



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건 하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)



2010년 2월–
석사학위 논문

화학센서 응용을 위한
Pentiptycene-Thiophene
copolymer의 합성과 광학적
특성

조선대학교 대학원

화학과

한정민

화학센서 응용을 위한
Pentiptycene-Thiophene
copolymer의 합성과 광학적
특성

- Synthesis and optical characterization of
pentptycene-thiophene copolymer for chemical sensors -

2010년 2월 25일

조선대학교대학원

화학과

한정민

화학센서 응용을 위한
Pentiptycene-Thiophene
copolymer의 합성과 광학적
특성

지도교수 조 성 동, 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2009년 10월

조선대학교 대학원

화학과

한정민

한정민의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 고 문 주 교수 (인)

위원 조선대학교 조 성 동 교수 (인)

위원 조선대학교 손 홍 래 교수 (인)

2009년 11월

조선대학교 대학원

LIST

Chapter 1. Synthesis and optical characterization of pentiptycene-thiophene copolymers for chemical sensors

Abstract

I . Introduction

II . Experimental Section

1. Materials & Instruments
 - 1-1. Materials
 - 1-2. Instruments
2. Pentiptycene 합성
 - 2-1. Iptycene Quinones의 합성
 - 2-2. Trimethylsilyliptycene의 합성
 - 2-2. Pentipycene diacetylene의 합성
3. Thiophene iptycene 합성
 - 3-1. Thiophene iptycene 합성
 - 3-2. Thiophene iptycene의 광학적 특성 조사
 - 3-3. Nitroaromatic의 합성 및 준비
4. Polythiophene iptycene 합성
 - 4-1. Polythiophene iptycene 합성
 - 4-2. Polythiophene iptycene의 광학적 특성 조사

III . Results and Discussion

1. Thiophene iptycene 결과
 - 1-1. 화합물 분석
 - 1-2. 광학적 특성 조사
 - 1-3. Nitroaromatic 화합물 감지

2. Polythiophene iptycene 결과
 - 2-1. 화합물 분석
 - 2-2. 광학적 특성 조사
 - 2-3. Nitroaromatic 화합물 감지

IV. Conclusion

Chapter 2. Optical Characterization of Dihydrotetraphenylsilole and Nanoaggregates

Abstract

I . Introduction

II . Experimental Section

1. Materials & Instruments
2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole의 합성
3. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole의 합성
 - 3-1. Dichlorotetraphenylsilole를 이용한 dihydrotetraphenylsilole의 합성
 - 3-2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole를 이용한 1,1-dihydrotetraphenyl silole의 합성
4. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole 나노 응집체의 합성

III. Results and Discussion

1. Hydrochloro-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 화합물 특성 분석
2. Dihydro-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 화합물 특성 분석
3. Dihydrosilole-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 나노응집체 광학적 분석

IV. Conclusion

Chapter 3. Synthesis and Optical Characterization of 2,5-Difunctional silole

Abstract

I . Introduction

II . Experimental Section

1. Materials & Instruments
2. Dimethyl-bis(phenylethylnyl)silane의 합성
 - 2-1 Lithium phenylacetylene의 합성
 3. 2,5-Dibromosilole의 합성
 - 3-1 LiNaph의 합성
 - 3-2 2,5-Dilithiosilole의 합성
 - 3-3 2,5-Dizinc chloride silole의 합성
 - 3-4 2,5-Dibromo silole의 합성

III. Results and Discussion

1. 2,5-Dibromosilole의 화합물 특성 분석
2. 2,5-Dibromosilole의 광학적 특성 분석

IV. Conclusion

LIST OF FIGURES

- Fig. 1. Schematic diagram illustrating cavities of pentiptycene for binding analyte.
- Fig. 2. Thiophene iptycene ^1H NMR data
- Fig. 3. PL spectra of thiophene iptycene
- Fig. 4. Detection of PA based on thiophene iptycene
- Fig. 5. Detection of TNT based on thiophene iptycene
- Fig. 6. Polythiophene iptycene ^1H NMR data
- Fig. 7. PL spectra of iptycene thiophene polymer nanoaggregates in water–THF mixtures
- Fig. 8. Comoparision of PL efficiency between polythiophene iptycene and nanoaggregates
- Fig. 9. Detection of PA based on iptycene thiophene polymer nanoaggregates
- Fig. 10. Detection of TNT based on iptycene thiophene polymer nanoaggregates
- Fig. 11. PL spectra of dihydrosilole and nanoaggregates
- Fig. 12. Comoparision of PL spectra dihydrosilole and nanoaggregates
- Fig. 13. PL spectra dihydrosilole nanoaggregates in water THF mixture
- Fig. 14. PL intensity of dihydrosilole nanoaggregates % water by volume
- Fig. 15. Photoluminescence and absorbtion spectra of 2,5-dibromosilole

LIST OF SCHEMES

- Scheme 1. Synthesis of iptycenequinone
- Scheme 2. Synthesis of trimethylsilyliptycene quinone
- Scheme 3. Synthesis of Pentiptycene diacetylene
- Scheme 4. Synthesis of thiophene iptycene 2 h room temperature
- Scheme 5. Chemical structural of explosive
- Scheme 6. Synthesis of TNT
- Scheme 7. Synthesis of thiophene iptycene
- Scheme 8. Synthesis of Chlorohydrotetraphenylsilole
- Scheme 9. Synthesis of Dihydrotetraphenylsilole
- Scheme 10. Reduction of Dichlortertaphenylsilole
- Scheme 11. Synthesis of Dimethyl-bis (phenylethynyl) silane
- Scheme 12. Synthesis of 2,5-Dilithiosilole
- Scheme 13. Synthesis of 2,5-Dizinc chloridesilole
- Scheme 14. Synthesis of 2,5-Dibromo silole

Chapter 1. Synthesis and optical characterization of pentiptycene-thiophene copolymer for Chemical sensors

Han, Joungmin

Advisor : Prof. Cho, Sungdong, Ph.D,

Department of Chemistry,

Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

The synthesis, spectroscopy, and fluorescence quenching behavior of thiophene pentiptycene-derived phenyleneethynylene polymer. The incorporation of rigid three-dimensional pentiptycene moieties into conjugated polymer backbones offers several design advantages for solid-state (thin film) fluorescent sensory materials. The fluorescence attenuation (quenching) of polymer films upon exposure to analytes depends on several factors, including the exergonicity of electron transfer from excited polymer to analytes, the binding strength (polymer-analyte interactions), the vapor pressure of the analyte, and the rates of diffusion of the analytes in the polymer films. In short, thinner films show a larger response to nitro-aromatic compounds, but show a lower response to quinones. Such differences are explained in terms of polymer-analyte interactions, which appear to be electrostatic in nature. The rapid fluorescence response (quenching) of the spin-cast films of porous polymer to nitro-containing compounds qualifies these materials as promising nitroaromatic compounds chemosensory materials.

I . Introduction

Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로서 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다[1-3]. 또한 전도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 최근에 많이 활용되고 있다[4]. Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat[5], 및 TNT[6,7]와 같은 분석 물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호작용을 억제할 필요가 있고[8-13], 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다[14].

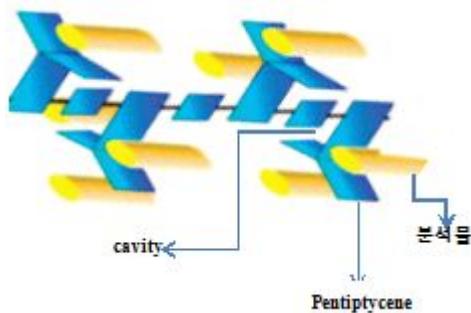


Figure 1. Schematic diagram illustrating cavities of pentiptycene for binding analyte

Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 소단위체가 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타낼 것이라 예상된다. 이러한 비계 모양의 형태를 가지고 있는 pentiptycene의 양자 효율을 증가시키고 O-LED 소자로 이용하기 위하여 thiophene을 접목시켜 O-LED 소자 및 센서의 개발에 많이 이용되고 있다[15,16]

최근에 Thiophene과 모노할로개노메틸기 thiophene의 전자 구조 및 분자 결합 속성은 실험적 이론적으로 연구되었다[17-19]. 이 연구의 중요한 목적들 중의 하나는 π -orbital, 그리고 이온화[20]의 분자궤도상태 모델의 붕괴가 예상되었던 이 궤도함수들의 가장 깊숙한 곳으로부터 이온화 때문에 광전자 밴드들의 상태를 확인하였다. 이 목표는 수직 이온화 에너지들과 스펙트럼 강도를 위한 이론 예측들과 각 분해 광전자 분광학으로부터 얻어진 정보를 결합시킴으로써 광활한 영역에 이루어졌다. 두 번째로 야기된 것은 황 또는 할로겐 원자 궤도함수에 관련된 분자궤도상태의 광전리 동력학에 대한 cooper minima[21]의 영향에 관련되어 있다. 이 영향력은 광자에너지의 기능 그리고 중심의 외부 원자가 궤도들을 위해 Mulliken 원자 수들을 계산함으로써 광전자 각도 분포들을 기록함으로써 검사받았다. 분자궤도상태에 특정한 궤도함수를 가지고 연합된 비대칭성 파라미터에 영향을 주는 cooper minimum의 시험적인 관찰과 중요한 황의 이론 예측 또한 할로겐 원자 모형 사이에 발견되었다. 그리하여 할로겐 원자를 가진 2-iodothiophene과 2,5-diiodothiophene을 iptycene과 합성하여 단분자와 고분자를 형성하려 한다. Iptycene과 thiophene 사이에 존자하는 cavity의 광학적 특성을 조사하고 전자 부족 폭발물인 PA와 TNT를 감지하고자 한다.

본 논문에서는 이러한 특징을 가지고 있는 Pentiptycene과 Thiophene을 이용하여 폭발물 감지 소자 및 폭발물 감지 센서를 개발하는데 목적이 있다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument

1-1. Materials

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vaccum line Schlenk technique를 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, mesitylene, n-butyllithium, potassium bromate, sodium chloride, chloroform, ethyl acetate, (trimethylsilyl)acetylene, 2-iodothiophene 등의 물질들은 Sigma-Aldrich Chemicals에서 구입하여 사용하였다. 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 reflux를 이용하여 환류시킨 후 무수 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다.

