[UCI]I804:24011-200000233876

2007년 2월

석사학위 논문

Polysilole Nanoaggegate 와 *Polysilole-SiO_2 colloids*를 이용한 폭발물질 탐지에 관한 연구.

조선대학교 대학원

화 학 과

정 대 혁

Polysilole Nanoaggegate 와 *Polysilole-SiO_2 colloids*를 이용한 폭발물질 탐지에 관한 연구.

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

정 대 혁

정대혁의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)

위원　조선대학교 교수 손 홍 래(인)

위원　조선대학교 교수 조 성 동(인)

2006년　11월 일

조선대학교 대학원

LIST

Abstract.....1

Ⅰ. *Introduction*.....4

Ⅱ. *Experimental Section*.....7

1. Experimental Condition.
2. All analysis material preparation.
   2-1. Nitro Benzene Solution 10ppm 제조
   2-2. DNT Solution 10ppm 제조
   2-3. TNT Solution 10ppm 제조
   2-4. Picric Acid Solution 10ppm 제조
3. Synthesis of Polytetraphenylsilole(PTPS)
4. Polysilole-Nanoaggregates and Water Fraction.
5. Mixtrure Solution of Polysilole-SiO_2 Colloids.

Ⅲ. *Results and Discussion*.....13

1. Quenching Mechanism of photoluminescence Materials.
2. Comparison with PTPS and PTPS-Nanoaggregates.
   2-1. The Result of PTPS and PTPS-Nanoaggregates as Photoluminescence Water-Fraction.
   2-2. Stability of PTPS-Nanoaggregates for sensing Nitroaromatic.

2-3. Quenching Efficiency of Polysilole-Nanoaggregates.
(1) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of Polysilole-Nanoaggregates for NB.
(2) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of Polysilole-Nanoaggregates for DNT.
(3) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of Polysilole-Nanoaggregates for TNT.
(4) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of Polysilole-Nanoaggregates for PA.
(5) Total Stern-Volmer plot for Explosives.
3. Comparison with PTPS-Nanoaggregates and PTPS-SiO_2 Colloids.
3-1. Compare with PTPS-Nanoaggregates and PTPS-SiO_2 Colloids.
3-2. Compare of stable between PTPS-Nanoaggregates and PTPS-SiO_2 Colloids.
3-3. Quenching Spectra of PTPS-SiO_2 Colloids for Sensing Nitroaromatics.
(1) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 Colloids for NB.
(2) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 Colloids for DNT.
(3) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 Colloids for TNT.
(4) Quenching PL Spectra and Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 Colloids for PA.
(5) Total Stern-Volmer plot for Explosives.

Ⅳ. *Conclusions*.....28

Ⅶ. *References*.....29

LIST OF FIGURE

Figure 1 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA For NB
Figure 2 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA For DNT
Figure 3 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA For TNT
Figure 4 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA For PA
Figure 5 : Total Stern-Volmer Constant of PTPS-NA For Explosives
Figure 6 : Comparison with PTPS-Nanoaggregate and PTPS-SiO_2 Colloids
Figure 7 : Compatr of Stability between PTPS-Nanoaggregate and PTPS-SiO_2 Colloids
Figure 8 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 For NB
Figure 9 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 For DNT
Figure10 : Quenching Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-SiO_2 For TNT
Figure11 : Total Stern-Volmer plot for Explosives
Figure 12 : Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1})

LIST OF SCHEMES

Scheme 1: Luminescence Spectroscope Spectrometer
Scheme 2: Synthesis of 1,2,3,4,5 Tetraphenyl-1-silacylopentadiene
Scheme 3: Synthesis of dichorotetraphenylsilole
Scheme 4: Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS).
Scheme 5: Synthesis of polysilole Nanoaggregates.
Scheme 6: SEM Image of Polysilole Nanoaggregates.
Scheme 7: Synthesis of PTPS-SiO_2 Colloids
Scheme 8: Detection Mechanism for Explosives.
Scheme 9: Photoluminescence Efficiency of Polysilole Water Fration.
Scheme 10: Stability of Polysilole-Nannoaggregate.

Abstract

Detection of Nitroaromatic compounds using Polysilole Nanoaggregate and Polysilole-SiO_2 colloids.

Jung, Dae-hyuk
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

In recent years, photoluminescence polysilole has been a topic of interest because of ther unusual electrical and optical properties. It is also reported that silole-containing polymers are selective chemosensors for nitroarematec oxidants,including TNT.[1-2]

Detection has been achieved though fluorescence quenching of the silole by the electron-deficient analyte. The luminescence of silole is due to a σ*-π* LUMO stabilized though conjugation of the σ* orbital of the silicon chain

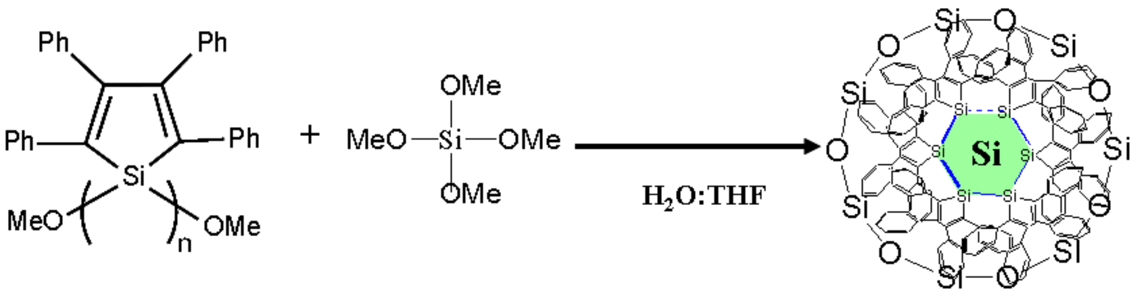
with the π* orbital of the butadiene moiety[3]. The selectivity of the sensor is due to the helical structure of polymer, which permits the intercalation of planar nitroaromatics[3-4]. Recently,it has been reported that colloidal suspensions of methylphenysilole may be prepared by the rapid addition of water to an ethanolic silole solution and characterized[5]. As most nanopartcles characterized in the literature are either purely inoganic[6-7], such as semiconductor quantum dots6, or purely organic (e.g.,carotenes[8] and dendrimers[9]),the silole organometallic nanoparticles are of particular interest for their unipue photophysical and structural properties, as well as their sensor application.[6] Fluorescent inoganic quantum dots have been shown to be wildely useful in sensing applications.[10,11]

This paper describes the potential utility of luminescent polysilole nanoaggregate in sensing applications. The aggregation of highly emissive organics and polymers into a solid state causes an emission-quenching effect, since the aggregation of molecules forms less emissive species such as eximers.[12-13] Reduction of emission efficiency in solid state has been a major problem in device applications of light-emitting organic molecules. Many attempst to prevent aggregate formation have been done through chemical, physical, and engineering approaches. In contrast, few results on aggregateio-induced emission(AIE) properties have been recently reported. For silole solution in pure THF, the photoluminesecene(PL)intensity is very weak and the emission peak near 520nm was observed.[7] As increasing water fraction, the emission intensity of polysilole aggregates increases dramatically. An attractive feature of these molecular based materials is a great sensitivity for the nitroaromatics.[9]

As Polysilole aggregates are synthesized with TMOS(tetramethoxy orthosilicate),

Polysilole/SiO_2 aggregates composed polysilole intercalated into a porous silicate network have been synthesized. This polysilole/SiO_2 aggregates

exhibit similar photoluminescence intensity compared to polysilole aggregates, but display greater sensitivity than polysilole aggregates for the nitroaromatics.



PTPS/SiO_2 Nanoaggregates

Ⅰ. *Introduction*

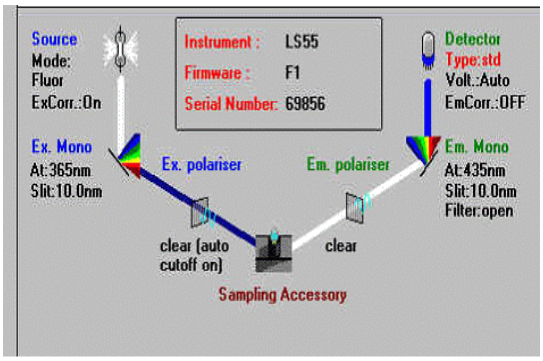
세계는 지금 대 테러와의 전쟁속에 노출되어 많은 인명손실과 함께 불안에 하고 있는게 사실이다. 이에 많은 과학자들이 이러한 폭발물질을 사전에 감지하기위한 chemical sensor 에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 것 또한 사실이다. 기존의 폭발물 탐지기는 현대의 플라스틱 지뢰나 폭발물을 탐지하는데 한계가 있으며, 훈련된 개들 또한 대체 수단이 될 수는 없다. 지금까지 연구되어 온 방법들은 gas chromatography coupled with a mass spectrometer, surface-enhanced Raman, nuclear quadrupole resonance, energy-dispersive X-ray diffraction, neutron activation analysis 등이 있었고 전자를 탐지 검출하는 방법을 이용하였다. 대부분의 폭발물을 탐지하는 방법은 상호 간섭 때문에 공기 중에 샘플을 적용한다. 그런데 Yang and Swager는 높은 σ-conjugated된 다공성 유기 polymers[2-3] (Iptycene) 전자 부족 화합물들의 기체를 감지하는 데 사용 되는 것을 보여 주었으며 이에 본 실험에서는 Metalloles에 실리콘을 중심으로 하는 Polysilole 이라는 물질은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조 함께 그 독특한 전자적구조가 알려져 왔으며[3-4] Metallole의 가장 중요한 특징은 Metallole이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ*-π*비편재화를 가지고 있다.[1-2] 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ*분자궤도함수와 butadiene의 π* 분자궤도 함수 사이에 상화작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다.[3-4] 이 silole를 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달 층을 도핑 하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다.[6] 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials 이나 LED 그리고 chemical sensors등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다.[7-8] polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어낸다.[10] 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데

