

2007년 2월

석사학위 논문

기능성 다이 벤조실올의 합성.

조선대학교 대학원

화학과

권용희

기능성 다이벤조실올의 합성.

Synthesize of functional Dibenzosilole.

2007년 2월 23일

조선대학교대학원

화학과

권용희

기능성 다이벤조실올의 합성.

지도교수 손 홍래

조성동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

화학과

권용희

권용희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송기동(인)

위원 조선대학교 교수 손홍래(인)

위원 조선대학교 교수 조성동(인)

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

LIST

CHAPTER1

Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

<i>Abstract</i>	1
I. <i>Introduction</i>	4
II. <i>Results and Discussion</i>	5
III. <i>Experimental Section</i>	9
1. Sample preparation	
2. 1,1' -dilithioferrocene · TMEDA 의 합성	
3. 1,1-dichlorotetraphenylsilole 의 합성	
4. Silole-bridged[1]ferrocenophane의 합성	
IV. <i>Conclusions</i>	11
VII. <i>References</i>	12

CHAPTER2

Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

<i>Abstract</i>	15
I. <i>Introduction</i>	16
II. <i>Experimental Section</i>	17
1. Sample preparation.	
2. 2,2' -diboromobiphenyl synthesis	
3. 1,1-Dichlorosilafluorene and Spirosilafluorene synthesis	
III. <i>Results and Discussion</i>	22
IV. <i>Conclusions</i>	22
VII. <i>References</i>	23

CHAPTER1

Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

LIST OF FIGURE

Figure 1 : X-ray crystal structure of ferrocene

Figure 2 : X-ray crystal structure of X-ray crystal structure of silole-bridged[1]ferrocenophane

LIST OF SCHEMES

Scheme 1: Synthesis of 1,1' -dilithioferrocene · TMEDA

Scheme 2: Synthesis of 1,1-dichlorotetraphenylsilole

LIST OF TABLE

Table1: Selected bond lengths [Å] and angles [°]

Table2: Crystallographic Data for silole-bridged[1]ferrocenophane

Table3: Synthesis of silole-bridged[1]ferrocenophane

CHAPTER2

Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

LIST OF FIGURE

Figure 1 : Polysilole의 응용 가능한 분야

Figure 2 : 1,1-dichlorosilafluorene의 결합 길이[Å]와 각도[°]

Figure 3: 9,9'-spiro-9-silafluorene의 결합길이[Å]와 각도[°]

LIST OF SCHEMES

Scheme 1: 2,2' -dibromobiphenyl의 합성

Scheme 2: 1,1-dichlorosilafluorene과 spirosilafluorene의 합성

LIST OF TABLE

Table 1: 반응물의 정량적 도표

Table 2: 1,1-dichlorosilafluorene의 결정 데이터와 미세 구조

Table 3: 9,9'-spiro-9-silafluorene의 결정 데이터와 미세 구조

CHAPTER 1

*Synthesis and Structural Characterization of
Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes*

Abstract

Synthesize of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

Kwone, yong hee

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Polysiloles have recently received much attention because of their unusual electronic properties. These unusual optical and electrical properties can be useful in electronic devices, such as electron transporting materials, light-emitting diodes (LEDs), and chemical sensors. Poly(2,3,4,5-tetraphenyl)siloles (**1**, so called polysilole,PTPS) shown in Scheme 1 possess both 2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopenta- 2,4-diene and Si-Si backbone but the unsaturated five-membered ring of the silole shifts their optical absorption and emission spectra into the visible spectral region. Polysilanes are well known as thermally stable polymers and they exhibit efficient emission in the UV region, high hole mobility, and high nonlinear optical susceptibility. These novel properties arise from $\sigma-\sigma^*$ delocalization of electrons along the Si-Si backbones. Siloles (**2**) has a low reduction potential and a low-lying LUMO due to $\sigma^*-\pi^*$ conjugation arising from the interaction between the σ^* orbital of the silicon atom and the π^* orbital of the butadiene moiety of the five membered ring. Water-soluble polymers encompass a wide variety of macromolecules, from biopolymers to synthetic polymers, that are of great industrial and

commercial importance.¹ Although water-soluble organic polymers have been widely studied, their inorganic counterparts have been largely left unexplored.² Poly[bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene] represents the most wellknown polymer of this class.³ Several examples of watersoluble poly(silanes) and poly(siloxanes) have also been reported.⁴ However, water-soluble polymers with transition elements in the main chain are rare. To our knowledge, the only previous report of a water-soluble ferrocene-based polymer is that from Neuse et al., in which low molecular weight (ca. $M_n \approx 2400$) poly(ferrocenium) salts were studied.⁵ Thermal ring-opening polymerization (ROP) of siliconbridged [1]ferrocenophanes 1 provides a convenient route to high molecular weight ($M_n > 10^5$) poly(ferrocenes) 2 (Scheme 1).⁶ Ambient temperature transitionmetal catalyzed and anionic ROP routes to these materials have subsequently been reported.^{7,8} Initially, the substituents attached to silicon were limited to aryl and alkyl groups. More recently, we described a general route to polymerizable silicon-bridged [1]ferrocenophanes with amino, alkoxy, and aryloxy substituents at silicon.⁹ The resulting poly(ferrocenylsilanes) are redox-active and possess interacting metal atoms in the main chain. Interest has also focused on their pyrolytic conversion to magnetic ceramic materials (including nanostructures) and their semiconductive properties.⁶ To further diversify the properties accessible with poly(ferrocenylsilanes), in this paper we report the introduction of polyether or ionic substituents that can impart hydrophilicity or water solubility to the resultant organometallic polymer. These poly(ferrocenylsilanes) are of potential interest as electrode materials and as redox-active polymeric electrolytes, in which the ionic conductivity might be switched by oxidation of the iron centers.¹⁰ Such materials are also of interest for multilayer self-assembly applications and for the preparation of micellar aggregates as preliminary results indicate that

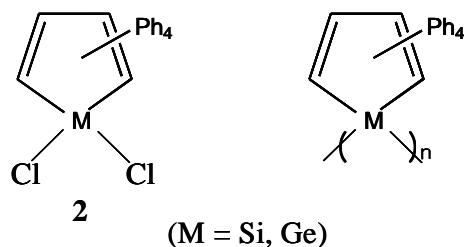
ferrocene-based surfactants could potentially be used as redox-active drug delivery agents.¹¹ Moreover, various water-soluble ferrocenium salts have been shown to display anticancer activity.¹²

