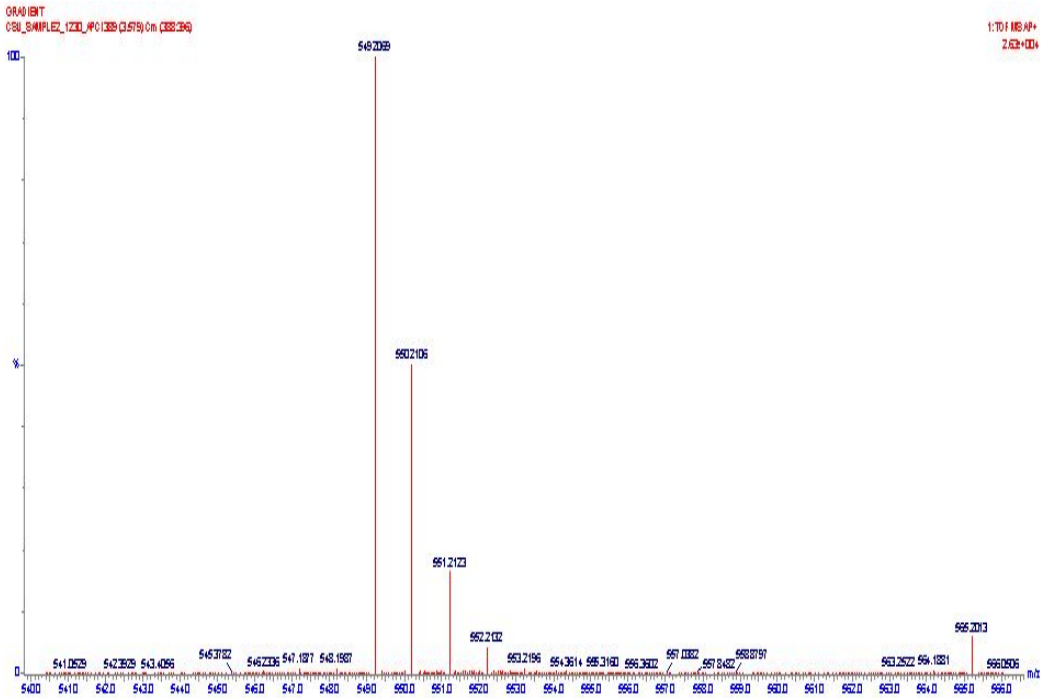


Fig . LC-MS Spectrum(Source APCI) of compound 5

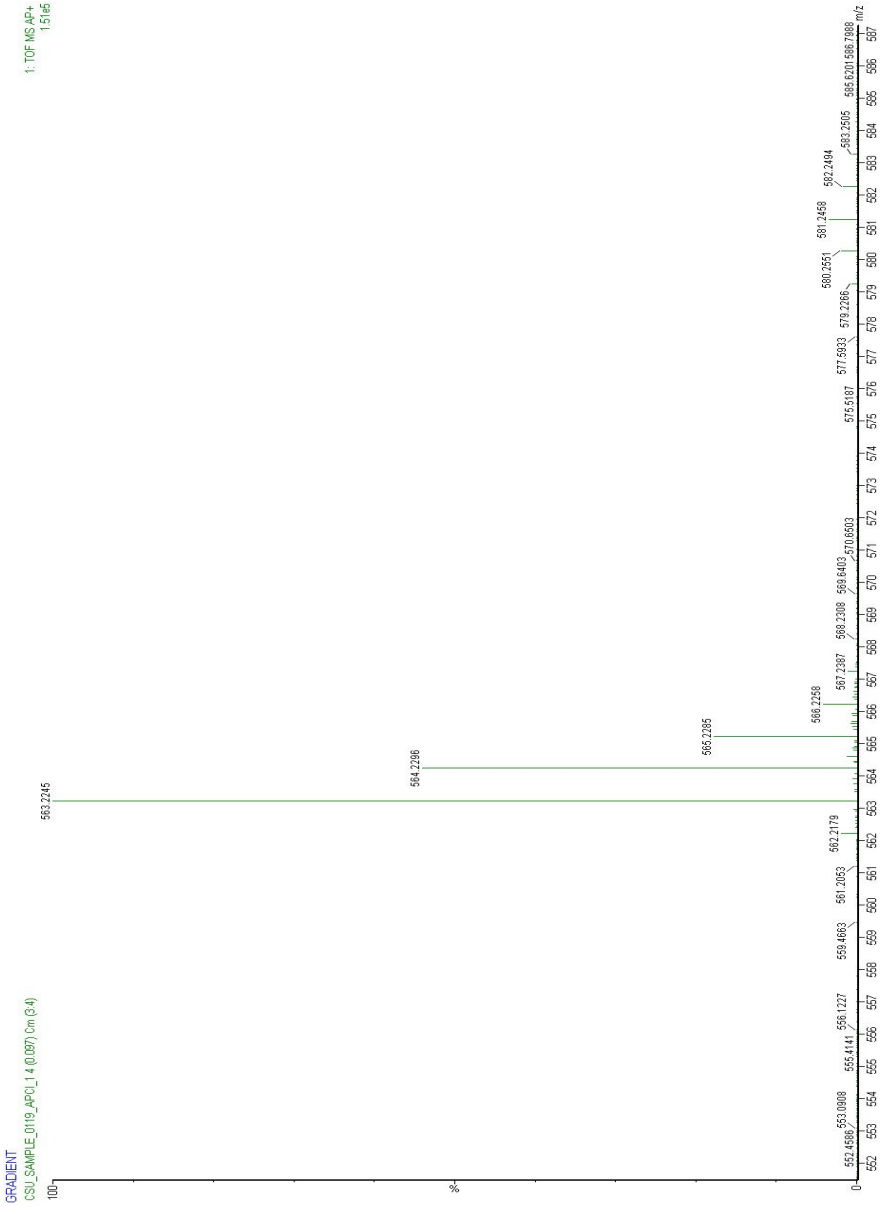


Fig . Elemental Composition Report of compound 5

Single Mass Analysis
Tolerance = 10.0 mDa / DBE: min = -1.5, max = 50.0
Element prediction: Off
Number of isotope peaks used for i-FIT = 3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions
11 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)
Elements Used:
C: 0-60 H: 0-60 Si: 0-1

Minimum:				-1.5			
Maximum:		10.0	5.0	50.0			
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
563.2245	563.2195	5.0	8.9	28.5	236.8	0.0	C42 H31 Si

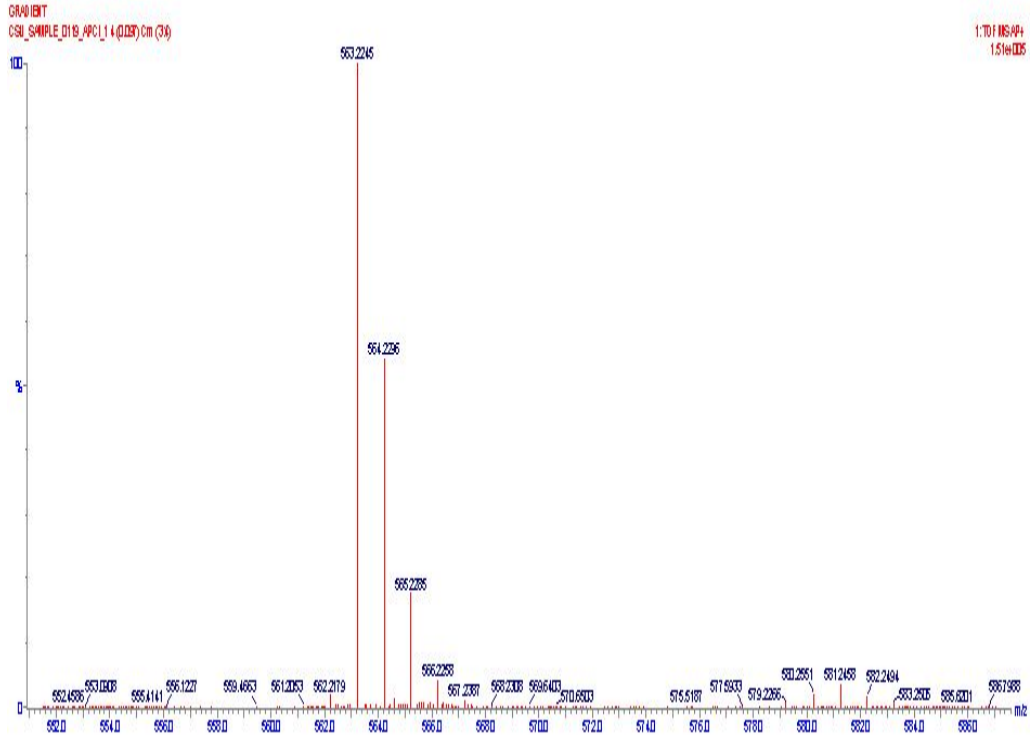
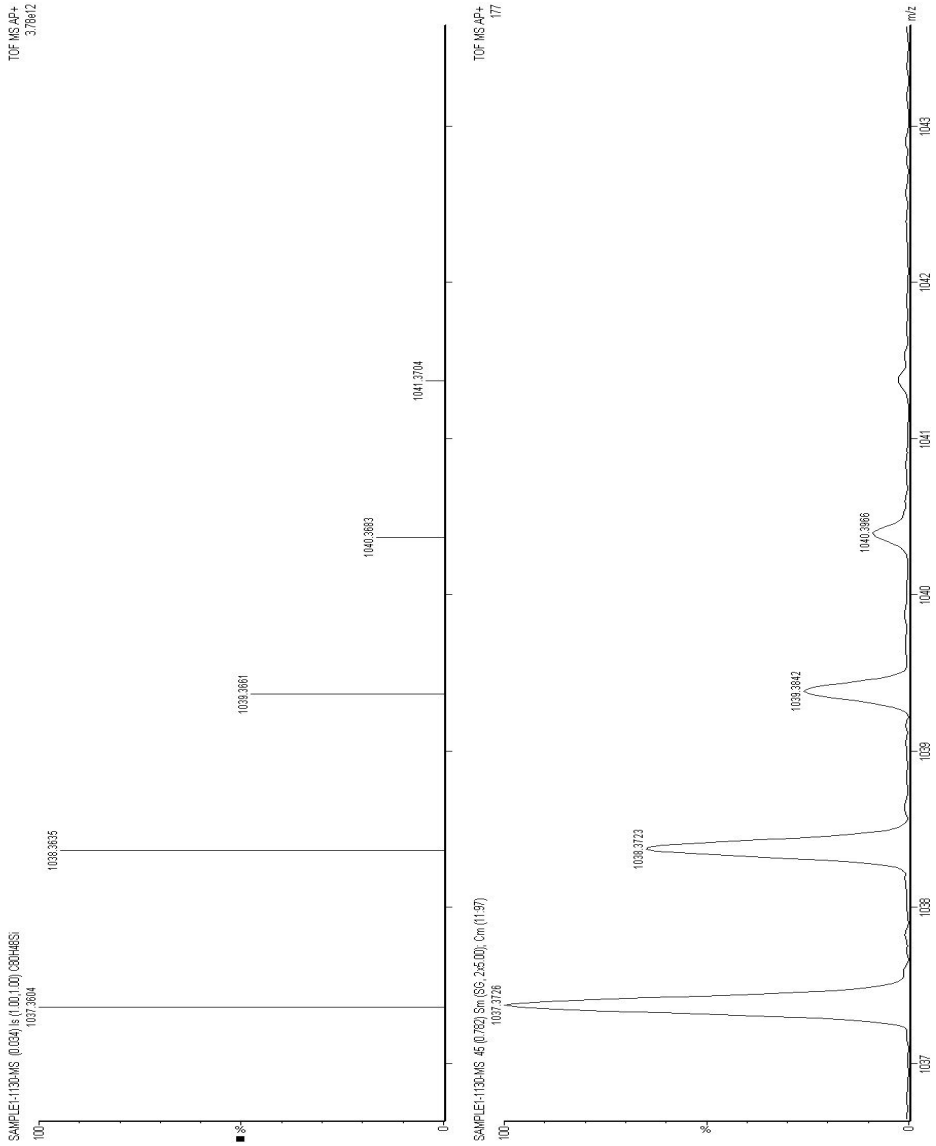


Fig . LC-MS Spectrum(Source APCI) of compound 7



Chapter Two.

Febrication of OLED and Chemosensors based on Triptycene silafluorene

Chapter Two

Febrication of OLED and Chemosensors based on Triptycene silafluorene

Lee, Sung Gi
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Abstract

Triptycene Metallafluorene and Metallafluorene are synthe-sized and characterized. These compounds are of interest as light emissive layers, as they possessrelatively low LUMO energy levels while maintaining high HOMO-LUMO optical gaps. Dierentialscanning calorimetry measurements reveal that these Metallafluorene compounds have advantages of ther-mal stability above room temperature regions. Organic light-emitting diodes have been fabricatedusing thermal evaporation technique which emit blue light with an excellent diode behavior under the forward bias. In recent years, photoluminescence polysilole has been a topic of interest because of ther unusual electrical and optical properties. It is also reported that silole-containing polymers are selective chemosensors for nitroarematec oxidants,including TNT. Detection has been achieved though fluorescence quenching of the silole by the electron-deficient analyte. The luminescence of silole is due to a σ^*-π^* LUMO stabilized though conjugation of the σ^* orbital of the silicon chain with the π^* orbital of the butadiene moiety. The selectivity of the sensor is due to the helical structure of metallafluorene, which permits the intercalation of planar nitroaromatics.

