creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

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

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000265922

2017년 2월

박사학위 논문

Novel Silafluorene Derivatives Having Triptycene and Tetriptycene Structures : Synthesis and Their Applications for Electroluminescence and Explosive Sensor.

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Novel Silafluorene Derivatives Having Triptycene and Tetriptycene Structures : Synthesis and Their Applications for Electroluminescence and Explosive Sensor.

Triptycene 및 tetriptycene 구조를 갖는 새로운 silafluorene 유도체들의 합성과 이를 이용한 전기발광 특성 및 폭발물 센서에 관한 연구

2017년 2월 24일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Novel Silafluorene Derivatives Having Triptycene and Tetriptycene Structures : Synthesis and Their Applications for Electroluminescence and Explosive Sensor.

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함.

20016년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 성 기

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이성기의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	이 범 규 (인)
위 원	조선대학교	교수	손 홍 래 (인)
위 원	세한대학교	교수	고 영 춘 (인)
위 원	조선대학교	교수	임 종 국 (인)
위 원	조선대학교	교수	김 호 중 (인)

20016년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS II
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS VIII
LIST OF TABLES X
LIST OF SCHEMES XI
LIST OF FIGURES XII

Novel Silafluorene Derivatives Having Triptycene and Tetriptycene Structures : Synthesis and Their Applications for Electroluminescence and Explosive Sensor.

Abstract

One. Synthesis and Optical Charactrization of Triptycene and Tetriptycene Silafluorene

1. Introduction..... 3

2. Experimental Section..... 6

2.1 Generals..... 6

2.2 Synthesis..... 7

2.2.1 Preparation of 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1..... 7

2.2.2 Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2..... 7

2.2.3 Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3..... 8

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-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 6..... 9

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.7 Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 7..... 10

2.2.8 Preparation of spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 8..... 10

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

2.2.10 Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 10..... 12
.
2.2.11 Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 11..... 12

2.2.12 Synthesis of 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide 12..... 12

2.2.13 Synthesis of [1',2']Benzeno-5,14-dihydropentacene 13..... 13

2.2.14 Synthesis of 2,3-diboromotetriptycene 14..... 13

2.2.15 Synthesis of 2,2-diboromobiteriptycene 15..... 14

2.2.16 Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 16... 14

2.2.17 Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 17..... 15

2.2.18 Synthesis of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 18..... 16

2.2.19 Synthesis of 1,1-diphneyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 19..... 17

3. Results and Discussion..... 18

3.1 센서 및 발광소재의 연구..... 18

3.2 Preparation of Triptycene silafluorene..... 19

3.3 Preparation of Triptycene germafluorene..... 25

3.4 Preparation of Tetriptycene silafluorene..... 27

3.5 단분자의 광학적 성질 (UV-Vis absorption and fluorescene spectra)..... 32

3.6 LC-Mass..... 37

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.7 X-ray single crystal..... 44

3.8 TGA(Thermogravimetric Analysis) 측정 분석..... 58

3.8.1 TGA 분석원리..... 58

3.8.2 TGA에서 Mass change의 변화율 calculation..... 59

3.8.3 TGA(Thermogravimetric Analysis) of Bis(tetriptycene)silafluorene..... 60

4. Conclusion..... 65

5. References..... 66

6. Spectrum..... 68

6.1 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy..... 69

6.2 FT-IR..... 86

Two. Synthesis and Characterization of Bis(triptycene)silafluorene Derivatives for Explosive Sensor.

1. Introduction..... 94

2. Experimental Section..... 96

2.1. Generals..... 96

2.2. Syntheses..... 97

2.2.1. Synthesis of Trinitrotoluene (TNT)..... 97

2.2.2. Synthesis of Trimethylentrinitramin (RDX)..... 98

2.2.3. Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)..... 99

2.2.4 Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)..... 100

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.5 Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)..... 101

3. Results and Discussion..... 102

3.1 Research of Sensor and Photoluminescence materials..... 102

3.2 Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene..... 103

3.3 Quenching mechanism of Photoluminescence materials..... 104

3.4 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of Bis(triptycene)silafluorene.. 105

3.4.1 1,1-dimethyhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 106

3.4.2 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 108

3.4.3 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 110

3.4.4 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene..... 112

3.5. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of Bis(tetriptycene)silafluoren. 114

3.5.1 1,1-dimethyhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene..... 115

3.5.2 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene..... 117

3.5.3 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene..... 119

3.5.4 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene..... 121

4. Conclusions..... 123

5. References..... 124

6. Spectrum..... 126

6.1 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy..... 127

Three. Optical Charaterization of Bis(triptycene)silafluorene as White

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Light Emitting Organic EL materials.

1. Introduction..... 130

2. Experiments..... 131

2.1. Generals..... 131

2.2. Syntheses..... 132

2.2.1 Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)..... 132

2.2.2 Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)..... 133

2.2.3. Synthesis of silafluorene (Compound 20-21)..... 134

2.2.3.1 Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 20..... 135

2.2.3.2 Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 21..... 135

3. Results and Discussion..... 139

3.1 OLED (유기전기적발광소자) 원리..... 139

3.2 OLED Device Materials..... 140

3.3 Organic Light-emitting Diodes based on sillafluorene and Bis(triptycene)silafluorene..... 143

3.3.1 Structure of OLED..... 145

3.3.2 PL and EL spectra..... 146

3.3.3 I-V-L 특성 분석..... 148

3.4 Relative PL Quantum Yield Spectrometer..... 150

3.5 Absolute PL Quantum Yield Spectrometer..... 155

4. Conclusion..... 157

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References..... 158

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

PS	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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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
RDX	1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine
PETN	Pentaerythritol tetranitrate

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4,5,6,7

Table 2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 10,11

Table 3 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 16-19

Table 4 Crystal Data and Structure Refinement for Compound 5

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

Table 6 Crystal Data and Structure Refinement for Compound 8

Table 7 Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 8

Table 8 Crystal Data and Structure Refinement for Compound 9

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

Table 10 Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1}) of Compound (4-7)

Table 11 Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1}) of Compound (16-19)

Table 12 A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values

Table 13 Absolute Quantum Yield of 4,5,8,9-Bis(Triptycene)silafluorene and 4,5,8,9-Bis(Tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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, 7, 8.

Scheme 5 Synthesis of Compound 9, 10. 11.

Scheme 6 Synthesis of Compound 12.

Scheme 7 Synthesis of Compound 13.

Scheme 8 Synthesis of Compound 14.

Scheme 9 Synthesis of Compound 15.

Scheme 10 Synthesis of Compound 16, 17, 18, 19.

Scheme 11 Synthesis of Trinitrotoluene (TNT)

Scheme 12 Synthesis of 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX)

Scheme 13 Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)

Scheme 14 Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

Scheme 15 Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)

Scheme 16 Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

Scheme 17 Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)

Scheme 18 Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 20-21)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Physical Properties of Bis(triptycene)silafluorene.

Figure 2 Physical Properties of Bis(tetriptycene)silafluorene.

Figure 3 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4,5,6,7.

Figure 4 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 10,11.

Figure 5 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 16-19.

Figure 6 LC-Mass of Compound 4-7.

Figure 7 LC-Mass of Compound 10-11.

Figure 8 LC-Mass of Compound 16-19.

Figure 9 Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of compound 5.

Figure 10 PThermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of compound 8.

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

Figure 12 Comparision of Bond lengths [Å] and angles [°] in Silole, Silafluorene, germafluorene .

Figure 13 TGA의 구조 및 표준 가열로(furnace)germafluorene .

Figure 14 일반적인 TGA 그래프 곡선.

Figure 15 TGA of 1,1-methylhydro-bis(triptycene)silafluorene.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 16 TGA of 1,1-dimethyl-bis(triptycene)silafluorene.

Figure 17 TGA of 1,1-dihydro-bis(triptycene)silafluorene.

Figure 18 TGA of 1,1-diphenyl-bis(triptycene)silafluorene.

Figure 19 TGA of 1,1-methylhydro-bis(tetriptycene)silafluorene.

Figure 20 TGA of 1,1-dimethyl-bis(tetriptycene)silafluorene.

Figure 21 TGA of 1,1-dihydro-bis(tetriptycene)silafluorene.

Figure 22 TGA of 1,1-diphenyl-bis(tetriptycene)silafluorene.

Figure 23 Properties of iptycene.

Figure 24 Type of Explosive Materials.

Figure 25 Amplified Quenching Machanism.

Figure 26 Dectection of TNT based on Compound 4.

Figure 27 Dectection of RDX based on Compound 4.

Figure 28 Dectection of PETN based on Compound 4.

Figure 29 Dectection of TNT based on Compound 5.

Figure 30 Dectection of RDX based on Compound 5.

Figure 31 Dectection of PETN based on Compound 5.

Figure 32 Dectection of TNT based on Compound 6.

Figure 33 Dectection of RDX based on Compound 6.

Figure 34 Dectection of PRTN based on Compound 6.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 35 Dectection of TNT based on Compound 7.

Figure 36 Dectection of RDX based on Compound 7.

Figure 37 Dectection of PETN based on Compound 7.

Figure 38 Dectection of TNT based on Compound 16.

Figure 39 Dectection of RDX based on Compound 16.

Figure 40 Dectection of PETN based on Compound 16.

Figure 41 Dectection of TNT based on Compound 17.

Figure 42 Dectection of RDX based on Compound 17.

Figure 43 Dectection of PETN based on Compound 17.

Figure 44 Dectection of TNT based on Compound 18.

Figure 45 Dectection of RDX based on Compound 18.

Figure 46 Dectection of PETN based on Compound 18.

Figure 47 Dectection of TNT based on Compound 19.

Figure 48 Dectection of TNT based on Compound 19.

Figure 49 Dectection of TNT based on Compound 19.

Figure 50 ^{1}H-NMR spectrum of compound 20.

Figure 51 ^{13}C-NMR spectrum of compound 20.

Figure 52 ^{1}H-NMR spectrum of compound 21.

Figure 53 ^{13}C-NMR spectrum of compound 21.

Figure 54 FT-IR spectrum(KBr) of compound 20.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 55 FT-IR spectrum(KBr) of compound 21.

Figure 56 O-LED 발광 Mechanism.

Figure 57 OLED Device Materials.

Figure 58 Emission Mechanism.

Figure 59 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.

Figure 60 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 61 유기 EL(electroluminescence) 소자의 multi-layer 단면도.

Figure 62 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 63 PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Figure 64 Applied voltage versus luminance and current density plot of1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.

Figure 65 Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 66 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine.

Figure 67 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4.

Figure 68 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5.

Figure 69 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6.

Figure 70 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7.

Figure 71 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 8.

Figure 72 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 20.

Figure 73 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 21.

Figure 74 Absolute PL Quantum Yield 측정장비와 측정원리.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Novel Silafluorene Derivatives Having Triptycene and Tetriptycene Structures : Synthesis and Their Applications for Electroluminescence and Explosive Sensor.

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

New functionalized Bis(triptycene)silafluorene and Bis(tetriptycene)silafluorene have been synthesized and their optical characterizations are investigated. silafluorene unit has been interested, since silafluorene has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent Bis(triptycene)silafluorene and Bis(tetriptycene)silafluorene. New silafluorene have been characterized by FT-IR, TGA, LC-Mass and UV-vis absorption spectroscopy and X-ray single crystallography. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy.

The synthesized compounds were characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy. Absorption and emission spectra for these compounds were obtained by using UV-Visible and fluorescence spectroscopy in solution. Their emission behaviors and quantum yield for these compounds were investigated both in the solid and colloid state. Our results indicated that both compounds were used as the chemosensor to detect various type of explosives such as (1,3,5-trinitroperhydro -1,3,5-triazine, RDX),

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

nitroaromatics (1,3,5-trinitrotoluene, TNT), and nitrate esters (PETN). The results of detection efficiency showed that both compounds were served as an excellent chemosensors and other metallafluorene derivatives were synthesized and their photonic behaviors were investigated.

Bis(triptycene) silafluorene and silafluorene are synthesized and evaluated for white O-LED applications. These compounds are of interest as light emissive layers, as they possess relatively low LUMO energy levels while maintaining high HOMO-LUMO optical gaps. Differential scanning calorimetry measurements reveal that these silafluorene compounds have advantages of thermal stability above 300 ^{o}C. Organic light-emitting diodes have been fabricated using thermal evaporation technique. They emit blue to bluish-white light with an excellent diode behavior under the forward bias.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

One. Synthesis and Optical Charactrization of Triptycene and Tetriptycene Silafluorene

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 제한적일뿐

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산 하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제 점들을 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*분자궤도함수 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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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 발광성양자효율을 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(TNT, RDX, PETN)에 많은 선택성을 보여준다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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, dichlorodimethylsilane, dichlorodiphenylsilae, Furan, n-BuLi, 72% perchloric acid 는 Aldrich와 Fluka에서 구입하였으며, Chloroform. Methanol, Toluene, Tetrahtdrofuran, Diethyl ether, n-Hexane, Ethanol은 OCI(동양과학)제품을 구입하여 사용하였다. 사용 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 spectra는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식으로 Nicolet model 5700을 이용하여 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. Photoluminescene (PL)측정은 화합물 시료를 1wt % THF에 3 square quartz cell을 사용하여 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B로 측정하였다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography를 이용한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis

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

1L반응기에 dropping funnel, 환류 냉각기를 설치하고 반응기 내부를 알곤가스로 치환시킨다. 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.

2.2.2. Synthesis of 2,3-dibromotriptycene 2

1,2,4,5-tetrabromobenzene (30 g, 0.076 mol) 과 anthracene (15 g, 0.084 mol)을 알곤가스 하에서 dried toluene (500 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 주사기를 이용하여 n-BuLi (45.6 mL 0.084 mol) 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 옅은 녹색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다. 반응시간은 12시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 diethyl ether (100 mL) 를 첨가하고 H_2O (1000 mL)로 세척한다. 이렇게 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거하고 cyclohexan으로 녹인 후 전개용매를 cyclohexane 100%를 이용하여 컬럼으로 분리 한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매를 제거하면 옅은 노란색 고체를 얻는다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

acetone(400 mL)을 첨가하여 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. 미 반응 anthracene을 필터로 제거한 후 휘발성 액체를 감압하면 하얀색의 생성물을 얻을수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene을 ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.3. Synthesis 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.

2.2.4. Synthesis 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 액체질소를 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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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.

2.2.5. Synthesis 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.

2.2.6. Synthesis of 1,1-dihydro-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 6

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 냉각시킨다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. trichlorosilane (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 있

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

고, 이 노란색의 용액을 4시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에 농축시킨다. 반응기에 무수 THF (120 mL)를 재첨가하여 교반시킨다. 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. 동일 조건에서 4 시간 동안 교반 및 반응을 실시하였다. 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.

2.2.7. Synthesis of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 7

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 제거 한 후 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 교반 시켜준 다음 여과하고 hexane (50 mL) 첨가하여 세척한다. hexane 으로 3회 더 추가 세척하여 준다. ^{1}H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.8. Synthesis of spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 8

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 온

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

도를 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.

2.2.9. Synthesis 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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.10. Synthesis of 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 10

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 MeLi (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.

2.2.11. Synthesis 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.

2.2.12. Synthesis of 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide 12

2L 반응기에 온도계, dropping funnel, magnetic bar를 투입하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨 다음 tetrabromobenzene (80.0 g, 0.203 mol)과 Toluene 1600 mL를 투입하고 교반시킨다. Acetone bath를 사용하여 반응기 내부 온도를 -23℃로 냉각 시킨다. 1.6M n-BuLi (140 mL, 0.223 mol)을 실린지에 취하여 funnel에 투입하고 동일온도에서 반응기에 천천히 3hr동안 투입 교반을 실시한다. 투입 완료후 반응기 내부 온도를 상온으로 승온시키고 overnight 반응을 실시한다. 반응 완료 후 반응기에

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

MeOH 10 mL를 투입하고 교반을 실시한다. 유기층은 H_2O를 사용하여 3회 세척 후, 분리하고 $MgSO_4$를 사용하여 잔류 수분 제거 후 필터 여과 시킨다. 여과된 유기용매층은 감압 증류하게 농축시킨 후 MeOH 하에서 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{13}C- NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.13. Synthesis of [1',2']Benzeno-5,14-dihydropentacene 13

1L 반응기에 환류 냉각기를 설치하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨다. 반응기에 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide (18.12g 0.06 mol), Anthracene (10.9 g, 0.06 mol), Xylene 700 mL를 투입하고 교반을 실시한다. 반응기 내부 온도를 Reflux 온도롤 승온시키면서 교반을 실시한다. 동일조건인 Reflux온도에서 4day 동안 반응을 실시한다. 반응 완료 후 반응기 내부온도를 상온으로 냉각 시킨 다음, 감압증류하여 유기용매를 농축시킨다. 반응기에 MeOH를 투입하고 교반 시킨 후 Filter여과 시킨 후 건조시킨다. 합성된 생성물은 ^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3), ^{13}C- NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.14. Synthesis of 2,3-diboromotetriptycene 14

1L 반응기에 환류 냉각기, dropping funnel을 설치하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨다. [1',2']Benzeno-5,14-dihydropentacene (19.2 g, 0.04 mol)과 EtOH 400 mL를 반응기에 투입하고 교반을 실시한다 72% perchloric acid (45 mL)를 칭량하여 funnel에 투입하고 반응기에 천천히 투입 교반을 실시한다. 투입완료 후 반응기 내부 온도를 Reflux온도로 승온시킨 다음 동일 온도에서 5hr 동안 반응을 실시한다. ice-water (1200 mL)를 준비하고 반응 완료 후 반응물을 첨가하며 교반 시킨다. 석출된 powder는 Filter 여과 시키고, Toluene 하에서 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은 ^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3), ^{13}C- NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.15. Synthesis of 2,2-diboromobiteriptycene 15

500 mL 반응기에 2,3-diboromotetriptycene (4.0 g, 0.0086 mol) 을 투입하고 dropping funnel 설치 후 vacuum dry 시킨다. 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시키고 무수 THF 450 mL를 투입하여 교반을 실시한다. Acetone bath를 사용하여 반응기 내부 온도를 -78℃ 로 냉각시킨다. n-BuLi (3.5 mL, 0.0043 mol)을 칭량하여 funnel에 투입하고 , 천천히 반응기에 투입 교반을 실시한다. 투입완료 후 동일온도에서 4hr동안 추가 반응을 실시한 후 Acetone bath를 제거하고 상온으로 승온시킨다. 반응완료 후 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨 다음 반응기에 MeOH를 첨가하고 교반시킨 다음 Filter여과 시킨다. 합성된 생성물은 ^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3), ^{13}C- NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.16. Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 16

250 mL 반응기에 2,2-dibromobiteriptycene (5.0 g, 0.0065mol)을 투입하고 vacuum dry 시킨다. 반응기 내부를 Ar(g) 치환시킨 다음 dried diethyl ether (120 mL)를 투입하여 교반하시켜 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 반응기 내부온도를 -78 ℃ 로 냉각 시킨 다음, 실린지를 이용하여 n-BuLi (1.6M in hexane, 18.8 mL, 0.015 mol)을 칭량 한 후 반응기에 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료후 Acetone bath 를 제거하고 상온으로 승온시킨다. 상온의 온도에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 LN_2를 사용하여 -197 ℃ 온도에서 30분 정도 냉각시킨다. 냉각 시 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. Dichloromethylsilane (1.73 g, 0.015 mol)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 제거

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

한다. 반응기에 hexane (100 mL)투입하여 교반 시킨 다음 Filter 여과 시킨다.. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합선된 생성물 은 ^1H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.17. Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 17

250 mL 반응기에 2,2-dibromobiteriptycene (5.0 g, 0.0065mol)을 투입하고 vacuum dry 시킨다. 반응기 내부를 Ar(g) 치환시킨 다음 dried diethyl ether (120 mL)를 투입하여 교반하시켜 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 반응기 내부온도를 -78 ℃ 로 냉각 시킨 다음, 실린지를 이용하여 n-BuLi (1.6M in hexane, 18.8 mL, 0.015 mol)을 칭량 한 후 반응기에 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료후 Acetone bath 를 제거하고 상온으로 승온시킨다. 상온의 온도에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 LN_2를 사용하여 -197 ℃ 온도에서 30분 정도 냉각시킨다. 냉각 시 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. Dichlordimethylsilane (1.94 g, 0.015 mol)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. 반응기에 hexane (100 mL)투입하여 교반 시킨 다음 Filter 여과 시킨다.. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합선된 생성물 은 ^1H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.18. Synthesis of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 18

2,2-dibromobiteriptycene (5.0 g, 0.0065mol)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 (1.6M in hexane, 18.8 mL, 0.015 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 냉각시킨다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. trichlorosilane (2.1 g, 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 하에농축시킨다. 반응기에 무수 THF (120 mL)를 재 첨가하여 교반시킨다. 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. 동일 조건에서 4시간 동안 교반 및 반응을 실시하였다. 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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.19. Synthesis of 1,1-diphneyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene 19

250 mL 반응기에 2,2-dibromobiteriptycene (5.0 g, 0.0065mol)을 투입하고 vacuum dry 시킨다. 반응기 내부를 Ar(g) 치환시킨 다음 dried diethyl ether (120 mL)를 투입하여 교반하시켜 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 반응기 내부온도를 -78 ℃ 로 냉각 시킨 다음, 실린지를 이용하여 n-BuLi (1.6M in hexane, 18.8 mL, 0.015 mol)을 칭량 한 후 반응기에 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료후 Acetone bath 를 제거하고 상온으로 승온시킨다. 상온의 온도에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 LN_2를 사용하여 -197 ℃ 온도에서 30분 정도 냉각시킨다. 냉각 시 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. Dichlorodiphenylsilane (3.8 g, 0.015 mol)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. 반응기에 hexane (100 mL)투입하여 교반 시킨 다음 Filter 여과 시킨다.. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합선된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. 센서 및 발광소재의 연구

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.

Collection @ chosun

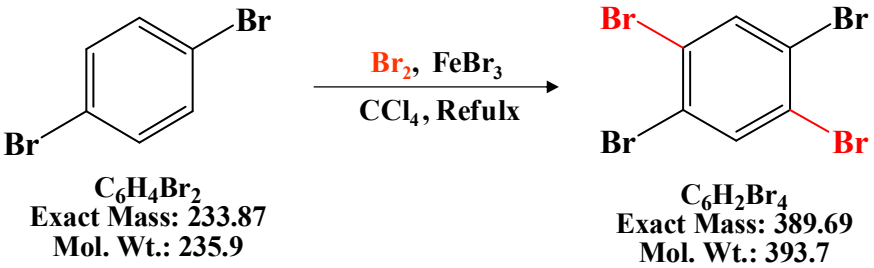
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. Preparation of Triptycene silafluorene

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. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.86 (s, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 137.28, 124.40

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromo benzene



Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

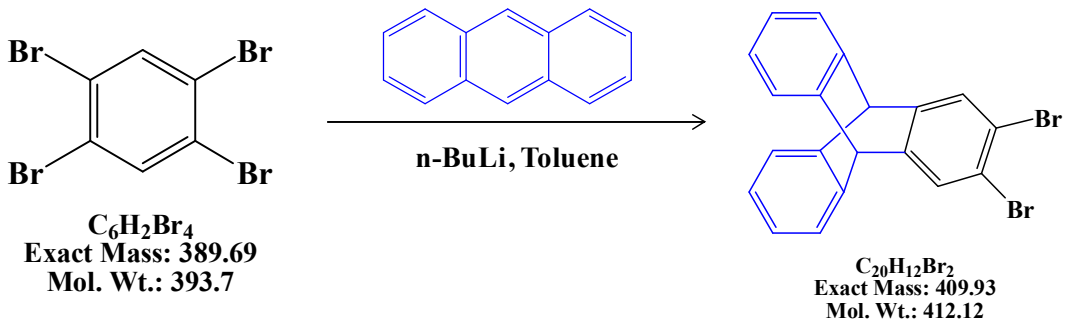
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Scheme 2는 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1당량, Anthracene 1당량 n-BuLi 1당량을 사용하여 Diels-Alder reaction으로 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. ^{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.

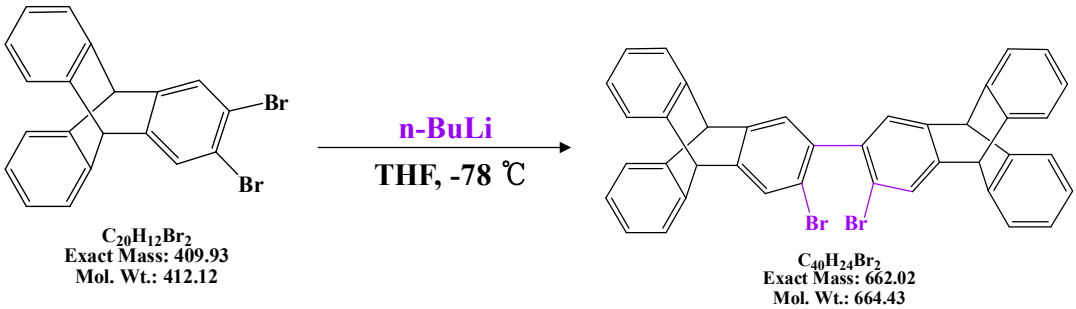
합성된 2,3,-dibromotriptycene에 n-BuLi 1/2당량을 사용하여 Compound 3 합성한다. 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<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. ^{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.

합성된 2,2-dibromobitriptycene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene를 합성하였으며, 상기방법으로 합성된 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene은 각각의 물리적 특성은 melting point 와 수득률, 그리고 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR 을 분석하여 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 4, 5, 6, 7 ,8>

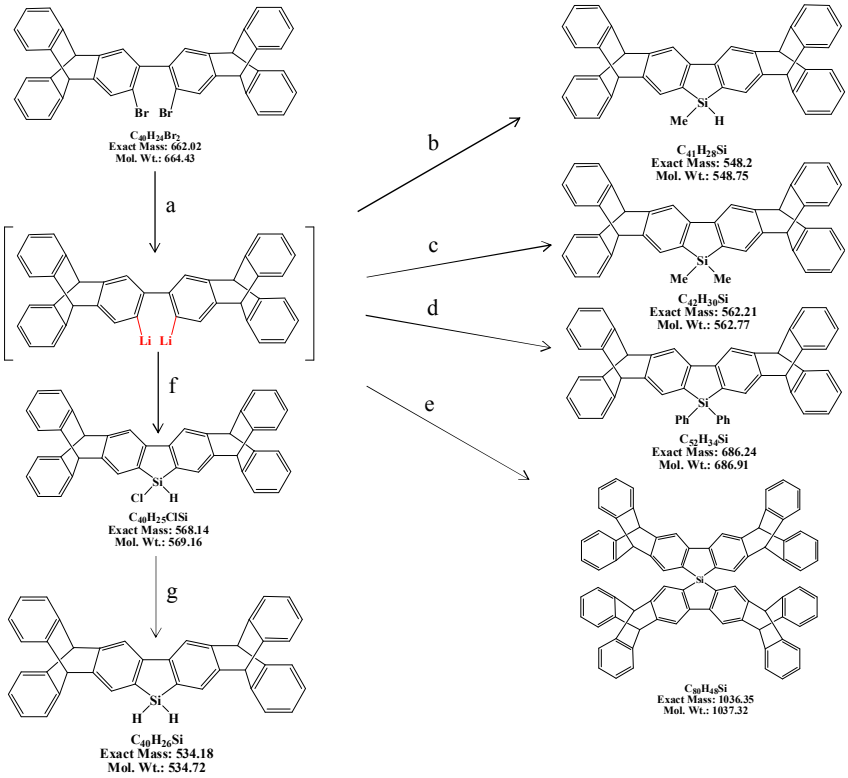
4 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

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

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

7 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

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



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : $SiCl_4i$, Ether, -178℃ f : Cl_3SiH, Ether, -178℃

g : $LiAlH_4$, THF, r.t

Scheme 4. Synthesis of Compound 4, 5, 6. 7, 8

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

^{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.

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

^{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.

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

^{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

7 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

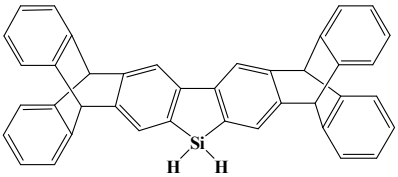
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.85 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.40-7.34 (m, 8H), 7.02-6.96 (m, 8H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.52 (q, J= 3.7, 2H) ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.99, 146.55, 145.14, 144.99, 144.38, 135.54, 132.93, 132.76, 129.93, 128.48, 127.95, 125.15, 123.58, 116.63, 54.67, 53.89

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

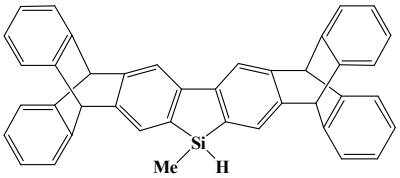
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.85 (s, 4H), 7.41-7.33 (d, 16H), 7.32-7.23 (dd, 8H), 6.98-6.94 (m, 8H), 7.21 (s, 4H), 5.45 (s, 4H), 5.17 (s, 4H) ^{13}C NMR (75MHz, $CDCL_3$) δ 147.73, 145.08, 144.89, 137.84, 129.61, 129.01, 128.20, 125.13, 123.57, 116.35, 54.65, 53.60.

Collection @ chosun

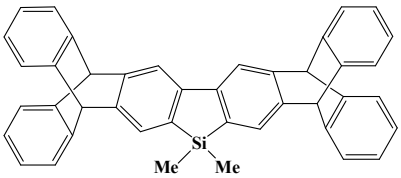
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



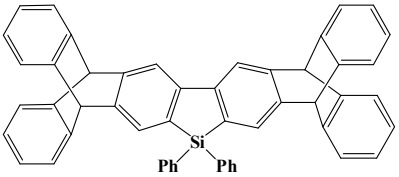
Isolated yield = 73%
M.P. = 390℃



Isolated yield = 65%
M.P. = 370℃



Isolated yield = 69%
M.P. . = 381℃



Isolated yield = 70%
M.P. = 447℃

Figure 1. Physical Properties of Bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Preparation of Triptycene germafluorene

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene 의 합성 방법은 Scheme 6에 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.

Collection @ chosun

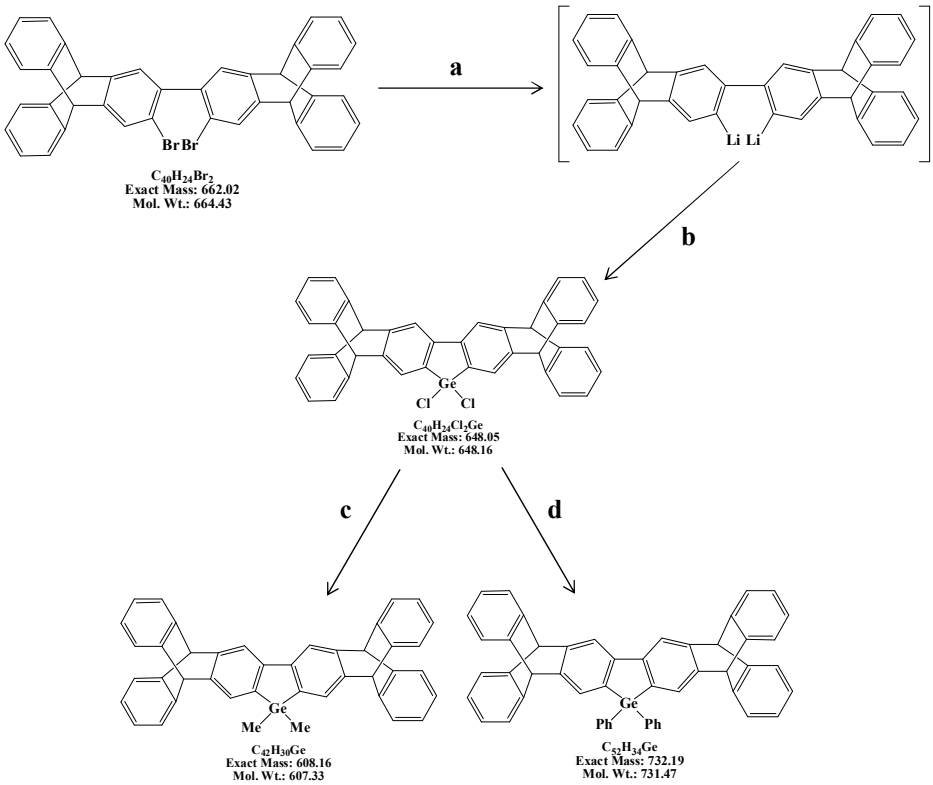
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 9, 10, 11>

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

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

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



Scheme 5. Synthesis of Compound 9, 10, 11.

a : 2 n-BuLi, Ether, 78℃

b : $GeCl_4$, Ether, 178℃

c : 2 MeLi, THF, r.t

d : 2 PhLi, THF, r.t

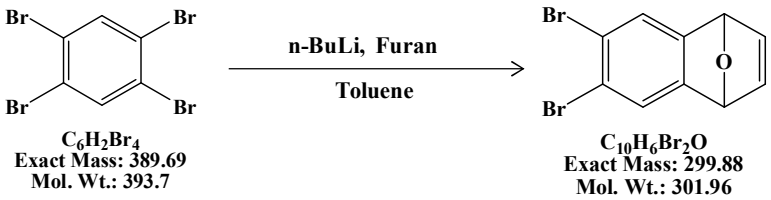
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Preparation of Tetriptycene silafluorene

Bis(tetriptycene)silafluorene을 합성하기 위하여 Bis(triptycene)silafluorene에 사용되어진 tetrabromobenzene을 동일한 방법으로 합성하여 사용하였다.

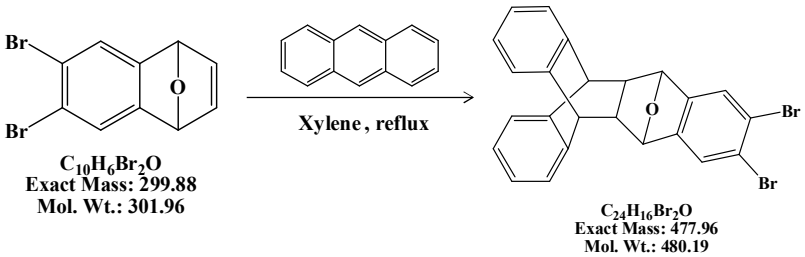
<Compound 12>



Scheme 6. Synthesis of Compound 12

^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3) δ 5.64 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 7.47 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 81.98, 120.85, 125,67, 142,88, 150.37

<Compound 13>



Scheme 7. Synthesis of Compound 13

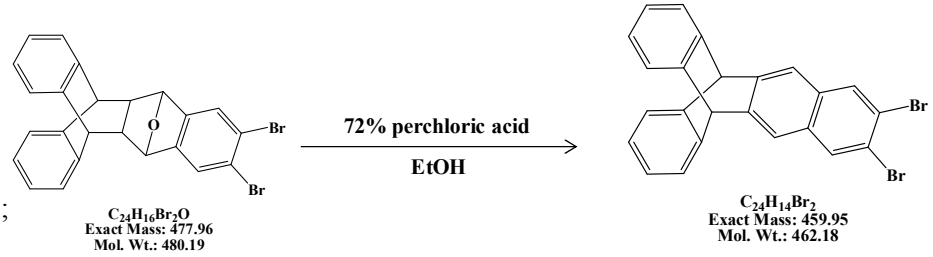
^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3) δ 2.24 (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 4.89 (s, 2H), 7.04 (dd, 2H), 7.16 (dd, 2H), 7.26 (m, 4H), 7.38 (s, 2H) ;^{13}C NMR (75 MHz, CDCl3) δ 47.38, 48.60, 81.03, 123.83, 123.83, 124.03, 124.39, 126.11, 126.38, 141.30, 143.98, 147.95

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 14>

;

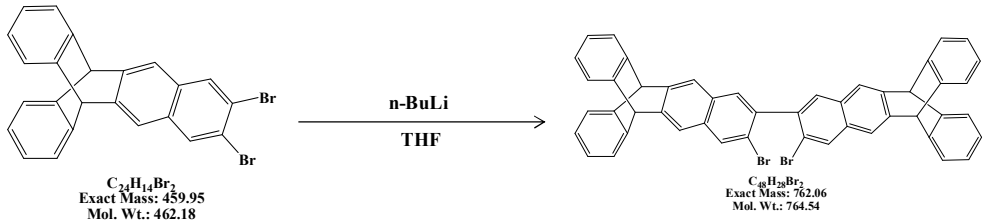


Scheme 8. Synthesis of Compound 14

^{1}H NMR (300 MHz, CDCL3) δ 5.52 (s, 2H), 7.04 (dd, 4H), 7.43 (dd, 4H), 7.62 (s, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.40(s, 2H) ;^{13}C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 53.77, 120.79, 124.08, 125.98, 131.84, 144.21, 155.16

<Compound 15>

;



Scheme 9. Synthesis of Compound 15

^{1}H -NMR (300 MHz, CDCL3) δ 5.54 (d, 4H), 7.04 (m, 8H), 7.43 (ddd, 8H), 7.55 (s, 2H), 7.71 (s, 4H), 8.00 (s, 2H) ; ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCL3) δ 53.85, 120.88, 121.74, 121.95, 124.12, 125.99, 126.03, 130.74, 132.61, 139.63, 143.35, 143.81, 144.48, 144.56, 144.58

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

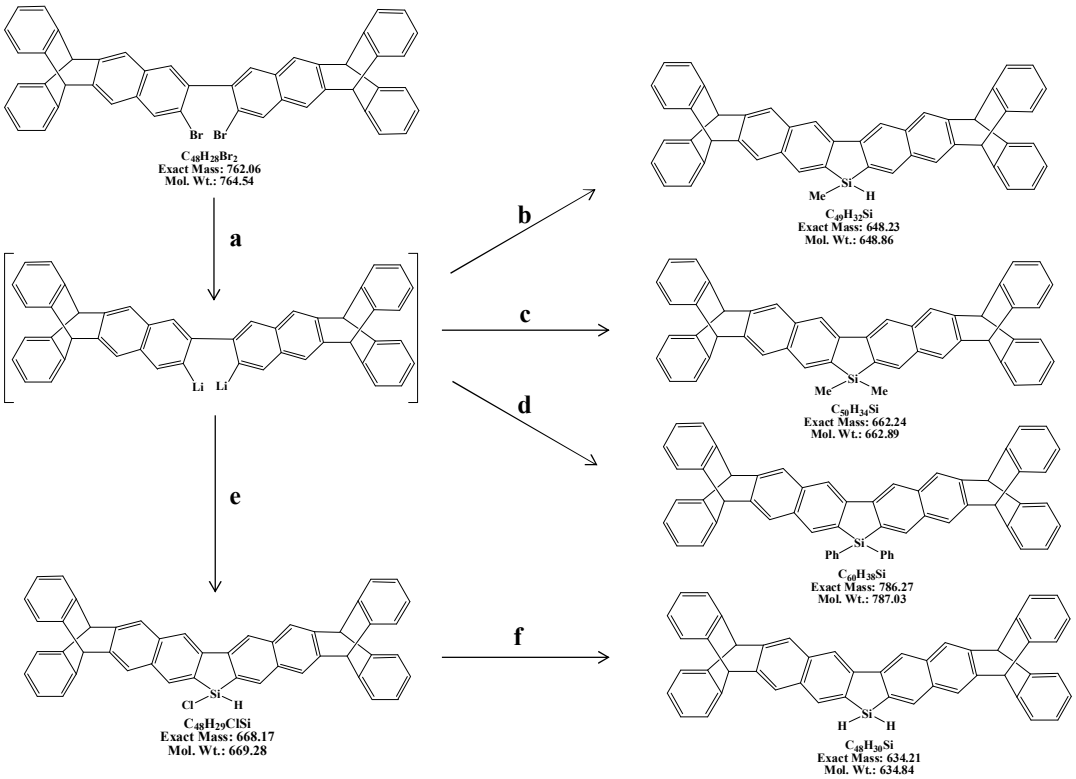
<Compound 16, 17, 18, 19>

16 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

17 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

18 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

19 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : Cl_3SiH, Ether, -178℃ f : $LiAlH_4$, THF, r.t

Scheme 10. Synthesis of Compound 16,17,18,19

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

16 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 8.22 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.50-7.37 (m, 4H), 7.03 (dd, J = 8.6, 4.1 Hz, 4H), 5.54 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 5.00 (q, J = 3.6 Hz, 1H), 0.51 (d, J = 3.8 Hz, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 145.10, 144.81, 144.77, 144.73, 144.68, 143.36, 142.38, 134.27, 134.16, 133.70, 131.87, 125.81, 124.03, 124.00, 122.39, 122.16, 119.34, 53.93, 53.84.