I. Introduction

최근에, metallole unit을 포함하는 organometallic compounds은 그들의 넓은 범위의 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻¹³

Metallole은 silicon[Si] 혹은 germanium[Ge]을 포함하는 metalla cyclopentadiene으로써 전자 이동 물질 (electron transporting material)로 응용할 수 있는 가능성이 있다.¹⁴ 특히 cyclopentadiene과 유사한 silole[C₄Ph₄SiR₂]은 5각 고리 형태를 갖는 분야로써 Si원자를 포함하는 π 전자를 갖는 compound이다. 또한 전도성 고분자 화합물의 일반적인 구조적 특성은 탄소-탄소 단일 결합과 이중결합이 서로 교대로 위치하는 구조이거나 이중결합위치에 벤젠과 같은 방향성(aromaticity)을 갖는 고리화합물들로 치환된 구조를 갖는다.

Silole 역시 탄소-탄소 단일 결합과 이중결합이 conjugation된 구조에 실리콘(Si)이 결합되어 고리화합물을 형성하고 butadiene moiety에 네 개의 phenyl 그룹이 붙은 tetraphenylsilole은 phenyl group이 silole의 발광영역을 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 밀어낸다. Tetraphenylsilole의 발광 양자 효율은 매우 높은 것으로 보고 되어 있다. Polymetallocle은 실리콘으로 치환된 silole이나 게르마늄으로 치환된 germole이 서로 연결된 고분자로 실리콘-실리콘 및 실리콘-게르마늄 그리고 게르마늄-게르마늄이 서로 일차원적으로 연결된 구조를 가지고 있으며 1,1-dichloro-2,3,4,5-tetraphenylmetallocle(2)과 알칼리금속을 Wurtz-형태의 coupling을 통하여 합성되어 지고, 이를 polymetallocle은 매우 높은 광발광성을 지니고 있기 때문에 light emitting diode(LED)나 chemical sensor로도 응용이 가능하다.¹⁵⁻¹⁷



Ferrocene은 샌드위치 화합물 중 가장 일찍 그리고 가장 널리 알려진 화합물로 2개의 유기고리계가 철(Fe)금속 원자와 대칭적으로 결합되어 있는 전이

금속 유도체이다. Ferrocene 화합물은 그것의 독특한 전기적, 자기적 성질 때문에 30여년전부터 많이 연구되어왔다. 그러나 기존의 ferrocene 화합물들은 silane과 같은 비고리형 화합물이었다.¹⁸⁻²⁰ 그래서, 이 연구에서는 기존의 비고리형 화합물 대신 silole과 같은 독특한 여러 가지 특성을 지니는 고리형 화합물을 유도체화 함으로써 보다 좋은 광학적, 전기적, 발광적특성을 갖는 새로운 organometallic compound인 silole-bridged[1]ferrocenophane을 합성하는 것을 목표로 한다.

II. Results and Discussion

Figure 1은 ferrocene의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 ferrocene은 두개의 CP (cyclopentadiene) anion 과 철(Fe) 금속 이온이 대칭적으로 결합되어 있는 것을 알 수 있다. ferrocene 유도체를 합성하기 위해서는 먼저 Scheme 1과 같이 ferrocene에 n-BuLi 약 2.3당량을 넣어 dilithio- ferrocene **I**을 만들어야 한다.²¹ 이 1 compound는 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 바로 산화가 되기 때문에 항상 진공상태나 알곤 가스로 치환된 상태로 보관 또는 사용하여야 한다.

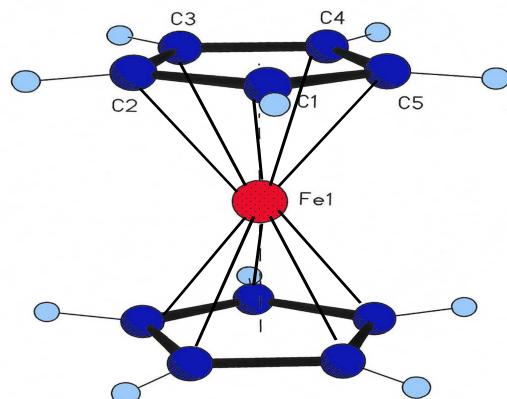


Figure 1. X-ray crystal structure of ferrocene
silole-bridged[1]ferrocenophane는 Scheme 3에서와 같이 dilithioferrocene 과 silole을 각각 1당량 반응으로 합성되어진다. Scheme 3에서 볼수 있듯이 리튬으로 치환된 ferrocene에 silole이 반응하여 고리형 compound를 만들어

내는 것을 볼 수 있다. Figure 2와 Table 1은 각각 silole-bridged[1]ferrocenophane의 X-ray single crystallography와 화합물을 구성하는 원소들간의 결합길이(bond lengths, Å)와 결합각(bond angle, °)을 나타낸다.

