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]I804:24011-200000285147

2020년 2월

박사학위 논문

Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

2,5-연결된 실올 고분자의 합성과 응용

2020년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함.

2019년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김종준의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 세한대학교 교수 고 영 춘 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

2019년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS iv
LIST OF TABLE vi
LIST OF SCHEMES vii
LIST OF FIGURES viii

Chapter 1. Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

Abstract 1

1. Introduction..... 3

2. Exerimental Section..... 7

2.1. Generals..... 7

2.2. Synthesis..... 8

2.2.1. Synthesis of bis(phenylethynyl)dimethylsilane..... 8

2.2.2. Synthesis of 1,4-bis(octyloxy)benzene..... 8

2.2.3. Synthesis of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene..... 9

2.2.4. Synthesis of Poly[1,1-dimethyl-2,5-bis(tetraoctyloxy)biphenyl-3,4-di-phenyl]silole (PS 1)..... 10

2.2.5. Synthesis of Poly[1,1-dimethyl-2,5-bis(hexaoctyloxy)terphenyl-3,4-di-phenyl]silole (PS 2)..... 10

2.2.6. Synthesis of Poly(1,1-silole)..... 11

2.2.7. Synthesis of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)..... 11

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.8. Synthesis of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX)..... 12

2.2.9. Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)..... 12

3. Results and Discussion..... 13

3.1. Monomer preparation..... 13

3.2. Polymer Synthesis..... 15

3.3. UV-Vis absorption/Photoluminescence properties..... 19

3.4. Absolute PL Quantum Yield..... 25

3.5 Aggregation-induced Emission (AIE) 29

3.6. Detection of Explosive compound by Fluorescence Quenching..... 34

3.6.1. Fluorescence Quenching Studies with Explosive Material solvents..... 39

3.6.2. Fluorescence Quenching Studies with Explosive Material vapers..... 44

4. Conclusion..... 49

5. References..... 50

6. Spectrum..... 55

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectroscopy..... 55

Chapter 2. Synthesis and Characterization of Organosilane Electrolyte Containing Silphenylene

Abstract 61

1. Introduction..... 62

2. Experimental Section..... 64

2.1. Generals..... 64

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesisof 1,4-Bis(dimethylsilylhydro)benzene..... 64

2.3. Synthesis of 3-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene..... 64

2.4. Synthesis of 1,4-Bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}di-methylsilylbenzene..... 65

3. Results and Discussion..... 66

4. Conclusion..... 75

5. References..... 76

6. Spectrum..... 79

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectroscopy..... 79

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

TNT	Trinitrotoluene
RDX	1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine
PETN	Pentaerythritol tetranitrate
lex	Exitation Wavelength
lem	Emission Wavelength
QY	Quantum Yield
DNT	Dinitrotoluene
PA	Picric Acid
π	Pi
δ	Delta
mg	Milligram
A.U.	Arbitrary Units
ppm	Part per Million
PL	Photoluminescence
nm	Nanometer
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
M	Molarity
THF	Tetrahydrofuran
EA	Diethyl Ether
MC	Methylene Chloride
GPC	Gel Permeation Chromatography
f_w	Water Fraction
M_n	Number average molecular weight
M_w	Weight average molecular weight
PDI	Polydispersity Index
LIB	Lithium ion battery
EMC	Ethyl methyl carbonate

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

DMC	Diethyl carbonate
DEC	Diethyl carbonate
EC	Ethylene carbonate
PC	Propylene carbonate
$LIPF_6$	Hexafluorophosphate
SEI	Solid electrolyte interface/interphase
FR	Fire-retardant
ESS	Energy storage system

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Chapter 1. Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

Table 1 GPC data of PTPS, PS 1, and 2.

Table 2 UV/PL Wavelength and absolute PL quantum yield of PTPS, 2,5-SP 1, and 2.

Table 3 Standard Materials of their quantum yield values.

Table 4 Photoluminescence wavelengths of 2,5-tethered polysilole 1 and 2 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

Table 5 HOMO and LUMOEnergies calculated for the various explosives and polysiloles at the B3LYP/6-31G* level of theory.

Table 6 Stern-Volmer quenching constant with TNT, RDX, and PETN for PTPS, 2,5-PS 1 and 2.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Chapter 1. Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

Scheme 1 Synthesis of bis(phenylethynyl)dimethylsilane and 1,4-diiodo-2,5-bis(octyloxy)-benzene as monomer

Scheme 2 Synthesis of PS 1 and 2

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Chapter 1. Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

Figure 1 Substituted silole and typical siloles fused with other aromatic rings.

Figure 2 Different types of silole-containing polymer (SCP).

Figure 3 Structural comparison of PTPS, 2,5-PS 1, and 2.

Figure 4 Absorption(dotted line) and Photoluminescence (Solid line) of THF solution of PTPS (A), 2,5-PS 1 (B), and 2 (C).

Figure 5 Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels of silole polymers using B3LYP/6-31G*.

Figure 6 Twisted structures of PS 1 and 2.

Figure 7 Photograph and principles of absolute PL quantum yields measurement system.

Figure 8 (A) Overlay plot of the fluorescence spectra, (B) fluorescence intensity, (C) and fluorescence photograph of 2,5-PS 1 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

Figure 9 (A) Overlay plot of the fluorescence spectra, (B) fluorescence intensity, (C) and fluorescence photograph of 2,5-PS 2 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

Figure 10 Type of Explosive Materials.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 11 Schematic diagram of electron-transfer mechanism for quenching the photoluminescence.

Figure 12 Frontier orbital energy correlation diagram for polysiloles with various explosive analytes.

Figure 13 Quenching of photoluminescence spectra and Stern-Volmer plot of PTPS with TNT.

Figure 14 Quenching of photoluminescence spectra and Stern-Volmer plot of 2,5-PS 2 with TNT.

Figure 15 Quenching of photoluminescence spectra of 2,5-PS 1 with TNT, RDX, and PETN.

Figure 16 Stern-Volmer plot of 2,5-PS 1 with explosive materials.

Figure 17 Composition and Photograph of an Explosive Detector.

Figure 18 The time-dependent quenching of photoluminescence plots of 2,5-PS 2 with Explosive materials.

Figure 19 The porosity of pentiptycene-derived polymer

Figure 20 Space-filling model of 2,5-PS 1.

Figure 21 ^{1}H-NMR spectra of bis(phenylethynyl)dimethylsilane.

Figure 22 ^{13}C-NMR spectra of bis(phenylethynyl)dimethylsilane.

Figure 23 ^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis(octyloxy)benzene.

Figure 24 ^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis(octyloxy)benzene.

Figure 25 ^{1}H NMR spectra of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene.

Figure 26 ^{13}C NMR spectra of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 27 ^{1}H NMR spectra of 2,5-Tethered polysilole 1.

Figure 28 ^{1}H NMR spectra of 2,5-Tethered polysilole 2.

Figure 28 ^{1}H NMR spectra of TNT.

Figure 30 ^{13}C NMR spectra of TNT.

Figure 31 ^{1}H NMR spectra of RDX.

Figure 32 ^{1}H NMR spectra of PETN.

Chapter 2. Synthesis and Characterization of Organosilane Electrolyte Containing Silphenylene

Figure 1 Synthesis of perfluorosilane.

Figure 2 Chemical structure of siloxane-PEO

Figure 3 Diagram for π-back bond between silicon and oxygen in siloxane-PEO

Figure 4 HOMO and LUMO molecular orbital diagrams of methylsilyl ether.

Figure 5 Chemical structures of oganosilicon compounds having one ethylene glycol moiety and two ethylene glycol moieties.

Figure 6 Synthetic scheme for the silaphenylene-containing organosilane compound.

Figure 7 3D stereographic structure of (a) trimethylsilyl oligo(ethylene glycol) ethers and (b) 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethyl silylbenzene

Figure 8 ^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene.

Figure 9 ^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene.

Figure 10 ^{1}H-NMR spectra of 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 11 **^{13}C-NMR spectra of 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene.**

Figure 12 **^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene.**

Figure 13 **^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene.**

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Chapter 1. Synthesis and Application of 2,5-Tethered Silole Polymer

Kim Jong Jun
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

The 2,5-tethered silole polymers have been synthesized by neghishi coupling reaction with bis(phenylethynyl)dimethylsilane and 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene. trans-dichlorobis(triphenylphosphine)palladium was used as catalyst. The molecular weight of 2,5-tethered polysilole 1 and 2 estimated by gel permeation chromatography (GPC) are M_w = 9826, M_n = 6237 with a polydispersity (M_w/M_n = 1.581) and M_w = 4970, M_n = 3764 with a polydispersity (M_w/M_n = 1.321), respectively. The synthesized compounds were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Absorption/emission spectra and absolute PL quantum yield for these compounds were obtained by using UV-Visible/fluorescence spectroscopy and in solution. Absorption and emission spectra of 2,5-tethered polysilole 1 are red-shifted from those of 2,5-tethered polysilole 2, indicating that the polysilole 1 are more conjugated than the polysilole 2. Detection of explosive materials, such as 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane (RDX), and pentaerythritol tetranitrate (PETN), has been explored. At polysilole 2, A linear Stern-Volmer relation was observed for the TNT, but not for RDX, PETN, but at

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Polysilole 1, detection was shown in all explosive materials in solvent and film.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

유기 전도체 고분자는 π-분자궤도 함수 상호작용으로 고분자 사슬에 비편재화를 이루게 되며, 이러한 이유로 독특한 광학적 및 전자적 특성을 가지게 되어 전자/에너지 전달[1], 생물적 형광 조사[2], 광전지[3], 정보저장[4], 유기발광 다이오드[5]와 같은 많은 분야에서 광범위하게 응용되어져 왔다. 대표적인 유기 전도체 고분자로는 polyacetylene, polypyrrole, polythiophene, polyphenylenevinylene, polyphenylene 등이 있으며, 특히 Si - Si 또는 Ge - Ge로 이루어진 polysilane 과 polygermane은 UV 영역 근처에서 발광을 하며, 높은 홀 이동성을 보여 다양한 광전자 응용 분야에서 효율적인 광전자 방출 후보군이다.[6] 이러한 특성들은 Si 또는 Ge 간의 결합 사슬에 따라 σ - σ* 분자궤도함수의 비편재화와 금속과 금속 결합 사슬에 전자 가둠에 기인한다.

silole 또는 silacyclopentadiene는 butadiene과 Si 원소가 결합하여 고리화 된 5각 고리 화합물로써 butadiene의 π* 궤도함수와 Si 의 σ* 사이의 상호작용으로 인해 증가된 σ* - π* 콘쥬케이션 때문에 낮은 LUMO (lowest unoccupied molecular)와 낮은 환원전위를 가져 일반적인 cyclopentadiene과 다른 독특한 광전자적 특성을 가지고 있다.[7-10] 이들의 구조적인 측면으로 볼 때 silole은 간단하게 5각 고리에 작용기가 치환되어 있는 구조와 silafluorene과 같은 방향족 고리와 결합된 구조로 분류 할 수 있다.(그림 1) 최근에는 Aggregation-induced photoluminescence emission (AIE)과 비정형 고체 보다 결정 상태에서 PL 방출이 단파장으로 이동하는 특이한 성질이 발견되어 발표되기도 하였다.[11,12] Silole을 이용한 고분자 형태도 σ 또는 π 콘쥬게이션과 같은 주 고리에 따라서 2가지로 나뉠 수 있다.(그림 2) Si-Si로 결합된 고분자 즉, poly(1,1-silole)은 불포화된 5각 고리 시스템을 가지고 있으며 이러한 고분자들은 높은 광 발광성[13]을 가져 발광 다이오드[14,15]나 화학센서[16,17] 등에 응용되었다.

1989년 silole의 2와 5번 자리에 연결된 고분자 또는 oligomer가 처음으로 제안된 후 많은 관심을 끌었으나 이러한 분자들은 구조적 및 실험적으로 정확히 밝혀지지 않았다.[18,19] 이후 일본의 tamao 교수 연구팀에 의해 처음으로 2와 5번으로 연결된 silole 단량체가 2와 5번 위치로 연결된 고분자인 poly(2,5-silole)을 합성 및 발표 되었으며[20], thiophene[21,22],

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

carbazole[23], ethynylene[24] 그리고 diethylbenzene[25,26]과 같은 분자들을 포함하는 고분자가 합성되어졌다. 이러한 고분자들이 가지는 특이한 광학 및 구조적 성질을 이용해 전기 전도도, 유기 전자 발광체, 그리고 태양전지 등의 분야에서 응용되어져 왔다.

이 논문에서는 5각의 silole 고리 사이에 긴 알킬체인을 가지는 페닐 그룹을 도입하여 실올 고분자를 합성하고 silole과 phenylene 두 그룹 사이의 π - π 상호작용에 따른 콘쥬게이션 효과와 silole의 대표적인 특징인 AIE 효과를 함께 조사하였다. 이러한 광학적인 특성을 이용해 대표적인 폭발물인 trinitrotoluene (TNT), trimethylentrinitramin (RDX), 그리고 pentaerythritol tetranitrate (PETN) 대한 탐지 연구를 수행하였다. 마지막으로 이미 보고된 Poly(1,1-silole)과 구조적 및 광학적으로 비교하였다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

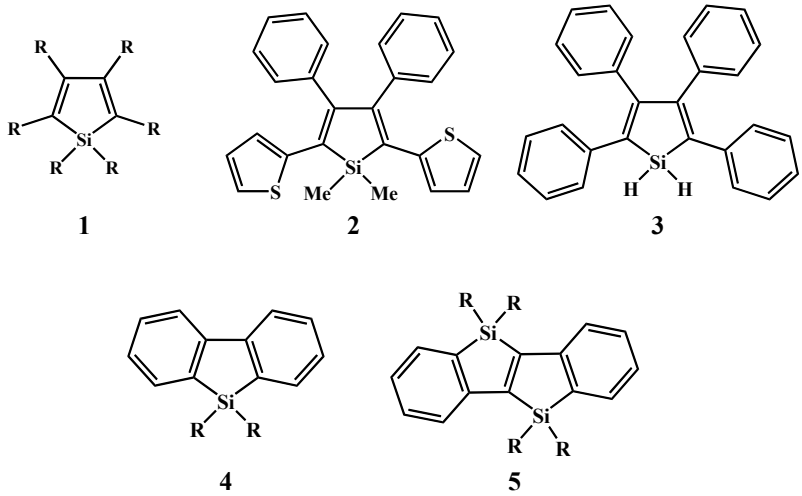
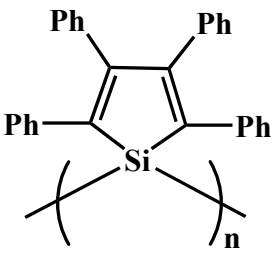


Figure 1. Substitued silole and typical siloles fused with other aromatic rings.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

σ-conjugated SCP



π-conjugated SCP

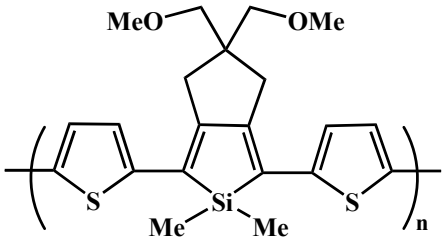


Figure 2. Different types of silole-containing polymer (SCP).

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 화합물의 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. Dichlorodimethylsilane, Phenylacetylene, 1-bromooctane, 그리고 trans-Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium은 Alfa asear에서 구입하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용한 용매인 tetrahydrofuran (THF), diethyl acetate (EA), n-hexane, chloroform, methanol, methylene chloride 그리고 N,N-dimethylformamide (DMF) 들은 OCI(동양화학)를 통해 구입하여 사용하였으며, 모두 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 무수상태로 사용하였다. zinc chloride, potassium carbonate, magnesium sulfate anhydride, sodium bicarbonate, 그리고 potassium iodate는 JUNSEI와 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 분자량 측정은 Gel Permeation Chromatography (ACQUITY APC, Waters)를 통해 얻어졌다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 추가적인 정제 없이 사용하였으며, 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. Photoluminescene (PL)측정은 화합물 시료를 1wt % THF에 3 square quartz cell을 사용하여 fluorescence spectrophotometer F-7000 (F-7000FL, HITACHI)로 측정하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer ^{1}H-NMR, 300.1 MHz 과 ^{13}C-NMR 의 75 MHz을 이용하여 얻었다. Chloroform-d는 하루 동안 CaH_2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of bis(phenylethynyl)dimethylsilane

250 mL 1구 가지달린 플라스크에 dropping funnel을 설치하고 내부를 알곤 가스로 치환시킨다. 플라스크 안에 Phenylacetylene (10.2 g, 0.1 mol)과 무수 diethyl ether (EA) 100 mL를 넣고 교반시키면서 1.6 M n-butyllithium (62.5 mL, 0.1 mol, n-BuLi)을 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨린다. 반응용액은 점점 노랑색으로 변하다가 불투명한 노랑색으로 변하게 된다. 첨가 완료 후, 12시간동안 교반시켜 준다. 12시간 후, 추가적으로 dichlorodimethylsilane (6.45 g, 0.05 mol)을 주사기를 이용해 취한 후, dropping funnel에 넣고 다시 한번 천천히 떨어뜨려 준다. dichlorodimethylsilane이 첨가될수록 반응 용액에 백색의 염이 생성된다. 완전히 첨가가 되면 추가적으로 12시간 교반시켜 준다. 반응 완료되면, 반응용액을 여과하여 생성된 염을 제거하고 water를 이용해 세척한다. 이후 methylene chloride (MC)로 추출하고 유기층만 취하여 magnesium sulfate anhydride ($MgSO_4$)를 이용해 수분을 제거하고 여과한 후, 감압 하에 유기용매를 제거하면 노랑색의 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 n-hexane을 이용해 재결정하여 백색 고체를 얻는다. 최종적으로 얻어진 결과물은 바늘 같은 백색의 결정으로 얻어졌으며 수율은 80%이다. 얻어진 bis(phenylethynyl)silane은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51 (m, 4H), 7.32 (m, 5H), 0.49 (s, 6H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 132.2, 128.9, 128.3, 122.7, 105.9, 90.6, 0.34.

2.2.2. Synthesis of 1,4-bis(octyloxy)benzene

500 mL 3구 가지달린 플라스크에 dropping funnel과 환류교반기를 설치하고 플라스크 내부를 알곤 가스로 치환시킨다. hydroquinone (5 g, 45.4 mmol) 과 DMF 200 mL를 넣고 교반 시키고 반응온도를 50℃로 올려준다. 반응온도가 약 50℃로 되면 anhydrous potassium carbonate (31.3 g, 226.5 mmol)를 30분 동안 약 3번 나누어 고체로 첨가한다. 반응용매는 첨가될수록 노랑색으로 변하게 된다. 1-bromooctane(17.53 g, 90.8 mmol)을 취해 dropping

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

funnel에 넣고 천천히 첨가한다. 첨가가 완료되면, 온도를 80℃까지 올리고 24시간 동안 교반을 시킨다. 반응이 완료되면 반응물을 얼음물에 붇고 석출되는 고체를 여과하여 얻는다. 얻어진 고체는 다시 ethyl acetate로 추출 후, brine과 water로 여러번 세척한다. 여과된 용액을 $MgSO_4$로 수분을 제거하고 감압 하에 용매를 제거한다. 이후 석출된 갈색 고체는 n-hexane에 녹인 후 컬럼으로 분리 및 정제한다. 얻어진 용매를 감압 하에 제거하면 백색의 고체를 얻는다. 최종적으로 얻어진 결과물은 백색의 분말로 얻어졌으며 수율은 60%이다. 얻어진 1,4-bis(ooctyloxy)benzene은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6.82 (s, 2H), 3.89 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 1.82-1.67 (m, 2H), 1.49-1.21 (m, 10H), 0.89 (dd, 3H, J = 9.3, 4.2 Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 153.3, 115.4, 68.6, 31.7, 29.31, 29.30, 29.17, 25.97, 22.57, 14.0.