1. Introduction

전도성 고분자는 유기반도체 화합물로서 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기고분자사슬을 따라 비편재화 됨으로써 전도체 성질을 갖게되고, 화합물 내의 전자와 홀의 재결합으로 인해 발광성이 나타난다.[1] Metallole은 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 5각 고리 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성을 갖기 때문에 유기전자 재료로서 관심의대상이 되어왔다.[2-4] Metallole의 특징은 낮은 환원전위를 가지고 있고 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인해 σ*-π* 비편재화를 갖는다.[5-9] Metallole은 실리콘을 중심으로 하는 silole이 연결된고리 화합물의 분자구조 및 독특한 전자적 구조를 가지고 있다.[10-11] 이들 화합물은 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ* 분자궤도함수와 butadiene의 π* 분자궤도 함수 사이의 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. Silole은 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transportin layer,HTL)과 함께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED 특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transportin materials),[12] 발광재료 (light-emitting materials),[13-17] 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.[18-20] Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자 합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도 가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.[21-23] 또한 전 도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.[24] Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광 을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어

paraquat[25] 및 TNT[26,27]와 같은 분석물에 대해 매우 높 은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에 서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,[28-33] 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가 져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.[34] Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태 에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타 낼 것이라고 예상된다.[35,36]

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, 1,4-dibromobenzene, n-BuLi, anthracene, iron bromide, bromine, silicontetrachloride, dichloromethylsilane, dichloromethylsilane등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(^{1}H NMR, 300.1 MHz 과 ^{13}C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH_2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 1 mg/1 L = 1 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

2.2. All analysis material preparation

2.2.1. Fabrication of DNT Solution 10ppm

THF는 Fisher사의 HPLC garde 99% 사용 하였으며, 다른 후처리 없이 DNT 10 mg을 THF 100 mL에 녹여 100 ppm으로 제조 하였다. 제조된 100 ppm 농도의 용액을 10 mL 취하여 다시 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 묽혀서 사용 하였다.

2.2.2. Fabrication of Picric Acid Solution 10ppm

Aldridh 순도 100% Picric Acid 인데 소량의 물이 존재하여 본 실험실 Schlenk-line에서 Sucktion 과정을 거쳐서 초절정 순수한 분말을 얻은후에 2.1에서 기술한 방법과 동일하게 10ppm의 Solution을 제조.

2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10ppm

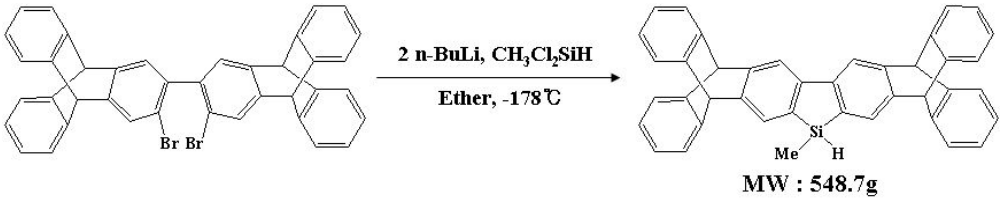
TNT는 폭발물 관리 화약류 단속법규에서 사용허가를 받지 않고 일반 연구실에서 200g 제조할 수 있기에 본 실험실에서 자체 합성하여 사용 하였다.

환류 교반 장치에 설치된 플라스크에 순수 DNT 3g, H_2SO_4 22ml, HNO_3 6ml를 각각 혼합하여 Hot Plate을 이용하여 90^oC 유지한 다음 3h 가열 한다. 그 다음에 약 24^oC 정도 유지하여 Overnight(12 h 이상) 한다. 이렇게 만든 이 화합물을 증류수 50ml를 냉각시킨 용기에 담는 다음 감압기를 이용하여 Filtering 하여 얻었다. 하지만 사실 아직 소량의 DNT가 존재하기에 methanol에 용해시킨 다음에 냉동 보관하여 crystallization 시킨 다음에 Schlenk-line을 이용하여 Sucktion 과정을 거쳐 순수 TNT 만 남겨두고 모두 날려버린다. 그런 다음 TLC 와 NMR을 찍어 봄으로써 순수 TNT를 확인 하였다. 합성된 TNT 10 mg을 Fisher사의 HPLC garde 99%의 THF 100mL 에 녹여서 100 ppm 농도로 맞춰 준 다음 다시 10 mL를 실린지를 이용해 취한 다음 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 묽혀 주었다.

2.3. Syntheses

2.3.1. Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 -78 ℃ 로 만들고 주사기를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)을 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려준다. 상온에서 2시간 정도 더교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃온도에서 30분 정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 실린지에 취하여 한 번에 첨가하고 알곤 가스 하에서 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액은 점차 옅은 노란색으로 변하며 상온으로 온도를 올려주면서 교반 시켜준다. 반응 용기가 상온으로 올라오면 노란색의 용액을 얻을 수 있고, 이 노란색의 용액을 4시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한다. 다시 ether (50 mL)를 첨가하고 여과하여 용액을 감압 하에서 증발시켜 준다. hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.83 (s, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.43-6.92 (m,16H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.62 (q, J= 3.7, 1H), 0.35 (d, J= 3.8, 3H), ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 148.14, 146.57, 145.35, 145.30, 145.22, 145.17, 144.36, 133.02, 128.41, 125.49, 125.40, 123.54, 116.69, 54.72, 53.96. (Scheme 8)

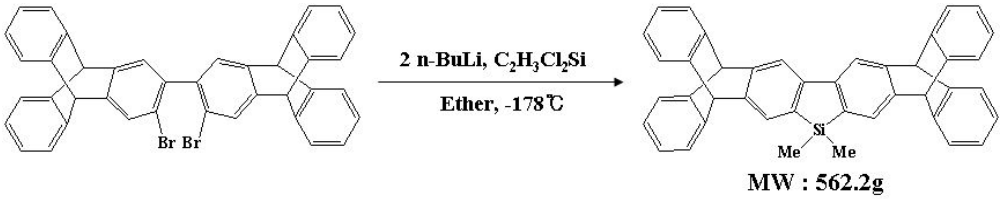


Scheme 10. Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

2.3.2. Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene의 합성 방법은 2.3.1.에 기술한 방법과 동일하며 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 생성물 추출 방법도 2.3.1.에 기술한 방법으로 얻을 수 있었다.

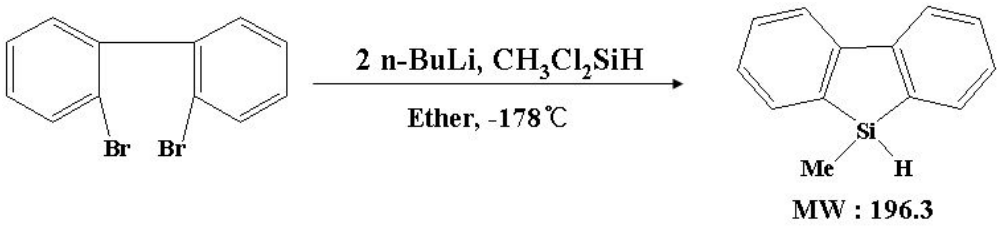
합성된 1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene(siliptycene)은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.80 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.44-6.93 (m,16H), 5.42 (d, J= 10.5, 4H), 0.26 (s, 6H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.58, 145.71, 145.41, 145.28, 144.05, 136.20, 127.64, 125.36, 125.29, 123.74, 123.67, 116.41, 54.67, 53.97.



Scheme 11. Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

2.3.3. Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene

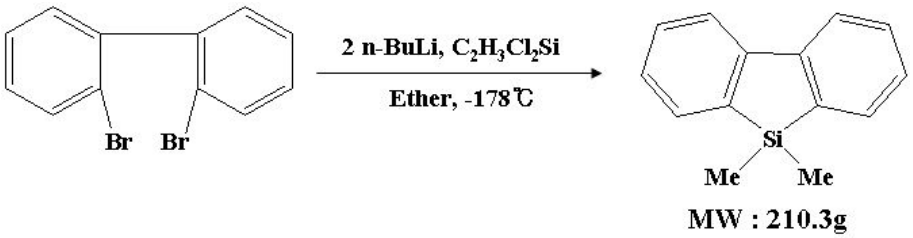
2,2-dibromobiphenyl (5 g, 0.016 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (20 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 methanol (50 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.



Scheme 12. Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene

2.3.4. Synthesis of 1,1-dimethyl-1-silafluorene

1,1-dimethyl-1-silafluorene의 합성 방법은 2.3.3.에 기술한 방법과 동일하며, dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가하는 방법만 다르다. 생성물 추출하는 방식은 2.3.3.에 기술한 방법과 동일하며, 합성된 생성물인 1,1-dimethylsilafluorene은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.



Scheme 13. Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene

3. Results and Discussion

3.1. The principle of O-LED

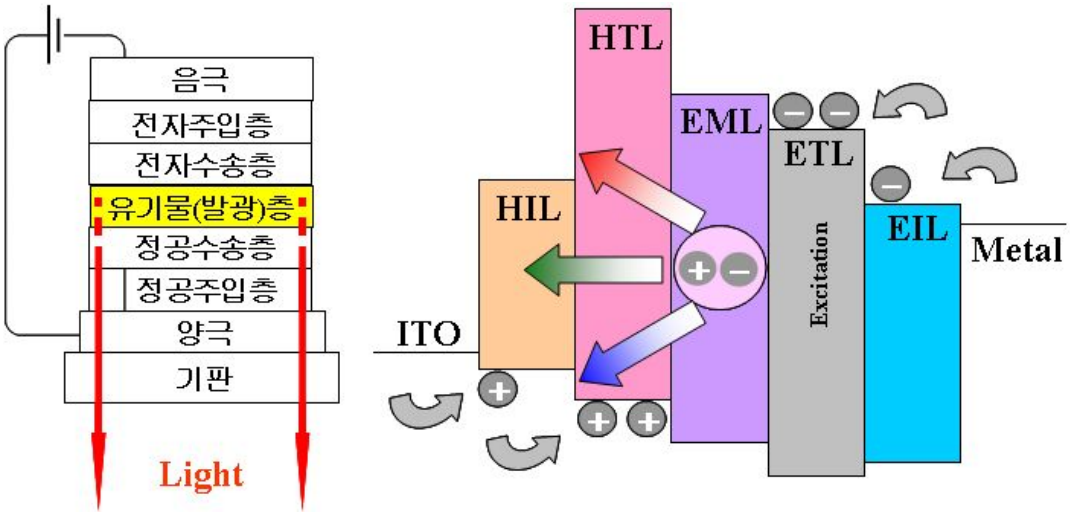


Figure 18. O-LED 셀의 구조 단면도 및 단분자 O-LED 구조

O-LED는 두 전극 사이에 두께가 100-200nm정도의 유기 박막층이 삽입되어 있는 구조를 말하며 유기물에 전기를 걸었을때 빛을 낸다고 하여 유기 전기 발광 소자 또는 유기 EL이라고 합니다. 발광이라는 것은 분자의 기저 상태 (ground state)에 있던 전자가 외부의 에너지의 인가에 의해 여기 상태 (excited state)로 에너지 전이 (energy transition)를 일으킨 후 다시 기저 상태로 환원되면서 에너지를 빛의 상태로 배출하는 현상이다. 외부의 에너지는 빛 (광 발광 : photoluminescence), 화학적인 반응(화학적 발광 : chemiluminescence), 전기적인 에너지 (전기발광 : electrolumunescence)의 형태로 주입된다.

유기 전기 발광소자는 이 중 전기 에너지를 이용한 것이다. O-LEDs는 소자에 전계를 가했을 때 음극에서는 전자(electron)가, 양극에서는 정공(hole)이 주입 되어 유기물 층에서 재결합하는 경로를 통하여 발광한다. 유기물 층에서는 정공이 잘 전달될 수 있도록 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(ETL)을 형성하여 전자를 주입한다. 전자와 정공이 발광층(EML)에서 만나면 재결합을 통하여 여기자를 형성하며 여기가 기저 상태로 전이하면서 발광한다.

일함수가 높은 적극을 양극으로 하고 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전자를 발광층에 주입한다. 주입된 전자와 정공 중 전자는 음극에서 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로, 정공은 양극에서 HOMO(Highest Unoccupied Molecular Orbital)로 주입된다. 유기물 내로 전자나 정공이 주입되면 전자는 π-결합을 따라 비편재화(delocalization)된다. 전자가 보다 용이하게 움직일 수 있게 비편재화 되면 격자가 단단하지 못하므로 전극으로부터 주입된 전자나 정공은 격자의 진동에 따라 에너지적으로 환화(전자-격지 커플링 : electron-lattice coupling)되어 각각 양성 및 음성 폴라론(polaron)이라는 새로운 형태의 캐리어로 바뀌고 각각 안정화된 위치에서 해당 에너지를 갖게 된다. 생성된 폴라론들은 소자에 가해진 전기장 하에서 발광체 내를 사슬간 hopping에 의하여 반대 적극을 향해 이동 한다. 이동해가는 운반자들은 발광체 내의 어느 한 부분에서 이들 폴라론들이 서로 만나 재결합 하여 여기자를 형성하게 된다. 생성되는 여기자는 스핀 결합 상태에 따라 일중항(Singlet) 또는 삼중항(Triplet) 여기자를 생성하게 된다. 생성된 여기자 중 일중항 여기자가 기저 상태(S1→S0)로 돌아가면서 발광 소멸(radiative recombination)을 할 때에 폴라론의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하며 이것이 electroluminescence(EL)이다.