1-2. Instruments

광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher사의 HPLC grade를 구입하여 정제없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-VIS spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer ($^1\text{H-NMR}$, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 Chloroform-d는 하루 동안 CaH_2 로 교반시켜 잔유 수분을 완전하게 제거 시킨 후 사용하였다. 형광스펙트럼을 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 thiophene 화합물의 농도 10 mg/L = 10ppm을 사용하여 측정하였다. 흡수스펙트럼은 UV-Vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

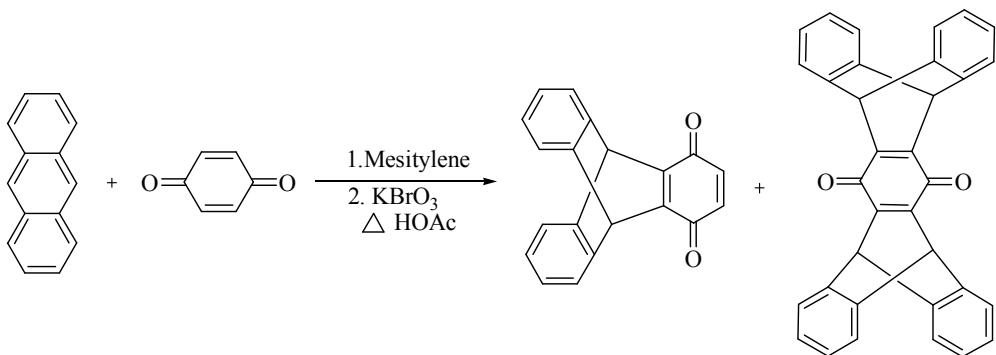
2. Pentiptycene 합성

2-1. Iptycene Quinones의 합성

Anthracene (17.8 g, 0.1 mol)과 benzoquinonone (5.4 g, 0.05 mol)을 250 mL Schlenk flask에 첨가한 후, Schlenk line을 이용하여 진공 상태로 anthracene과 benzoquinonone 을 건조시킨다. 건조된 두 물질이 들어 있는 Schlenk flask를 아르곤 가스로 치환시킨 후 시린지를 이용하여 mesitylene 75 mL를 첨가하고, reflux를 이용하여 24 시간 동안 환류 교반 한다. 온도를

165°C 까지 천천히 올리면서 flask 안의 상태를 관찰하면 주황색 용액이 암갈색으로 변하게 되는 것을 알 수 있다. 용매가 상온이 될 때까지 계속 교반시키면 온도가 내려감에 따라 고체가 형성된다. 이 고체는 hydroquinone이며, 온도가 내려갈 때까지 xylene 200 mL를 Schlenk flask에 끓이고 hydroquinone이 들어있는 Schlenk flask 안의 용매가 완전히 식었을 때 17G4 필터로 여과한다. 여과를 하고 난 후 Schlenk flask 안 기벽에 붙어 있는 hydroquinone은 끓여 놓았던 뜨거운 xylene으로 씻어준다. Filter 위에 있는 회색의 hydroquinone를 250 mL Schlenk flask 안에 넣어 진공상태로 건조시켜 준다. 건조 된 hydroquinone (8 g)을 취하여 500 mL Schlenk flask에 넣고, glacial acetic acid 300 mL와 H₂O 100 mL를 각각 끓인다. 끓고 있는 하나의 H₂O Schlenk flask에 potassium bromate (1.5 g, 9mmol)를 넣고 녹이며, hydroquinone이 들어 있는 Schlenk flask에 뜨거운 glacial acetic acid를 넣고, potassium bromate가 들어 있는 하나의 H₂O 100 mL에 넣는다. 이 때 갑자기 Schlenk flask 안의 용매의 색은 짙은 회색에서 주황색으로 변한다. 약 5분 정도 가열을 한 후, 끓여 놓았던 H₂O 100 mL를 첨가한다. Schlenk flask 용액이 실온으로 될 때에 필터를 이용하여 여과하며, acetic acid와 H₂O로 씻어 준다.

주황색의 고체를 chloroform 120 mL에 녹이고, H₂O에 놓인 sodium bicarbonate, sodium chloride으로 2회 정도 세척해 하며, 유기층을 분류하여 MgSO₄로 수분을 제거한다. 17G4 필터로 용매를 여과하게 되면 필터 위에는 검은색 분순물이 관찰되며, 용액은 맑은 주황색을 띤다. 주황색의 용매를 제거하여 chloroform에 녹인 후 컬럼 분리를 통해 전개 한다. 전개용매를 hexane과 ethyl acetate 비율을 10:1로 하여 전개하면, 얻고자 하는 pentiptycene quinone은 고정상인 silica gel 위에 노란색 고체로 존재한다. 노란색 고체는 첫 번째 물질이 컬럼을 통과 했을 때 chloroform으로 녹인 후 컬럼으로 전개 한다. 받은 용액의 용매를 제거하면 짙은 노란색 고체를 얻을 수 있다.

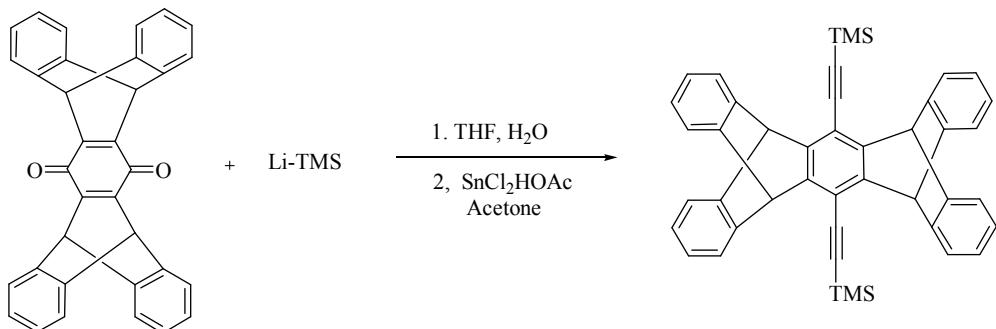


Scheme 1. Synthesis of ipptycenequinone

2-2. Trimethylsilyliptycene의 합성

Pentiptycene quinone (0.46 g, 1 mmol)을 50 mL Schlenk flask에 넣고 진공 상태에서 수분을 제거시킨 후 아르곤 가스로 Schlenk flask 안을 아르곤 가스 분위기로 바꿔준다. 아르곤 가스로 치환된 Schlenk flask에 tetrahydrofuran (30 mL)을 넣고 교반하면서 완전히 녹인다. Li-TMS (acetylene)을 만들기 위해 n-butyllithium, (trimethylsilyl)acetylene을 사용한다. 250 mL schlenk flask와 dropping funnel에 연결하고, 유리 용기에 얼음을 이용하여 250 mL schlenk flask와 dropping funnel에 연결된 Schlenk flask를 0°C로 만들어 준다. 시린지를 이용하여 (trimethylsilyl)acetylene (0.35 mL, 2.5 mmol)을 취하여 0°C로 유지 된 250 mL Schlenk flask에 놓고 교반한다. 시린지를 한 번 더 이용하여 n-butyllithium (4 mL, 2.5 mmol)을 천천히 떨어뜨려 준다. 반응용액의 색은 변화 없고, n-butyllithium이 다 떨어지면 0°C 상태에서 40분 정도 교반한다. Cannula를 이용하여 tetrahydrofuran에 녹인 pentiptycene quinone 용액을 dropping funnel에 넣어주고, 용액이 다 옮겨지면 아르곤 상태에서 cannula를 제거한다. Dropping funnel에 있는 용액을 천천히 다 떨어뜨려주면 schlenk flask의 용액의 색이 암갈색으로 변하게 된다. 이 후 얼음을 제거하고 12 시간 교반한다. 12 시간 후 10% HCl 1 mL로 반응을 소멸하고, chloroform과 H₂O로 workup한다. 갈색의 용액을 MgSO₄로 수분을 제거하는 필터를 이용하여 용액을 얻는다. 이 용액을 진공 상태로 감압 증발하고 hexane으로 세척 하여 필터를 이용해 고체를 얻는다. 이 갈색 고체는 다시 한 번 acetone으로 씻어 주면 흰색의 고체를 얻게 되고

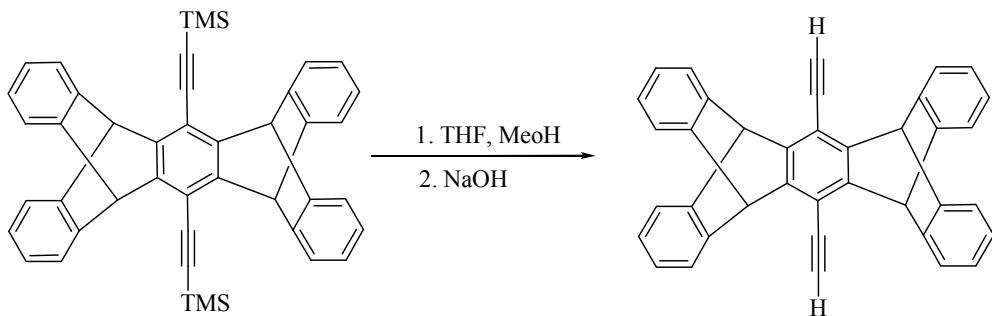
50 mL schlenk flask에 넣고 진공상태에서 acetone을 제거한다. Acetone이 제거된 흰색 고체 (0.59 g, 0.90 mmol)는 50 mL Schlenk flask에 넣고 acetone 10 mL에 교반하고, tin(II) chloride digydrate (0.51 g, 2.25 mmol)를 50% acetic acid 10 mL에 녹인다. Acetic acid에 녹아 있는 tin(II) chloride dihydrate 용액을 acetone에 녹아 있는 흰색 고체에 시린지를 이용하여 천천히 떨어뜨린다. 상온에서 24 시간 동안 교반 반응시킨다. Schlenk flask 안 용액의 색은 흰색에서 옅은 노란색으로 변하며, 24 시간 후에 필터를 이용하여 여과하여 고체를 얻는다. 이 노란색 고체는 chloroform 50 mL에 녹이고 H₂O, sodium bicarbonate로 세척하고, 노란 용액을 얻어 MgSO₄로 수분을 제거한다. 필터로 MgSO₄를 제거한 노란 용액은 100 mL Schlenk flask에 넣고 진공상태로 감압 건조시킨 후 hexane으로 세척한 후 필터로 여과하면 필터 위에 흰색의 고체를 얻을 수 있다.



Scheme. 2. Synthesis of trimethylsilyliptycene quinone

2-3. Pentiptycene diacetylene의 합성

흰색의 고체는 50 mL schlenk flask에 넣고 진공상태에서 건조시킨 후 Schlenk flask 안을 아르곤 가스로 치환하여 시린지를 이용해 NaOH(수용액), THF와 MeOH에 녹여 5 시간 동안 교반한다. 생성된 고체는 여과한 후 H₂O로 세척하여 진공상태에서 감압 건조하여 흰색의 고체를 얻는다.