2.2.3. Synthesis of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene

환류냉각기가 설치된 250 mL 가지달린 플라스크에 Iodine(2.956 g, 11.65 mmol), potassium iodate (0.958 g, 4.48 mmol), 그리고 compound 2 (3 g, 8.96 mmol)를 넣고 플라스크 내부를 알곤 가스로 치환시킨다. 그런 다음 플라스크 안에 glacial acetic acid 50 mL를 넣고 교반 시킨다. 반응온도를 120℃로 올린 후, reflux를 하고 4시간 교반 유지한다. 반응 종료 후, 반응온도를 상온으로 냉각시키고 반응용액을 sodium bicarbonate 수용액에 붓는다. 이후, 반응물을 MC로 추출하고 추가적으로 water로 세척한다. 유기층만 취한 후, $MgSO_4$로 여분의 수분을 제거한다. 여과한 후, 여과된 용액을 감압 하에 제거한다. 얻어진 오일 형태의 검은색 product를 ethanol로 재결정시킨다. 얻어진 고체는 소량의 methanol로 세척하고 여과하여 백색의 분말로 얻어지며, 얻어진 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.17 (s, 1H), 3.93 (t, 2H, J = 6.4 Hz), 1.85 - 1.73 (m, 2H), 1.55 - 1.43 (m, 2H), 1.31 (dd, 8H, J = 6.8, 2.3 Hz), 0.89 (dd, 3H, J = 9.0, 4.4 Hz). ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 152.9, 122.8, 86.3, 70.3, 31.7, 29.16, 29.14, 29.05, 25.94, 22.57, 14.02.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.4. Synthesis of Poly[1,1-dimethyl-2,5-bis(tetraoctyloxy)biphenyl-3,4-d-iphenyl]silole (PS 1)

100 mL 가지달린 플라스크에 Anthracene (2.05 g, 16 mmol)을 넣고 플라스크 내부를 알곤 가스로 치환시킨 다음 무수 THF 5 mL를 넣고 교반시킨다. Lithium (0.11 g, 16 mmol)을 작게 썰어서 넣은 후 약 3시간 교반 시킨다. 반응용액은 시간에 따라 점점 녹색에서 진녹색으로 변하게 된다. 3시간 교반 후, 미 반응한 lithium을 제거하기 위해 알곤 가스로 치환시킨 다른 100 mL 가지달린 플라스크에 캐뉼러를 이용해 준비한 플라스크로 옮기고 추가적으로 THF 5 mL를 추가한다. Compound 1(1g, 3.84 mmol)을 무수 THF 5 mL에 녹여 주사기에 취한 후, 플라스크 안에 약 20 ~ 30분 동안 천천히 첨가시키고 추가적으로 THF 10 mL를 넣는다. 약 15분 동안 교반 시키고 ice bath를 이용해 온도를 0℃로 낮춘다. Zinc Chloride (2.18 g, 16 mmol)를 고체로 첨가하고 ice bath 제거 및 상온으로 승온 시킨다. 약 1시간 후, trans-dichlorobis(triphenylphosphine)palladium (26.9 mg, 0.038 mmol)과 Compound 3 (2.25 g, 3.84 mmol)를 고체로 첨가한다. 이때 Pd 촉매는 bis(phenylethynyl)silane의 1 mol %를 사용하였다. 반응온도를 80℃로 올린 후, 3일간 교반시킨다. 반응 종료 후, water를 이용해 세척하고 Chloroform으로 추출한다. 얻어진 유기물을 취한 후, Magnesium sulfate anhydride로 수분을 제거하고 여과하고 감압하에 용매를 제거한다. 얻어진 오일형태의 결과물을 약 5 ~ 10 mL THF에 녹인 후, 500 mL Methanol에 천천히 떨어뜨려 석출시킨다. 앞의 과정을 3번 반복하여 최종적으로 주황색 고체를 얻는다. 최종적으로 합성된 PS 1 은 ^{1}H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 6.69 (m, 12H), 4.01 - 3.11 (m, 8H), 1.97 - 1.04 (m, 49H), 0.96 - 0.77 (m, 12H), 0.46 - 0.17 (m, 6H).

2.2.5. Synthesis of Poly[1,1-dimethyl-2,5-bis(hexaoctyloxy)terphenyl-3,4-diphenyl]silole (PS 2)

PS 2 의 합성방법은 2.2.4.에 기술한 방법과 동일하며, 촉매를 기존 1 mol %에서 0.1 mol %(2.69 mg, 3.84 μmol)을 사용하였다. 최종적으로 합성된 PS 2는 ^{1}H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51-6.60 (m, 12H), 4.25-3.25 (m,

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

12H), 1.96-0.25 (m, 96H).

2.2.6. Synthesis of Poly(1,1-silole)

Poly(1,1-silole)은 이전에 보고된 참고문헌을 통해 준비되었다.[14] 250mL 반응기에 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraphenylsilole (3.0 g, 6.6 mmol)와 THF 130 mL 넣은 후, 알곤 가스로 치환시킨다. 2 당량의 Li를 빠르게 첨가 후, 3일 동안 환류교반 시킨다. 이후, 4 mL의 methanol을 첨가함으로써 반응을 종료시키고 용매를 감압하에 완전히 제거시킨다. 오일형태로 얻어진 결과물을 소량의 THF를 이용해 녹인 후, 1 L의 methanol에 천천히 첨가시켜 침전시킨다. 앞의 과정을 3번 반복하여 최종적으로 노란색 고체를 얻는다. 최종적으로 합성된 Poly(1,1-silole)은 ^{1}H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

2.2.7. Synthesis of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

250 mL 1구 반응기에 1-methyl-2,4-dinitrobenzene (9.0 g, 0.0494 mol)와 H_2SO_4 66 mL을 넣고 dropping funnel을 설치한 다음 반응기 내부를 알곤 가스로 치환시킨 다음 교반을 실시한다. ice-bath를 이용하여 반응기 온도를 0℃로 냉각 시킨다. HNO_3 18 mL를 주사기를 이용해 취한 다음, funnel에 투입하고 동일 온도에서 천천히 첨가시킨다. 첨가 완료 후 ice-bath를 제거하고, heating mantle과 환류냉각기를 설치 후 반응기 내부 온도를 90 ℃로 천천히 승온 시킨 다음 동일 온도에서 3hr 동안 반응을 실시한다. 반응 완료 후 온도를 상온으로 냉각시키고 overnight 반응을 실시한다.

1L 비커에 ice-water 500 mL를 만들고, 교반시키면서 반응물을 비커에 천천히 붓는다. 반응물이 ice-water에 첨가되면서 백색의 고체가 석출되며 30min 교반 후 filter를 이용해 백색 고체를 얻는다. 수분 제거를 위해 공기 중에 하루 동안 건조시킨다. 합성된 TNT는 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.86 (s, 2H), 2.72 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 151.7, 145.8, 134.2, 122.3, 15.48.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.8. Synthesis of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX)

250 mL 1구 반응기에 HNO_3 85 mL를 투입하고 알곤 가스로 치환시킨다. 교반시키면서 ice-water를 사용하여 온도를 10℃ 이하로 냉각시킨다. Hexamethylenetetramine 10.0 g을 동일온도에서 반응기에 고체 상태로 천천히 첨가 및 교반을 실시한다. 첨가 후, 약 30분 동안 추가적으로 교반 시킨다. 이후 반 ice-bath를 제거하고 맨틀을 설치하고 50℃로 천천히 승온 시키고 약 10분정도 교반 시킨다. 이후 바로 ice water로 재설치 후, 10℃에서 30분간 교반 시킨다. 반응 완료 후, 1L 비커에 ice-water 400 mL를 준비하고 교반시키면서 반응물을 천천히 붓는다. 반응물이 첨가될수록 백색 고체가 석출되고 석출된 고체를 여과하여 얻는다. 얻어진 고체를 공기 하에 건조시킨다. 합성된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 6.10 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 61.21, 39.47.

2.2.9. Synthesis of Pentaerythritol tetranitrate (PETN)

100mL 반응기에 dropping funnel을 설치하고 pentaerythritol 10.0 g을 넣은 후, 알곤 가스로 치환시킨다. ice-water를 사용하여 반응기 내부 온도를 0 ℃ 로 냉각 시킨다. HNO_3 4 mL를 취하여 funnel에 넣은 후, 동일온도에서 교반시키면서 반응기에 천천히 첨가시킨다. 첨가 후 동일온도에서 3hr동안 교반을 유지하고 증류수 2mL를 반응기에 추가 투입하고 3hr동안 추가 교반을 실시한다. 반응 완료 후 생성된 white-solid를 Filter 여과 시키고 증류수를 사용하여 추가 세척을 실시한다. 얻어진 백색 고체를 상온에서 공기 중에 건조시킨다. 합성된 생성물 은 ^{1}H NMR과 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO) δ 4.70 (s, 1H), ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 70.29, 41.54.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Monomer preparation

이번 연구에서 사용된 모노머들의 합성 방법은 Scheme 1에 나타내었다. bis(phenylethynyl)dimethylsilane와 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene은 이전에 발표된 문헌에 따라 합성되어졌다.

bis(phenylethynyl)dimethylsilane은 phenylacethylene에 같은 당량의 n-BuLi을 첨가함으로써 수소를 Li으로 치환하고 이후 0.5 당량의 dichlorodimethylsilane을 첨가하여 합성하였다. 얻어진 오일 형태의 노랑색 생성물을 methanol이나 hexane으로 처리하면 백색의 고체로 얻을 수 있으며 수율은 약 70~80% 이다.

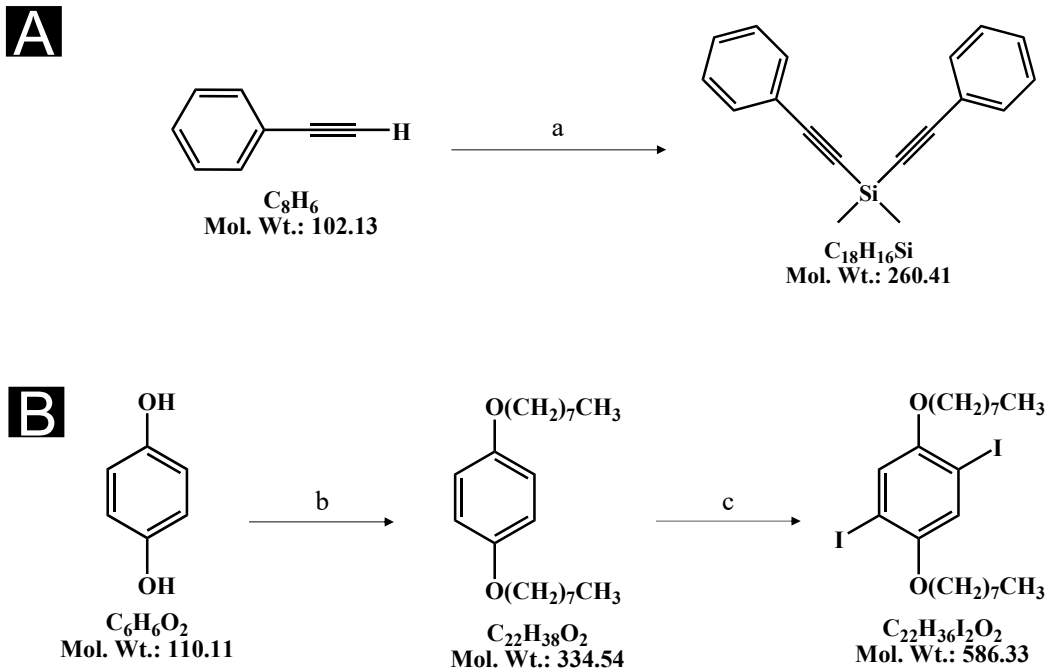
1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene은 유기용매에서 고분자의 용해도 증가와 이후 폭발물 탐지를 위한 표면 코팅을 위해 도입하였다. 중간물질인 1,4-bis(octyloxy)benzene은 hydroquinone과 1-bromooctane을 이용해 K_2CO_3 하에 williamson ether synthesis 반응으로 합성하였다. 그런 다음 Iodine과 Potassium iodate (KIO_3)를 이용해 최종 결과물인 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene을 합성하였다. 이들의 수율은 60 %로 백색의 분말로 얻어졌다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

< Compound 1, 2 >

1 : bis(phenylethynyl)dimethylsilane

2 : 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene



a. n-BuLi, dichlorodimethylsilane, Ether, r.t.

b. K_2CO_3, 1-bromooctane, DMF, 80℃

c. I_2, KIO_3, glacial acetic acid, 120℃, 4 h

Scheme 1. Synthesis of bis(phenylethynyl)dimethylsilane and 1,4-diiodo-2,5-bis(octyloxy)-benzene as monomer.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

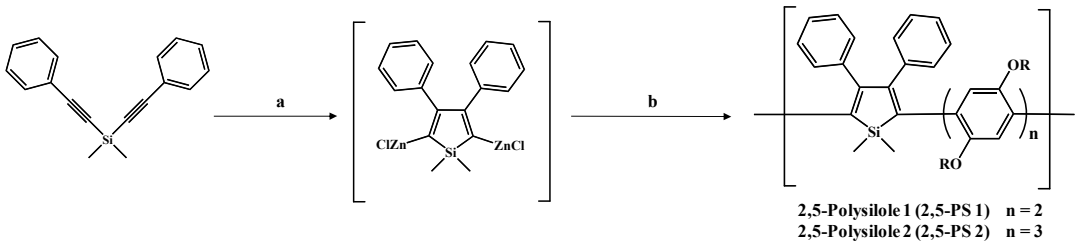
3.2. Polymer Synthesis

앞서 합성된 모노머들을 이용한 실올 고분자의 합성방법은 Scheme 2에 나타내었다. 실올 고분자들은 Negishi coupling 반응 조건하에 one-pot 으로 합성하였다. 중간체인 2,5-dizincated silole은 4당량의 lithium naphtalenide(LiNaph)와 함께 bis(phenylethynyl)dimethylsilane 반응시켜 2,5-dilithiosilole을 만들고 그런 다음 anhydrous $ZnCl_2$를 첨가함으로써 만들 수 있다. 그런 다음 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene와 trans-dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(Pd catalyst)를 고체로 첨가하여 3일간 반응을 수행하였다. 반응 시간이 지남에 따라 진녹색에서 검노랑색으로 변하며 형광도 무광에서 파랑 또는 녹색으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. 고분자 반응 시 Pd 촉매는 각각 silane의 0.1 과 1 mol %를 사용하였다. 특히, 고분자 반응 중 Pd 촉매는 반응에 매우 중요하다. 고분자 반응 중 많은 양의 촉매를 사용하였을 때 메탄올에서의 침전이 일어나지 않아 고분자 물질을 얻을 수 없다고 알려져 있으며,[20] 이와 마찬가지로 약 10 %의 촉매를 사용 시 실올 고분자를 얻을 수가 없었다. 최종적으로 methanol을 이용해 침전시켜 각각 노란색과 주황색의 고체형태로 얻어졌다. 얻어진 고분자들은 일반적인 유기 용매에 잘 녹으며, 공기 중에서도 안정하였다.

그들의 분자량을 조사하기 위해 GPC 데이터는 table 1에 나타내었다. PTPS의 경우, 5200 ($n \approx 15$)의 분자량을 보였으며 PS 1과 2는 각각 9862 ($n \approx 10$), 4970 ($n \approx 4$)을 보였다. 또한 그들의 구조를 chem3D를 이용하여 시뮬레이션 해보았다. PTPS의 경우 실리콘과 실리콘의 결합을 통해 이어져 있으며 마치 나선형 형태로 구성되어져 있다. 반면에 PS 1과 2는 2,5 위치로 연결되어 있어 PTPS와는 다르게 선형의 구조로 이루어짐을 알 수 있다.(그림 3)

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

< PS 1 and 2 >



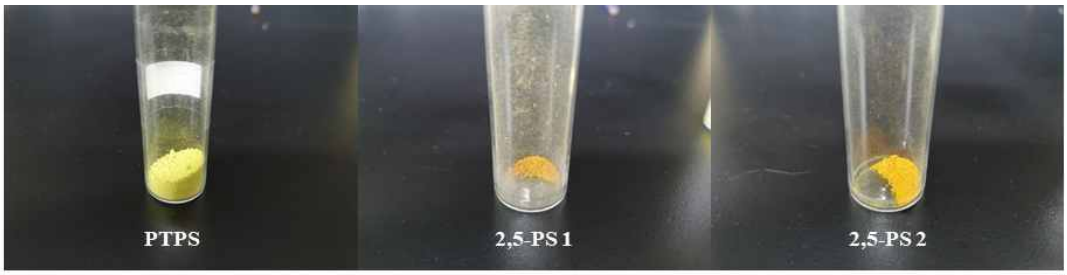
a. LiNaph, $ZnCl_2$, 0℃, THF

b. Pd catalyst, 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene, THF, 80℃, 3 day

Scheme 2. Synthesis of PS 1 and 2.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. GPC data and photograph of PTPS, PS 1, and 2.



Silole Polymer	Yield (%)	M_n[a]	M_w[a]	M_w/M_n[a]
PTPS[b]	37	4685	5200	1.11
2,5-PS 1	20	6237	9862	1.581
2,5-PS 2	22	3764	4970	1.321

[a] The relative weight-average molecular weight (M_w) and the polydispersity index (M_w/M_n) were determined by gel-permeation chromatography (GPC) in THF calibrated on the basis of linear polystyrenes
[b] *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2935

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

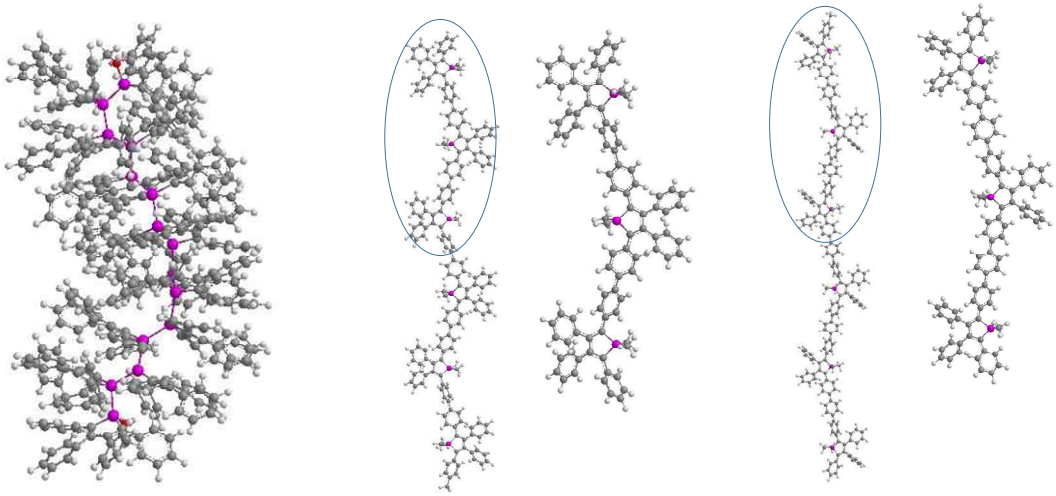


Figure 3. Structural comparison of PTPS, 2,5-SP 1, and 2.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. UV-Vis absorption/Photoluminescence properties

합성되어진 고분자들의 광학적 특성을 조사하기 위해 UV-Vis absorption (UV-2401 PC, Shimazu)과 photoluminescence (F-7000FL, HITACHI)를 측정하였다. 합성된 2,5-연결된 실올 고분자들과 PTPS의 UV-Vis absorption과 photoluminescence, 그리고 절대 양자 효율을 측정하였으며 이들의 광학적 특성을 요약하여 table 2에 나타내었다. 측정 시 사용한 용액은 THF를 사용하였으며 농도는 10 ppm을 이용하였다.

table 2에서 볼 수 있듯이 PTPS에 경우 최대 흡수 파장 (dotted line, λ_{ex})은 373 nm이며, 최대 흡수 파장의 빛을 입사하였을 때 510 nm에서 최대 발광 스팩트럼 (Solid line, λ_{em})을 얻을 수가 있었다. 이러한 이유는 Si-Si 이 서로 연결된 σ 콘쥬게이션으로 인해 강한 Stock-shift가 일어나기 때문이다.[14] PS 1의 경우 또한 최대 흡수 파장은 402 nm에서 얻어졌으며, 이 파장의 빛을 입사하였을 경우 526 nm에서 발광 스팩트럼을 얻을 수 있었다. 반면에 PS 2의 경우 최대 흡수 파장은 336 nm이며, 최대 흡수 파장의 빛을 입사하였을 때 415 nm에서 최대 발광 스팩트럼을 얻을 수가 있었다.