3.2. Organic Light-emitting Diodes based on Metallafluorene and Triptycene Metallafluorene

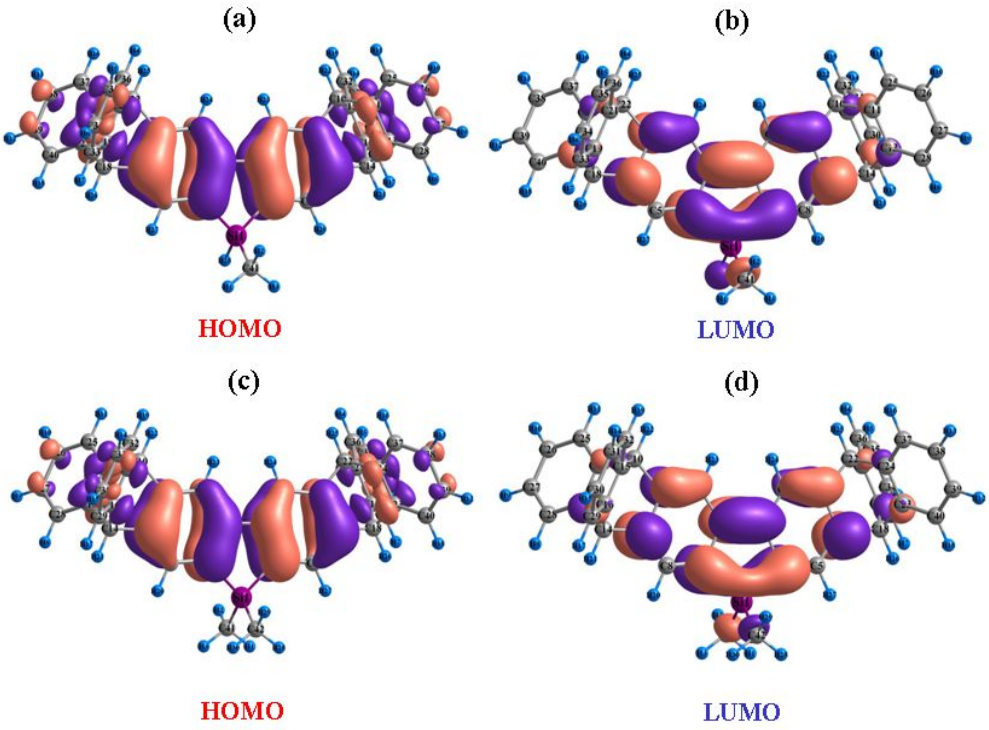


Figure 19. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule

Fig 19는 합성된 화합물의 MO 계산결과로부터 얻은 triptycene metallafluorene의 HOMO와 LUMO의 분자궤도함수를 나타낸 그림이다. MO 계산방법은 Density Functional Theory(DFT)와 Gaussian 98 프로그램을 이용하였으며 basis set은 B3LYP/6-31G(d)를 이용하였다. 1,1-methylhydro triptycene silafluorene의 경우 HOMO는 -5.3931 eV 이고 LUMO는 -1.027 eV로 band gap energy는 4.3661 eV를 얻었고, 1,1-dimethyl triptycene silafluorene의 경우는 HOMO는 -5.3363 eV 이고 LUMO는 -0.9522 eV로 band gap energy는 4.3841 eV를 얻었다. 또한 LUMO 분자궤도함수를 보면 실리콘을 통하여 π-전자가 비편재화 되어 있음을 알 수 있다.

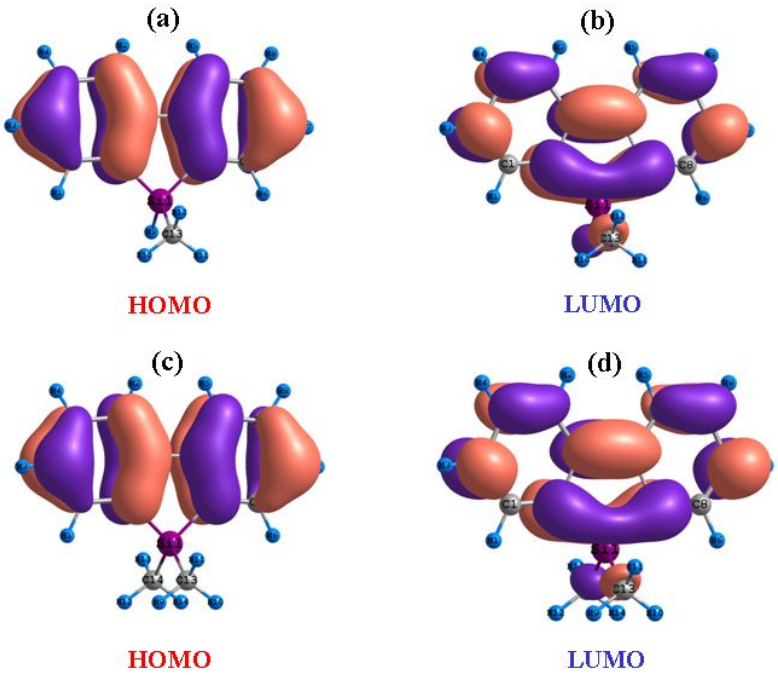


Figure 20. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-1-silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-1-silafluorene molecule

Fig 20은 합성된 화합물의 MO 계산결과로부터 얻은 metallafluorene의 HOMO와 LUMO의 분자궤도함수를 나타낸 그림이다. MO 계산방법은 Density Functional Theory(DFT)와 Gaussian 98 프로그램을 이용하였으며 basis set은 B3LYP/6-31G(d)를 이용하였다. 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 경우 HOMO는 -5.58671 eV 이고 LUMO는 -1.0157 eV로 band gap energy는 4.5710 eV를 얻었고, 1,1-dimethyl-1-silafluorene의 경우는 HOMO는 -5.7988 eV 이고 LUMO는 -0.9540 eV로 band gap energy는 4.8448 eV를 얻었다. 또한 LUMO 분자궤도함수를 보면 실리콘을 통하여 π-전자가 비편재화 되어 있음을 알 수 있다.

3.2.1. Structure of O-LED

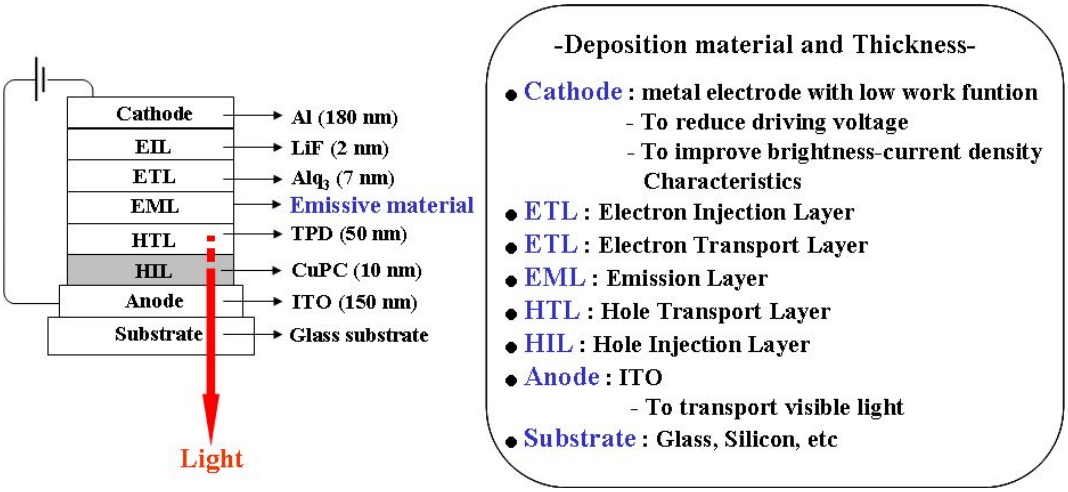


Figure 21. Structure of O-LED Shell

유기 발광 소자의 특성을 알아보기 위하여 제작된 소자는 양극(anode)으로는 유리에 패터닝 되어 있는 ITO를 사용하였고, 음극(cathode)으로는 알루미늄(Al)을 사용하였다. 정공주입층 (Hole Injection Layer: HIL)으로는 CuPC : Copper(II) phthalocyanine, 정공수송층 (Hole Transfer Layer: HTL)으로는 TPD, 전자주입층 (Electron Injection Layer: EIL)으로는 LiF, 전자수송층 (Electron Treansfer Layer: ETL)으로는 Alq_3를 각각 사용하였다. 또한 발광층 (Emitting Materials Layer: EML)은 합성된 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene과 metallafluorene를 사용하였다.
소자의 구조는 Fig 21과 같이 ITO / CuPC (10nm) / TPD (50nm) / Emissive materials / Alq3 (7nm) / LiF (2nm) / Al (100nm)로 제작 되었다.

3.2.2. PL and EL spectra

전기발광은 PL 측정 장치의 여기 구멍(excitation slit)을 통한 광자의 주입 대신에 Keithley 238을 이용하여 양쪽 전극에 전압을 인가하여 전기가 통하면 빛이 발생하는 것을 측정하였다. PL과 같은 Perkin Elmer사의 LS50B를 이용하였으며, 빛을 인가하는 대신 전압을 인가할 때 나오는 빛을 측정한 것이다.

Fig 22는 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A)과 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) 의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 나타낸 그림이다. Fig 22에서 볼수 있듯이 두 물질의 PL 스펙트럼들은 각각 417nm와 420nm의 푸른색에서 하나의 발광 파장대를 보였고, EL 스펙트럼 역시 각각 410nm 와 413에서 하나의 우세한 파장대를 보였다.

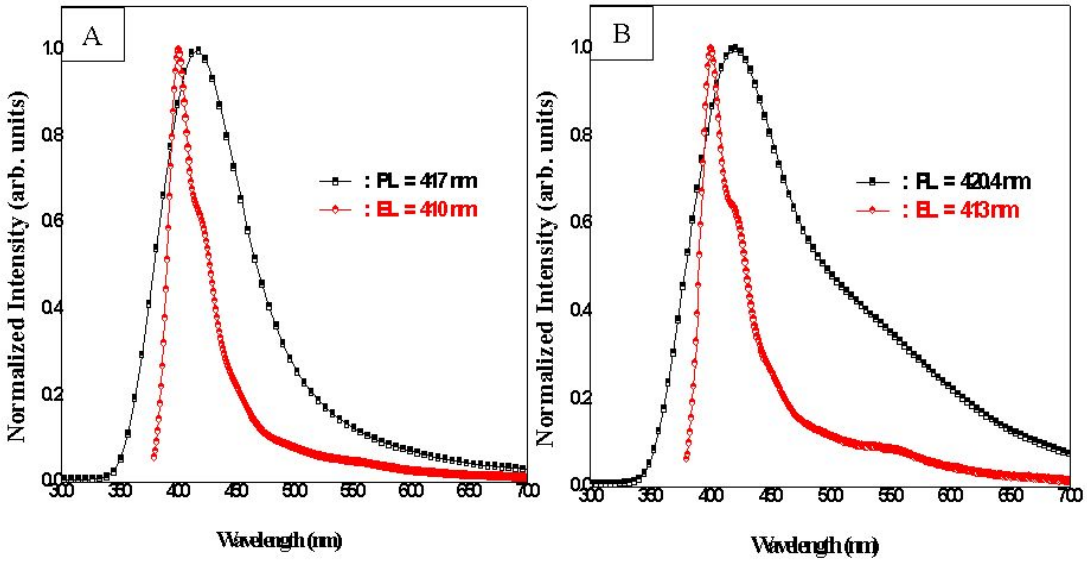


Figure 22. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

1,1-methylhydro-1-silafluorene (A)과 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) 의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 Fig 23에 나타내었다. Fig 23에서 볼수 있듯이 두 물질의 PL 스펙트럼들은 각각 414nm와 415nm의 푸른색에서 하나의 발광 파장대를 보였고, EL 스펙트럼 역시 각각 406nm 와 409nm에서 하나의 우세한 파장대를 보였다.

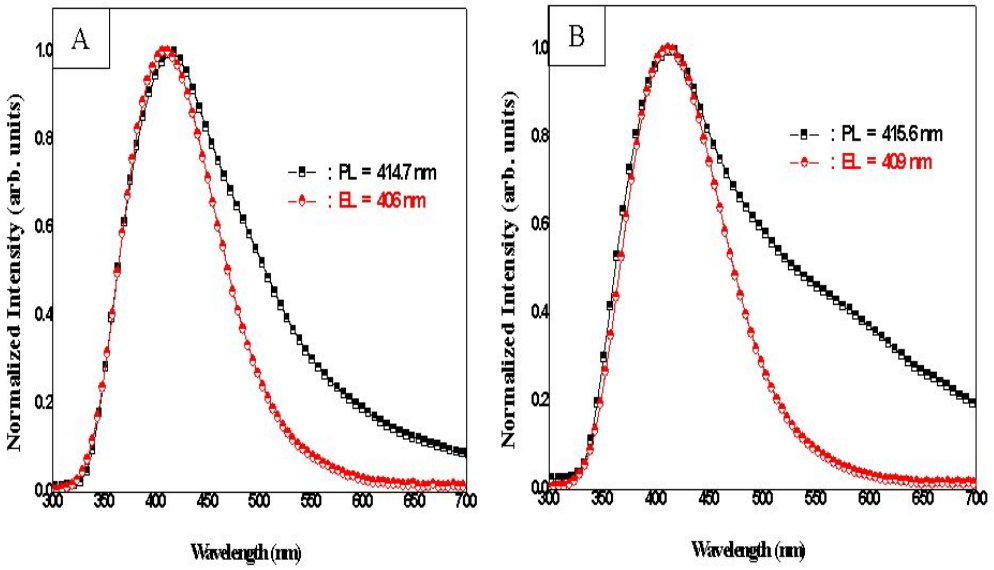


Figure 23. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

3.2.3. Analysis of I-V-L Characteristics

I-V 특성 측정은 Keithley 236을 이용하여 전압을 인가하여 전류를 검출한 다음 전류-전압 곡선을 얻었다. 휘도(luminescence)는 I-V특성 측정과 동시에 측정하였다. I-V 특성 측정시 발생하는 빛을 Minolta사의 chroma meter CS-100A를 통해 측정하여 전압에 대한 휘도 곡선으로 얻을 수 있었다. Fig 24에서 소자의 전류 밀도와 전압의 관계 그리고 휘도에 대하여 나타내었다. 각각의 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15.5 V 인가할 때 Fig 24(A)가 235mA/cm^2 이고 최대 밝기는 3800cd/m^2 였다. 그리고 Fig 24(B)는 215mA/cm^{2}였으며 최대 밝기는 3900cd/m^{2}로 측정되었다.

