



저작자표시 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 원 저작자를 표시하여야 합니다.

- 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](#)



2011년 2월

석사학위 논문

Application of Explosive Based on Benzo-annulated Triptycene Germaphluorene

조선대학교 대학원

화학과

엄성용

Application of Explosive Based on Benzo-annulated Triptycene Germafluorene

Benzo-annulated Triptycene Germafluorene을 기초로 한
폭발물 센서로의 응용

2011년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

엄 성 용

Application of Explosive Based on Benzo-annulated Triptycene Germafluorene

지도교수 손 흥 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2010년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원
화 학 과
엄 성 용

엄성용의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 성 동 (인)

위원 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위원 조선대학교 교수 손 흥 래 (인)

2010년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

| | |
|---|------------|
| TABLE OF CONTENTS | i |
| LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS | iv |
| LIST OF TABLES | vi |
| LIST OF SCHEMES | vii |
| LIST OF FIGURES | vii |
| Abstract..... | 2 |
| 1. Introduction..... | 4 |
| 2. Experimental Section..... | 5 |
| 2.1. Generals..... | 7 |
| 2.2. All analysis material preparation..... | 8 |
| 2.2.1. Fabrication of DNT Solution 10ppm..... | 8 |
| 2.2.2. Fabrication of Picric Acid Solution 10ppm..... | 8 |
| 2.2.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3..... | 8 |
| 2.3. Synthesis..... | 8 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.3.1. | Preparation of 1,2,4,5-tetrabromobenzene..... | 9 |
| 2.3.2. | Preparation of 2,3-dibromotriptycene..... | 9 |
| 2.3.3. | Preparation of 2,2-dibromobitriptycene..... | 10 |
| 2.3.4. | Preparation of 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene..... | 10 |
| 2.3.5. | Preparation of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene..... | 11 |
| 2.3.6. | Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)germafluorene..... | 11 |
| 2.3.7. | Preparation of 1,1-dichlorogermafluorene..... | 12 |
| 3. | Results and Discussion..... | 13 |
| 3.1. | Research of Sensor and Photoluminescence materials..... | 13 |
| 3.2. | Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene..... | 13 |
| 3.3. | Synthesis and Characterization of Metallafluorene..... | 19 |
| 3.4 | The principle of O-LED..... | 25 |
| 3.5 | Organic Light-emitting Diodes based on Metallafluorene and Triptycene Metallafluorene..... | 27 |
| 3.5.1 | Structure of O-LED..... | 29 |
| 3.5.2 | PL and EL spectra..... | 31 |
| 3.5.3 | Analysis of I-V-L Characteristics..... | 33 |
| 3.6. | Quenching mechanism of Photoluminescence materials..... | 35 |
| 3.7 | Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene..... | 36 |
| 3.7.1 | Detection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluo -rene..... | 38 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.7.2 | Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafl -uorene..... | 39 |
| 3.7.3 | Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafl -uorene..... | 40 |
| 3.7.4 | Detection of PA based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... | 41 |
| 3.7.5 | Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... | 42 |
| 3.7.6 | Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene..... | 43 |
| 4 | Conclusion..... | 44 |
| 5 | References..... | 47 |

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

| | |
|---------------------------------|---|
| PSi | Porous silicon |
| TNT | Trinitrotoluene |
| HF | Hydrofluoric Acid |
| μm | Micrometer |
| % | Percent |
| m^3 | Cubic Meter |
| M | Molarity |
| FE-SEM | Field Emission-Scanning Electron Microscope |
| d | Density |
| CCD | Charge-Coupled Detector |
| A.U. | Arbitrary Units |
| PL | Photoluminescence |
| LED | Light Emitting Diode |
| Pt | Platinum |
| n | Refractive Index |
| Hz | Hertz |
| FWHM | Full-Width at Half-Maximum |
| nm | Nanometer |
| THF | Tetrahydrofuran |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |

| | |
|------------------------|-------------------------------------|
| UV-Vis | Ultraviolet-Visible |
| mL | Milliliter |
| Ω | Ohm |
| λ | lambda |
| mmol | Millimole |
| Pt | Platinum |
| V | Volume |
| μg | Microgram |
| π | Pi |
| δ | Delta |
| Mw | Molecular Weight |
| σ | Sigma |
| λ_{em} | Emission Wavelength |
| mg | Milligram |
| mA | Milliampere |
| λ_{max} | Maximum Wavelength |
| A.U. | Arbitrary Units |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| HOMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| ppm | Part per Million |
| ppb | Part per Billion |
| R.T. | Room Temperature |
| DNT | Dinitrotoluene |
| EL | Electroluminescence |
| FWHM | Full-Width at Half-Maximum |
| LED | Light Emitting Diode |