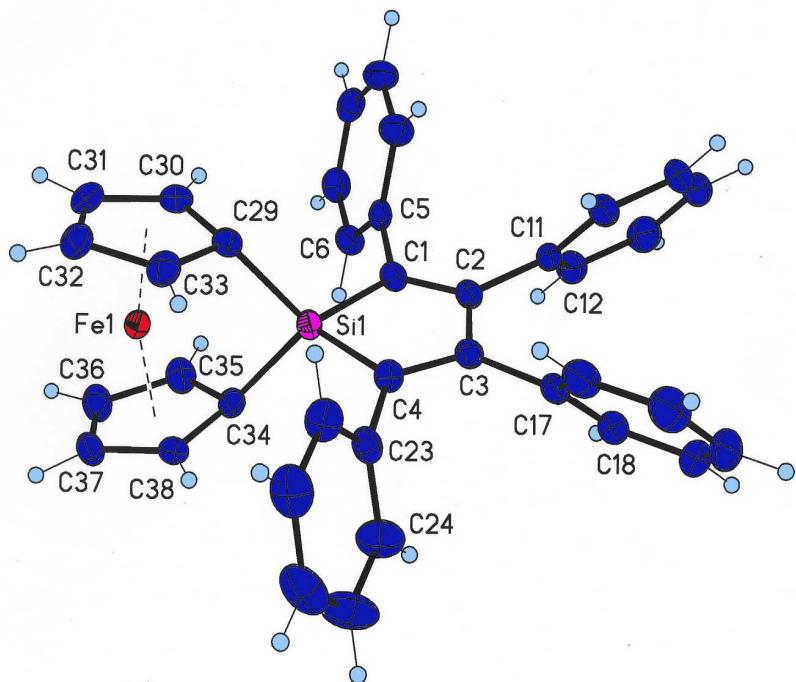


Figure 2. X-ray crystal structure of silole-bridged[1]ferrocenophane

Bond-length (Å)	Bond-angle(°)
Si1-C29 : 1.8863	C29-Si1-C34 : 96.51
Si1-C34 : 1.8843	C1-Si1-C4 : 93.66
Si1-C1 : 1.8634	Si1-C1-C2 : 106.79
Si1-C4 : 1.3733	C3-C2-C1 : 116.45
C1-C2 : 1.361	C4-C3-C2 : 116.10
C2-C3 : 1.516	Si1-C4-C3 : 106.67
C3-C4 : 1.363	C29-Fe1-C34 : 88.48
C29-Fe1 : 2.0197	C33-Fe1-C35 : 148.24
C30-Fe1 : 2.0341	C30-Fe1-C35 : 101.59
C31-Fe1 : 2.0739	C33-Fe1-C29 : 42.32
C32-Fe1 : 2.0729	C38-Fe1-C34 : 42.29
C33-Fe1 : 2.0226	C30-Fe1-C33 : 69.36
C34-Fe1 : 2.0125	C38-Fe1-C35 : 69.59
C35-Fe1 : 2.0225	
C36-Fe1 : 2.0782	
C37-Fe1 : 2.0759	
C38-Fe1 : 2.0286	

Table 1. Selected bond lengths [Å] and angles [°]

Dilithioferrocene은 두개의 CP-anion이 평행한 구조를 가지고 있다가 silole과 반응하면서 tilt angle (약 23°)을 갖는 것을 볼 수가 있다. tilt angle에 대한 정의는 기존에 이미 보고된 바있다.²²⁻²⁴ Compound 3은 실리콘(Si)을 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알 수가 있다. 그러므로, Compound 3은 매우 좋은 전도성 고분자 화합물임을 알 수가 있다.

Identification code	98219	Theta range for data collection	2.43 to 29.08°
Empirical formula	(C ₃₈ H ₂₈ FeSi)(C ₇ H ₈)	Reflections collected	19210
Formula Weight	660.68	Independent reflections	8219 [R(int) = 0.0280]
Crystal system	Triclinic	Data / restraints / parameters	8219 / 7 / 489
Space group	P-1	wR(F ² all data)	wR2 = 0.0862
Unit cell dimensions	a = 7.1407(2) Å α = 75.855(2)°	R(F obsd data)	R1 = 0.0364
	b = 13.7568(2) Å β = 86.938(2)°	Goodness-of-fit on F ²	1.036
	c = 18.5759(3) Å γ = 76.307(2)°	Observed data [I > 2σ(I)]	6493
Volume	1719.13(6) Å ³	Extinction coefficient	0.0040(6)
Z	2	Largest and mean shift / s.u.	0.000 and 0.000
Density (calculated)	1.276 Mg/m ³	Largest diff. peak and hole	0.358 and -0.348 e/Å ³
Wavelength	0.71073 Å	Max. and Min. transmission	0.862 and 0.760
Temperature	143(2)K	Absortion correction	Empirical
F(000)	692	Absortion coefficient	0.505 mm ⁻¹

Table 2. Crystallographic Data for Compound 3

Table 2은 Compound 3의 X-ray Crystallographic Data를 나타낸다. Compound 3의 ¹H-NMR (CDCl₃, TMS = 0 ppm); CP-H, δ = 3.982 and 4.395ppm; Ph-H, δ = 7~8 ppm.

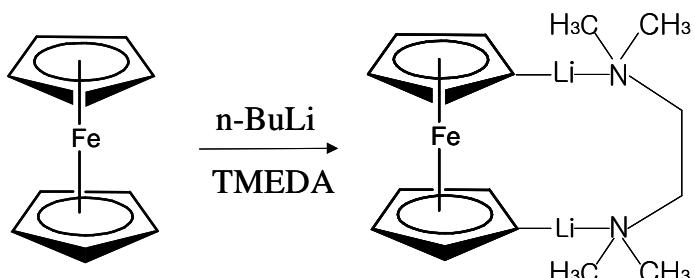
III. Experimental Section

1. Sample preparation.

모든 합성 조작은 standard vaccume-line Schlenk technique을 이용하여 알곤가스하에서 이루어진다. 모든 용매 (diethylether, hexane, tetrahydrofuran 그리고 toluene)는 알드리치 화학회사에서 구입하고 sodium과 benzophenone으로 증류한 순수한 용매만을 사용한다. 따라서 사용되는 모든 시약은 사용하기 전에 증류 혹은 알드리치에서 구입하여 직접 사용한다. NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz 스펙트로미터 ($^1\text{H-NMR}$ 의 300.1MHz)로 얻어진다. NMR용매 CDCl_3 은 Na/K로 진공 증류에 의해 얻어진 순수용매를 사용한다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. 문자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography를 이용한다.

2. $1,1'$ -dilithioferrocene · TMEDA 의 합성

$1,1'$ -dilithioferrocene · TMEDA 의 합성은 Scheme 1에서와 같이 알드리치에서 구입한 ferrocene 3g (16 mmol)을 증류한 hexane 100mL에 넣고 용해를 시킨다. ferrocene이 hexane에 완전 용해가되면 TMEDA (tetramethyl ethylenediamine) 3mL (20 mmol)을 넣는다. 이때 TMEDA는 ferrocene에 Li을 붙여주기 위한 촉매제로 사용된다. TMEDA를 넣고 나면 n-BuLi (2.5M in hexane) 14.8mL 2.3당량을 넣어준다. 그런 후 약 12시간동안 교반시켜준다. 이후 발생한 product(orange powder)는 필터로 여과시켜주고 hexane 100mL로 세번정도 세척해주고, 진공상태로 건조시켜준다. 이 product는 공기와 열에 매우 민감하고, 산화가 되기 쉽기 때문에 반드시 진공상태 및 알곤가스를 불어주면서 취급해야 한다.