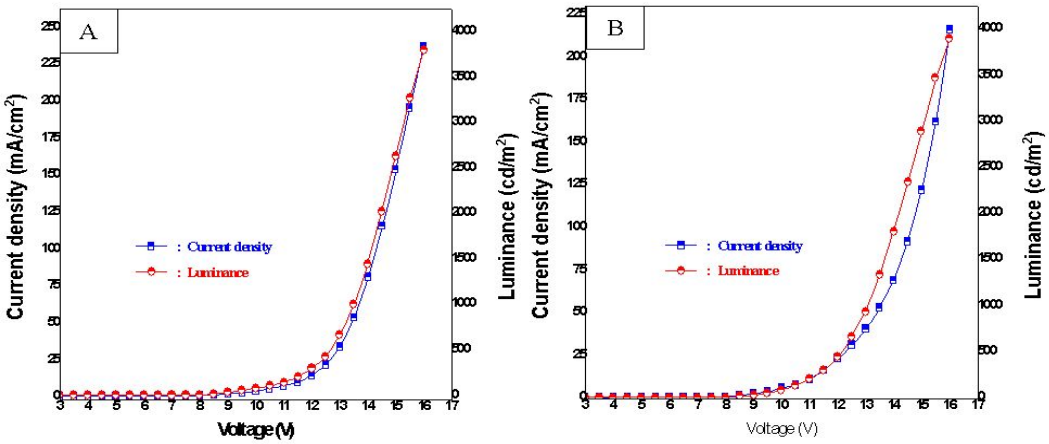


Figure 24. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

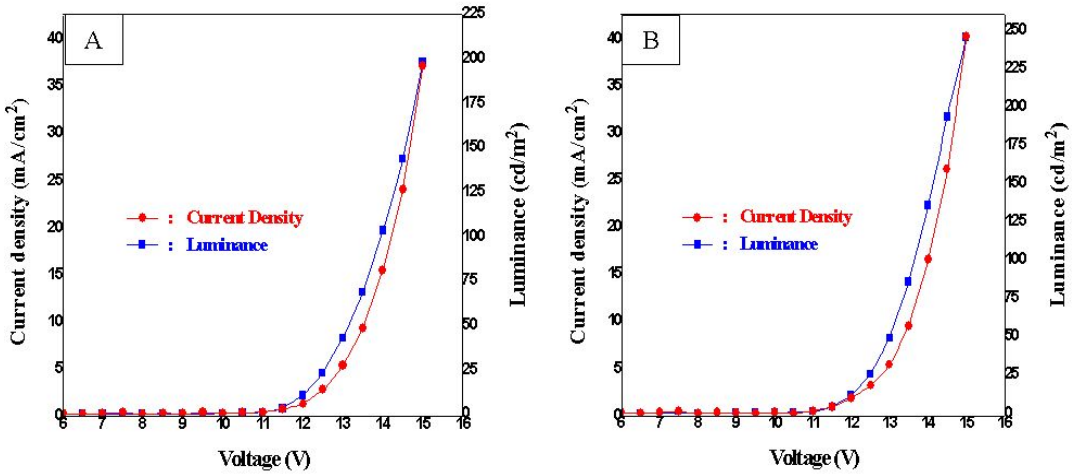


Figure 25. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Fig 25는 소자의 전류 밀도와 전압의 관계, 휘도에 대하여 나타내었다. 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15 V 인가할 때 Fig 25(A)가 38mA/cm^2, 최대 밝기는 195cd/m^2 였다.Fig 25(B)은 42mA/cm^{2}였으며 최대 밝기는 245cd/m^{2}로 측정되었다.

3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 물질인 triptycene metallafluorene의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 240-280nm의 UV-vis 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band 로 즉 전이하면서 발광을 하는 기본 원리를 이용하여 실험하였다.

이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는(DNT, TNT, Picric Acid) 이러한 전자 부족화합물들이 수용액상에서 혹은 공기 중에서 즉 이온상태에서건 Vapor 로 써 접근 하였을 때 아래의 Fig 26에서 볼 수 있듯이 전도도 띠의 전자가 원자가 띠로 다시 떨어지는 것이 아니라 이러한 전자 부족화물이 가지고 있는 정전기적 인력과 전기 음성도라는 성질에 의해 분석물 들의 LUMO Level 로 전이되게 됨으로써 소광 현상이 일어나면서 지속적인 Static Quenching 이 일어남을 알 수 있었다. 본 실험은 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 triptycene metallafluorene과 metallafluorene의 비교 분석하는데 주안점을 두었으며 그러한 예상되어진 결과를 도출하였다.

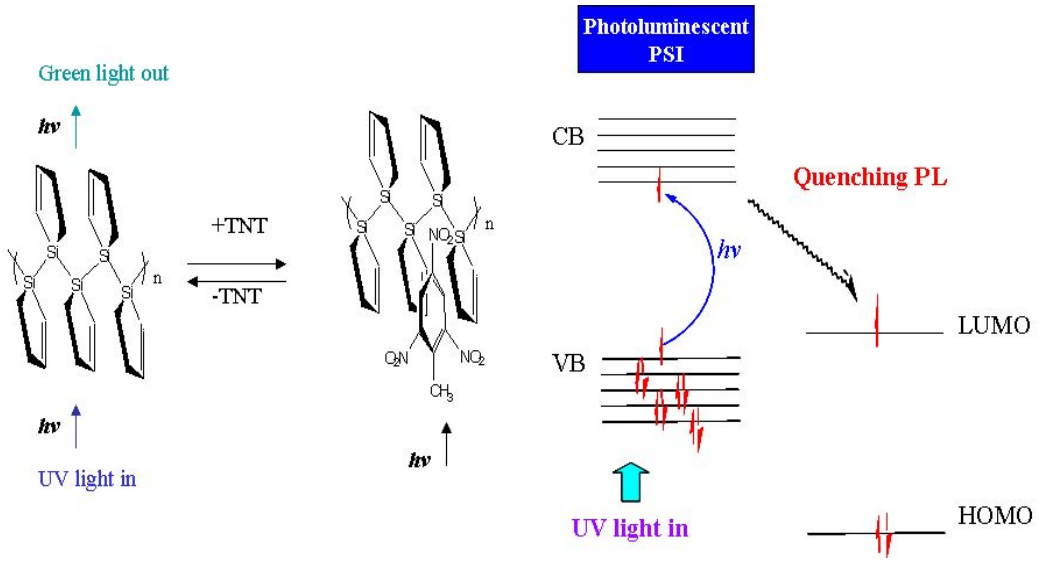


Figure 26. Detection Mechanism for Explosives

3.4. Dectection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene

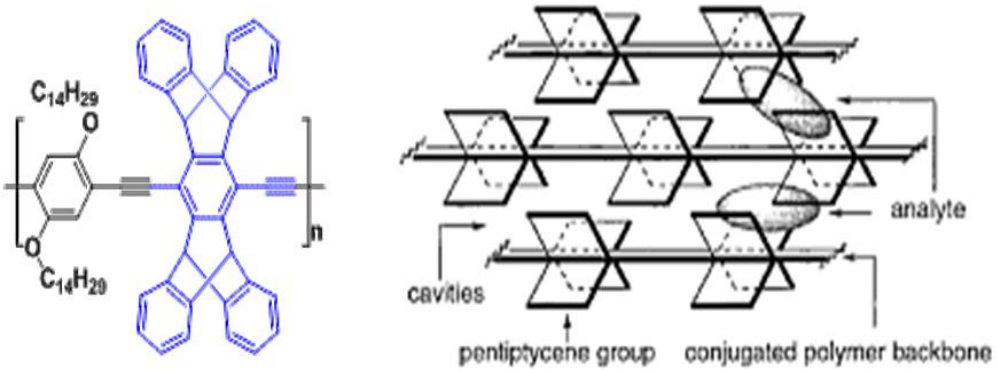


Figure 27. Properties of Iptycene

1997년 MIT 대학교 Swager그룹은 이와 같은 π-π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT 와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하였습니다.

그림에서 보는 바와같이 pentiptycene고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석 물질들이 삽입할수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용할 수 있습니다. Fig 27에서 보는바와 같이 플로펠라 사이에 분석물질이 통과 하면서 감지하는 것이 swager 고분자의 큰 장점입니다.

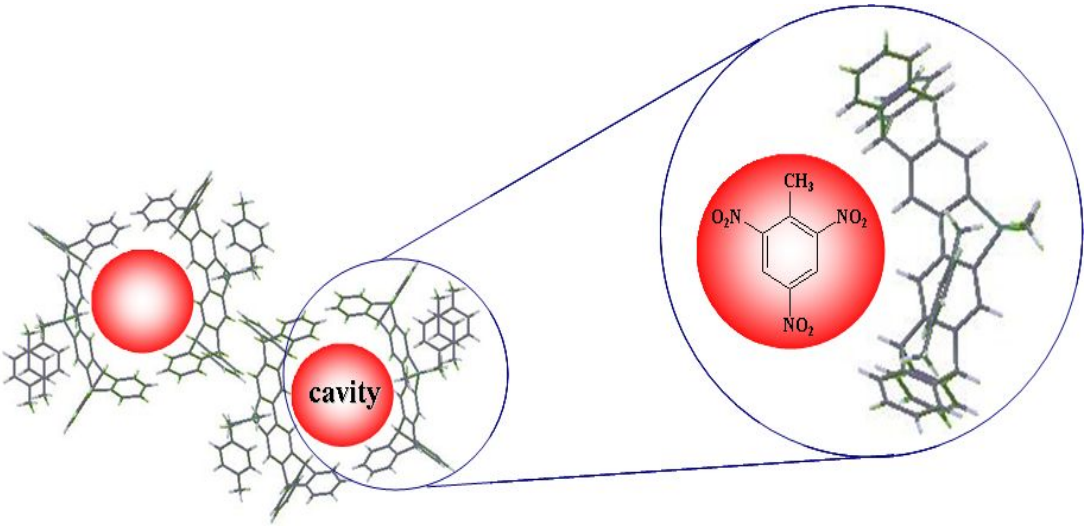


Figure 28. Triptycene metallafluorene을 이용하여 Nitro compounds를 탐지원리

Fig 28은 Triptycene metallafluorene을 이용하여 Nitro compounds를 탐지하는 원리를 설명한 그림이다. 위 그림에서 보는 바와 같이 Triptycene metallafluorene이 가지고 있는 공간에 Nitro compounds 분자들이 자리 결합을 하여 탐지하게 된다. Triptycene metallafluorene 이 결정화가 되면 분자들은 그림과 같이 분자들이 층상구조의 형태로 쌓이게 될것이다. 또한 결정화가 되면서 triptycene metallafluorene 의 cavity 가 형성된다. cavity 가 생성되면 그 부분에 TNT 등의 폭발물 분자가 들어가게 된다. cavity 의 크기는 약 1.6 nm 이며 TNT의 크기는 약 0.6 ~ 0.7 nm 이므로 충분히 cavity 안으로 TNT가 들어갈 수 있다. 이와 같이 triptycene metallafluorene은 폭발물센서로서 응용이 가능할 것으로 생각됩니다.

3.4.1. Dectection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

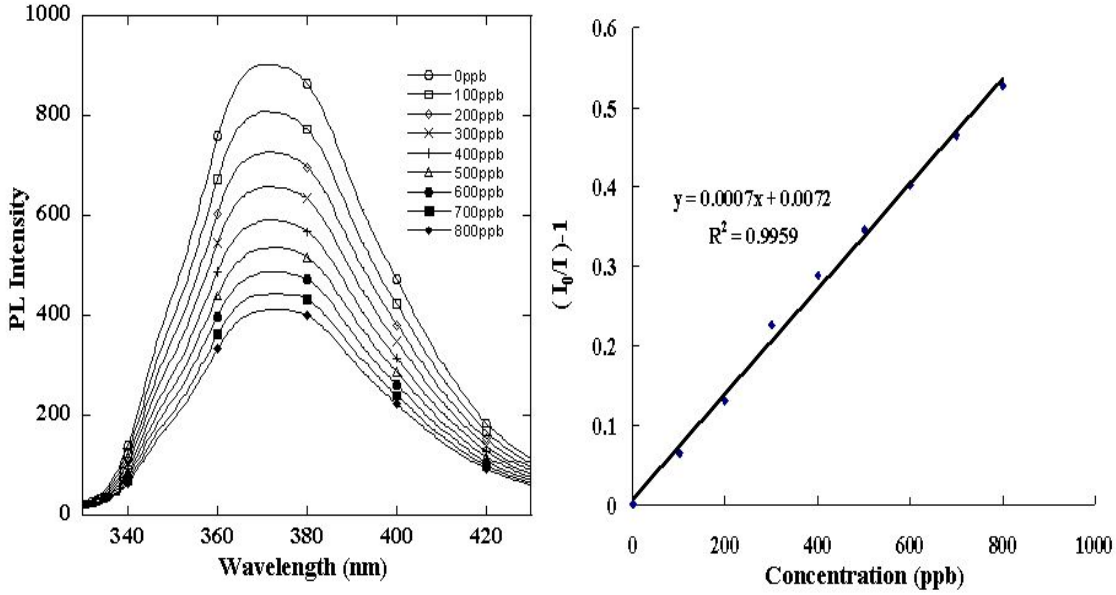


Fig 29. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 29의 왼쪽 그래프는 PA 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 2×10^6 이 나왔다.

3.4.2. Dectection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

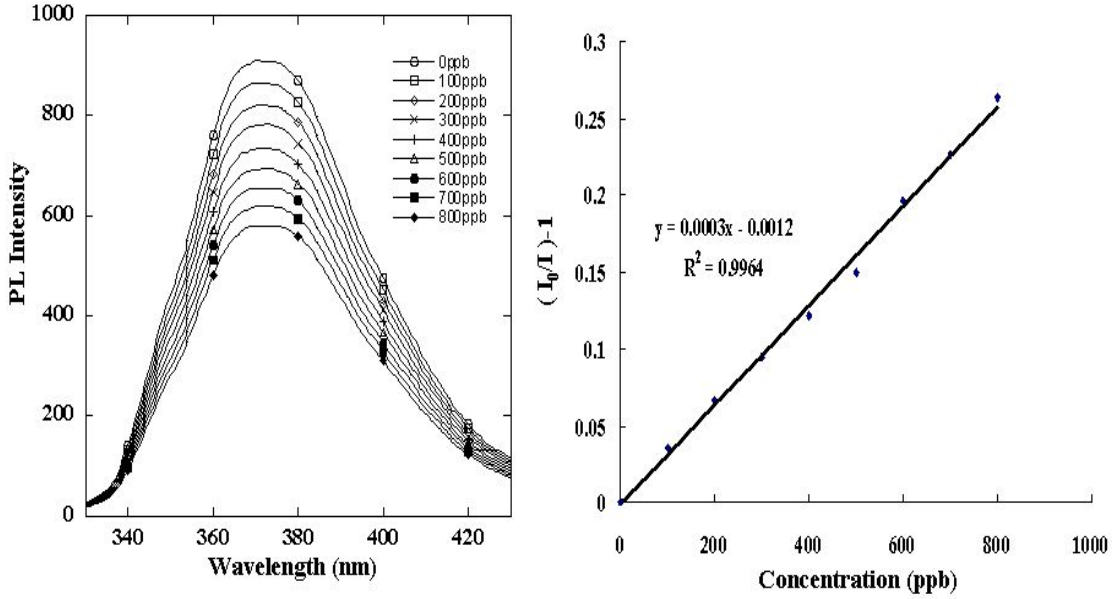


Fig 30. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 30의 왼쪽 그래프는 PA 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 8×10^5 이 나왔다.