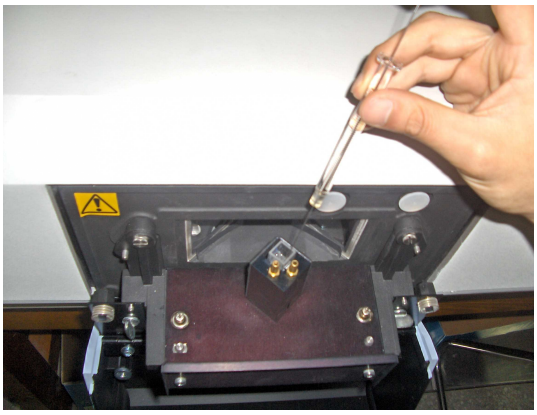
그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자운반 층으로, Si-Si 사슬은 홀-운반 층으로 역할을 하 수 있기 때문이다.[1-2] 본 연구에서는 polysilole을 자체 실험실에서 합성하고 이에,[1-2] 실험에 이용한 유기 용매 THF와 Water fration(10:90)% 와 적절히 혼합하였더니 나노 크기의 콜로이드 입자가 생성되었으며 서로 응집체가 되었을 때 기존의 분자상태보다 월등하게 발광효율뿐만 아니라 분석물 들을 센싱 하는데도 뛰어남을 본 실험을 통하여 확인 할 수 있었다. 이에 더하여 본 연구에서는 TMOS(tetra methothy ortho silicate)와 Polysilole nanoaggegate와 합성하여 Polysilole-SiO_2 colloids를 합성하였는데 이는 기존의 물질보다 더욱 뛰어난 발광 효율을 기대함과 동시에 분석물(TNT, DNT, NitroBengene, Picric acid)을 센싱 하였을 때 보다 좋은 센싱 효과를 기대함과 동시에 기존의 Polysilole Nanoaggergate는 상온에서 일정한 시간(50min)이 지난이후의 안정성이 떨어진다는 결과를 감안하여 그 대체 방법으로 TMOS를 이용함으로써 Si-Si 네트웍을 더욱 긴밀하게 형성하게 해준다면 기존의 물질의 안정성을 보다 증가 시킬 수 있음을 기대하기 위한 실험에 초점을 맞추었다. 또한 이물질들의 독특한 성질은 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 최근 각광받고 있는 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 기대된다.[5-6]

Ⅱ. *Experimental Section*

1. Experimental Condition

본 실험에서의 모든 합성과정과 실험기술은 Schlenk line techiques 즉 Vacuum-line을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다.[1-2] 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich, Fisher에서 구입하였으며 실험에 사용한 모든 용매(sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 reflux시킨 diethyl ether, THF, hexane, methanol)들은 본 실험실 Distill 장치들을 이용하여 초 절정 순수한 용매를 얻어냈다. 또한 실험에 사용한 PTPS(poly tetra 2,3,4,5-phenly silole)는 논문에서 설명했던 대로 합성 하였고 Fluorescenece와 excitation spectra는 본 실험실에 비치된 Perkin-Elmer Luminescence Spestra LS-50B를 이용하였다. 본 실험에 사용한 분석물(NitroBengene, DNT, TNT, PicriAcid) 포함한 모든 물질들은 10uM 농도 즉 환경 분석오염 측정 기준치 농도에 대비하였다.





LS-55 Spectrometer

Scheme1. Luminescence Spectroscopy Spectrometer

2. All analysis material preparation

2-1 Nitro Benzene Solution 10ppm 제조

Aldrich 순도 99%의 Nitro Benzene을 본 실험실에서 자체 distill 한 THF(tetra hydro furan)용매를 사용하여 10ppm 농도의 용액을 제조하였다.

2-2 DNT Solution 10ppm 제조

DNT 20g Aldrich 순도 95%을 에탄올에 용해시킨 다음에 Schlenk-line에서 Cannulation 과 Sucktion 과정을 거쳐서 순도 100%의 순수한 DNT Crystal을 얻은 다음 THF를 이용하여 10ppm 농도의 용액을 제조하였다.

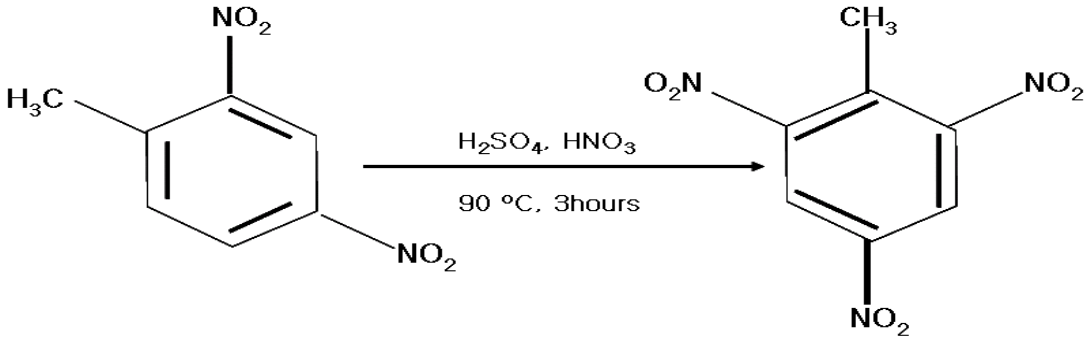
2-3 Picric Acid Solution 10ppm 제조

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

2-4 TNT Solution 10ppm 제조

(폭발물 관리 화약류 단속법규에서 사용허가를 받지 않고 일반 연구실에서 200g 제조할 수 있기에 본 실험실에서 자체 합성하였다.)

환류 교반 장치에 설치된 플라스크에 순수 DNT 3g, H_2SO_4 22ml, HNO_3 6ml를 각각 혼합하여 Hot Plate을 이용하여 90°C 유지한 다음 3h 가열 한다. 그 다음에 약 24°C 정도 유지하여 Overnight(12 h 이상) 한다. 이렇게 만든 이화합물을 증류수 50ml를 냉각시킨 용기에 담는 다음 감압기를 이용하여 Filtering 하여 얻었다. 하지만 사실 아직 소량의 DNT가 존재하기에 methanol 에 용해시킨 다음에 냉동 보관하여 crystallization 시킨 다음에 Schlenk-line을 이용하여 Sucktion 과정을 거쳐 순수 TNT 만 남겨두고 모두 날려버린다. 그런 다음 TLC 와 NMR을 찍어 봄으로써 순수 TNT를 확인 하였다.

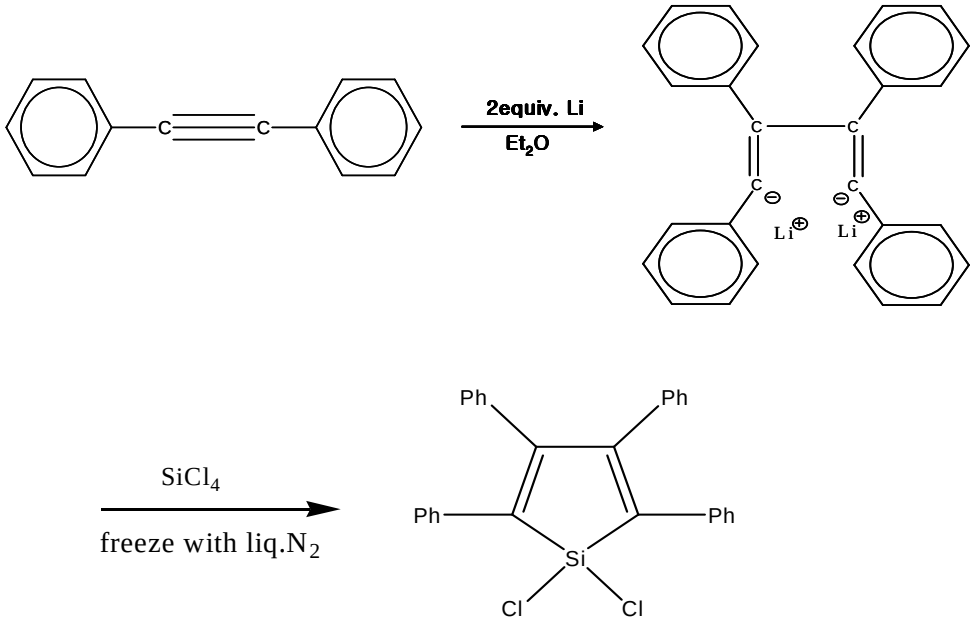


Scheme 2. Synthesis of 1,2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacylopentadiene

3. Synthesis of Dichlorotetraphenylsilole.

논문에서 설명되어진 것처럼 Dichlorotetraphenylsilole의 모든 합성과정은 Vacuum-line을 이용한 Schlenk technipues을 사용하였고 Ar 가스 하에서 합성하였다.

Dichlorotetraphenylsilole의 합성을 하기 위해서 아르곤 가스 하에 먼저 diphenylacetylene (18 g, 100 mmole)넣고 lithium (2.76 g, 400 mmole)을 잘게 가위로 잘라서 넣은후 건조된 diethyl ether 130 mL를 아르곤 하에서 250 mL 슈랭크 플라스크에 넣는다. 교반 한 후 노란색 침전물이 생기면 30분정도 더 교반시켜준 후에 액체 질소로 급속냉각 시켜 고체상태일 때 $SiCl_4$ (23 mL, 200 mmol)를 첨가하여 서서히 침투하듯 반응 시키고 상온이 될 때 까지 30분 정도 방치한 다음 ether를 충분히 넣고 교반시킨 후 12시간정도 방치하면 노란색 침전물과 녹색의 용액이 분리된다. 이 용액을 cannula를 이용하여 아르곤 하에서 다른 플라스크로 이동시켜서 결정이 생길 때 까지 용매를 감압 하에서 농축 시켜준다. 결정이 생기면 온도를 올려 모두 다시 녹인 다음에 -20℃에서 재결정화 한다. 이렇게 재결정화 된 dichlorotetraphenylsilole은 연녹색의 정육면체 구조를 갖는 결정으로 얻을 수 있다. (*Scheme 3*)



Scheme 3. Synthesis of dichorotetraphenylsilole

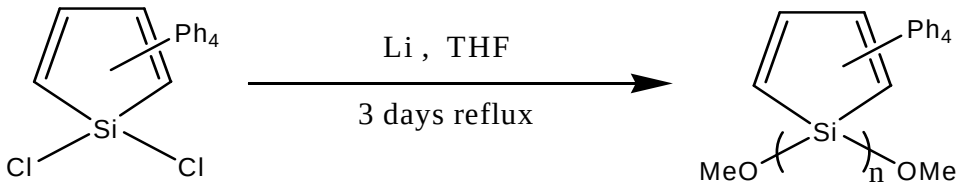
이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.