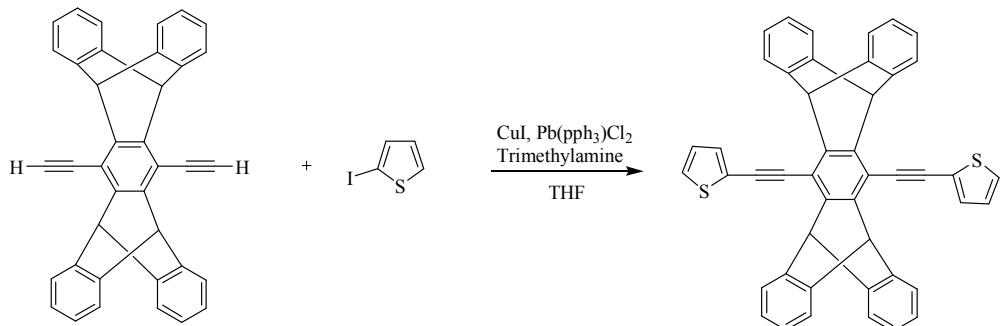
Scheme. 3. Synthesis of Pentiptycene diacetylene

3. Thiophene iptycene 합성

3-1. Thiophene iptycene 합성

Pentiptycene diacetylene (0.5g, 1.0456 mmol)을 500 mL schlenk flask에 넣고, schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 건조시킨 후 flask 안을 아르곤 가스 상태로 치환시키며 시린지를 이용하여 정제된 tetrahydrofuran 약 300 mL를 넣고 하루 동안 교반시켜 준다. 이는 pentiptycene diacetylene 이 용매에 잘 녹지 않기 때문이다. 아르곤 가스를 주입하면서 촉매 CuI (0.0199 g, 0.10456 mmol), Pb(PPh₃)₂Cl₂ (0.0727 g, 0.10358 mmol), triethylamine 0.816 mL를 넣은 후 시린지를 이용해서 2-iodothiophene (0.45 g, 2.0912 mmol)을 넣는다. 이 후에 reflux를 500 mL schlenk flask에 다른 공기가 들어가지 않게 빠르게 연결한다. Reflux는 연결하기 전에 schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 아르곤 가스로 상태로 치환시켜 놓는다. 반응은 실온에서 2시간 동안 교반하면서 하고, 2시간이 지나면 Oil bath를 이용하여 온도를 65°C까지 올리고 reflux를 이용하여 2시간 동안 환류 교반 시킨다. 용액의 색은 무색에서 주황색으로 변한다. 2시간이 지나면 oil bath를 제거하고 용액이 상온으로 돌아 올 때까지 교반시켜 준다. 용액이 상온이 되면 공기와의 접촉을 피하기 위해서 아르곤 가스 상태에서 필터를 해준다. 필터해서 얻은 맑은 용액은 Schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 감압 중류시킨다. 1000 mL Schlenk flask에 있는 oil 상태의 물질은 chloroform을 넣고 녹인 후 H₂O와 sodium bicarbonate로 3회 정도 세척한다. 1000 mL beaker에 유기 층을 얻어 MgSO₄를 넣고 수분을 제거한 후 필터를 이용하여 분순물과 H₂O를 흡수한 MgSO₄를 거른 맑은 용액은 500 mL

Schlenk flask에 옮겨 넣고, Schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 감압 중류한다. 중류시킨 500 mL Schlenk flask 안에는 주황색의 고체가 생성되며, 이 고체는 다시 ethyl acetate로 녹인 후 컬럼 분리한다. 전개용매는 hexane과 chloroform 비율을 9:1로 만들어서 컬럼 분리를 하였고, 얻고자 하는 thiophene iptycene은 silica gel에 분순물이 제거되어 내려 온 용액이다. 이 용액을 500 mL flask를 이용하여 제거하면 주황색의 고체가 생성된다. 주황색의 고체는 다시 hexane으로 세척하고 난 후 필터를 사용해서 여과한다. 필터 위에는 hexane에 녹지 않은 분순물들이 남아 있고, 필터해서 얻어진 용액은 500 mL Schlenk flask에 넣은 후 Schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 감압 중류 시키면 주황색의 thiophene iptycene이 생성된다.



Scheme. 4. Synthesis of thiophene iptycene 2 h room temperature/ 2 h
65°C reflux

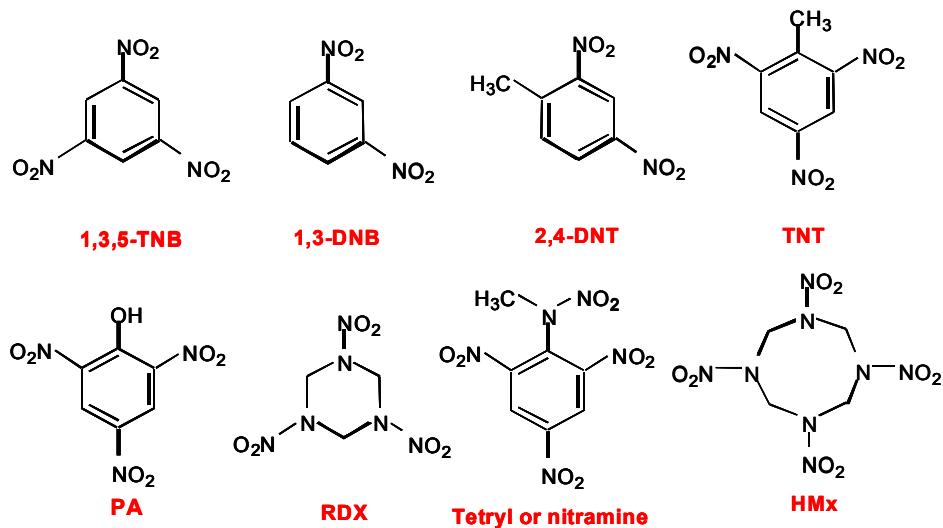
3-2. Thiophene iptycene의 광학적 특성 조사

Thiophene iptycene 0.01 g을 HPLC grade THF 100 mL에 용해하여 10 ppm을 만들고 흡수 파장을 측정하기 위하여 UV-pc 2420 (SHIMAZU)를 이용하여 측정하였고, 이 최대 흡수 파장을 이용하여 발광을 측정하기 위하여 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 측정하였다.

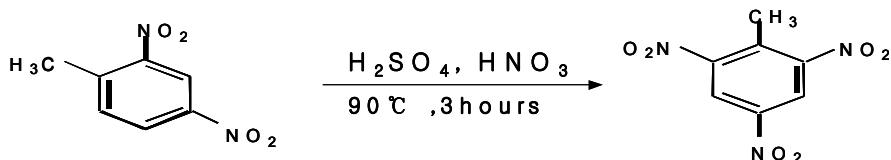
3-3. Nitroaromatic의 합성 및 준비

Picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물은 nitrobenzene (NB) (99%, Aldrich), 2,4-dinitrotoluene (DNT) (97%, Aldrich), picric acid (PA) (98%, Aldrich)를 사용 하였고, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)는 실험실에서 소량을 합성하여 사용하였다. TNT 합성은 250 mL flask에 Aldrich에서

구매된 DNT analytical grade (3 g), sulfuric acid (22 mL)을 넣고, 열이 나기 때문에 ice bath에서 nitric acid (6 mL)을 천천히 주입했다. 그리고 9 0°C에 3시간 heating한 후 overnight (25°C 상태)하고 얼음이 채워진 비커에 반응 물질을 넣고 aspirator를 이용하여 filtering하여 걸렀다. 합성된 TNT는 쟁결정하여 사용하였다.



Scheme 5. Chemical structural of explosive



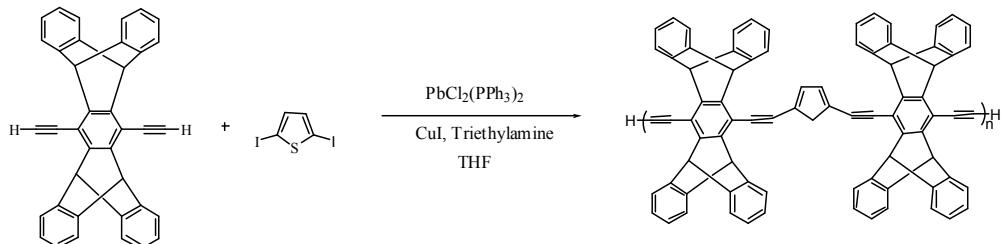
Scheme 6. Synthesis of TNT

4. Polythiophene iptycene 합성

4-1. Polythiophene iptycene 합성

Pentiptycene diacetylene (0.5 g, 1.0456 mmol)을 500 mL Schlenk flask에 넣고, Schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 건조시킨 후 flask 안을 아르곤 가스 상태로 치환시키며 시린지를 이용하여 정제된 tetrahydrofuran

을 약 300 mL를 넣고 하루 동안 교반시켜 준다. 이는 pentiptycene diacetylene이 용매에 잘 녹지 않기 때문이다. 아르곤 가스를 주입하면서 촉매 CuI (0.062763 g, 0.3293766 mmol), Pb(PPh₃)₂Cl₂ (0.00958 g, 0.031365 mmol), triethylamine 0.1 mL를 넣은 후 2,5-diiodothiophene (0.175 g, 0.52282 mmol)을 넣는다. 이 후에 reflux를 500 mL schlenk flask에 다른 공기가 들어가지 않게 빠르게 연결한다. Reflux는 연결하기 전에 schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 아르곤 가스로 상태로 치환시켜 놓는다. Polymer를 만들기 위한 반응이므로 oil bath를 이용하여 온도를 65°C까지 올리고 reflux를 이용하여 약 3일 동안 환류 교반시킨다. 용액의 색은 무색에서 주황색으로 변한다. 3일이 지나면 oil bath를 제거하고 용액이 상온으로 돌아 올 때까지 교반시켜 준다. 용액이 상온이 되면 공기와의 접촉을 피하기 위해서 아르곤 가스 상태에서 필터를 해준다. 필터해서 얻은 맑은 용액은 Schlenk vacuum line을 이용하여 진공상태에서 감압 증류시킨다. 1000 mL Schlenk flask에 있는 oil 상태의 물질은 chloroform을 넣고 녹인 후 교반되고 있는 methanol로 추출하고 30분 동안 계속 교반시킨다. 필터를 사용해서 여과하여 얻어진 맑은 용액은 500 mL flask에 넣고 용매를 제거한다.



Scheme. 7. Synthesis of thiophene iptycene (3 days 65°C reflux)

4-2. Polythiophene iptycene의 광학적 특성 조사

Polythiophene iptycene 0.01 g을 HPLC grade THF 100 mL에 용해하여 10 ppm을 만들고 흡수 파장을 측정하기 위하여 UV-pc 2420 (SHIMAZU)를 이용하여 측정하였고, 이 최대 흡수 파장을 이용하여 발광을 측정하기 위하여 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 측정하였다.

III. Results and Discussion

1. Thiophene iptycene 결과

1-1. 화합물 분석

상기 방법으로 합성된 thiophene iptycene을 ^1H NMR을 이용하여 측정하여 아래의 그림에 나타내었다.

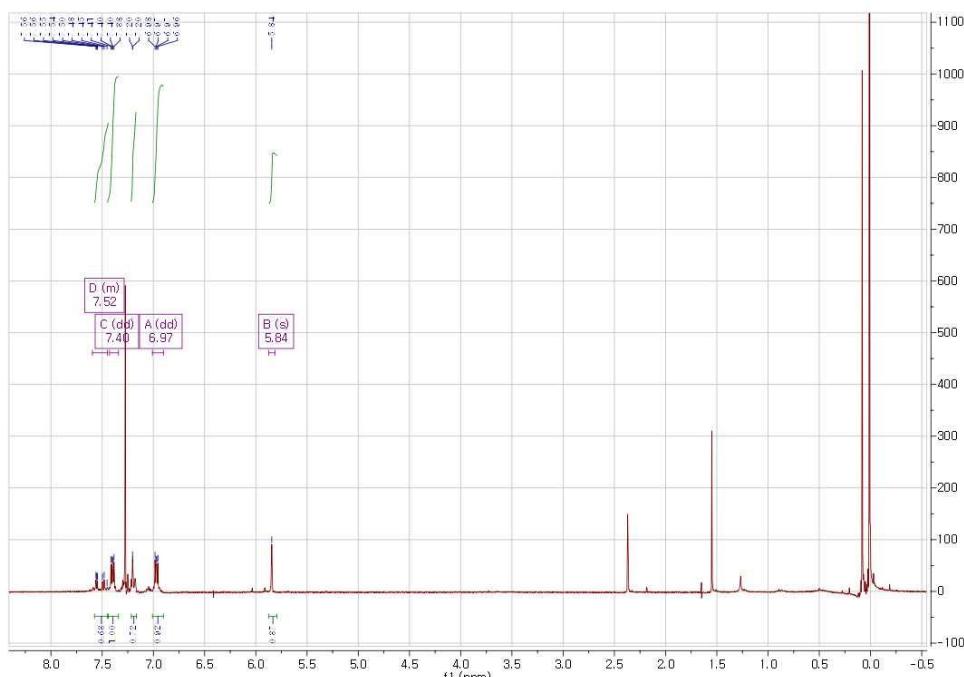


Figure 2. Thiophene iptycene ^1H NMR Data

이 결과를 확인하여 본 결과 iptycene 삼중결합을 하고 있는 수소 (3.69, 2H)가 완전히 사라지고 thiophene과 결합하였을 때 나타나는 수소 (6.95 mH)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로 인하여 thiophene iptycene이 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있었다.