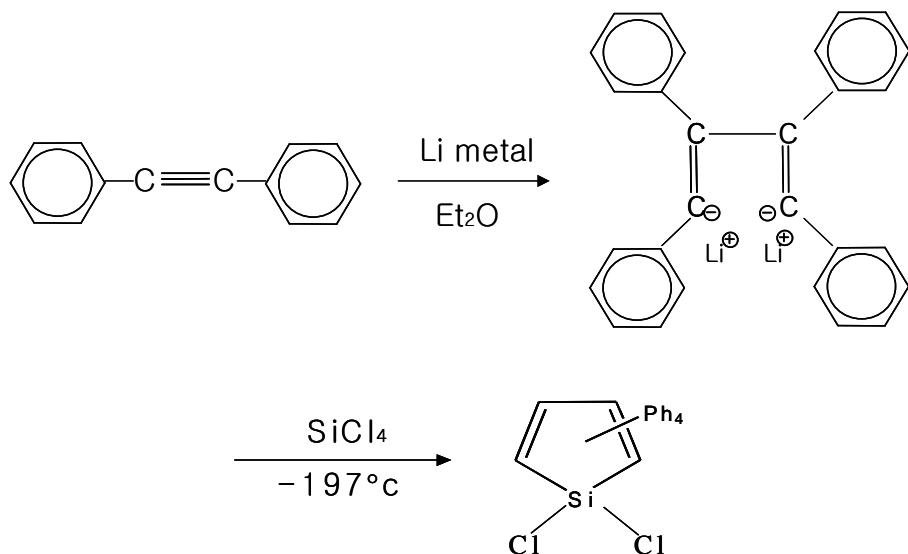


Scheme 1. Synthesis of 1,1'-dilithioferrocene · TMEDA

3.1,1-dichlorotetraphenylsilole의 합성

1,1-dichlorotetraphenylsilole 2의 합성은 Scheme 2에서와 같이 알드리치에서 구입한 diphenylacetylene 17.8g (100mmol) 과 2당량의 Li wire 1.39g을 Na/benzophenone으로 중류한 diethylether 120mL에 약 한시간 반동안 교반하여 반응시킨다. 한시간 반정도 시간이 지나면 노란색 salt (1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-buta-1,3-diene)이 생긴다.

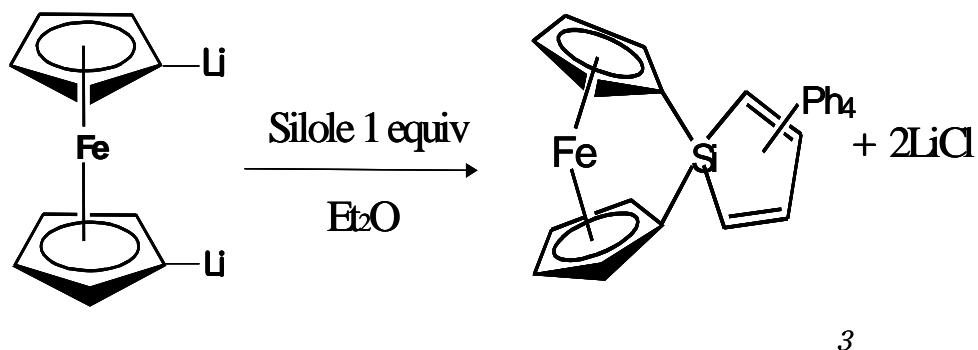
이후 반응물을 액체질소로 급속냉각 시켜 고체상태일때 SiCl₄ 30mL정도 과량으로 첨가하여 서서히 침투하듯 반응시키고 상온이 될 때까지 약 30분정도 방치한다음 ether를 충분히 넣고 교반시킨 후 overnight시키면 노란색 침전물 (LiCl)과 녹색 용액으로 분리가 된다. 위쪽의 녹색용액을 새로운 플라스크로 옮겨서 product들이 생길 때까지 감압 하에서 증발 시켜준다. 플라스크에 생긴 product는 재결정화(recrystallization)시켜 -20°C로 냉동 보관한다.



Scheme 2. Synthesis of 1,1-dichlorotetraphenylsilole

4. Silole-bridged[1]ferrocenophane의 합성

Silole-bridged[1]ferrocenophane의 합성은 Scheme 3에서와 같이 1,1-dilithio ferrocene · TMEDA에 silole 1당량 반응으로 합성된다. silole은 Na / benzophenone으로 증류한 diethylether 100mL에 완전히 용해시킨후 -78°C ice bath에서 1,1-dilithioferrocene 과 overnight 반응시킨다. 이때 1,1-dilithio ferrocene은 쉽게 산화가 되기 때문에 알곤가스하에서 반응시킨다. overnight 동안 반응시킨후 filter로 여과하면 salt가 제거된 와인색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 suction하여 product 3이 생기면 재결정화(recrystallization)시켜 -20°C로 냉동보관한다.



Scheme 3. Synthesis of silole-bridged[1]ferrocenophane

IV. Conclusions

광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organometallic compound 3은 1,1'-dilithioferrocene · TMEDA과 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 반응에 의해서 합성되었다. 이러한 organometallic compound 3은 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트로미터와 X-ray single crystallography로 화합물의 특성을 확인하였다. compound 3의 결합 tilt-angle은 약 23.703° 였다. 현재, compound 3 고분자인 poly(ferrocenylsilole)의 합성 및 연구가 진행중에 있다. 그리고, chemical sensor로써의 응용가능성에 대해서도 연구 중에 있다.