(H, Sohn, R. R. Huddleston, D. R. powell, R. West, K. oka, X. yonghua, *J. Am. Chem. Soc,* ***1999***, 121, 2935-2936)

4. Synthesis of Polytetraphenylsilole(PTPS)

본 실험의 모체라고 할 수 있는 PTPS(polytetraphenysilole)를 논문에서 보고된 바에 의해 합성하였다. 마찬가지로 모든 실험은 schlenk technic을 이용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. PTPS의 합성을 위해 Schlenk line을 설치한 후 250 mL둥근 플라스크를 진공상태 하에 용매 THF (130 mL)와 출발물질인 dichlorosilole 3 g (6.6 mmol)과 lithium 91.2 mg (12.9 mmol)넣고 3일 동안 환류교반 시킨 후 감압상태에서 liquid nitrogen을 사용하여 2~3 mL정도

남을 때 까지 반응용액을 증발시켜 농축시킨다. 그리고 methanol (300～400 mL)을 1L비커에 넣은 후 methanol을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 노란색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하에서 보관한다. (*Scheme 4*)



Scheme 4. Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS)

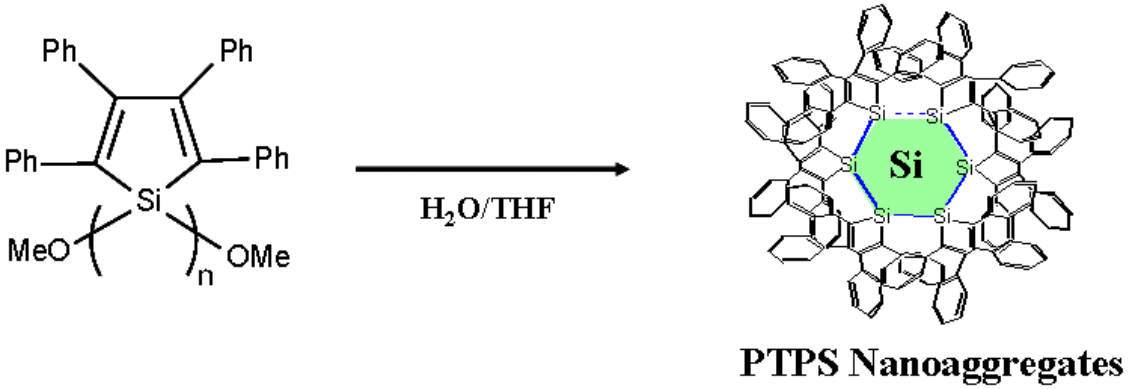
이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.

(H, Sohn, R. R. Huddleston, D. R. powell, R. West, K. oka, X. yonghua, *J. Am. Chem. Soc,* ***1999***, 121, 2935-2936)

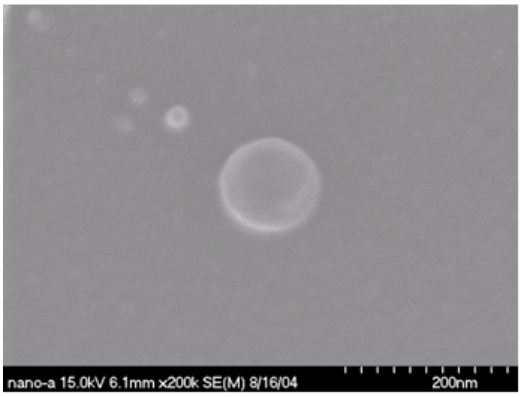
5. Polysilole-Nanoaggeregate and Water- Fraction.

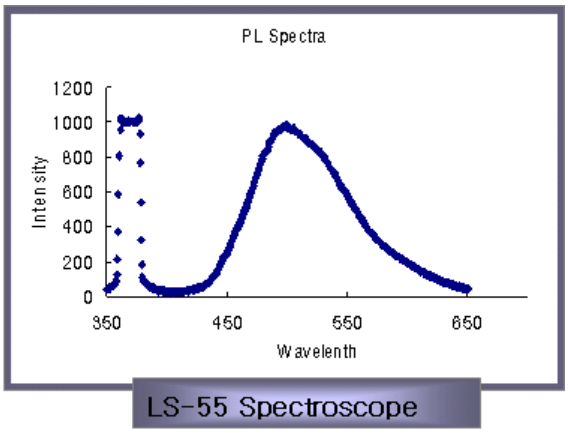
20세기 후반부에 등장한 나노기술(NT,nanotechnololgy)은 정보기술(IT), 바이오기술 (BT) 과 더불어서 21세기에 제3의 산업혁명을 가져올 것이라는 기대 속에 활발한 연구가 진행되고 있다.[15] 실험실에서 다룰 수 있는 물질의 크기가 마이크로미터에서 나노미터로 접어들면서 과학자들이 특별하게 흥분하는 이유는 모든 물질이 마이크로미터 크기까지로 작아져도 벌크물질의 물리적 특성들이 대부분 그대로 유지되지만, 나노미터 크기가 되면 우리가 그동안 경험하지 못했던 새로운 물리적, 화학적, 광학적 특성들이 발현되는데, 바로 이러한 새로운 특성들을 이용해서 나노미터 크기의 다양한 나노디바이스들을 창생 할 수 있는 가능성이 열렸기 때문이다.[15] 이에 준하여 본 실험에서도 Polysilole을 분자상태에서 나노 입자를 제조하기 위하여 Aldrich 제품의 HPLC Water를 이용하여

실험하였다. 그것은 곧 나노 입자가 되었을때 생기는 광학적인 현상에 주목하였고, 사실 이러한 콜로이드의 발광성은 아주 높게 solvent composition에 의해 관련되어 있는데 특히나 물에 비율을 침전시키는데 그러하다. 본 실험에서는 Polysilole 100uM/mol 농도에서 HPLC Water와 비율을(polysilole : water = 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10) 변화 시키면서 광학적인 변화에 주목하였고 이러한 과정에서 100-150nm 크기의 나노 응집체가 생성 되었다는 걸 알게 되었으며 본 실험에서는 이를 일컬어 Nanoaggregate 라 명명하였다. 본 실험의 센싱 작업을 위해 이렇게 10uM/mol 농도의 Nanoaggregate를 제조하였다.



Scheme 5. Synthesis of Polysilole Nanoaggregate

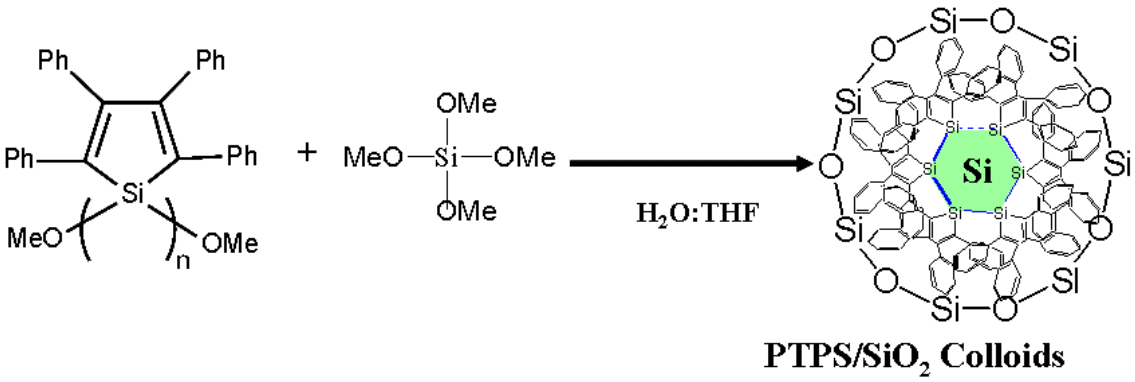




Scheme 6 SEM Image of Polysilole Nanoaggregate

6. Mixture Solution of Polysilole-SiO_2 Colloids

Aldrich에서 TMOS(tetra methothy ortho silicate) 분자식 $Si(CH_3O)_4$ 또는 $(MeO)_4Si$ 를 준비하였다. 이 물질을 이용하여 기존의 Polysilole NA를 Si bonding 네트원을 더욱 긴밀하게 형성하게 되면 기존의 물질에 비해 상온에서의 안정성면에서나 발광성 측면 그리고 분석물을 센싱할 때 분자상태에서보다 Polysilole NA 상태에서 훨씬 뛰어났듯이 이 물질또한 그러한 기대하에 제조하였다. 실험은 상온에서 PTPS:TMOS=1:10,1:100 으로 100uM/mol 농도 즉 PTPS(0.01g), TMOS 0.97ml, THF 100ml를 혼합하여 Hot plate 위에서 1h 정도 Stirring 작업을 하였다.