17 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 8.21 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.43 (dd, J = 8.3, 5.3 Hz, 4H), 7.02 (dd, J = 5.2, 3.1 Hz, 4H), 5.53 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 0.42 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 144.75, 144.68, 144.55, 143.08, 142.23, 137.64, 133.52, 133.05, 131.81, 125.70, 123.92, 123.88, 122.33, 122.03, 119.09, 53.87, 53.80.

18 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

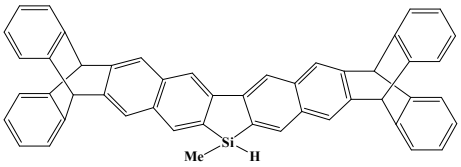
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 8.21 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.50-7.37 (m, 5H), 7.08-6.96 (m, 4H), 5.52 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 4.86(s,1H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 145.84, 144.95, 144.85, 143.72, 142.63, 135.34, 133.94, 132.05, 129.72, 126.04, 126.01, 124.22, 124.20, 122.57, 122.38, 119.81, 54.12, 54.00.

19 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 8.28 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.62 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 2H), 7.47-7.36 (m, 5H), 7.35-7.24 (m, 3H), 7.02 (dd, J = 5.0, 3.5 Hz, 5H), 5.52 (d, J = 13.5 Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 145.27, 144.78, 144.70, 143.61, 142.55, 135.86, 134.74, 133.94, 133.51, 132.09, 130.30, 128.35, 125.88, 125.86, 124.07, 124.02, 122.47, 122.32, 119.66, 53.99, 53.87.

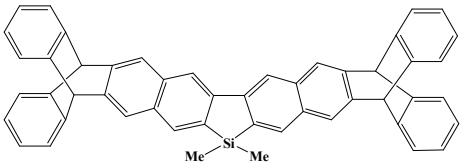
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



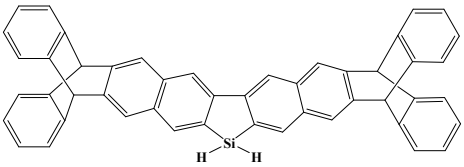
$C_{49}H_{32}Si$
Exact Mass: 648.23
Mol. Wt.: 648.86

Isolated yield : 72%
M.P : 500℃



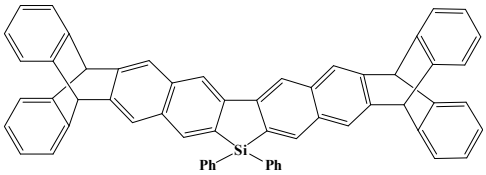
$C_{50}H_{34}Si$
Exact Mass: 662.24
Mol. Wt.: 662.89

Isolated yield : 75%
M.P : 510℃



$C_{48}H_{30}Si$
Exact Mass: 634.21
Mol. Wt.: 634.84

Isolated yield : 68%
M.P : 505℃



$C_{60}H_{38}Si$
Exact Mass: 786.27
Mol. Wt.: 787.03

Isolated yield : 78%
M.P : 550℃

Figure 2. Physical Properties of Bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5. 단분자의 광학적 성질 (UV-Vis absorption and fluorescene spectra)

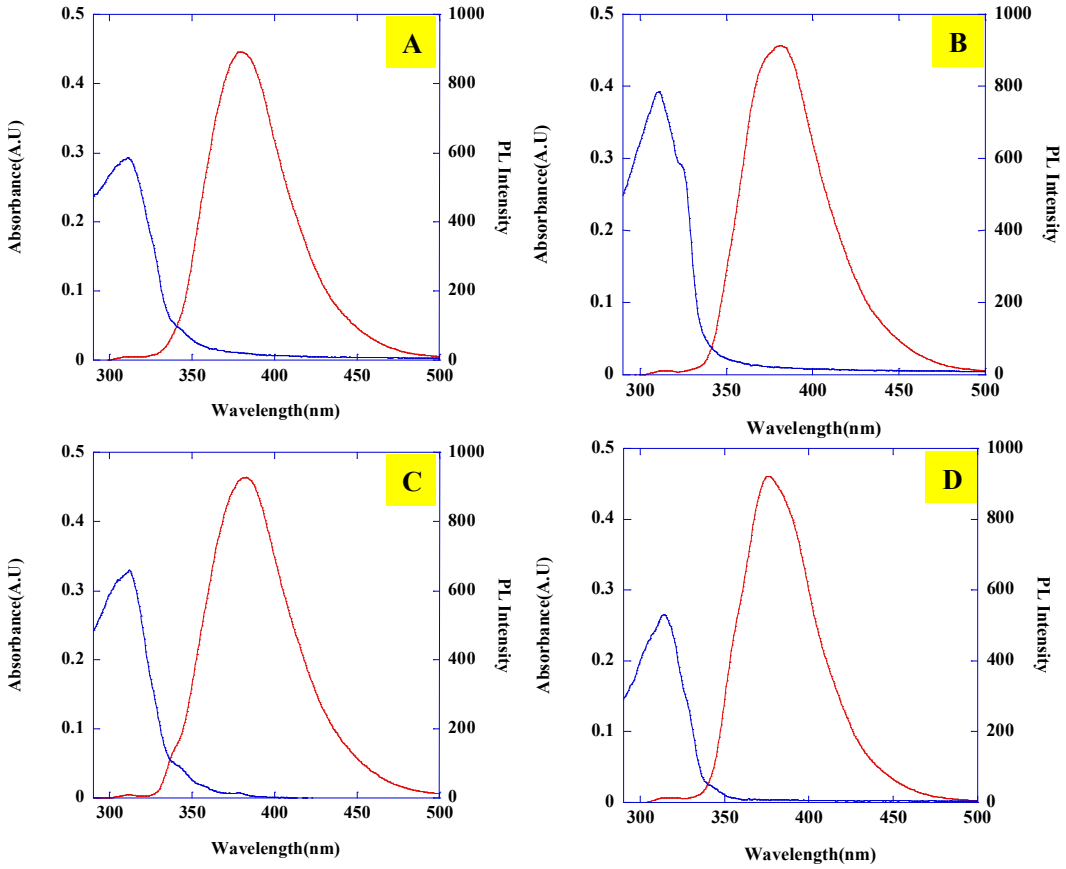
Fig.22-22는 합성되어진 물질인 Bis(triptycene)silafluorene , Bis(triptycene)germafluorene Bis(tetriptycene)silafluorene들의 UV-Vis absorption and fluorescene spectra을 나타낸 그림이다. 단분자 용액의 THF에 100ppm 농도로 측정 하였다. 광학적 특성을 알아보기 위해 Shimadzu UV-2401(PC)S을 사용하여 UV-Vis absorption을 측정 하였으며, Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B 사용하여 **F**luorescene spectra를 측정하였다.

합성된 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 흡광 스펙트럼과 형광 스팩트럼을 측정하였다. Fig 3은 실험을 통하여 얻은 각각의 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡광 및 형광 스팩트 럼을 나타낸 것이다. 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 310.5nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 310.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 380nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다. 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 311nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 310.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 381nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다. 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 312nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 310.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 383nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 313.5nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 310.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 376nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

위와 같은 방법으로 각 시료의 UV-Vis absorption and fluorescence spectra의 값을 표로 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



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

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

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

D : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

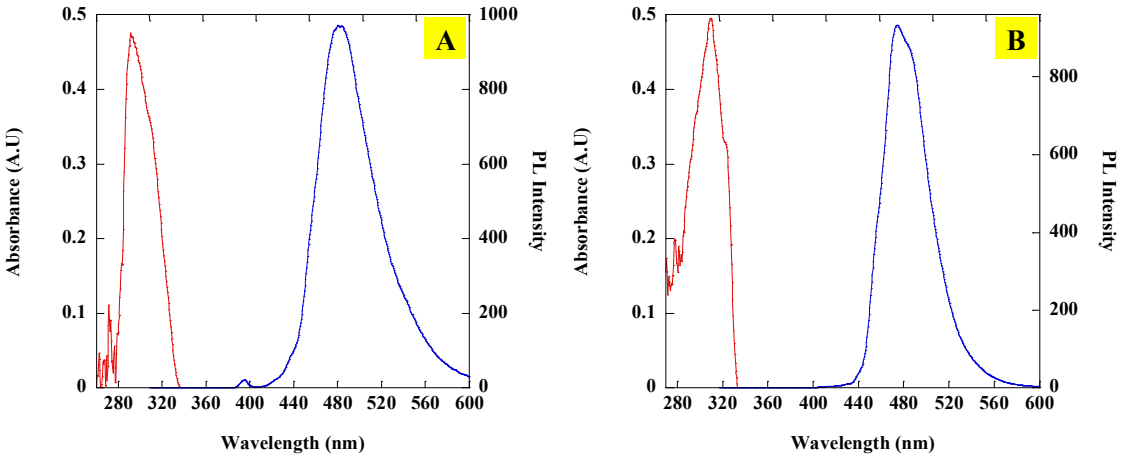
Figure 3. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4,5,6,7

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

	Compound 4	Compound 5	Compound 6	Compound 7
UV-Vis absorption	310.5nm	311nm	313.5nm	312nm
fluorescence spectra	380nm	381nm	376nm	383nm

Table 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra



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

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

Figure 4. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 10,11

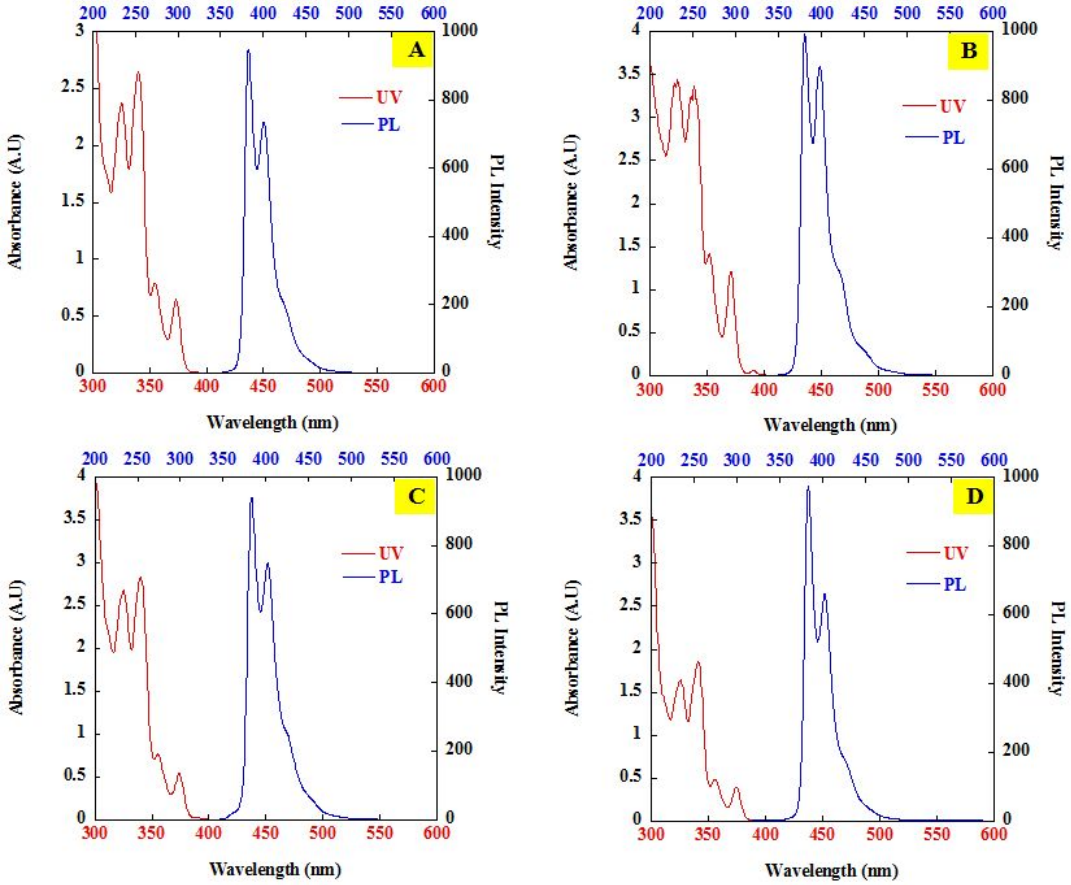
	Compound 10	Compound 11
UV-Vis absorption	315nm	318nm
fluorescence spectra	485nm	480nm

Table 2. UV-Vis absorption and fluorescence

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

spectra



A : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene

B : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene

C : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene

D : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene

Figure 5. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 16-19

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

	Compound 16	Compound 17	Compound 18	Compound 19
UV-Vis absorption	342 nm	344 nm	341 nm	345 nm
Fluorescene spectra	388 nm	386 nm	385 nm	387 nm

Table 3. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 16-19

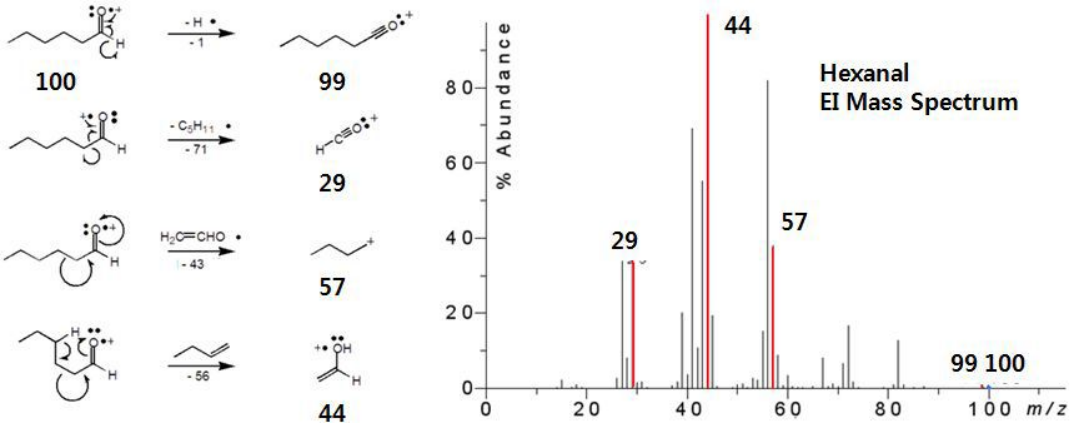
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.6. LC-Mass

3.6.1. Mass Spectrometer의 정의

;Mass Spectrometer는 시료중의 Target 성분들을 Ion Source에서 가스 phase 이온(m/z)으로 만들고 가속 Focus하여 Mass Filter의 진공 안(10-5-10-7 torr)에서 수 ms-수백 ms 시간에 빠른 속도로 진행하는 이온분자량 (m/z)의 경로및 속도차이로 전개하여 이온/빛 증폭 검출기에서 증폭 검출한 Mass Spectrum Data를 제공한다.



합성되어진 Triptycene silafluorene, Triptycene germafluorene, Tetriptycene silafluorene의 분자량을 측정하기 위하여 LC-Mass를 측정하였다. LC-Mass의 측정원리는 전하를 띤 물질은 전기장 하에서 움직이게 되는데 이 운동의 크기는 물질의 질량과 전하의 비에 따라 결정된다 (m/z). 즉, 물질이 움직인 거리나 비행시간 (time of flight)을 알면 질량을 구할 수 있다. 분자량을 측정하기 위한 Ion Source의 종류로는 다음과 방법이 있다.

AP-ESI : Atmospheric Electro Spray Ionization,

AP-CI : Atmospheric Chemical Ionization

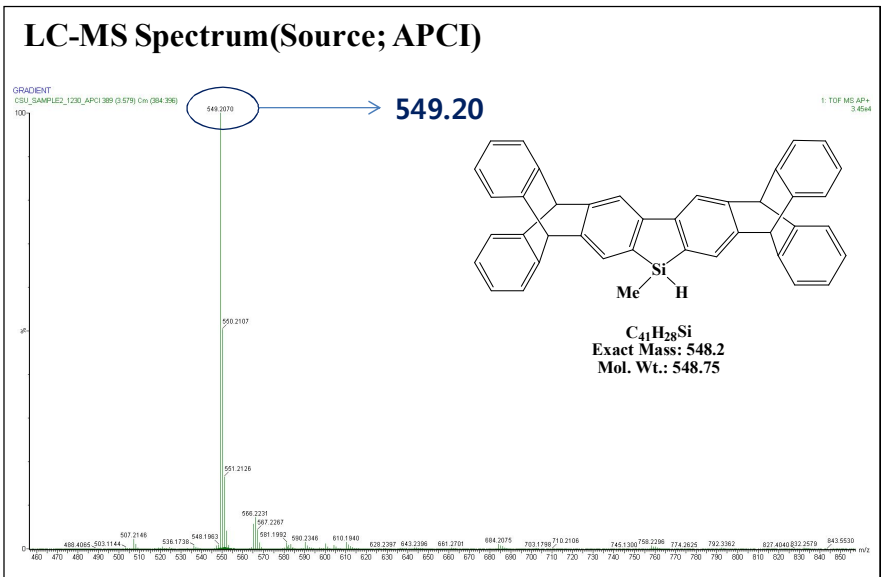
AP-PI : Atmospheric Photo Ionization

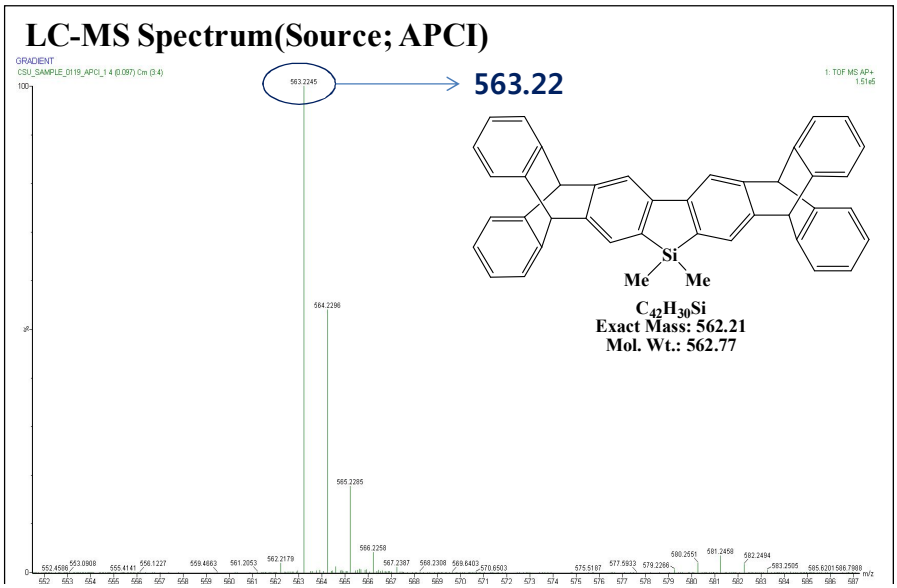
방법중에서 AP-CI 와 AP-ESI 방법을 사용하여 측정 하였으며, 측정기기로는 UHPLC / 1290 Infinity (Agilent) 와 MS Q-TOF / G6550A (Agilent) 사용하였다. Fig34-23은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

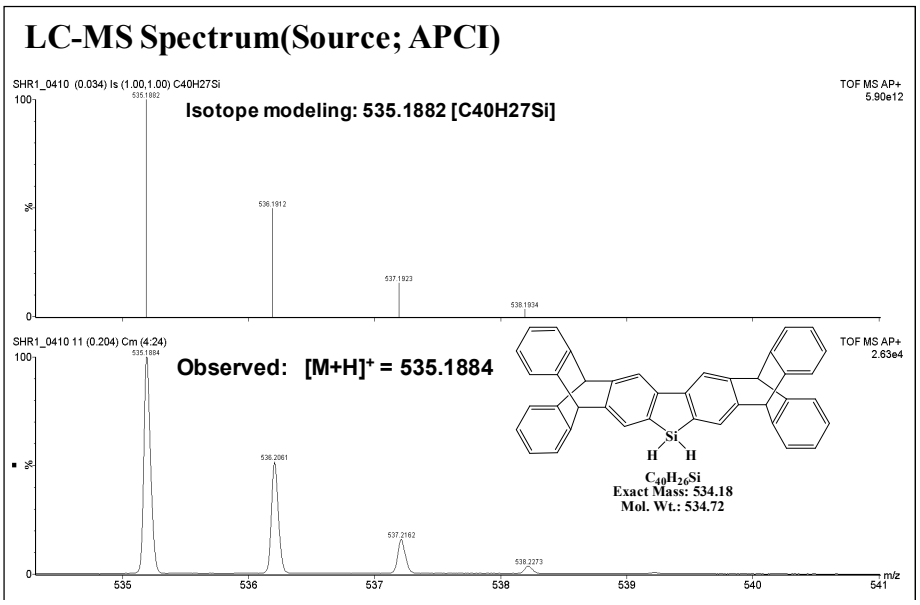
Figure 6. LC-Mass of Compound 4-7

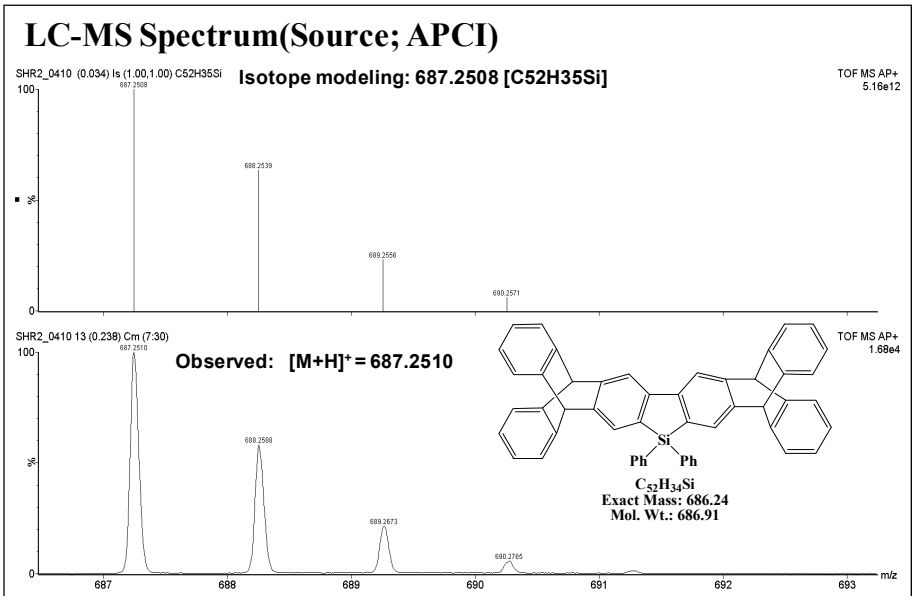




Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



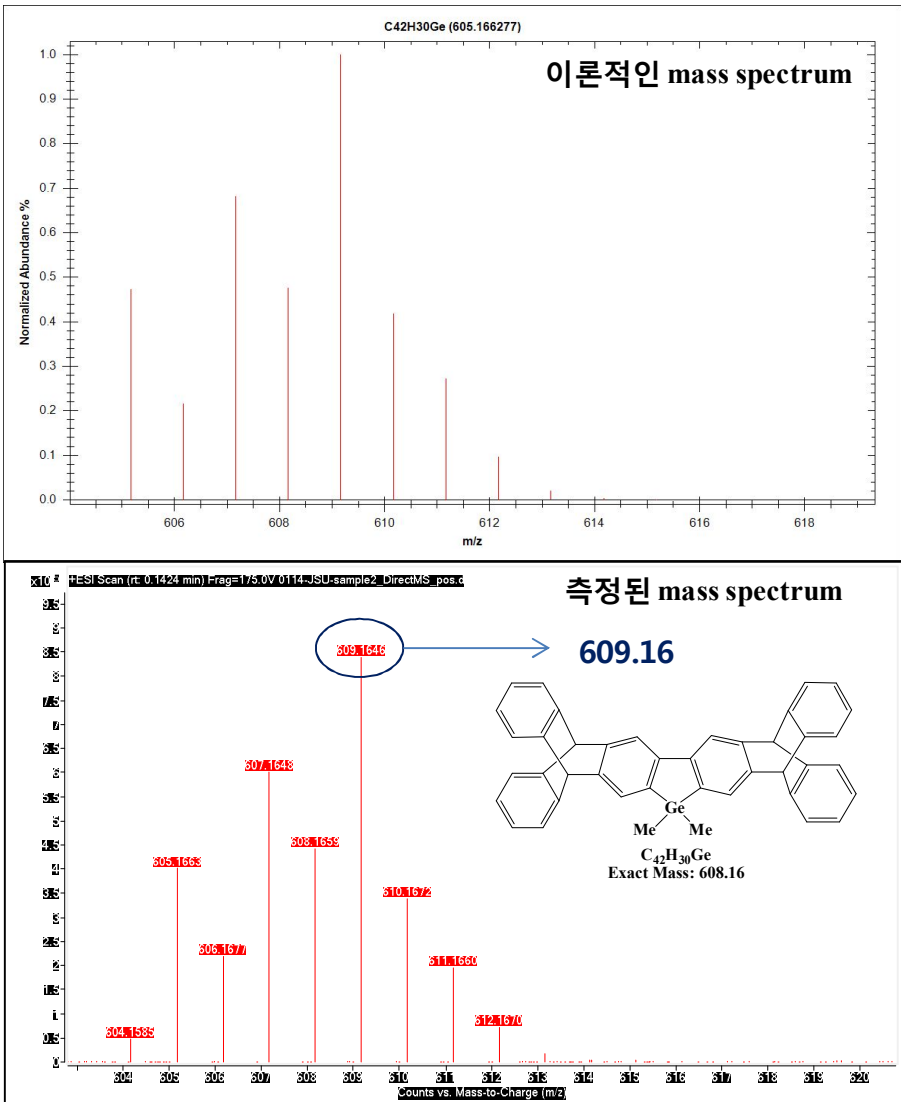


Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 7. LC-Mass of Compound 10-11

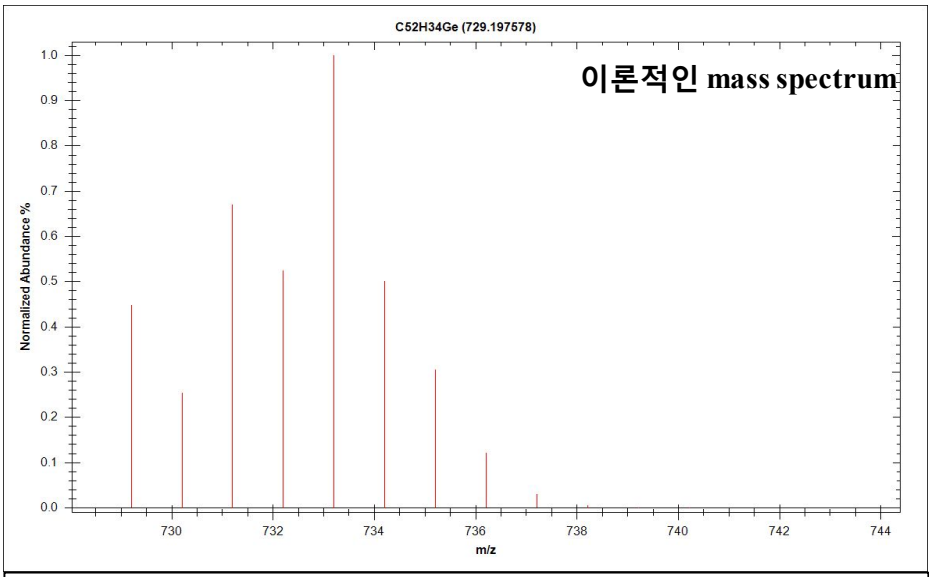
LC-MS Spectrum(Source; ESI)

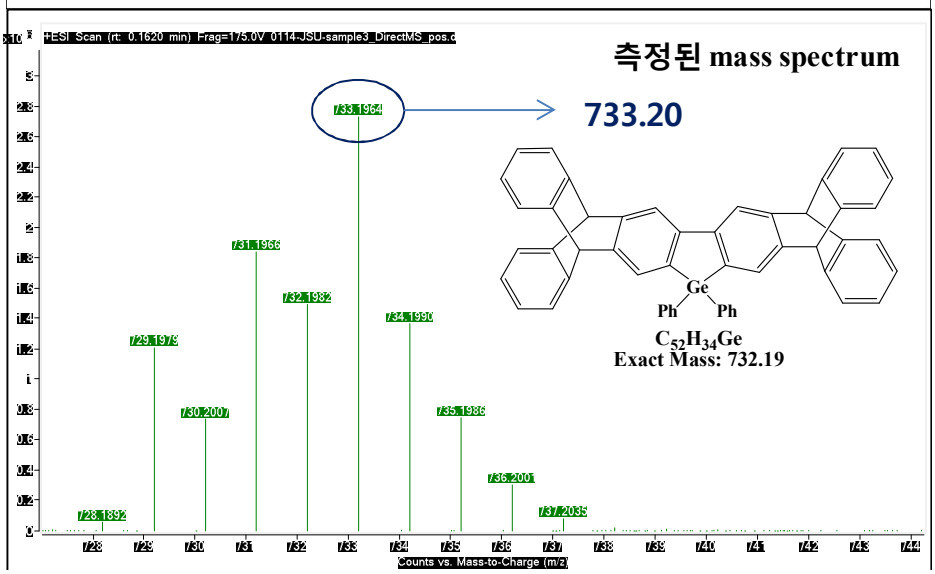


Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LC-MS Spectrum(Source; ESI)



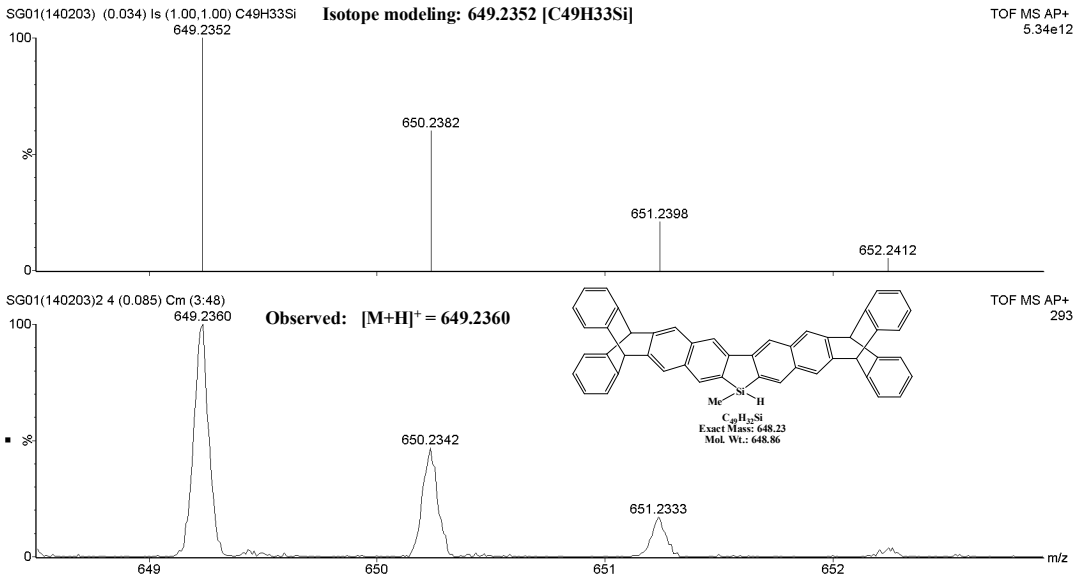


Collection @ chosun

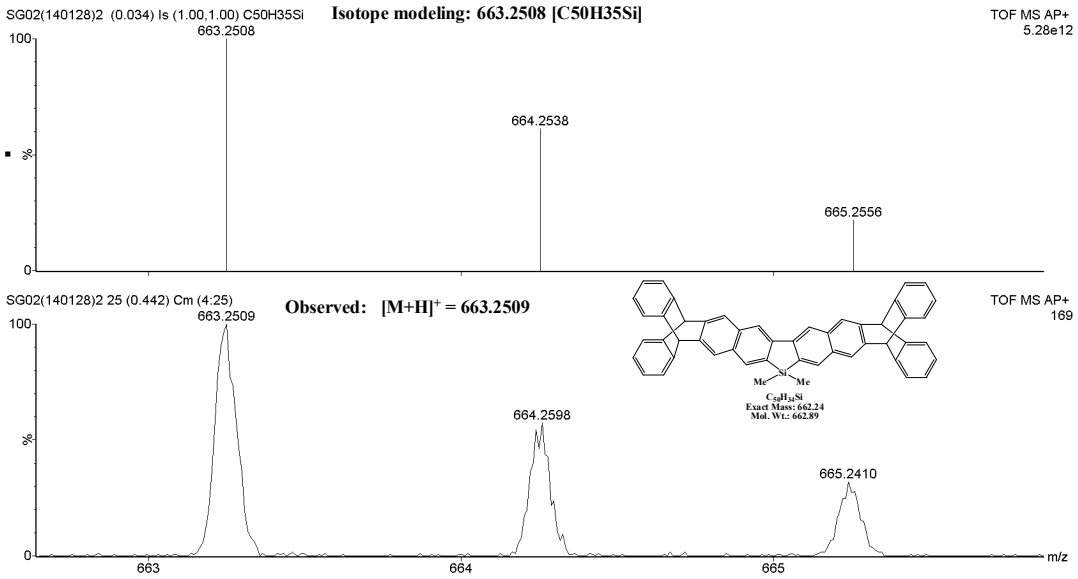
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 8. LC-Mass of Compound 16-19

LC-MS Spectrum (APCI-Positive mode)



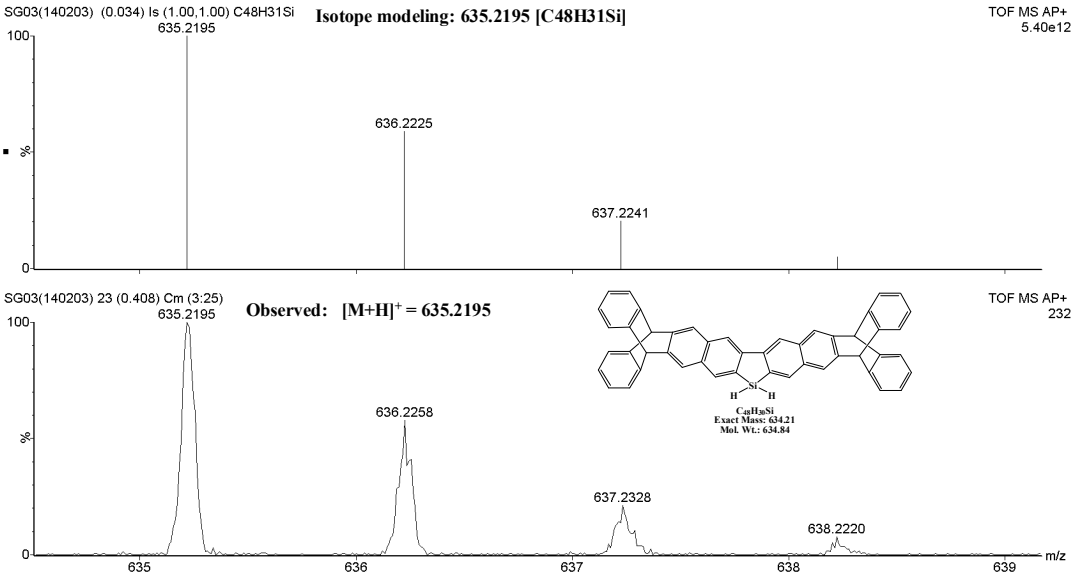
LC-MS Spectrum (APCI-Positive mode)



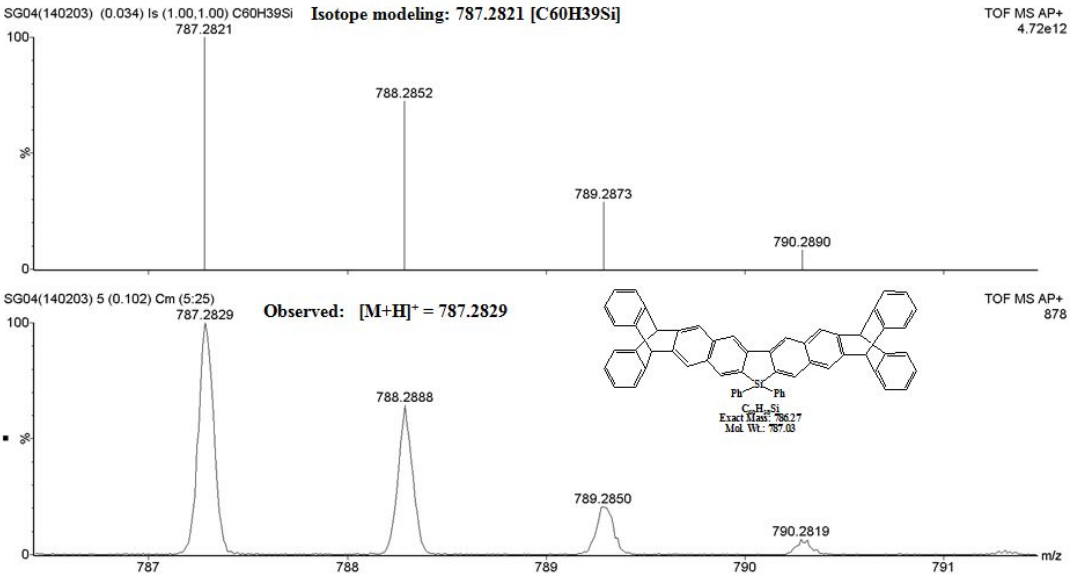
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LC-MS Spectrum (APCI-Positive mode)



LC-MS Spectrum (APCI-Positive mode)



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.7. X-ray single crystal

Fig 9는 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 얻었다. 그 외 Compound 8의 X-ray single crystallography는 Figure 10에 나타내었으며, Table 4-7은 각각 Crystal Data and Bond lengths [Å] and angles [°] 를 나타내었다.