3.4.3. Dectection of DNT based on1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

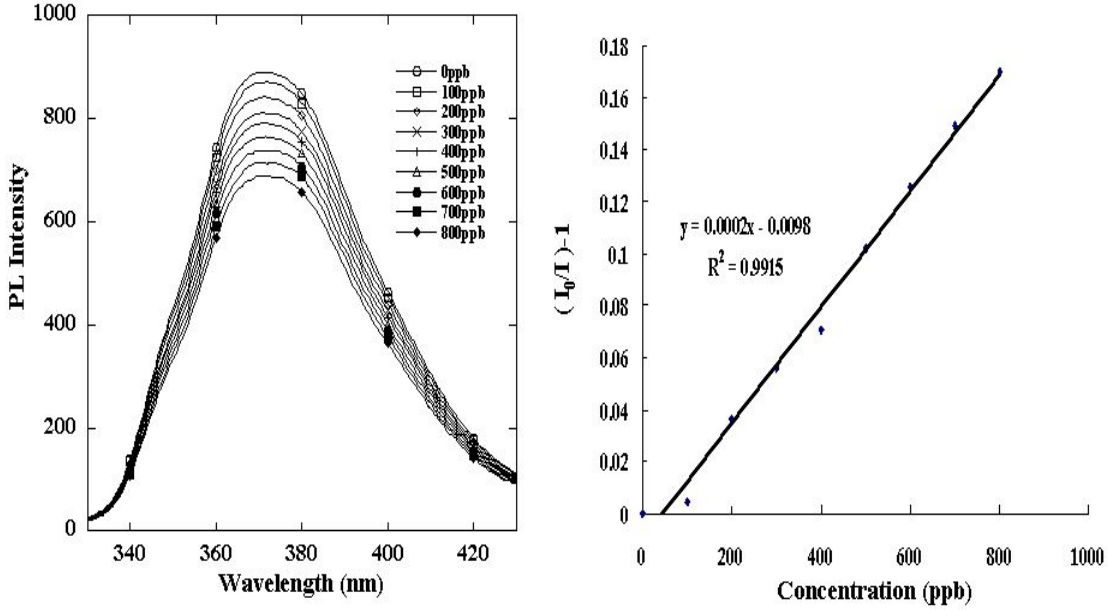


Fig 31. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for DNT

분석물질 DNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 31의 왼쪽 그래프는 PA 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 4.4×10^5 이 나왔다.

3.4.4. Dectection of PA based on1,1-methylhydro-1-silafluorene

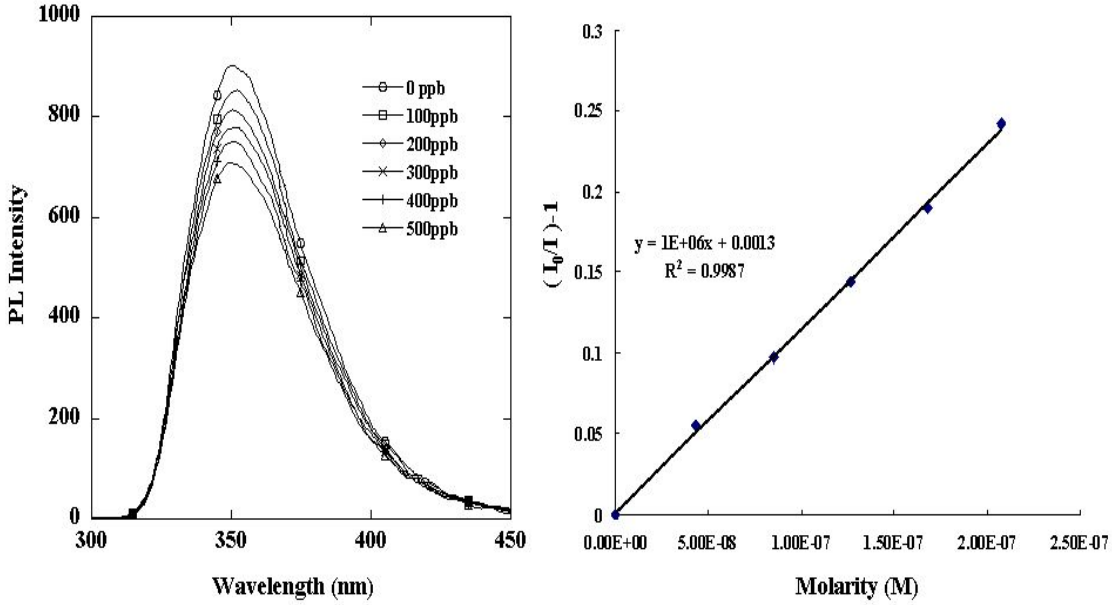


Fig 32. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 32의 왼쪽 그래프는 PA 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 1×10^6 이 나왔다.

3.4.5. Dectection of TNT based on1,1-methylhydro-1-silafluorene

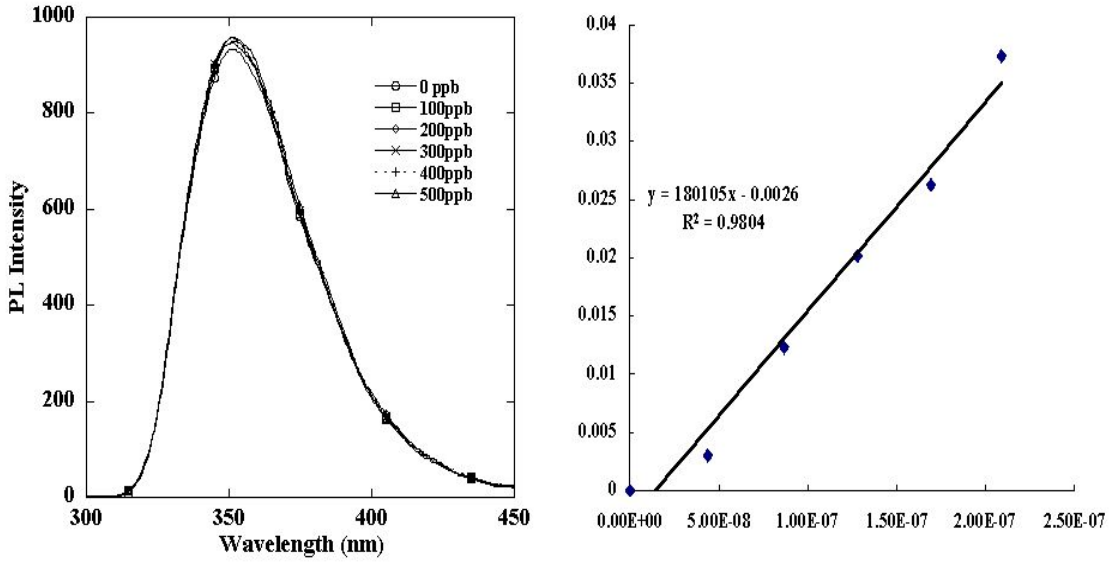


Fig 33. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for TNT

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 33의 왼쪽 그래프는 TNT 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 1.8 × 10^5 이 나왔다.

3.4.6. Dectection of DNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

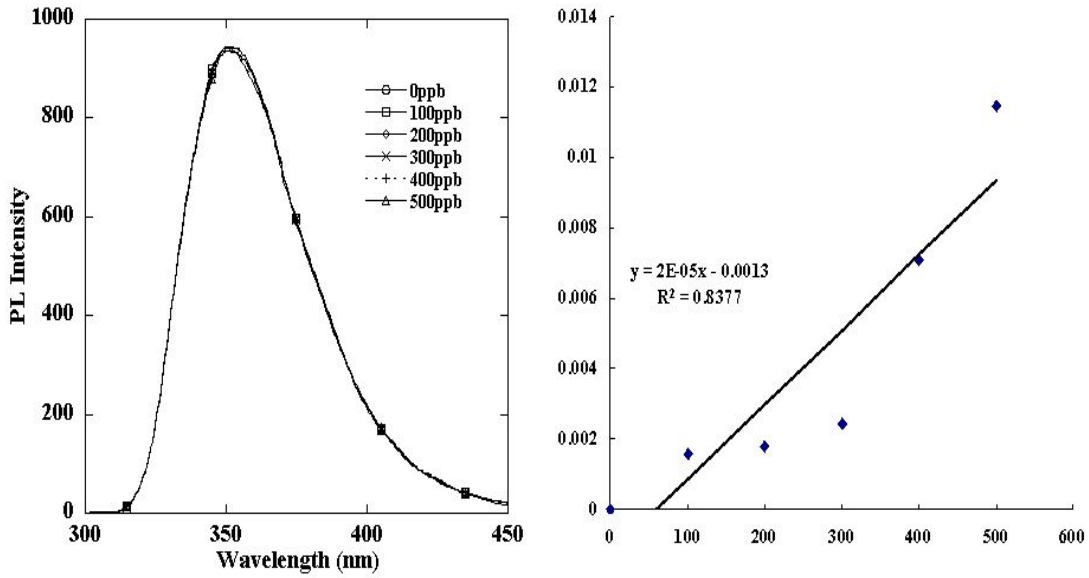


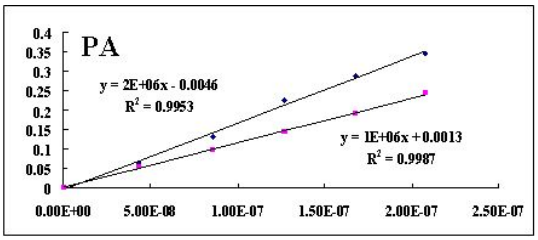
Fig 34. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for DNT

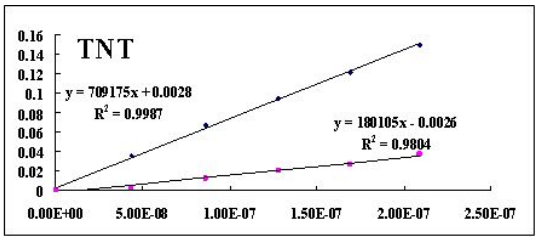
분석물질 DNT 10ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 34의 왼쪽 그래프는 DNT 30 ㎕씩 첨가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 DNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 2×10^5 이 나왔다.

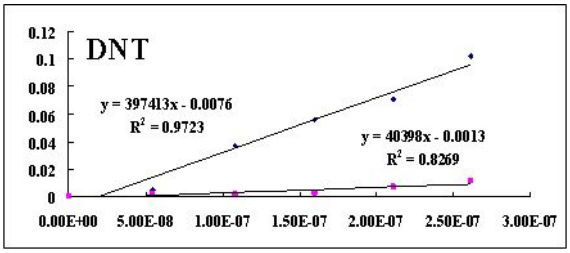
4. Conclusion

본 실험에서는 광 발광성 유기 화합물을 이용하여 광학적 특성을 측정하였다. 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene과 1,1-dimethylhydro-4,5,8,9-bis (triptycene)silafluorene의 PL spectra는 각각 417nm, 420에서 우수한 발광 영역대를 나타내었고, EL spectra는 410nm와 413nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의 세기(Luminance)는 4000(cd/m^2)정도였다.1,1-methylhydro-1-silafluorene과 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 PL spectra는 각각 414nm, 415에서 우수한 발광영역대를 나타내었고, EL spectra는 406nm와 409nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의세기는(Luminance)는 4000cd/m^2 로 측정되었다.

Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene의 Luminescence Spectroscopy를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Picric Acid, TNT, DNT)의 정적 기적 인력으로 인해 발광성 물질을 소광시키는 현상을 이용하여 폭발물을 감지 할 수 있다는 결과를 확인하였다.







	PA	TNT	DNT
Triptycene Metallafluorene	2,000,000	709,175	397,413
Metallafluorene	1,000,000	180,105	40,398

Table 10. Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1})

5. References

[1] D. D. C. Bradley, Chem. Brit. **27**, 719-723, (1991).

[2] K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974, (1996).

[3] J. Dubac, C. Guerin and P. Meunier, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, John Wiley & sons Ltd, England, 34, (1998).

[4] K. Tamao, Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials, John Wiley & sons Ltd, England, 245-251, (2000).

[5] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S.Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 118,

[6] Y. Yamaguchi, Synthetic Met. vol. **82**, 149-153, (1996).

[7] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, Chem. Eur. J. **6**, 1683-1692, (2000).

[8] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. **120**, 4552-4553. (1998).

[9] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. Apeloig, Chem., Int. Ed. Engl. **35**, 1002-1004. (1996).

[10] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974. (1996).

[11] K. Tamao. Molecules to Materials. 245-251. (2000).

[12] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, J. Am. Chem.Soc. **118**, 11974-11975, (1996).

[13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, Chem. Eur. J. **6**, 1683-1692, (2000).

[14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. **120**, 4552-4553. (1998).

[15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 1002-1003, (1996).

[16] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6915-6918, (1999).

[17] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936, (1999).

[18] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem.* Soc. **125**, 3821-3823, (2003).

[19] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, *J. of the Korean Sensors Society.* **15**, 1-6, (2006).

[20] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, *J. of the Korean Sensors Society.* **13**, 175-181, (2004).