특히 PS 1과 2가 비슷한 구조를 가지고 있음에도 흡수 및 발광 스펙트럼과 같은 광학적 특성들이 다르다는 점이 흥미롭다. 앞서 언급했듯이 PS 1과 2의 최대 흡수 파장은 각각 402 nm와 336nm 이다. PS 1의 흡수 파장이 PS 2 (λ_{ex} 336 nm)의 흡수 파장보다 장파장 쪽으로 66 nm 이동한 것을 볼 수 있는데 이것은 butadiene과 phenylene 분자들 사이의 π 콘쥬게이션이 PS 2보다 확장되었음을 시사한다. 또한 이들 고분자들의 발광 스펙트럼에서도 비슷한 경향을 보여준다. PS 2은 415 nm에서 하나의 발광 띠가 나타나는 반면에 PS 1은 PS 2 보다 111 nm 이동한 415 nm에서 발광 띠를 확인할 수 있었다.

이러한 차이를 이론적으로 알아보기 위해 gaussian 09W[26]를 이용하여 고분자의 반복 유닛을 이용해 그들의 molecular orbital (MO)를 계산하였으며 그들의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)와 highest occupied molecular orbital (HOMO)를 그림 5에 나타내었다. PTPS와 PS 1의 경우 Si-Si로 연결된 σ 콘쥬게이션과 butadiene과 phenylene으로 π 콘쥬게이션을 확인할 수 있다. 반면에 PS 2의 경우에는 예상과는 다르게 콘쥬게이션이 일어나지 않고 전하 분리가 일어남을 알 수 있다. 그러한 이유는 분자들간의 틀어짐으로 설명할 수 있다.(그림 6)

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

PS 2는 1에 비해 한 개의 phenylene 그룹을 가지고 있으며, phenylene 그룹간의 조금식 틀어지는 각도가 PS 1에 비해 더 크게 차이가 나게 되고 그로 인해 최종적으로 실올과 실올의 각도가 52.4°로 틀어지게 되고 PS 1의 39.3°보다 크게 틀어지는 결과를 야기하게 된다. 이러한 결과로 PS 2는 전하 분리가 생기게 되고 콘쥬게이션이 일어나지 않아 stock-shift 또한 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2. UV/PL Wavelength and absolute PL quantum yield of PTPS, 2,5-SP 1, and 2.

Silole Polymer	UV absorption [a]	Fluorescence [a]	
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	QY[b] (%)
PTPS	373	510	2.7
2,5-PS 1	402	527	8.4
2,5-PS 2	336	415	23.7

[a] In THF.
[b] Absolute PL quantum yield

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

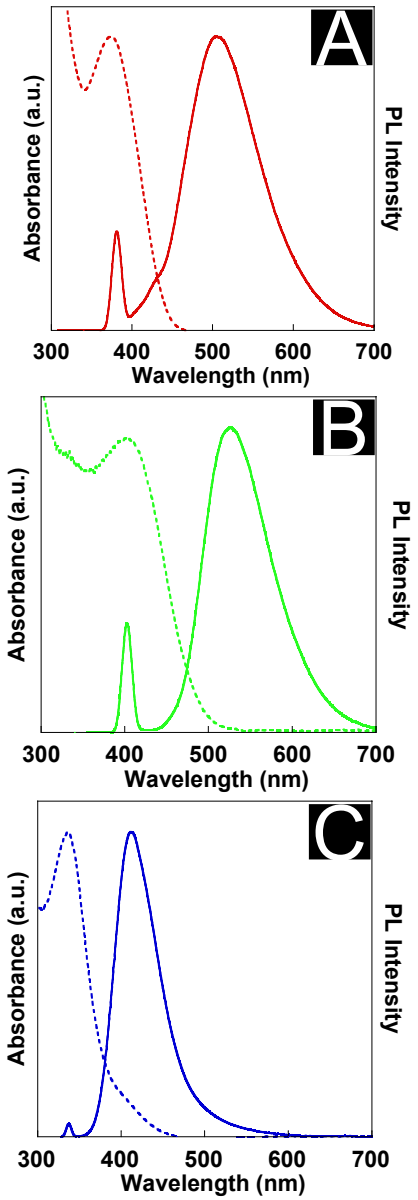


Figure 4. Absorption(dotted line) and Photoluminescence (Solid line) of THF solution of PTPS (A), 2,5-PS 1 (B), and 2 (C).

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

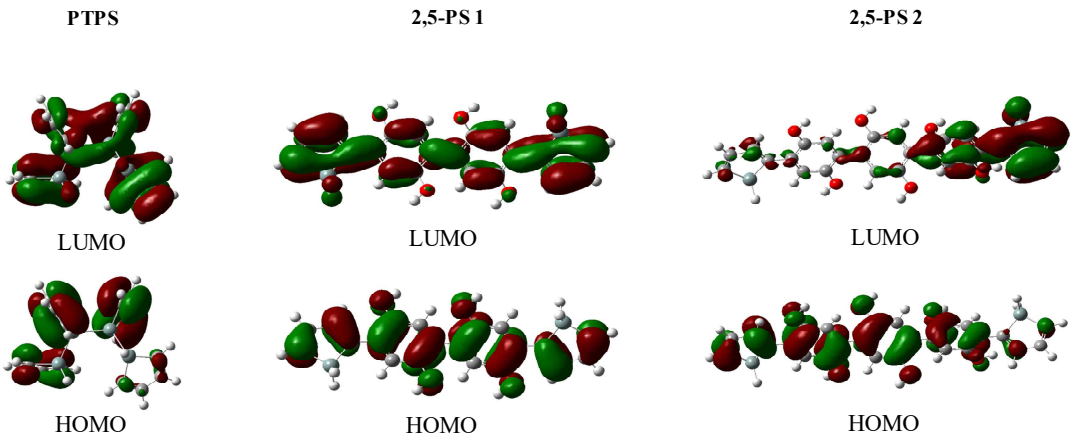


Figure 5. Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels of silole polymers using B3LYP/6-31G*.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

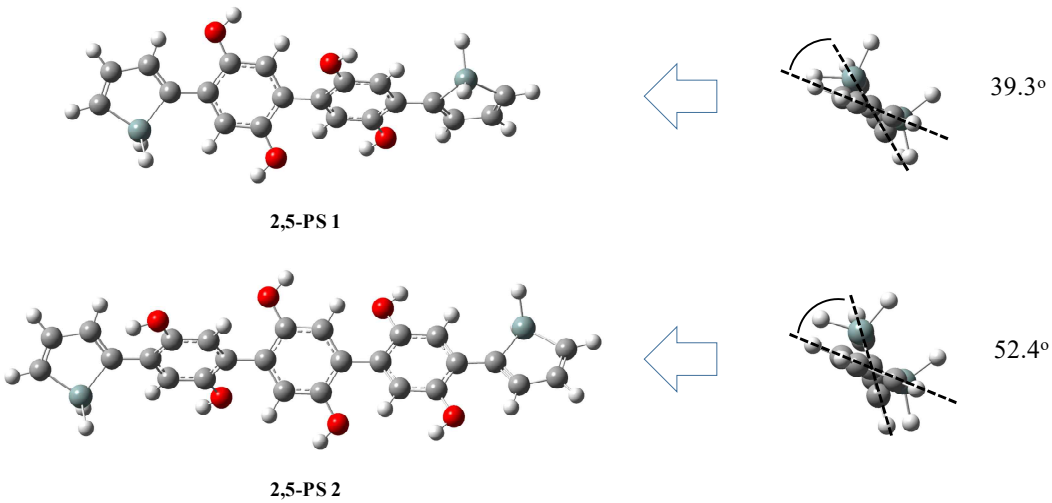


Figure 6. Twisted structures of PS 1 and 2.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Absolute PL Quantum Yield

양자 효율이란 일반적으로 빛을 양자화 한 광자 또는 전자가 다른 에너지의 광자 또는 전자로 변환되는 비율을 뜻한다.[28] 따라서 이 실험의 경우 광자로 변환되는 경우를 말하며 측정하고자 하는 시료에 여기 에너지를 주면 에너지가 발광 에너지로 변환되는 효율을 말한다. 일반적으로 양자효율이 알려진 기준물질을 선택하고 계산을 통해 상대적인 양자효율을 측정한다. 기존에 양자효율을 측정하기 위한 기준물질을 Table 3 에 나타냈으며, 알려진 양자 효율을 아래의 식에 대입하여 계산할 수 있다.[29]

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

여기서 Φ는 형광 양자 효율을 말하며, grad는 발광 스펙트럼에서 발광 세기의 기울기를 말한다. 이때 재흡수 효과를 최소화하기 위해서 흡수 파장이 0.1을 초과해서는 안된다. η는 용매의 굴절율을 말하며, ST와 X는 각각 기준물질과 테스트 물질을 의미한다.

위와 같은 방법은 기준물질을 이용한 상대적인 양자 효율을 얻을 수 있는 반면에 기계를 이용해 물질이 가지는 절대 양자효율을 측정할 수 있다. 이 실험에서는 합성되어진 2,5-연결된 실올 고분자와 PTPS의 절대 양자 효율을 측정하기 위해 Absolute PL Quantum Yield Spectrometer (C11347-01, HAMAMATSU PHOTONICS K.K.)를 이용하였으며, 그림 7에 측정 장비의 사진과 원리를 나타내었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. Standard Materials of their quantum yield values.

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

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

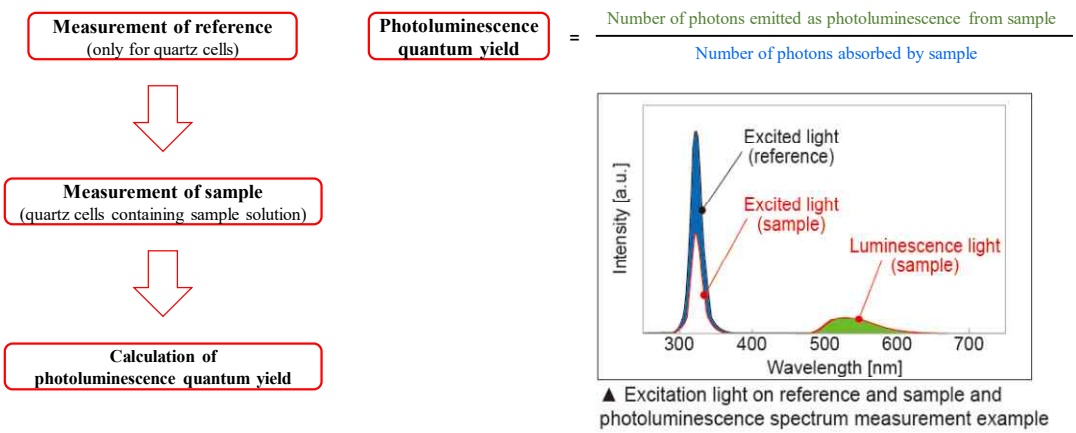


Figure 7. Photograph and principles of absolute PL quantum yields measurement system.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

실올 고분자의 절대 양자 효율을 측정하기 위해 THF를 이용해 시료 별로 10 ppm 농도의 용액을 만들어 측정하였다. 각각의 최대 흡수 파장을 입사 시켰을 경우, PTPS, PS 1 그리고 2의 절대 양자 효율은 각각 2.7, 8.4 그리고 23.7 %로 각각 얻어졌다.(table 2) 양자 효율 면에서는 σ 콘쥬게이션이 π 콘쥬게이션에 비해 낮은 양자효율을 보였다. 다만 PS 2의 경우에는 콘쥬게이션이 일어나지 않음에도 양자 효율이 높은 이유는 전하 분리가 일어나고 accept 유닛인 silole에 전자가 이동함에 따라 양자 효율이 증가하는 것으로 생각된다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5. Aggregation-induced Emission (AIE)

Aggregation-induced emission (AIE) 는 2001년 중국의 Ben Zhong Tang 교수 연구팀에서 hexaphenylsilole (HPS)를 이용하여 기존과 다른 현상을 발견하고 처음으로 발표하였다.[30] perylene과 같은 대부분의 평면 발광체들은 분자들 간 겹치려는 경향이 있어 분자들 간 π-π stacking interaction이 일어나게 되고 이러한 영향으로 발광이 약해지는 현상인 aggregation-caused quenching (ACQ)를 보여준다. 하지만 AIE는 기존의 ACQ와는 다르게 응집이 되지 않은 상태에서는 발광을 하지 않다가 응집이 일어날수록 발광의 세기가 증가한다. AIE 현상에 대한 메커니즘은 다음과 같다. 희석 용액에서 HPS 분자에 있는 6개의 phenyl 그룹들의 회전 즉, 분자 내 회전 (Intramolecular rotation)을 하게 되고 silacyclopentadiene과 phenyl 그룹 사이의 π 콘쥬게이션을 상쇄시켜 비 발광 상태로 만든다. 하지만 이러한 분자들이 응집을 하게 되면서 6개의 phenyl 그룹이 물리적으로 회전이 크게 제한되어 프로펠러 모양을 이루게 되고 분자들 간 겹침과 π-π stacking을 방지하게 된다. 또한 silacyclopentadiene과 phenyl 그룹간의 π 콘쥬게이션을 가능케 하는 결과를 가져와 발광을 하게 된다.[31]

따라서 합성되어진 실올 고분자 1과 2의 AIE 현상을 조사하기 위해 물의 함량 (f_w)을 0 ~ 99 %을 가지는 샘플을 각각 11개를 준비하고 샘플 당 PL을 측정하여 광학적 특성을 조사하였으며, 얻어진 결과들을 그림 8 와 9에 f_w 에 따라 발광 스팩트럼(A)과 발광 세기(B), 용액 사진(C)을 각각 나타내었다.

그림 8 A와 B에서 볼 수 있듯이 PS 1은 전형적인 AIE 패턴을 보여주며 f_w = 0 % 에서 점점 증가할수록 일정하지 않지만 발광 세기가 증가하는 패턴을 보여주었다.(그림 8) f_w = 90 %에서 최대 발광 세기를 보여주었다. 반면에 PS 1은 용매 상태에서 가장 밝은 발광 세기를 보여준다. 하지만 물의 함량 (f_w)이 증가함에 따라 점차 발광세기가 낮아짐을 볼 수 있으며(그림 9) 이러한 경향은 기존의 ACQ 현상과 비슷한 모습을 보여준다. 하지만 f_w가 50 % 가 넘어가면서 발광 세기는 점차 증가하다가 f_w = 80 % 이후에 다시 감소하는 모습을 보여주었다. 이러한 점은 기존에 발표된 AIE 현상과 비슷한 경향을 보여준다.

하지만 그림 9(B) 에서 보여준 것과 같이 f_w = 0 ~ 50 % 의 발광이 소광하는 현상은 기존의 ACQ와는 약간 다르다. 앞에서 설명 했듯이 ACQ는 기존의 평면 발광체들이 겹치면서

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

π-π stacking 으로 인해 소광되는 현상이다. 하지만 실올 고분자 2의 구조를 보듯이 평면 분자의 형태가 아닌 para 위치로 이어진 PPP 와 같은 구조를 가지기에 π-π stacking으로 인한 소광과는 다르다. 이러한 현상은 twisted intramolecular charge transfer (TICT)에 의해 나타난다. TICT는 donor-Acceptor (D-A)로 구성된 분자에서 비교적 일반적인 현상이다. 극성 용매 하에서 발광체는 분자내의 donor 와 acceptor 사이에 분자 내 전자 이동이 빠르게 일어나게 된다. 특히 이러한 전자이동은 단일 결합을 중심으로 분자 내 D-A의 뒤틀림이 함께 동반 및 안정화를 통해 locally excited (LE) 에서 TICT 상태로 가져오는 결과를 낳는다. 따라서 TICT의 경우 상대적으로 HOMO level을 상승되어 장파장의 빛을 방출하게 되고 TICT 상태가 다양한 non-radiative quenching processes에 노출되기 쉽기 때문에 방출 세기가 낮아지게 된다.[32,33]

따라서 위의 실올 고분자 2의 경우 물과 같은 용매의 함량이 증가할수록 용매의 극성이 증가하게 되고 앞에서 설명했듯이 Phenylene (n= 3) 그룹이 틀어짐에 따라 TICT가 일어나게 된다. 즉, TICT로 인해 발광 세기가 약화되고 발광 파장이 장파장으로 이동한다. Table 4에서 볼 수 있듯이 $f_W = 0 \sim 50$ % 파장이 장파장으로 이동하고 발광이 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 이후 f_W 가 50 % 이상일 때 발광이 다시 상승하며 80 %에서 최대 발광을 갖게 된다. 또한 발광 파장도 점차 단파장으로 이동하였다. 80 % 이상의 극한 조건에서는 발광 세기가 낮아짐을 보여준다.