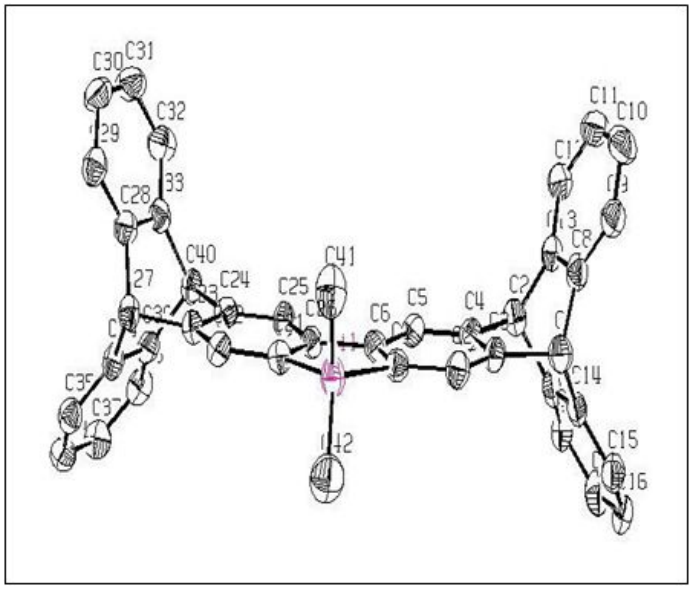


Figure 9. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of compound 5

Compound 5는 실리콘(Si)를 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알수가 있다. 그러므로 Compound 5는 매우 좋은 전도성 화합물임을 알수가 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4. 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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 5. 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)

Collection @ chosun

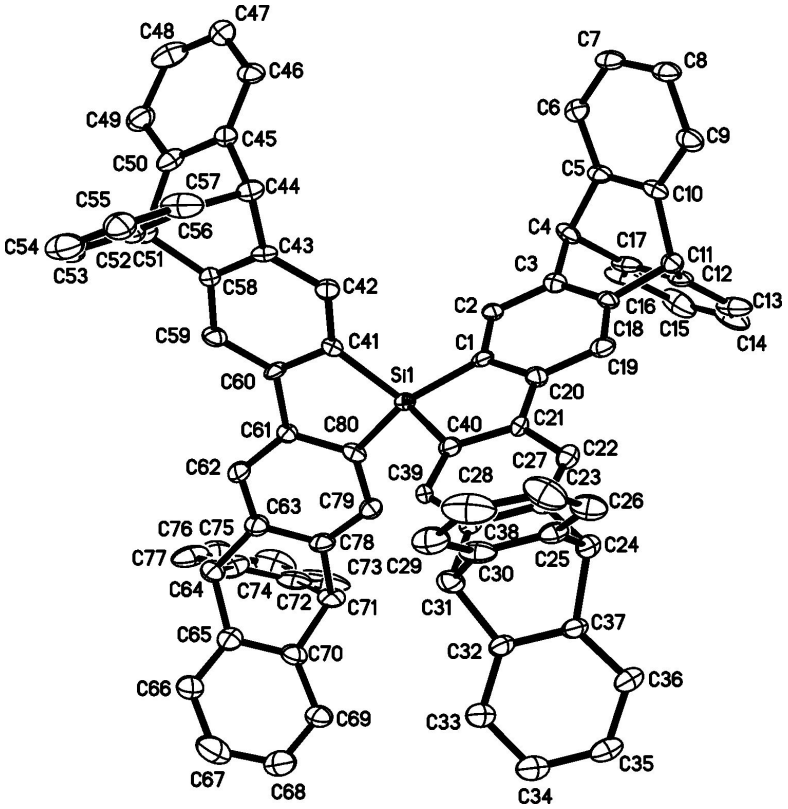
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 10. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 8



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 6. Crystal Data and Structure Refinement for Compound 8

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] for Compound 8

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)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 7. 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)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 7. Continue

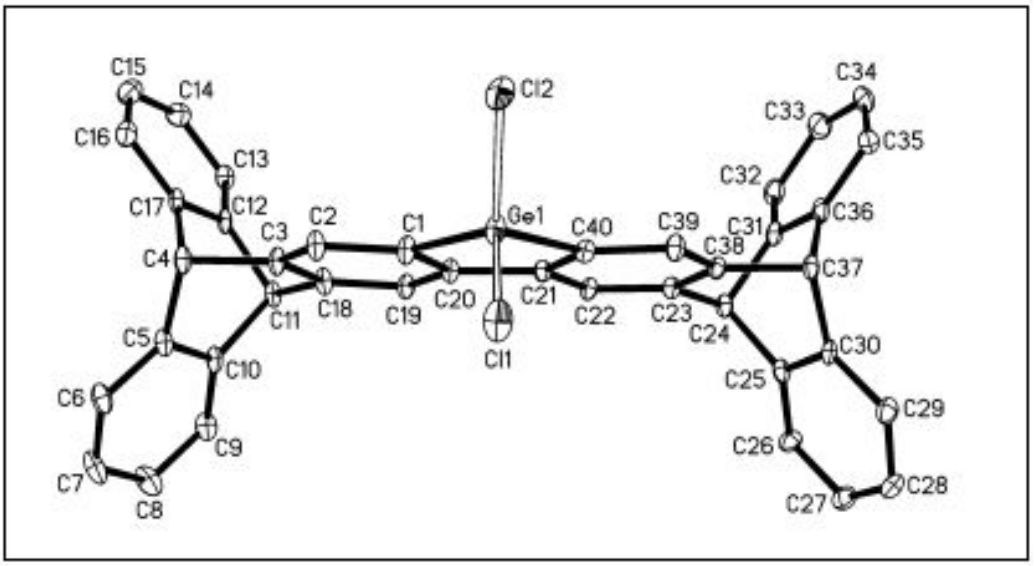
C(2)-C(1)-C(20)	117.8(4)	C(19)-C(18)-C(11)	127.3(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	132.0(3)	C(3)-C(18)-C(11)	111.7(4)
C(20)-C(1)-Si(1)	109.8(3)	C(18)-C(19)-C(20)	119.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(4)	C(19)-C(20)-C(1)	120.3(4)
C(2)-C(3)-C(18)	118.9(4)	C(19)-C(20)-C(21)	126.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	127.2(4)	C(1)-C(20)-C(21)	113.3(3)
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)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 11은 Compound 9의 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 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 11와 Table 8, Table 9는 각각 Packing Diagram과 Crystal Data and Structure Refinement, 그리고 원소들간의 결합길이(Bond lengths [Å]) and 결합각 (angles [°]) 를 나타내었다. Compound 9는 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



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 8. 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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 9. 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

Collection @ chosun

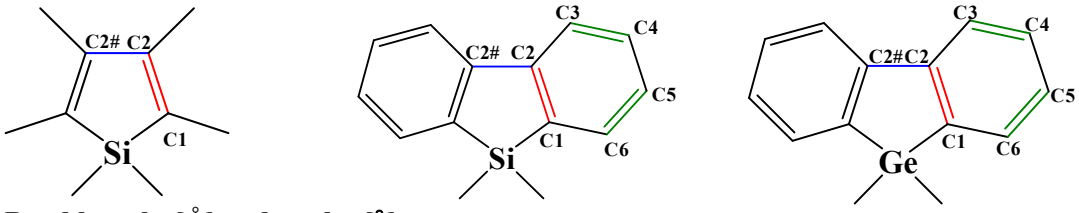
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 9. 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)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



Bond lengths [Å] and angles [°]

	Silole	Silafluorene	Bis(triptycene)silafluorene	Bis(triptycene)germafluorene
C(1)-Si-C(1)#	93.11(5)	94.60(10)	91.4(2)	93.09(15)
C(1)-C(2)	1.360	1.413	1.403	1.393
C(2)-C(2)#	1.507	1.491	1.494	1.413
C(1)-C(6)		1.393	1.402	1.408
C(2)-C(3)		1.397	1.403	1.389
C(4)-C(5)		1.383	1.403	1.525
C(3)-C(4)		1.390	1.367	1.526
C(5)-C(6)		1.391	1.386	1.377

Figure 12. Comparision of Bond lengths [Å] and angles [°] in Silole, Silafluorene, germafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.8. TGA(Thermogravimetric Analysis) 측정 분석

3.8.1. TGA 분석원리

열중량분석기(TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험 시 재료는 가스상분위기에 민감하여 사용된 purge gas 가 불활성(N2, He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스(O2, air)와 반응하여 예를 들면 산화분해거동과 관련해 산소를 purge 하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다. 질량변화는 매우 감도 있는 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량 분석 시는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용 시나 구매 시 기기의 전자저울에 유의해야 하며, TGA 에 사용된 전자저울은 수평한 타입과 수직 타입으로 구분할 수 있다. TGA 측정 시 발생될 수 있는 buoyancy현상이나 drag force 에 의한 간섭은 blank curve subtraction 으로 보정함으로써 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있고, Buoyancy effect 는 온도상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이라고 할수 있다.

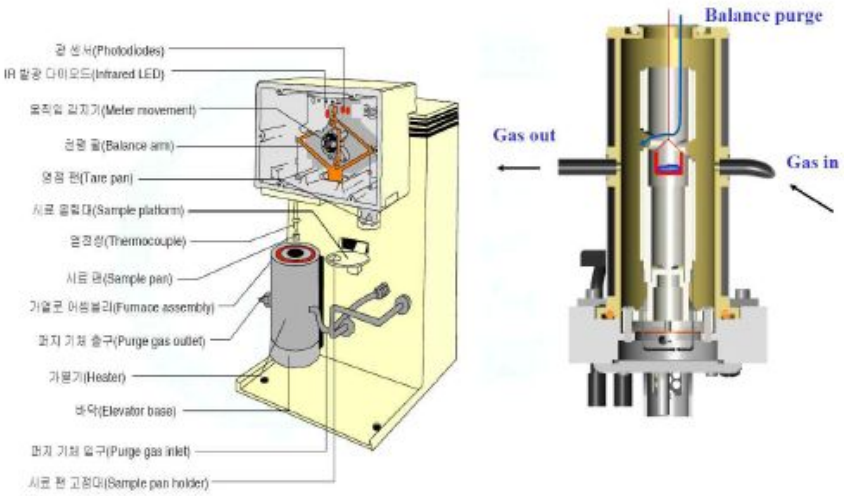


Figure 13. TGA의 구조 및 표준 가열로(furnace)germafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.8.2 TGA에서 Mass change의 변화율 calculation

○ **A single-stage mass decomposition**

① 시작점 A는 질량 선의 시작과 최대 TG 곡선변화율 기울기와의 교차점이다.

② 최종점 B는 최종 질량감소 step 최소 변화율과 기울기와의 교차점이

③ mid-point C는 TG 곡선과 A, B 점의 중간점을 통과한 수평 측에 평행한 선과의 교점이다. 질량 와 그리고 온도 , 와 는 각각 A, B, C에 대응한 값들이다.

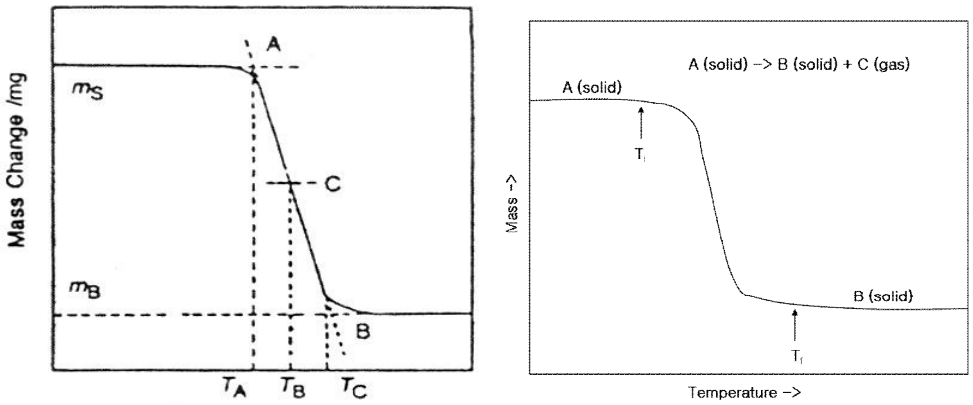


Figure 14. 일반적인 TGA 그래프 곡선

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.8.3. TGA(Thermogravimetric Analysis) of Bis(triptycene)silafluorene

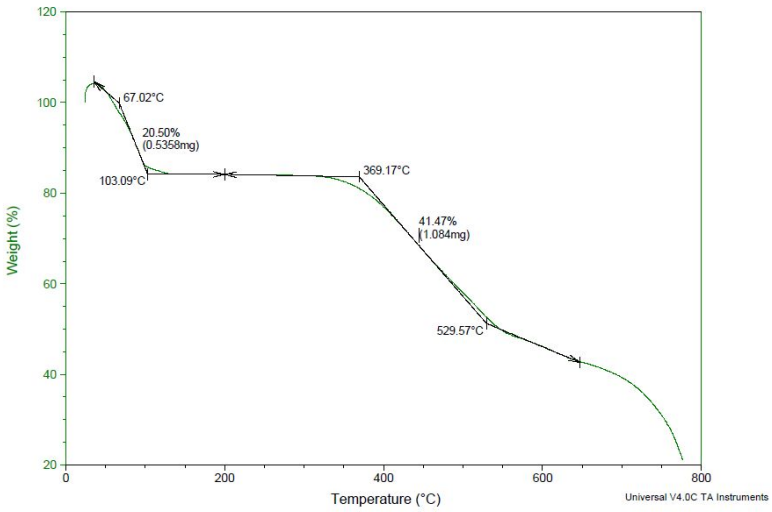


Figure 15. TGA of 1,1-methylhydro-bis(triptycene)silafluorene

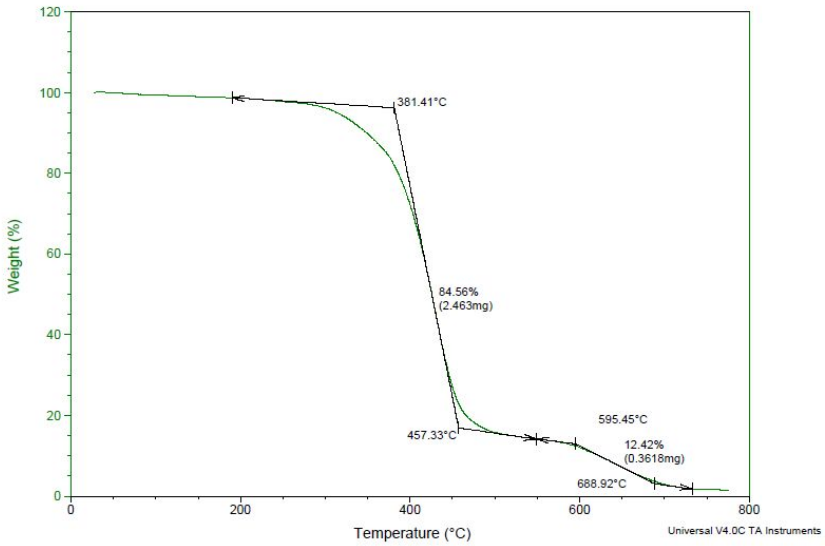


Figure 16. TGA of 1,1-dimethyl-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

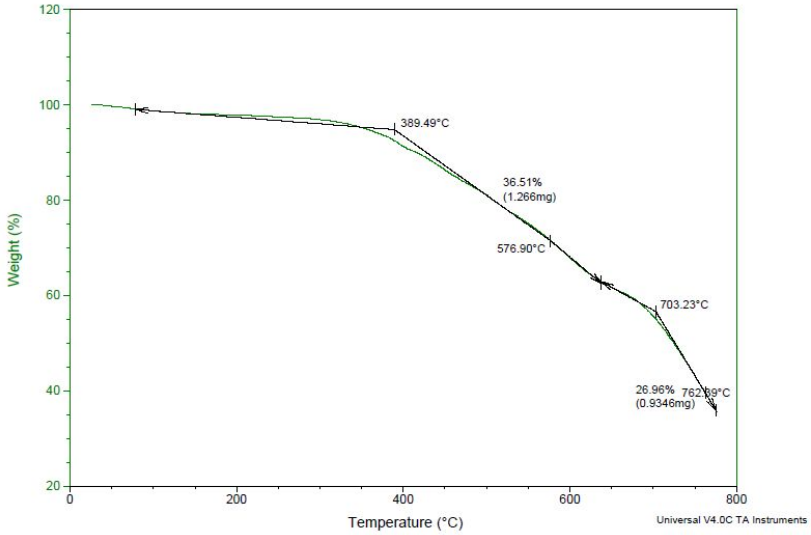


Figure 17. TGA of 1,1-dihydro-bis(triptycene)silafluorene

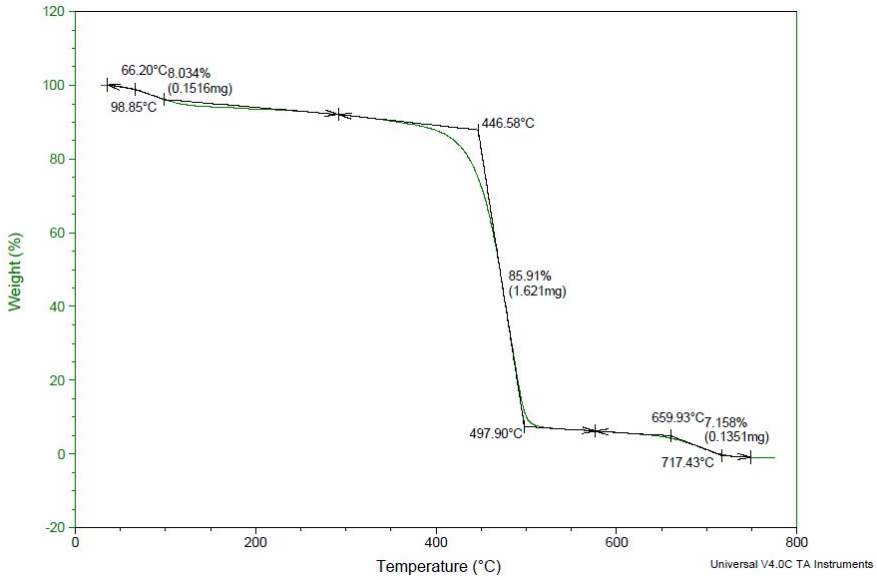


Figure 18. TGA of 1,1-diphenyl-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.8.3. TGA(Thermogravimetric Analysis) of Bis(tetriptycene)silafluorene

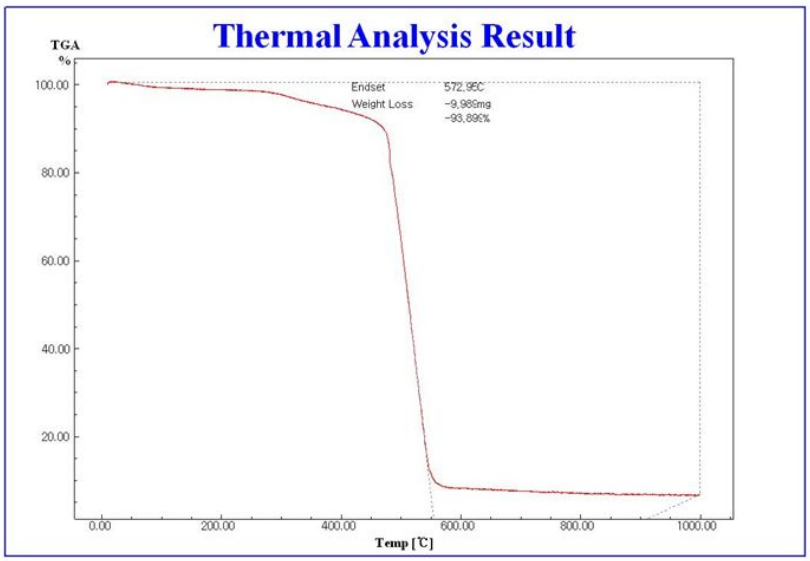


Figure 19. TGA of 1,1-methylhydro-bis(tetriptycene)silafluorene

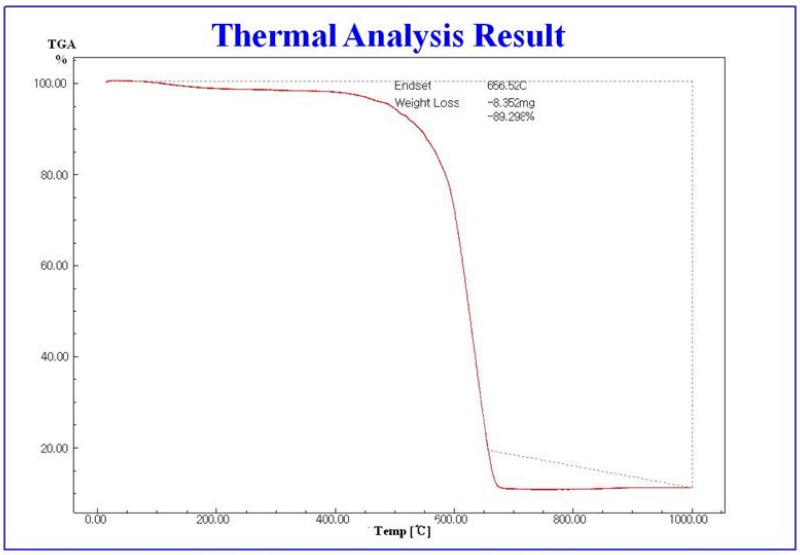


Figure 20. TGA of 1,1-dimethyl-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

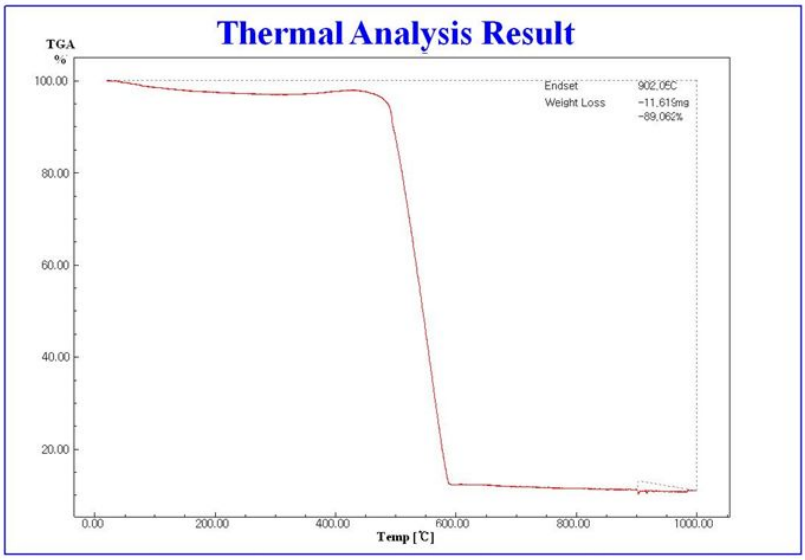


Figure 21. TGA of 1,1-dihydro-bis(tetriptycene)silafluorene

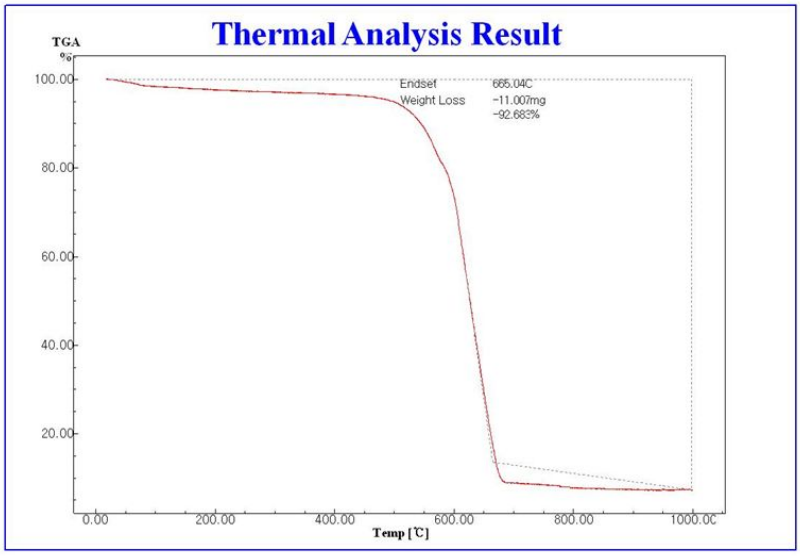


Figure 22. TGA of 1,1-diphenyl-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

열분석 중에서 온도변화에 따른 고분자를 포함한 유기물질 및 무기물질의 무게변화를 측정하여 분석하는 방법이 열무게 측정분석이다. 열무게 측정분석에 의한 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열에 의한 변화상태를 보면서 정성 및 정량분석을 할 수 있다. 이러한 온도-무게 변화량의 곡선은 다양한 조건에서의 사용한 물질의 구성비와 함께 시료의 열안정성과 난연성 등의 성질을 나타내고, 승온 중에 생긴 중간체의 열적성질도 나타내주며 가열이 끝났을 때 남은 화합물의 양도 알 수 있게 해준다. Fig 13-16은 온도-무게 변화량 곡선을 보여준다. 이 반응은 분해 시작 온도와 끝나는 온도, 두 가지 온도로 구성되어진다.

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 weight loss step 의 온도와 구간의 높이(% 또는 ug, mg)로 결정된다. 물이나 잔류용매(residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체압(gas pressure)에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량손실이 낮은 온도쪽으로 이동된다.TGA curve 중 weight loss step 은 DTG(Derivative TG) curve 의 peak 으로 나타낼 수 있으며 DTG curve 의 slope 은 질량손실이나 질량증가의 속도를 나타낸다. 분해단계의 온도영역은 gas 상 산물이 시료로부터 확산방출되기 쉬운 정도에 영향을 받는다. 즉 반응성 환경(reactive condition)하에서 시료 표면의 기체교환(gas exchange)이 중요하다고 할수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 실험에서는 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 4,5,6,8-Bis(triptycene)silafluorene, 4,5,6,8-Bis(triptycene)germafluorene, 4,5,6,8-Bis(tetriptycene)silafluorene을 합성하였다. 새로운 compound는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, LC-Mass, X-ray single crystallography로 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였으며. UV-Vis absorption and fluorescence spectra을 측정하여 흡광도 및 광 발광성을 측정하였다.

4,5,6,8-Bis(triptycene)silafluorene, 4,5,6,8-Bis(tetriptycene)silafluorene은 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 생각되며, 디스플레이 산업의 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될수 있을것으로 생각되어 O-LED 소자로의 연구를 수행 하였다.또한 4,5,6,8-Bis(triptycene)silafluorene, 4,5,6,8-Bis(tetriptycene)silafluorene은 X-ray single crystallography측정 결과 cavity를 가지는 전자가 풍부한 물질인 것을 확인할 수 있었으며, 이를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(TNT, RDX, PETN)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 생각되며, 단분자 물질이 아닌 Polymer 합성 될 경우 더욱 chemosensor로의 응용이 높아 질 것으로 생각된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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. 121, 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).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[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).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Spectrum

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

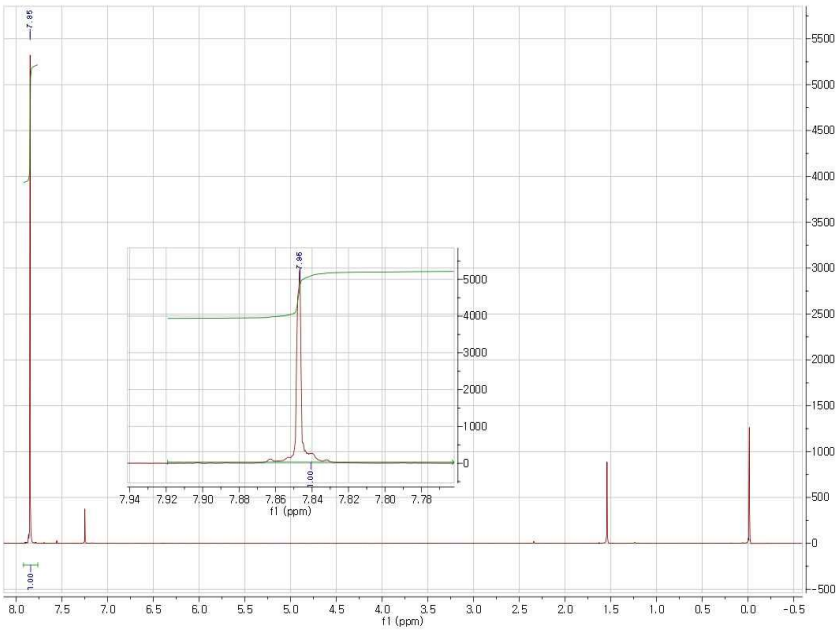
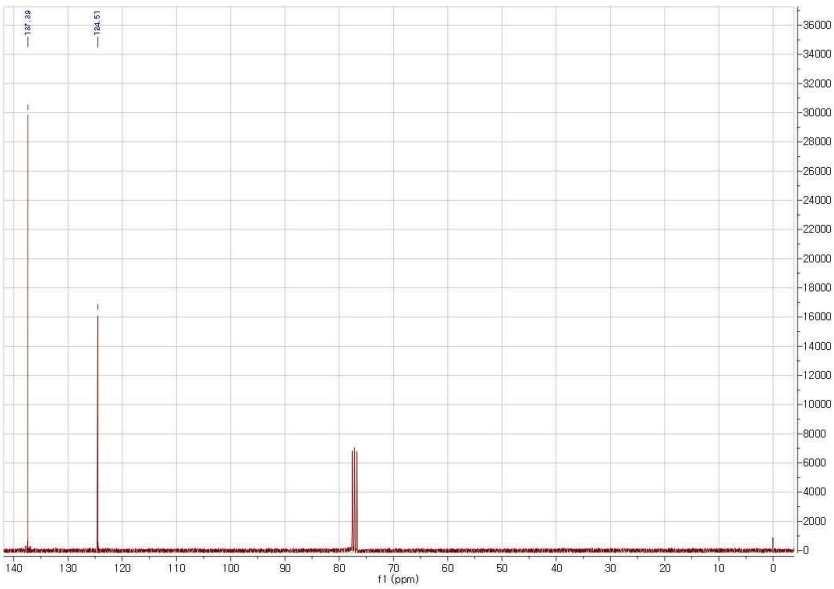


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 1



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

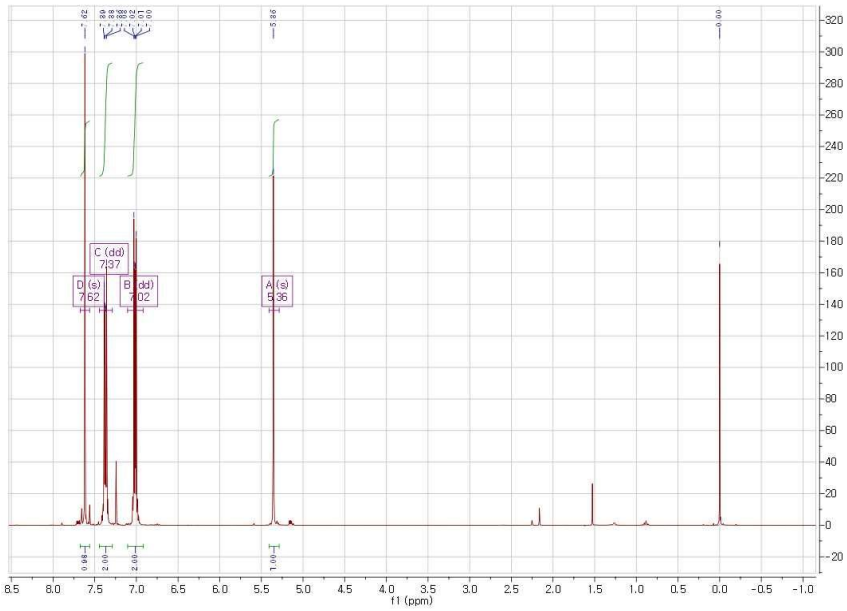
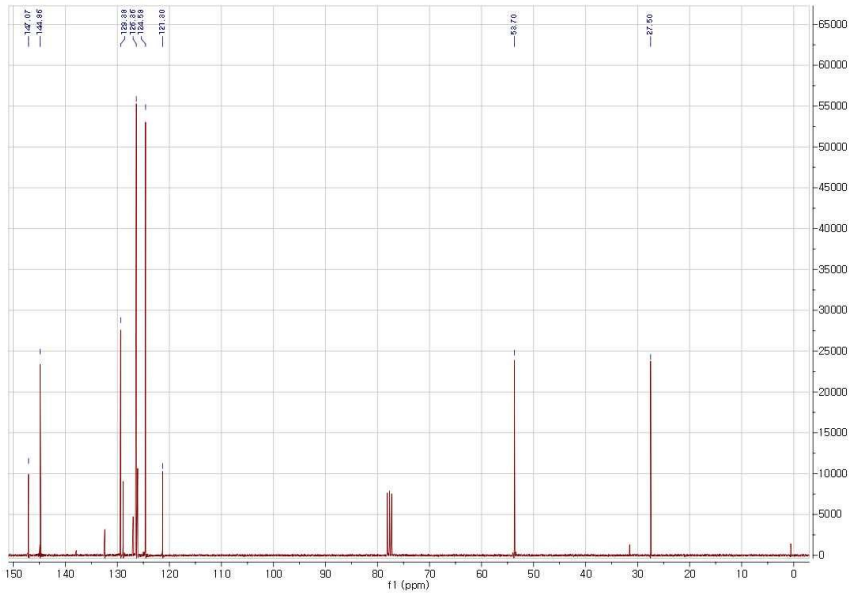


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 2



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

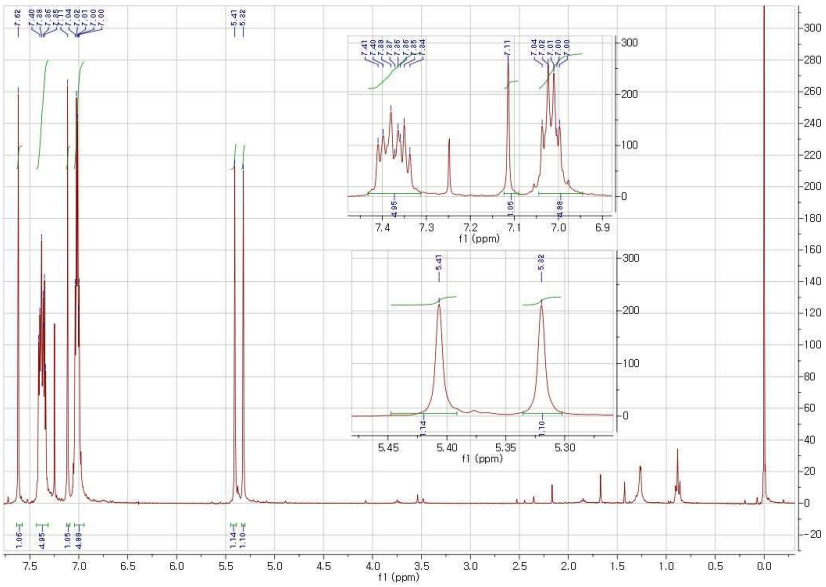
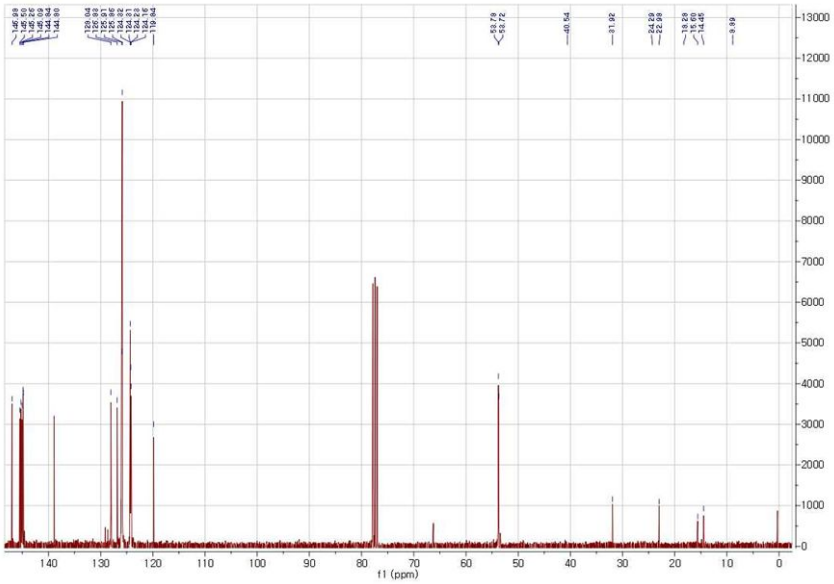


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 3



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

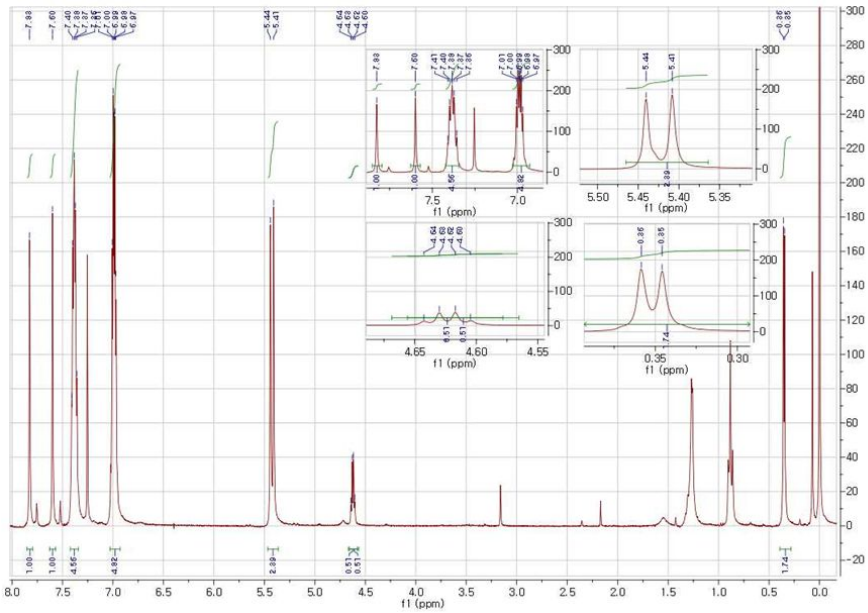
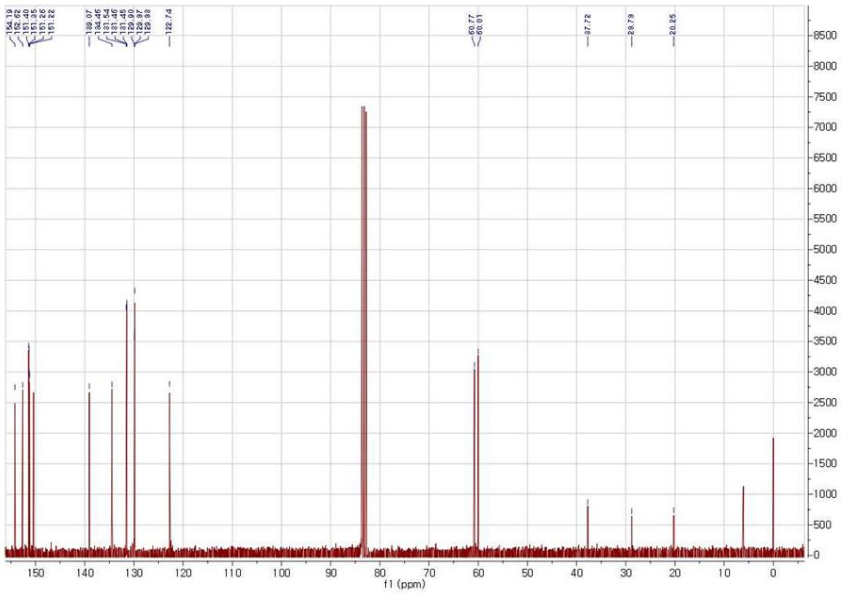