VII. References

- [1] K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 1.58.
- [2] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloir, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11608.11609.
- [3] R. West, H. Sohn, D.R. Powell, T. Mueller, Y. Apeloir, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1002.1004.
- [4] W.P. Freeman, T.D. Tilley, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 882.884.
- [5] W.P. Freeman, T.D. Tilley, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 10457.10468.
- [6] (a) J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5883. 5884;
(b) J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, *Organometallics* 13 (1994) 3387.3389.
- [7] B. Goldfuss, P.v.R. Schleyer, *Organometallics* 14 (1995) 1553. 1555.
- [8] B.Z. Tang, X.W. Zhan, G. Yu, P.P.S. Lee, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2878.2974.
- [9] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, *J. Organomet. Chem.* 391 (1990) 27.36.
- [10] (a) U. Bankwitz, H. Sohn, D.R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* 499 (1995) C7.C9; H. Sohn / *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 134.138
(b) T. Mueller, Y. Apeloir, H. Sohn, R. West, in: N. Auener, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry III*, Wiley.VCH, New York, 1998, pp. 144.151.
- [11] (a) H. Sohn, J. Merritt, D.R. Powell, R. West, *Organometallics* 16 (1997) 5133.5134;
(b) H. Sohn, H.-G. Woo, D.R. Powell, *Chem. Commun.* 6 (2000) 697.698.
- [12] S.-B. Choi, P. Boudjouk, P. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5814.5815.
- [13] Y.X. Liu, T.C. Stringfellow, D. Ballweg, I.A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 49.57.

- [14] Tamao, K.; kawachi, R. M.; Sailor, M. J.; Trogler, W.C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 2104–2105
- [15] McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2537–2574
- [16] Albert, K. J.; Lewis, N. S.; Schauer, C. L.; Sotzing, G. A.; Stitzel, S. E.; Vaid, T. P.; Walt, D. R. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2595–2626
- [17] H. Sohn,; Sailor, M. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3821–3830
- [18] Y, Ni.; Ron, Rulkens.; Ian Manners.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4102–4114
- [19] Ron, Rulkens.; Lough, A. J.; Ian Manners.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1805–1807
- [20] Sheridan, J. B.; Lough, A. J.; Ian Manners.; *Organometallics* 1996, 15, 2195–2197
- [21] D. Seyferth.; H. P. Hoffman,; R. Burton,; J. F. Helling, *Inorg. Chem,* 1962, 1, 227
- [22] Mizuta, T.; Onishi, M.; Miyoshi, K.; *Organometallics* 2000, 19, 5005–5009
- [23] Peckham, T. J.; Nguyen, P.; Bourke, S. C.; Wang, Q.; Harrison, D. G.; Zoricak, P.; Russell, C.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Lough, A. J.; Manners, I.; *Organometallics;(Article);* 2001; 20(14); 3035–3043.
- [24] Althoff, A.; Jutzi, P.; Lenze, N.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H.-G.; *Organometallics;(Article);* 2003; 22(13); 2766–2774.

CHAPTER 2

*Synthesis and Structural Characterization of
1,1-Dichlorosila-fluorene and Its Polycondensation*

Abstract

Synthesize of 1,1-Dichlorosila-fluorene

Kwone, yong hee

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Polysiloles have recently received much attention because of their unusual electronic properties. These unusual optical and electrical properties can be useful in electronic devices, such as electron transporting materials, light-emitting diodes (LEDs), and chemical sensors. Poly(2,3,4,5-tetraphenyl)siloles (**1**, so called polysilole,PTPS) shown in Scheme 1 possess both 2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopenta- 2,4-diene and Si-Si backbone but the unsaturated five-membered ring of the silole shifts their optical absorption and emission spectra into the visible spectral region. Polysilanes are well known as thermally stable polymers and they exhibit efficient emission in the UV region, high hole mobility, and high nonlinear optical susceptibility. These novel properties arise from $\sigma-\sigma^*$ delocalization of electrons along the Si-Si backbones. Siloles (**2**) has a low reduction potential and a low-lying LUMO due to $\sigma^*-\pi^*$ conjugation arising from the interaction between the σ^* orbital of the silicon atom and the π^* orbital of the butadiene moiety of the five membered ring.

I. Introduction

Organic-light emitting diodes (O-LEDs)를 이용한 새로운 전하이동물질의 개발은 재료과학에 있어서 중요한 포커스가 되고 있다. 새롭게 응용할 수 있는 전자 구성 성분을 찾기 위한 재료들은 비결정질 상태로 열적 안정을 이루는지, 좋은 용해도를 갖는지, 다른 장치의 구성 성분들과 산화환원 반응을 평형하게 이루는지를 찾기 위해 개발하고 있다.¹⁻⁶

현재 우리 그룹에서 연구 중인 polysilole은 광발광성 고분자 물질이다. 이 polysilole은 silole을 포함하고 있는 5각 고리 화합물이다. 이 물질은 강한 광발광성을 갖는 독특한 광학 성질을 갖고 있고, 강한 전자발광성을 갖는 특유의 전기적 성질을 갖고 있다. 이로 인하여, 폭발물을 탐지하는 센서로, 중금속을 탐지하는 중금속 센서로, 그리고 고분자 LED 등으로 응용이 가능하게 되었다.⁷⁻⁹

즉, 이러한 현상들은 준금속 실리콘에 포함되어 있는 5각 고리의 전하이동 현상에서 비롯된 것이다. 이점을 중점으로 하여 이와 유사한 구조를 갖는 fluorene을 찾게 되었다. Fluorene은 유기-LED의 대표적 화합물 중의 하나이다. 여기에서 우리는 fluorene의 중심이 되는 모체를 강하고 독특한 광학적, 전기적 성질을 갖는 silole 구조로 치환에 줌에 따라 기존의 유기-LED보다 훨씬 강한 빛과 수명이 연장된 LED를 개발할 수 있을 것으로 예상하게 되었다.^{10,11}