LIST OF TABLES

Table 1 Total Comparison of stern-Volmer Constants K(M⁻¹)

LIST OF SCHEMES

- Scheme 1 Synthesis of Compound 1.**
- Scheme 2 Synthesis of Compound 2.**
- Scheme 3 Synthesis of Compound 3.**
- Scheme 4 Synthesis of Compound 4, 5, 6.**
- Scheme 5 Synthesis of Compound 7.**
- Scheme 6 Synthesis of Compound 8, 9, 10, 11**

LIST OF FIGURES

- Figure 1** Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 9
- Figure 2** UV-Vis absorption spectra of Compound 8
- Figure 3** UV-Vis absorption spectra of Compound 9
- Figure 4** UV-Vis absorption and Fluorescence spectra Compound 10
- Figure 5** UV-Vis absorption and Fluorescence spectra Compound 11
- Figure 6** X-ray crystal structure of Compound 10
- Figure 7** O-LED 셀의 구조 단면도 및 단분자 O-LED 구조
- Figure 8** Molecular orbital amplitude plots of the HOMO(a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene molecule and, HOMO(c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)sila-fluorene molecule
- Figure 9** Molecular orbital amplitude plots of the HOMO(a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-1-silafluorene molecule and, HOMO(c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-1-silafluorene molecule
- Figure 10** Structure of O-LED Shell
- Figure 11** PL and EL spectra of
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (A) and
1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (B) materials.

- Figure 12** PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.
- Figure 13** Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (B) materials.
- Figure 14** PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.
- Figure 15** Detection MEchanism for Explosives
- Figure 16** Properties of Iptycene
- Figure 17** Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene
- Figure 18** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for PA
- Figure 19** Quenching PL Spectra Stem-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bi-s(trptycene)silafluorene for TNT
- Figure 20** Quenching PL Spectra Stem-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bi-s(trptycene)silafluorene for DNT
- Figure 21** Quenching PL Spectra Stem-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluo-rene for PA
- Figure 22** Quenching PL Spectra Stem-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluo-rene for TNT
- Figure 23** Quenching PL Spectra Stem-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluo-rene for DNT

**Application of
Explosive Based on
Benzo-annulated
Triptycene
Germafluorene**

Abstract

Application of Explosive Sensors Based on Benzo-annulated triptycene Germafluorene

By Um, Sung Yong

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

New functionalized Metallafluorene have been synthesized and their optical characterizations are investigated. Metallafluorene unit has been interested, since metallafluorene has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent metallafluorene. New metallafluorene have been characterized by NMR, FT-IR, UV-vis absorption spectroscopy and X-ray single crystallography. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. Possible applications such as OLED and Chemical Sensors will be presented. Triptycene Metallafluorene and Metallafluorene are synthesized and characterized. These compounds are of interest as light emissive layers, as they possess relatively low LUMO energy levels while maintaining high HOMO-LUMO optical gaps. Differential scanning calorimetry measurements reveal that these Metallafluorene compounds have advantages of thermal stability above room temperature regions. Organic light-emitting diodes have been fabricated using thermal evaporation technique which emit blue light with an excellent diode behavior under the forward bias.

In recent years, photoluminescence polysilole has been a topic of interest because of their unusual electrical and optical properties. It is also reported that silole-containing polymers are selective chemosensors for nitroarematec oxidants, including TNT. Detection has been achieved through fluorescence quenching of the silole by the electron-deficient analyte. The luminescence of silole is due to a $\sigma^*-\pi^*$ LUMO stabilized through conjugation of the σ^* orbital of the silicon chain with the π^* orbital of the butadiene moiety. The selectivity of the sensor is due to the helical structure of metallafluorene, which permits the intercalation of planar nitroaromatics.