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 4



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

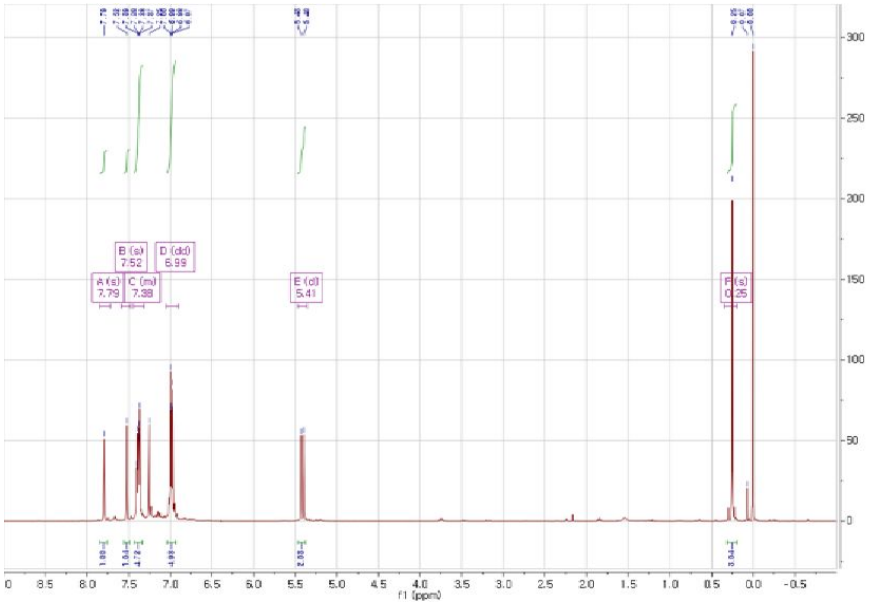
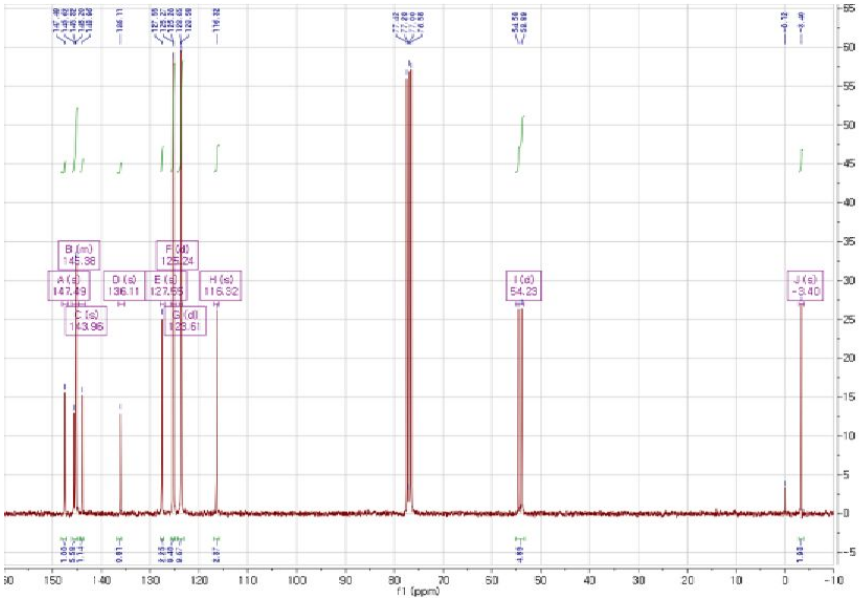


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 5



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

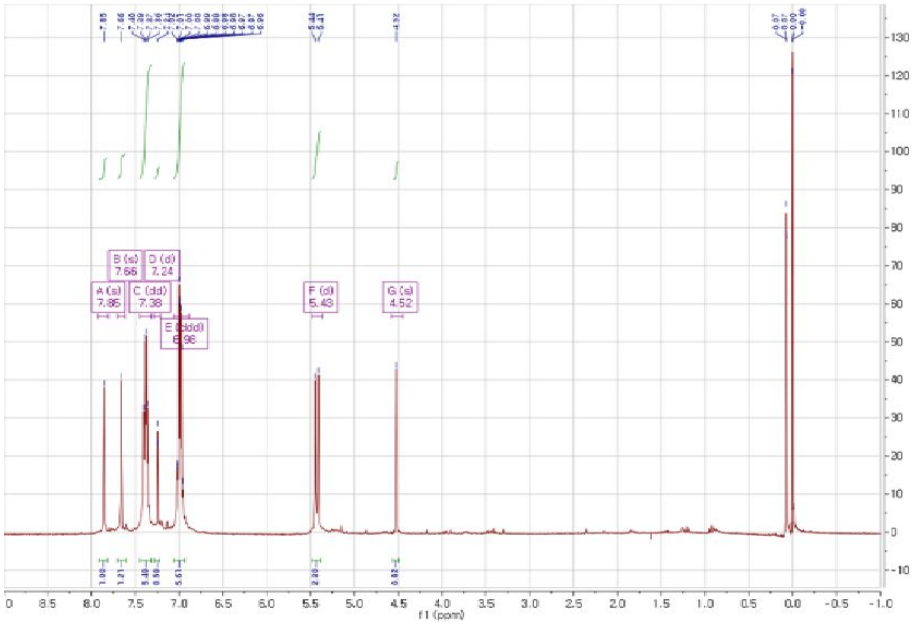
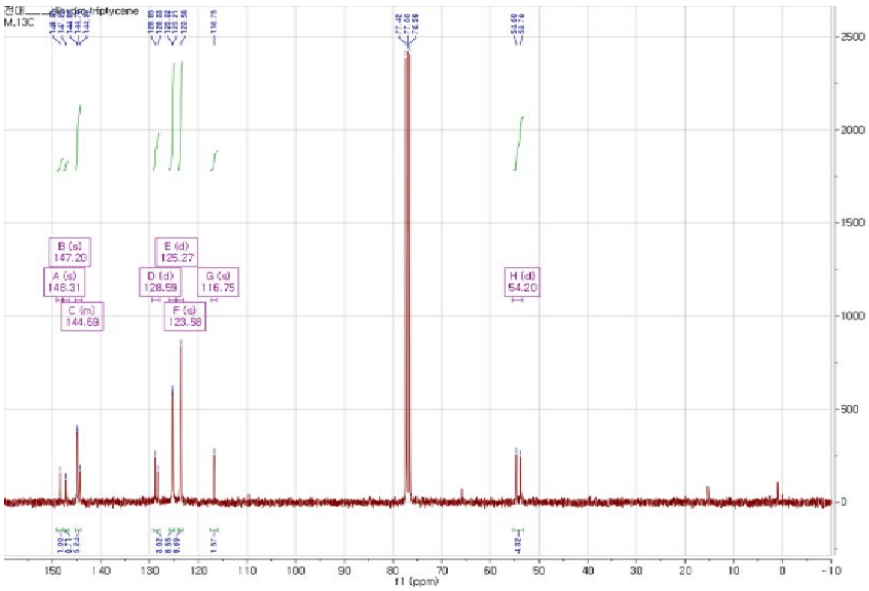


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 6



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

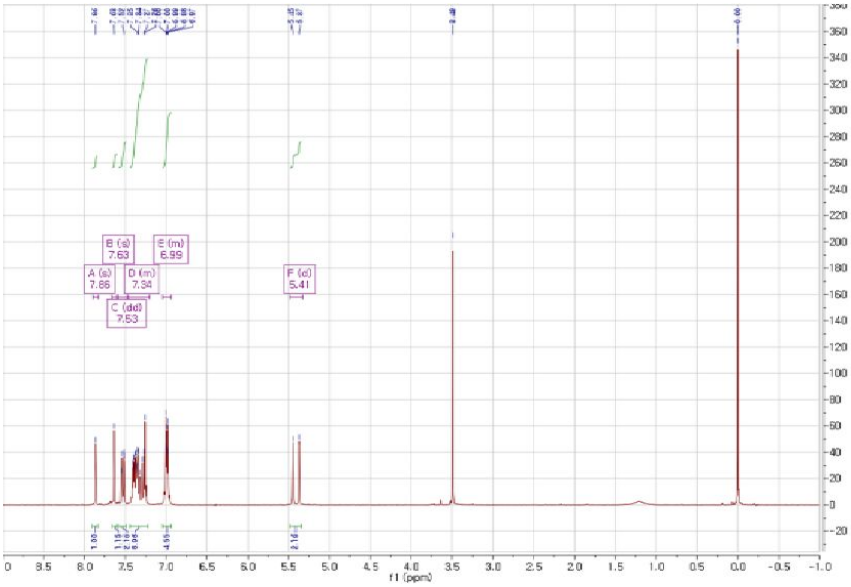
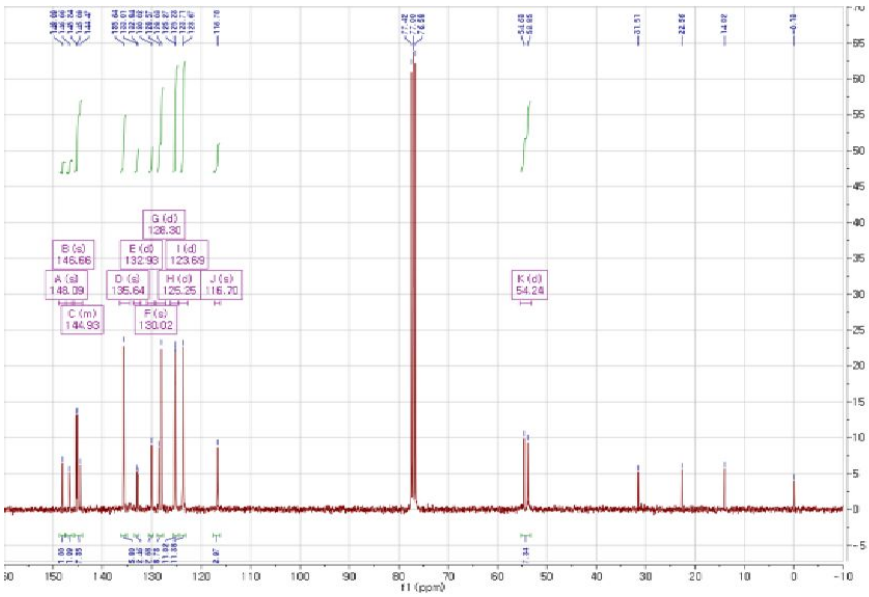


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 7



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

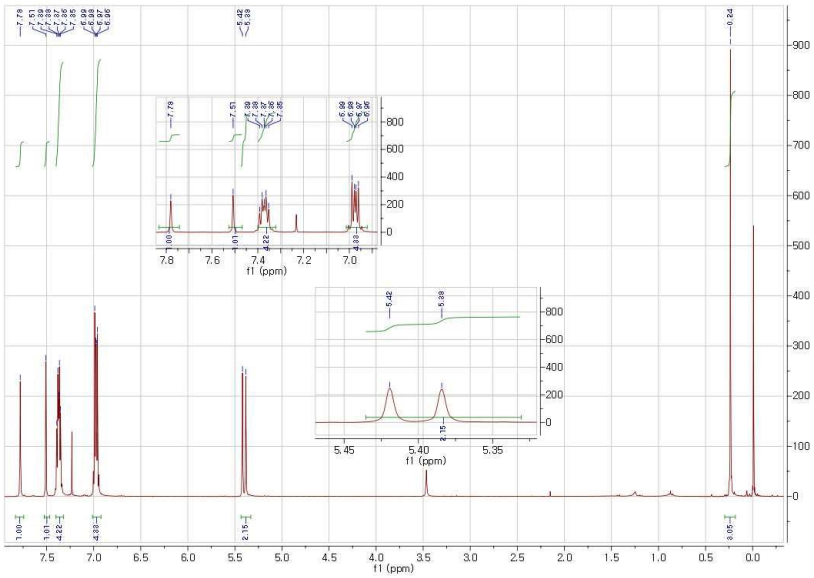
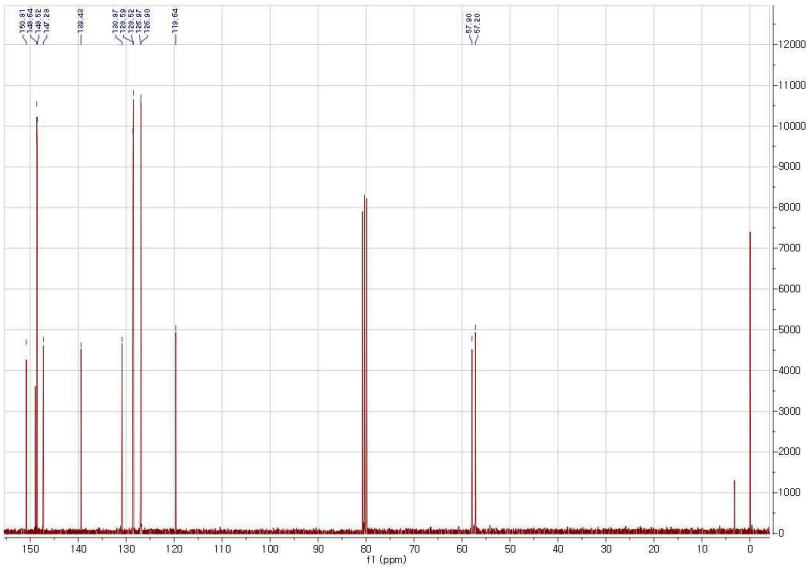


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 10



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

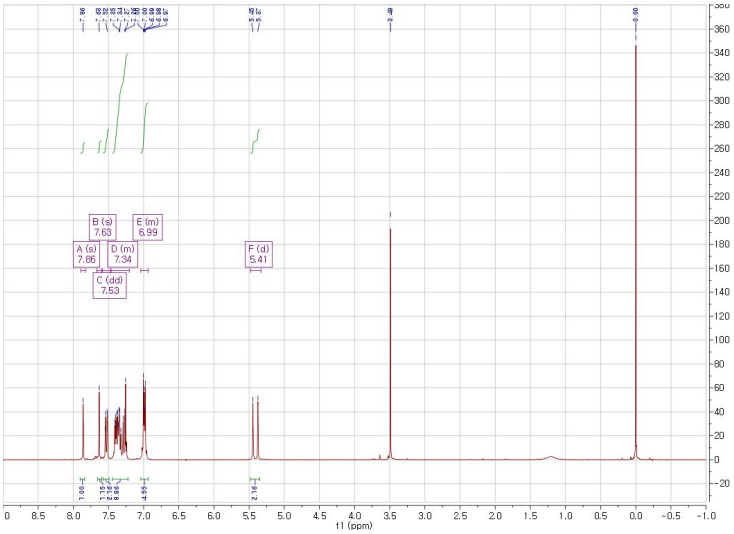
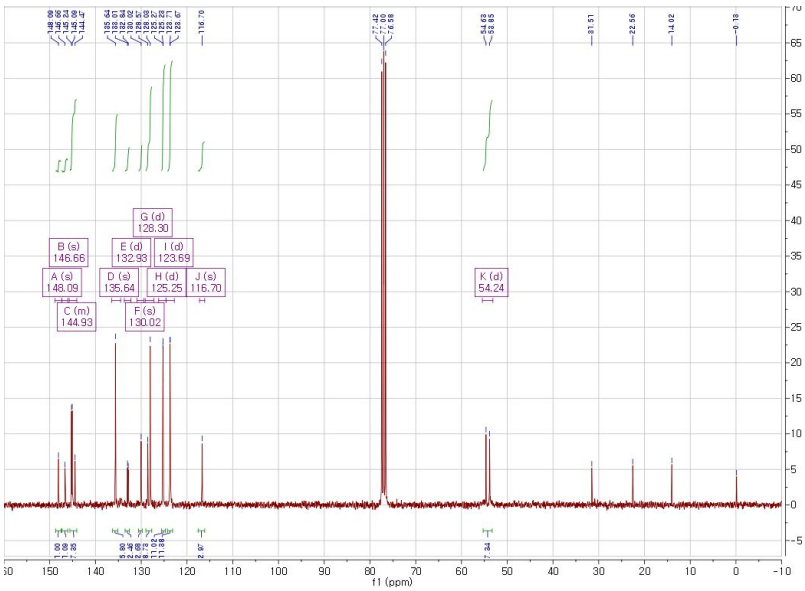


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 11



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

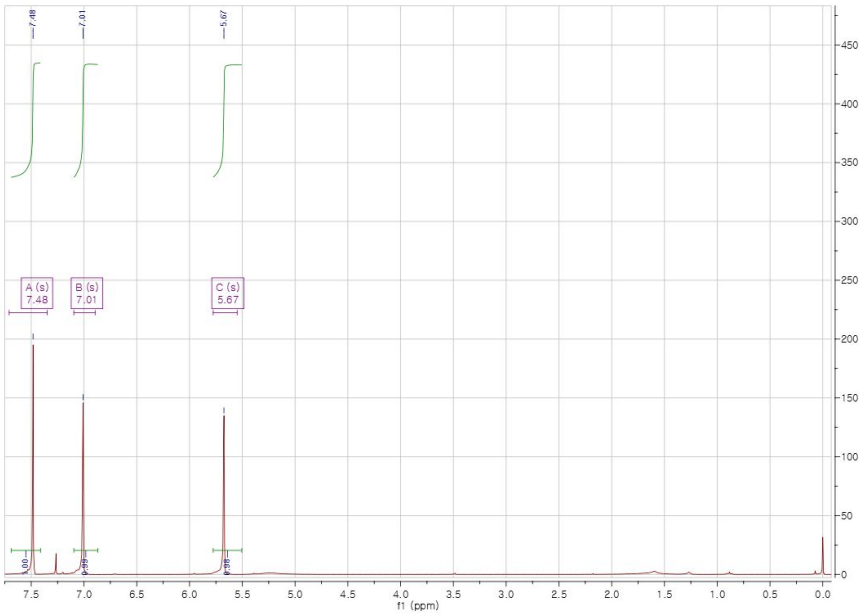
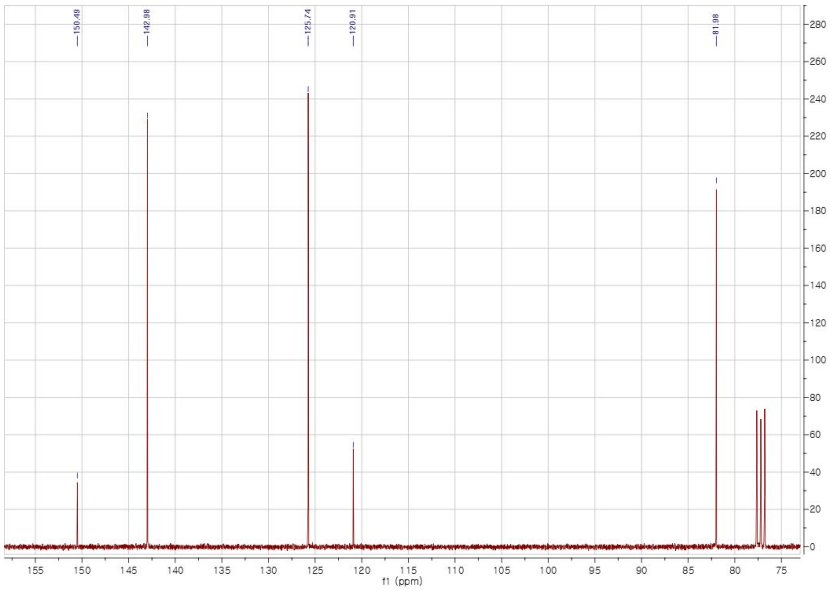


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 12



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

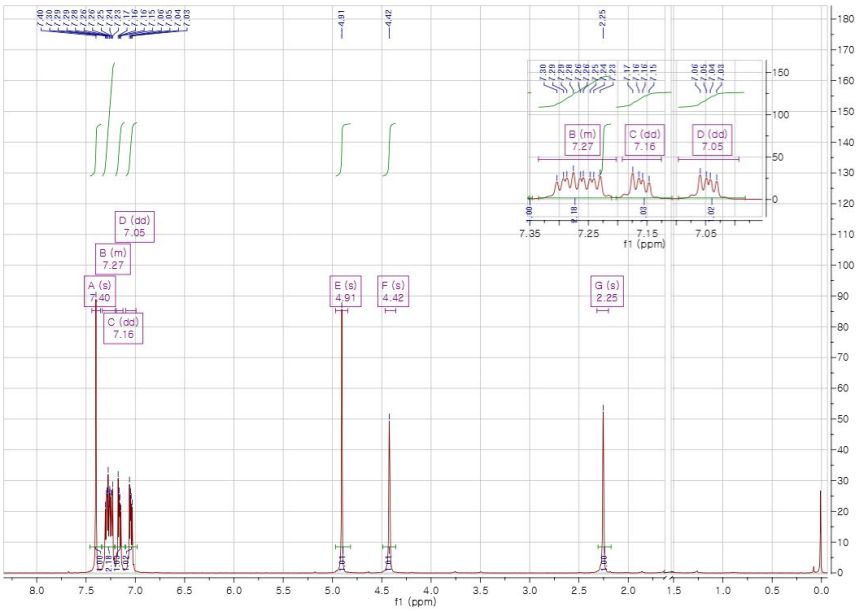
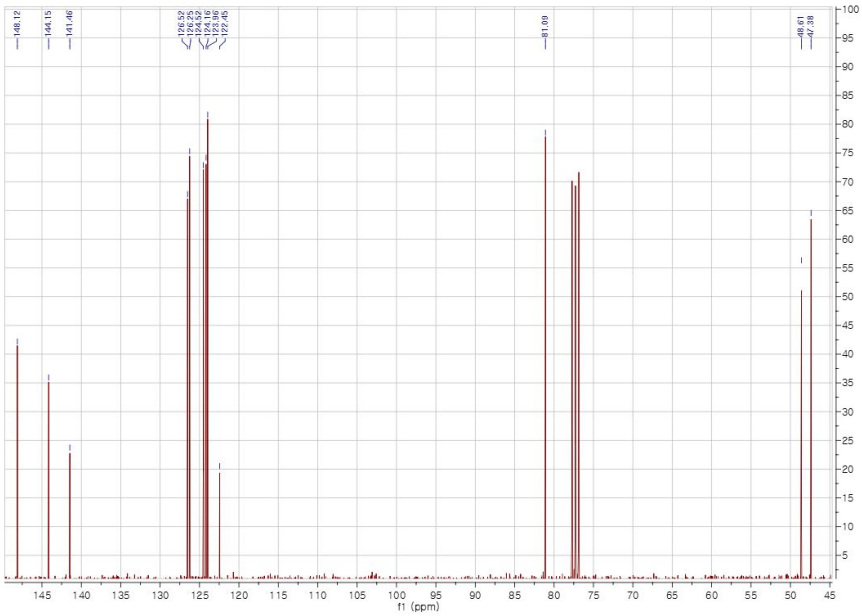


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 13



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

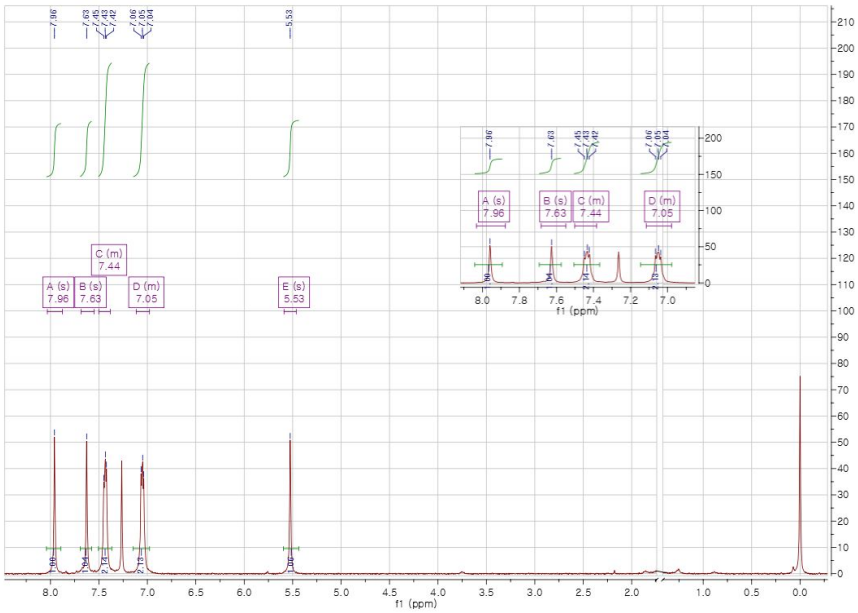
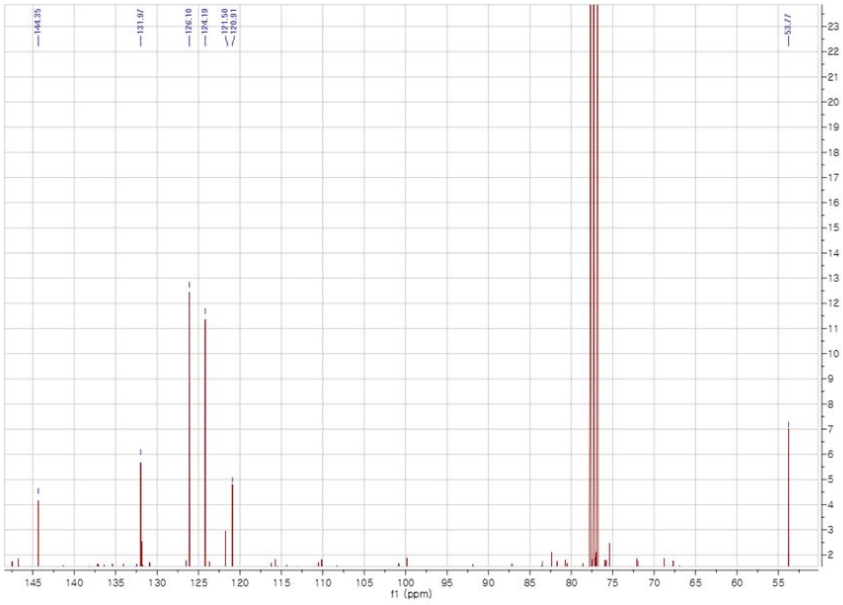


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 14



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

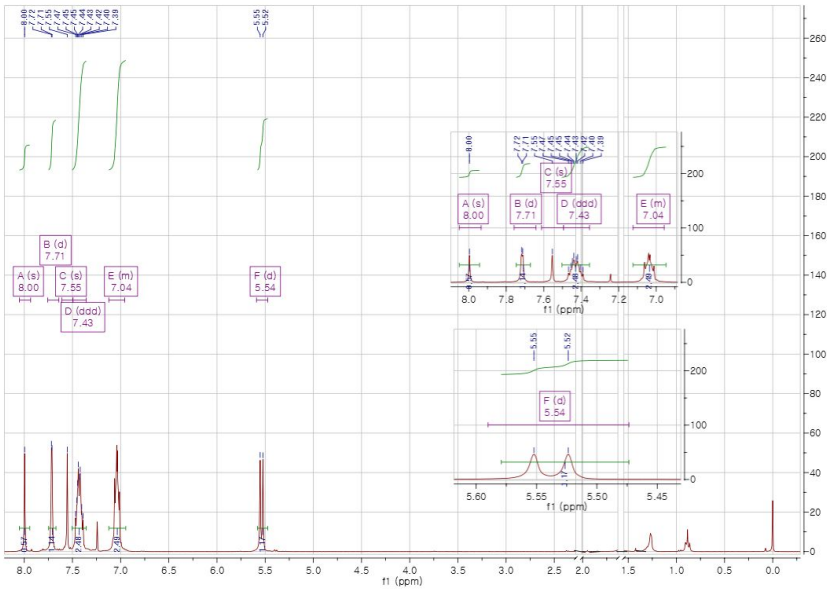
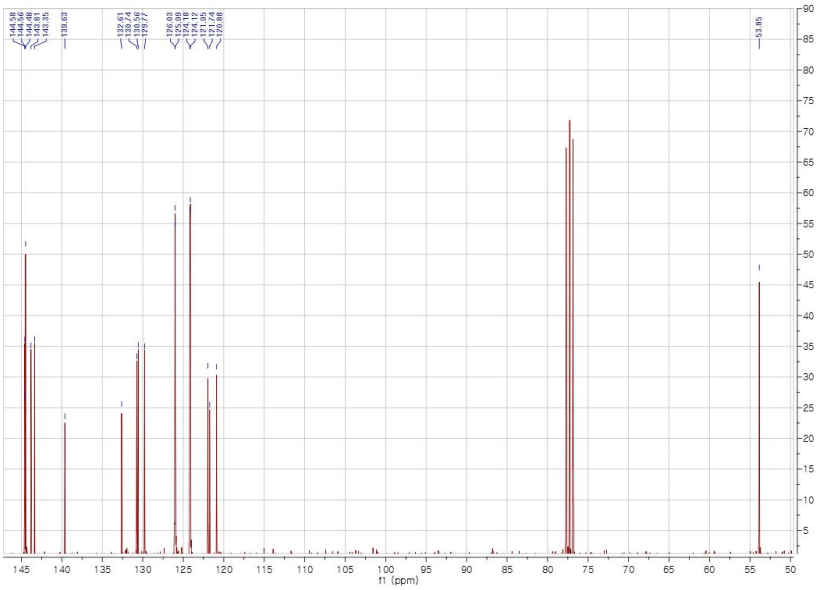


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 15



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

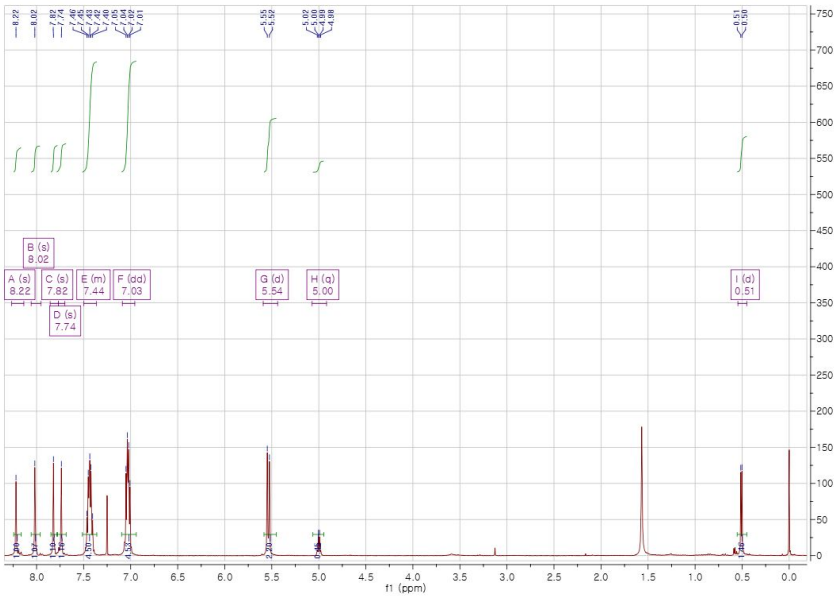
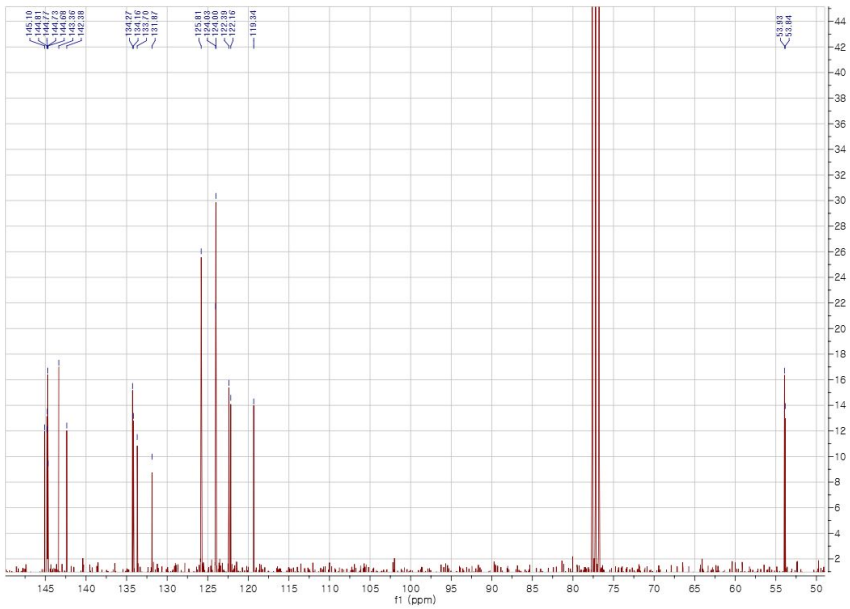


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 16



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 17

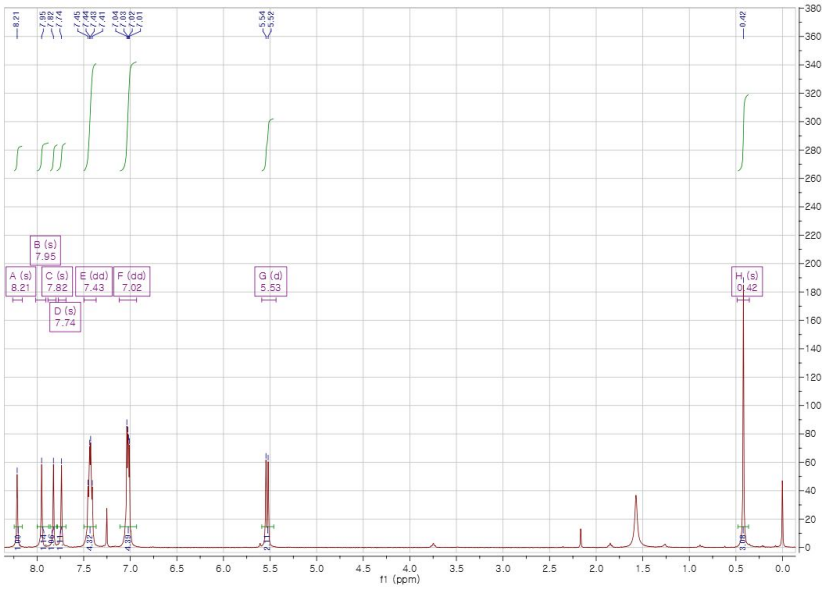
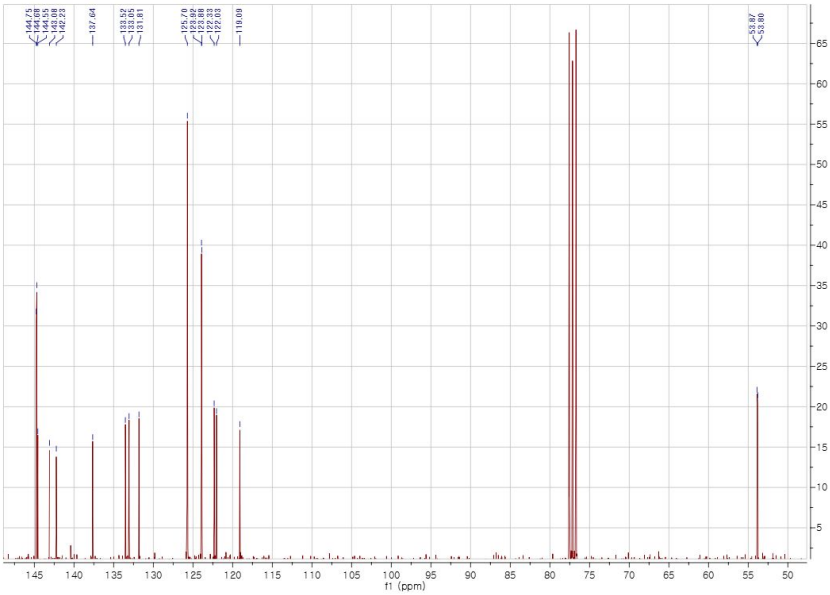


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 17



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 18

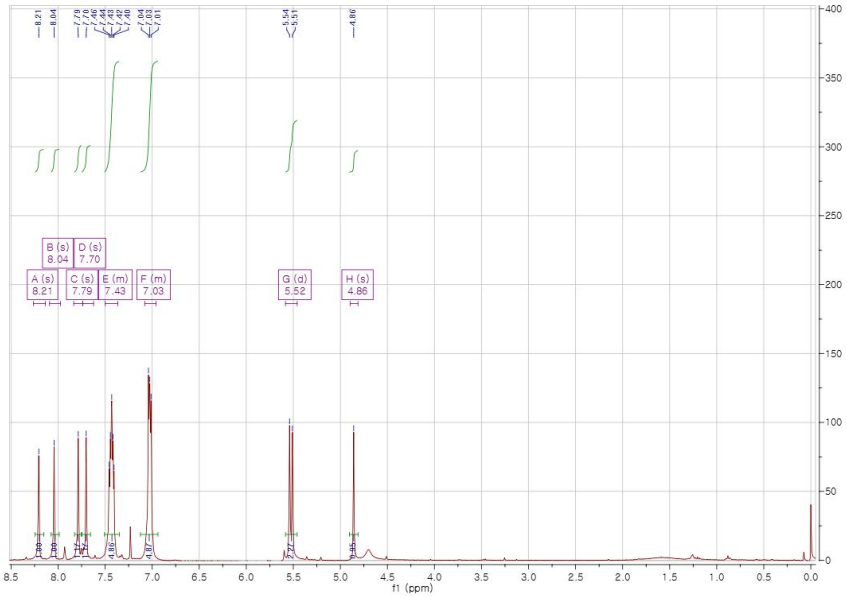
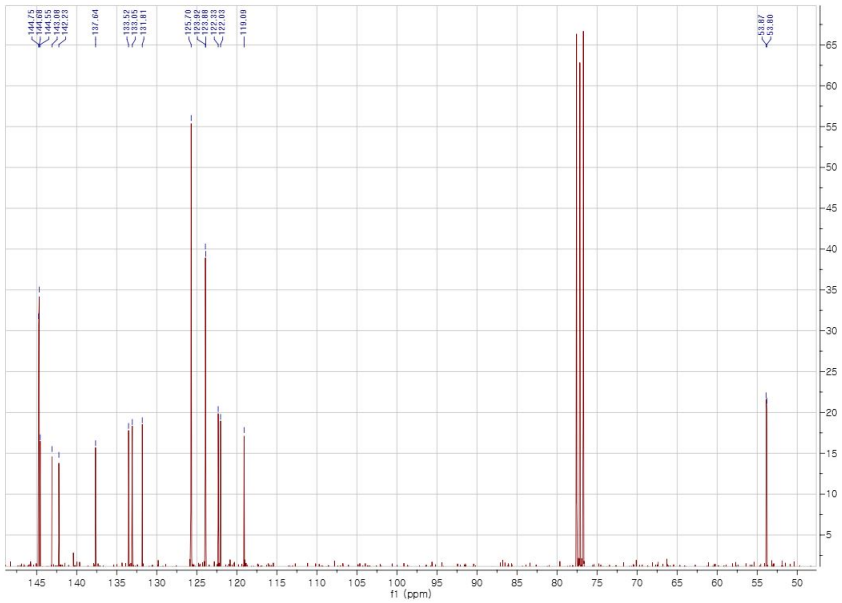