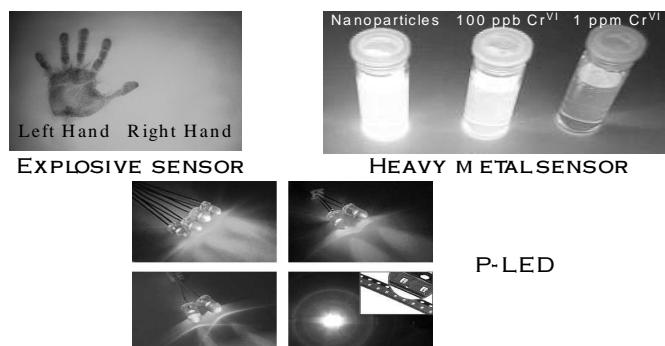


Figure 1. Polysilole의 응용 가능한 분야

Silafluorene은 독특한 전기적 성질을 갖고 있다. 이 화합물은 매우 뛰어난 인광 현상과 전자발광 현상을 나타내고 이러한 성질로 인하여 LED로의 응용 가능성을 갖고 있는 것이다. 이러한 고리 화합물은 독특한 전기적 성질을 갖는다.¹²⁻¹⁵ 그 이유는 LUMO가 가장 낮은 에너지 레벨에 놓여 있고, 이런 화합물은 높은 전기활동성과 높은 형광현상을 만들기 때문이다. 우리는 디스플레이 장치에 들어가는 LEDs (light emitting diodes)의 소재인 silafluorene 유도체¹⁶⁻¹⁸를 합성할 계획이다. 또한 유기 유도체와 다중 형광성 같은 유용한 구조적 특성을 가진 고분자를 연구하도록 하였다.

2,2'-dibromobiphenyl은 silafluorene과 같은 유기실리콘 고리화합물을 합성하기 위한 중간적 매개체로써의 중요한 물질이다. 2,2'-dibromo biphenyl은 다단계 과정을 통해 합성할 수 있다¹⁹⁻²¹. 그러나, 이같은 경우 매우 낮은 수득률을 나타낸다. 이 보고서에서 설명하고 있는 2,2'-dibromobiphenyl은 수득률을 높이면서도 짧은 과정을 통해서 합성하도록 하였다.

II. Experimental Section

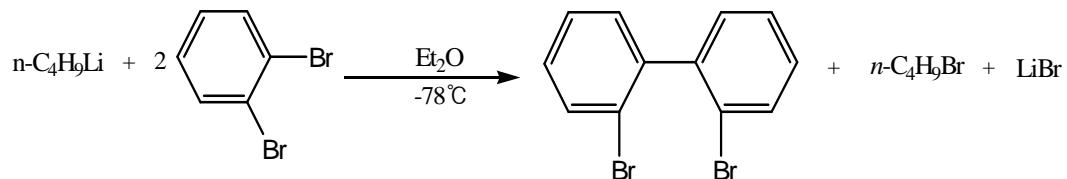
1. Sample preparation.

모든 합성 과정은 슈렌크라인(Schlenk Line)을 이용하고 진공 상태를 유지하면서 아르곤 가스 하에서 수행되었다. 용매는 알드리치 케미칼(Aldrich Chemiocal Co. Inc.) 제품을 이용하였고, 벤조페논은 나트륨을 넣어 증류하였다. 이 실험들은 *o*-dibromobenzene과 *n*-butyllithium을 2:1(0.025 mol : 0.0125 mol)로 수행되었다.

2. 2,2' -diboromobiphenyl synthesis

약 한 시간 동안 무수 THF에 25 mmol *o*-dibromobenzene을 넣고 반응시킨 다음, 여기에 *n*-butyllithium(1.6M Hexane) 12.5 mmol을 천천히 소량씩 (방울첨가) 첨가하였다. *o*-dibromobenzene 용액은 dry-ice / acetone bath를 이용하여 -78°C의 상태에서 반응되었다. 이 반응 혼합물은 30분 동안 교반시

키고 나서, 5°C가 될 때까지 온도를 올려준 다음 5% HCl을 첨가하여 가수분해 반응시키고 약 한 시간 동안 방치시켜 둔다.



Scheme 1. 2,2'-dibromobiphenyl의 합성

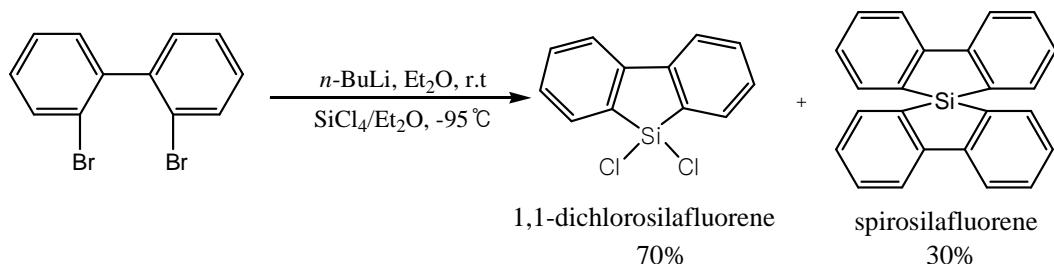
이렇게 한 후, 분별깔대기에 의해 물층과 유기층을 분리시킨다. 물층은 다시 ether를 넣고 다시 한번 분별깔대기에 의해 유기층을 물 층으로 분리시킨 후, 물층은 버리고 유기층만 모으게 된다. 모아진 유기물은 수분을 없애기 위해 무수황산나트륨을 넣어준 후, filtration시켜준다. 이 반응물들은 증류 장치를 이용하여 70°C를 유지하면서 거품이 없을 때까지 증류한다. 잔여물들은 에탄올로 처리하여 생성물들은 하루 동안 냉각시킨다. 그 다음날 생성물을 filtration하기 위하여 작은 양의 에탄올을 첨가하고 1/3가량을 증발시키고 냉각시킨다. 다시 한번 에탄올로 재결정화 시켜주면, 순수한 2,2'-dibromobiphenyl 생성물을 얻을 수 있다. 수득률은 약 54%정도 나온다.

NAME	Required Quantity(unit : g or mL)
O-C ₆ H ₄ Br ₂	5.90g(0.025mol)
Anh. THF	56.25mL
Ether	8.75mL
<i>n</i> -BuLi(1.6M in hexane)	7.80mL(0.8mL/0.0125mol)
HCl(5%)	소량
Absolute Ethanol	6.25mL
Distl. Ether	4 × 2.5mL

Table 1. 반응물의 정량적 도표

3. 1,1-Dichlorosilafluorene and Spirosilafluorene synthesis

50mL ether를 2,2'-dibromobiphenyl 6g (19.35mmol)에 넣고 교반시켜준 후, 냉각장치에서 5분 동안 n-butyllithium (in 1.6M hexane) 27mL를 천천히 한 방울씩 떨어뜨린다. 두 시간 동안 실내 온도에서 교반시킨다. 혼합 용액에 ether 4mL에 SiCl₄ 1.5g (9mmol)을 넣은 용액을 30분 동안 한 방울씩 떨어뜨린다. 실내 온도에서 12시간 동안 교반시킨다. 물 50mL를 넣고 흔든 후에 유기층은 황산마그네슘을 넣고 수분을 제거한 다음 filtration한다. ether는 증류 장치를 통해서 증류시켰다. 에탄올로 재결정화시키면 3.3g의 생성물을 얻게 되고 수득률은 약 51%정도 나왔다. 이 51% 중 1,1-Dichloro silafluorene 70%와 9,9'-spiro-9-silafluorene 30%를 얻을 수 있었다.