[21] J. P. Czarnik and A. W. Eds. *luwer Academic Publishers:* Boston, (1997).

[22] 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.* **97**, 1515, (1997).

[23] J.-S. Yang and T. M. Swanger. *J. AM. Chem. Soc*. **120**, 11864, (1998).

[24] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **31**, 201, (1998).

[25] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc*. **117**, 12593, (1995).

[26] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc*. **120**, 5321, (1998).

[27] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).

[28] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, *Science.* **265**, 765, (1994).

[29] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem.* Soc. **11**7, 7389, (1995).

[30] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules.* **3**1, 8655, (1998).

[31] E. Cornwall,Trends Polym. *Science*. **5**, 218, (1997).

[32] 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, Phys.* **54**, 9180, (1996).

[33] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373, (1995).

[34] R. Klopsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, *Macromolecules*, **33**, 11, (2000), *Chem. Eur. J.* **2**, 1330, (1996).

[35] B. J. Schwarts, ReV. *Annu Phys. Chem.* **54**, 141, (2003).

[36] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, *Macromolecules.* **41**, 6672, (2008).

Chapter Three.

Chemical Sensor Based on Porous Silicon Dual Transducers

Chapter Three.
Chemical Sensor Based on Porous Silicon Dual Transducers

Lee, Sung Gi
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Abstract

Novel porous Si exhibiting dual optical properties, both Fabry-Perot fringe (opticalreflectivity) and photoluminescence, were developed and used as chemical sensors. Porous Sisamples were prepared by an electrochemical etch of p-type silicon under the illumination witha 300 W tungsten filament bulb for the duration of etch. The surface of porous Si wascharacterized by FT-IR instrument. The porosity of samples was about 80%. Both reflectivityand photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of organic vapors. The shift of Fabry-Perot fringe to the longer wavelength under the exposure of chloroform vapors was obtained. The steady-state photoluminescence spectra and quenching photoluminescence under the exposure of various organic vapors were obtained. A set of organic compounds were analyzed by both quenching photoluminescence and change of optical thickness.

Keywords: Febry-Perot fringe pattern, Photoluminescence, Porous Silicon

1. Introduction

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhir 등에 의해 실리콘 전자연마작업(electropolishing)을 하다가 합성되어서 우리에게 소개 되었다[1]. 이 다공성 실리콘은 (Porous Silicon)은 높은 표면적을 가지고 있는 실리콘 나노 크리스탈의 연결체로 구성 되어있다. 이러한 특징을 갖는 다공성 실리콘은 마이크로칩 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)를 전기 · 화학적 부식을 통하여 직접 합성 된다[2-6]. 이렇게 부식되어 합성되어진 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질을 갖은 수 나노 크기에서부터 수 마이크로 크기에 이르는 기공을 생성하는데 이런 다공성 실리콘의 독특한 두 가지의 광학적 특성인 광 발광성(Photoluminescence) 와 광 반사(Optical reflectivity)를 갖는다. 전기·화학적으로 이용된 다공성 실리콘은 불순물 반도체에 속하며 종류에는 p-type 과 n-type로 구분한다. p-type 다공성 실리콘은 붕소(B)가 불순물로 첨가되었고 Positive hole을 가지고 있고, 이러한 p-type의 다공성 실리콘은 실리콘 광 반사(Optical reflectivity)의 특징을 지니고 있습니다[7]. 한편, n-type의 다공성 실리콘은 인(P)이 불순물로 첨가 되어서 negative electron을 지니고 있고, n-type의 다공성 실리콘은 광 발광성(Photoluminescence)의 특징을 지니고 있다[8,9]. 이러한 광학적 특성을 갖는 기공은 이용하는 분야에 따라 크기의 조절이 가능하며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려주는 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 B 과 P의 양, 그리고 용매로 사용되어진 HF 와 Ethanol의 비율, 그리고 케리어의 형태 (n , p)에 비례한다[10,11]. 그리고 전기·화학적으로 얻어진 독특한 다공성 실리콘의 표면은 Si-H_x (x=1, 2, 3)로 이루어져 있기 때문에 산소와 반응이 쉽게 일어나게 된다. 산소 반응을 하게 되면 다공성 실리콘의 표면은 SiO_2로 치환 되면서 친수성(hydrophilic)의 형태로 이루어지게 된다. 다공성 실리콘의 표면을 친수성상태 즉, 표면을 산화를 시키는 방법에는 암실에서 산화를 천천히 시키는 방법(수주 또는 수달), 불순물이 없는 전해질 상태에서의 양극 산화 방법, 화학적 산화 방법, 또는 열적 산화 방법 등이 있으며 이런 방법을 통하여 산화의 속도를 조절 할 수 있다[12].

온도가 높으면 다공성 실리콘의 산화의 속도는 수 초로 줄일 수가 있다. 그리고 Si-H_x (x= 1, 2, 3)로 이루어진 다공성 실리콘의 표면을 안정화시키기 위하여 표면을 유기물로 코팅하여 소수성(hydrophobic)상태로 만드는 방법이 있다. 우리는 hydrosilylation을 사용하여 표면을 안정화 시켰다. 이 hydrosilylation 방법에는 열을 이용한 방법, 빛을 이용한 방법 그리고 촉매를 이용한 방법이 있다[13]. 이번 연구에서는 p-type의 다공성 실리콘을 이용하여 광 반사 와 광 발광성의 특성을 동시에 갖는 다공성 실리콘을 합성하여 표면을 Si-H와 산화 방법 중에 열적 산화 방법을 이용하여 표면을 친수성의 특징을 갖는 Si-O_2로 치환을 시키고 마지막으로 hydrosilylation 방법에 빛을 이용하는 방법을 이용하여 다공성 실리콘의 표면을 소수성 특징을 갖는 Si-R로 치환시켜서 준비 하였다. 이렇게 준비한 세 가지의 다공성 실리콘의 샘플을 이용하여 유기용매인 chloroform, n-hexane, methanol, benzene, Iso-propanol 그리고 Toluene의 순수 증기압(vapor pressure)이 순수한 다공성 실리콘의 표면, 친수성의 다공성 실리콘의 표면, 그리고 소수성의 다공성 실리콘의 표면을 갖는 기공과 반응하여 광 반사 와 광 발광성의 변화를 조사하였다.

2. Experimental Section

2.1. Materials & Instrument

2.1.1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(㎛) 크기의 두께를 형성하는 순수한 실리콘 단결정 웨이퍼를 합성하기 위해 1~10 mΩ 의 저항 값을 갖는 p-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

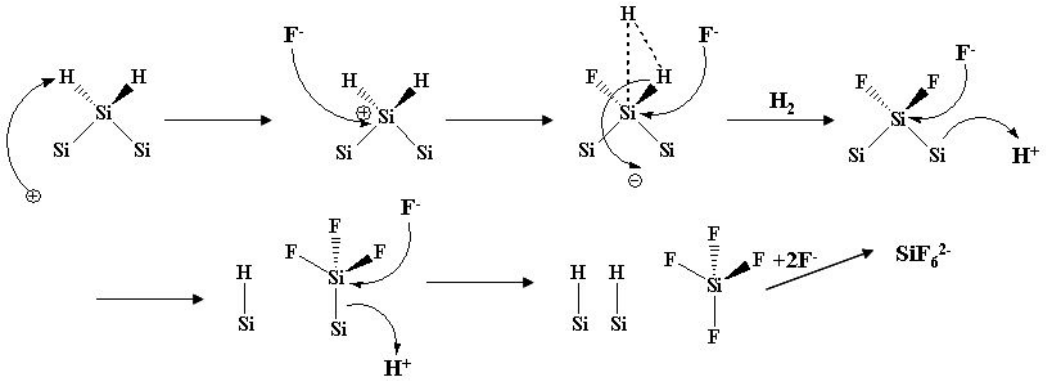
2.1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 p-type 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 광반사성 및 광발광성을 측정하였다. 또한 표면을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 확인하였다.

2.2. Experiment

2.2.1. Preparation of Porous Silicon

다공성 실리콘은 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공(pore)과 나노 입자를 갖게 한다. 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 Fig 35에 나타와 있는 바와 같이 실리콘을 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6와 $H_2(g)$를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.



Scheme 14. Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi

다공성의 기공은 흘려주는 전류세기의 차이나 전기화학적 식각 시간, HF용매의 농도, 그리고 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 기공의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용도에 맞게 조절할 수 있다. 합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 갖는다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. fringe pattern은 Bragg 식(1)에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda = 2nL \cdot \sin\theta \qquad (1)$$

이 식은 이번 연구에서 사용되는 빛의 입사각인 $\theta=90^0$일 때, $m\lambda = 2nL$이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께(L)와 굴절율(n)이 관여한다고 볼 수 있다.

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼(B dopped, <100>, 1~10Ω)를 Potentiostat/Galvanosta 363 모델(EG&E Instrument)을 이용하여 전류를 일정 시간 흘려주면서 300W의 백열등의 빛을 쪼여 주면서 전기·화학적 부식을 하게 되면 단층의 다공성 실리콘이 합성된다. 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 ethanol (ACS reagent, Aldrich)을 사용하였으며 HF : EtOH = 1 : 1 의 부피비로 준비하였다.

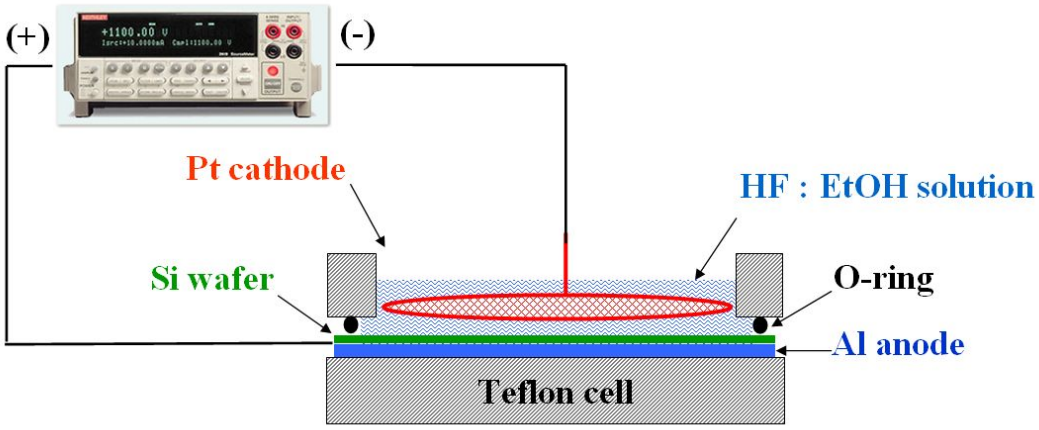
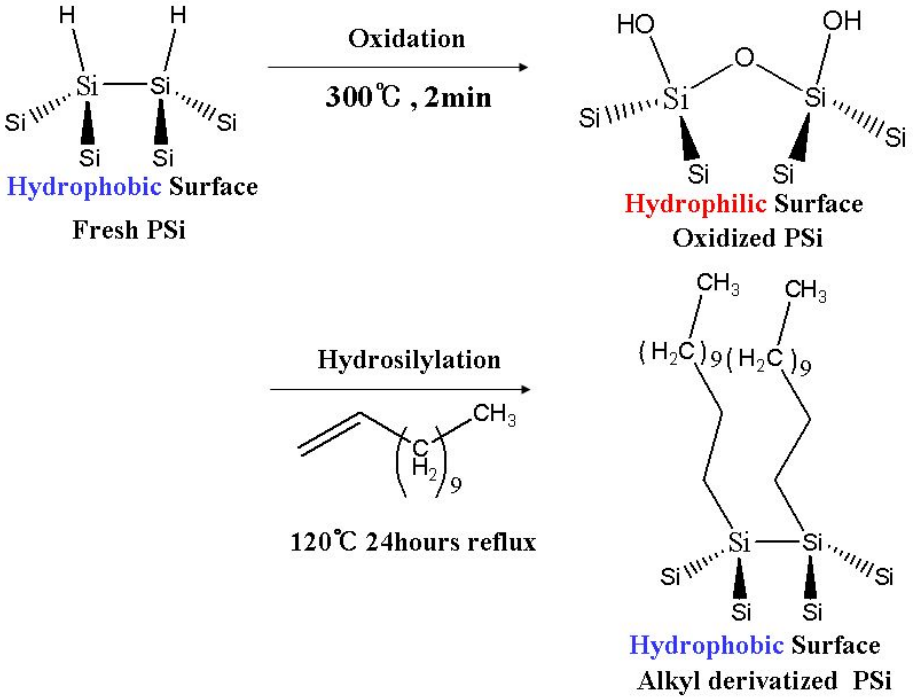


Figure 35. Schematic diagram for porous silicon.

전기화학적 부식 방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 약 1.2cm × 1.2cm의 크기로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣고 etching solution 1:1 을 웨이퍼 표면에 주입한 후 (+)전극을 O-형으로 구부린 백금(platinum) 와이어에, (-)전극을 알루미늄 호일(aluminum foil)에 연결하여 전류(50㎃/cm^2, 3min)를 흘려주면서 동시에 300W의 빛을 쪼여주면서 전기적 부식을 통하여 준비하였다. 이 모든 공정은 Teflon cell에서 수행하였으며 식각 후에는 Ethanol 과 아르곤 가스를 이용하여 세척, 건조하였다.

2.2.2. Process for surface Derivatization of Porous Silicon Samples

전기화학적 식각을 통해 얻어진 다공성 실리콘은 열적산화를 통하여 그 표면이 Si-OH로 종결되어 친수성 표면을 갖는 산화된 다공성 실리콘을 제작하였다. 열적산화는 furnace (Thermolyne F6270-26 furnace equipped with controller)를 이용하여 300℃에서 5분 동안 산화시켰다. 산화가 끝난 후 얻어진 다공성 실리콘은 에탄올로 세척하고 Ar gas 하에서 사용하기 전 까지 건조하였다. 한편 소수성 표면을 갖는 다공성 실리콘은 Hydrosilation방법을 이용하여 준비하였다. Hydrosilylation에 사용될 유기 용매로는 불포화 탄화수소 용매인 1-dodecene(10 mL, 99%, Aldrich Chemicals) 을 이용하여 80℃로 24시간동안 hydrosilylation을 하였다. 반응이 끝난 후 다공성 실리콘을 acetone, CH_2Cl_2, 그리고 ehtanol 순서로 세척을 하였다.