마찬가지로 PS 1과 2의 응집 현상으로 증가한 발광 세기의 절대 양자 효율을 측정하였으며, 각각 13.8 %와 21.2 %로 얻어졌다. 순수한 THF 하에서 PS 1은 63 %가 증가한 반면 PS 2는 10.5 %가 감소하였다. 이러한 결과는 PS 2이 가지는 TICT에 의한 발광 세기 감소와 PS 1의 확장된 π 콘쥬게이션에 의한 것이라 볼 수 있다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

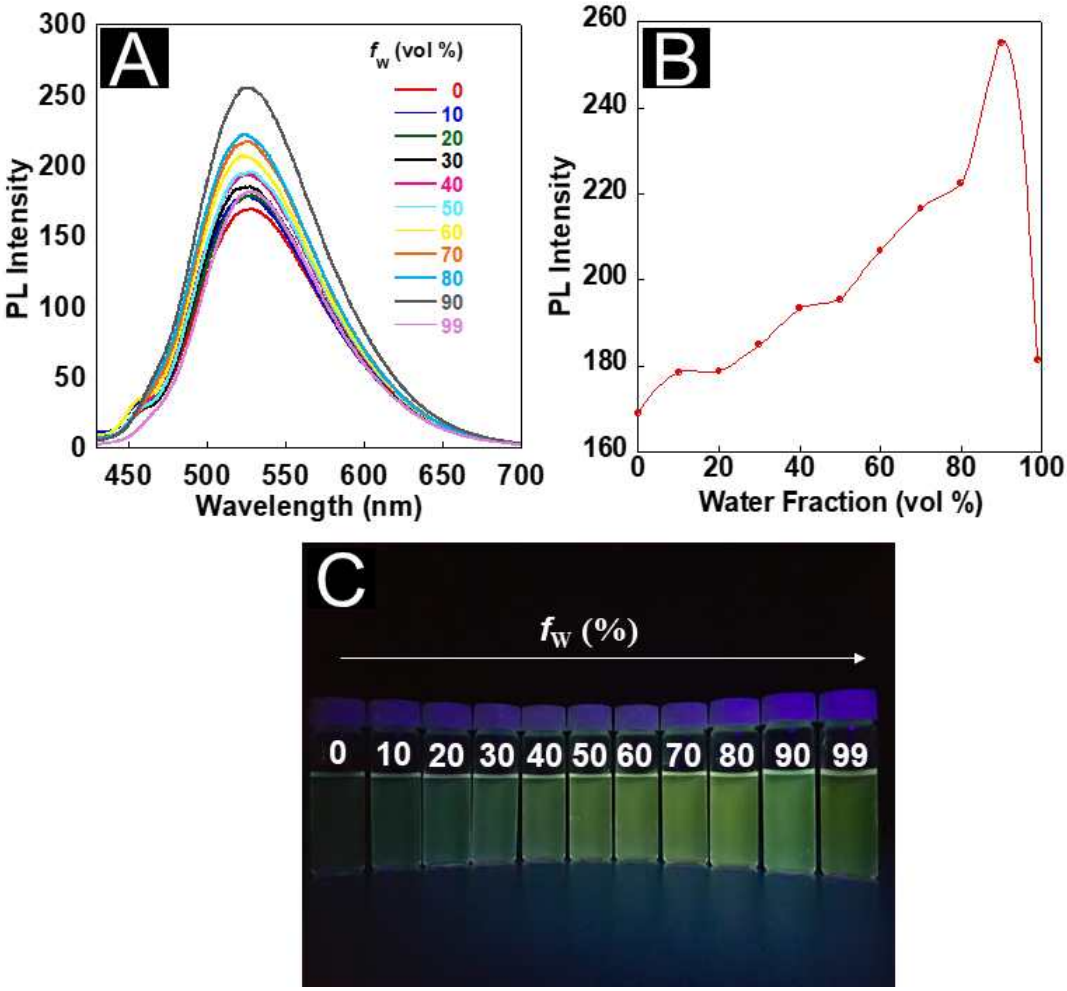


Figure 8. (A) Overlay plot of the fluorescence spectra, (B) fluorescence intensity, (C) and fluorescence photograph of 2,5-PS 1 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

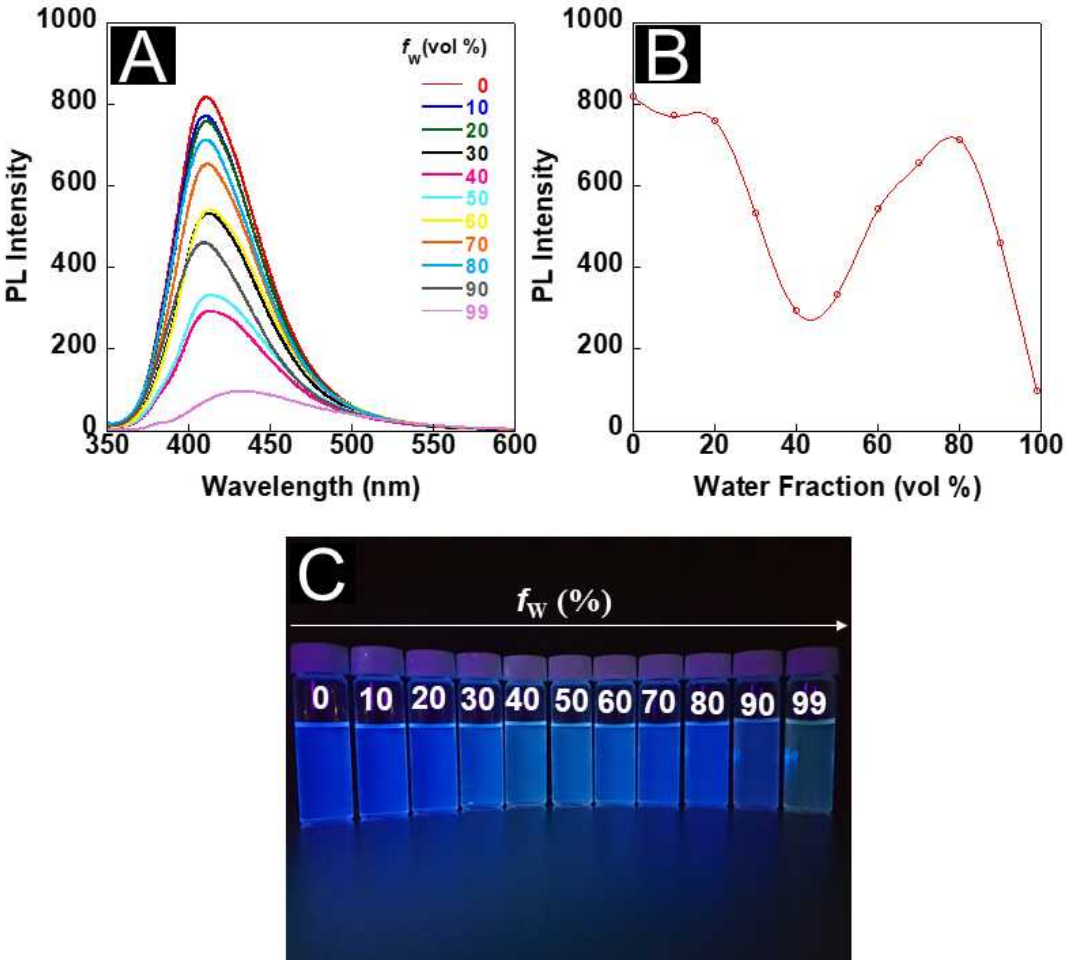


Figure 9. (A) Overlay plot of the fluorescence spectra, (B) fluorescence intensity, (C) and fluorescence photograph of 2,5-PS 2 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4. Photoluminescence wavelengths of 2,5-tethered polysilole 1 and 2 with THF/water mixtures with different volumetric fraction of water (f_w, vol%).

	Silole Polymer 1	**Silole Polymer 2**
f_W (Vol %)	**λ_{em} (nm)**	**λ_{em} (nm)**
0	**411**	**527.6**
10	**411.4**	**525.4**
20	**411.6**	**528.6**
30	**412.4**	**527.6**
40	**413.6**	**526**
50	**415.2**	**528**
60	**413.2**	**523.8**
70	**411.6**	**525.6**
80	**410.6**	**523.8**
90	**410.6**	**525.6**
99	**434.6**	**526**

[a] In THF.

Abbreviations: f_w = water fraction, λ_{em} = emission maximum

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.6. Detection of Explosive compound by Fluorescence Quenching

세계적으로 폭발물에 의한 테러로 많은 인명 피해를 있으며, 그로 인해 국가 안보와 국민 안전에 대한 우려가 커지므로 폭발물을 빠르고 정확하게 감지하는 것이 매우 중요하다. 그림 10 에서 보여주듯이 폭발물은 크게 nitro aromatic, nitro amine, 그리고 nitrate ester 계로 나뉘며, 폭발물들 중에 많이 사용되는 폭발물은 TNT, RDX, 그리고 PETN 등이 있다. 하지만 이러한 폭발물들은 그들이 가지는 증기압이 매우 낮기 때문에 이들을 감지하기 위한 센서 개발이 매우 중요하다.

일반적으로 알려진 감지 메커니즘은 그림 11에 나타내었다. 실올과 같은 탐지물질로 특정한 파장을 갖는 빛을 주게 되면 전자가 valence band (VB)에서 conduction band (CB)로 들뜨게 되고 전자가 다시 VB로 떨어질 때 빛 에너지로 방출을 하게 된다. 이 때 TNT, RDX PETN과 같은 전자 부족 화합물이 접근할 때 전자가 실올 분자에서 분석물 즉, TNT, RDX, 그리고 PETN의 CB로 이동하게 되면서 소광하는 원리이다. 따라서 먼저 그들의 이론적인 탐지 원리를 확인하기 위해 각각의 실올 고분자와 폭발물들의 MO 계산을 통해 Band gap을 조사하였다.

각각의 최적화된 구조를 이용한 HOMO와 LUMO level을 density functional theory (DFT)로 계산하였으며, basis set은 B3LYP/6-31G*를 사용하였다. 그들의 LUMO, HOMO, 그리고 band gap을 table 5에 나열하였다. PTPS의 band gap은 4.540 eV, PS 1과 2는 각각 3.043 그리고 3.158 eV로 계산되었다. 폭발물인 TNT, RDX, 그리고 PETN의 경우 각각 3.365, 5.698, 그리고 5.388 eV로 계산되었다. 이렇게 계산된 band gap 결과들을 그래프로 나타내었다.(그림 12)

그림에서 볼 수 있듯이 TNT, RDX, PETN과 같은 모든 폭발물들의 LUMO level이 실올의 LUMO level 아래에 위치해 있다. 이것은 모든 폭발물들을 탐지 할 수 있다는 것을 이론적으로 추측할 수 있다. 따라서 이러한 결과를 토대로 용매 상의 폭발물 탐지 실험을 수행하였다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

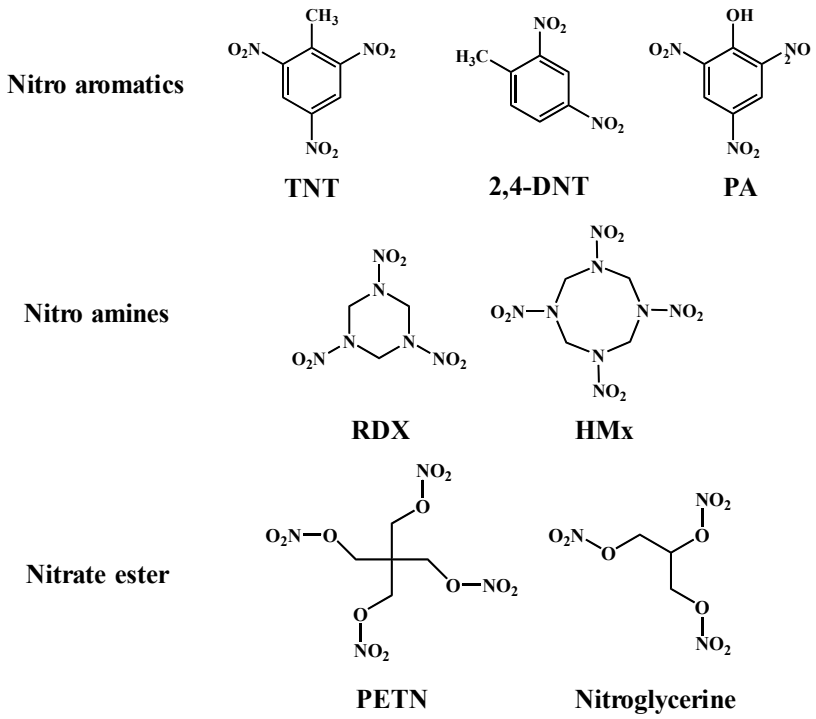


Figure 10. Type of Explosive Materials.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

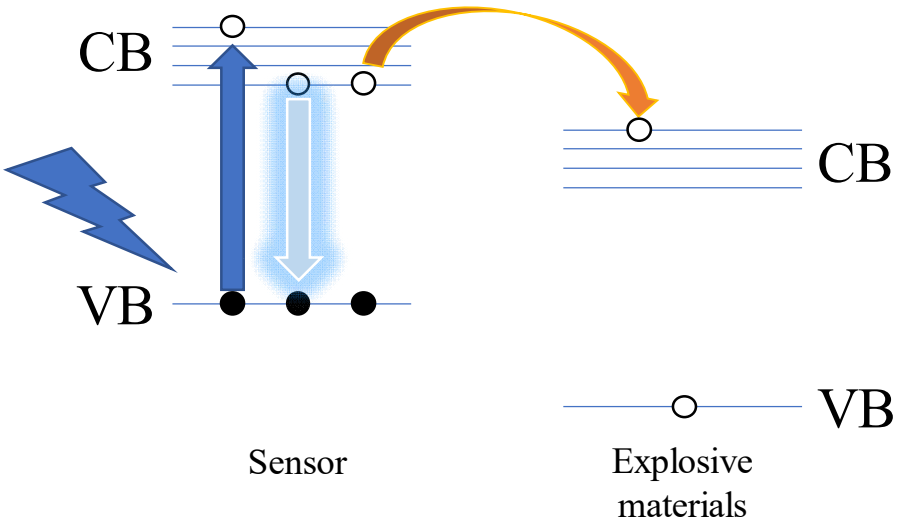


Figure 11. Schematic diagram of electron-transfer mechanism for quenching the photoluminescence.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 5. HOMO and LUMOEnergies calculated for the various explosives and polysiloles at the B3LYP/6-31G* level of theory.

Compound	LUMO (eV)	HOMO (eV)	band gap (eV)
PTPS	-1.516	-6.057	4.540
2,5-PS 1	-1.864	-4.907	3.043
2,5-PS 2	-1.804	-4.963	3.158
RDX	-2.568	-8.236	5.698
PETN	-3.016	-8.404	5.388
TNT	-4.004	-7.368	3.365

All datas are the calculated using B3LYP/6-31G* level of theory

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

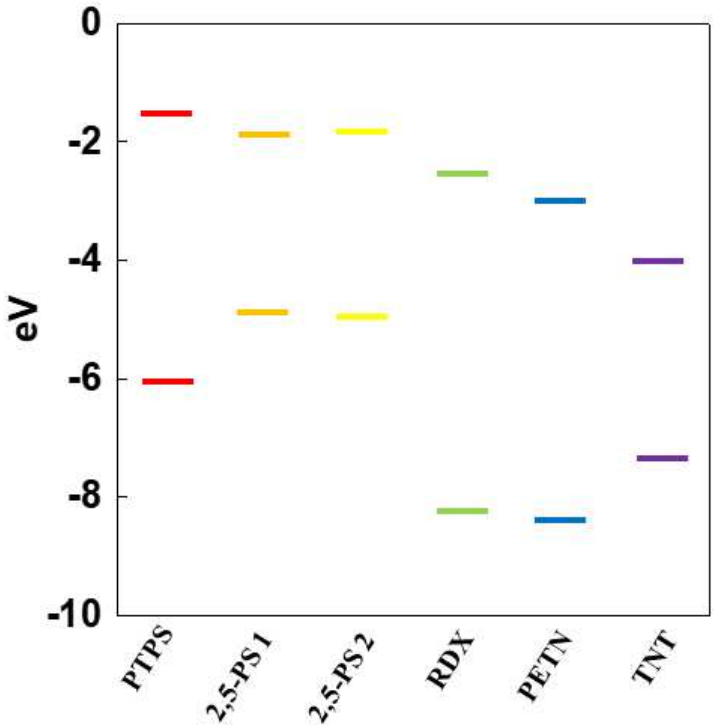


Figure 12. Frontier orbital energy correlation diagram for polysiloles with various explosive analytes.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.6.1. Fluorescence Quenching Studies with Explosive material solvents

먼저 합성 되어진 PS 1과 2를 THF를 이용해 각각 10 ppm의 농도로 제조하고 이들의 UV 및 PL 스펙트럼을 측정 하였다. 폭발물 또한 THF를 이용해 각각 5000 ppm의 농도로 제조하였다. 이후 제조된 실올 고분자 용액을 3 square quartz cell에 3 mL를 담은 후, 각각의 explosive materials solution을 Micro sylenge를 이용하여 30 μL씩 첨가하였다. explosive materials solution이 첨가됨에 따라 발광 스펙트럼을 측정하였으며, 얻어진 결과를 토대로 아래의 식을 이용해 농도에 따른 Stern-Volmer 상수(K_{sv})를 계산하였다. I_0는 초기 발광세기 이며, I는 폭발물이 [A] 농도가 첨가됨에 따른 발광세기이다. K_{sv}는 Stern-Volmer 상수이다.

$$(I_0/I)-1 = K_{SV}[A]$$

그림 13과 14는 PTPS와 PS 2의 TNT에 대한 소광 그래프를 보여준다. 이 두 고분자는 각각 6,200과 1,286의 stern-volmer 상수를 보여주었다. 하지만 이전의 MO 계산에 따른 결과와는 다르게 RDX와 PETN에 대해서는 탐지를 하지 못하였다. 반면에 PS 2의 경우에는 모든 폭발물에서 소광하는 모습을 보였다.(그림 15 and 16) 하지만 TNT, RDX, PETN에 대한 stern-volmer 상수는 각각 141, 66, 그리고 87로 PTPS와 PS 2에 비해 매우 낮은 측정값을 보여주었다. 따라서 용매상에서는 σ 콘쥬게이션인 PTPS가 π 콘쥬게이션으로 연결된 PS 1과 2보다 높은 탐지 능력을 보여주었다. SP 1보다 PS 2의 상대적으로 높은 이유는 매우 높은 양자 효율 때문이며, 얻어진 실올 고분자들의 폭발물 탐지 결과를 Table 6에 요약하였다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

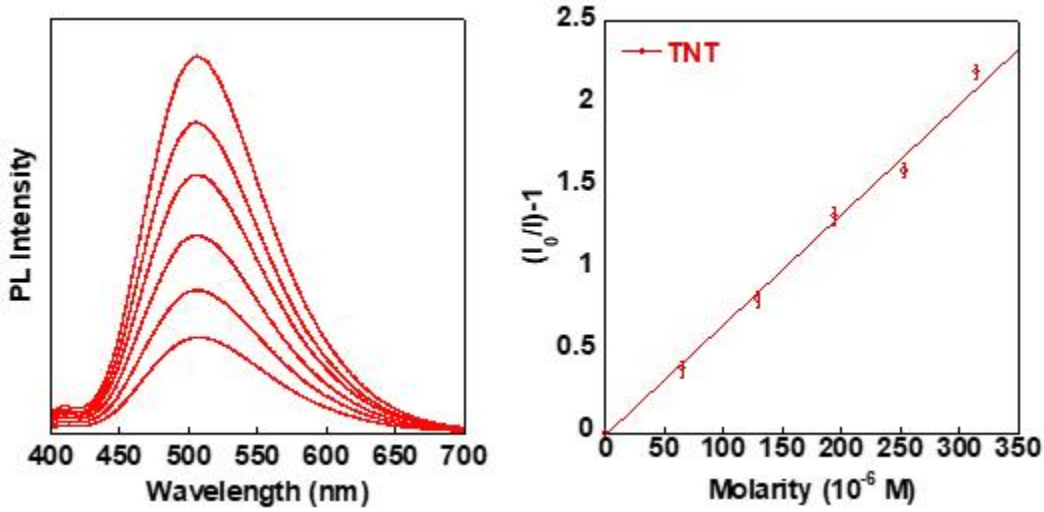


Figure 13. Quenching of photoluminescence spectra and Stern-Volmer plot of PTPS with TNT.