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 18



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 19

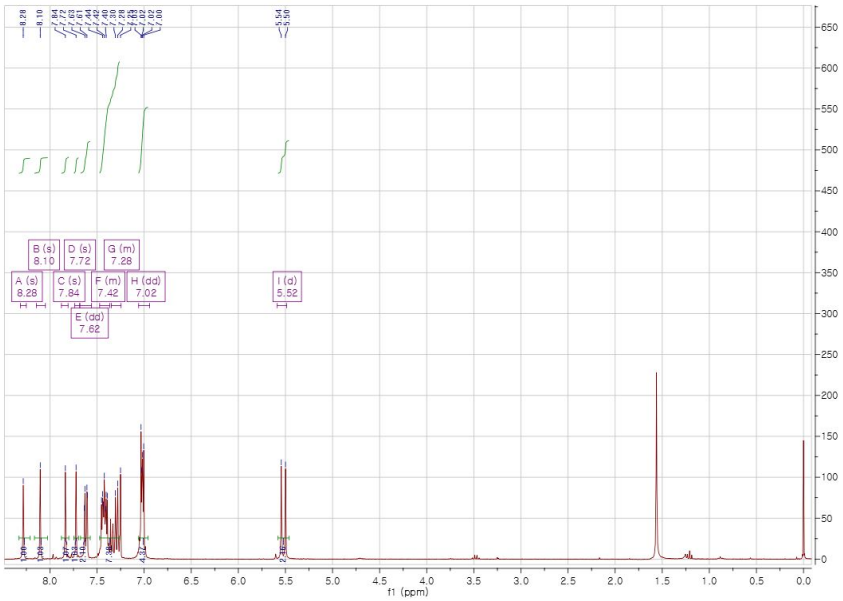
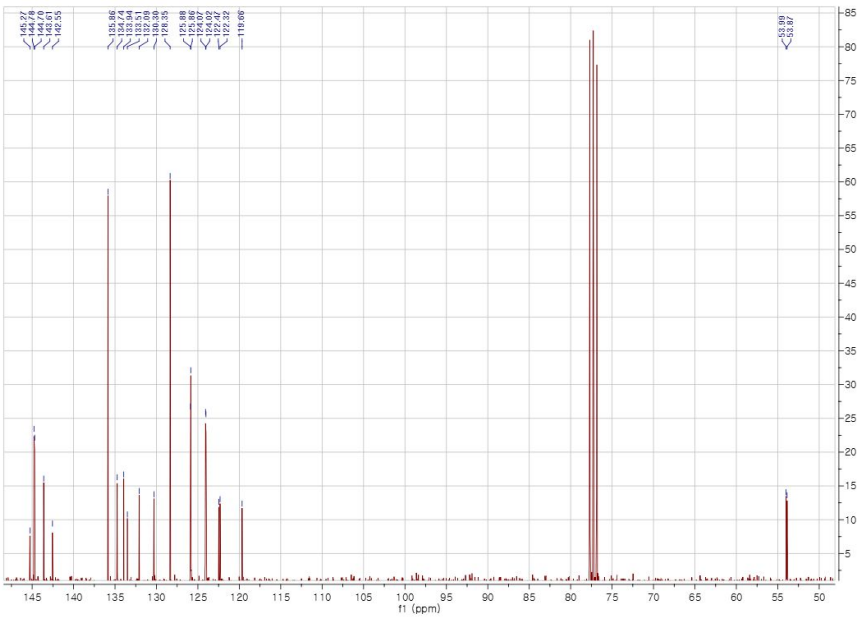


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 19



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6.2. FT-IR

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

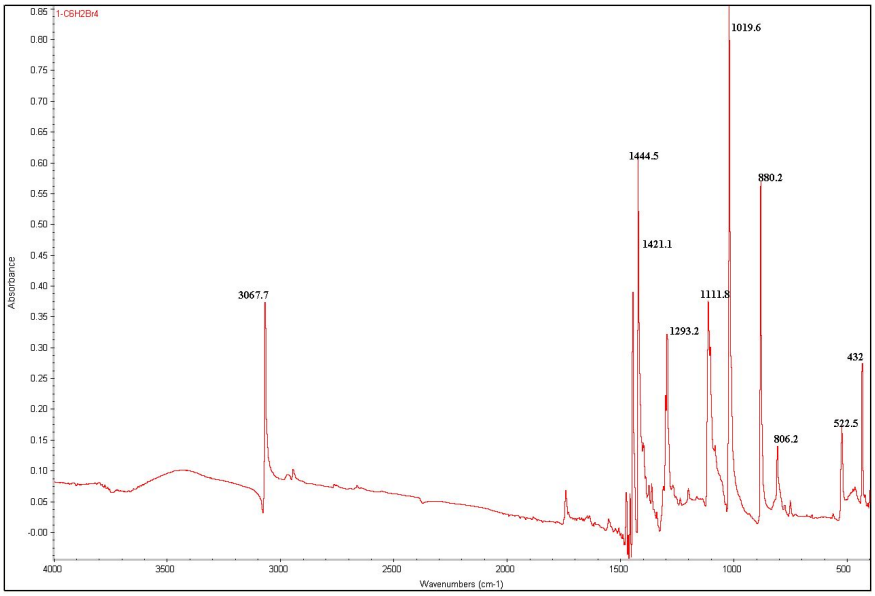
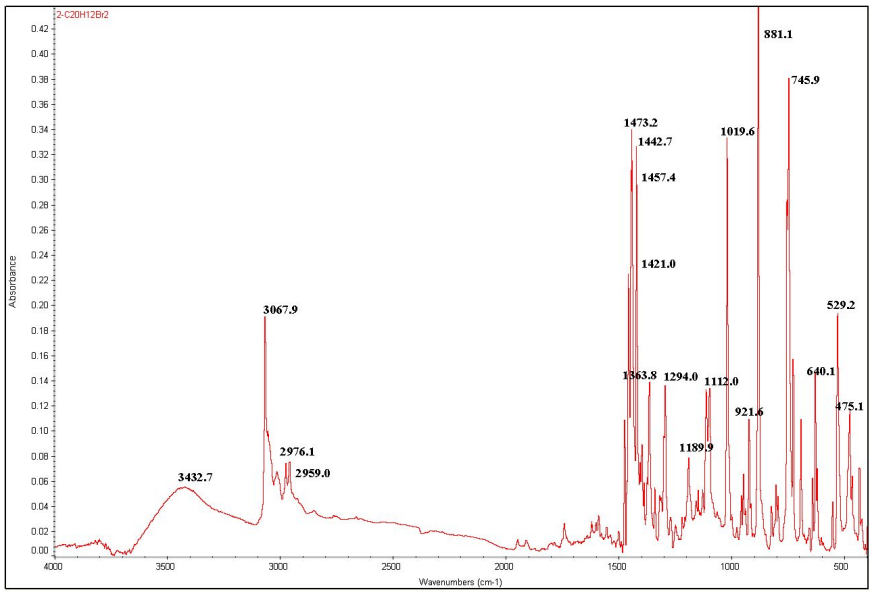


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 2



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

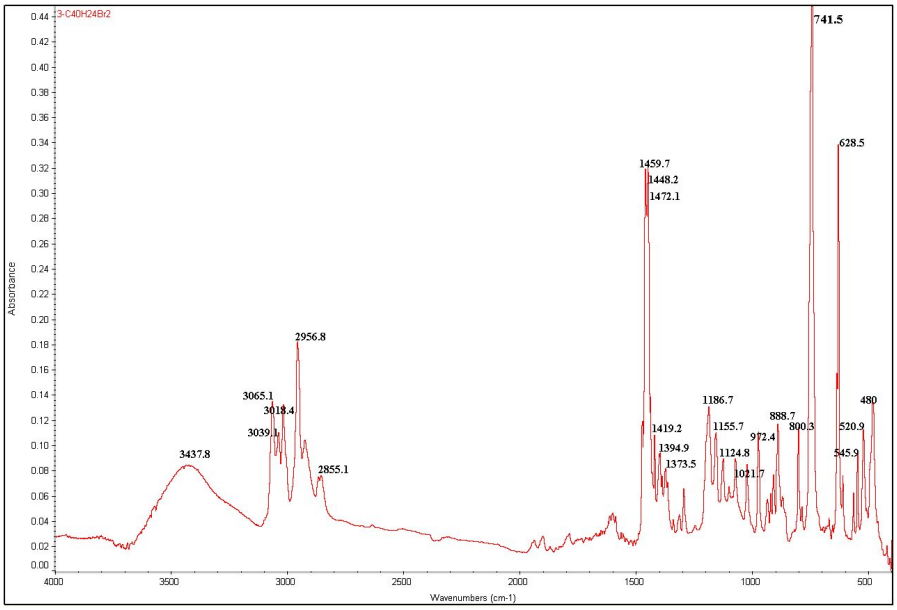
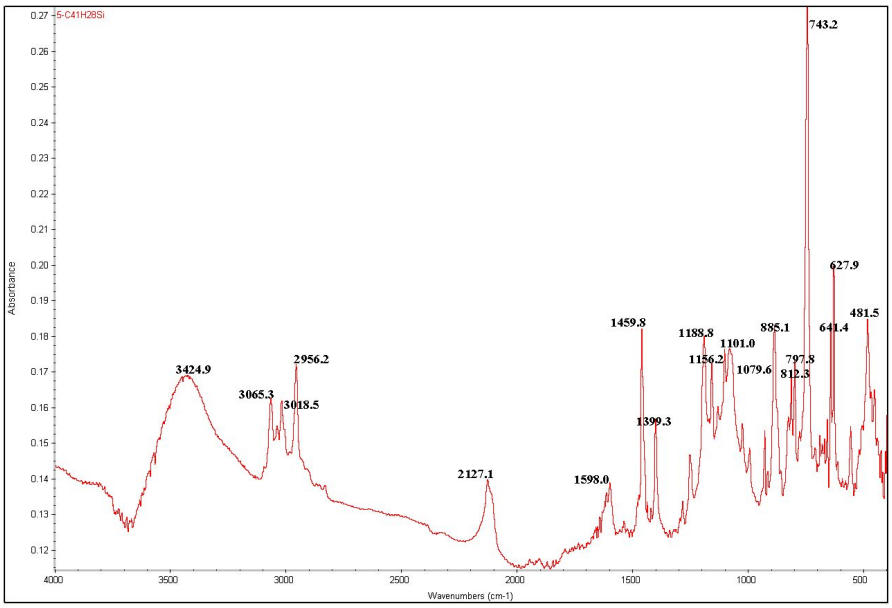


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 4



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

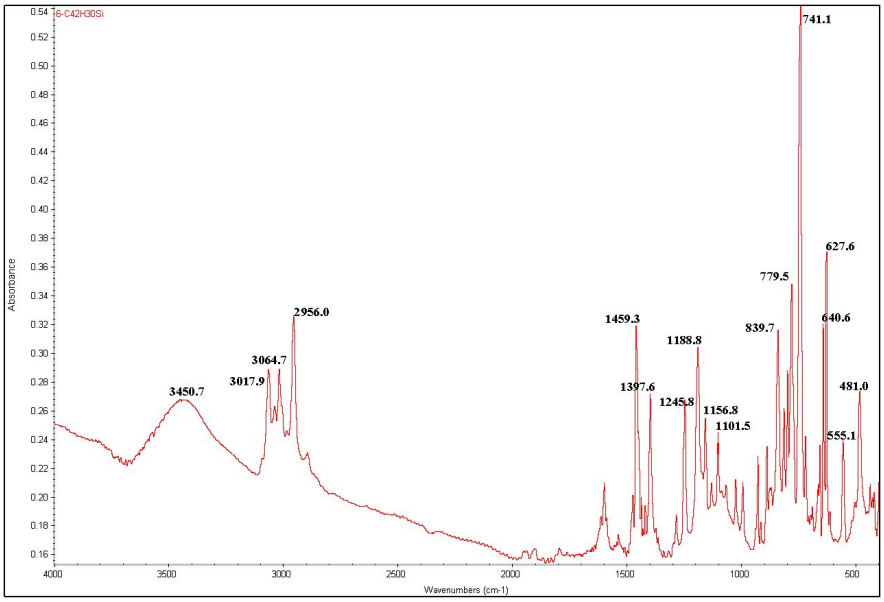
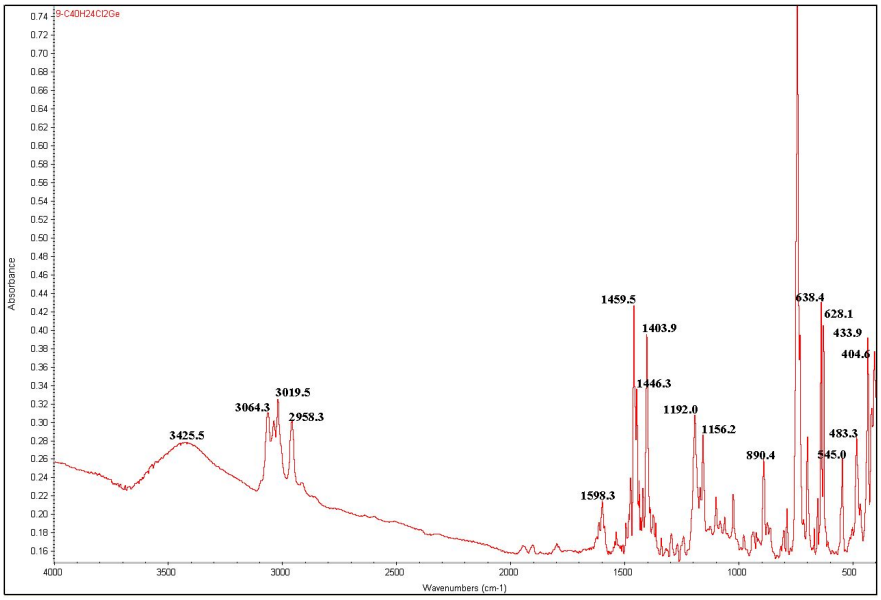


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 6



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

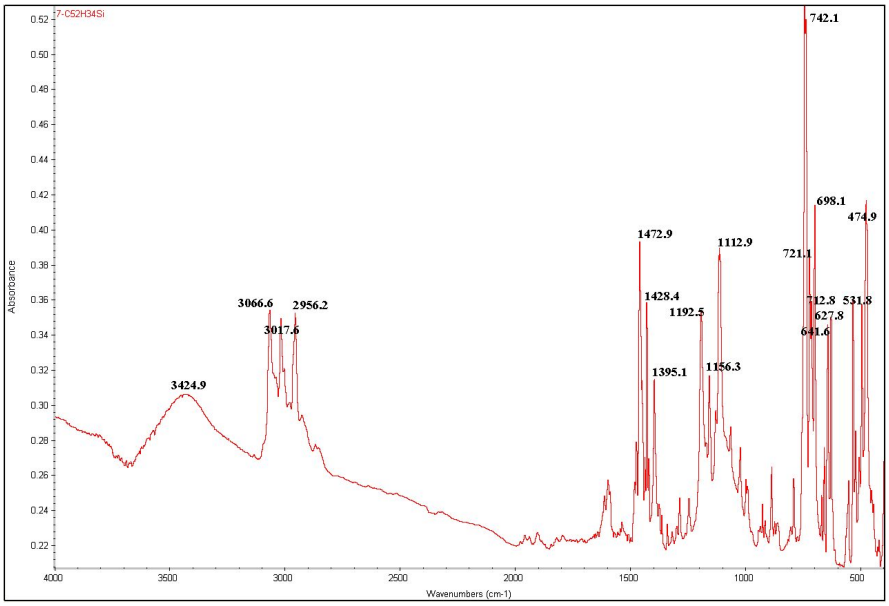
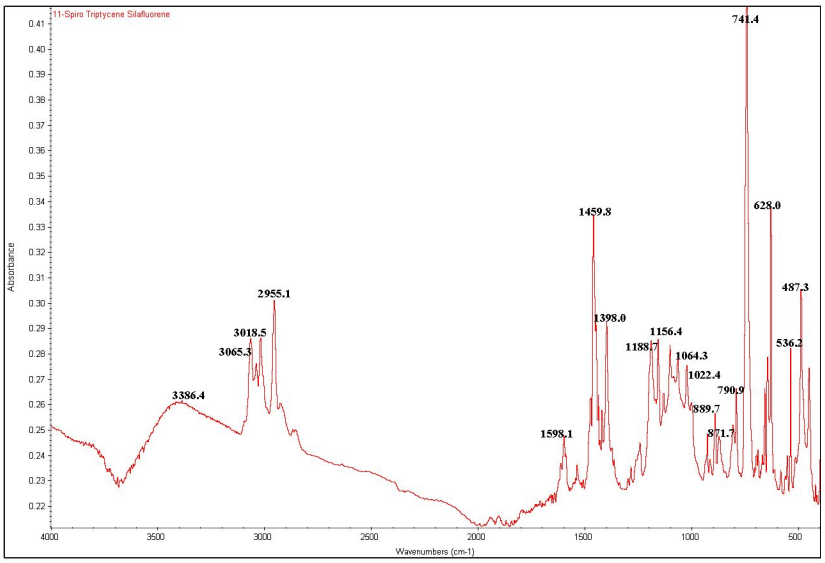


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 8



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

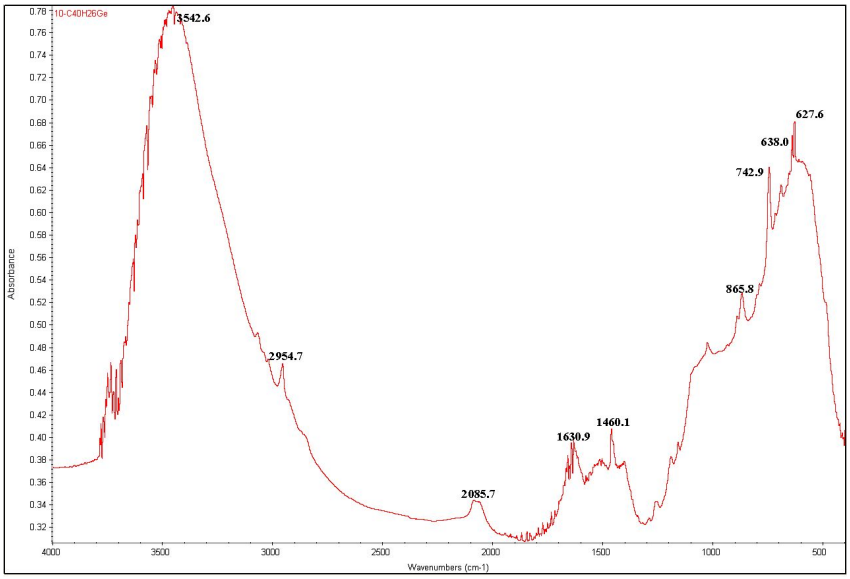
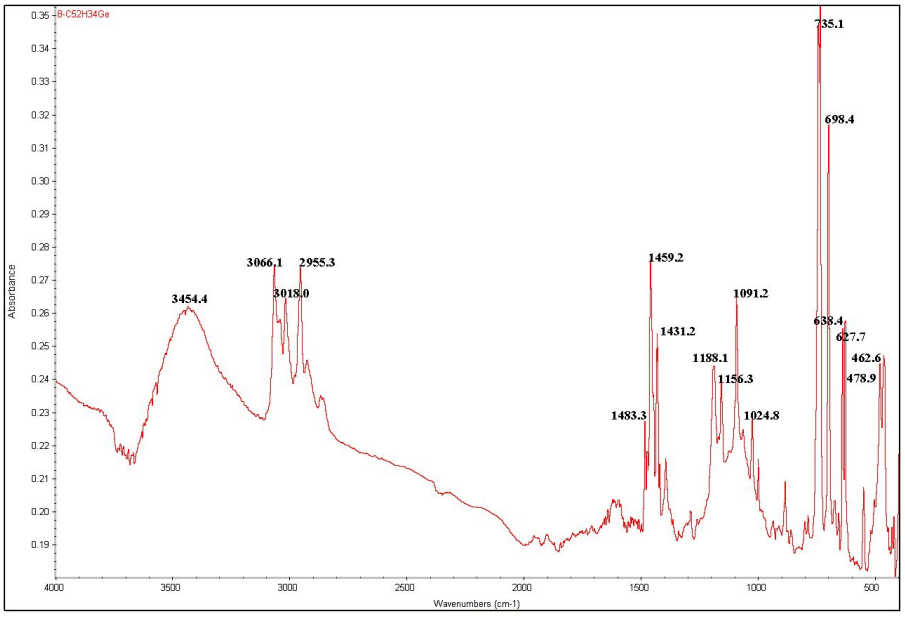


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 11



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

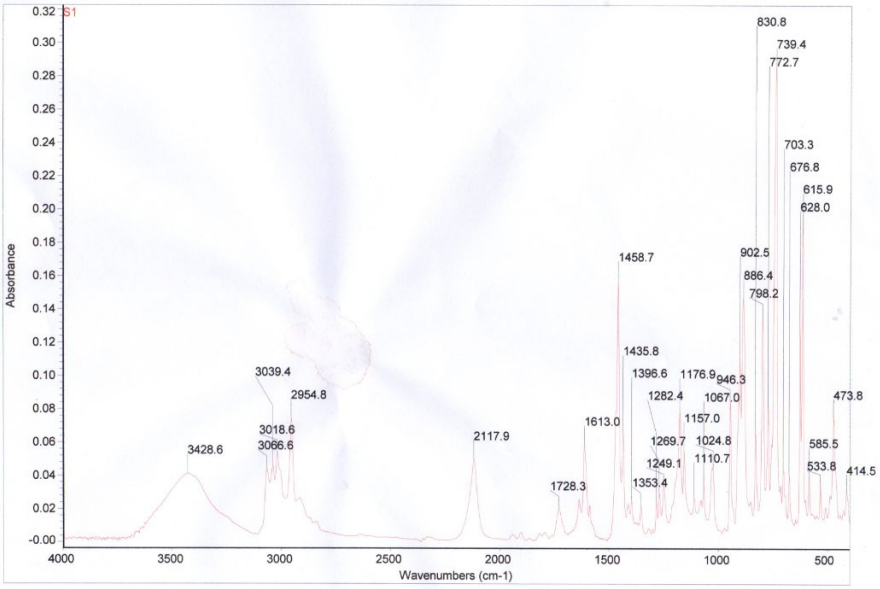
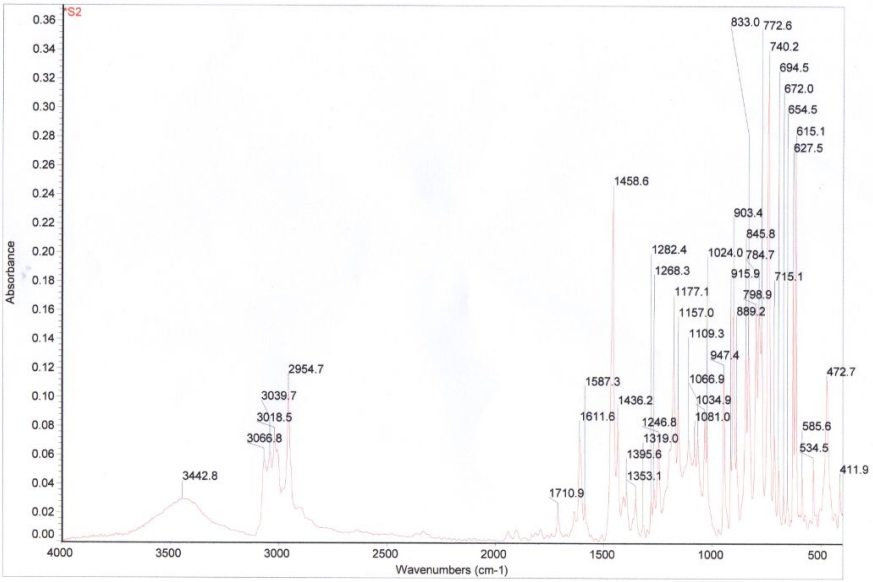


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 17



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 18

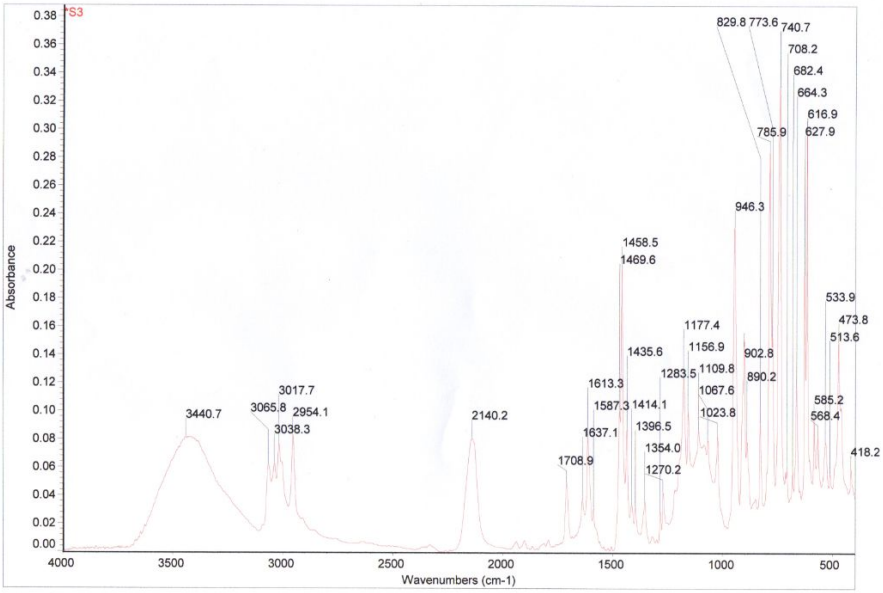
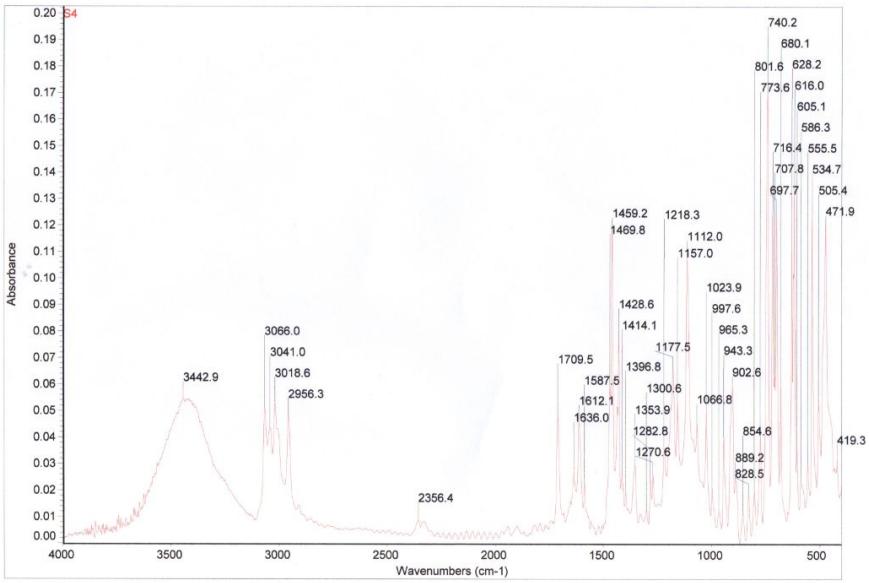


Fig . FT-IR spectrum(KBr) of compound 19



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Two. Synthesis and Characterization of Bis(triptycene)silafluorene Derivatives for Explosive Sensor.

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]Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초 극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도 가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.[12-14] 또한 전 도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.[15]

폭발물이 가지는 치명적인 위험성으로 인해 폭발물 탐지하기 위한 연구는 활발히 진행되어 왔다. 특히, 폭발물에 의한 위험성에 상시 노출되어 있는 군 관련 기관에 의한 연구가 천문학적 수준의 연구 예산과 함께 집중적으로 수행되어 오고 있으며, 최근에는 보안 관련 민간 기관의 연구도 활발해 지는 추세이다. 하지만 이런 집중적인 연구에도 불구하고, 아직까지 견실하고 신뢰성 있는 폭발물 센서가 개발되지는 못하였다. 일반적으로 알려진 폭발물 센서, 즉 지뢰 탐지기는 전자기 유도 현상을 이용한 금속 탐지기(electro magneticinduction sensor)를 말하는데 근본적으로 폭발물자체를 탐지하는 장치라 할 수 없다. 따라서 탐지 결과에 대한 신뢰도가 높지 않으며, 근래에 주로 사용되고 있는 플라스틱 케이스의 지뢰는 탐지 자체가 불가능한

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

결정적인 문제를 가지고 있다. 이런 문제점을 보완하기 위해 레이더를 이용해 지하에 매설된 물체를찾아내는 방법(ground penetrating rader)이 최근 이용 되는데, 이 방법 또한 근본적으로 폭발물을 탐지하는것이 아니기 때문에 비용 문제를 차치하고라도, 신뢰도문제에서 자유로울 수 없다. 현장에서 운용되는 방법 중 폭발물을 근원적으로 탐지하는 방법은 탐지견의 후각을 이용하는 방법이 사실상 유일하다. 탐지견의 발달된 후각은 훈련을 통해 폭발물이 sub ppb 수준으로 발생하는 미약한 농도의 냄새를 민감하게 감지할 수 있어 높은 신뢰도를 가지고현장에서 운용될 수 있다. 하지만 탐지견의 제한된 수명과 하루 두세시간의 짧은 운용 능력, 마리당 수천만원의 경제적이지 못한 훈련비용과 개체간의 심각한 능력 차이로 인해 널리 이용되지는 못하고 있다. 탐지견과 유사한 기체 탐지 능력을 가지며, 탐지견의 제약을 벗어나기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

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[16] 및 TNT[17,18]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 자기소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,[19-24] 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.[25,27]

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, Pentaerythritol, 1-methyl-2,4-dinitrobenzene, Hexamethylenetetramine, Sulfuric acid, Nitric acid, hydrochloric aicd, 등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 용매를 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 제거하였으며 DMSO-d를 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 10 mg/1 L = 10 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

Collection @ chosun

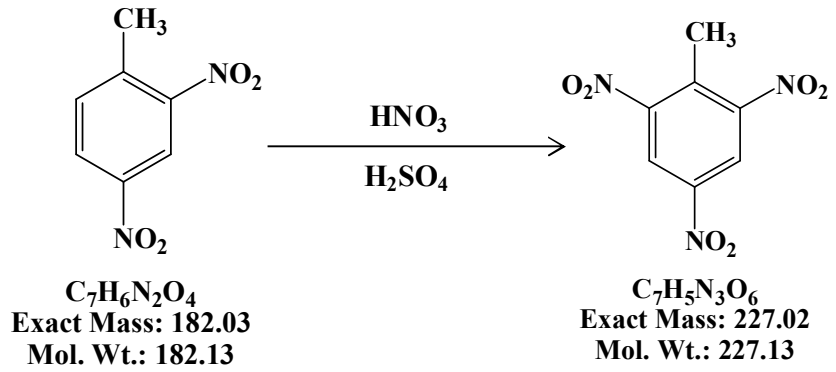
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis

2.2.1 Synthesis of Trinitrotoluene (TNT)

250 mL 반응기에 온도계, 냉각기, dropping funnel을 설치하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨 다음 1-methyl-2,4-dinitrobenzene (9.0 g, 0.0494 mol), H_2SO_4 66 mL를 투입하고 교반을 실시한다. ice-bath를 사용하여 반응기 내부온도를 0℃로 냉각 시킨다. HNO_3 18 mL를 칭량하여 funnel에 투입하고 동일 온도에서 천천히 투입시킨다. 투입 완료 후 ice-bath를 제거하고, heating mantle 설치 후 반응기 내부 온도를 90 ℃로 승온 시킨 다음 동일 온도에서 3hr 동안 반응을 실시한다. 반응 완료 후 반응기 내부 온도를 상온으로 냉각 후 overnight 반응을 실시한다.

1L 비커에 ice-water 500 mL를 만들고, 반응물을 비커에 천천히 투입하며, 교반을 실시한다. 교반시 white soild 가 석출된다. 30min 교반 후 Filter 여과 후 수분 제거를 위해 소량의 MeOH 추가 여과 시킨다. Filter 위에 여과 후 남은 반응물은 LN2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합성된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 80.5 ℃, ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 8.86 (s, 1H), 2.72 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 134.16 (s), 122.27 (s), 77.40 (s), 76.97 (s), 76.55 (s), 15.55 (s), -0.19 (s).



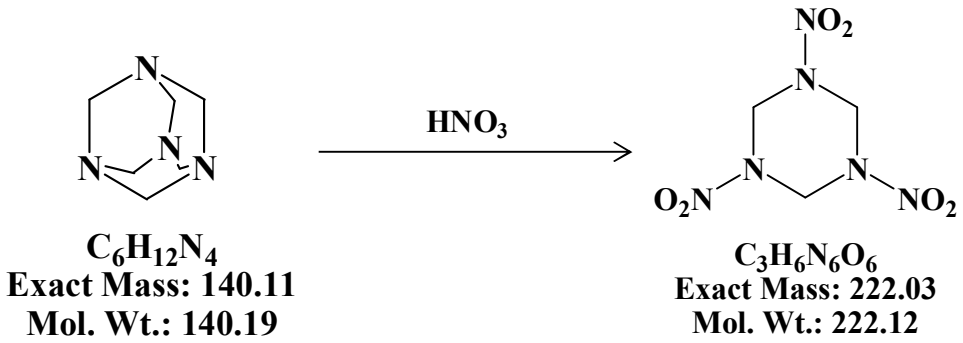
Scheme 11. Synthesis of Trinitrotoluene (TNT)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2 Synthesis of Trimethylentrinitramin (RDX)

250 mL 반응기에 온도계, 냉각기, dropping funnel을 설치하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨 다음 HNO_3 85 mL를 투입하고 교반을 실시한다. ice-water를 사용하여 반응기 내부 온도를 10℃ 이하로 냉각 시킨다. Hexamethylenetetramine 10.0 g을 칭량하여 동일온도에서 반응기에 고체 상태로 천천히 투입 및 교반을 실시한다. 투입 완료 후 15 ℃ - 18 ℃ 온도에서 약 30min 동안 추가 반응을 실시하여 준다. ice-water를 제거하거 water-bath 설치 후 반응기 온도를 50 ℃온도로 천천히 승온하여 동일온도에서 10min 정도 교반을 실시한다. 교반 후 즉시 ice-water로 교체하여 약 10 ℃ - 20 ℃ 온도에서 30min 동안 교반응 실시하여 준다. 반응 완료 후 1L 바커에 ice-water 400mL를 투입하고, 반응물을 천천히 투입 교반을 실시하여 준다.교반시 white soild 가 석출된다. 30min 교반 후 Filter 여과 후 수분 제거를 위해 소량의 MeOH 추가 여과 시킨다. Filter 위에 여과 후 남은 반응물은 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합성된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 204 ℃, ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 6.10 (s, 1H), 3.35 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 2.50 (dt, J = 3.6, 1.8 Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 61.21 (s), 39.47 (dt, J = 41.9, 21.0 Hz).



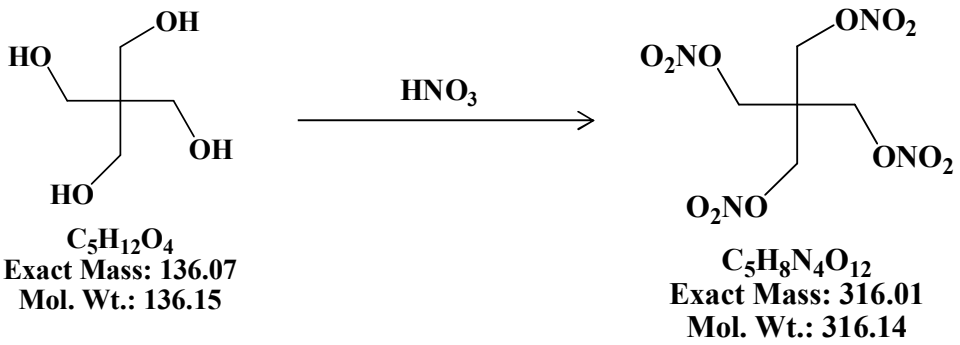
Scheme 12. Synthesis of Trimethylentrinitramin (RDX)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3 Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)

100mL 반응기에 온도계, 냉각기, dropping funnel을 설치하고 반응기 내부를 Ar(g)로 치환시킨 다음 Pentaerythritol 10.0 g을 투입하고 ice-water를 사용하여 반응기 내부 온도를 0 ℃ 로 냉각 시킨다. HNO3 4 mL를 칭량하여 funnel에 투입 시키고 동일온도에서 반응기에 천천히 투입 교반을 실시한다. 투입 후 동일온도에서 3hr동안 추가 교반을 실시한다. 증류슈 2mL를 취하여 반응기에 투입하고 3hr동안 추가 교반을 실시한다. 반응 완료 후 생성된 white-solid를 Filter 여과 시키고 증류수를 사용하여 추가 세척을 실시한다. 수분 제거를 위해 소량의 MeOH 추가 여과 시킨다. Filter 위에 여과 후 남은 반응물은 LN_2를 사용하여 vacuum dry 시킨다. 합성된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 142 ℃, ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 4.76 ? 4.66 (m, 1H), 3.37 (s, 1H), 2.55 ? 2.46 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 70.29 (s), 41.54 ? 37.45 (m).