Scheme 15. Chemical scheme for the thermal oxidation and hydrosilylation

2.2.3. Solvent degassing

본 실험에서 사용되는 유기용매는 chloroform (99.8%, Aldrich), n-hexane, methanol (98.5%, Aldrich), benzene, (99.8%, Aldrich), Iso-propanol, (99.5%, Aldrich) 그리고 Toluene, (99.5%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 이 유기 용매들에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 degassing을 5회 반복하여 각각 준비 하였고 그 다음 유기용매들을 Pyrex 용기에 넣어서 진공으로 만들고 Ar 가스로 치환 시켜서 산소와의 반응을 완전히 차단하였다. 이렇게 준비 되어진 각각의 유기 용매들의 순수한 증기압력(vapor pressure)을 이용하여 실험하였다.

2.2.4. Optical Properties and Bench Setup

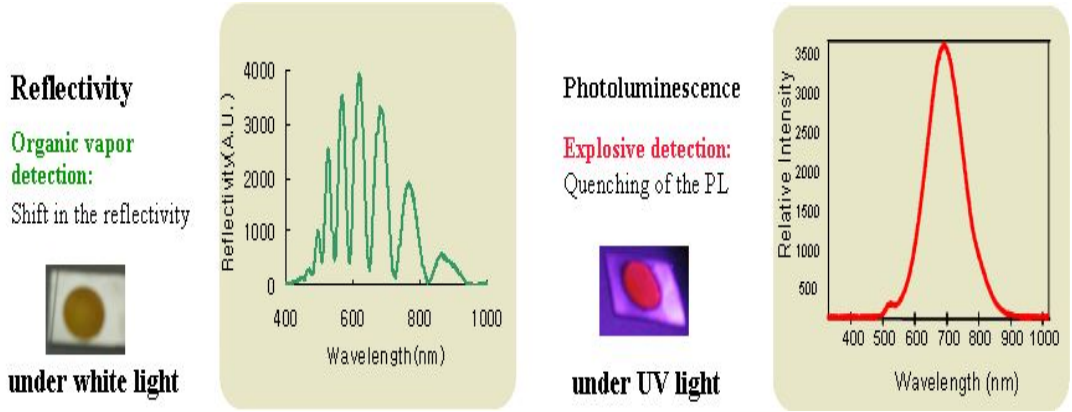


Figure 36. Optical properties of porous silicon; reflectivity (left) and photoluminescence (right)

p-type 다공성 실리콘으로부터 광 반사 되는 반사 스펙트럼을 측정 하기 위해서 텅스텐 램프를 이용하였고, Igor프로그램을 이용하여 광학 정보가 저장된 다공성 실리콘의 Febry-Pérot 프린지 패턴은 퓨리에 변환을 통하여 퓨리에 변환 스펙트럼을 얻었다. 노광 정도에 따른 FT 세기 및 유효광학두께(EOT; effective optical thickness)의 관계를 확인 하였다. 광 발광성 스펙트럼을 측정하기 위해 UV-380 nm 와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 사용하였다.

모든 스펙트럼은 실험실에서 특수하게 제작한 셀 안에 p-type 다공성 실리콘을 넣고 수직으로 투사광선과 반사광선이 동일 축에 오게 하여 얻었다. 이때 셀 안은 진공 상태로 만들고 유기용매(chloroform, n-hexane, methanol, benzene, Iso-propanol 그리고 Toluene)들의 순수한 증기가 다공성 실리콘 기공과 반응하여 변화되어지는 광 반사를 나타내는 Febry-Pérot fringe의 이동정도와 광 발광성을 나타내는 photolumonescence spectra의 감소를 이용하여 측정하였다. 유기용매와 반응이 끝난 다공성 실리콘의 표면에서 유기용매를 완전히 제거하기 위해서 감압과 Ar기체 흘리기를 5회 정도 반복하여 유기 용매들의 증기를 완전히 제거 하였다. 이는 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 이용하여 유기 용매와 반응 하기전의 Febry-Pérot fringe 나 photolumonescence spectra의 위치로 돌아오는 것을 보고 알 수 있었다.
친수성 다공성 실리콘 표면과 소수성 다공성 실리콘 표면을 확인하기 위하여 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 조사 하였다. 특히 열적 산화를 이용하여 생성된 SiO_2의 분자 진동인 1095cm^{-1}의 피크를 확인하여 알 수 있었으며 hydrosilylation 반응 유무는 3000~3500cm^{-1}의 분자진동 피크를 통해서 확인 할 수 있었다.

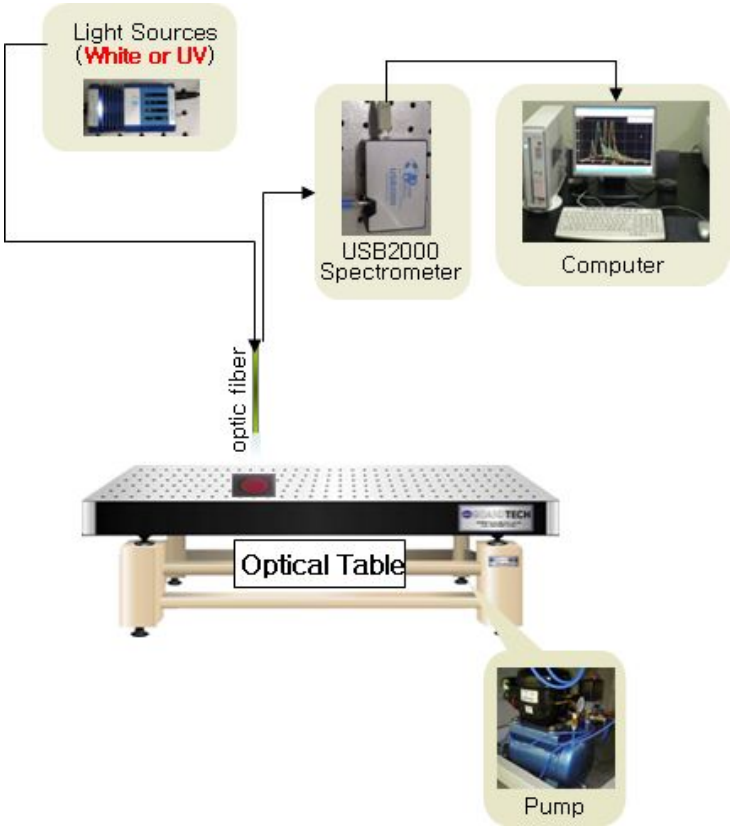


Figure 37. Optical bench setup for obtaining the optical properties of Porous Silicon

3. Results and Discussion

p-type 다공성 실리콘칩을 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아보기 위해서 다공성 실리콘의 단면과 측면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정해 본 결과 표면의 기공 크기는 200nm 정도이며, 이 기공을 이용하여 56 × 50 × 40Å의 크기를 갖게 되었다. 식각된 다공성 실리콘의 두께는 5.5㎛ 정도 되었다(Fig 38).

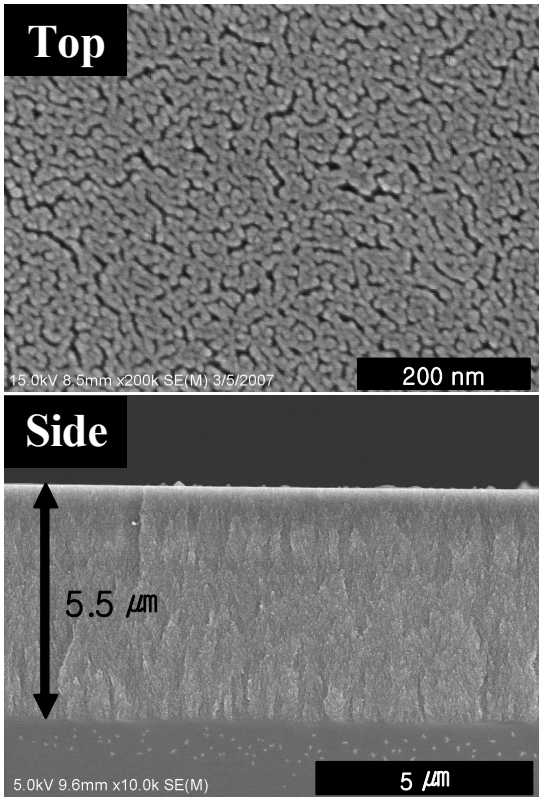


Figure. 38. Surface (top) and cross-section (bottom) SEM image of prepared porous Silicon

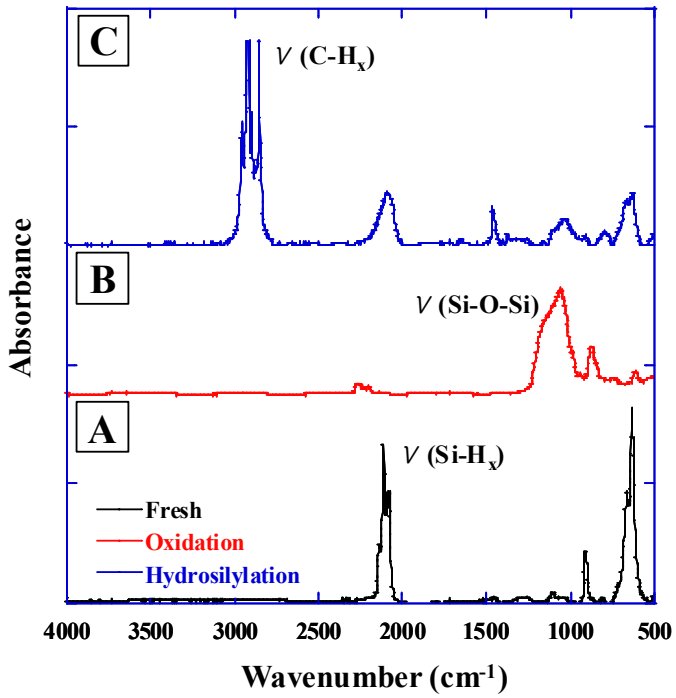


Figure 39. FT-IR Spectra of fresh PSi (A) and oxidized PSi (B) and Alkyl derivatized PSi (C)

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정전류를 흘려주어 전기·화학적 부식을 통하여 제작 되었다. 다공성 실리콘 표면을 FT-IR 을 통하여 확인하면 v(Si-H_1) = 2090, v(Si-H_2) = 2115, v(Si-H_3) = 2140 그리고 v(Si-H) = 908cm^{-1}, 으로 분자 진동을 Fig 39(A)에서 확인할수 있다. 열적 산화를 하여 얻어진 다공성 실리콘은 표면이 v(SiO_2)로 변화되면서 2100cm^{-1}의 분자 진동을 Fig 39(B)에서 확인할 수 있었다. 또한 hydrosilylation을 통하여 얻어진 다공성 실리콘의 분자진동은 3000~3500cm^{-1} 범위에 나타나므로 소수성 작용기를 가지고 있는 다공성 실리콘 표면을 Fig 39(C)에서 확인할 수 있었다.

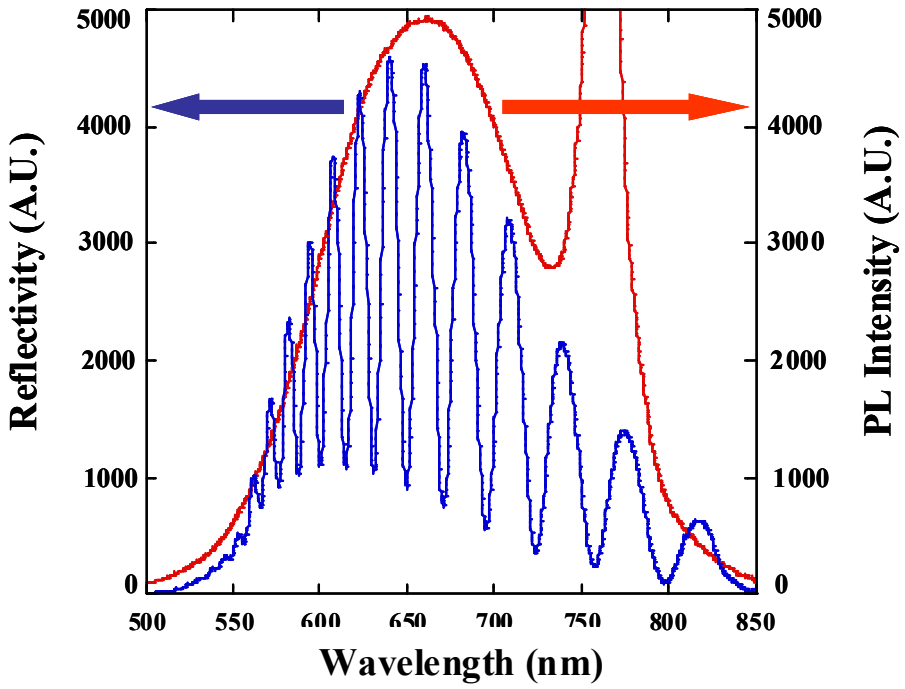


Figure 40. Reflectivity(blue line) and photoluminescence(red line) spectra of prepared porous PSi

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼를 이용하여 제작 된 다공성 실리콘은 Fig 40에서 보는 바와 같이 Febry-Pérot 프린지 패턴과 PL을 동시에 가지고 있었으며 PL은 여기파장 (excitation wavelength)이 380 nm일 때 660 nm에서 최대 발광을 보여 주었다. 제작된 다공성 실리콘의 다공성 (porosity)은 논문에 발표된 방법으로 측정되었으며[ref] 다공성의 정도는 약 80%정도 이었다.

Fig 41은 순수한 다공성 실리콘이 유기 용매의 순수 증기압이 탐지 하였을 경우 장파장 쪽으로 이동하는 것을 알수 있다. 이는 다공성 실리콘 기공에 유기용매의 증기압이 채워져 들어가서 굴절률을 증가시키기 때문이다.