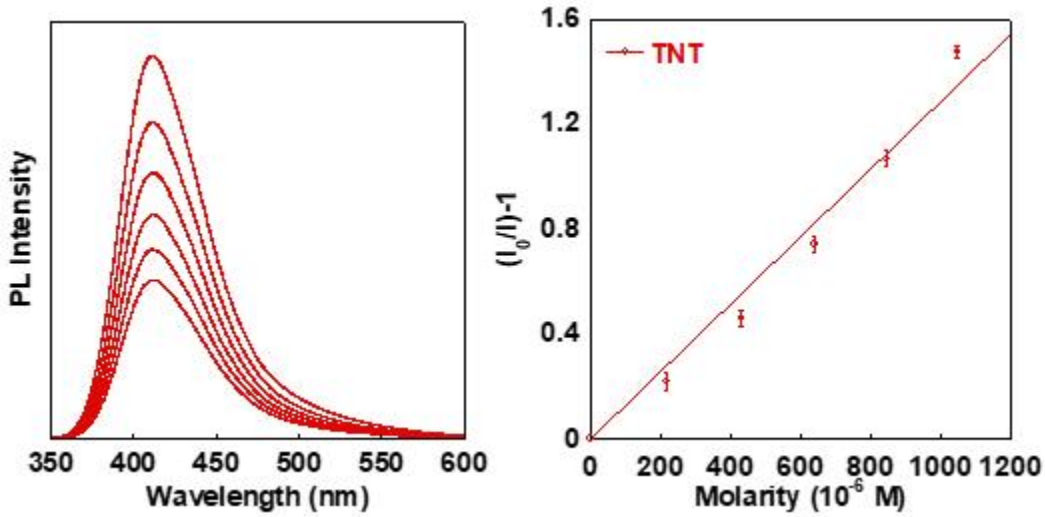


Figure 14. Quenching of photoluminescence spectra and Stern-Volmer plot of 2,5-PS 2 with TNT.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

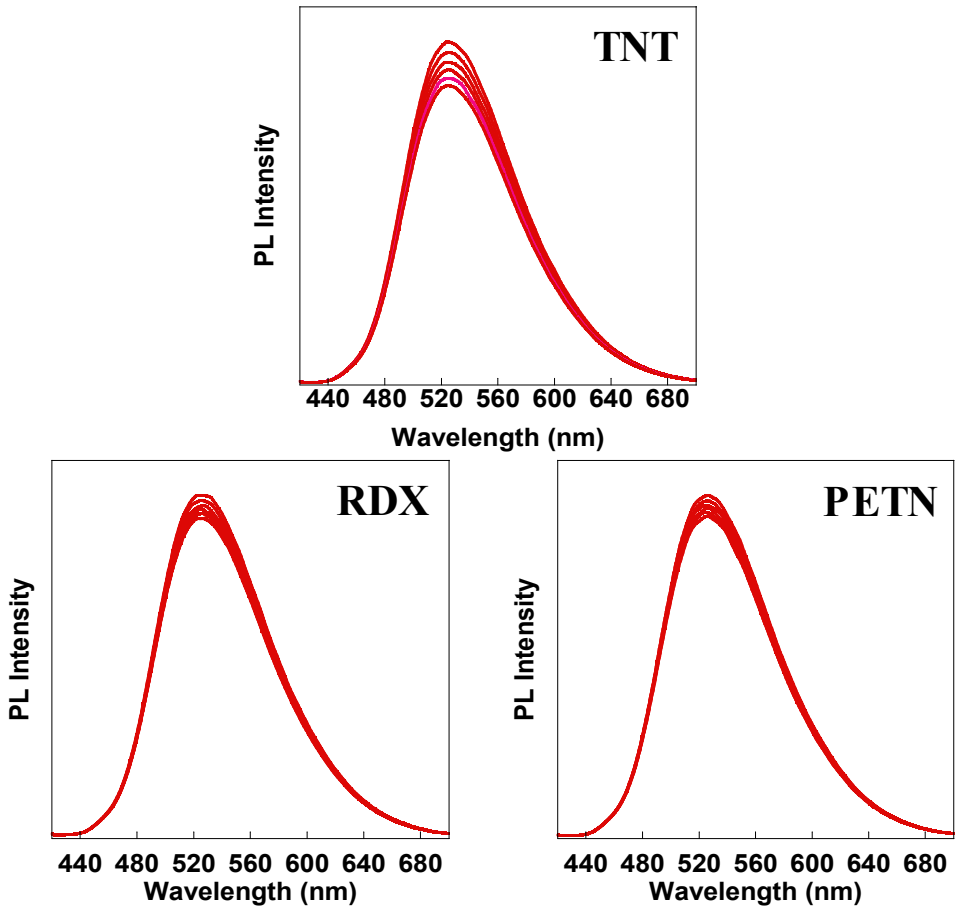


Figure 15. Quenching of photoluminescence spectra of 2,5-PS 1 with TNT, RDX, and PETN.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

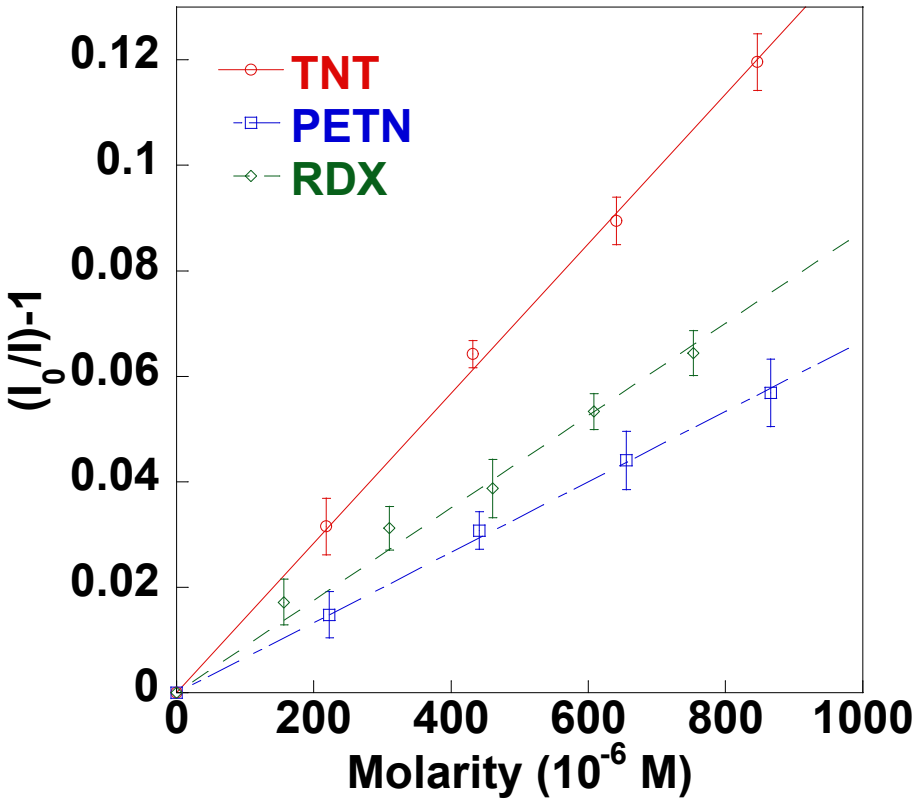


Figure 16. Stern-Volmer plot of 2,5-SP 1 with explosive materials.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 6. Stern-Volmer quenching constant with TNT, RDX, and PETN for PTPS, 2,5-PS 1 and 2.

	PTPS	PS1	PS 2
Explosive materials	**$K_{sv}(M^{-1})$**	**$K_{sv}(M^{-1})$**	**$K_{sv}(M^{-1})$**
TNT	**6,200**	**141**	**1,289**
RDX	**-**	**66**	**-**
PETN	**-**	**87**	**-**

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.6.2. Fluorescence Quenching Studies with Explosive material vapers

또한 합성된 실올 고분자를 필름 형태로 제작한 후, explosive materials의 vapor를 통한 탐지 실험을 수행하였다. vapor 탐지 실험은 연구실에서 자체적으로 개발한 기계를 사용하여 측정하였다.(그림 17) 기본적인 구조로는 400 nm의 LED와 특정파장만을 투과할 수 있도록 양쪽에 필터가 설치되어 있으며, 탐지물질인 2,5-SP 1이 코팅된 유리 기판으로 구성되어 있다. 탐지 방식은 20초간 탐지하고 20초간 대기하는 시간으로 3번씩 총 120초간 수행하였다. 먼저 실험을 위해 1000 ppm 농도의 실올 고분자 용액을 제조한 후, spin coating을 이용해 코팅할 유리렌즈에 약 10 방울 정도 떨어뜨린 후, 약 100 ℃의 오븐에 넣어 약 30분간 curing을 하였다. 이때 사용한 spin 속도는 2500 rpm, 시간은 30 초로 수행하였다. 이렇게 만들어진 렌즈를 이용해 얻어진 그래프를 그림 18에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 TNT, RDX 및 PETN 모두 탐지가 가능하다는 것을 알 수 있었다. TNT, RDX, 그리고 PETN의 PL 감소가 각각 19, 6, 그리고 15로 얻어졌으며, TNT > PETN > RDX 순으로 탐지감도를 보여주었다. 다만, 탐지 후 PL 값이 다시 복구되지 않았다. 이렇게 기존의 실올 고분자인 PTPS와는 다르게 PS 1이 기체 탐지가 가능한 이유는 고분자의 구조적인 이유로 만들어진 cavity로 설명할 수 있다. 1998년 JACS에 발표된 논문에 의하면 기체 탐지를 위해서는 분자 내 cavity가 존재해야 한다고 보고되었다. 그림 19를 보면 중앙에 acetylene 그룹으로 연결된 콘쥬게이션 polymer backbone을 중심으로 pentiptycene 그룹이 마치 프로펠라 모양으로 존재하게 되고 pentiptycene 그룹 사이에 cavity가 존재함으로써 분석 물질이 그사이를 지나가게 되면서 탐지하게 된다.[34]

PS 1의 경우 구조적으로 볼 때 선형 고분자이나 자세히 보면 약간 굽은 선형에 가까운 것을 알 수 있다.(그림 20) 이러한 차이는 고분자들 사이에 공간이 생김으로써 cavity가 생기고 그로 인해 기체 탐지가 가능하다는 것을 알 수 있다. 따라서 합성된 PS 1의 경우 폭발물 기체 탐지가 가능함에 따라 기계로써의 응용이 가능하다는 결과를 얻을 수 있었다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 17. Composition and Photograph of an Explosive Detector.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

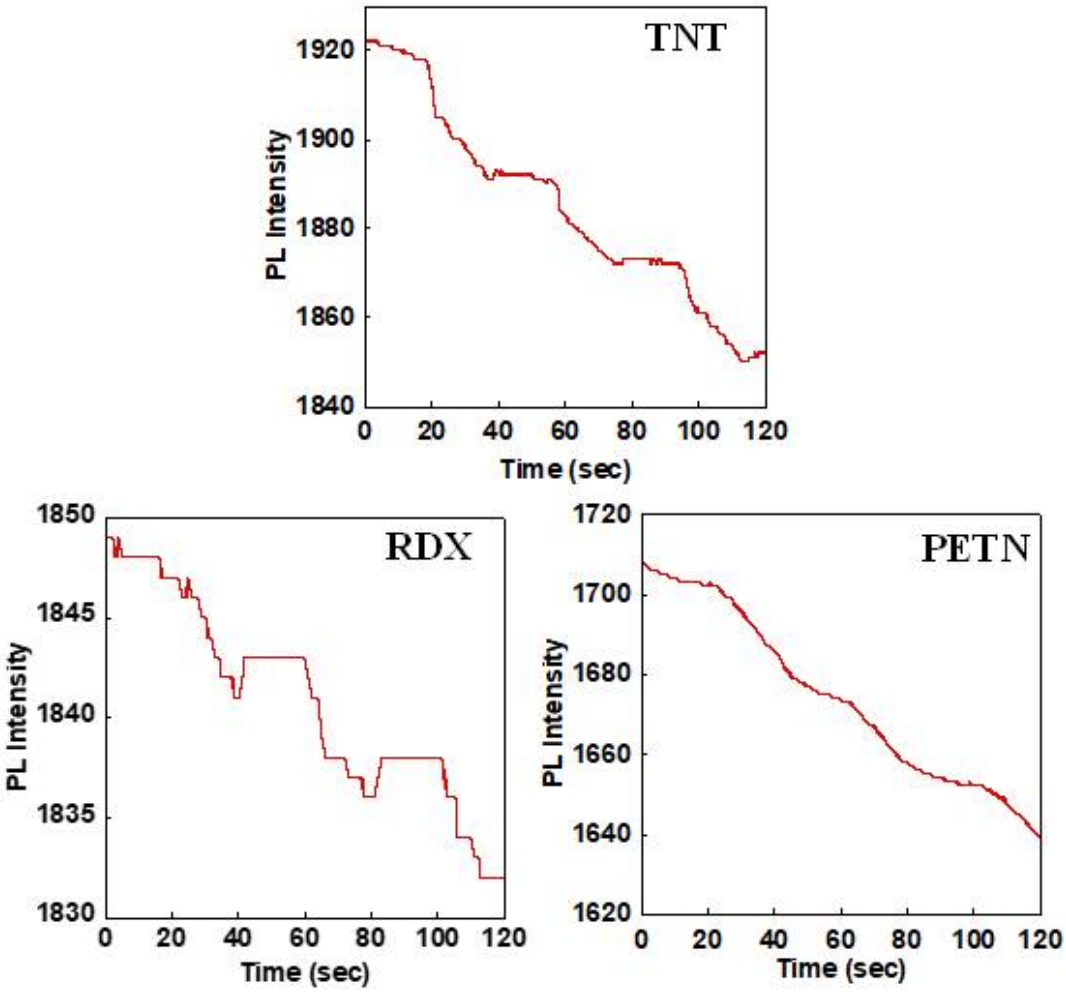


Figure 18. The time-dependent quenching of photoluminescence plots of 2,5-PS 2 with Explosive materials.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

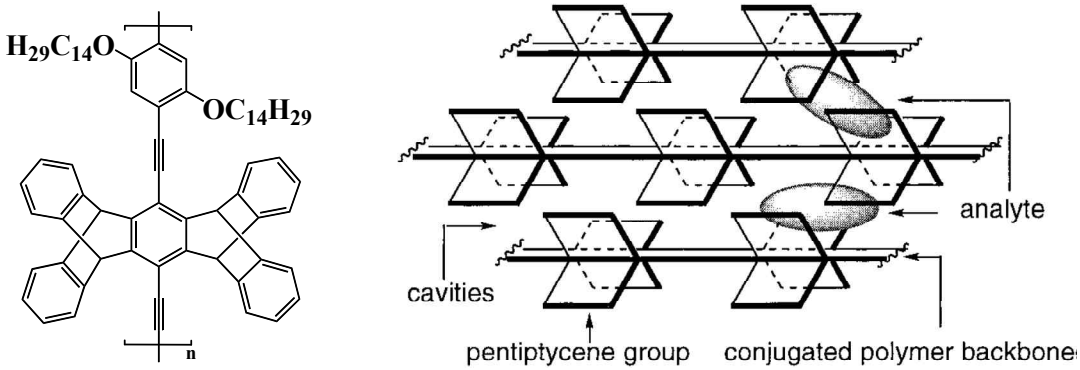


Figure 19. The porosity of pentiptycene-derived polymer.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

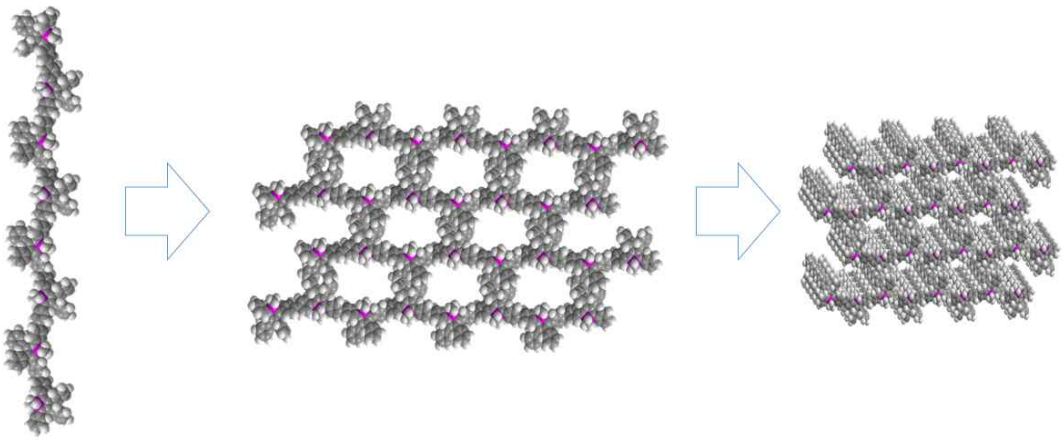


Figure 20. Space-filling model of 2,5-PS 1.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 실험에서는 2,5 위치로 알킬그룹을 가지는 phenylene이 연결된 PS 1과 2를 합성하였다. 얻어진 고분자는 ^{1}H NMR로 확인하였으며, 이들의 광학적 특징을 조사하기 위해 UV-Vis absorption과 fluorescence를 측정하였다. 그 결과 PS 1이 2와 다르게 확장된 π 콘쥬게이션 구조를 가짐을 확인하였다. PS 1은 일반적인 AIE 현상을 보여주는 반면, PS 2가 가지는 구조적 특성 때문에 TICT와 AIE 현상을 모두 보여주었다. 또한 이들의 광학적 특성을 이용해 TNT, RDX, 그리고 PETN와 같은 폭발물에 대해 탐지 실험을 수행하였다. PTPS와 PS 2에서는 오직 TNT만 탐지 가능하였다. PS 1의 경우 모든 화합물에 탐지되었으나 PS 2에 비해 현저히 낮은 탐지 능력을 보여주었다. 마지막으로 PS 1을 이용해 필름상태에서의 기체탐지 실험을 수행하였으며 TNT, RDX와 PETN 모두 탐지가 가능함을 그래프를 통해 확인할 수 있었다. 그것은 PS 1이 선형의 형태를 가지나 결합 구조에 의해 굽은 선형 형태로 이루고 있고 그로 인해 cavity가 형성됨에 따라 탐지가 가능하다고 할 수 있다. 따라서 PS 1의 경우 화학센서 응용에 있어 중요한 탐지 물질로 이용될 수 있을 것이라 생각된다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, “Silole derivatives as efficient electron transporting materials”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, pp. 11974-11975, 1996.

[2] X. Feng, L. Liu, S. Wang, and D. Zhu, “Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors”, Chem. Soc. Rev., Vol. 39, pp. 2411-2419, 2010.

[3] (a) F. Wang, J. Luo, K. Yang, J. Chen, F. Huang, and Y. Cao, “Conjugated fluorene and silole copolymers: synthesis, characterization, electronic transition, light emission, photovoltaic cell, and field effect hole mobility”, Macromolecules. Vol. 38, pp. 2253-2260, 2005. (b) B. Mi, Y. Dong, Z. Li, J. W. Y. Lam, M. Haeussler, H. H. Y. Sung, H. S. Kwok,Y. Dong, I. D. Williams, Y. Liu, Y. Luo, Z. Shuai, D. Zhu, and B. Z. Tang, “Making silole photovoltaically active by attaching carbazolyl donor groups to the silolyl acceptor core”, Chem. Commun., pp. 3583-3585, 2005.

[4] Y. Shang, Y. Wen, S. Li, S. Du, X. He, L. Cai, Y. Li, L. Yang, H. Gao, and Y. Song, “A Triphenylamine-containing donor-acceptor molecule for stable, reversible, ultrahigh density data storage”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, pp. 11974-11675, 2007.

[5] (a) K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, and A. B. Holmes, “Poly(2,7-dibenzosilole): a blue light emitting polymer”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 7662-7663, 2005. (b) W. Kim, L. C. Palilis, M. Uchida, and Z. H. Kafafi, “Efficient silole-based organic light-emitting diodes using high conductivity polymer anodes”, Chem. Mater., Vol. 16, pp. 4681-4686, 2004.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[6] R. West, “In Comprehensive organometallic chemistry II”, ed. A. G. Davies, Pergamon: Oxford, Vol. 2, pp 77-110, 1995.

[7] S. Yamaguchi and K. Tamao, “Silole-containing σ- and π-conjugated compounds”, J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 3693-3702, 1998.

[8] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida,, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, “Toward new materials for organic electroluminescent devices: synthesis, structures, and properties of a series of 2,5-diaryl-3,4-diphenylsiloles”, Chem. Eur. J., Vol. 6, pp. 1683-1692, 2000.

[9] Y. Yamaguchi, “Design of novel σ*-π* conjugated polysilanes”, Synthetic Met., Vol. 82, pp. 149-153, 1996..