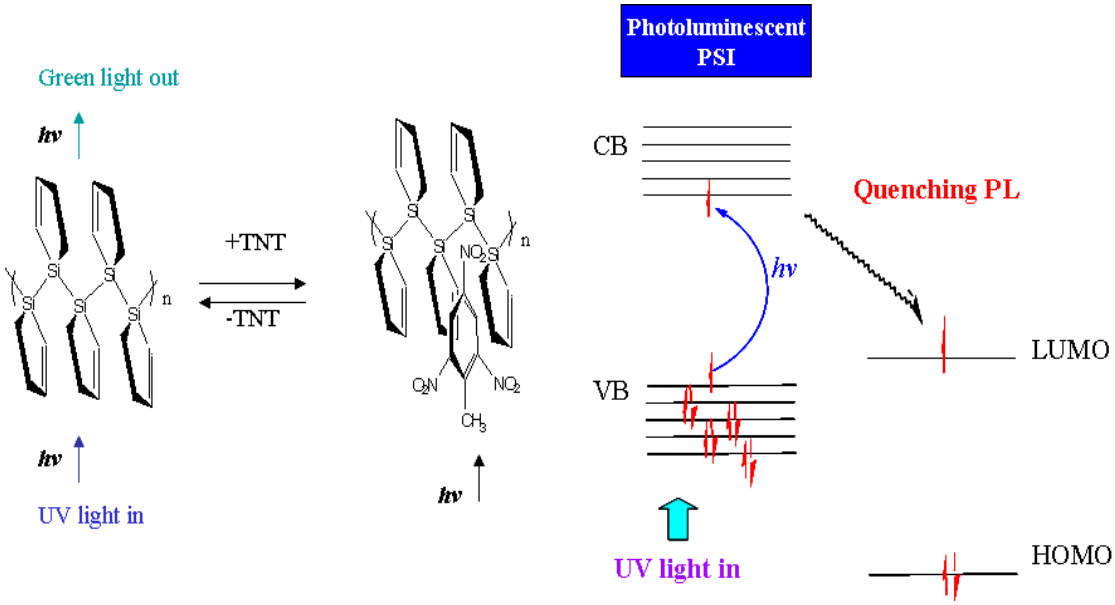
scheme 7. Sythesis of PTPS-SiO_2 Colloids

Ⅲ. *Results and Discussion*

1. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 고분자 물질인 Polysilole 과 그 외의 물질들의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 340-380nm의 U-V 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band 로 즉 전이하면서 발광을 하는 기본 원리 속에서 이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는(Nitro Benzene, DNT, TNT, Picric Acid) 이러한 전자 부족화합물들이 수용액상에서 혹은 공기 중에서 즉 이온상태에서건 Vapor 로 써 접근 하였을 때 아래의 *Scheme 8* 에서 볼 수 있듯이 전도도 띠의 전자가 원자가 띠로 다시 떨어지는 것이 아니라 이러한 전자 부족화물이 가지고 있는 정전기적 인력과 전기 음성도라는 성질에 의해 분석물들의 LUMO Level 로 전이되게 됨으로써 소광 현상이 일어나면서 지속적인 Static Quenching 이 일어남을 알 수 있었다. 본 실험은 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 이미 보고 되어진 PTPS 광 발광성 고분자 화합물을 기점으로 형광성을 더욱 높이고 분석물들을 보다 더 효과적으로 탐지하기 위한 Polysilole Nanoaggregate을 제조 하였으며 Polysilole SiO_2 Compounds를 제조하고 Silicon Nanoparticle 과의 대조 분석하는데 주안점을 두었으며 그러한 예상되어진

결과를 도출하였다.



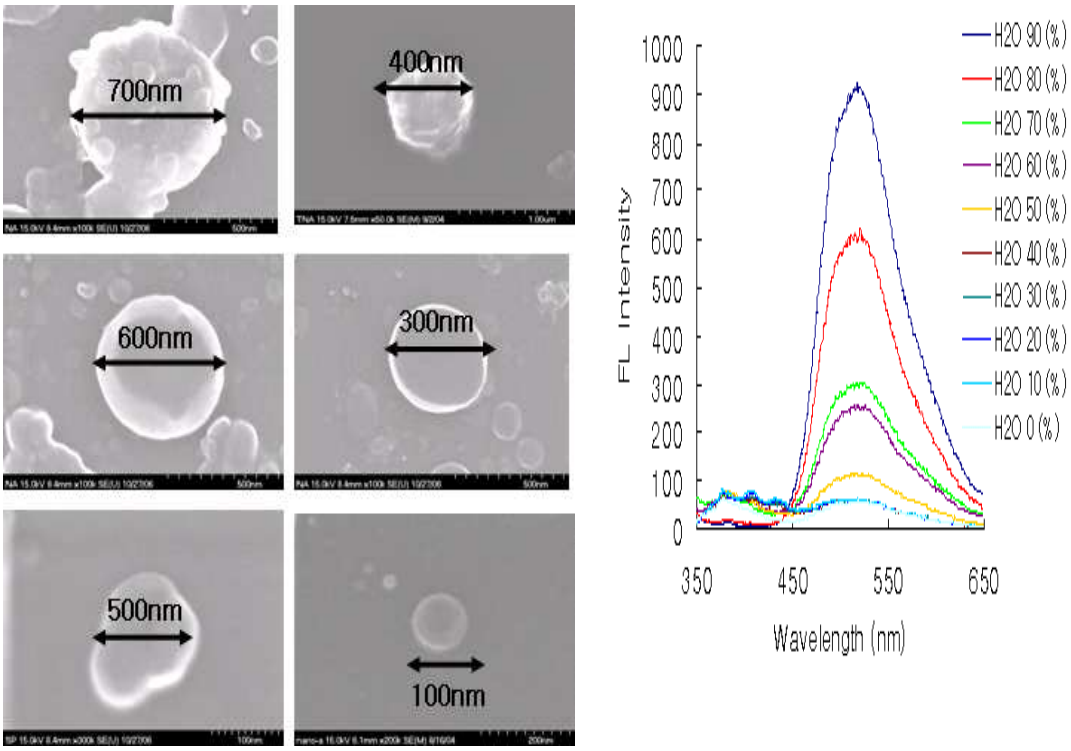
Scheme8 . Detection Mechanism for Explosives

2. Compare with PTPS and Polysilole Nanoaggregate.

2-1. The Result of PTPS and PNA as Photoluminescence Water Fraction.

본 실험의 핵심 물질이라고 할 수 있는 Polysilole Nano-Aggregate을 기존의 PTPS 고분자 상태 즉 100uM/mol에서 HPLC Water와 적절한 비율로(PTPS:HPLC Water=90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 70:30, 80:20, 90:10)화합하면서 분자 상태의 고분자가 물과 화합하면서 Hydrophilic 이 되면서 자기들끼리 뭉쳐지면서 약100-150nm 크기의 새로운 콜로이드 입자가 생성되기에 이르렀다. 즉 PTPS : HPLC Water=10:90 조건에서 즉 10uM/mol 농도에서 완전한 나노 크기의(100nm) 입자가 발견되었는데 사실 최근에 나노 입자가 되었을때 독특한 광학적 현상과 같은 여러

현상에 연구가 활발한 게 사실인데 본 실험의 물질 또한 예외 없이 기존의 분자상태였을 때에 비하여 나노 입자 상태가 되었을때 보다 나은 발광성을 가지게 되었다는 걸 확인 하였다. 아래의 Scheme11 은 Water Fraction에 의한 발광성 변화를 측정한 것이다. 이 실험의 LS-50B 조건으로는 Exitation 340nm에서 Emission 520nm에서 방출하였고 Slit 조건으로는 3.9,3.9 에서 측정하였다.

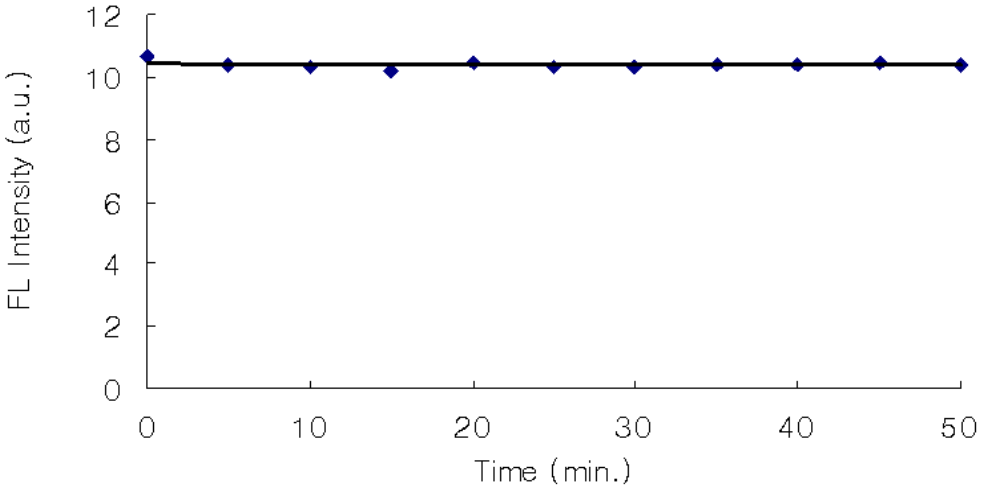


Scheme 9 Photoluminescence Efficiency of Polysilole Water Fration

2-2. Stability of PTPS-Nanoaggregate for senseing Nitro aromatics

분자상태에서 나노 입자로 변화 되면서 발광성은 현저히 증가 하였지만 본 실험의 목표는 이 물질을 이용하여 Nitro-aromatics(NB,DNB,TNT,PA)를 탐지 하기 위함이다. 그러기 위해서 기존의 분자 상태에서보다 나노 입자 상태 또한 이러한 물질들을 탐지할

수 있는 조건이 가능 하는지에 대한 안정성 실험에 주목 해야만 했다. 이유는 모두 아는바와 같이 "콜로이드 입자들은 수용액상에서는 콜로이드 알맹이가 띠고 있는 전하와 반대의 전극 쪽으로 움직여 가는 현상을 볼 수 있는데 이것은 콜로이드 입자가 하전되어 있기 때문이며 이러한 현상을 전기 이동이라 한다. 또한 콜로이드 용액은 입자가 불규칙적으로 운동하는 것을 볼 수 있는데 이 운동을 브라운 운동이라 한다."(일반화학실험책 인용) 이러한 특성 때문에서 인지 LS-55에서 발광 스펙트럼이 Polysilole 분자 상태였을 때에 비해 상당히 불안정 하다는 걸 알 수 있었다. 그래서 센싱 실험을 하기 위한 최적 조건을 위해 이러한 콜로이드 입자의 특성과 LS-55 기기 자체의 오차 범위까지 계산하여 스펙트럼 Area 값에 표준 편차를 구하여 (±)450 오차 범위를 구하여 Sensing 실험에 임하였으며 50min 까지 오차 범위에 들어가는 시간을 측정하였다.