1-2. 광학적 특성 조사

아래 Fig. 3은 thiophene iptycene의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 360–470 nm 영역에서 발광하는 것을 알 수 있었고, 아래에 서술된

polythiophene iptycene에서 보여지는 나노 응집체 효과는 나타나지 않았다.

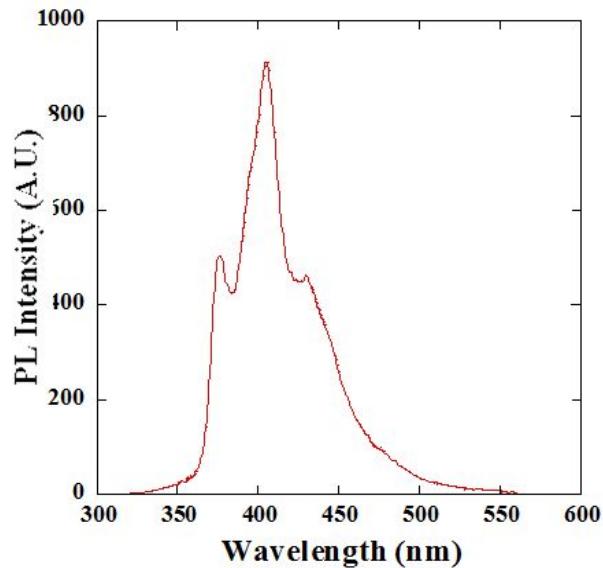


Figure 3. PL spectra of thiophene iptycene

Thiophene iptycene의 발광은 그림에서 보는 바와 같이 410 nm에서 최대 발광을 하는 것을 알 수 있었고, 360 nm와 430 nm에서도 발광을 한다는 것을 알 수 있었다. 이는 thiophene을 함유하고 있는 모든 화합물에 나타나는 특징으로서 이런 발광 영역대를 이용하여 solar cell에 응용이 많이 되고 박막 현성도 많은 연구가 현재 이루어지고 있다. 우리는 이런 발광 영역대를 이용하여 폭발물을 감지하여 보았고, 현재 박막특성에 관한 특징은 외부에 의뢰하여 조사 중에 있다.

1-3. Nitroaromatic 화합물 감지

합성된 thiophene iptycene은 구조적 특징인 프로펠라 사이에 일정한 공간, 즉 cavity가 형성되어서 폭발물과 같은 물질들을 감지하는데 매우 우수한 소재라고 생각된다. 아래의 그래프는 thiophene iptycene을 이용하여 PA를 감지한 결과이다.

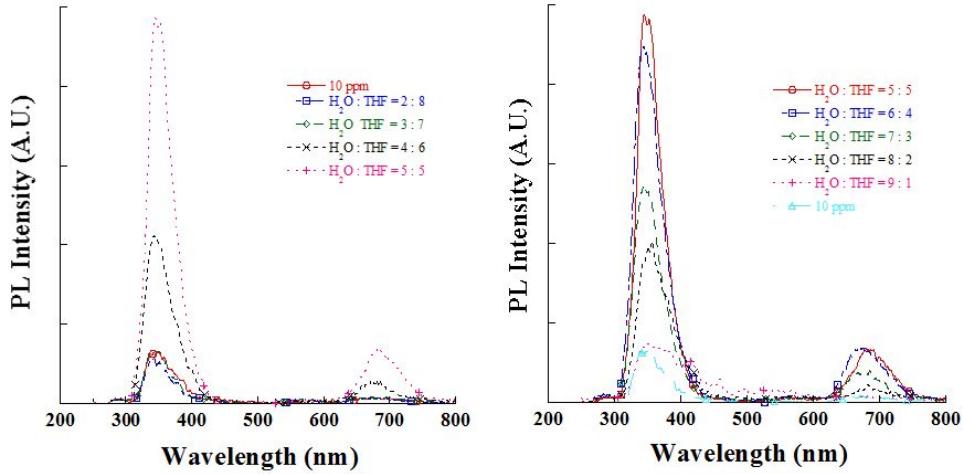


Figure 4. Detection of PA based thiophene iptycene

Thiophene iptycene 구조에서 틈새 공간으로 폭발물이 통과하면서 감지되는 원리인데, 위 그래프는 PA를 감지하여 보았을 때 일정한 형태로 소광이 되는 것을 알 수 있었다. 또한 TNT를 똑같은 원리로 감지하여 보았을 때 PA와 같이 일정하게 소광을 하였지만 그 감도는 좋지 못했다. 아래의 그래프는 TNT감지와 감소폭을 Stern-Volmer 그래프로 나타낸 것이다.

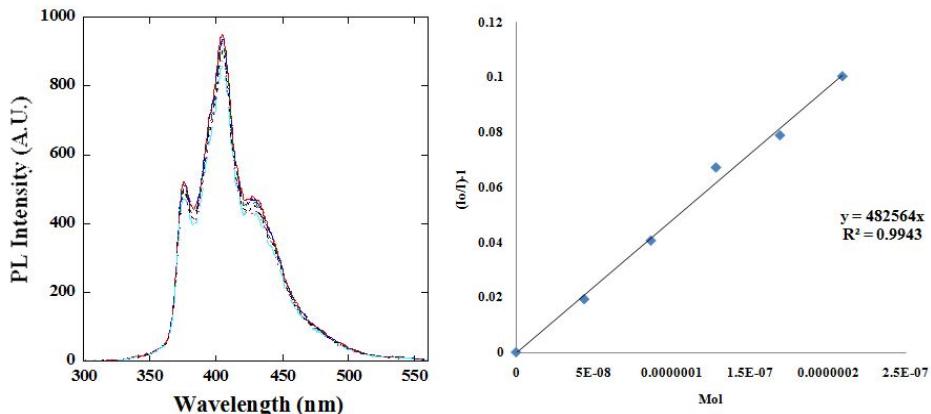


Figure 5. Detection of TNT based thiophene iptycene

이와 같은 결과로 인하여 본 연구에서 합성한 thiophene iptycene은 폭발물

을 감지하는데 매우 우수한 구조적 특징을 가지고 있다는 것을 알 수 있었고, 또한 그 감지도도 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다. 단분자의 경우 고분자보다 cavity의 양이 작아 감지 효과는 고분자보다 떨어지지만 단분자 또한 폭발물을 감지할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

2. Polythiophene iptycene의 결과

2-1. 화합물 분석

상기 방법으로 합성된 Polythiophene iptycene을 ^1H NMR을 이용하여 측정하여 아래의 그림에 나타내었다.

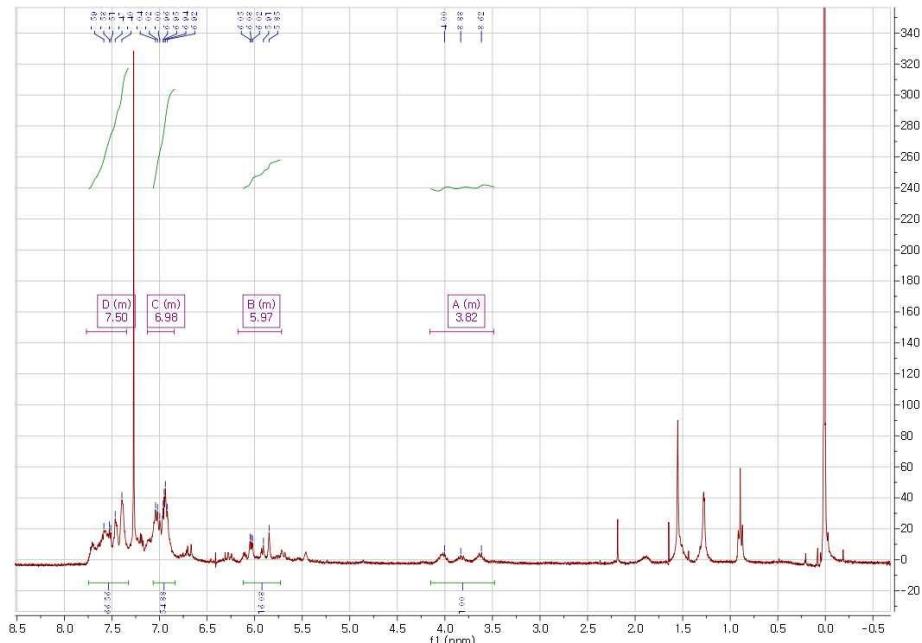


Figure 6. Polythiophene iptycene ^1H NMR data

Iptycene의 삼중결합을 하고 있는 수소 결합이 대칭형에서 비대칭형으로 바뀌면서 3.69-4.0까지 대칭형으로 확인을 할 수 있었으며, thiophene의 H가 multi 형태로 7 정도에 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

2-2. 광학적 특성 조사

Polythiophene iptycene를 이용하여 나노 응집체의 효과를 비교하여 보았고, 아래 그림은 그 결과를 나타낸 것이다.

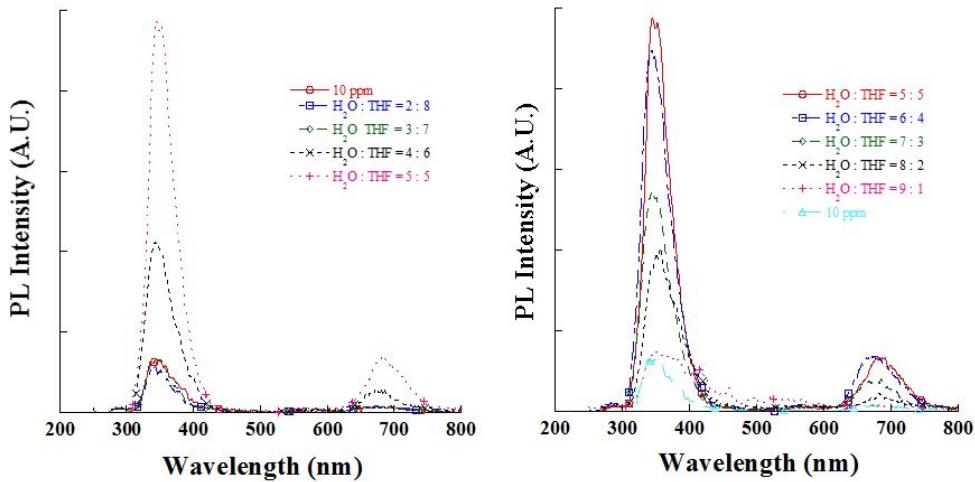


Figure 7. PL spectra of polythiophene iptycene nanoaggregates in water-THF mixtures

그림에서 보는 바와 같이 나노 응집체를 형성하는 조건은 다양하였다. 고분자와 물 분율을 1 : 9부터 9: 1까지 변화시키면서 실험을 수행한 결과 물 분율이 5 : 5 였을 경우 발광 효율이 가장 우수 하였고, 6 : 4가 되면 그 발광 효율이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 아래의 결과는 나노 응집체를 형성할 경우와 고분자였을 경우의 발광 효율을 비교한 것이다.