[10] S. Yamaguchi and K. Tamao, “Theoretical study of the electronic structure of 2,2’-bisilole in comparison with 1,1’-bi-1,3-cyclopentadiene: σ*-π* conjugation and a low-lying LUMO as the origin of the unusual optical properties of 3,3’,4,4’-tetraphenyl-2,2’-bisilole”, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 69, pp. 2327-2334, 1996.

[11] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole”, Chem. Commun., Vol. 2001, 1740.

[12] J. Chen, B. Xu, K. Yang, Y. Cao, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, and B. Z. Tang, “Photoluminescence spectral reliance on aggregation order of 1,1-bis(2‘-thienyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole”, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, pp. 17086-17093, 2005.

[13] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, “Silole-incorporated polysilanes”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, pp. 4552-4553, 1998.

[14] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, “An electroluminescent

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

polysilole and some dichlorooligosiloles", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, pp. 2935-2936, 1999.

[15] Y. Xu, T. Fujino,H. Naito, T. Dohmaru,K. Oka, H. Sohn, and R. West, "Electroluminescent properties of a novel σ*-π* conjugated polymer, poly[1,1-(2,3,4,5-tetraphenylsilole)]", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 6915-6918, 1999.

[16] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of TNT and picric acid on surfaces and in seawater by using photoluminescent polysiloles", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 40, pp. 2104-2105, 2001.

[17] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroaromatic explosives based on photoluminescent polymers containing metalloles", J. Am. Chem. Soc., Vol. 125, pp. 3821-3830, 2003.

[18] J. Shinar, S. Ijadi-Maghsoodi, Q.-X. Ni, Y. Pang, T. Barton, "Optical properties of polydiethynylsilanes: A quasi (AB)x polymer", J. Synth. Met., Vol. 42, pp. 1583-1586, 1989.

[19] T. J. Barton, S. Ijadi-Maghsoodi, and Y. Pang, "Thermal and catalytic polymerization of diethynyldiphenylsilane", Macromolecules, Vol. 24, pp. 1257-1260, 1991.

[20] S. Yamaguchi, R. Z. Jin, Y. Itami, T. Goto, and K. Tamao, "The first synthesis of well-defined poly(2,5-silole)", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, pp. 10420-10421, 1999.

[21] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiozaki, Y. Nakagawa, and Y. Ito, "Thiophene-silole cooligomers and copolymers", J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, pp. 5867-5869, 1992.

[22] Y. Wang, L. Hou, K. Yang, J. Chen, F. Wang, and Y. Cao, "Conjugated silole

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

and carbazole copolymers: synthesis, characterization, single layer light-emitting diode, and field effect carrier mobility", Macromol. Chem. Phys., Vol. 206, pp. 2190-2198, 2005.

[23] W. Chen, S. Ijadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), Vol. 38, pp. 189, 1997.

[24] S. Yamaguchi, K. Iimura, and K. Tamao, ""Silole-acetylene π-electronic systems with low bandgaps: synthesis, structure, and UV-vis absorption spectra of 2,5-diethynylsiloles derivatives and their polymers", Chem. Lett., Vol. 27, pp. 89-90, 1998.

[25] K. Tamao, S. Yamaguchi, Y. Ito, Y. Matsuzaki, T. Yamabe, M. Fukushima, and S. Mori, "Silole-containing π-conjugated systems. 3.1 A series of silole-thiophene cooligomers and copolymers: synthesis, properties, and electronic structures" Macromolecules 1995, 28, 8668.

[26] V. Cimrova, W. Schmidt, R. Rulkens, M. Schulze, W. Meyer, and D. Neher, "Efficient blue light emitting devices based on rigid-rod polyelectrolytes", Adv. Mater., Vol. 8, pp. 585-588, 1996.

[27] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[28] https://terms.naver.com/entry.nhn?docId=854059&cid=42346&categoryId=42346

[29] Y. Shi, C. Li, S. Liu, Z. Liu, J. Zhu, J. Yang, and X. Hu, "Facile synthesis of fluorescent carbon dots for determination of curcumin based on fluorescence resonance energy transfer", RSC Adv., Vol. 5, pp. 64790-64796, 2015.

[30] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, Chem. Commun., 1740. 2001,

[31] Y. Hong, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications", Chem. Commun., pp. 4332-4353, 2009.

[32] S. Sasaki, G. P. C. Drummen, and G. I. Konishi, "Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry", J. Mater. Chem. C, Vol. 4, pp. 2731-2743, 2016.

[33] R. Hu, E. Lager, A. Aguilar-Aguilar, J. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Zhong, K. S. Wong, E. Pena-Cabrera, and B. Z. Tang, "Twisted Intramolecular Charge Transfer and Aggregation-Induced Emission of BODIPY Derivatives", J. Phys. Chem. C, Vol. 113, pp.15845-15853, 2009.

[34] (a) J.-S. Yang and T. M. Swager, "Porous shape persistent fluorescent polymer films: an approach to TNT sensory materials", J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, pp. 5321-5322, 1998. (b) J.-S. Yang and T. M. Swager, "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: electronic and structural effects", J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, pp. 11864-11873, 1998.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Spectrum

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectroscopy

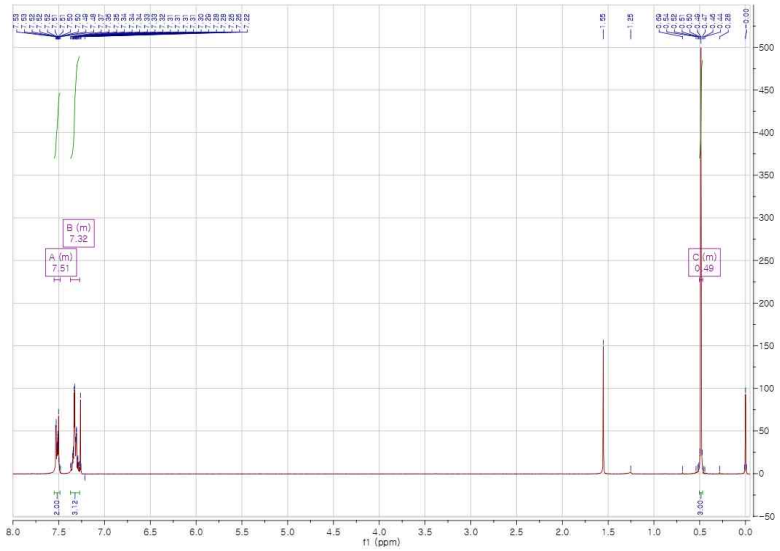


Figure 21. ^{1}H-NMR spectra of bis(phenylethynyl)dimethylsilane.

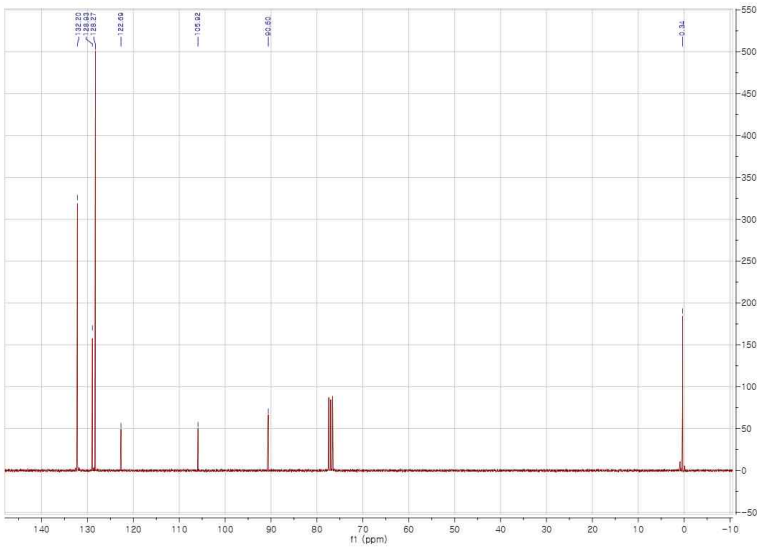


Figure 22. ^{13}C-NMR spectra of bis(phenylethynyl)dimethylsilane.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

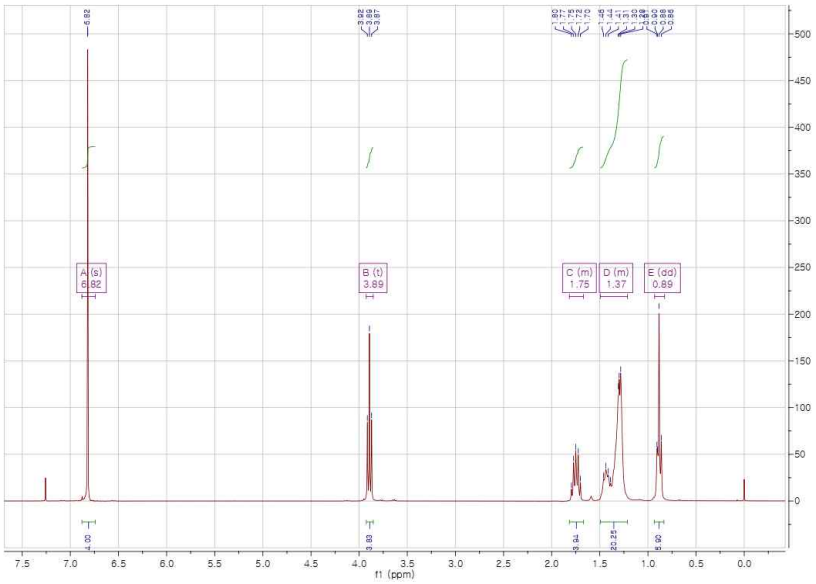


Figure 23. ^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis(octyloxy)benzene.

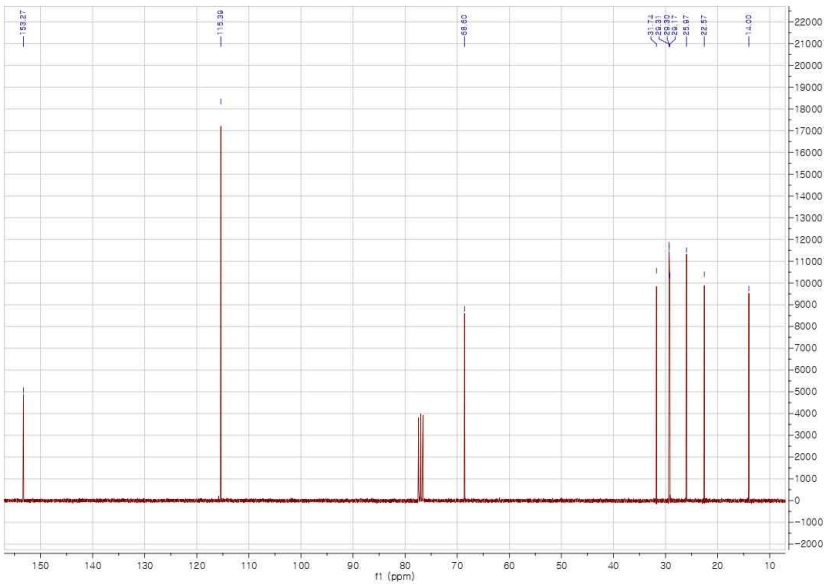


Figure 24. ^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis(octyloxy)benzene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

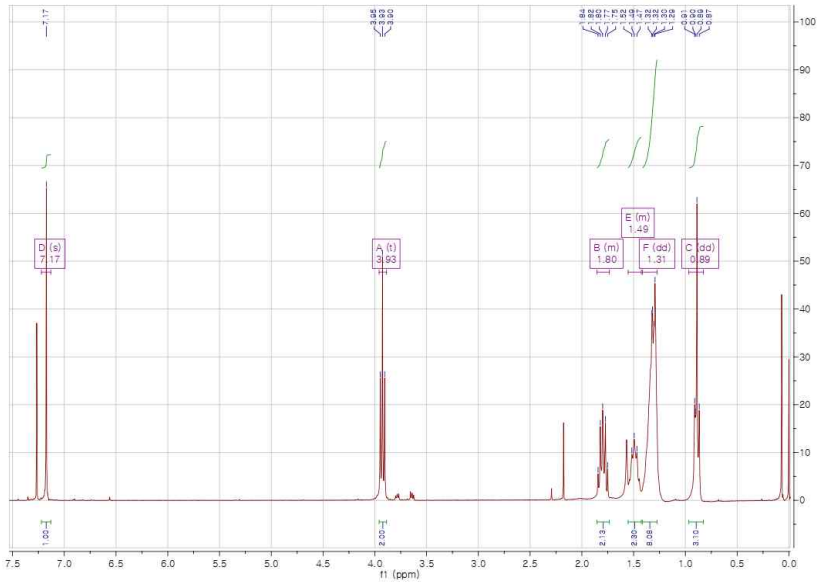


Figure 25. ^{1}H NMR spectra of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene.

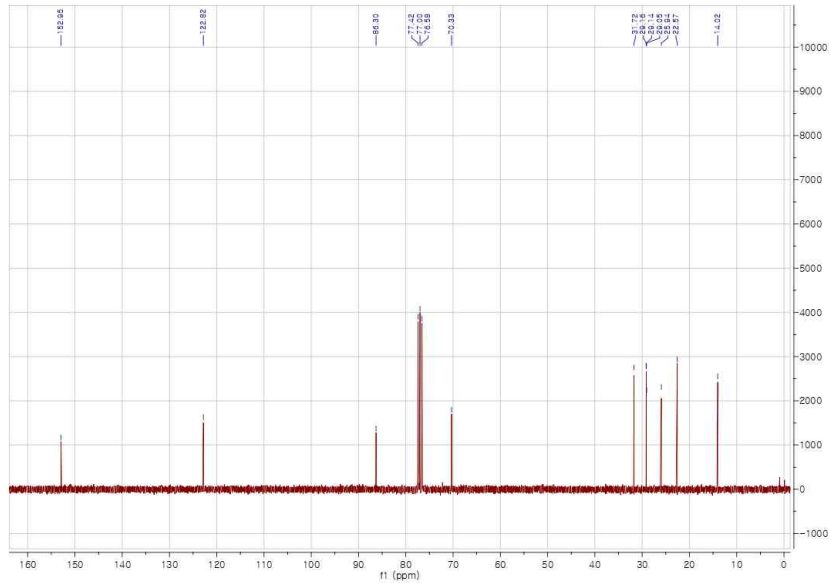


Figure 26. ^{13}C NMR spectra of 1,4-diioodo-2,5-bis(octyloxy)benzene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

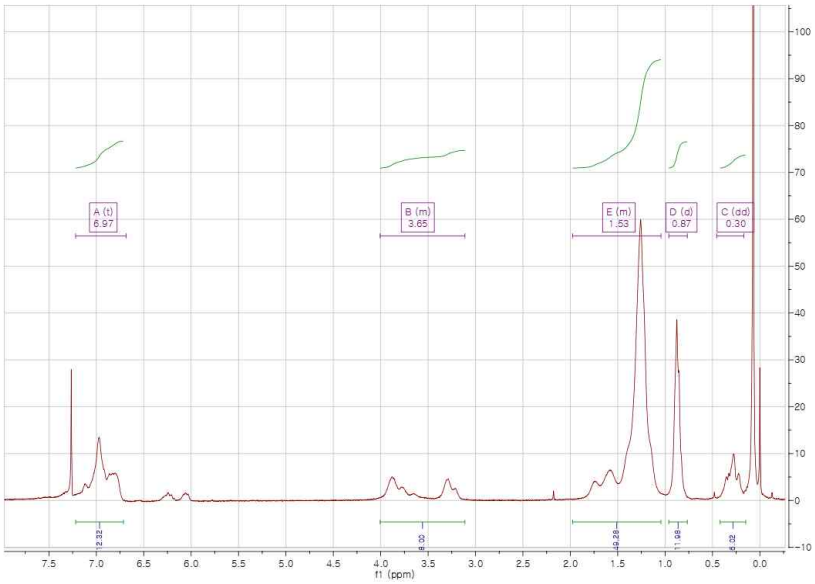


Figure 27. ^{1}H NMR spectra of 2,5-Tethered polysilole 1.

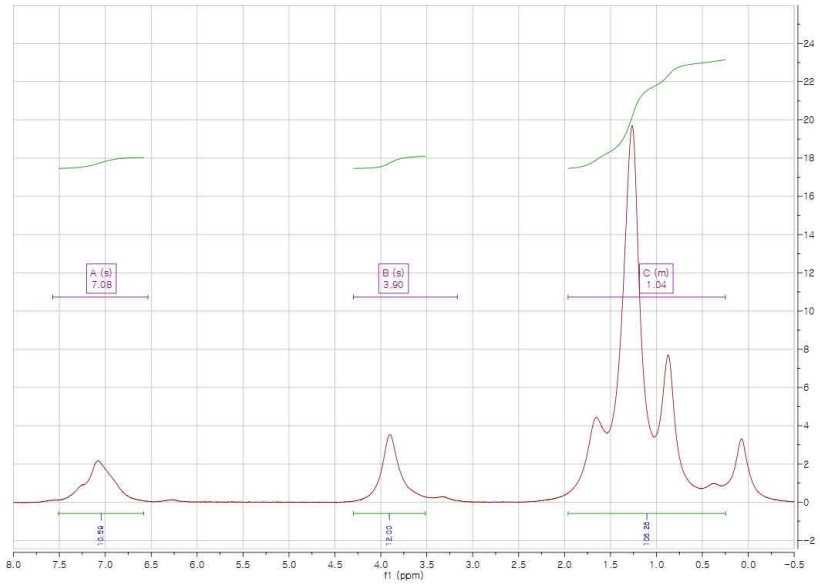


Figure 28. ^{1}H NMR spectra of 2,5-Tethered polysilole 2.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

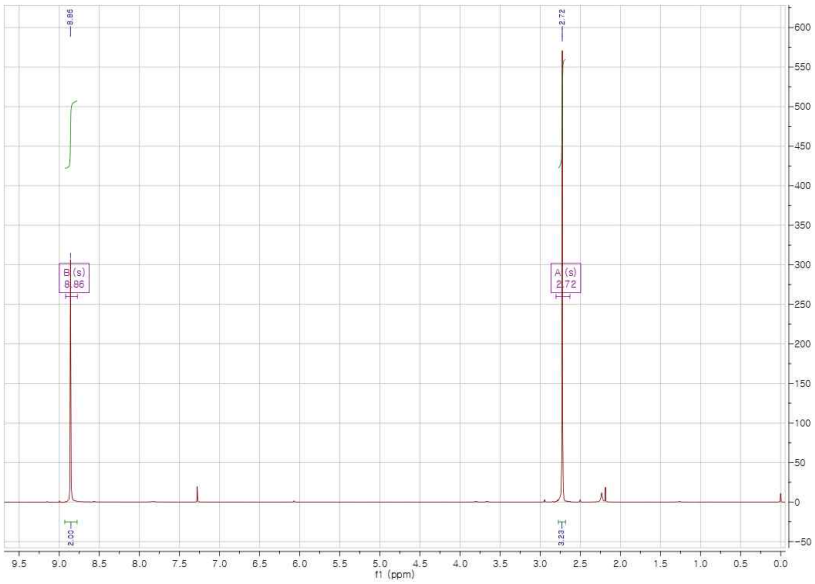


Figure 29. ^{1}H NMR spectra of TNT.