Scheme 2. 1,1-dichlorosilafluorene과 spirosilafuorene의 합성

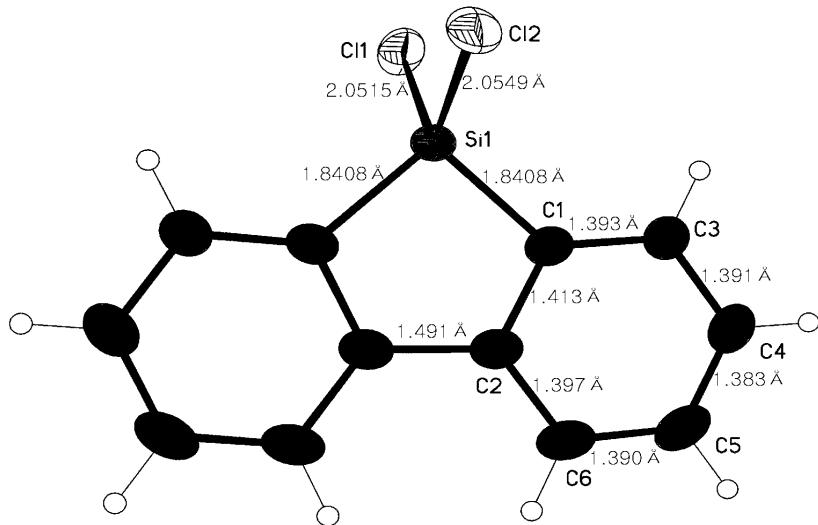


Figure 2. 1,1-dichlorosilafluorene의 결합 길이[Å]와 각도[°]:

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

Empirical formula	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ Si	F(000)	512
Crystal system	Orthorhombic	Absorption coefficient	0.629 mm ⁻¹
Formula weight	251.17	Absorption correction	Empirical
Space group	Pnma	Max. and min. transmission	0.894 and 0.654
Unit cell dimensions		Theta range for data collection	2.32 to 27.27°
	a = 7.4302(2) Å α = 90°	Reflections collected	6723
	b = 12.162(4) Å β = 90°	Data / restraints / parameters	1341 / 0 / 73
	c = 12.732(4) Å γ = 90°	wR(F² all data)	wR2 = 0.0755
Volume	1150.5(6) Å ³	R(F obsd data)	R1 = 0.0283
Z	4	Goodness-of-fit on F²	1.045
Density(calculated)	1.450 Mg/m ³	Observed data [I>2σ(I)]	1133
Wavelength	0.71073 Å	Largest and mean shift / s.u.	0.000 and 0.000
Temperature	133(2) K	Largest diff. Peak and hole	0.312 and -0.336 e/ Å ³

Table 2. 1,1-dichlorosilafluorene의 결정 데이터와 미세 구조

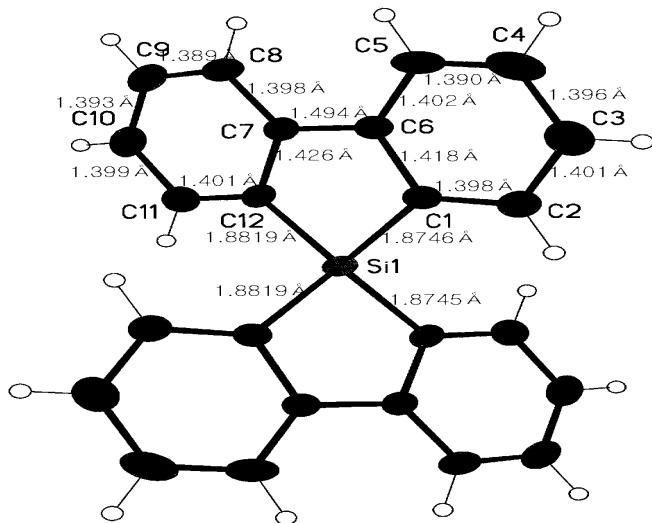


Figure 3. 9,9'-spiro-9-silafluorene의 결합길이[Å]와 각도[°]:
 C(1)#1-Si(1)-C(1) 116.56(11), C(1)#1-Si(1)-C(12)#1 92.10(7),
 C(1)-Si(1)-C(12)#1 114.15(7), C(1)#1-Si(1)-C(12) 114.15(7), C(1)-Si(1)-C(12)
 92.09(7), C(12)#1-Si(1)-C(12) 129.85(11), C(2)-C(1)-Si(1) 131.48(13),
 C(6)-C(1)-Si(1) 108.92(12), C(11)-C(12)-Si(1) 132.74(14), C(7)-C(12)-Si(1)
 107.98(12)

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ Si	F(000)	696
Crystal system	Tetragonal	Absorption coefficient	0.135 mm ⁻¹
Formula weight	332.46	Absorption correction	Empirical
Space group	P4(3)2(1)2	Max. and min. transmission	0.978 and 0.777
Unit cell dimensions		Theta range for data collection	2.92 to 29.14°
	a = 8.5996(2) Å α = 90°	Reflections collected	8561
	b = 8.5996(4) Å β = 90°	Data / restraints / parameters	2223 / 0 / 114
	c = 23.9657(4) Å γ = 90°	wR(F² all data)	wR2 = 0.0947
Volume	1772.34(7) Å ³	R(F obsd data)	R1 = 0.0439
Z	4	Goodness-of-fit on F²	1.151
Density(calculated)	1.246 Mg/m ³	Observed data [I > 2σ(I)]	2040
Wavelength	0.71073 Å	Largest and mean shift / s.u.	0.001 and 0.000
Temperature	143(2) K	Largest diff. Peak and hole	0.349 and -0.231e/Å ³