1. Introduction

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견되 후로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.^[1] 이러한 전도성 고분자는 유기 반도체 화합물로 π -분자궤도 함소의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 전하를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.^[2] 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트랜지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.^[3,4] 이 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소들이다.^[5] 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만, 또 다른 방법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절 하여 증가시킬 수 있다.^[7,8] 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가 띠의 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 제작 기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고 된 바가 상대적으로 적다. 일반적으로 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광 단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산 하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘이나 게르마늄 고분자 화합물이 적합하다고 생각되며, 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다. 이에 게르마늄을 함유하고 있는 전자발광성실리콘 고분자 화합물을 합성하여 한다. Metallole(2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5

각 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] Metallocle 이 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 분자궤도함수(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 sensors 등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을 뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si은 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. 또한 전도성 고분자는 유기반도체 화합물로서 π -분자궤도 함수의 전자들이 유기고분자사슬을 따라 비편재화 됨으로써 전도체 성질을 갖게되고, 화합물 내의 전자와 홀의 재결합으로 인해 발광성이 나타난다.^[18] Metallocle은 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 5각 고리 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성을 갖기 때문에 유기전자 재료로서 관심의 대상이 되어왔다.^[19-21] Metallocle의 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있고 σ -결합

을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인해 $\sigma^*- \pi^*$ 비편재화를 갖는다.^[22-26] Metallocene은 실리콘을 중심으로 하는 silole이 연결된고리 화합물의 분자구조및 독특한 전자적 구조를 가지고 있다.^[27-28] 이들 화합물은 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)와 실리콘의 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene의 π^* 분자궤도 함수 사이의 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. Silole은 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transportin layer,HTL)과 함께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED 특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transportin materials),^[29] 발광재료(light-emitting materials),^[30-34] 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.^[35-37] Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초 극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도 가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.^[38-40] 또한 전 도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.^[41] Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광 을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat^[42] 및 TNT^[43,44]와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에 서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제 할 필요가 있고,^[45-50] 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가 져서 각각으로부터 격리 시키는 것이 효과적이다.^[51] Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타 낼 뿐 아니라 고체 상태 에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타 낼 것이라고 예상된다.^[52,53]

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, 1,4-dibromobenzene, n-BuLi, anthracene, iron bromide, bromine, germanium dioxide, dichloromethylsilane 등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. FT-IR 스펙트라는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700 을 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(¹H NMR, 300.1 MHz 과 ¹³C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 1 mg/1 L = 1 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography을 사용하였다.

2.2. All analysis material preparation

2.2.1. Fabrication of DNT Solution 10 ppm

THF는 Fisher사의 HPLC garde 99% 사용 하였으며, 다른 후처리 없이 DNT 10 mg을 THF 100 mL에 녹여 100 ppm으로 제조 하였다. 제조된 100 ppm 농도의 용액을 10 mL 취하여 다시 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 뚫혀서 사용하였다.

2.2.2. Fabrication of Picric Acid Solution 10 ppm

Aldridh 순도 100% Picric Acid 인데 소량의 물이 존재하여 본 실험실 Schlenk-line에서 Sucktion 과정을 거쳐서 초절정 순수한 분말을 얻은후에 2.1에서 기술한 방법과 동일하게 10ppm의 Solution을 제조.

2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10 ppm

TNT는 폭발물 관리 화약류 단속법규에서 사용허가를 받지 않고 일반 연구실에서 200g 제조할 수 있기에 본 실험실에서 자체 합성하여 사용 하였다.

환류 교반 장치에 설치된 플라스크에 순수 DNT 3g, H₂SO₄ 22ml, HNO₃ 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 이 화합물을 중류수 50ml를 냉각시킨 용기에 담는 다음 감압기를 이용하여 Filtering 하여 얻었다. 하지만 사실 아직 소량의 DNT가 존재하기에 methanol에 용해시킨 다음에 냉동 보관하여 결정화 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. 합성된 TNT 10 mg을 Fisher사의 HPLC garde 99%의 THF 100mL 에 녹여서 100 ppm 농도로 맞춰 준 다음 다시 10 mL를 실린지를 이용해 취한 다음 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 뚫혀 주었다.