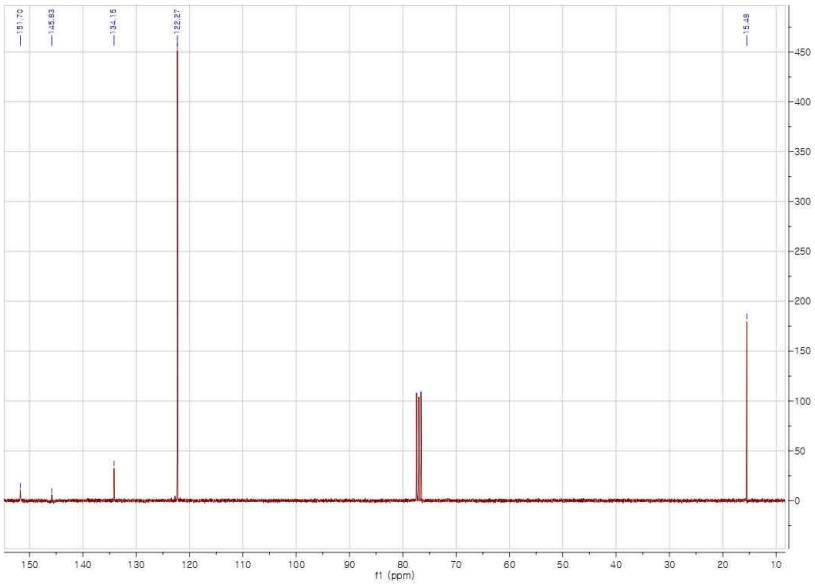


Figure 30. ^{13}C NMR spectra of TNT.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

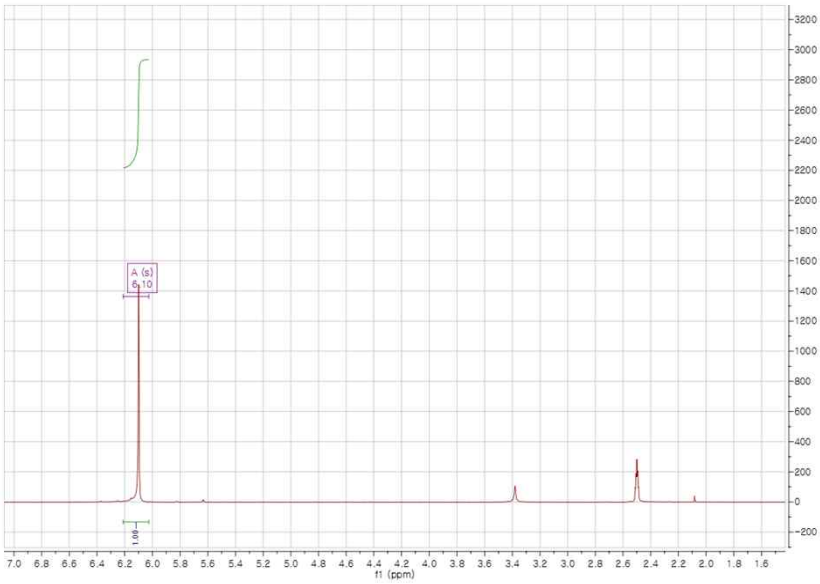


Figure 31. ^{1}H NMR spectra of RDX.

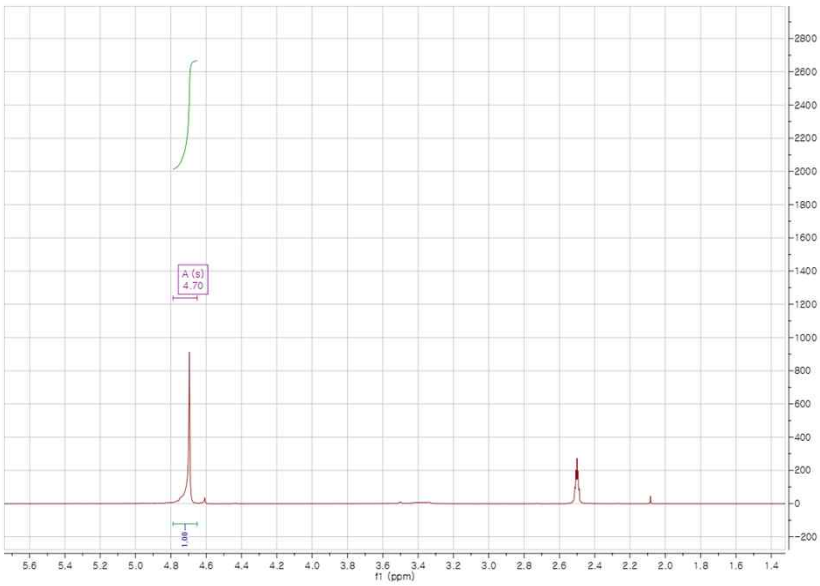


Figure 32. ^{1}H NMR spectra of PETN.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Chapter 2. Synthesis and Characterization of Organosilane Electrolyte Containing Silphenylene

Kim Jong Jun
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Organosilicon compound containing silphenylene unit as an eletrolyte for the application of lithium-ion batteries was synthesized by hydrosilylation method between 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene and 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene. As-prepared new organosilicon compounds containing spacer such as propyl group with ethylene glycol are synthesized to improve thermal stability and to promote conductivity. The products are characterized by spectroscopic analysis.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

2차 충전형 배터리로써 리튬이온 배터리(LIB)는 휴대전화, 휴대용 컴퓨터 등 다양한 소비자 전자기기에 사용되어져 왔다. LIB는 전기 자동차와 에너지 저장 시스템 (ESS)의 재생 에너지로써 잠재적 응용성을 나타낸다. 일반적으로 상용화된 베터리에서 용매는 낮은 점성, 높은 유전 상수 및 리튬 염 용해 등 전도성을 높이는 최적의 성능을 얻기 위해 혼합되어졌다. 리튬 이온 배터리에서 일반적인 전해질은 ethyl methyl carbonate (EMC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethylene carbonate (EC) 그리고 propylene carbonate (PC)와 hexafluorophosphate ($LiPF_6$)의 혼합된 것으로 낮은 인화점으로 가연성이 크다.

배터리 성능을 향상시키려면 첨가제가 다음과 같은 역할을 해야한다. 첫째, 흑연 등의 양극재 표면에서 solid electrolyte interface/interphase (SEI) 형성을 촉진해야한다. 둘째, SEI 형성과 지속적인 순환을 위해 가스 발생과 비가역적 용량을 줄인다. 셋째, 유기 전해질 용매에 대한 리튬 염의 열 안정성을 향상시킨다. 넷째, 분해 및 과충전으로부터 음극물질을 보호한다. 그리고 다섯째, 이온 전도성, 점성, polyolefine 분리막의 습윤성 등의 물리적 특성을 개선한다.[1] 또한, 전해질 첨가제는 더 나은 배터리 안정성 향상을 위해 유기 전해질의 가연성 저하, 과충전 방지 및 과충전 용량 증가, 그리고 극한 조건에서의 배터리 작동을 멈추게 하는 등의 역할을 할 수 있어야 한다.[1] 앞에서 이야기 했던 것처럼 전기차량 및 ESS에 요구되는 성능을 극복하기 위해서는 안전 및 에너지 밀도를 먼저 해결되어야 한다.[2] 최근에는 리튬이온 배터리와 관련된 폭발로 인해 기존의 전해질 안정성에 대한 우려가 증가하고 있다. 특히 LIB 응용에서 액체 전해질의 가연성이 높음으로써 이것과 큰 관련이 있는 안전 우려는 하이브리드 전기차와 전기차의 주요 장애물이였다. 따라서 많은 연구자들이 액체 전해질의 가연성을 낮추기 위한 내화성(fire-retardant, FR) 첨가재의 개발에 많은 연구가 수행되어져 왔다. FR 첨가제의 개념은 고체 고분자와 나무를 보호하기 위해 오래 전부터 알려져 왔고 연구되어 왔다.[3,4] 지금까지 액체 전해질에서 사용되는 대부분의 FR 첨가제는 유기인 화합물[5-9]과 할로겐화 유도체[10-12]에

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

기초하고 있다. 실록산 화합물은 FR 첨가제로써 잘 알려져 있기 때문에 LIB에서 실록한 화합물에 대한 연구는 특별하다. LIB에서 실록산 화합물들은 현재 일반적인 전해질보다 몇 가지 이점을 가지고 있다. 실록산은 비휘발성, 비독성, 불연성, 및 생체적합성의 특성을 가진다. 추가적으로 낮은 유리 전이 온도와 높은 자유 부피는 낮은 온도에서 전도도를 촉진시킨다.[13] 전해질에서 리튬 이온 운반 특성은 전해질에 의한 리튬 양이온과의 상호작용에 의존하는데 실록산 구조의 실리콘 산화물은 리튬 이온과 결합하는 상호작용을 제공한다. West 외 연구원들은 리튬 이온 배터리에서 전해질 용매로써 사용될 때, 높은 이온전도성과 뛰어난 전기화학적 안정성 및 양호한 사이클 성능을 보이는 trimethylsilyloligo(ethylene glycol)ethers와 같은 유기 실리콘의 합성을 보고하였다.[13-15]

이 연구에서 우리는 silphenylene을 가지는 유기실리콘 화합물인 새로운 형태의 실록산을 보고하였다. silphenylene 유닛은 높은 열적안정성을 보여준다고 잘 알려져 있기 때문에 엘라스토머[16], 필름 고분자[17], LED 봉지재[18]와 같은 고분자 응용분야에서 자주 사용된다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Generals

tetrahydrofuran, methylene chloride, Mg powder, KOH, diethylene glycol monomethyl ether, allyl bromide, platinum(0)-1,3-divnyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane complex solution, NaOH, $MgSO_4$, 1,4-dibromobenzene, and chlorodimethylsilane와 같은 모든 반응물들은 Aldrich에서 구입한 후, 추가적인 정제없이 사용되었다. NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz spectrometer (^{1}H NMR, 300.1 MHz and ^{13}C NMR, 75 MHz)를 이용하여 얻었다. Chloroform-d는 CaH_2로 하루동안 교반시키고, 감압 증류하고 P_2O_5로 넣은 후, 2시간 교반시켜 최종적으로 감압 증류하였다. 화학적 이동은 parts per million (ppm) 으로 보고하였으며, tetramethylsilane의 값을 0.00 ppm으로 기준하여 보고된다.

2.2. Synthesisof 1,4-Bis(dimethylsilylhydro)benzene

200 mL 플라스크에 Mg powder (6.2 g, 0.255 mol)와 THF 80 mL를 넣고 상온에서 1 시간 동안 교반시켰다. Chlorodimethylsilane (24.1 g, 0.255 mol)을 천천히 첨가시키고 첨가 후, 10 분 동안 교반을 유지한다. ice-bath를 이용해 0℃로 냉각 후, THF 100 mL에 녹인 1,4-dibromobenzene (20 g, 0.085 mol)을 천천히 첨가시기고 2일 동안 교반을 유지한다. 반응 중료 후, 감압하에 용매를 제거하고 생성된 고체를 n-hexane 또는 pentane을 넣어 교반키고 여과하여 제거한다. 여과액을 감압하에 용매를 제거하고 결과물은 노란색 액체로 얻어졌다. 최종적으로 감압증류하여 깨끗한 액체형태로 수율은 63%였다. B.p. 70oC at 10-2 torr. 1H NMR (300 MHz, CDCl3): = 7.54 (d, 4H, J = 1.2 Hz), 4.42 (dtd, 2H, J = 7.4, 3.7, 1.3 Hz), 0.34 (dd, 12H, J = 3.7, 1.1 Hz); 13C NMR (75 MHz, CDCl3): = 138.60, 133.47, -4.00.

2.3. Synthesis of 3-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene

3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene은 이전에 보고된 문헌을 통해 준비되어 졌다.[19] dropping funnel과 환류냉각기가 설치된 2구 250 mL 플라스크에 diethylene gly

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

col monomethyl ether (10 g, 0.083 mol)를 THF 30 mL와 함께 넣고 교반시킨다. 이후, KOH(9.2 g, 0.166 mol)를 첨가 후, 상온에서 교반시킨다. 30분 후, 반응물에 allyl bromide(13 g, 0.107 mol) THF 10 mL와 함께 천천히 첨가시킨다. 반응물을 하루동안 환류교반시킨다. 반응 종료 후, 상온으로 냉각시키고 여과시킨다. 여과액을 1 M NaOH 수용액으로 3번 세척하고, $MgSO_4$로 수분을 제거시킨 다음 여과하여 감압하에 용매를 제거한다. 얻어진 반응물을 감압 증류하여 정제하고 얻어진 최종 결과물은 80 % 수율로 깨끗한 액체형태로 얻어졌다. B.p. 60°Cat10^{-2}torr.^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):δ = 6.93-5.69(m, 1H), 5.24-5.01(m, 2H), 3.93 (dt, 2H, J = 5.8, 1.3 Hz), 3.61-3.38(m, 8H), 3.28(s, 3H); ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 134.57, 116.81, 71.91, 71.64, 70.34, 70.25, 69.12, 58.68.

2.4. Synthesis of 1,4-Bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene

250 mL 둥근 플라스크에 앞서 준비된 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene (5 g, 0.026 mol), 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene (9.85 g, 0.057 mol), 그리고 촉매인 platinum(0)-1,3-divnyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane complex solution (15 mg, 0.1 wt % of all reactant weight)를 넣고 아르곤으로 치환한 다음 70℃로 12시간동안 환류교반 시켰다. 반응종료 후, 용매는 감압증류로 제거하고 진공하에 증류하여 정제하였다. 최종적으로 밝은 노랑색을 가지는 액체형태로 수율은 80%로 얻어졌다. B.p. 240~250oC at 10-2 torr. 1H NMR (300 MHz, CDCl3): = 7.48 (s, 4H),3.68-3.60(m, 8H), 3.60-3.51(m, 8H), 3.46-3.35(m, 5H), 1.61(ddd, 2H, J = 14.5, 12.3, 7.2 Hz), 0.77-0.67 (m, 2H), 0.26 (s, 12H); 13C NMR (75 MHz, CDCl3): = 137.94, 131.0, 72.31, 70.0, 68.71, 68.59, 68.06, 57.09, 21.98, 9.53, -5.25.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

LIB에서 전해질로서 실록산 화합물이 비휘발성 그리고 불연성을 가짐에도 불구하고 습기에 위한 가수분해와 같은 약점을 가진다. 앞서 우리는 그림 1처럼 perfluorosilane 의 합성을 보고했었다.[20] perfluorosilane 전해질을 이용한 충/방전 사이클 성능의 결과는 초기에는 좋은 용량을 보였으나 100 사이클을 넘어가면 낮은 용량을 보여주었다. 이러한 결과는 perfluorosilane의 ethylene glycol 부분에서 낮은 리튬 양이온의 복합화 때문에 전해질의 낮은 리튬 이온 전달 성능으로부터 올 수 있다.

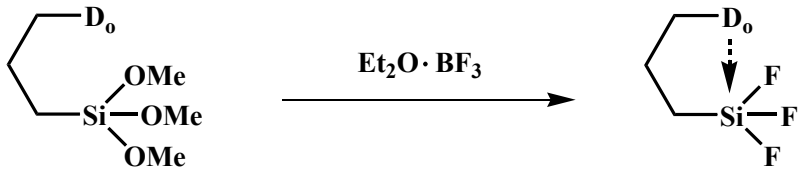


Figure 1. Synthesis of perfluorosilane.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

west 외 연구진들은 thimethylsilyl oligo(ethyleneglycol)ethers와 같은 유기질리콘의 합성을 보고하였다.[15] 그림 2와 같이 실록산-PEO 전해액에 대해 10^{-4}S/cm에 가까운 전도성을 가진다고 보고되었지만 사이클 성능은 신뢰할 수 없었다. 산업적으로 사용되는 $LIPF_6$와 함께 실록산-PEO 전해질 기반 전해질의 분해는 PF_6음이온의 분해로 생긴 PF_5에 의해 야기된다. $LiPF_6$의 분해는 실록산-PEO 분자에 불소를 결합시키고 실록산-PEO 전해질 가수분해 반응 분해를 야기하는 PF_5를 생성한다.

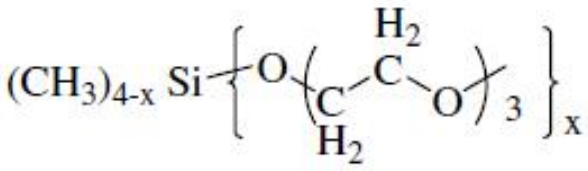


Figure 2. Chemical structure of siloxane-PEO.

$LiPF_6$의 분해로 인한 siloxane-PEO 분자의 쉬운 가수분해 반응은 실리콘과 탄소 사이의 강한 back bond으로 산소와 탄소 사이의 결합을 약하게 만들 수 있다. 이러한 개념은 그림 3과 같다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

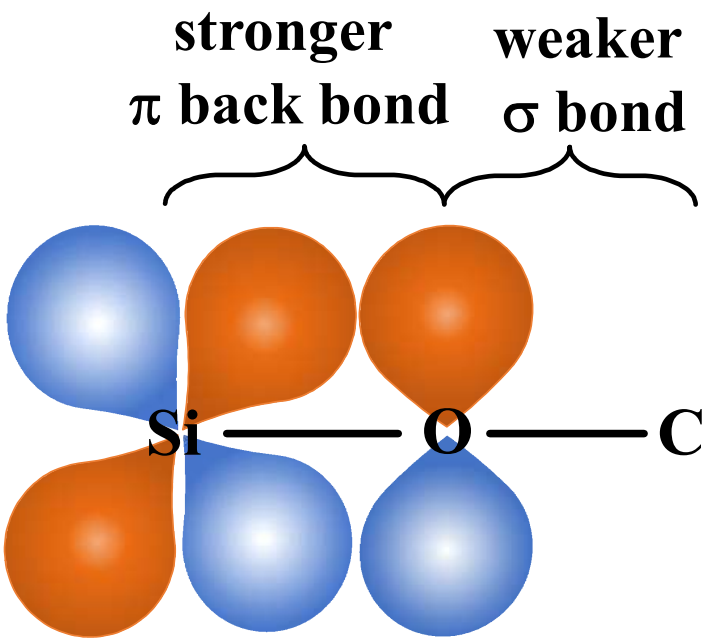


Figure 3. Diagram for π-back bond between silicon and oxygen in siloxane-PEO.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

그림 4는 HF/6-31G*로 계산된 methylsilyl ether의 HOMO와 LUMO 에너지 레벨의 오비탈 다이어그램을 보여주었다. LUMO 에너지 레벨에서 산소와 탄소 사이의 낮은 전자 밀도는 결합을 약하게 하고 쉽게 가수분해를 야기한다.