Table 3. 9,9'-spiro-9-silafluorene의 결정 데이터와 미세 구조

III. Results and Discussion

1,1-Dichlorosilafluorene은 이미 보고되어진 바가 있다. 비록 단위격자는 그 전 논문에서 보고되었지만, 결정 구조는 발표되어지지 않았다. 우리는 Scheme 2의 반응을 보다 향상시켰고 X-ray구조를 설명할 수 있었다. 이미 보고된 논문에서는 2,2'-dibromobiphenyl과 SiCl₄를 실내온도에서 처리하게 되면 대부분 9,9'-spiro-9-silafluorene를 얻게 되고 1,1-dichloro silafluorene는 22%의 소량만 얻게 되었다. 그러나 과량의 SiCl₄를 사용하고 -95°C에서 반응을 시켰을 때, 우리는 70%의 수득률을 얻게 되었다. 강한 반응성을 보이는 Silafluorene dianion의 결정 구조는 18-Crown-6-ether와 함께 DME/hexane을 넣고 결정화시킴에 따라 얻게 되었고 그 구조는 X-ray crystallography로 확인할 수 있었다.(Figure 3, Figure 4, Table 2, Table 3)

IV. Conclusions

2,2'-dibromobiphenyl은 Silafluorene과 같은 유기실리콘 고리화합물을 합성하기 위한 중간적 매개체로써의 중요한 물질이지만, 매우 낮은 수득률을 나타낸다. 이 보고서에서 설명하고 있는 2,2'-dibromobiphenyl은 수득률을 높이면서도 짧은 과정을 통해서 합성할 수 있었다.

우리는 1,1-dichlorosilafluorene의 scheme 2 반응과정을 보다 향상시켰고 X-ray구조를 설명할 수 있었다. 이미 보고된 논문에서는 2,2'-dibromobiphenyl과 SiCl₄를 실내온도에서 처리하게 되면 대부분 9,9'-spiro-9-silafluorene를 얻게 되고 1,1-dichlorosilafluorene는 22%의 소량만 얻게 되었지만, 우리는 과량의 SiCl₄를 사용하고 -95°C에서 반응을 시켰을 때, 70%의 수득률을 얻게 되었다.

VII. References

- [1] Salbeck J, Yu N, Bauer J, Weissertel F, Bestgen H. *Synth Met* 1997;91:209.
- [2] Chan L-H, Lee R-H, Hsieh C-F, Yeh H-C, Chen C-T. *J Am Chem Soc* 2002;124:6469.
- [3] Chan L-H, Yeh H-C, Chen C-T. *Adv Mater* 2001;13:1637.
- [4] Chan L-H, Yeh H-C, Chen C-T. *Proc SPIE-Int Soc Opt Eng* 2001;4464:265.
- [5] Chen HY, Lam WY, Luo JD, Ho YL, Tang BZ, Zhu DB, et al. *Appl Phys Lett*, 2002;81:574.
- [6] Wakizaka D, Fushimi T, Ohkita H, Ito S. *Polymer* 2004;45:8561.
- [7] Tang CW. *Appl Phys Lett* 1986;48:183.
- [8] Okutsu S, Onikubo T, Tamano M, Enokida T. *IEEE Trans Electron Dev* 1997;44:1302.
- [9] Shirota Y. In: Kafafi Z, editor. *Organic light-emitting materials and devices*. Proceedings of SPIE, vol. 3148, 1997. p. 186.
- [10] Giebel C, Antoniadis H, Bradley DDC, Shirota Y. *Appl Phys Lett* 1998;72:2448.
- [11] Fujikawa H, Tokito S, Taga Y. *Synth Met* 1997;91:161.
- [12] Mori T, Strzelec K, Sato H. *Synth Met* 2002;126:165.
- [13] Ego C, Grimsdale AC, Uckert F, Yu G, Srđanov G, Müllen K. *Adv Mater* 2002;14:809.
- [14] Bernius M, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu W. *Adv Mater* 2000;12:1737.
- [15] Miteva T, Meisel A, Knoll W, Nothofer HG, Scherf U, Müllen DC, et al. *Adv Mater* 2001;13:565.
- [16] Redecker M, Bradley DDC, Inbasekaran M, Wu WW, Woo EP. *Adv Mater* 1999;11:241.[17] Halls JJM, Arias AC, MacKenzie JD, Wu W, Inbasekaran M, Woo EP, et al. *Adv Mater* 2000;12:498.
- [18] Chen JP, Markiewicz D, Lee VY, Klaerner G, Miller RD, Scott JC. *Synth Met* 1999;107:203.
- [19] Redecker M, Bradley D, Inbasekaran M, Woo E. *Appl Phys Lett*

1999;74:1400.

- [20] Redecker M, Bradley D, Baldwin K, Smith DA, Inbasekaran M, Wu WW, et al. *J Mater Chem* 1999;9:2151.
- [21] Salbeck J. *Bunsenges Ber Phys Chem* 1996;100:1667.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20057047	과 정	석사
성 명	한글:권 용희 한문 :權 容熙 영문 :Yonghee Kwon				
주 소	광주 서구 쌍촌동 주공아파트 106동 307호				
연락처	E-MAIL : redmartin@lycos.co.kr				
논문제목	한글 :기능성 다이벤조 실올의 합성 영문: Synthesize of functional dibenzosilole				

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

- 다 음 -

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

2007년 2월 일

저작자: 권 용희 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하

감사의 글

2년 이라는 시간동안 나에게 많은 것을 얻을 수 있게 해주었던 교수님들과 선.후배들께 말로는 다하지 못할 감사를 드립니다. 여러 가지로 많이 부족한 나를 여기까지 이끌어 주었던 많은 가르침과 격려들을 항상 가슴 속에 품고 앞으로의 나의 미래, 나의 세상을 만들어 나가 보이겠다는 다짐을 해보며 다시 한번 마음속 깊이 감사드립니다.

힘든 상황에서도 항상 나를 응원하여 주셨던 부모님...사랑합니다.

2006년

권 용 희