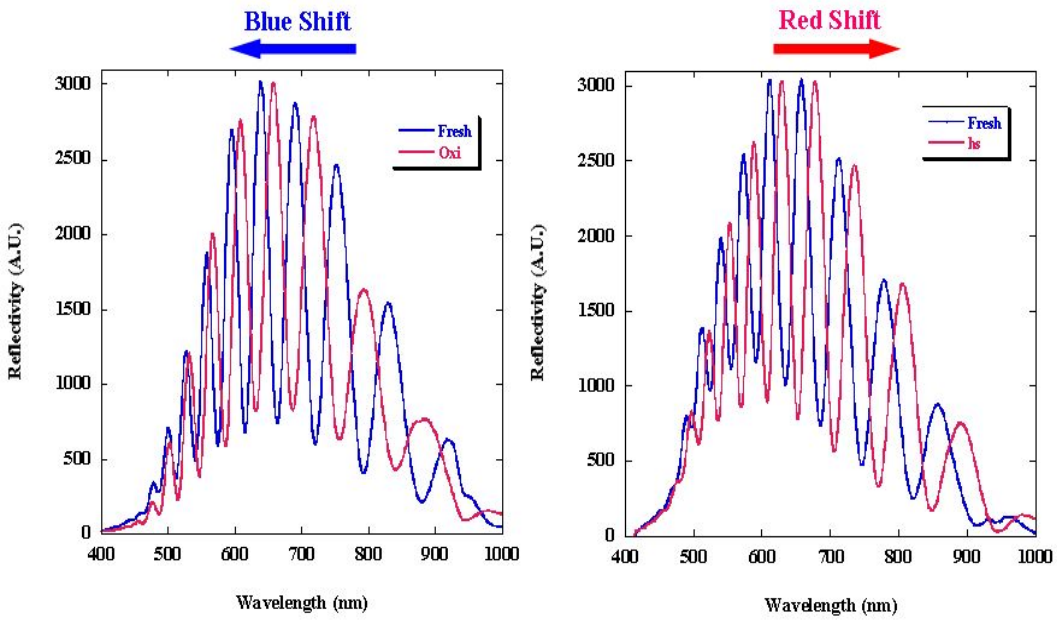


Fig 41. Oxidation and Hydrosilylation PSi

Fig 42(A)은 p-type 단결정 실리콘을 전기 · 화학적 부식을 하여 얻어진 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사 스펙트럼을 측정하게 되면 반사 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Febry-Pérot fringe을 이룬다. 이 Febry-Pérot fringe의 기공내부에 화학물질들이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성 층의 굴절률(reflective index)의 변화가 발생하여 장파장 또는 단파장 쪽으로 변위를 하게 된다. 간섭 주름은 Bragg 식에 의하여 생성되므로 분석할 수 있고 단층 다공성 실리콘의 Bragg 식은 다음과 같다 층의 광학두께(optical thickness)가 L, 굴절률(reflective index)이 n, 그리고 파장(wavelength)은 λ 일 때 $m\lambda = 2nL$ (m은 정수)를 만족시킬 때 Bragg식이 성립 된다.

Fig 42(B)는 p-type 의 photoluminescence의 그래프를 나타낸 그래프이다. 순수한 다공성 실리콘의 표면 기공에 유기 용매의 증기압 채워져 들어감으로써 소광 현상이 일어나게 된다. 소광 현상은 다공성 실리콘의 발광 chloro-mophore의 약하게 화학 흡착된 분자의 산소로 비방사(nonradiative) 전자 전이를 통한 메카니즘 으로 서술된다.

우리는 전기 ·화학적으로 합성하여 얻은 다공성 실리콘이 Fabry-Perot fringe 현상과 photoluminescence 현상을 동시에 가지고 있다는 것을 Fig 38을 통하여 확인할 수 있었다. 이러한 특징을 갖고 있는 다공성 실리콘을 이용하여 유기용매인 chloroform. n-Hexane, methanol, benzene, iso-propanol, 그리고 Toluene을 탐지하여 보았습니다

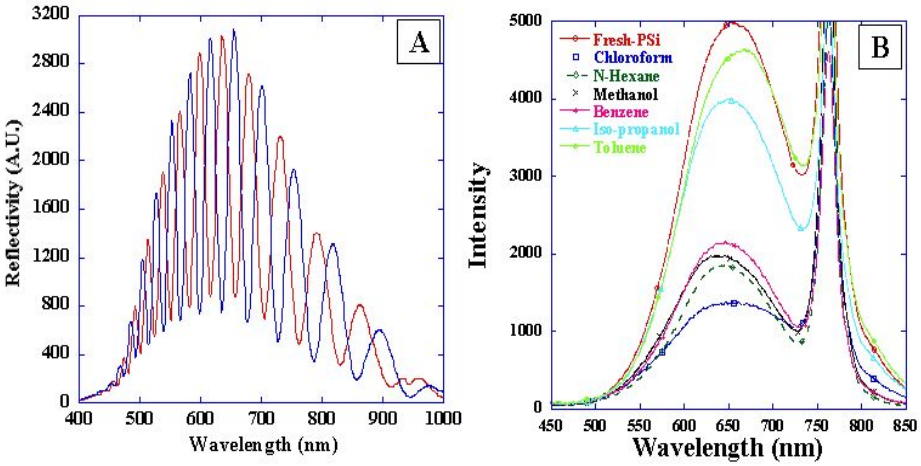


Fig 42. Shift of Fabry-Perot fringe pattern (A) and quenching photoluminescence spectra (B) under the exposure of organic vapors (Chloroform:●, n-Hexane:■, Methanol:◆, Benzene:▲, iso-propanol:▼ Toluene:⦿)

Table 11. Changing EOT and Quenching photoluminescence of Fresh PSi for different analytes.

Organic compounds	Vapor Pressure (mmHg)	ΔEOT			Quenching PL (%)		
		1	2	3	1	2	3
Chloroform	156.05	1429	1430	1429	74	72	71
N-Hexane	121.26	1372	1333	1412	65.6	66.3	67
Methanol	97.48	1315	1330	1324	61.7	61.7	61.1
Benzene	80.85	1015	1008	1003	55.5	54.2	55
Iso-propanol	30,93	799	797	804	19.8	19.7	19.4
Toluene	21.68	318	316	320	5.9	6.3	6.4

Table 11은 여섯가지 분석물질 들을 사용하여 감식실험을 한 결과이다. 각각의 화합물에 대하여 세 번씩 반복 실험하여 얻어진 결과이다. Febry-Pérot 프린지 패턴은 기공내부에 감지하고자 하는 분석물질이 capillary condensation으로 인해 채워져 들어갈 때 다공성층의 굴절률(reflective index)의 증가를 초래하여 장파장 방향으로 변위하게 된다. 따라서 Febry-Pérot 프린지 패턴의 변화는 capillary condensation이 강하게 일어나기 때문에 Febry-Pérot 프린지 패턴이 더욱 장파장 쪽으로 변위하게 된다.
변화된 굴절률(reflective index)을 EOT 변환 프로그램을 통해서 변화 시켜주면 Table 8에서 같은 값을 얻을 수 있다. Fresh PSi인 경우 Table 10에서 보는 바와 같이 실리콘의 표면 성질에 관계없이 순수 증기압에 의해 EOT 변화량과 소광 현상이 나타났다.

Table 12. Changing EOT and Quenching photoluminescence of Oxidized PSi for different analytes.

Organic compounds	Vapor Pressure (mmHg)	ΔEOT			Quenching PL (%)		
		1	2	3	1	2	3
Chloroform	156.05	1173	1143	1185	62.6	63.2	63
N-Hexane	121.26	914	919	902	26.1	26	26.4
Methanol	97.48	950	927	926	66.5	67.1	66.5
Benzene	80.85	609	646	677	17.6	18.5	18
Iso-propanol	30,93	729	730	738	55	55.7	55.4
Toluene	21.68	154	145	159	6.8	7	6.5

Oxidized PSi실험 결과는 아래의 Table 12에 나타내었다. Oxidized PSi은 히드록시기로 종결된(Si-OH) 다공성 칩으로 친수성의 성격을 가지고 있다. fresh PSi경우는 증기압에 많은 영향을 받은 반면 Oxidized PSi은 증기압이 가장 큰 Chlroform을 제외한 나머지 분석물질의 경우 실리콘의 표면 성질에 영향을 받았다. 비슷한 증기압을 가지고 있는 n-Hexane과 Methanol, Iso-propanol과 Toluene의 경우 산소를 함유한 극성분자인 Methanol과 Iso-propanol이 비극성 분자인 n-Hexane과 Toluene에 비해 많은 EOT 변화량과 소광현상을 보여 주었다.

Table 13. Changing EOT and Quenching photoluminescence of Alkyl PSi for different analytes.

Organic compounds	Vapor Pressure (mmHg)	Δ EOT			Quenching PL (%)		
		1	2	3	1	2	3
Chloroform	156.05	269	267	270	72.5	72	73.1
N-Hexane	121.26	258	260	261	61.1	61.8	62.5
Methanol	97.48	175	171	178	17.9	18.2	18
Benzene	80.85	215	221	218	32.1	32.9	33
Iso-propanol	30,93	69	66	70	29.9	29.8	29.6
Toluene	21.68	99	93	90	8.9	9.4	9.2

Alkyl derivatized PSi은 Table 13에서 보는 바와 같이 마찬가지로 증기압이 가장 큰 Chloroform을 제외한 나머지 다섯가지 분석물질 들은 증기압의 영향을 받기 보다는 분석물질의 친수성과 소수성에 의한 결과를 보여준다.

4. Conclusion

이번 연구를 통해서 우리는 전기 · 화학적 부식을 통해 얻어진 p-type 다공성 실리콘이 Febry-Pérot 프린지 패턴과 PL의 특징을 모두 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 합성된 다공성실리콘의 표면의 말단기를 Si-H, Si-OH 그리고 Si-R로 치환을 하여도 그 고유한 광학적 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 말단기가 서로 다른 다공성 실리콘을 이용하여 유기용매를 탐지하는데 광반사의 이동정도와 광발광성 세기의 감소정도를 모니터링 하여 정보를 직접 읽을 수 있었다. 이를 통해서 극성의 세기와 증기압력의 세기가 클수록 장파장 쪽으로 이동하는 폭이 큼을 알 수 있었고 또한 표면의 말단기에 의해서 광반성과 광발광성의 차이를 알수 있었다.

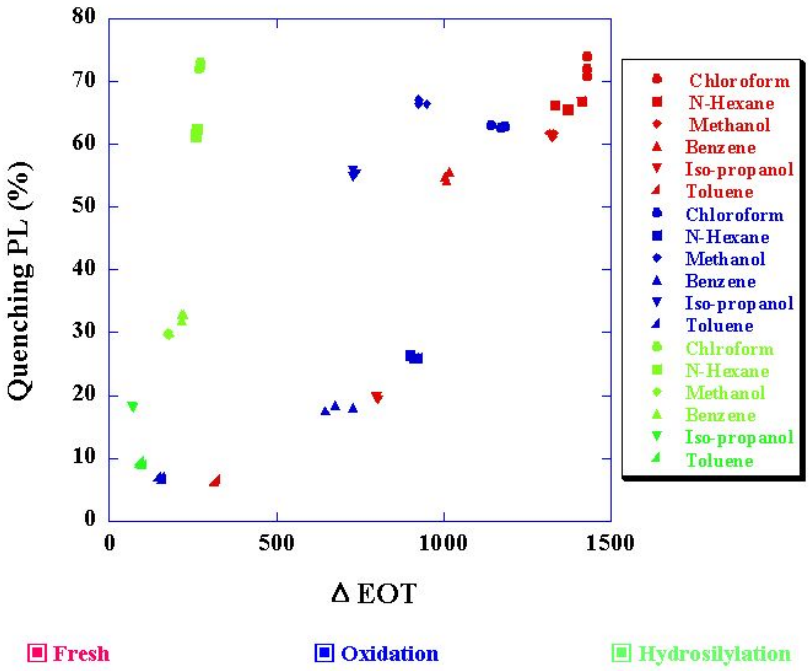


Fig 43. Chemical Sensors using Dual Transducing Modes

5. References

[1] Uhlir, A. *Bell System Tech. J.* **35**, 333, (1956).

[2]Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5399, (2000).

[3]Bsiesy, A.; Vial, J. C.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.; Wasiela, A.; Halimaoui, A.; Bomchil, G. *Surf. Sci.* **254**, 195-200, (1991).

[4] Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Oberlin, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3450-3456, (1991).

[5]Vial, J. C.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.; Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. B.* **45**, 171-176, (1992).

[6] Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **5**7, 1046-10, (1990).

[7] Pickering, C. ; Beale, M. I. J. ; Robbins, D. J. ; Pearson, P. J. ; Greef, R J. J. *Phys. C, Solid State Phys.* **17**, 6335, (1984).

[8] Vial, D. C et al *Phys. Rev*. **45**, 14171, (1992).

[9] Suemoto, T. ; Tanaka, K. ; Nakahima, A. *Phys. Rev*. **49**, 11005, (1994).

[10] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* , **353**, 335-33, (**1991)**

[11] Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herino, R. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3043-3046, (1989).

[12] Weiss, B. L. 'Properties of Porous Silicon"

[13] Schmeltzer, J. ; Porter, M. ; Stewart, M. P. ; Buriak, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2971-2974, (2002).

저작물 이용 허락서

학 과	화 학 과	학 번	20087054	과 정	석사
성 명	한글: 이 성 기 한문: 李 晟 基 영문: Sung Gi Lee				
주 소	전라남도 여수시 신기동 신화아파트 1동 1502호				
연락처	E-mail : sg_lee0808@naver.com				
논문제목	**한글 : Triptycene Metallafluorene의 합성과 광학적 특성 그리고 그들의 유기 LED 및 화학센서로서의 응용** 영문 : Synthesis and Optical Characterization of Triptycene Metallafluorenes and Their Application as O-LED and Chemosensor				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송・출력을 허락함.

동의여부 : 동의 (○), 반대 ( )

2010년 2월 일

저작자: 이 성 기 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하