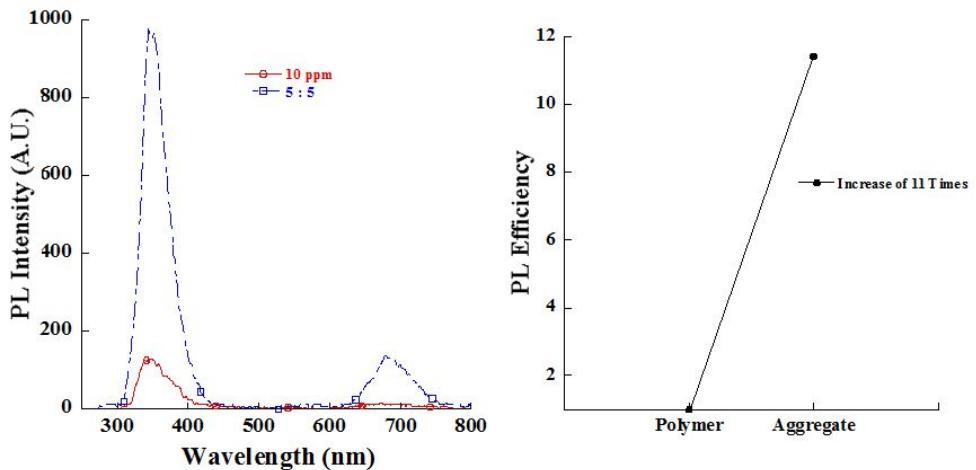


Figure 8. Comparison for PL efficiency between polythiophene iptycene and nanoaggregates

위 그림에서 보는 바와 같이 고분자와 나노용집체의 발광 효율을 비교하여 본 결과 그 발광의 효율이 11배 증가 한다는 것을 알 수 있었다. 이는 이 조건에서 polythiophene iptycene의 입자가 나노 크기를 형성하고 나머지 조건에서는 나노 크기를 형성하지 못한다는 것을 의미하고, 이를 증명하기 위하여 현재 PSA (Particle Size Analysis)를 의뢰한 상태이다.

2-3. Nitroaromatic 화합물 감지

합성된 polythiophene iptycene은 서론 부분에서 언급하였듯이 프로펠라 형태의 구조를 가지고 있다. 이 구조적 특징으로 인하여 프로펠라 사이에 일정한 공간, 즉 cavity가 형성이 되어서 폭발물과 같은 물질들을 감지하는데 매우 우수한 소재라고 생각된다. 또한 iptycene과 thiophene의 결합으로 solar cell 등에 이용이 가능할 것으로 생각된다. 아래의 그래프는 polythiophene iptycene을 이용하여 PA를 감지한 결과이다.

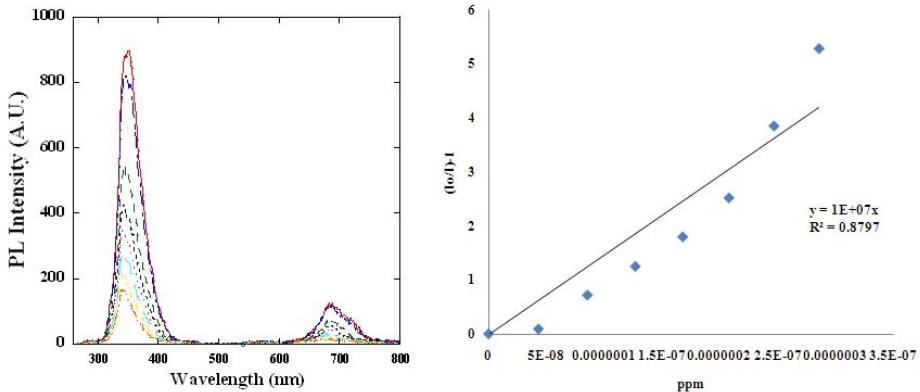


Figure 9. Detection of PA based on polythiophene iptycene nanoaggregates

Polythiophene iptycene 구조에서 cavity로 폭발물이 통과하면서 감지되는 원리인데, 위 그래프는 PA를 감지하여 보았을 때 일정한 형태로 소광이 되는 것을 알 수 있었고, 그 소광폭은 다음 그래프에서 설명할 TNT보다 더 우수하였다. 그리고 감소폭을 Stern-Volmer 그래프로 나타낸 결과 TNT보다 10 배 정도 우수 하다는 것을 알 수 있었다.

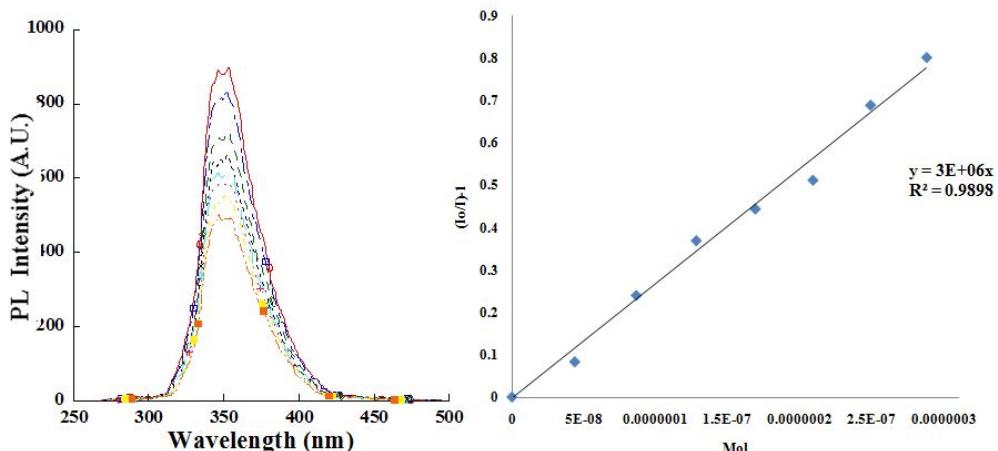


Figure 9. Detection of TNT based on polythiophene iptycene nanoaggregates

TNT도 마찬가지로 일정한 소광의 형태를 가지고 있었지만 PA보다는 우

수하지 못하였으나 그래도 감지는 가능하였다. 이와 같은 결과로 인하여 본 연구에서 합성한 polythiophene iptycene은 폭발을 감지하는데 매우 우수한 구조적 특징을 가지고 있다는 것을 알 수 있었고, 또한 그 감지도도 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.

IV. Conclusion

본 실험에서는 thiophene iptycene 단분자는 다단계 반응으로부터 얻었으며 그 출발은 anthracene과 benzoquinone의 반응으로부터 합성되었다. anthracene의 단일 첨가 및 이중 첨가물이 1 : 2의 비율로 얻어졌으며, 고분자 반응을 시키기 위한 관능기인 acetylene 기를 첨가하기 위하여 acetylene 을 보호할 수 있는 trimethylsilyl 기를 갖는 acetylene을 이용하여 quinone에 반응 시켜 치환한 후 trimethylsilyl 기를 제거하여 틈새 공간구조를 가지고 있는 pentiptycene diacetylene을 합성하는데 성공하였다.

Pentiptycene diacetylene과 2-iodothiophen을 이용하여 thiophen iptycene를 성공적으로 합성을 하였으며, 이 thiophen iptycene은 272 nm에서 최대 흡수 파장을 가지고 있었으며 360 nm, 410 nm, 그리고 430 nm에서 최대 발광을 하였다. 그리고 thiophen iptycene을 이용하여 PA와 TNT를 감지하여 본 결과 PA의 감지 효과가 TNT보다 11배 좋았으며 DNT의 감지효과는 미비하였다. 또한 thiophen iptycene는 나노용집체를 형성하지 못하였으며, 그 분자 스스로의 발광효율이 가장 우수 하였다.

Pentiptycene diacetylene과 2,5-iodothiophen을 이용하여 polythiophene- iptycene를 성공적으로 합성하였고, 이 polythiophene iptycene의 최대 흡수 파장은 214 nm에서 나타났으며 최대 발광파장은 344 nm 그리고 690 nm에 나타났다. 또한 고분자는 단분자와 다르게 나노 용집체를 형성하는 것을 알 수 있었다. 이때의 조건은 고분자와 물 분율이 5 : 5였을 때 발광 효율이 11배 증가한다는 것을 알 수 있었으며 다른 조건에서는 발광 효율이 감소하는 독특한 형상을 알 수 있었다. 이런 나노 용집체를 이용하여 폭발물을 감지 할 수 있다는 것을 알 수 있었다. Polythiophene iptycene 나노 용집체를 이용하여 PA와 TNT를 감지하여 본 결과 단분자인 thiophene iptycene보다 감지 효과가 더 크다는 것을 알 수 있었다. 이는 폭발물의 상태에 상관없이 감지를 할 수 있다.

V. References

- [1] J. P. Czarnik and A. W. Eds. "Chemosensors of Ion and Molecule Recognition Desvergne", Kluwer Academic Publishers: Boston, 1997.
- [2] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, Chem. Rev. vol. 97, p. 1515, 1997.
- [3] Jye-Shane Yang and T. M. Swager. "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensor: Electornic and structural effects", J. AM. Chem. Soc. vol. 120, p. 11864, 1998.
- [4] T. M. Swager, Acc. Chem. Res. vol. 31, p. 201, 1998.
- [5] Q. Zhou and T. M. Swager, "Fluorescent Chemosensors Based on Energy Migration in Conjugated Polymers: The Molecular Wire Approach to Increased Sensitivity", J. Am. Chem. Soc. vol. 117, p. 12593, 1995.
- [6] 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, p. 5321, 1998.
- [7] 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, p. 11864, 1998.
- [8] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, "Excimers and exciplexes of conjugated polymers", Science vol. 265, p. 765, 1994.
- [9] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, "Self-Assembly of Ordered Microporous Materials from Rod-Coil Block Copolymers", J. Am. Chem. Soc. vol. 117, p. 7389, 1995.
- [10] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, "The aggregate formation of dialkyl substituted PPEs and its influence on emission and absorption is thoroughly discussed in this publication" Macromolecules vol. 31, p. 8655, 1998.
- [11] E. Cornwall, "Evidence of Aggregate Formation for

2,5-Dialkylpoly(p-phenyleneethynylenes) in Solution and Thin Films", Trends Polym. Sci. vol. 5, p. 218, 1997.

[12] J. W .Blatchford, S. W. Jessen, L.-B Lin, T.L. Gustafson, D. K. Fu, H.-L. Wang, T. M Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates", Phys. Rev. B vol. 54, p. 9180, 1996.

[13] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, "Aggregate fluorescence in conjugated polymers", Chem. Phys. Lett. vol. 240, p. 373, 1995.

[14] R. Klöpsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, "A number of other strategies have been employed to prevent association of fluorescent polymers in solution and the solid state", Macromolecules, Vol. 33, No. 11, 2000, Chem. Eur. J. vol. 2, p. 1330, 1996.

[15] B. J. Schwartz, "Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions" ReV. Annu Phys. Chem. vol. 54, p. 141, 2003.

[16] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, "Highly Emissive Iptycene-Fluorene Conjugated Copolymers: Synthesis and Photophysical Properties", Macromolecules vol. 41, p. 6672, 2008.