2.3. Synthesis

2.3.1. Preparation of 1,2,4,5-tetrabromobenzene

1,4-dibromobenzene (100 g, 0.42 mol)을 아르곤가스 하에서 dried carbon tetrachloride (600 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기는 oil bath를 이용하여 온도를 50–60 °C가 되면 bromine을 dropping funnel을 이용하여 1–2시간 동안 천천히 첨가 하여 준다. bromine이 다 첨가되면 온도를 70–75 °C까지 올린 다음 12시간 이상 reflux 시켜준다. 반응종료 후 온도를 상온으로 낮춰 준 다음 20% Na₂SO₃ 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 여러번 반복하여 실시해준다. 교반 30 분 후 CCl₄ (100 mL) 추가 교반 후 일차 여과, 여액을 층 분리, Solid는 따로 보관하여 준다. CCl₄ 층을 MgSO₄를 사용하여 잔여 수분을 제거 시켜준 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거 후 Solid와 혼합하여 Toluene (250 mL)를 가하고 30 분 Reflux 시킨 다음 0 °C 얼음물에서 온도를 낮춰 주면서 교반 시켜준다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 ¹H NMR와 ¹³C NMR spectroscopy을 이용하여 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (s, 2H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 137.28, 124.40

2.3.2. Preparation of 2,3-dibromotriptycene

1,2,4,5-tetrabromobenzene (30 g, 0.076 mol) 과 anthracene (15 g, 0.084 mol)을 플라스크에 첨가 한 다음 아르곤 가스 하에서 dried toluene (500 mL)을 첨가하여 교반시키면서 완전하게 녹여준다. 반응 상온에서 주사기를 이용하여 n-BuLi (45.6 mL 0.084 mol) 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 옅은 녹색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다. 그 후 12 시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 diethyl ether (100 mL)을 첨가하고 H₂O (1000 mL)로 세척 한다. 반응 시킨 용액이 깨끗하게 정제된 다음 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거시킨다. cyclohexane으로 녹인 후 전개용매를 cyclohexane을 사용하고 고정상으로 silica gel을 사용하여 컬럼으로 분리한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(cyclohexane)를 제거하면 옅은 노란색 고체를 얻는다. acetone(400 mL)을 첨가

하여 가열한 다음 냉각 시켜서 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. anthracene이 완전하게 제거될 때 까지 여러번 반복하여 준다. 미 반응 anthracene 을 필터로 제거한 후 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시키면 하얀색의 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene을 ^1H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (s, 2H), 7.38 (dd, $J= 5.3, 3.2, 4\text{H}$), 7.02 (dd, $J= 5.4, 3.2, 4\text{H}$), 5.36 (s, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 146.54, 144.32, 128.84, 125.82, 124.04, 120.77, 53.16.

2.3.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene

2,3-dibromotriptycene (10 g, 0.024 mol) 아르곤 가스 하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78°C 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (8 mL, 0.024 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응용액의 색깔은 무색의 용액에서 진한갈색으로 변하였다. 반응 시간은 n-BuLi이 다 첨가된 다음 2시간 정도 더 반응 시켜준다. dry ice bath를 제거한 수 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 hexane(100 mL)첨가하고 여과시켜 주면 옅은 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene 은 ^1H NMR와 ^{13}C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.62 (s, 4H), 7.44–7.32 (m, 8H), 7.06–6.96 (m, 8H), 5.36 (d, $J= 26.1, 4\text{H}$), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

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

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 아르곤 가스하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78°C 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4

시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 °C에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 Germanium(IV) chloride(2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 온도가 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시켜준 다음 dried Toluene을 첨가하여 재결정 시켜준다. 합성된 생성물은 ¹H-NMR 과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCL₃) δ 7.83 (s, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.41–7.39 (m, 8H), 7.16–7.00(m, 8H), 5.45 (s, 4H), 5.17 (s, 4H), ¹³C-NMR (75 MHz, CDCL₃) δ 151.03, 147.14, 144.71, 140.45, 139.22, 129.37, 129.99, 1295.55, 125.83, 124.15, 54.955, 53.92.