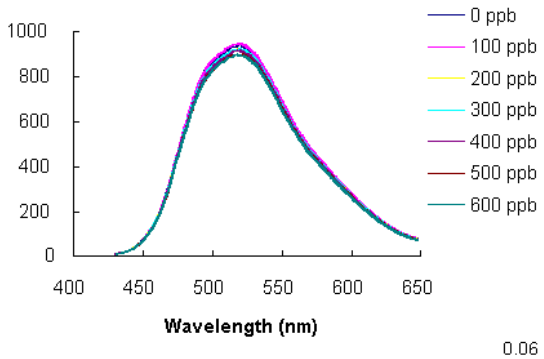


Scheme 10 Stability of Polsilole-Nanoaggregate

2-3. Quenching Efficiency of Polysilole-Nanoaggregate.

일단 실험에 이용할 분석물질(NB, DNT, TNT, PA) 농도를 Polysilole-Nanoaggregate 와 동일한 농도인 100ppm 의 용액을 제조 한 다음 **Figure 1** 사진에서와 같이 LS-50 석영 셀에 Polysilole-Nanoaggregate 3ml 채운 다음 연속으로 10번 정도 찍어본 으로써 물질의 안정성과 기기에 대한 오차범위를 체크한다. Micro Syringe를 이용하여 분석물질을 30 uL를 취하여 결과를 관찰 하였다. 그러한 스펙트럼 결과와 Stern-Volmer Plot 으로 얻어진 Nitro-Benzene을 투입한 결과이다.

(1) Quenching PL Spectra and S-V Plot for NB



Stern-Volmer Constant (*K*) = 8,720 M^{-1}

Detection Limit:100ppb

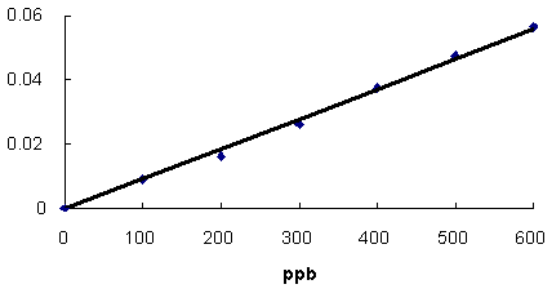


Figure 1 Quenching PL Spectra Stren-Volmer plot of PTPS-NA for NB

분석물질인 Nitro-Benzene을 Micron-Syringe(30 uL)를 이용하여 100ppb-600ppb 6번에 걸쳐서 순차적으로 적정하였다. **Figure 1** 를 보면서 꾸준히 Static Quenching Process 가 일어나는 것을 알 수 있으며 Polysilole-Nanoaggregate 수용액상에서

Nitro-Benzene 의 탐지 한계는 100ppb 라는 결과를 얻었다.

(2) Quenching PL Spectra and S-V Plot for DNT

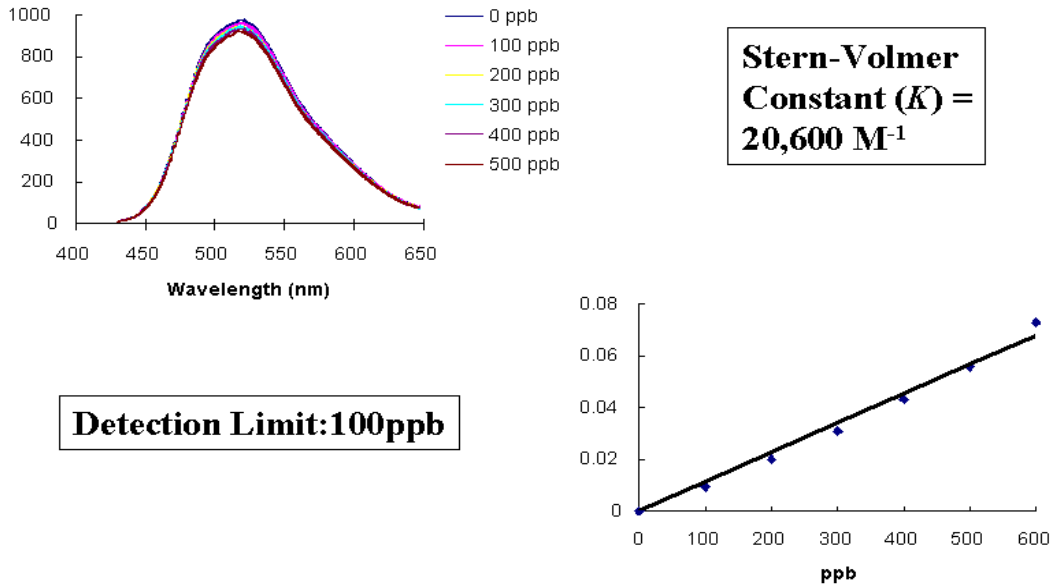


Figure 2 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA for DNT

분석물질인 DNT 10ppm solution을 100ppb-500ppb를 마찬가지로 순차적으로 적정하였다. 이로 인한 스펙트럼의 소광되는 현상을 **Figure 2** 에서 확인 하였으며 이는 PTPS 분자 상태일때에 비해 3.7배 정도 감지 능력이 뛰어남을 알 수 있다. 또한 이러한 지속적인 변화는 Static Quenching Plot의 선형적인 관계를 알 수 있고 탐지 한계는 100ppb이다.

(3) Quenching PL Spectra and S-V Plot for TNT

분석물질 TNT 10ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여100-400ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 **Figure3** PTPS 분자상태 였을때와 비교해 약7.9배 가량 Stern-Volmer Constant(K)값이 증가 하였고 적정

때마다 약12% 정도씩 꾸준히 감소하는 Static Quenching Plot의 선형적인 관계를 볼 수 있다. 탐지 한계는 70ppb 였다.

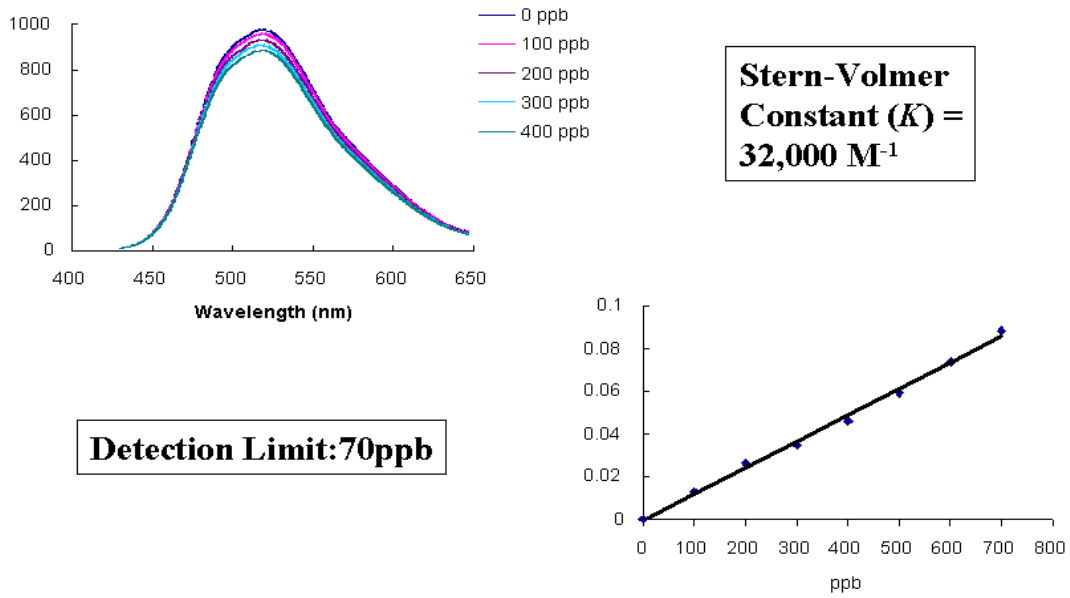


Figure 3 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA for TNT

(4) Quenching PL Spectra and S-V Plot for PA

분석물질 PA Solution 10ppm을 uM 실린지를 이용하여 100-500ppb 를 순차적으로 적정 하였다. ***Figure4*** 에서 그렇게 소광 되어짐은 약13% 정도 적정 할때 마다 지속적인 감소를 보였고 Stern-Volmer Constant(K)값이 PTPS 분자상태에 비교하여 약5배 정도 높음을 알 수 있으며 이러한 현상은 Static Quenching Plot의 선형적임을 보여 준다. 탐지 한계는100ppb 이다.

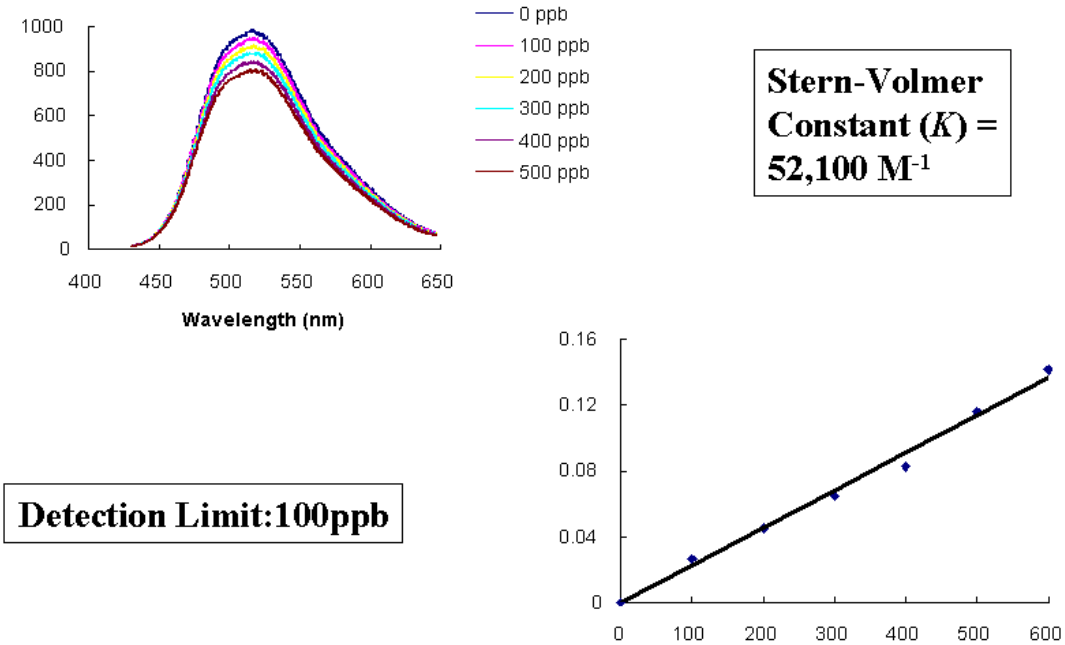


Figure 4 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of PTPS-NA for PA

(5) Total Stern-Volmer Plots for explosives

위 실험에서는 각각의 분석물질(NB, DNT, TNT, PA)에 대한 Stern-Volmer Constan(K)
값을 구하였으며 Static Quenching Plot의 선형적인 관계임을 알 수 있었다. 다음의 Figure 의 그래프는 이미 추측한대로 NO_2 그룹이 많을수록 Quenching 현상이 NB>DNT>TNT>PA순으로 소광이 일어남을 알 수 있다.