[17] D M P Holland, L Karlsson and von Niessen, WJ. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. vol. 113, p. 221 2001

[18] A B Trofimov, J Schirmer, D M P Holland, L Karlsson, R Maripuu , K Seigbahn and A W Potts Chem. Phys. vol. 263, p. 167, 2001.

[19] A W Potts, A B Trofimov, J Schirmer, D M P Holland and L Karlsson, Chem. Phys. vol. 271, p. 337, 2000

[20] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer and W. von Niessen Ade. Chem. Phys. vol. 115 p. 65, 1986

[21] U. Fano and J. W. Cooper Rev. Mod. Phys vol. 2, p. 177, 1966

Chapter 2. Optical Characterization of Dihydrotetraphenylsilole and Nanoaggregates

Han, Joungmin

Advisor : Prof. Cho, Sungdong, Ph.D,

Department of Chemistry,

Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

The purpose of this project is the synthesis of dihydrosilole and its optical characterization for their applications. Dihydrosilole was synthesized from the reduction reaction of either dichlorosilole or chlorohydrosilole with lithium aluminium hydride. The reaction yield for the dihydrosilole through the latter method was higher. The optical characteristics and AIEE effect of dihydrosilole nanoaggregates was investigated for the purpose of increasing the photoluminescence efficiency. Photoluminescence efficiency of dihydrosilole nanoaggregates increased about 100 times compared to that of molecular state.

I . Introduction

Polysilole은 불포화 5원자 고리에 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성 때문에 유기전자 재료로서 흥미의 대상이 되어왔다[1-3]. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transporting materials)[4], 발광재료(light-emitting materials)[5-9], 또는 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다[10-12]. 최근 유기 발광재료들의 발광 효율을 증가시키기 위한 연구는 매우 흥미의 대상이 되고 있는데 그 이유는 O-LED (organic-light emitting diode)나 센서로서 응용할 경우 매우 중요하기 때문이다. 그러나 높은 발광성을 갖는 유기물이나 고분자는 고체 상태에서 덜 발광성을 갖는 종인 excimer의 형성으로 인한 분자의 응집으로 발광성의 감소를 발생한다. 고체 상태에서의 발광성의 감소는 발광 유기재료를 기기에 응용할 때 주된 문제점을 일으킨다. 이러한 문제점을 풀기위해 많은 연구가 화학적, 물리적 그리고 공학적으로 접근하여 시도되고 있다. 최근에 발광성 유기분자가 응집된 고체 상태에서 발광효율이 더욱 증가하는 응집에 의해 유도되는 광발광 (aggregationinduced emission, AIE라 부름)의 특성을 갖는 유기분자가 흥미의 대상이 되고 있으나 여기에 관계된 보고는 소수에 불과하다[13]. 발광효율을 증가 시킬 수 있는 다른 한 방법은 한 화합물에서 다른 화합물로의 에너지 전달에 의해 발광 효율을 증가 시킬 수 있다. 이때 전자 화합물로는 띠 사이 에너지 (band gap energy) 값이 후자의 경우보다 큰 것을 이용하여 용이하게 에너지가 전달될 수 있도록 한다. 상기에 예를 들은 두 가지 특성을 동시에 이용하면 새로운 발광재료로서 매우 흥미가 있을 것으로 기대된다. 이에 우리는 AIEE 특성을 보이는 새로운 유기규소 화합물인 dihydrosilole을 합성하기 위한 여러 가지 방법을 개발하였으며 이를 나노응집체로 제조하여 나노응집체의 광학적 특징을 보고하려고 한다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instruments

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, diphenylacetylene, lithium, trichlorosilane, methyldichlorosilane, sodium등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF, toluene과 H₂O는 Fisher 화학회사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. NMR 데이터는 Bruker AC-300MHz 스펙트로미터(¹H NMR의 300.1MHz)로 측정하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 100 mg/1 L=100 ppm으로 맞추어 사용하였고 각각의 단분자의 나노옹집체들의 농도는 10 mg/L=10 ppm이다. 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 합성은 보고된 바에 의하여 동일한 과정으로 합성되었으며 분광분석법을 통하여 생성물을 확인하고 사용하였다[9].

2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole의 합성

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 dried diethyl ether (120 mL)에 녹이고 Li (1.38 g, 200 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가하였다. 반응을 1시간 30분 교반하게 되면 무색의 용액이 암갈색으로 변하게 된다. 그리고 반응을 30분정도 하게 되면 노란색 염이 침전하며 이 후 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 °C를 이용하여 30분정도 얼린다. 그 후 trichlorosilane (15.0 mL, 150 mmol)을 시린지에 취하여 한 번에 첨가하고 아르곤 가스 하에서 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액은 점차 노란색으로 변하며 상온에서 4시간 정도 더 교반을 해주면 노란색 고체를 얻을 수 있다. 반응 후 남은 Li 조각을 여과하여 제거한 후 휘발성 용액을 감압 하에서 제거하여 노란색 고체를 얻는다. 그 후 반응 생성물을 헥산으로 씻어주어 염화

리튬을 제거하여 얻은 노란색 고체는 chlorohydrotetraphenylsilole이며 감압 상태에서 건조시켜 얻는다. 합성된 chlorohydrotetraphenylsilole의 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.78–7.37 (m, 20H), 5.7 (s, 1H), 2.3.

3. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole의 합성

1,1-Dihydrotetraphenylsilole을 합성하기 위해 두 가지 방법을 이용하였다. 먼저, 앞에서 합성한 dichlorosilole에 LiAlH_4 를 첨가하는 방법과 앞에서 합성한 hydrochlorosilole에 LiAlH_4 를 첨가하는 두 가지 방법을 통하여 합성하였다. 자세한 실험 방법과 반응식은 아래에 서술하였다.

3-1. Dichlorotetraphenylsilole를 이용한 dihydrotetraphenylsilole의 합성

1,1-Dichlorotetraphenylsilole (4.00 g, 8.8 mmol)을 아르곤가스 하에서 tetrahydrofuran (80 mL)에서 교반하며 완전히 녹인다. 반응용기를 dry ice bath를 이용하여 -78°C 로 만들고 주사기를 이용하여 LiAlH_4 (4.40 mL, 4.4 mmol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응용액의 색깔은 녹색에서 옅은 노란색으로 변하였다. Dry ice bath를 제거한 후 상온이 될 때까지 온도를 올려주면서 4시간 동안 교반한다. 반응종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethyl ether (100 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 methanol (50 mL)로 5회 정도 추가 세척한다. 얻어진 노란색 생성물을 감압 하에서 건조시킨 후 나노옹집체를 제조하는데 사용하였다. 합성된 dihydrotetraphenylsilole의 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.78–7.37 (m, 20H), 4.5 (s, 2H).

3-2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole를 이용한 1,1-dihydrotetraphenylsilole의 합성

Dihydrotetraphenylsilole의 합성 방법은 3-1.에서 기술한 방법과 동일하며 LiAlH_4 (1.10 mL, 1.10 mmol)를 첨가한다. 생성물 추출 방법도 동일하며 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 동일한 생성물임을 확인하였다.

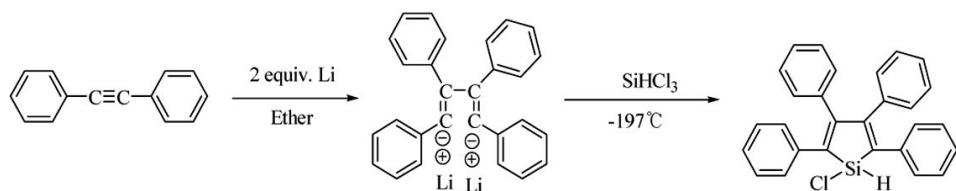
4. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole 나노 응집체의 합성

나노응집체를 만들 dihydrotetraphenylsilole (10 mg)을 HPLC grade tetrahydrofuran (100 mL)에 녹인 후 물분율 90% 시료는 dihydrotetraphenylsilole^{o]} 녹아있는 tetrahydrofuran용액 10 mL를 취해서 HPLC grade 물 90 mL에 교반을 하면서 한 번에 첨가하여 제조한다. 이와 같은 방법으로 물 분율 80, 70, 60, 50% 시료는 silole의 농도를 같게 하기 위하여 dihydrotetraphenylsilole^{o]} 녹아있는 tetrahydrofuran용액 10 mL를 각각 취해서 순수한 tetrahydrofuran용액 10, 20, 30, 40 mL에 첨가한 후 HPLC grade 물 80, 70, 60, 50 mL에 교반을 하면서 한 번에 각각 첨가하여 제조한다.

III. Results and Discussion

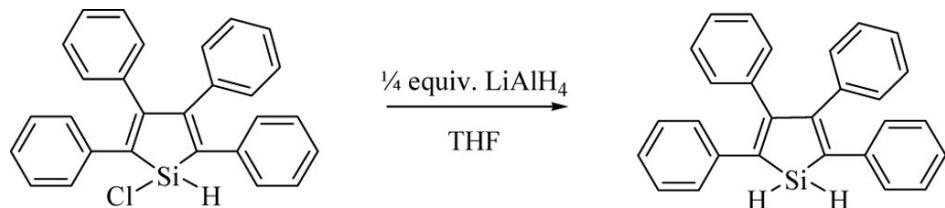
1. Hydrochloro-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 화합물특성 분석

Dihydrosilole을 합성하기 위한 다른 방법으로는 수득률이 높은 chlorohydrosilole을 Scheme 8에 나타낸 바와 같이 diphenylacetylene을 이용하여 합성한다. 이때 chlorohydrosilole의 수득률은 80%이상으로 보고된 dichlorosilole의 수득률보다 월등히 높다.



Scheme 8. Synthesis of Chlorohydrotetraphenylsilole

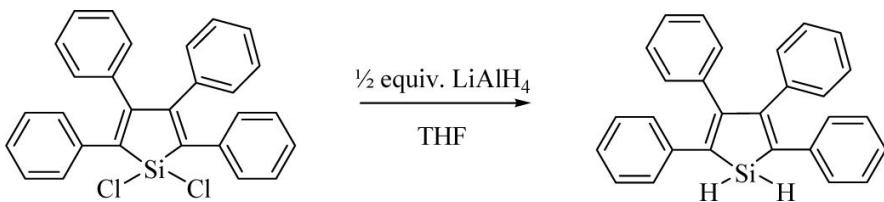
이와 같이 합성된 chlorohydrosilole은 다시 LiAlH_4 을 이용한 환원 반응을 시키면 거의 정량적 수득률의 dihydrosilole을 얻을 수 있다. chlorohydrosilole의 환원 화학식을 Scheme 9에 나타내었다.



Scheme 9. Synthesis of Dihydrotetraphenylsilole

2. Dihydro-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 화합물특성 분석

dihydrosilole을 합성하기 위하여 dichlorosilole를 LiAlH_4 로 환원시켜 합성하였으며 화학반응식을 Scheme 10에 나타내었다.



Scheme 10. Reduction of Dichlortertaphenylsilole

그러나 이 방법을 이용하면 dichlorosilole의 수득률이 낮기 때문에 다른 방법이 필요하다.