Scheme 13. Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

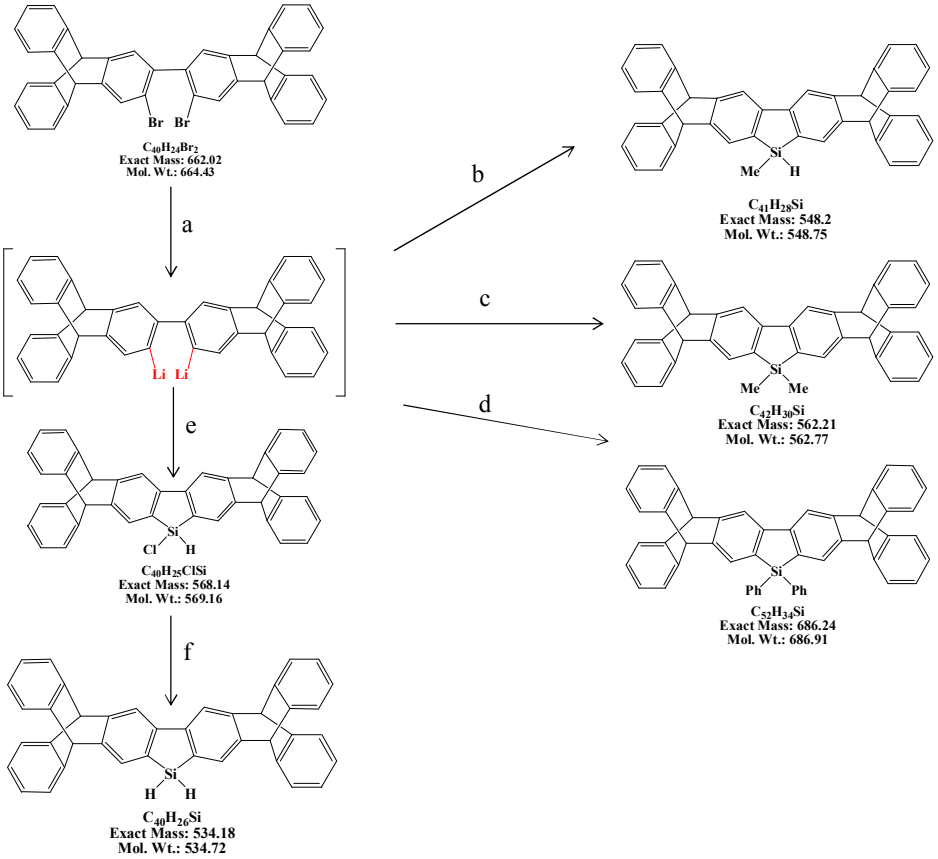
2.2.4. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

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

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

Compound 6 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Compound 7 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : Cl_3SiH, Ether, -178℃ f : $LiAlH_4$, THF, r.t

Scheme 14. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.5. Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene

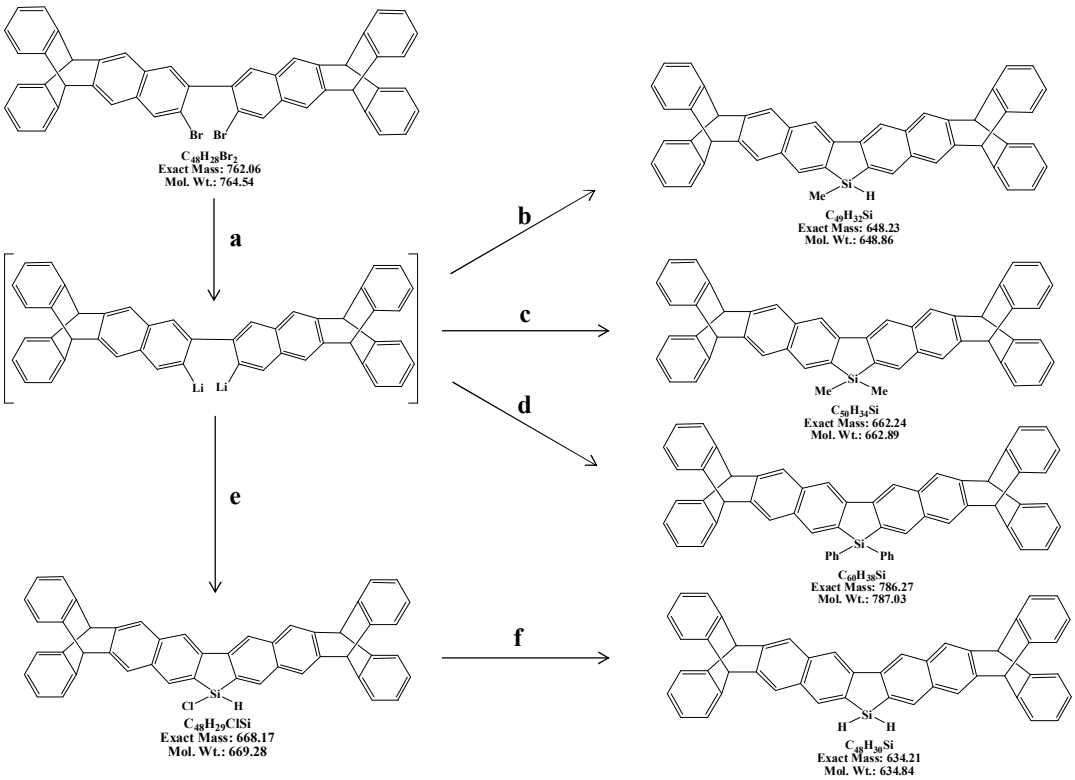
<Compound 16, 17, 18, 19>

16 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

17 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

18 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

19 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : Cl_3SiH, Ether, -178℃ f : $LiAlH_4$, THF, r.t

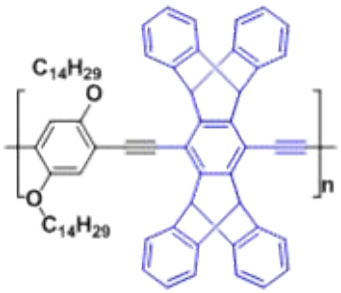
Scheme 15. Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)

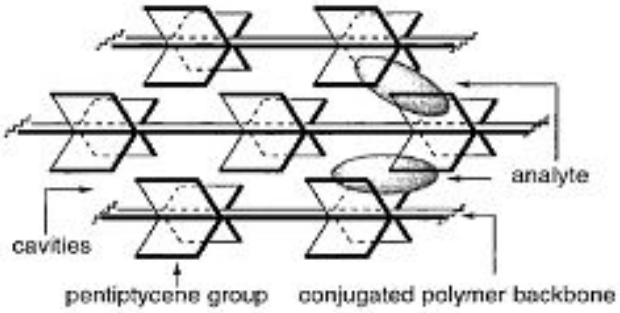
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials

최근 폭발물에 의한 테러가 전 세계적으로 빈번히 일어나고 있으며 이를 즉시 감지 할 수 있는 센서의 개발이 중요시 되고 있다. 특히 폭발물의 대표적인 TNT(trinitrotoluene)의 감지는 MIT의 Swager 그룹에서 Π-Π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentipycene 고분자 화합물을 개발하여 화학센서로써 응용 개발하여 보고 되었다. 이를 바탕으로 합성된 Bis(triptycene)silafluorene은 유기 규소 화합물로 tripycene 구조를 통한 분자 내 cavity 를 형성하여 분석물질들이 들어감으로써 이를 소광현상으로 감지할 수 있는 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이라 할 수 있다. 또한 TNT는 물론 급조폭발물(IED)로 사용되는 RDX(cyclo-trimethylenetrinitramine), PETN(pentaerythritoltetranitrate) 까지도 감지가 가능하여 이를 폭발물 탐지센서로서의 개발 연구 중에 있다.





❖ Nonbonding electrostatic interactions between the electron-rich polymer and the electrondeficient TNT or DNT molecules are critical in the rapid response processes to these analytes.
❖Rigid pentiptycene groups, which provide cavities for analyte binding.

J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, No. 46, 1998 11865

Figure 23. Properties of iptycene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene

폭약의 종류로는 크게 세 가지가 있음. nitroaromatics, nitramines과 nitrate ester가 있음. 이 중 nitramines과 nitrate ester류의 폭약은 테러리스트들이 급조하여 사용하여 온 폭약으로 그 증기압이 ppt로 매우 낮음. 기존에 개발된 polysilole은 폭약 종류 중 nitroaromatics류만 감지하는 chemosensor로 nitramines과 nitrate ester를 감지하는 chemosensor의 개발이 절실함.

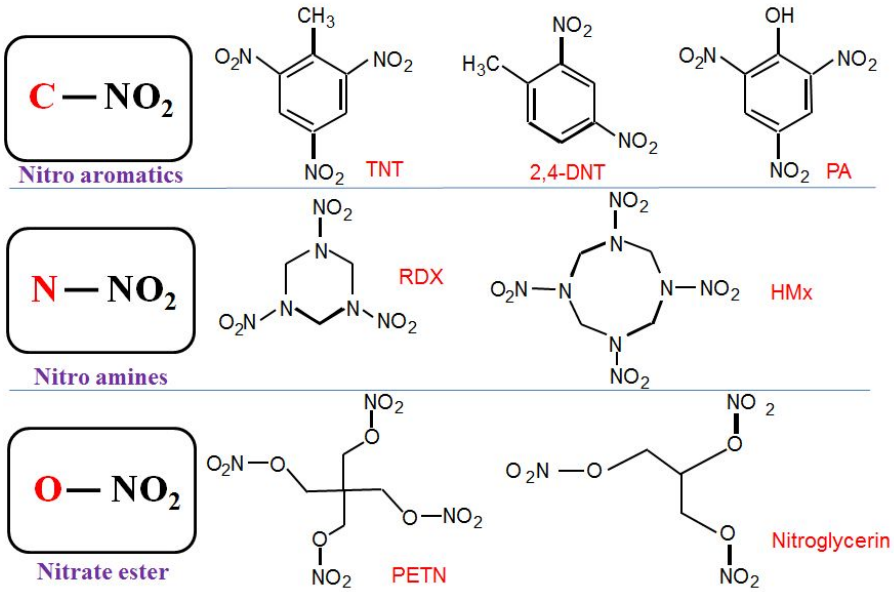


Figure 24. Type of Explosive Materials

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는(TNT), Nitro armine 물질로 대표되는 (RDX), Nitrate ester 물질로 대표되는 (PETN)은 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. 즉 폭발물은 니트로 그룹을 가진 전자 부족 화합물로서 발광성질을 가진, 전자부유 화합물인 실리콘 나노입자에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 실리콘 나노입자에 생기는 소광을 측정하여 감지하는 것이다. 본 실험은 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 Bis(triptycene)silafluorene과 Bis(tetriptycene)silafluorene의 비교 분석하는데 주안점을 두었다.

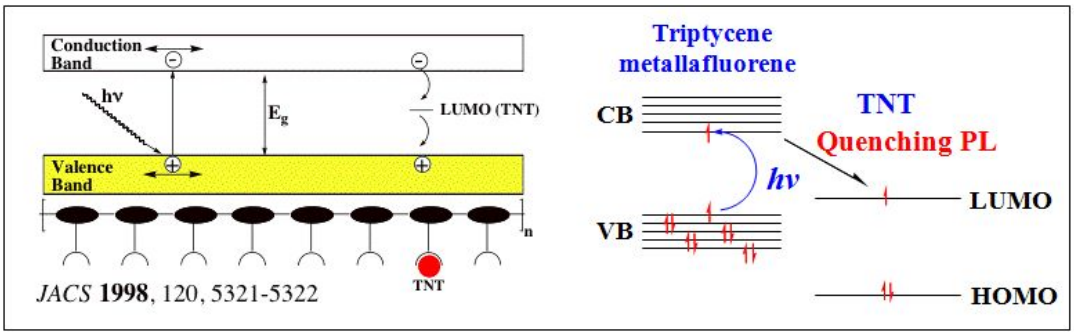


Figure 25. Amplified Quenching Machanism

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of Bis(triptycene)silafluorene

측정물질인 각각의 Bis(triptycene)silafluorene의 흡광분석은 자외선-가시광선 분광분석기(UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 흡광분석은 제조된 각각의 분석시료(10 mg-C/L)를 3 square quartz cell에 담아 200-700nm 영역에서의 흡광스펙트럼을 얻은 후, Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 측정물질(Compound 4 - 7) 3 mL에 분석물질인 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN) 10 ppm(10 mg-C/L) solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 16-27의 왼쪽 그래프는 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN) 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN)의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 각 시료의 Ksv(M^{-1}) 값은 Table 10에 종합하여 비교 분석 하였다

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4.1. 1,1-dimethyhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

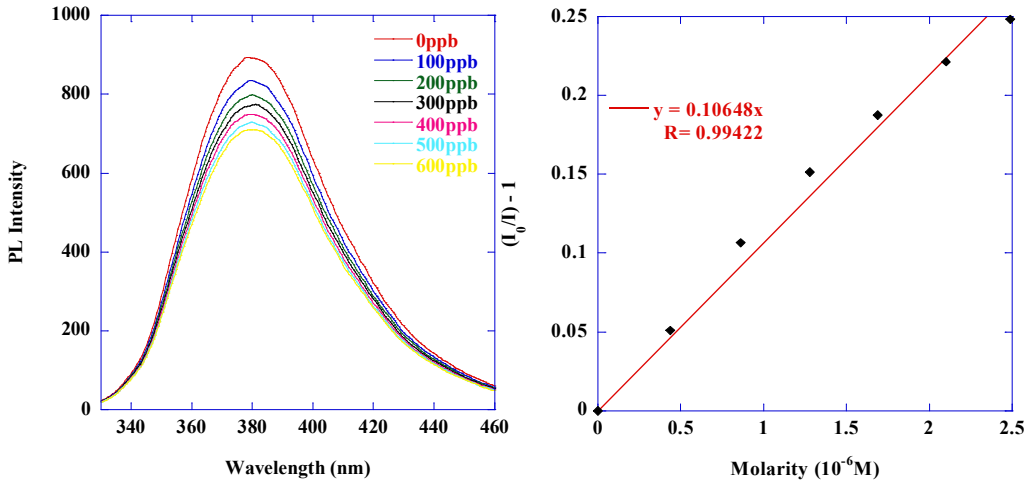


Figure 26. Dectection of TNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

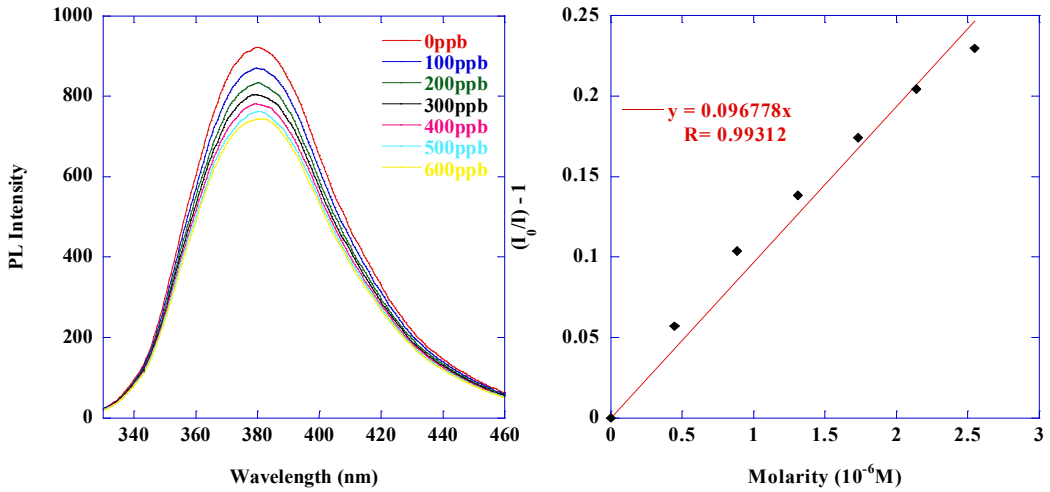


Figure 27. Dectection of RDX based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

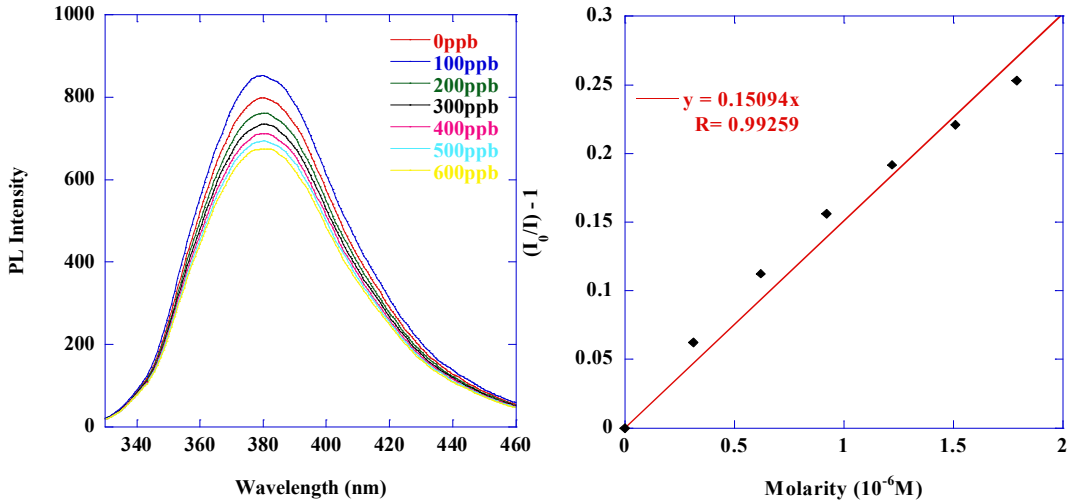


Figure 28. Dectection of PETN based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4.2. 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

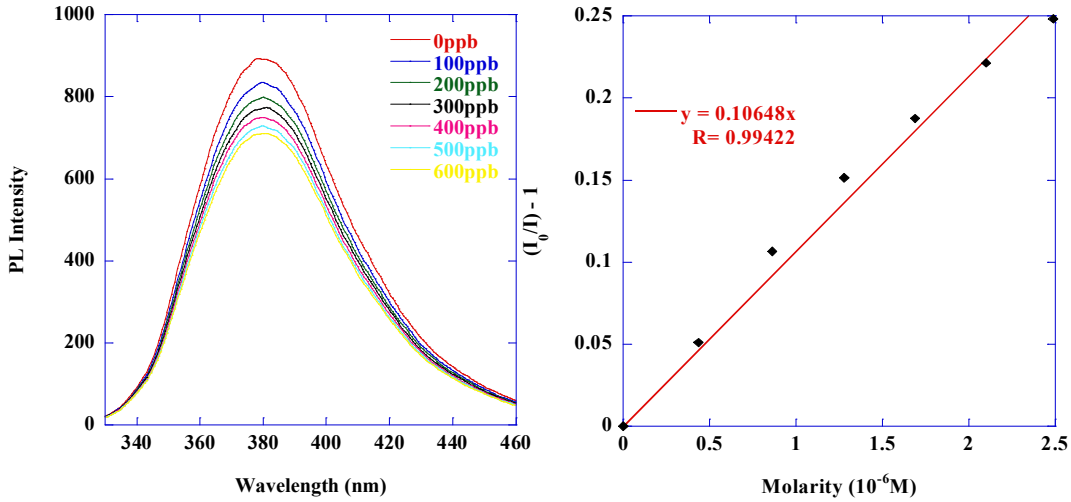


Figure 29. Dectection of TNT based on 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

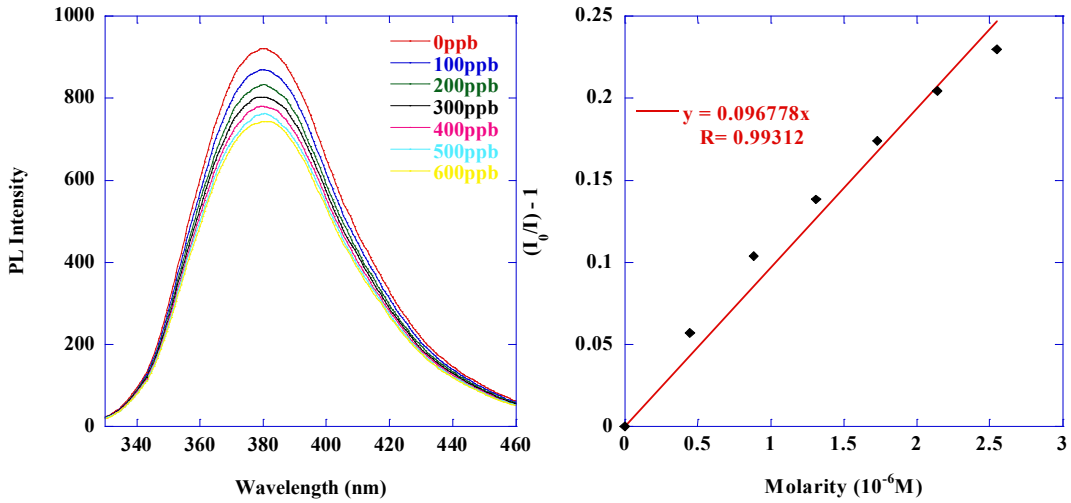


Figure 30. Dectection of RDX based on 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

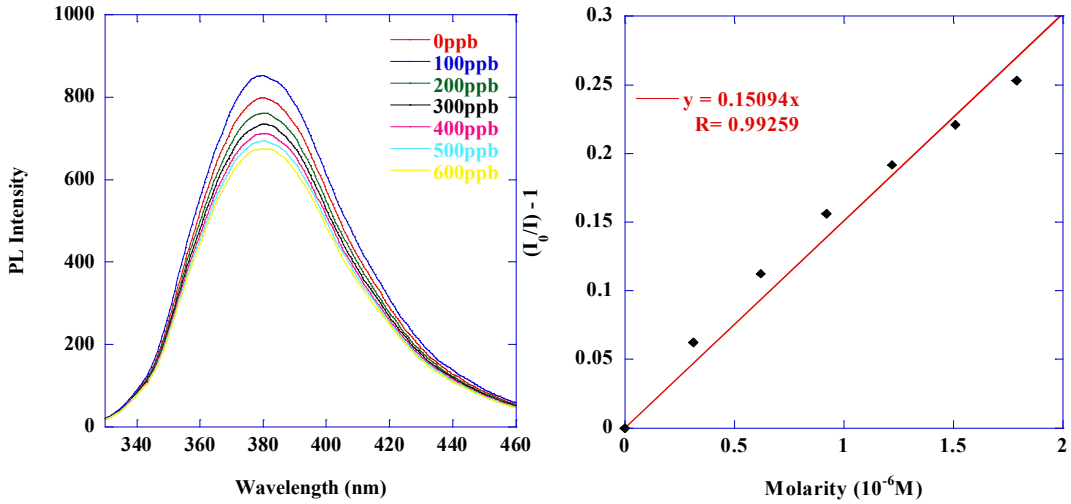


Figure 31. Dectection of PETN based on 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4.3. 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

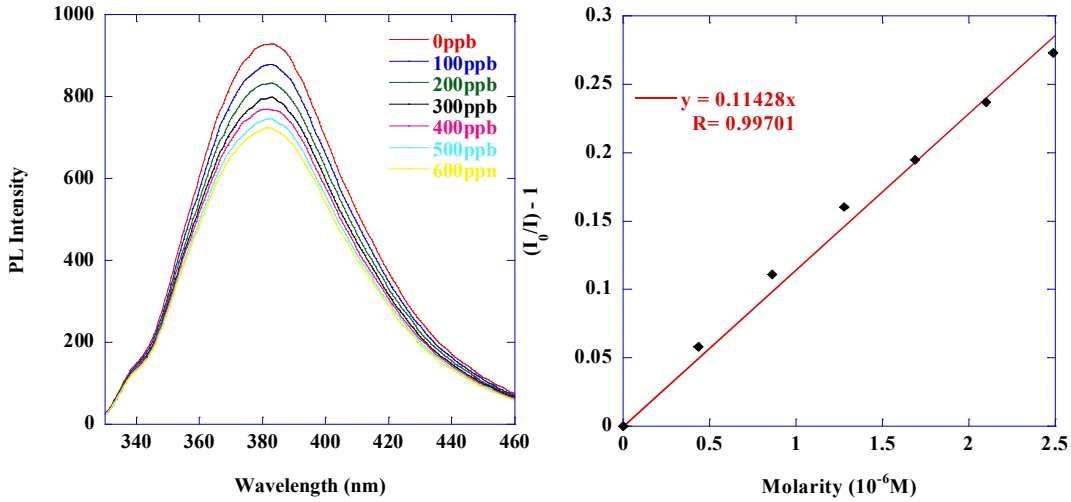


Figure 32. Dectection of TNT based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

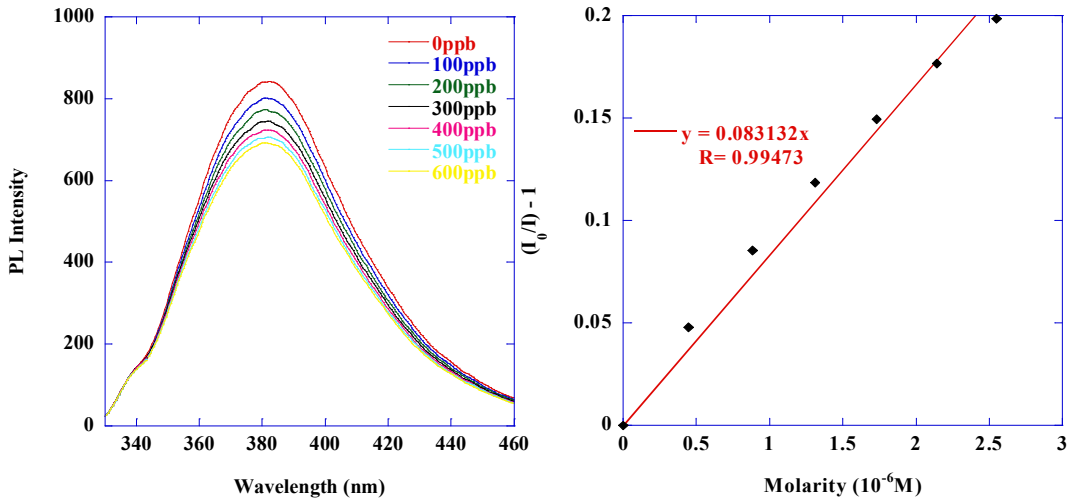


Figure 33. Dectection of RDX based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

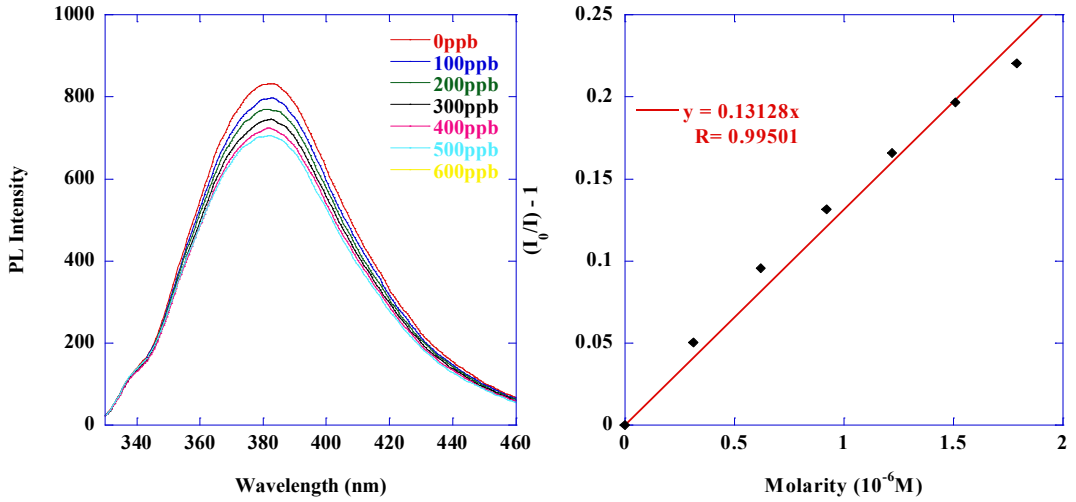


Figure 34. Dectection of PETN based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4.4. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

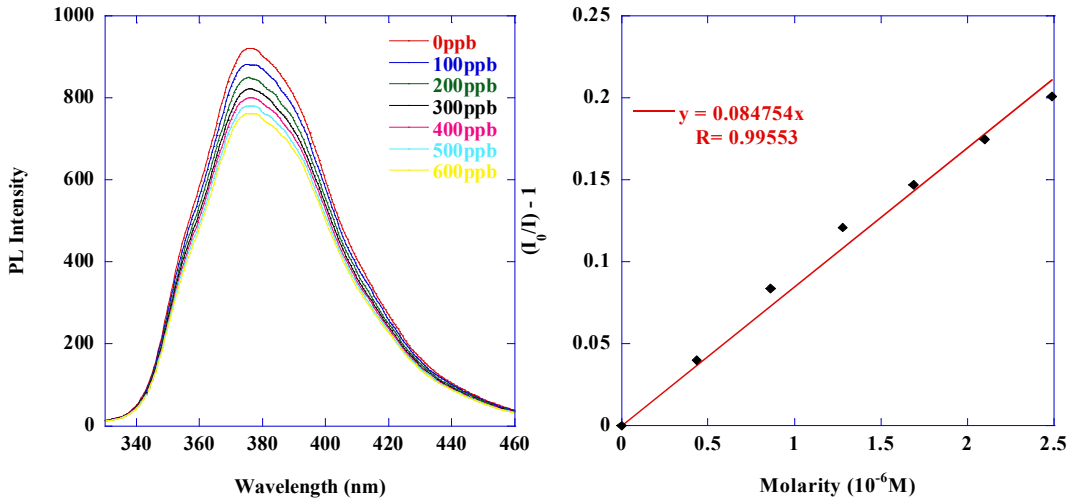


Figure 35. Dectection of TNT based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

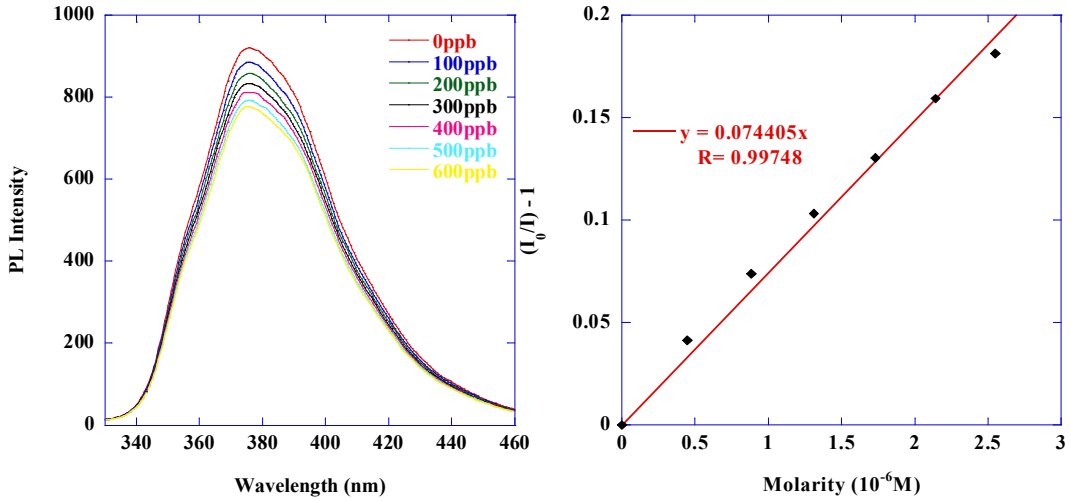


Figure 36. Dectection of RDX based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

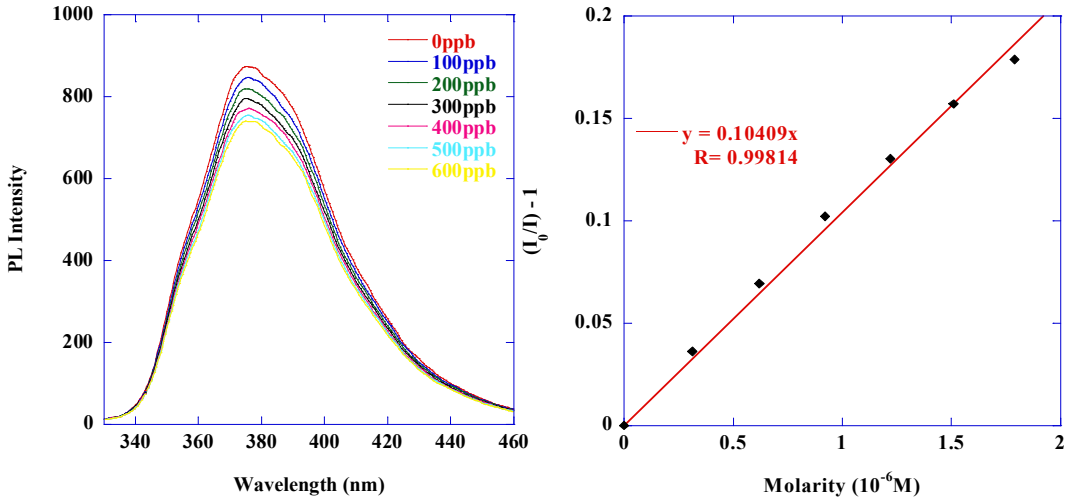


Figure 37. Dectection of PETN based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

	TNT(K(M^{-1})	RDX(K(M^{-1})	PETN(K(M^{-1})
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene	100,000	97,000	150,000
1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene	99,000	80,000	160,000
1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene	114,000	80,000	130,000
1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene	85,000	74,000	100,000

Table 10. Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1}) of Compound (4-7)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of Bis(tetriptycene)silafluorene

측정물질인 각각의 Bis(tetriptycene)silafluorene의 흡광분석은 자외선-가시광선 분광분석기(UV-1601, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 흡광분석은 제조된 각각의 분석시료(10 mg-C/L)를 3 square quartz cell에 담아 200-700nm 영역에서의 흡광스펙트럼을 얻은 후, Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 측정물질(Compound 4 - 7) 3 mL에 분석물질인 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN) 10 ppm(10 mg-C/L) solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 28-39의 왼쪽 그래프는 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN) 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 Explosive Materials (TNT, RDX, PETN)의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 각 시료의 Ksv(M^{-1}) 값은 Table 11에 종합하여 비교 분석 하였다

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5.1. 1,1-dimethyhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

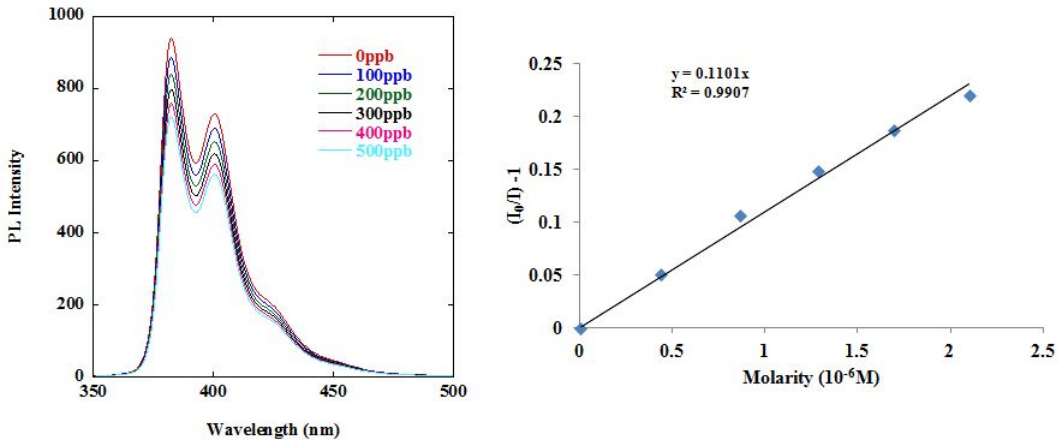


Figure 38. Dectection of TNT based on
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

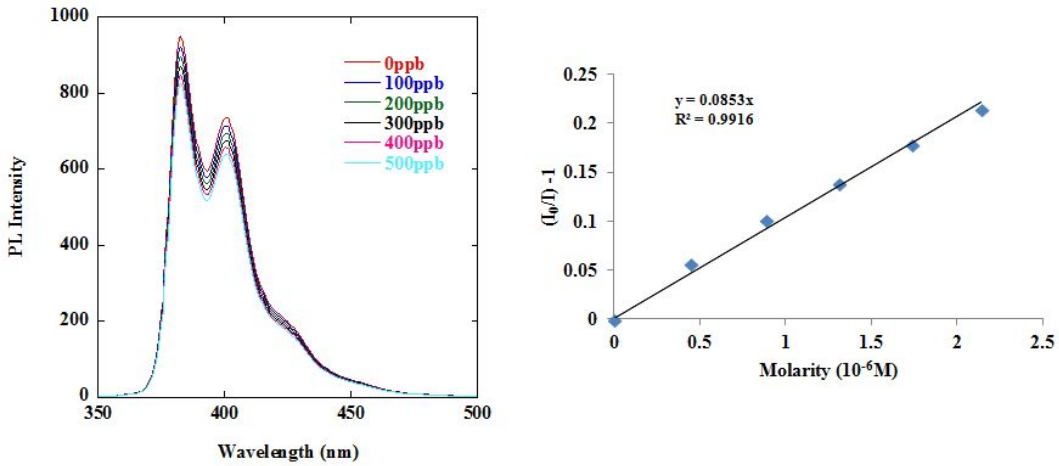


Figure 39. Dectection of RDX based on
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

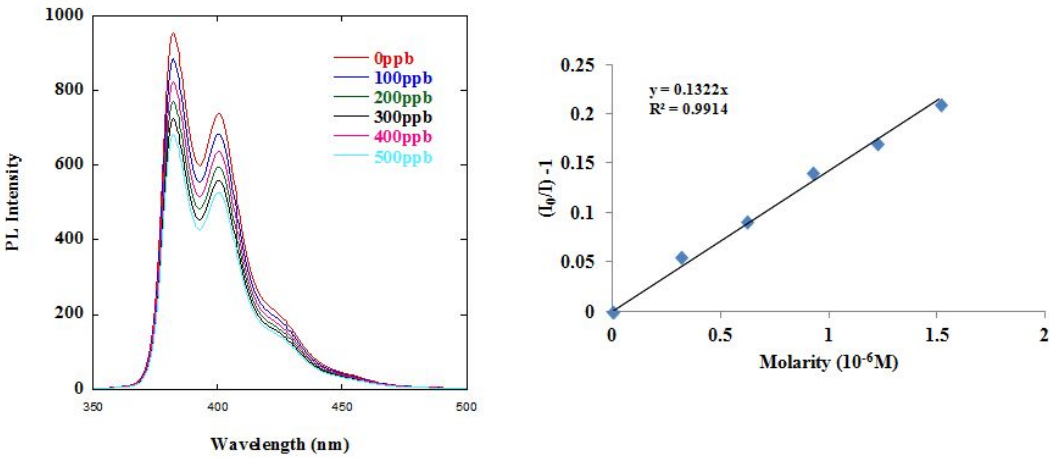


Figure 40. Dectection of PETN based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5.2. 1,1-dimethy-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