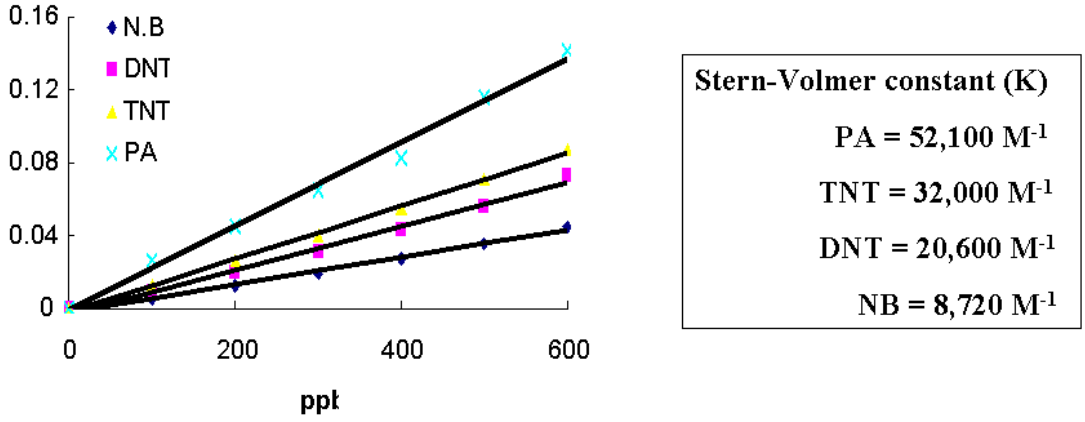


Figure 5 Total Stern-Volmer Constant of PTPS-NA for Explosives

3. Compare with PTPS-Nanoaggregate and PTPS-SiO_2 Colloids

본 실험에서는 기존의 광 발광성 고분자 화합물인 PTPS(Poly tetra phenly silole)를 수용액상에서 H_2O Water Fraction 에 의한 적절한 비율로 인한 나노 크기의 입자를 생성 시킴으로써 광학적인 측면에서 발광성이 1100% 최대 증가율을 확인하였으며 Nitroaromatic(NB,DNT,TNT,PA) 으로 대표되는 폭발물질을 수용액 상에서 소광되는 현상을 이용함으로써 감지 할 수 있으며 기존의 분자 수용액상보다 뛰어난 감지 능력이 있음을 확인 하였다. 그렇지만 아쉽게도 분자 상태에 비해 나노 입자는 상온에서 조금은 불안정하여 안정화 작업이 필요하고 오차 범위를 필요로 했다. 이에 본 실험에서는 TMOS(Tetra methothy ortho silicate)를 Polysilole-Nanoaggregate에 같이 혼합함으로써 Si-Si 네트웍 결합을 더욱 긴밀하게 형성시킴으로써 입자들이 Water Fraction에 의해 분자들간의 Interaction 에 의해 뭉쳐진 Aggregate 상태를 더욱 지속하게 하기 위한 방한으로써 실험하였으며 기존의 PTPS-Nanoaggregate 와 발광성의 변화 및 분석물(NB, DNT, TNT, PA)을 탐지하는데 보다 좋은 효과를 기대하였다.

3-1 Compare with PTPS-Nanoaggregate and PTPS-SiO_2 Colloids

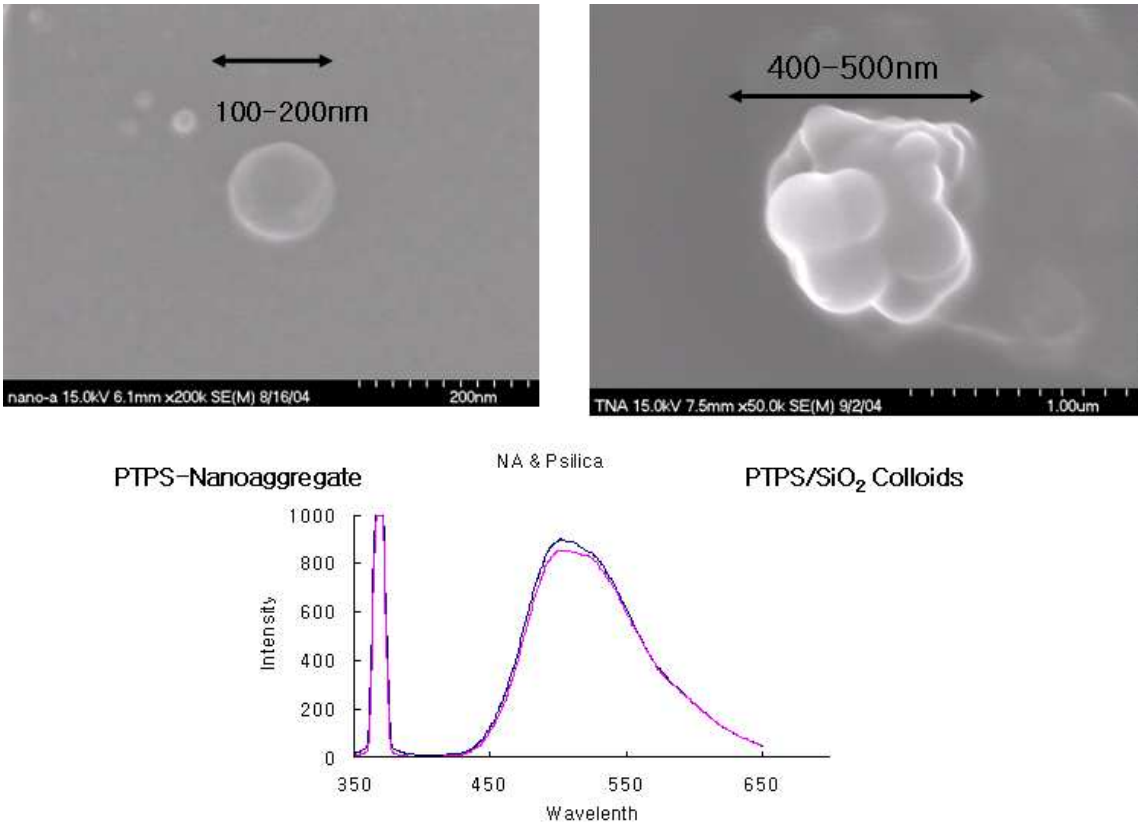


Figure 6 Compare with Nanoaggregate and SiO_2 Colloid

3-2 Compare of stable between Nanoaggregate and SiO_2 Colloids

예상되어진 것처럼 Nanoaggregate 수용액에 TMOS(Tetra methothy ortho silicate)로 Si-Si 네트웍을 형성하였더니 입자의 체적이 증가하면서 크기도 증가하였음을 SEM(Scaning Electro Microscopy)이미지로 확인하였고 아쉽게도 더 이상의 발광성은 증가 하지 않음을 알 수 있었다. 다음으로는 상온에서의 안정도 측정을 하였는데 **Figure7** 보는 것 처럼 PTPS-Nanoaggregate은 50min 이후에 급속도로 발광성이 감소되는걸 Excel Graph를 이용하여 확인할 수 있다. 반면에

PTPS-SiO_2 Colloid 는 400min 까지 안정하다는 걸 알 수 있으며 기존의 물질과 비교해서 약 8배 정도가 안정하다는 걸 확인 할 수 있다.

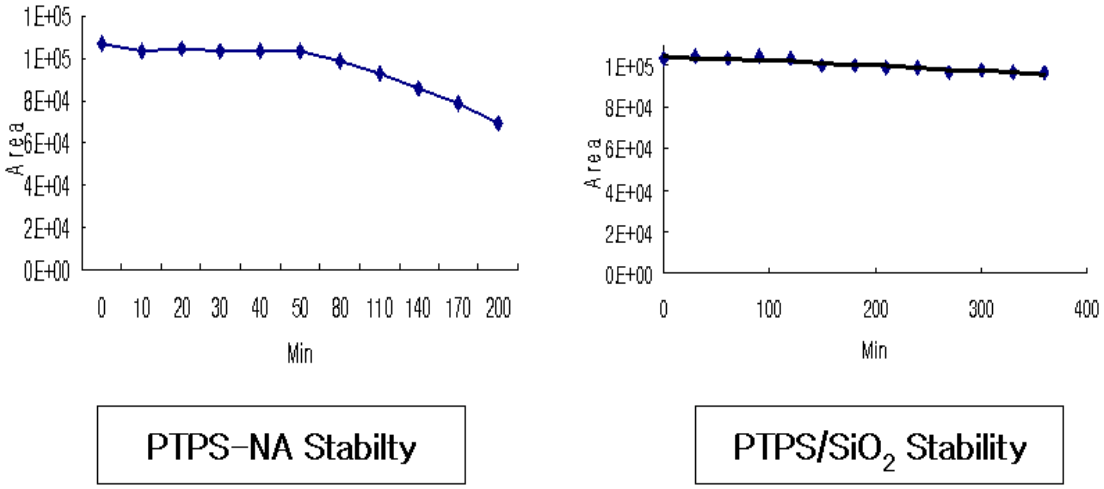


Figure 7 Compare of Stability between PTPS-NA and PTPS-SiO_2

3-3 Quenching Spectra of PTPS-SiO_2 Colloid for sensing Nitroaromatics

앞선 실험에서 PTPS-Nanoaggregate에 TMOS(Tetra methothy ortho silicate)를 혼합한 결과 기대한 바와 같이 비록 발광성은 더 이상 증가되어지진 않았지만 수용액상에서 안정성이(50min) 불안정한 점을 보완하기 위한 일환으로 Si-Si bonding을 더욱 조밀하게 한 결과 수용액상에서 안정성이 8배 정도 안정되어지는 것을 확인 하였고 이번 section 에서는 또한 기존의 입자보다 체적이 증가 되었기에 이러한 폭발물질들이 스며들기 더욱 용이하다고 기대하여 Quenching 효과 또한 즉 폭발물질에 대한 센싱 감지도가 높다는 걸 다음 *Figure 7* 을 보고 확인 할 수 있다.