3. Dihydrosilole-2,3,4,5-tetraphenyl silole의 나노옹집체 광학적 특성분석

폴리실울은 발광효율이 매우 우수한 고분자로서 많은 흥미를 가지고 있는데 그 이유는 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있기 때문이다. 이 고분자는 수용액 상에서 콜로이드 상태의 옹집체로 만들 수 있는데 나노 크기의 옹집체로 만들었을 경우 광발광성이 1700% 이상 증가한 결과를 얻었다. 이 나노옹집체의 크기는 약 수나노미터에서 수십 나노미터의 크기로 균일한 분포도를 보여주고 있다. 입자의 크기는 반응의 농도 및 물과 유기용매의 비율 그리고 반응 온도에 따라 다르게 나타난다. 이에 실울 단분자인 dihydrosilole을 여러 가지 방법으로 제조하고 이들을 나노옹집체로 만들었을 경우 그 광학적 특징을 보고하려고 한다.

상기방법으로 합성된 dihydrosilole을 나노 옹집체로 만들어 그 광학적 특성을 측정하였다. 나노옹집체의 옹집유도 발광성 증가 (Aggregation-Induced Emission Enhancement, AIEE) 특성에 관한 연구는 최초로 Ben Z. Tang 그룹에 의해 발견되었으며[13] 현재 다른 응용 분야에 접목하는 연구가 진행되고 있으나 실울(silole) 단분자에 국한되어 더 이상 AIEE 특성을 나타내는 화합물이 발견되지 않고 있다. Fig. 11은 dihydrosilole이 tetrahydrofuran 용매에 단분자 상태로 녹아있는 경우와 같은 농도에서 나노옹집체를 형성하였을 경우 발광성을 비교한 것이다. 발광 스팩트럼을 얻기위해 여기파장은 360 nm를 이용하였으며 이 때 최대세기의 발광파장은 492 nm이었다. 발광 스팩트럼에 보여주는 바와 같이 나노옹집체 형성의 경우 발광효율이 월등히 증가하여

약 100배 이상의 발광효율의 증가를 가져와 이를 Fig. 12에 나타내었다.

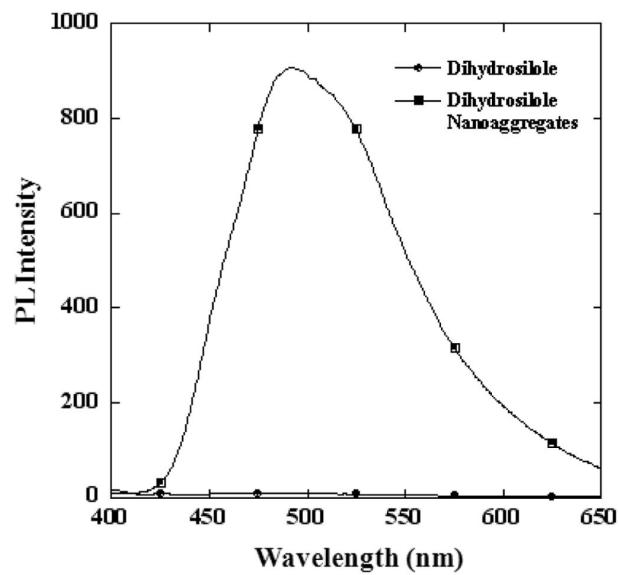


Figure 11. PL spectra of dihydrosilole and nanoaggregated

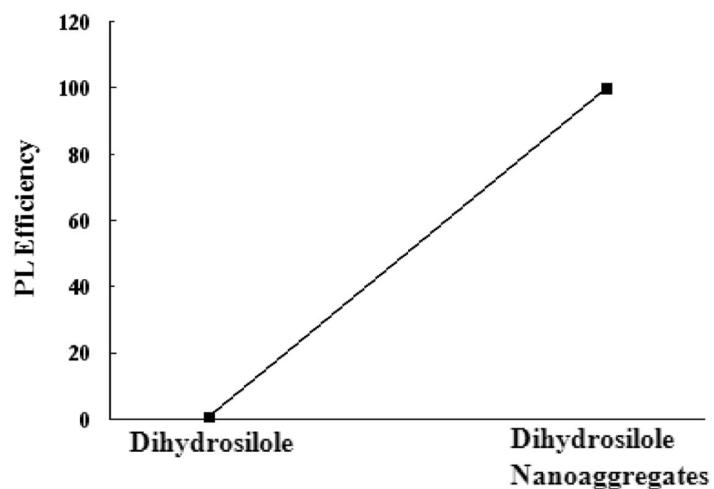


Fig. 12. Compare of PL spectra dihydrosilole and nanoaggregated

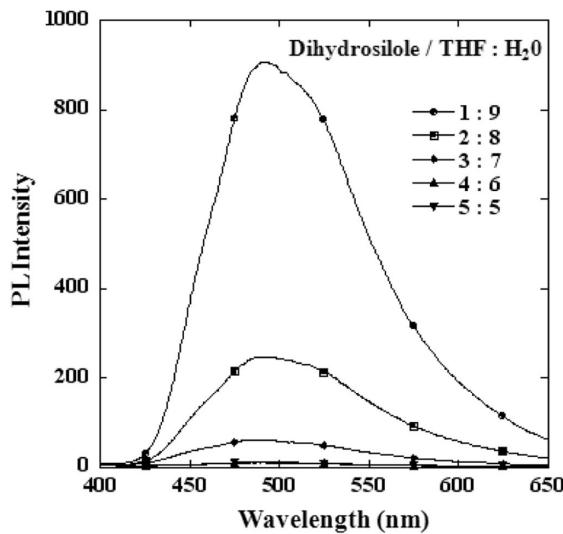


Fig. 13. PL spectra of dihydrosilole nanoaggregate in water THF mixture

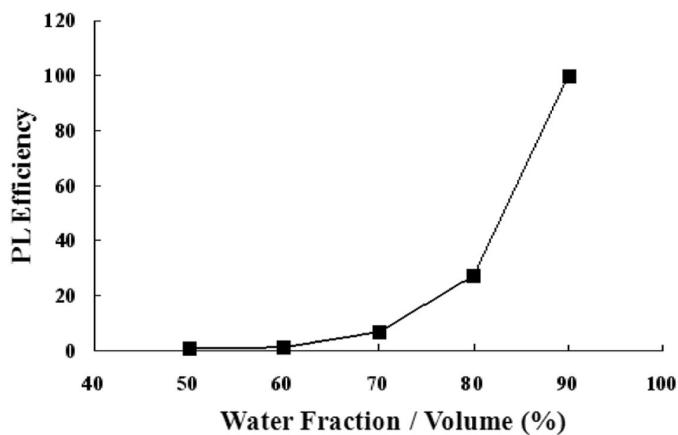


Fig. 14. PL intensity of dihydrosilole nanoaggregate % water by volume

Fig. 13은 dihydrosilole의 나노용집체 형성과정을 알아보기 위하여 동등한 농도에서 물의 분율을 달리하여 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 물 분율이 50% 일 때는 분자상태의 발광효율과 거의 비슷한 발광효율을 보여주고 있으나 물 분율이 60% 이상일 경우 서서히 물 분율이 증가함에 따라 발광효율이 증가하지만 물 분율이 80%에서 90%로 증가할 경우 그 발광

효율이 급격히 증가함을 알 수 있었다. Fig. 4는 dihydrosilole 나노옹집체의 발광효율은 물 분율이 증가함에 따라 증가한다는것을 그래프로 옹집체 유도에 의한 발광효율의 증가가 70%에서 시작한다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 나노옹집체의 critical micelle 농도는 물 분율 70%라는 결과를 얻었다.

IV. Conclusion

본 실험에서는 발광성 유기규소 화합물인 dihydrotetraphenylsilole의 새로운 합성법과 dihydrotetraphenylsilole의 분자상태 및 나노옹집체 상태에서의 발광효율의 증가를 측정하였으며 증가효율은 약 100배 이상이라는 결과를 얻었다. 최대 발광효율증가는 물 분율이 90%일 때이며 micelle 형성 최소농도는 물 분율이 70%일 때라는 결과를 얻었다. 발광효율의 증가원리는 AIEE 특성에서 기인하며 이는 기존에 개발된 고분자 유기 화합물인 PTPS(Polytetraphenylsilole)의 AIEE 특성과 비교해 볼 때 매우 우수함을 알 수 있었고 따라서 앞으로 dihydrotetraphenyl nanoaggregate를 이용하여 전자부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid) 등의 폭발물을 탐지 하는데 유용할 것으로 확신하며 유도체화시키게 되면 chemosensor 또는 biosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.

V. References

- [1] K. Tamao, "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, p. 11974, 1996
- [2] J. Dubac, C. Guerin, and P. Meunier, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 34, 1998.
- [3] K. Tamao, *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials*, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 245–251, 2000.
- [4] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.118, pp. 11974–11975, 1996.
- [5] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and 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.
- [6] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-Incorporated Polysilanes1a", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 4552–4553. 1998
- [7] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, "The Dianion of Tetraphenylgermole is Aromatic", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, pp. 1002–1003, 1996.
- [8] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, "Electroluminescent propreties of a Novel $\sigma^*-\pi^*$ conjugated polymer. poly[1,1-(2,3,4,5-tetraphenylsilole)]", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 6915–6918, 1999.
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, "An electroluminescent polysiole and some dichlorooligo-siloes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 2935–2936, 1999.
- [10] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, " Detection of nitroarometaic explosives based on photooluminescent polymers containing metalloes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 3821–3823, 2003.
- [11] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, "Fabrication of

silicon nano-wire MOSFET photodetector for high-sensitivity image sensor”, J. of the Korean Sensors Society, vol. 15, pp. 1-6, 2006

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

[13] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, D. Zhu, and B. Z. Tang, “Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole”, Chem. Commun., pp. 1740-1741, 2001.

Chapter 3. Synthesis and Optical Characterization of 2,5-Difunctional silole

Han, Joungmin

Prof. Cho, Sungdong, Ph.D,

Department of Chemistry,

Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

New functionalized siloles have been synthesized and their optical characterizations are investigated. Silole unit has been interested, since silole has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent silole. New siloles have been characterized by NMR, FTIR, and UV-vis absorption spectroscopy. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. Possible applications such as OLED and chemical sensors will be presented.

I . Introduction

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

리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallocle (2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다[9,10]. Metallocle의 가장 중요한 특징은 Metallocle이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 $\sigma^*-\pi^*$ 비편재화를 가지고 있다[11-15]. Metallocle에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다[16-17]. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘의 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene의 π^* 분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달 층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달 층을 도핑하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials이나 LED 그리고 chemical sensors등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화 된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 홀륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 홀륭한 재료가 될 수 있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다. 이 같이 접근하는 방식은 현재까진 보고 된바가 거의 없으며 앞으로 많은 연구와 투자를 해야 할 분야이다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instruments

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethyl ether, hexane, methanol 등을 사용하였다.

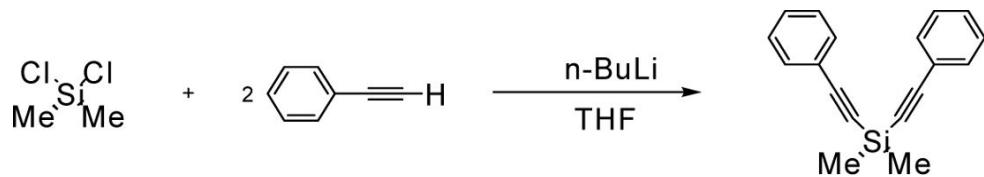
2. Dimethyl-bis(phenylethyynyl)silane 합성

2-1. Lithium phenylacetylene의 합성

Phenylacetylene (6.37 mL, 58.0 mmol, 2.5 equiv)를 250 mL의 3구 플라스크에 첨가 한 후, 실린지를 이용하여 THF 60 mL를 첨가하여 회석시켜준다. 회석된 용액을 dry ice/aceton bath를 이용하여 -70°C 보다 차갑게 만들어준 후, n-Butyllithium (1.58 M, 30.8 mL, 48.7 mmol, 2.1 equiv)를 천천히 dropwise시킨다.