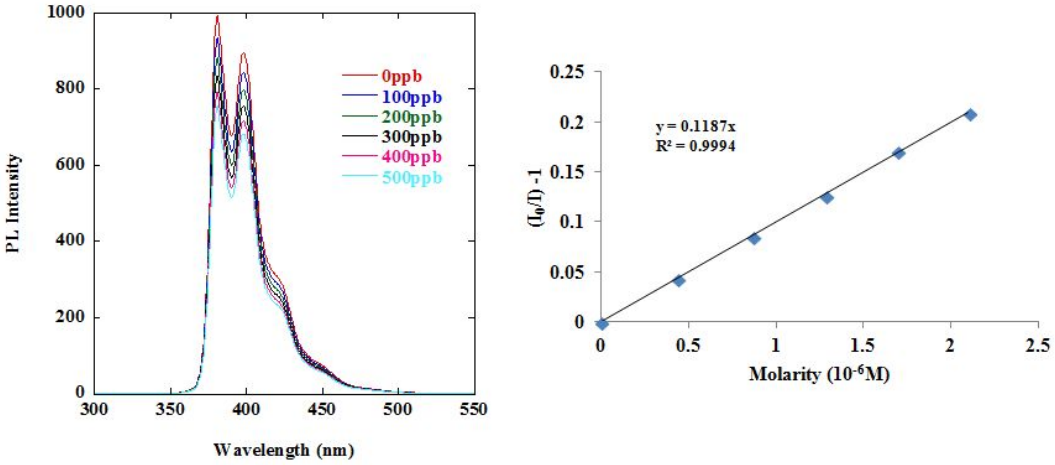


Figure 41. Dectection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

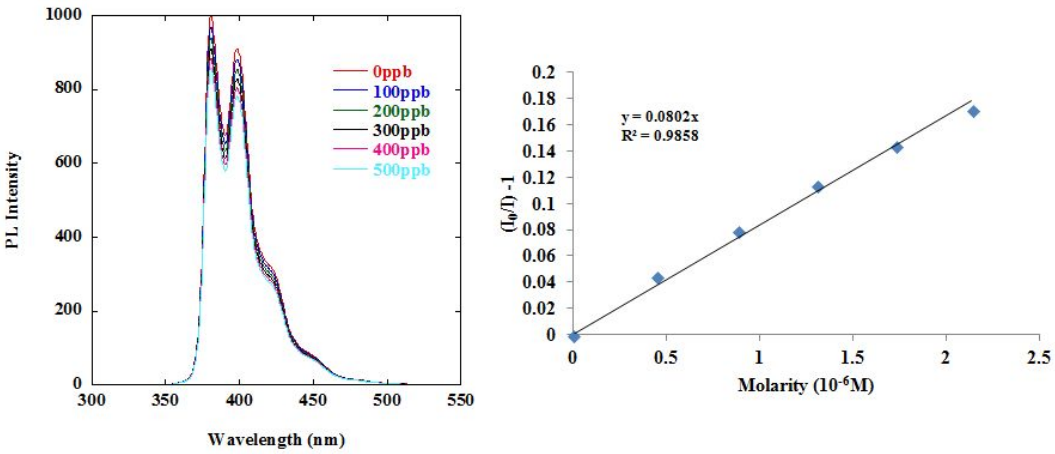


Figure 42. Dectection of RDX based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

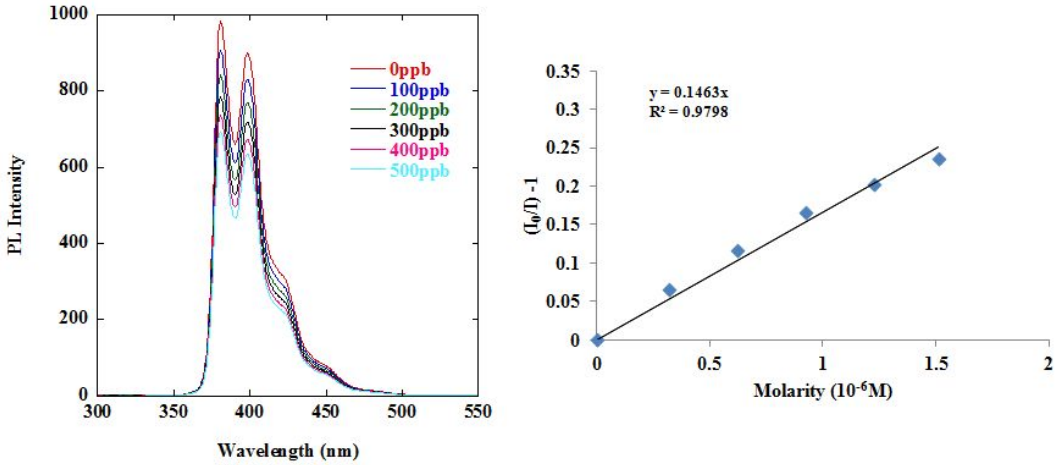


Figure 43. Dectection of PETN based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5.3. 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

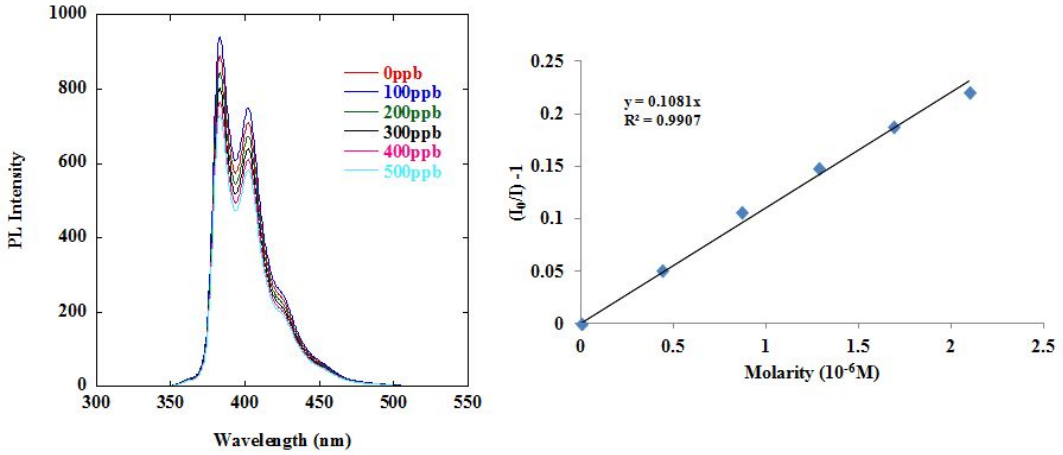


Figure 44. Dectection of TNT based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

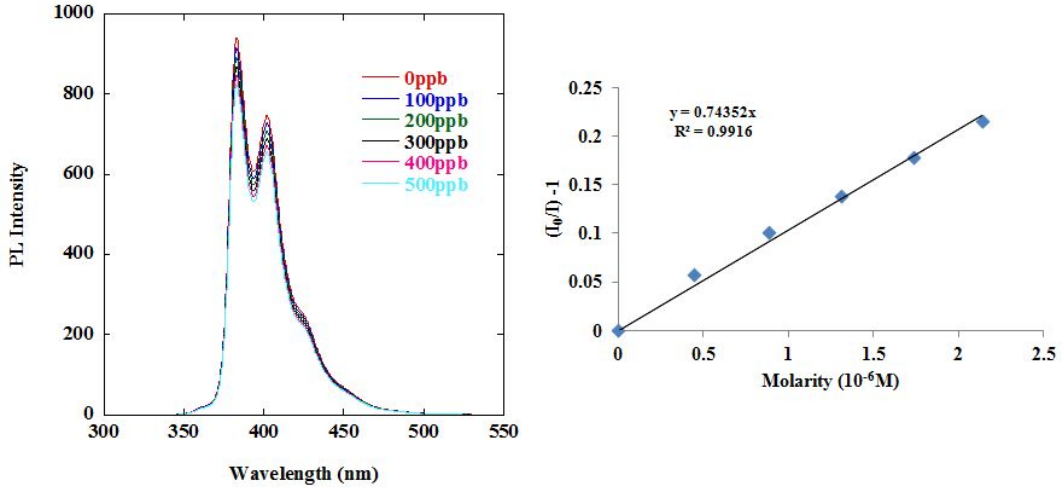


Figure 45. Dectection of RDX based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

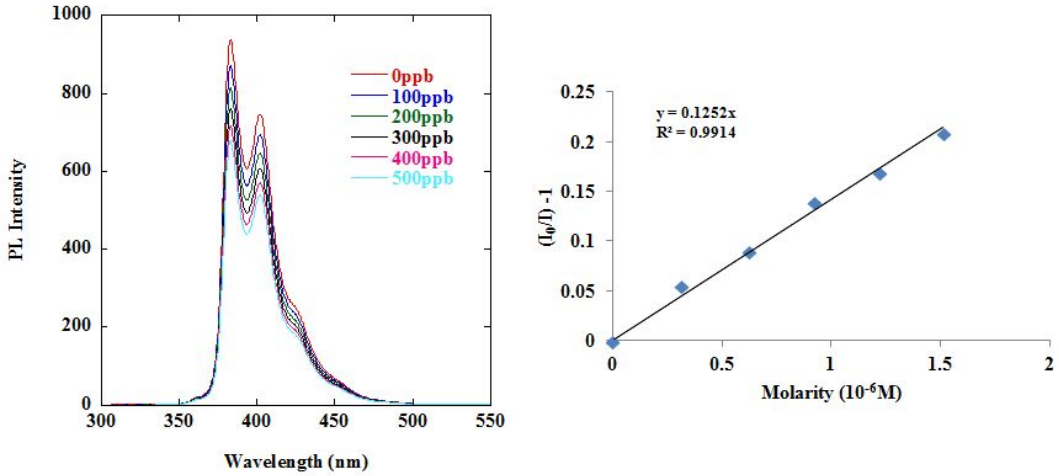


Figure 46. Dectection of PETN based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5.4. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

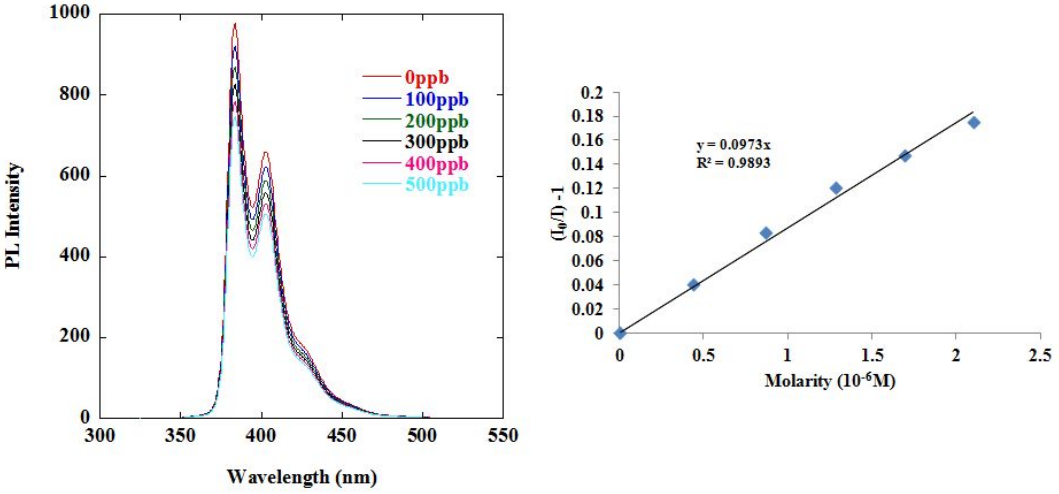


Figure 47. Dectection of TNT based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

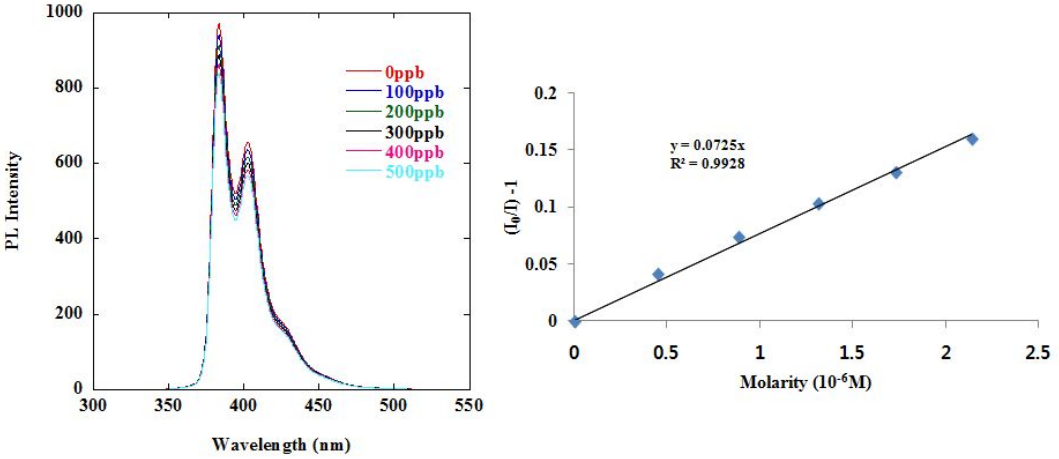


Figure 48. Dectection of RDX based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

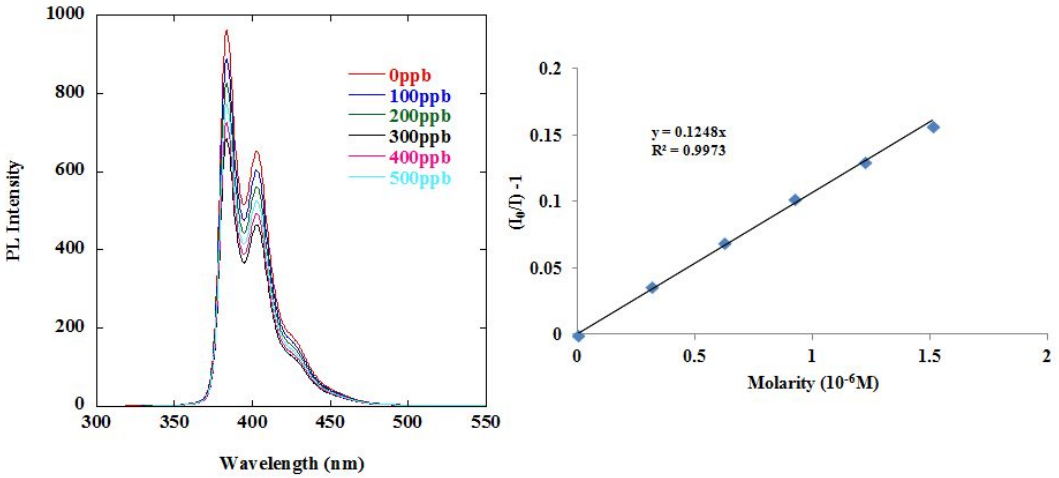


Figure 49. Dectection of PETN based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

	TNT K(M^{-1})	RDX K(M^{-1})	PETN K(M^{-1})
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene	110,000	85,000	132,000
1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene	118,000	78,300	136,000
1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene	108,000	73,500	125,000
1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene	97,300	72,000	124,000

Table 11. Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1}) of Compound (16-19)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 연구에서는 보는바와 같이 Bis(triptycene)silafluorene과 Bis(tetriptycene)silafluorene을 합성하는데 성공하였으며 그 결정 구조를 X-ray single crystallography 통하여 확인할 수 있었다. Bis(triptycene)silafluorene과 Bis(tetriptycene)silafluorene 구조를 통한 분자 내 cavity 형성을 할 수 있어 독창적인 분자설계라 사료되었으며 Explosive sensor에 사용 되어질 새로운 화합물이라 할 수 사료된다. 본 연구에서 합성 되어진 iptycene silafluorene 유도체들은 triptycene 과 tetriptycene 구조로 인해 cavity 기능, π-π 겹침 방지기능을 가지는 분자로 생각 되어진다

합성된 실리콘 나노집게(dimethyl-bis(triptycene)silafluorene)는 TNT와 같은 폭발물 분자를 포집할 수 있는 최적화된 공간을 고체 상태에서 가질 수 있다는 증거를 결정구조를 통하여 예측할 수 있었으며, Cavity 의 크기는 약 1.6 nm 이며 두 분자가 고체상에서 형성되어 지는 걸 알수 있었다. Bis(triptycene)silafluorene과 Bis(tetriptycene)silafluorene 물질은 기존에 발표 되어진 폭박물을 감지하는 물질보다 탐지효과가 좋은것을 알수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

[13] 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).

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

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

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

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

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

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

[20] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, J. Am. Chem. Soc. 117, 7389, (1995).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[21] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, Macromolecules. 31, 8655, (1998).

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

[23] 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).

[24] 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).

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

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

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Spectrum

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of Trinitrotoluene (TNT)

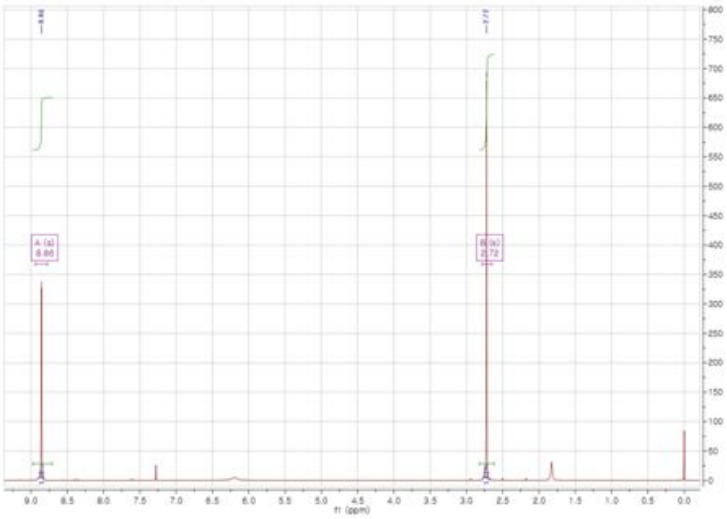
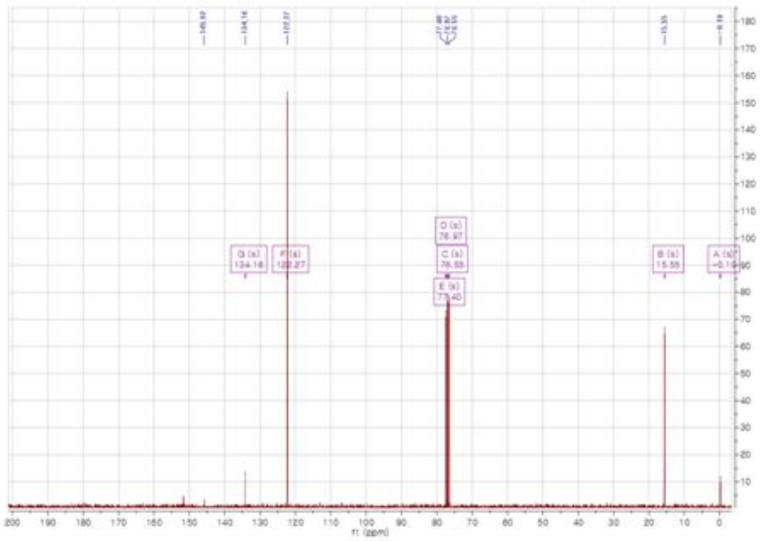


Fig .^{13}C-NMR spectrum of Trinitrotoluene (TNT)



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of Trimethylentrinitramin (RDX)

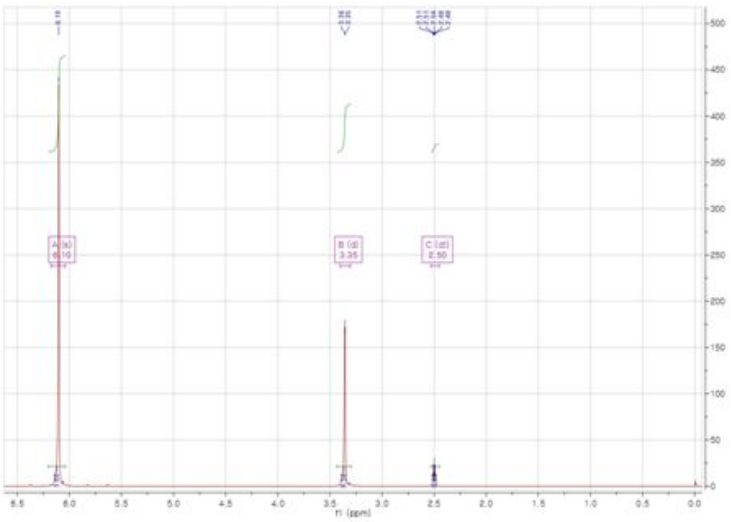
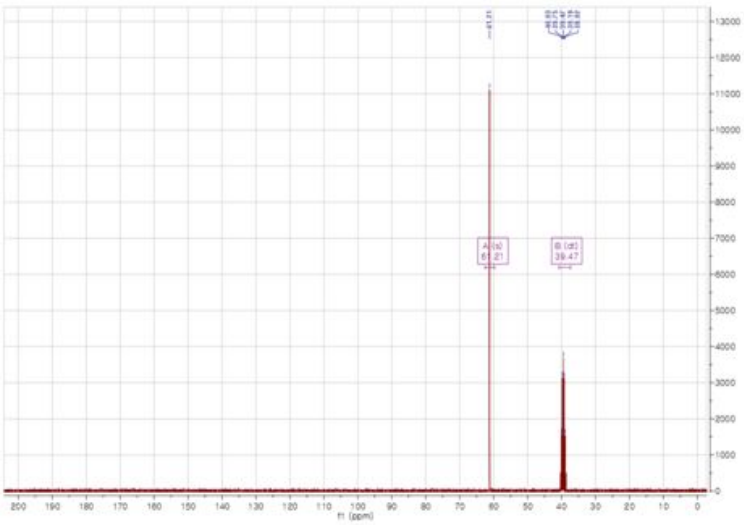


Fig .^{13}C-NMR spectrum of Trimethylentrinitramin (RDX)



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig .^{1}H-NMR spectrum of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)

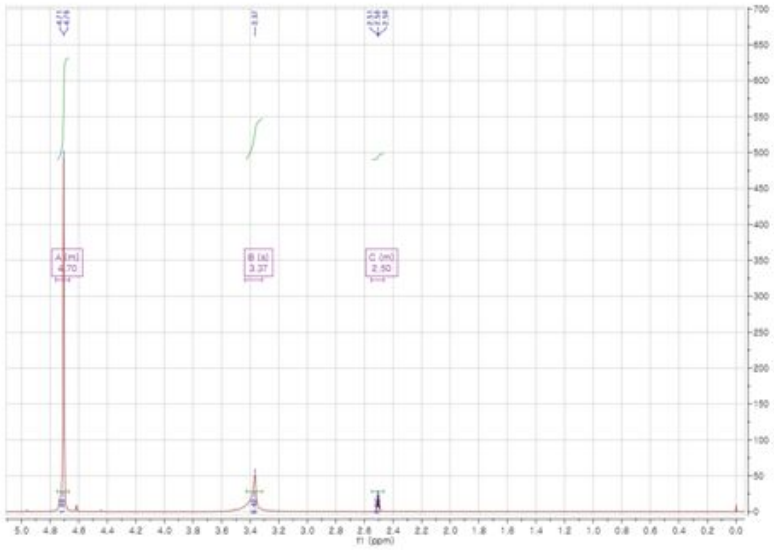
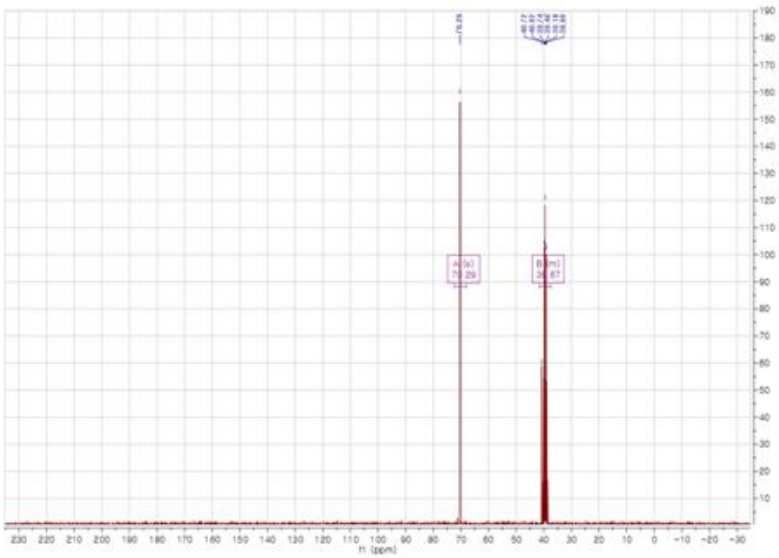


Fig .^{13}C-NMR spectrum of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Three. Optical Charaterization of Bis(triptycene)silafluorene as White Light Emitting Organic EL materials.

1. Introduction

실리콘을 중심으로 하는 고리 화합물의 분자구조 독특한 전자적 구조를 가지고 있어서 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transporting layer, HTL)과 함께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료(electron transporting materials)나 정공전달재료(hole transpoting materials),[1] 발광재료(light-emitting materials), 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.[2-4] 하지만 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이며 많은 회사에서 연구를 하고 있는 실정이다. 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.[5,6] 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[7-11]. Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다[12,13].

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, Pentaerythritol, 1-methyl-2,4-dinitrobenzene, Hexamethylenetetramine, Sulfuric acid, Nitric acid, hydrochloric aicd, 등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 용매를 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 제거하였으며 DMSO-d를 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 10 mg/1 L = 10 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis

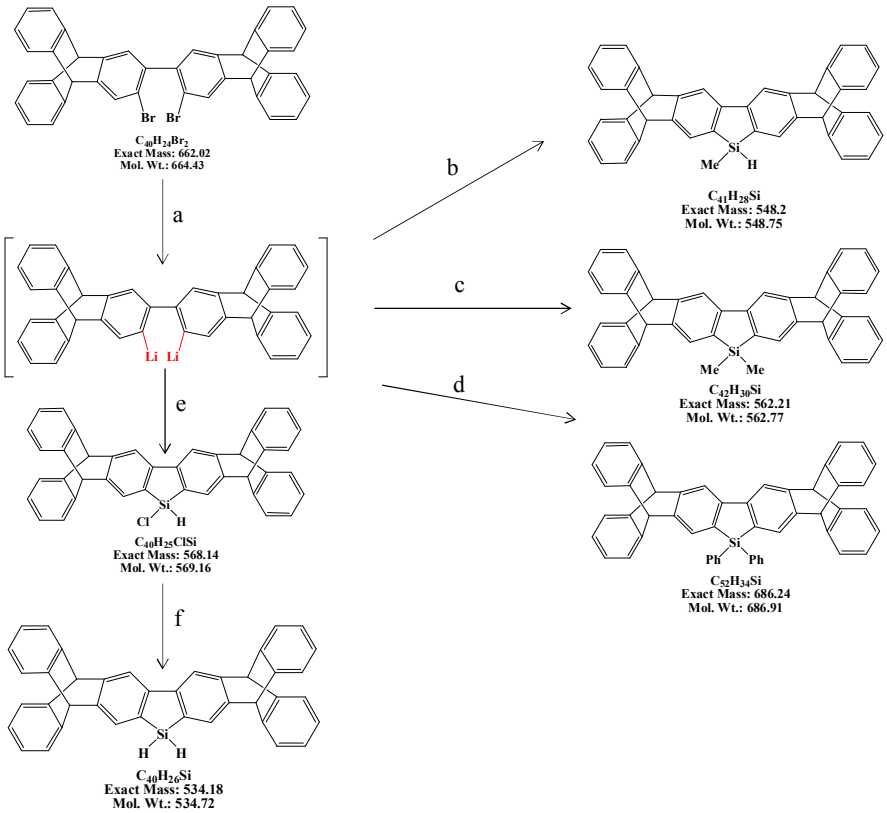
2.2.1. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

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

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

Compound 6 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Compound 7 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : Cl_3SiH, Ether, -178℃ f : $LiAlH_4$, THF, r.t

Scheme 16. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 4-7)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2. Synthesis of 4,5,8,9-bis(teriptycene)silafluorene (Compound 16-19)

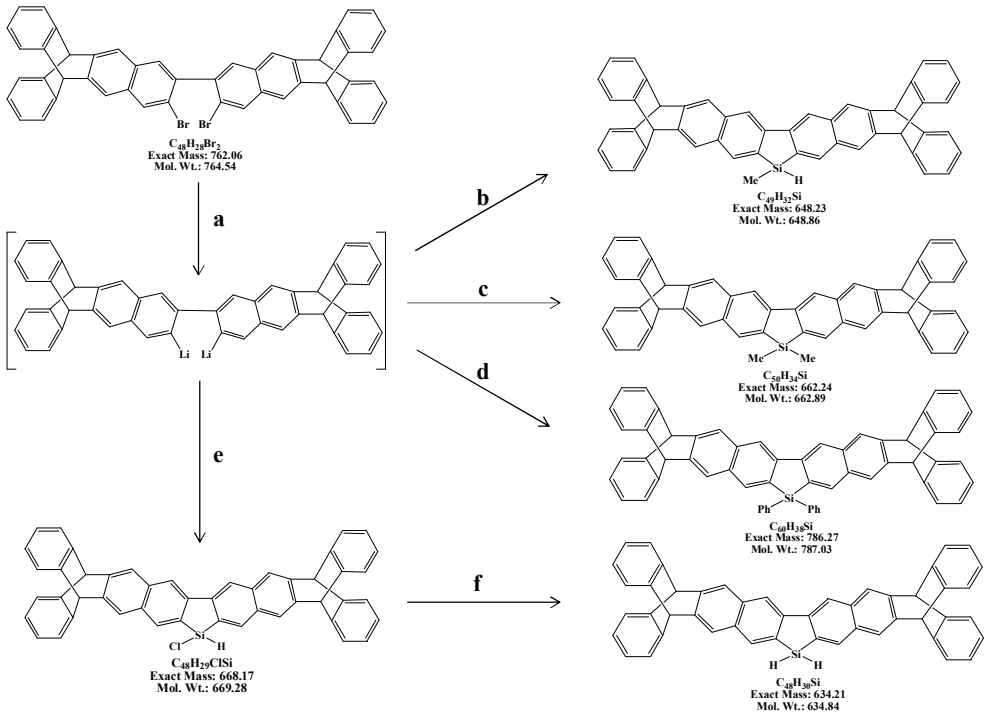
<Compound 16, 17, 18, 19>

16 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

17 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

18 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene

19 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(tetriptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃ b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

c : $C_2H_6Cl_2Si$, Ether, 178℃ d : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, Ether, -178℃

e : Cl_3SiH, Ether, -178℃ f : $LiAlH_4$, THF, r.t

Scheme 17. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

Collection @ chosun

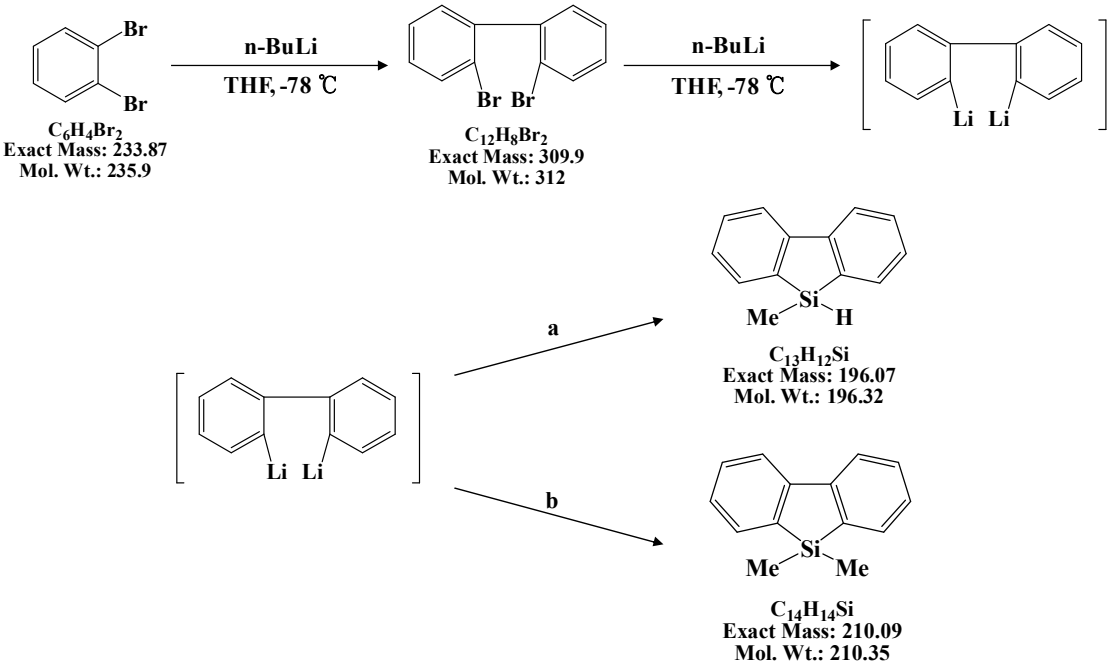
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3. Synthesis of silafluorene (Compound 20-21)

<Compound 20,21>

20 : 1,1-methylhydro-1-silafluorene

21 : 1,1-dimethyl-1-silafluorene



a : $C_2H_6SiCl_2$, Ether, -178℃

b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

Scheme 18. Synthesis of 4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (Compound 20-21)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3.1 Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 20

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 얼려 준다. 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, $CDCL_3$) d 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, CDCL3) d 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

2.2.3.2. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 21

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 2.2.3.1.에 기술한 방법과 동일하며, 합성된 생성물인 1,1-dimethylsilafluorene은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, CDCL3) d 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, CDCL3) d 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 50. ^{1}H-NMR spectrum of compound 20

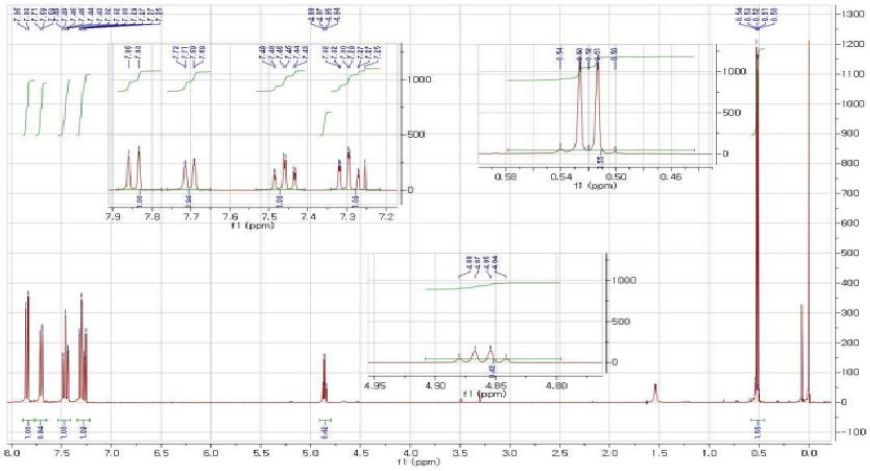
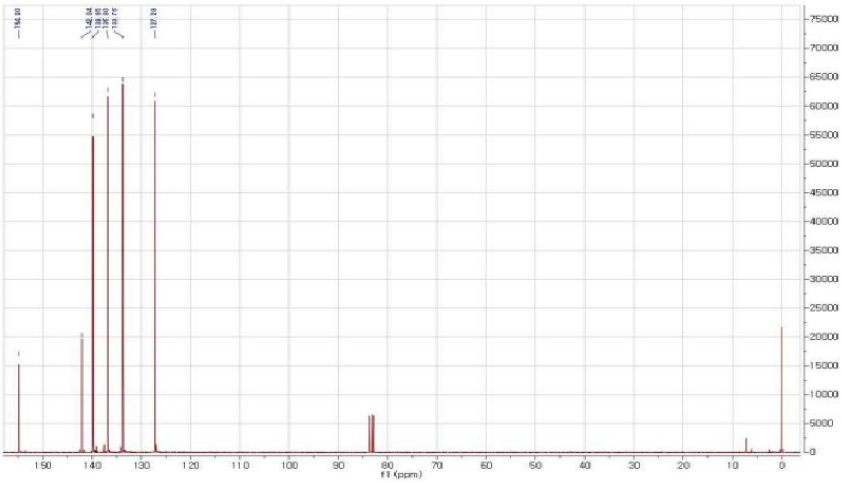


Fig 51.^{13}C-NMR spectrum of compound 20



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 52. ^{1}H-NMR spectrum of compound 21

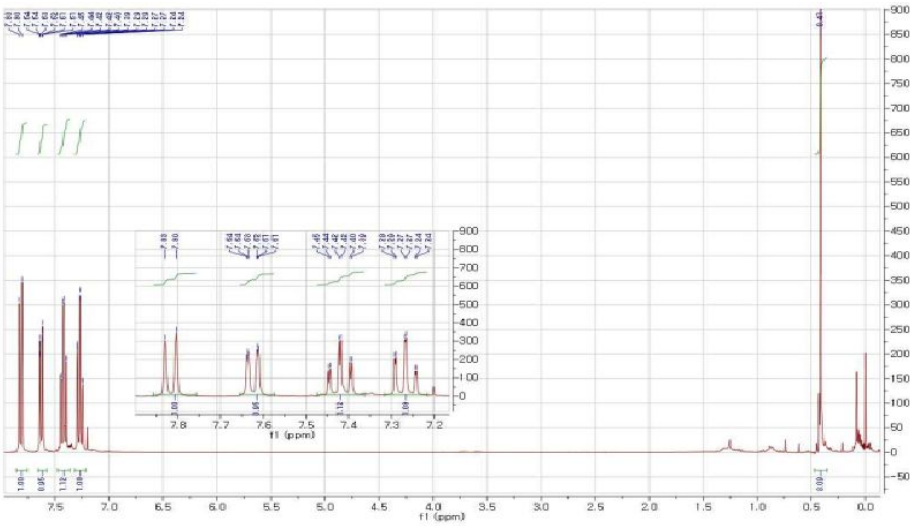
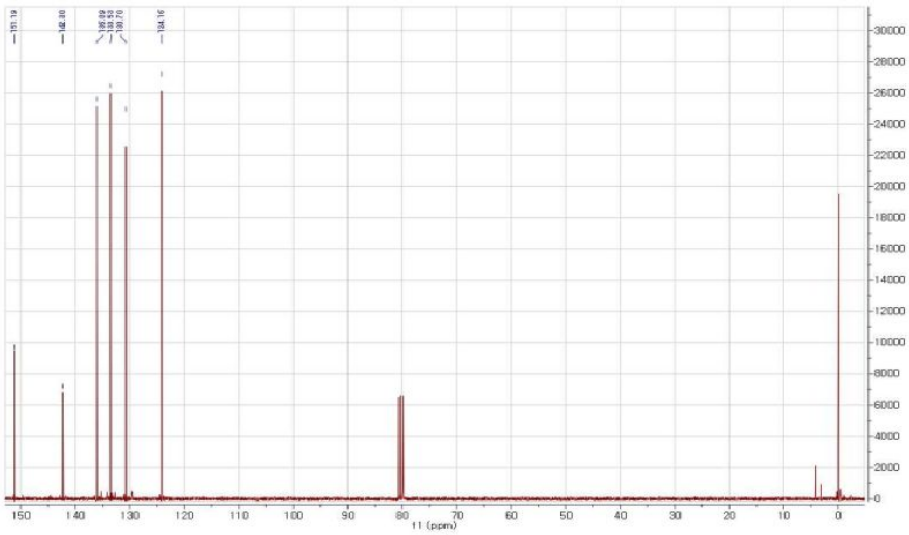


Fig 53. ^{13}C-NMR spectrum of compound 21



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 54. FT-IR spectrum(KBr) of compound 20