(1) Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPS-SiO_2 Colloids For NB

분석물질인 Nitro Benzene 을 0.1ppm-0.5ppm 을 순차적으로 투입하면서 스펙트럼의 변화를 지켜 본 결과 13%-20% 정도 범위에서 지속적으로 소광 되는걸 확인 할 수 있었으며 이 현상을 일컬어 Static Quenching Process 라는 선형적인 관계를 확인 할 수 있다.

또한 PTPS-Nanoaggregate 와 비교 하였을때 약 4배 정도 Quenching 효과가 뛰어나다는 걸 확인 할 수 있으며 탐지 한계는 100ppb 라는 걸 알 수 있다.

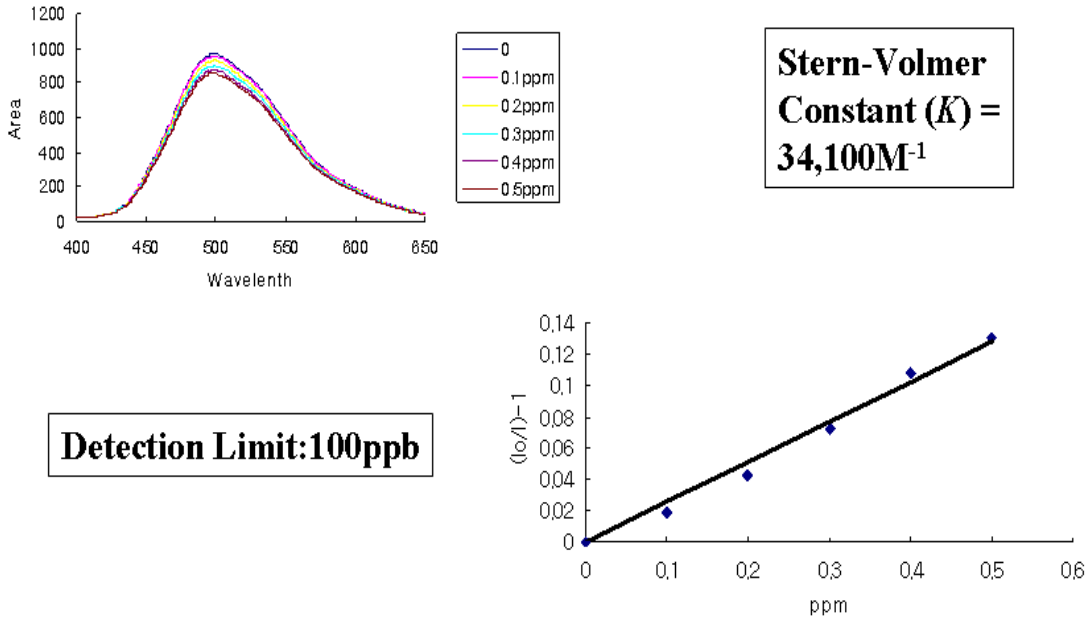


Figure 8 Quenching Spectra and Stern Volmer of PTPS-SiO_2 Colloids for NB

(2) Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPS-SiO_2 Colloids For DNT

실험 방법은 역시 동일하게 0.1ppm-0.5ppm 까지 분석물을 주입 하면서 일어난 스펙트럼의 변화 즉 소광 되어지는 결과를 아래 **Figure9** 에서 확인 할 수 있다. 분석물 주입시 마다 약 15%-20% 정도가 지속적으로 소광이 되고 탐지 한계는 100ppb 이

Static Quenching Process의 선형적인 관계를 확인 하였다. 또한 전 실험과 비교하여 Stern-Volmer Plot Constant(K) 값이 약 1.4배 정도 탐지 감지가 뛰어 남을 알 수 있었다.

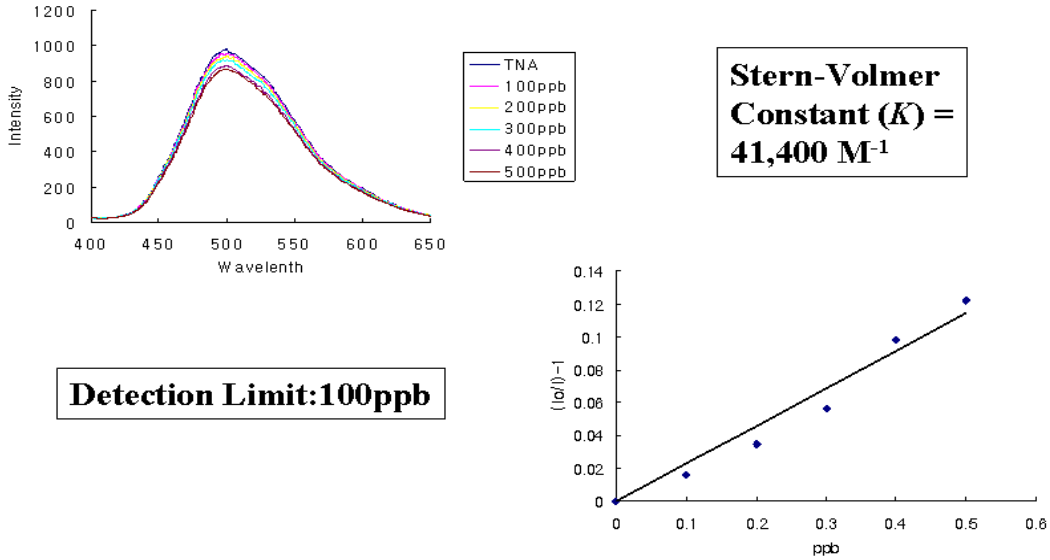


Figure 9 Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPPS-SiO_2 Colloids For DNT

(3) Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPS-SiO_2 Colloids For TNT

이번 실험에서도 마찬가지로 분석물질 TNT 10ppm Solution을 0.1ppm-0.5ppm을 순차적으로 주입 하면서 발광성의 변화를 측정하였고 결과적으로 약20-25%가 지속적으로 소광 되는 현상을 확인 하였으며 이는 Static Quenching Process의 선형적인 관계를 확인 하였다. 또한 PTPS-Nanoaggregate에서 TNT를 탐지 했을때와 비교해서 Stern-Volmer Constant(K)값이 정확히 2.7배 증가 되었다는걸 알 수 있으며 TNT에 대한 탐지 한계 또한 70ppb에서 50ppb까지 탐지 한계를 낮출 수 있었다.

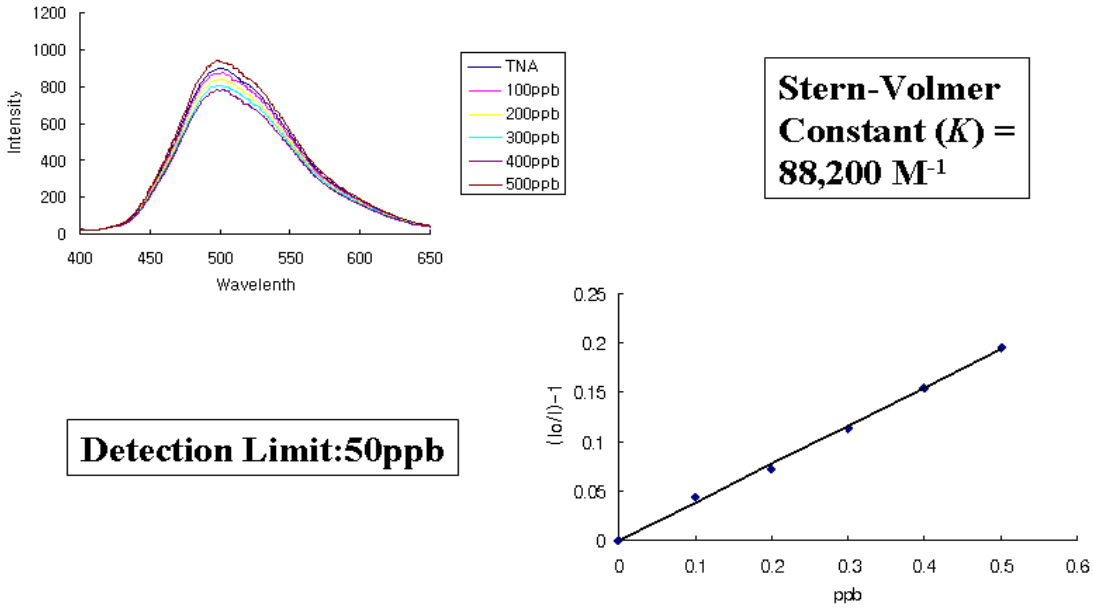


Figure 10 Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPPS-SiO_2 Colloids For TNT

(4) Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPS-SiO_2 Colloids For PA

이번 실험에서도 동일한 방법으로 Picric Acid 용액 10ppm을 제조하여 30uM 실린지를 이용하여 순차적으로 100-500ppb 까지 분석물에 주입하면서 변화되는 발광성을 측정하였다. 결과적으로 30-35% 가 지속적으로 소광되는 Static Quenching Process 의 선형적인 관계를 확인할수 있었다.