2-2. Dimethyl-bis(phenylethyynyl)silane 합성

Lithium phenylacetylene의 dry ice/aceton bath를 제거한 후 ice/water bath로 바꾸어준다. -5°C의 반응온도를 만들어준 후, dichlorodimethylsilane (2.80 mL, 23.2 mmol)를 천천히 첨가시켜준다. ice/water bath를 제거시킨 후 상온에서 10여분 교반한다. 상온으로 돌아온 Dimethyl-bis-(phenylethyynyl)silane 용액을 half-saturated ammoniumchloide(200 mL)로 씻어준 후 ethyl acetate(150 mL)로 추출한 다음 분별 깔대기를 이용하여 나뉘어진 유기층을 water(100 mL), brine(100 mL)로 씻어준다. MgSO₄로 수분을 완전히 제거한 후 여과하여 용매를 rotary evaporation로 제거한다. 마지막으로 추출된 yellowwhite solid를 hexane에서 재결정한다.



Scheme 11. Synthesis of Dimethyl-bis (phenylethynyl) silane

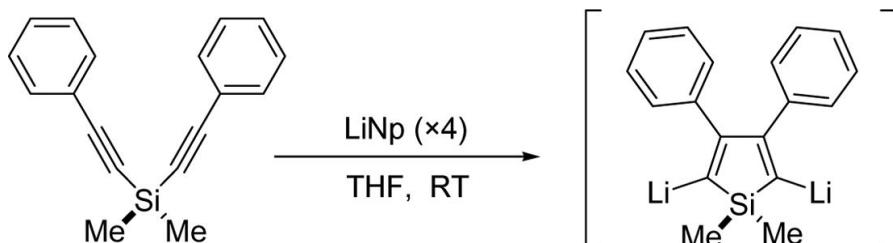
3. 2,5-Dibromolsiloe의 합성

3-1. LiNaPh의 합성

아르곤가스에서 500 mL의 플라스크에 lithium wire (0.53 g, 75.6 mmol, 4.5 equiv)를 잘게 자른 후 toluene로 씻어주어 protective oil을 완전히 제거해준다. Naphthalene(10.12 g, 79.0 mmol, 4.7 equiv)과 THF 50 mL를 첨가한 후 stir시킨다.

3-2. 2,5-Dilithiosilole의 합성

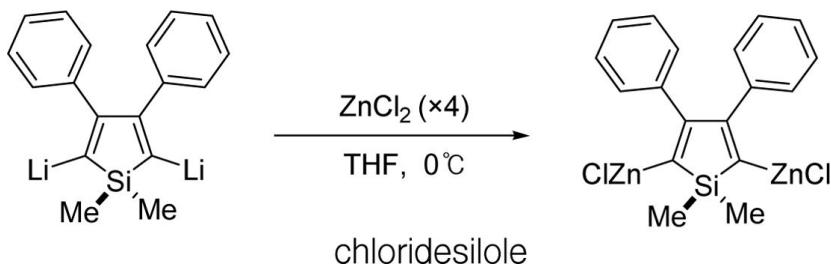
Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane(4.37 g, 16.8 mmol)¹⁰ 있는 250 mL flask에 THF 120 mL를 첨가한다. 만들어진 Lithium naphthalenide에 첨가시킨다.



Scheme 12. Synthesis of 2,5-Dilithiosilole

3-3. 2,5-Dizinc chloridesilole의 합성

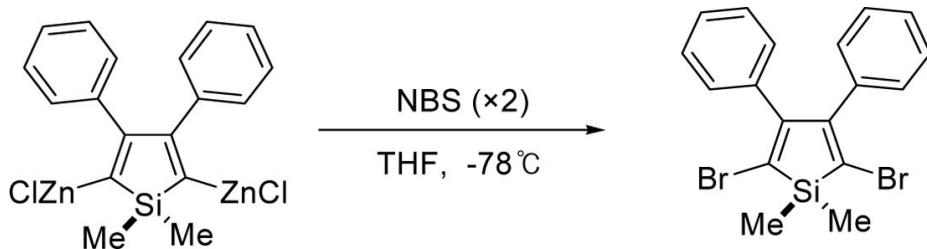
위의 합성된 물질을 -10°C로 온도를 맞춰주고 THF 용매에 녹인 ZnCl₂를 첨가시킨다. 약 20분 정도 시간이 소요된다.



Scheme 13. Synthesis of 2,5-Dizinc chloridesilole

3-4. 2,5-Dibromo silole의 합성

재결정한 NBS(N-bromosuccinimide)를 THF용매에 녹인 후 -78°C 로 온도를 유지시킨다. 위의 합성된 물질을 첨가한다. 온도가 유지된 상황에서 NH_4Cl , Ether, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 중류수, brine 순서로 work up을 한다. 이 모든 반응은 암실에서 실행되어야 순도를 높게 만들 수 있을 것이다.



Scheme 14. Synthesis of 2,5-Dibromo silole

III. Results and Discussion

3-1. 2,5-Dibromo silole 화합물의 특성분석

상기에서 이용한 실험 방법을 통하여 얻은 2,5-Dibromo silole의 녹는점, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 그리고 mass를 측정하여 본 결과 아래와 같이 얻을 수 있었다.

R:0.17(hexane); mp: 163–164 ^1H -NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.18–7.14 (m, 6H), 6.99–6.96(m, 4H), 0.47(s, 6H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 156.0, 136.9, 129.0, 127.5, 127.4, 122.7, -6.3; HRMS m/z calcd. for C₁₈H₁₇Br₂SiM+H⁺: 418.946624, found: 417.946536

본 실험에서 합성한 2,5-Dibromotetraphenyl silole의 결과는 Tamao에 의하여 합성된 물질과 결과가 일치 하였으며, 또한 광학적 특성을 갖고 있었다. 아래의 결과는 본 연구에서 합성된 2,5-Dibromo silole를 이용하여 광학적 특성을 조사한 결과를 나타낸 것이다.

3-2. 2,5-Dibromo silole의 광학적 특성 분석

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescence Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 고분자 물질인 polysilole 과 그 외의 물질들의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 340–380 nm의 UV 영역의 파장을 받았을 때 전자가 전도도 띠로 여기 되었다가 다시 원자가 띠로

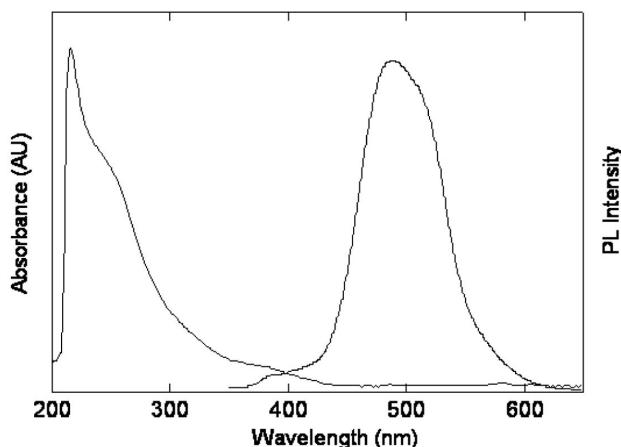


Figure 15. Photoluminescence and absorbtion spectra of 2,5-Dibromosilole.

떨어지면서 발광을 한다. 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 쓰수 하였으며 이미 보고되어진 광 발광성 고분자 화합물을 기점으로 형광성을 더욱 높이고 다양한 종류의 유기 LED소재를 연구해보았다. 위의 Fig. 15은 2,5-dibromosilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 450–550 nm 영역에서 발광하는 것을 알 수 있다.

IV. Conclusion

이 연구의 목적은 LED에 적용될 수 있는 silole들을 합성하고 energy migration기술을 이용하여 발광 효율을 증가시키는데 초점을 맞추었다. silole에서 2,5 포지션의 작용기를 치환한 형태인 2,5-Dibromosilole은 기존의 물질보다 발광성을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다. 최종적으로 이것보다도 훨씬 발광성을 높인 silole 고분자를 이용하면 발광효율을 기존의 물질들보다 훨씬 극대화 시킬 수 있을 것이다. 간단하게 결과를 언급해보면 2,5 포지션의 작용기를 다양하게 변화시킴으로써 기존의 단분자보다 발광성을 극대화 시킬 수 있을 것이다.

위의 결과들을 토대로 LED물질로서 앞으로 더욱더 연구되어지면 LED물질로서 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것이며 나아가 센서로서의 응용도 가능할 것이다.

V. References

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, Marks, R. N.;K. Mackay, R. H. Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* Vol. 347, p. 539, 1990.
- [2] D. D. C. Bradley, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Chem. Brit.* Vol. 27, p. 719-723. 1991.
- [3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors" *Nature* Vol 335, p. 137-141. 1988.
- [4] Y. Yang, A. J. Heeger, "A new architecture for polymer transistors" *Nature* Vol 372, p. 344-346. 1994.
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley and D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, "Design, synthesis, character-ization, and fluorescent studies of the first zinc-quinolate polymer" *Nature* Vol 397, p. 121-128. 1999.
- [6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Nature* Vol 356, p. 47-49. 1992.
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R.H. Friend, A. B. Holmes, "Efficient light-emittingdiodes based on polymers with high electron affinities" *nature* Vol 365, p. 628-630. 1993.
- [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, "Compounds for electronic devices" *Nature* Vol 376, p. 498-500. 1995.
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, "Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 121, p. 2935-2936. 1999.

- [10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, "Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles*" Jpn. J. Appl. Phys. Vol 38, p. 6915-6918. 1999.
- [11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, "Photoluminescent polymetallocles as chemical " J. Am. Chem. Soc. Vol 118, p. 11974-11975. 1996.
- [12] Y. Yamaguchi, "Design of novel $\sigma^*-\pi^*$ conjugated polysilanes" Synthetic Met. Vol 82, p. 149-153. 1996.
- [13] 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, p. 1683-1692. 2000.
- [14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, "Synthesis, electron mobility, and electroluminescence of a polynorbornene-supported silole" J. Am. Chem. Soc. Vol 120, p. 4552-4553. 1998.
- [15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, "THE DIANION OF TETRAPHENYLGERMOLE IS AROMATIC" Chem., Int. Ed. Engl. Vol 35, p. 1002-1004. 1996.
- [16] K. Tamao. "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials" J. Am. Chem. Soc. Vol 118, p. 11974. 1996.
- [17] K. Tamao. "Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound" Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials. p. 245-251. 2000.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20077036	과 정	석 사
성 명	한글 : 한 정 민 한문 : 韓 廷 旼 영문 : Joungmin Han				
주 소	전북 순창군 순창읍 교성리 주공아파트 104동 401호				
연락처	E-MAIL : eglantier@nate.com				
논문제목	한글 : 화학센서 응용을 위한 Pentiptycene-Thiophene copolymer의 합성과 광학적 특성 영문 : Synthesis and optical characterization of pentiptycene-thiophene copolymer for Chemical sensors				

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

- 다음을 -

- 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.

2009년 11월 27일

저작자: 한 정 민 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하