따라서 우리는 유기실리콘 전해질의 가수분해를 방지하기 위해 실리콘과 산소 사이에 공간을 도입하였고 리튬 이온 수송 특성 뿐 만 아니라 리튬 양이온의 복합화를 향상시키기 위해 silaphenylene 유닛에 두 개의 ethylene glycol을 도입 하였다. 그림 5는 한 개[13-15] 또는 두 개의 ethylene glycol를 가지는 유기 실리콘 화합물의 화학적 구조들을 보여준다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

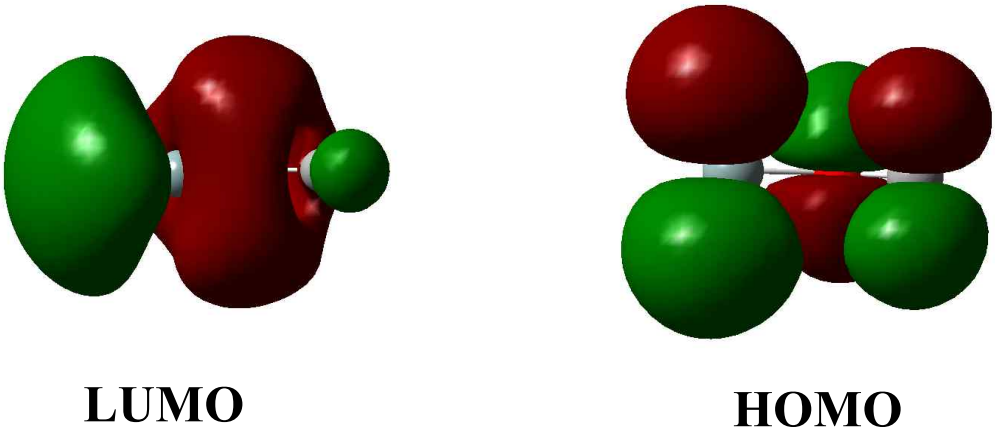


Figure 4. HOMO and LUMO molecular orbital diagrams of methylsilyl ether.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

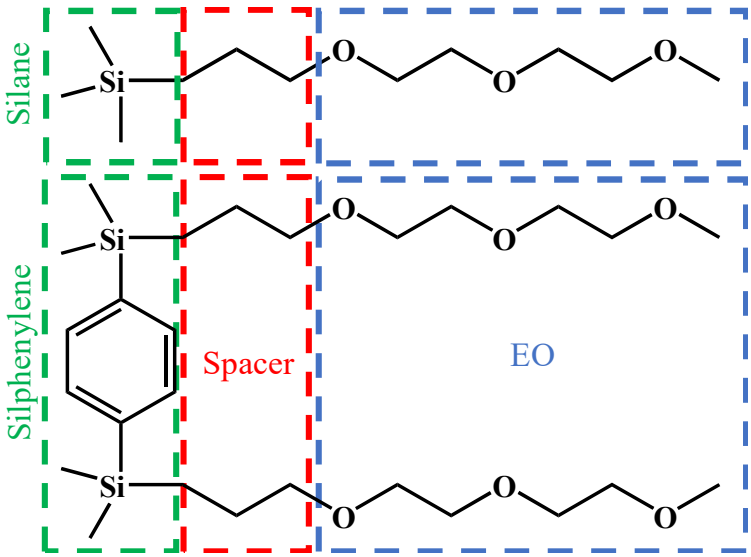


Figure 5. Chemical structures of oganosilicon compounds having one ethylene glycol moiety and two ethylene glycol moieties.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

그림 6은 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene의 전반적인 합성 절차를 보여준다. 이 반응에서 그림 6에서 보여주는 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethox-y]-1-propene은 다른 곳에서 자세히 보고되었던 방법에 따라 KOH가 존재하에 diethylene glycol monomethyl ether와 allyl bromide 사이의 etherfication 반응에 의해 합성되어졌다.[19] 그림 6 (B)에서 보여주는 것처럼 silphenylene을 가지는 실란은 1,4-dibromobenzene과 chlorodimethylsilane 사이의 grignard 반응으로 합성되어졌다. 그리고 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene은 앞에서 준비된 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene과 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene을 Pt Karstedt's 촉매 하에 hydrosilation 반응으로 합성하였다. 최종적으로 합성된 유기실란 화합물은 감압 하에 증류하여 깨끗한 액채형태로 얻어졌다. 모든 화합물들은 NMR을 이용해 구조를 확인하였다.

그림 7은 각각 trimethylsilyl oligo(ethylene glycol) ethers와 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene의 3D 구조를 보여준다. 전해질의 리튬이온 운반 특성은 전해질에 의한 리튬 양이온 복합화에 의존하기 때문에 실록산에 리튬 이온이 결합할 수 있도록 적당한 크기의 공간을 제공한다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

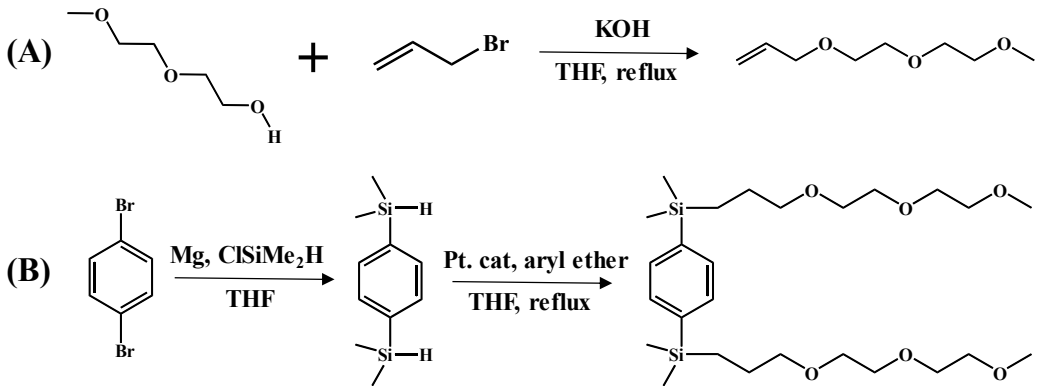


Figure 6. Synthetic scheme for the silaphenylene-containing organosilane compound.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

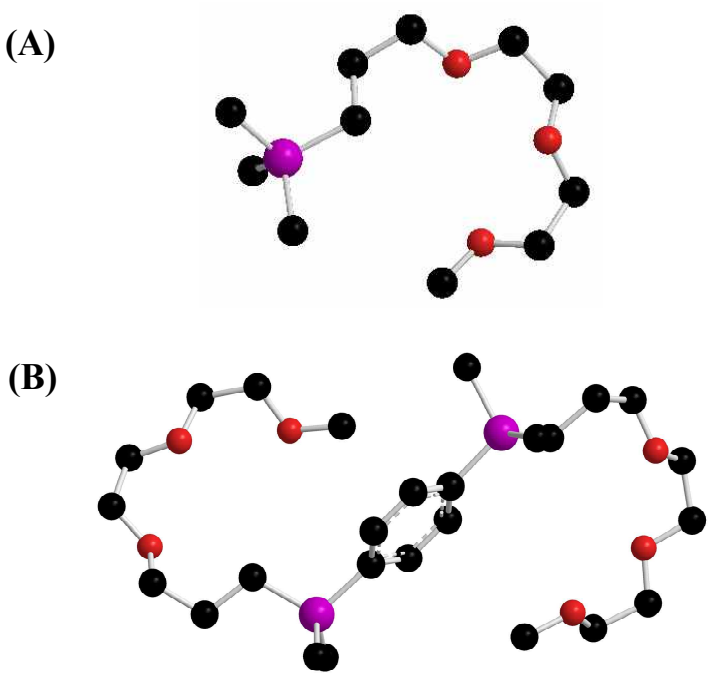


Figure 7. 3D stereographic structure of (a) trimethylsilyl oligo(ethylene glycol) ethers and (b) 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilylbenzene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

silphenylene 유닛을 가지는 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilyl-benzene의 새로운 합성 방법을 개발하였다. silphenylene이 있는 유기실리콘 화합물은 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene과 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene 사이의 hydrosilation을 통해 60~70 %의 수율로 성공적으로 합성되어졌다. 유기실리콘 화합물은 ^{1}H와 ^{13}C NMR로 확인하였다. 리튬이온 배터리에서 전해질에 propyl 그룹과 같은 스페이서가 있는 ethylene glycol과 silphenylene 유닛을 도입함으로써 좋은 전도성과 열적 안정성을 향상시킬 수 있다고 믿는다.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] S. S. Zhang, "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 162, pp. 1379-1394, 2006

[2] B. Scrosati, " History of lithium batteries", J. Solid State Electrochem.,Vol. 15, pp. 1623-1630, 2011.

[3] M. Lewin, in: M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel (Eds.), "Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence", Tyne and Wear: Athenaeum Press, p. 3, 1998.

[4] S. L. Levan and J. E. Winandy, "Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review", Word Fiber Science, Vol. 22, pp. 113-131, 1990.

[5] X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, "Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I. fundamental properties", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, pp. A1058-A1065, 2001.

[6] X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, "Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: II. the use of an amorphous carbon anode", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, pp. A1066-A1071, 2001.

[7] Y. E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, "Flame-retardant additives for lithium-ion batteries", J. Power Sources, Vol. 119-121, pp. 383-387, 2003.

[8] Q. Wang, J. Sun, X. Yao, and C. Chen, "4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate as flame-retardant additive for lithium-ion battery electrolyte", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 8, pp. A467-A470, 2005.

[9] X. L. Yao, S. Xie, C. H. Chen, Q. S. Wang, J. H. Sun, Y. L. Li, and S. X. Lu, "Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries", J. Power Sources, Vol. 144, pp. 170-175, 2005.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[10] M. S. Ding, K. Xu, and T. R. Jow, "Effects of tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate as a flame-retarding cosolvent on physicochemical properties of electrolytes of LiPF6 in EC-PC-EMC of 3:3:4 weight ratios", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, pp. A1489-A1498, 2002.

[11] K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, "Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: II. performance in cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 150 pp. A170-A175, 2003.

[12] K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, "Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. physical and electrochemical properties", J. Electrochem. Soc., Vol. 150, pp. A161-A169, 2003.

[13] M. S. Ding and T. R. Jow, "Physicochemical properties of non-aqueous solvents and electrolytes for lithium battery applications", ECS Trans., Vol. 16, pp. 183-214, 2009.

[14] N. A. A. Rossi and R. West, "Silicon-containing liquid polymer electrolytes for application in lithium ion batteries", Polym. Int., Vol. 58, pp. 267-272, 2009.

[15] K. Amine, Q. Wang, D. R. Vissers, Z. Zhang, N. A. Rossi, and R. West, "Novel silane compounds as electrolyte solvents for Li-ion batteries", Electrochem. Commun., Vol. 8, pp. 429-433, 2006.

[16] U. Lauter, S. W. Kantor, K. Schmidt-Rohr, and W. J. MacKnight, "Vinyl-substituted silphenylene siloxane copolymers: novel high-temperature elastomers", Macromolecular, Vol. 32, pp. 3426-3431, 1999.

[17] X. Zuo, J. Chen, X. Zhao, S. Yang, and L. Fan, "Synthesis and characterization of siloxane resins derived from silphenylene-siloxane copolymers bearing benzocyclobutene pendant groups", J. Poly. Sci. A Polym. Chem., Vol. 46, pp.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

7868-7881, 2008

[18] X. Yang X. Zhao, Y. Zhang, W. Huang, and Y. Yu, "Synthesis and properties of silphenylene-containing epoxy resins with high UV-stability, Journal of Macromolecualr Science Part A: Pure and Applied Chemistry, Vol. 48, pp. 692-700, 2011

[19] M. Sajjad, B. Feichtenschlager, S. Pabisch, J. Svehla, T. Koch, S. Seidler, H. Peterlik, and G. Kickelbick, Study of the effect of the concentration, size and surface chemistry of zirconia and silica nanoparticle fillers within an epoxy resin on the bulk properties of the resulting nanocomposites", Polym. Int., Vol. 61, pp. 274-285, 2012.

[20] K. Koh and H. Sohn, "New synthetic method of perfluoro-silanes for the stable electrolyte of lithium ion battery application", J. Chosun Natural Sci., Vol. 10, pp. 171-174, 2017

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Spectrum

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectroscopy

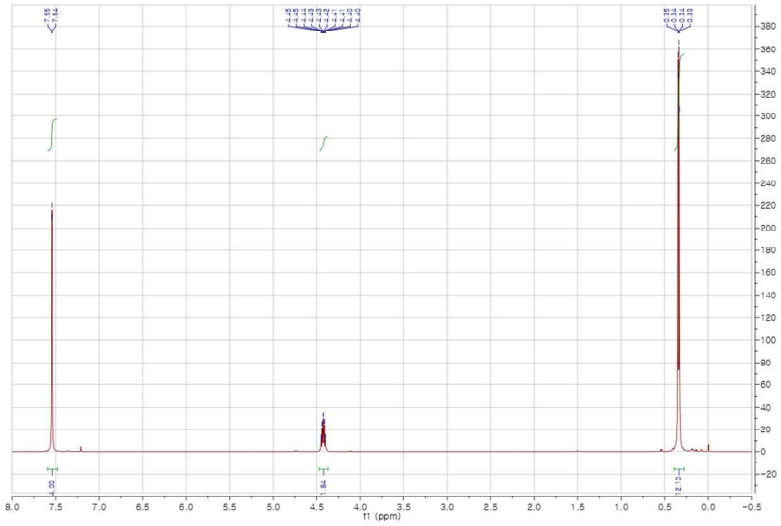


Figure 8. ^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene.

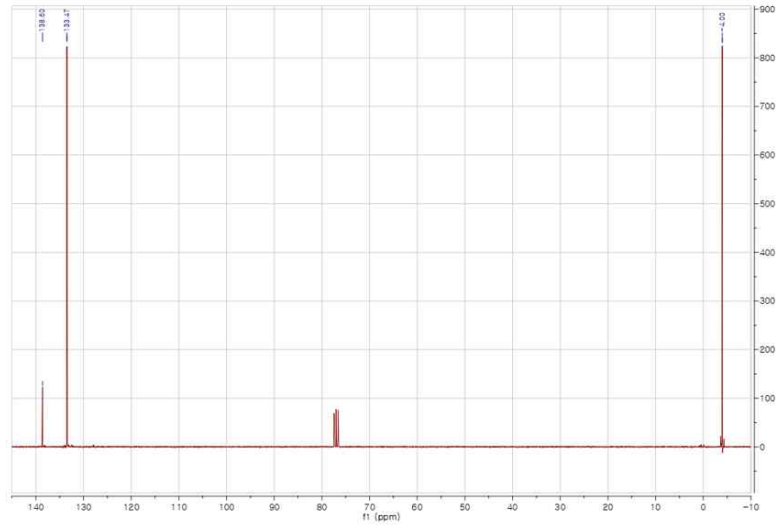


Figure 9. ^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis(dimethylsilylhydro)benzene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

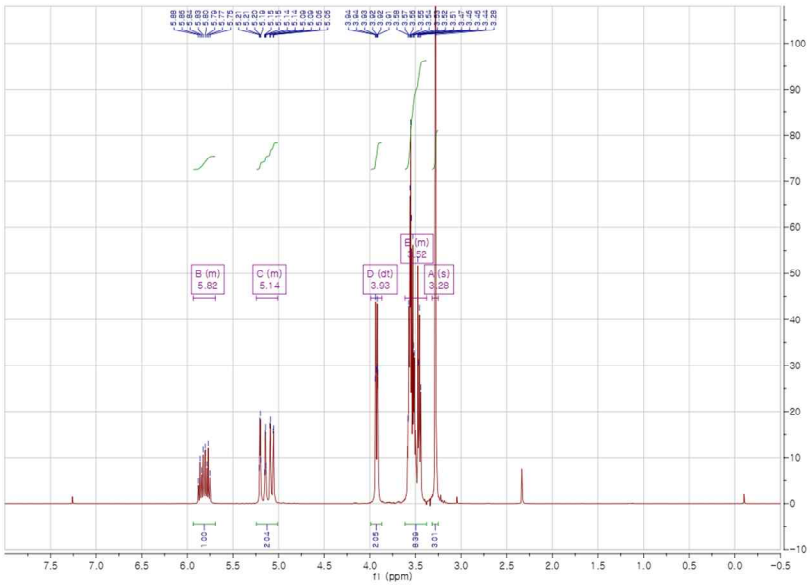


Figure 10. ^{1}H-NMR spectra of 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene.

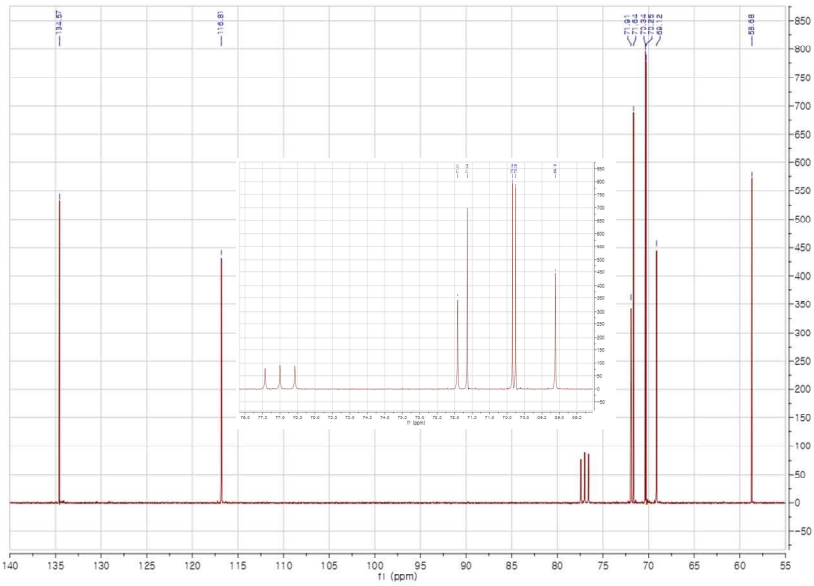


Figure 11. ^{13}C-NMR spectra of 3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propene.

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

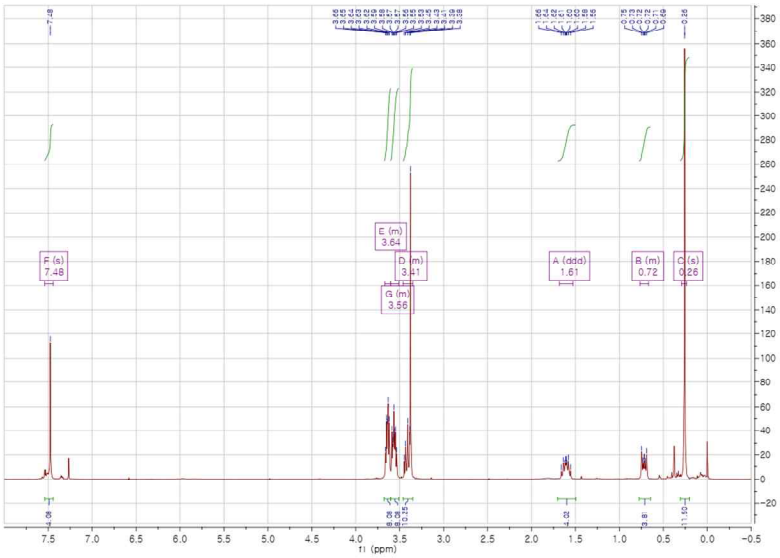


Figure 12. ^{1}H-NMR spectra of 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilyl benzene.

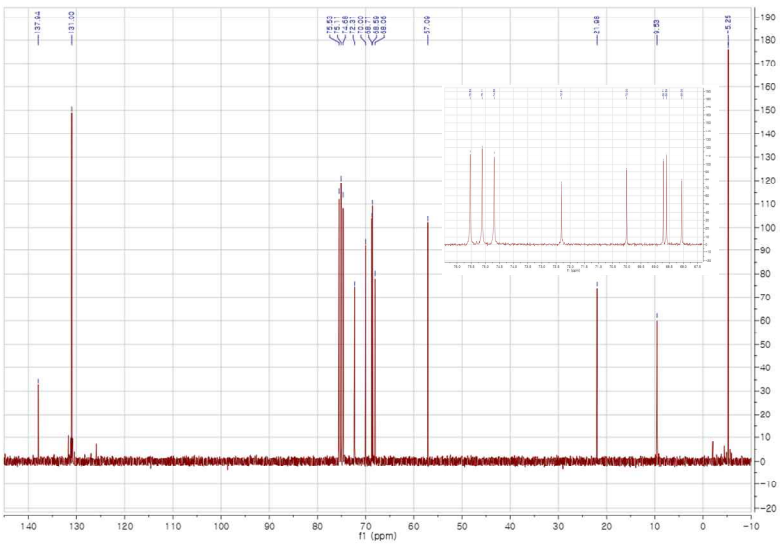


Figure 13. ^{13}C-NMR spectra of 1,4-bis{3-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-1-propyl}dimethylsilyl benzene.