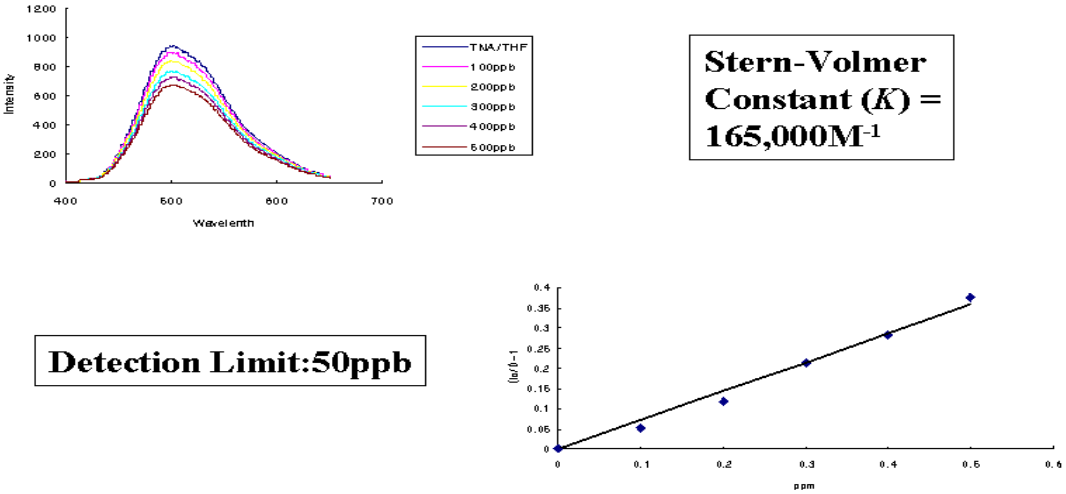


Figure 11 Quenching FL Spectra of Stern-Volmer PTPPS-SiO_2 Colloids For PA

(5) Total Stern-Volmer Plot for Explosives

이 실험에서는 각각의 분석물질(NB, DNT, TNT, PA)에 대한 Stern-Volmer Constan(K)
값을 구하였으며 Static Quenching Plot의 선형적인 관계임을 알 수 있었다. 다음의 Figure 의 그래프는 이미 추측한대로 NO_2 그룹이 많을수록 Quenching 현상이 NB>DNT>TNT>PA순으로 소광이 일어남을 알 수 있다.

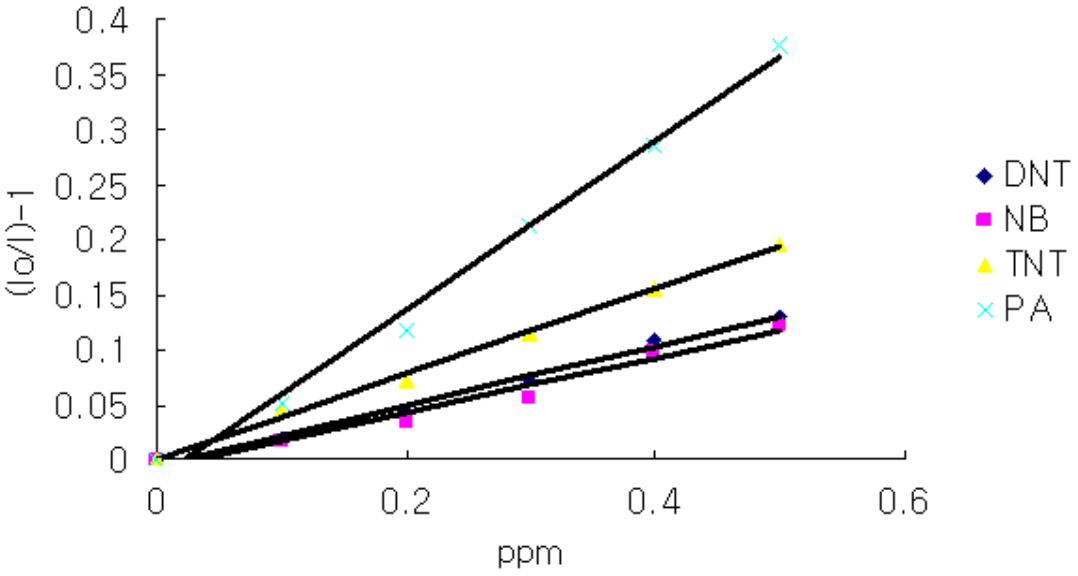


Figure 12 Total Stern-Volmer Plot for Explosives

Ⅳ Conclusions.

본 실험에서는 이미 보고 되어진 광 발광성 고분자 유기 화합물인 PTPS(Poly tetra phenyl silole)는 수용액상에서 Luminescence Spectroscopy를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(NitroBenzene, DNT, TNT, PicricAcid)이 그들의 정전기적 인력으로 인해 발광성 물질을 소광시키는 현상을 이용하여 폭발물을 탐지 할 수 있다는 결과를 확인하였다. 이에 본 실험에서는 이 물질을 기초로 하여 Water Fraction으로 인한 적절한 비율(PTPS:H_2O=10:90)에 의해서 나노 크기의 입자(100-150nm) PTPS-Nanoaggregate를 제조하여 기존의 물질과 비교하여 발광성 측면(1100%)에서 뛰어난 증가를 확인 하였고 폭발물질을 탐지 하는데 있어서 또한 각각의 분석물질에서 2-4배 정도 뛰어난 Stern-Volmer Constant(K)값을 얻을 수 있었다. 하지만 PTPS-Nanoaggregate 즉 이렇게 나노 크기의 콜로이드 입자들은 수용액 상에서 그들만의 브라운 운동과 전기 이동 현상 즉 이러한 특성들 때문에 상온에서 50min 까지 밖에 안정하지 못해 센싱 물질로 이용하기에는 치명적인 문제점을 보였다. 이에 본 실험에서는 수용액 상에서는 안정성을 극대화 하기 위해

TMOS(Tetra methothy ortho silicate) $Si(MeO)_4$ 와(PTPS-NA:TMOS=1:100) 비율로 혼합하여 기존의 물질에 Si-Si bonding 을 더욱 긴밀하게 형성함으로써 입자들을 더욱 단단히 뭉쳐짐을 기대하였으며 결과적으로 입자의 체적의 부피는 증가 약 300-400nm 정도 또한 분석물질에 탐지 효과도 각각의 분석물에 1.5-2.7배 까지 증가 하는걸 확인 하였다.

	NB	DNT	TNT	PA
PTPS	1,200	2,420	4,340	11,000
MPPS-NA	1,140	6,300	24,800	38,400
PTPS-NA	8,720	20,600	32,000	52,100
PTPS-SiO_2 Colloids	34,000	41,400	88,200	165,000

Figure 13 Total Comparison of Stern-Volmer Constants $K(M^{-1})$

V *References.*

1. Sohn, H.; Calhoun, R. M.; Sailor, M. J. ;Trogler, W. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2104-2105.

2. Sohn, H.; Sailor, M. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**,*125*, 3821-3830.

3. Rappoprt, Z.; Apeloig, Y. *"The Chemistry of Orfanic Silicon Compounds"*, John Wiley & Sons, LTD: *New York*, **2001**, Vol.3.

4. Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740-1741.

5. Chen, J.; Law, C. C. W.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Zhu, D.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535-1546.

6. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L. C. *J. Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893-3946.

7. Banin, U.; Millo, O. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 465-492.

8. Horn, D.; Rieger, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**,*40*,4330-4361.

9. Lemcoff, N. G.; Spurlin, T. A.; Gewirth, A. A.; Zimmerman, S. C.; Beil, J. B.; Elmer, S. L.; Vandeveer, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11420-11421.

10. Lian, W.; Litherland, S. A.; Badrane, H.; Tan, W.; Wu, D.; Baker, H. V.; Gulig, P. A.; D. V.; Jin, S. *Anal. Biochem.* **2004**, *334*, 135-144.

11. Lin, C. I.; Joseph, A. K.; Chang, C. K.; Lee, Y. D. *J. Chrom. A* **2004**, *1027*, 259-262.

12 Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

13 Bradley, D. D. C. *Chem. Brit.* **1991**, *27*, 719-723.

14 Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. *Nature* **1988**, *335*, 137-141.

15 이준웅,'나노물질 기술동향', 기술동향분석보고서, 한국과학기술정연구원(2004)

16 Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C. Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.

17 Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1992**, *356*, 47-49.

18 Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes,

A. B. *nature* **1993**, *365*, 628-630.

19 Halls, J. J.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.

20 Sohn, H.; Huddleston, R. R.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2935-2936.

21 Xu, Y.; Fujino, T.; Naito, H.; Dohmaru, T.; Oka, K.; Sohn, H.; West, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 6915-6918.

22 Tamao, K.; Uchida, M.; Izumizawa, T.; Furukawa, K.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974-11975.

23 Yamaguchi, Y. *Synthetic Met.* **1996**, *82*, 149-153.

24 Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327-2334.

25 Yamaguchi, S.; Endo, T.; Uchida, M.; Izumizawa, T.; Furukawa, K.; Tamao, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1683-1692.

26 Sanji, T.; Sakai, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4552-4553.

27 West, R.; Shon, H.; Powell, D. R.; Mueller, T.; Apeloig, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1002-1004.

28 K. Tamao. *Organiosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials.* **2000**, 245-251.

29 West, R.; Sohn, H.; Bankwitz, U.; Calabrese, J.; Apelog, Y.; Mueller, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608-11609.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20047532	과 정	석사
성 명	한글:정 대혁 한문 :정 대 혁 영문 :DaeHyuk Jung				
주 소	광주 남구 월산동 137-1 삼진하트빌 101동603호				
연락처	E-MAIL : hyuk-97@nate.com				
논문제목	한글 : **PTPS-NA 와 PTPS-SiO_2를 이용한 폭발물질 탐지에 관한 연구.** 영문: **Detection of Nitroaromatic Compounds Polysilole-SiO_2 Compounds**				

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

- 다 음 -

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

2006년 11월 일

저작자: 정 대 혁 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하