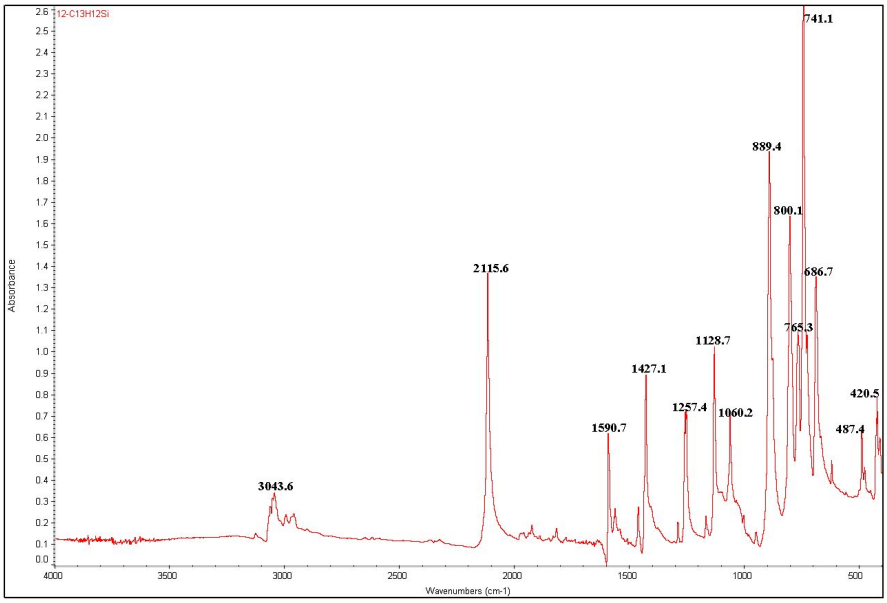
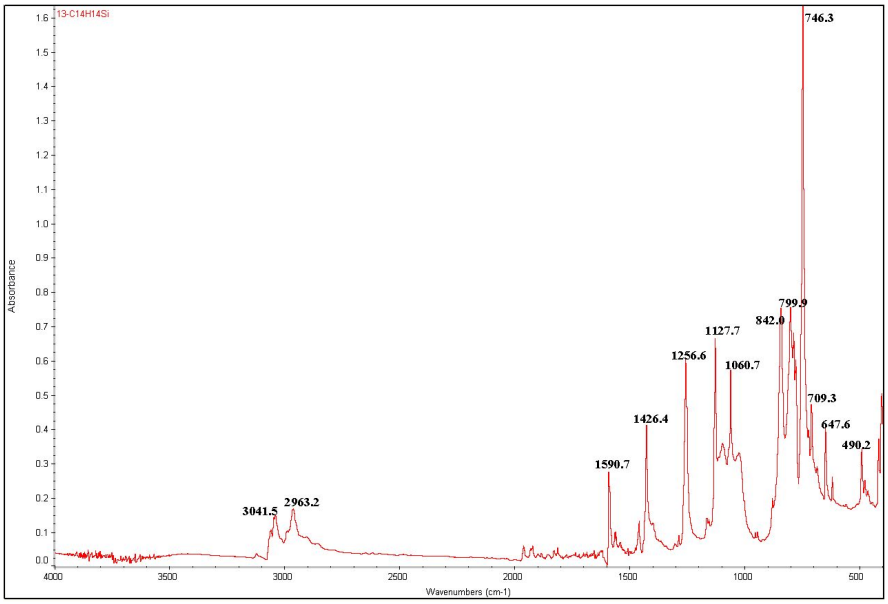


Fig 55. FT-IR spectrum(KBr) of compound 21

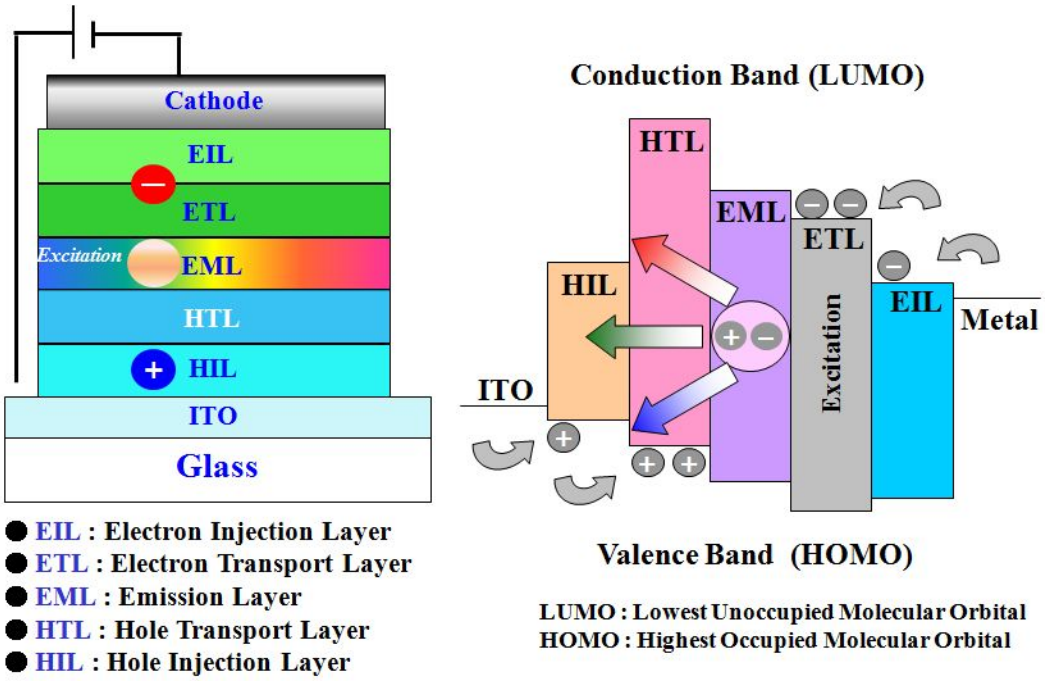


Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. OLED (유기전기적발광소자) 원리



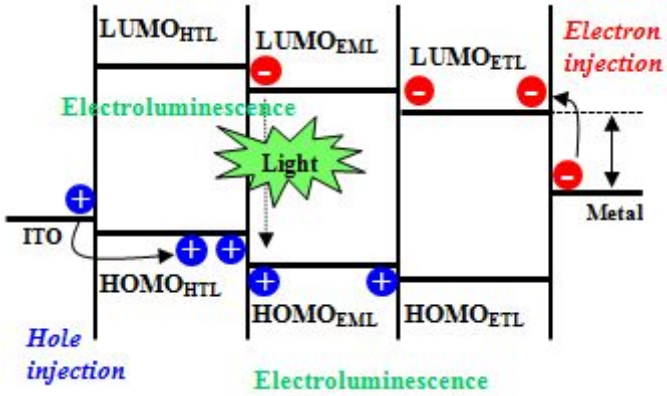


Figure 56. O-LED 발광 Mechanism.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. OLED Device Materials

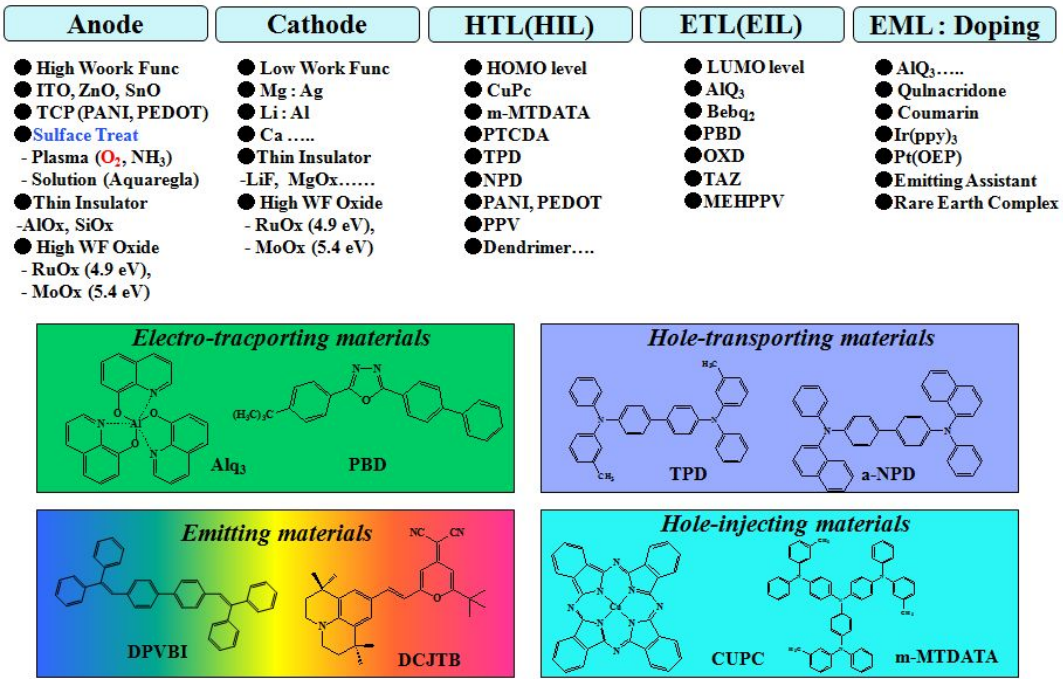


Figure 57. OLED Device Materials

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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

유기 전기 발광소자는 이 중 전기 에너지를 이용한 것이다. OLEDs는 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.

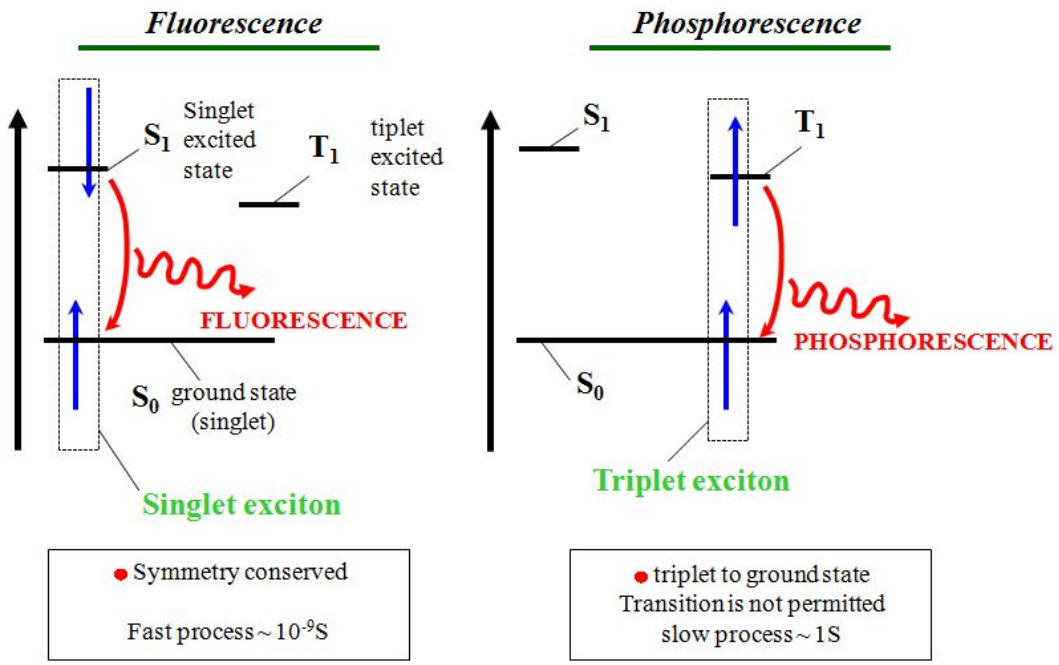


Figure 58. Emission Mechanism

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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 플라론들은 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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Organic Light-emitting Diodes based on sillafluorene and Bis(triptycene)silafluorene

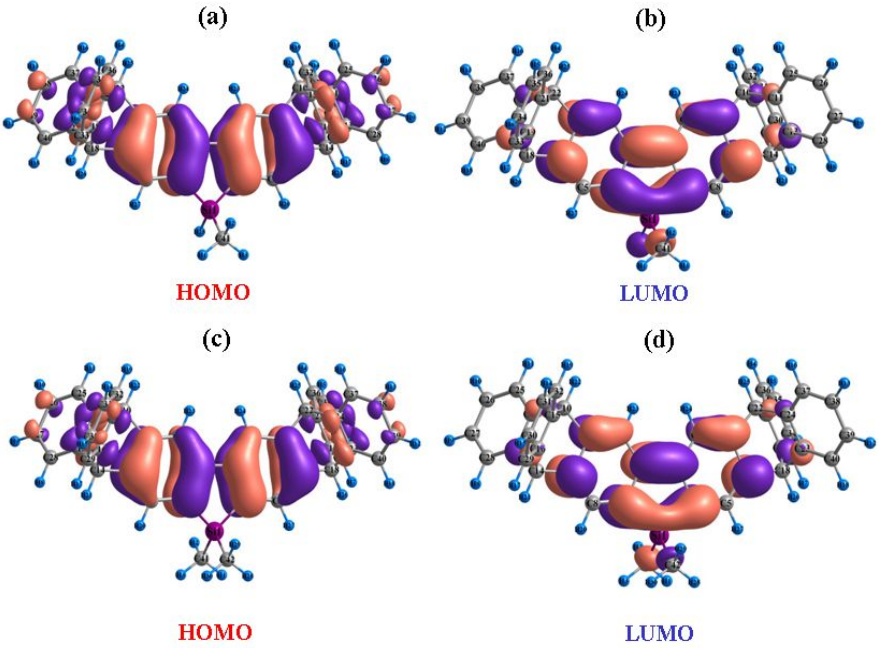


Figure 59. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene molecule

Figure 49는 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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

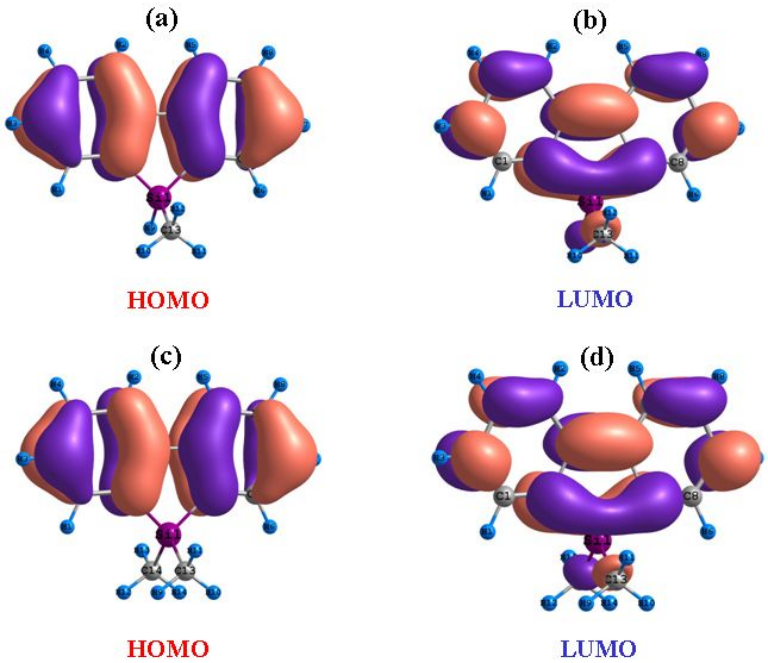


Figure 60. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-1-silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-1-silafluorene molecule

Figure 50은 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.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.1. Structure of OLED

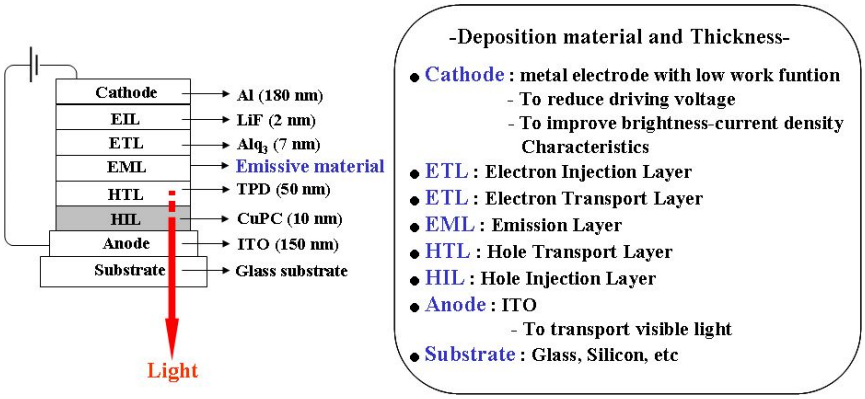


Figure 61. 유기 EL(electroluminescence) 소자의 multi-layer 단면도

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 49와 같이 ITO / CuPC (10nm) / TPD (50nm) / Emissive materials / Alq3 (7nm) / LiF (2nm) / Al (100nm)로 제작 되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.2. 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 52는 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 52에서 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.

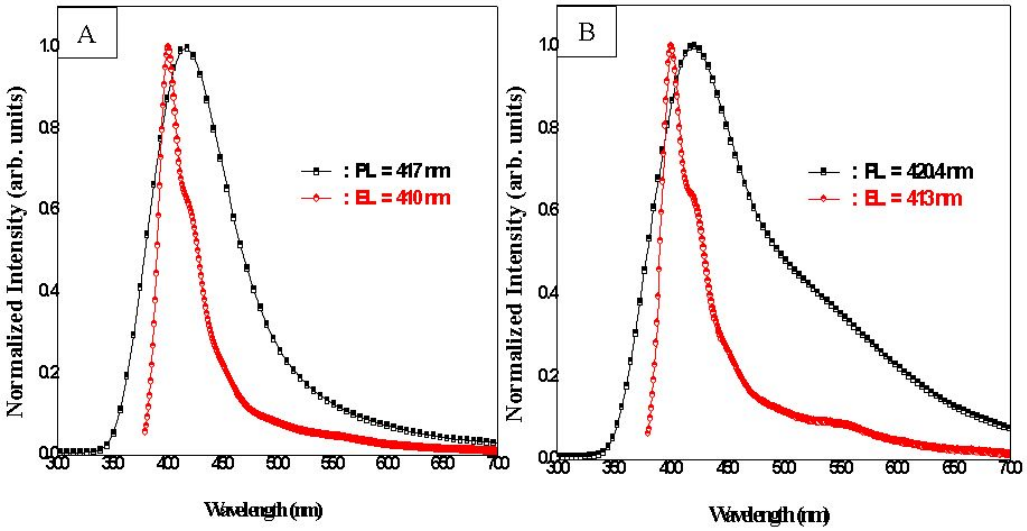


Figure 62. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1,1-methylhydro-1-silafluorene (A)과 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) 의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 Fig 53에 나타내었다. Fig 53에서 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.

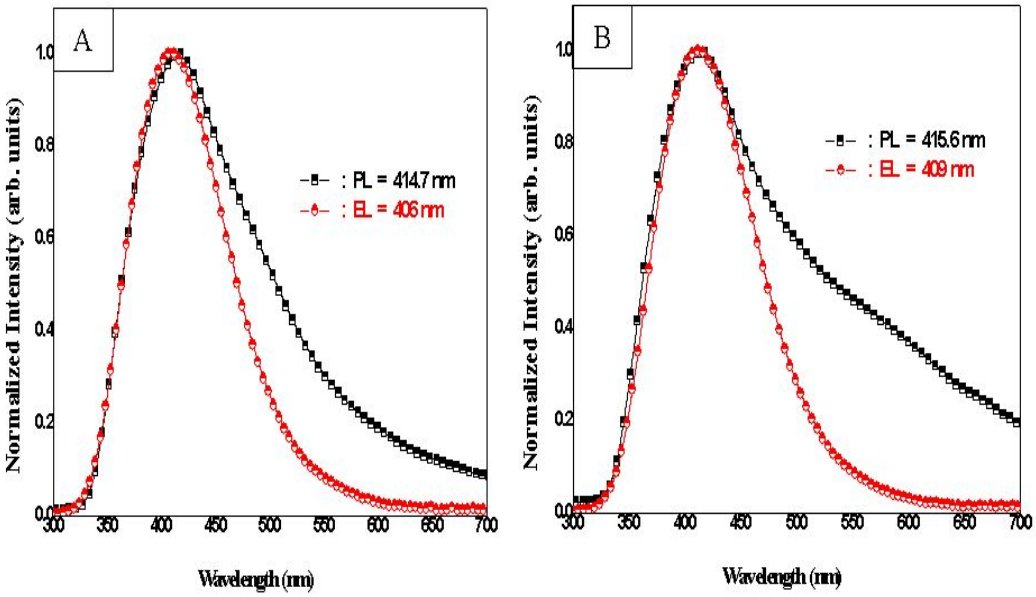


Figure 63. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3.3. I-V-L 특성 분석

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 54에서 소자의 전류 밀도와 전압의 관계 그리고 휘도에 대하여 나타내었다. 각각의 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15.5 V 인가할 때 Fig 54(A)가 235mA/cm^2 이고 최대 밝기는 3800cd/m^2 였다. 그리고 Fig 54(B)는 215mA/cm^{2}였으며 최대 밝기는 3900cd/m^{2}로 측정되었다.

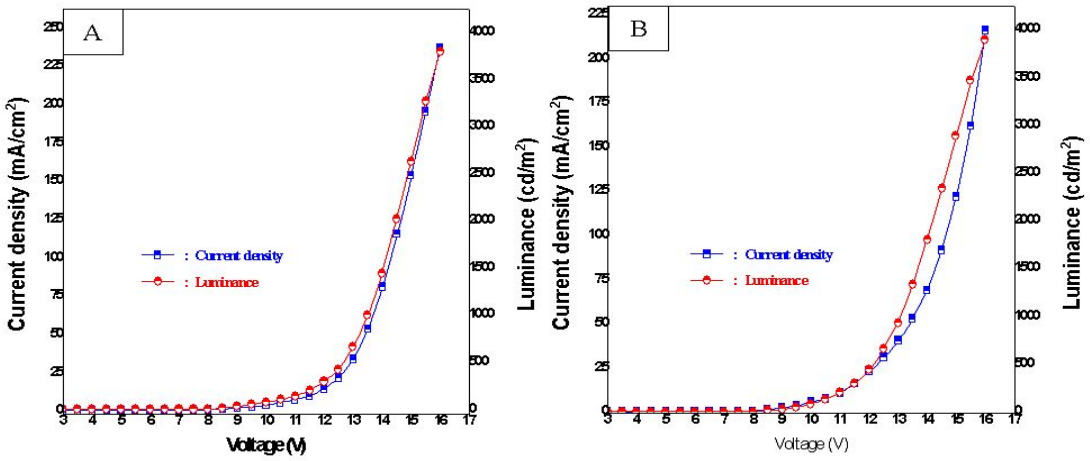


Figure 64. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (B) materials.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig 55에서 소자의 전류 밀도와 전압의 관계 그리고 휘도에 대하여 나타내었다. 각각의 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15 V 인가할 때 Fig 55(A)가 38mA/cm^2 이고 최대 밝기는 195cd/m^2 였다. 그리고 Fig 55(B)은 42mA/cm^{2}였으며 최대 밝기는 245cd/m^{2}로 측정되었다.

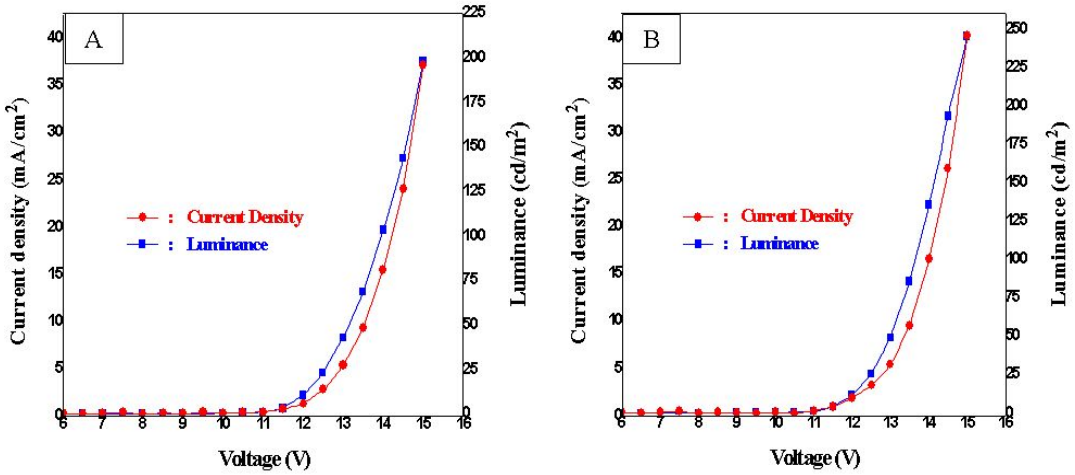


Figure 65. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Relative PL Quantum Yield Spectrometer

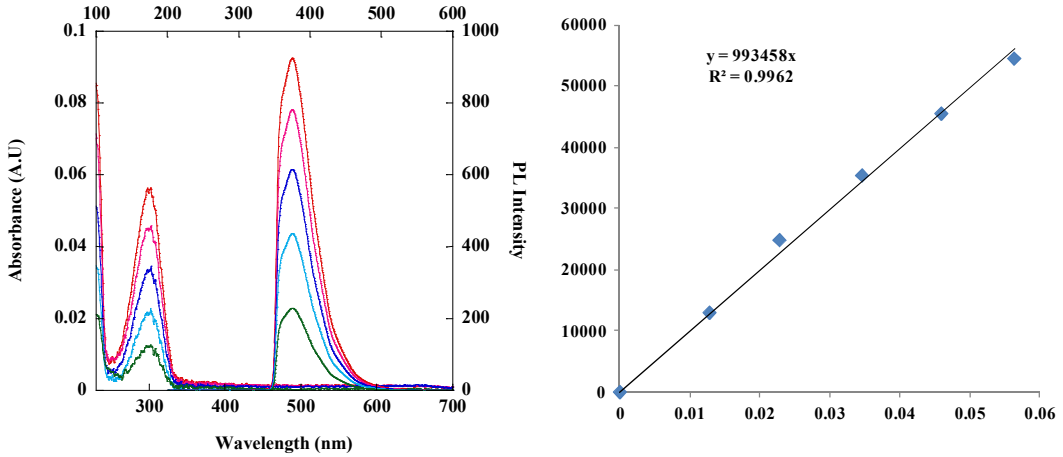


Figure 66. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine

Fig 56은 2-Aminopyridine의 흡수 스펙트럼으로 305nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 305nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 378nm에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. 오른쪽 그림의 R2의 값은 실험의 정확도를 나타낸 것이며 기울기 값은 소광정도를 PL area값을 대입하여 구한 것이다.

또한 각각의 Compound 4,5,6,7,8의 기울기 값을 구하여 아래의 식에 대입하면 양자효율을 구할 수 있다.

$$\Phi_X = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2}\right)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이러한 Quantum Yield를 측정하기 위해서는 기준물질의 선택이 중요하며 Table 12에서 이미 알려져 있는 기준물질의 표를 나타내었다.

Compound	Solvent	Literature Quantum yield	Emission range / nm	Reference
Cresyl violet	Methanol	0.54	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 696
Rhodamine 101	Ethanol + 0.01% HCl	1.00	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1871
Quinine sulfate	0.1M H_2SO_4	0.54	400-600	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
Fluorescein	0.1M NaOH	0.79	500-600	*J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 1099
Norharmane	0.1M H_2SO_4	0.58	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmane	0.1M H_2SO_4	0.83	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmine	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
2-methylharmane	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Chlorophyll A	Ether	0.32	600-750	*Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 646-55
Zinc phthalocyanine	1% pyridine in toluene	0.30	660-750	*J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 4131
Benzene	Cyclohexane	0.05	270-300	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 325
Tryptophan	Water, pH 7.2, 25C	0.14	300-380	*J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4480
2-Aminopyridine	0.1M H_2SO_4	0.60	315-480	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2680
Anthracene	Ethanol	0.27	360-480	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
9,10-diphenyl anthracene	Cyclohexane	0.90	400-500	*J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 83

Table 12. A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

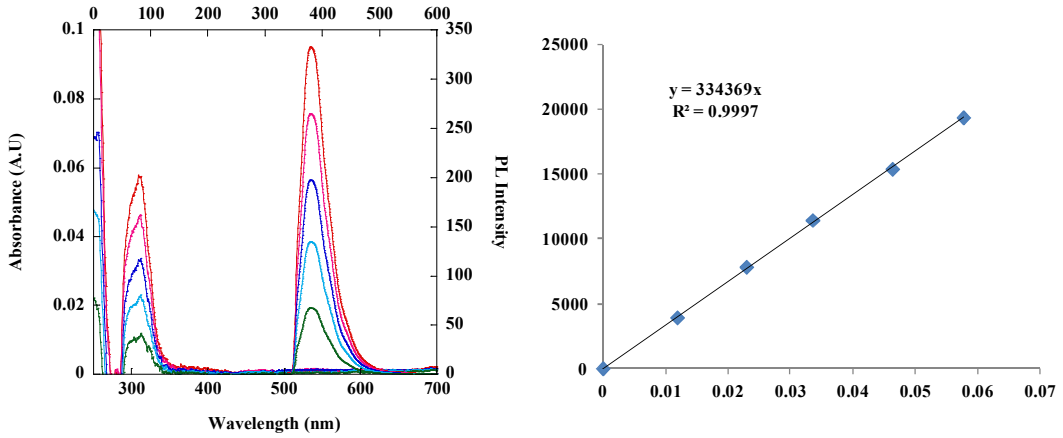


Figure 67. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

식에 대입하여 얻은 Compoud 4의 양자효율 값은 21.7% 이다.

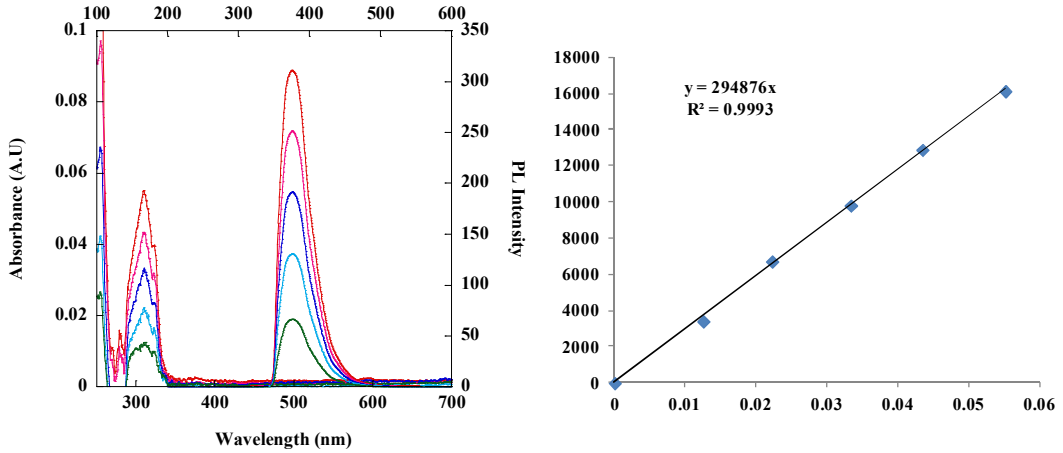


Figure 68. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

식에 대입하여 얻은 Compoud 5의 양자효율 값은 19.3% 이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

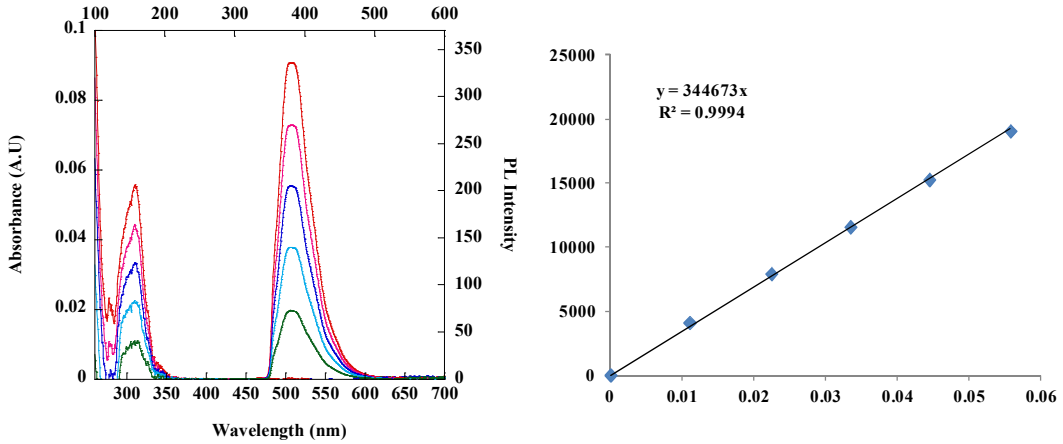


Figure 69. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

식에 대입하여 얻은 Compoud 6의 양자효율 값은 22.6% 이다.

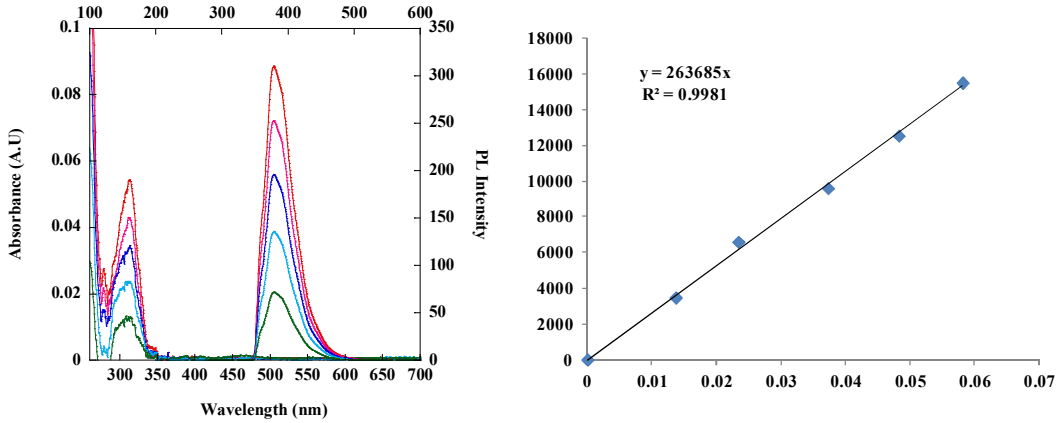


Figure 70. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

식에 대입하여 얻은 Compoud 6의 양자효율 값은 17.4% 이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

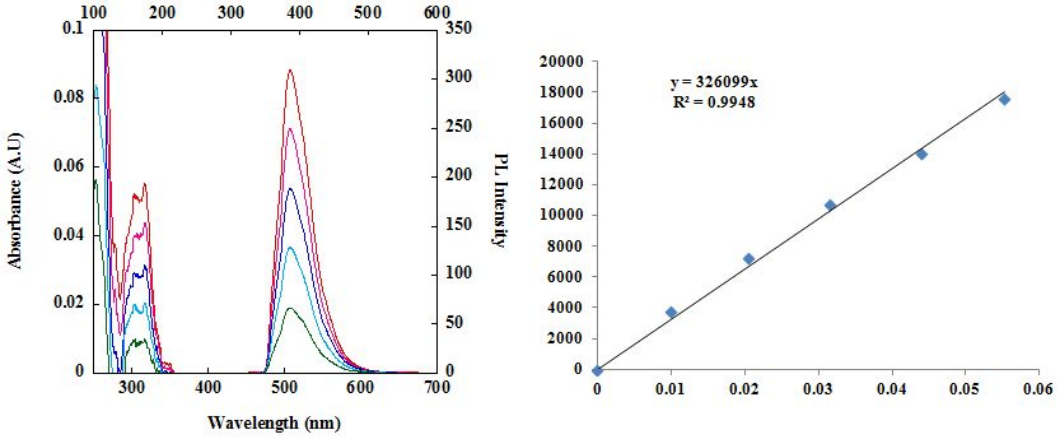


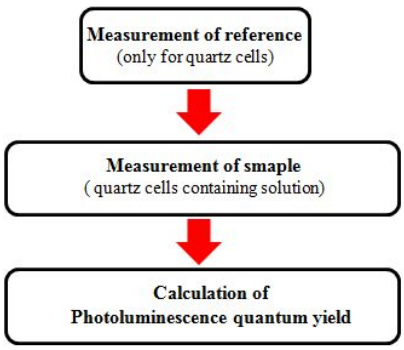
Figure 71. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 8

식에 대입하여 얻은 Compoud 6의 양자효율 값은 20.8% 이다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5. Absolute PL Quantum Yield Spectrometer



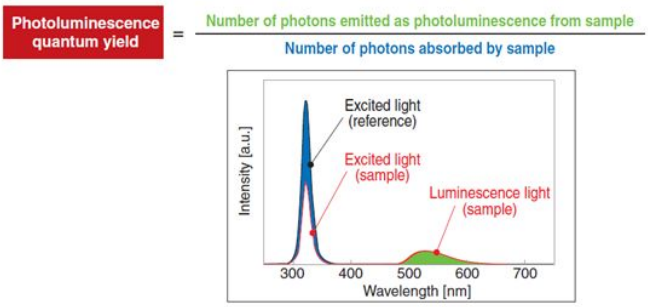


Figure 72. Absolute PL Quantum Yield 측정장비와 측정원리

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

합성되어진 4,5,8,9-Bis(Triptycene)silafluorene 과 4,5,8,9-Bis(Tetriptycene)silafluorene의 절대 양자효울을 측정하기 위해 Fig 60.에 보여지는 HAMAMATSU PHOTONICS K.K.사의 C11347-01의 기계를 사용하였으며, 액체의 경우 용매로 Toluene을 사용하여 10ppm으로 측정한 다음 1ppm으로 보정하여 값을 얻을 수 있었다. 측정장비를 통하여 쉽고 빠르게 고체와 액체의 Quantum Yield를 측정 하여, 그 결과는 Table 13에 정리하여 나타내었다.

Triptycene silafluorene	Absolute Quantum Yield (Liquid)	Absolute Quantum Yield (Solid)
Me-H	22.7%	22.9%
Me-Me	21.8%	22.1%
H-H	22.4%	23.5%
Ph-Ph	21.3%	22.6%

Tetriptycene silafluorene	Absolute Quantum Yield (Liquid)	Absolute Quantum Yield (Solid)
Me-H	22.5%	23.8%
Me-Me	22.8%	23.1%
H-H	23.4%	24.7%
Ph-Ph	21.3%	23.6%

Table 13. Absolute Quantum Yield of 4,5,8,9-Bis(Triptycene)silafluorene and 4,5,8,9-Bis(Tetriptycene)silafluorene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 실험에서는 광 발광성 유기 화합물인 Bis(triptycene)silafluorene 과 silafluorene을 이용하여 광학적 특성을 측정하였다. 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 과 1,1-dimethylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 PL spectra는 각각 417nm, 420에서 우수한 발광띠를 나타내었고, EL spectra는 410nm와 413nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의세기는(Luminance) 4000 (cd/m^2)은 4000정도였다.

1,1-methylhydro-1-silafluorene과 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 PL spectra는 각각 414nm, 415에서 우수한 발광 영역대를 나타내었고, EL spectra는 406nm와 409nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의세기는(Luminance)는 4000cd/m^2 로 측정되었다. 합성되어진 bis(triptycene)silafluorene의 유도체들의 양자효율 측정 결과 20%이상으로 좋은 결과를 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] Y. Yamaguchi, "Design of novel conjugated polysilanes" , Synthetic Met. vol. 82, p. 149-153. 1996

[2] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroarometic explosives based on photoiuminescent polymers containing metalloes", J. Am. Chem. Soc., vol. 125, pp. 3821-3823, 2003.

[3] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin , J. park and H. Kim, "Fabrication of silicon noano-wire MOSFET photo-detector for high-sensitivity image sensor", J. of the Korea Sensors Society, vol. 15, pp. 1-6, 2006

[4] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, "Development of the High Temperature Silicon Pressure Sensor", J. of the Korea Sensors Society, vol. 13, pp. 175-181, 2004

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[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).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[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).

Collection @ chosun