2.3.5. Preparation of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene (5 g, 0.0077 mol)을 아르곤 가스 하에서 tetrahydrofuran (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹인다. 상온에서 LiAlH₄ (4 mL, 0.004 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 투입 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 주황색으로 변하였다. 반응 시간은 4시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압하에서 증발시켜 제거 한후 methanol (50 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압하에서 건조 시킨다. 합성된 생성물을 ¹H-NMR 과 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCL₃) δ 7.89 (s, 4H), 7.53 (s, 4H), 7.39–7.33 (d, 8H), 6.99–6.95 (dd, 8H), 4.95 (s, 2H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCL₃) δ 147.47, 145.09, 145.03, 144.54, 131.35, 129.89, 125.39, 125.29, 123.58, 123.55, 117.32, 54.54, 53.77.

2.3.6. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene (10 g, 0.0154 mol)을 아르곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (200 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 상온에서 PhLi (17.1 mL 0.0308 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천

천히 투입시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 진한 갈색으로 변하였다. 반응시간은 5시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 교반 시켜준 다음 여과하고 hexane (50 mL) 첨가하여 세척한다. hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. ^1H NMR 와 ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.82 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.39–7.33 (m, 8H), 7.00–6.90 (m, 8H), 5.44 (d, $J= 9.6, 4\text{H}$), 4.85 (q, $J= 3.7, 2\text{H}$) ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.95, 144.92, 144.90, 144.39, 135.75, 135.05, 134.72, 134.58, 134.42, 129.75, 129.01, 127.98, 124.84, 124.82, 123.29, 116.86, 54.18, 53.41.

2.3.7. Preparation of 1,1-dichlorogermafluorene

2,2-dibromobiphenyl (10 g, 0.016 mol)을 아르곤 가스하에서 dried diethyl ether(120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78°C 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반시켜 주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197°C 에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 Germanium(IV) chloride (2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 옅은 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시켜준 다음 dried diethyl ether을 다시 첨가하여 재결정 시켜준다. 합성된 생성물은 ^1H -NMR 와 ^{13}C -NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.85 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.53 (t, 3H), 7.24(t, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 142.02, 132.88, 132.06, 131.17, 129.65, 121.91.

3. Results and Discussion

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials

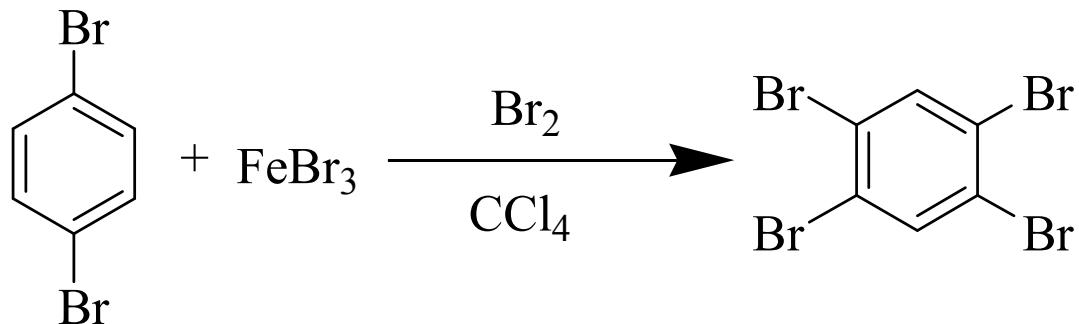
최근 MIT의 Swager 그룹은 이와 같은 π - π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고 하였다. (J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 11864)⁸ Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있고 고분자 충간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 그 외에도 여러 가지 iptycene을 함유하는 수많은 고분자를 합성하고 그 광학적 특성을 이용하여 응용분야에 활용하고 있다. 이를 바탕으로 합성된 iptycene metallafluorene 은 유기규소 화합물로 triptycene 구조를 통한 분자 내 cavity 형성을 할 수 있어 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이라 할 수 있다. Metallafluorene(4,5,8,9-bis-triptycene metallafluorene, M=Si 또는 Ge)의 가장 중요한 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ -결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔 부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ^* - π^* 비편재화를 가지고 있으며 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기(optoelectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 청색 발광 소재인 metallafluorene의 구조적 변경을 통하여 물질의 광학적 특성을 알아보려고 한다. 기존 발광성 유기고분자에 비하여 그 발광효율이 우수 하므로 이러한 우수한 발광 성질을 이용하여 현재 화학센서 또는 OLED-소재 등에 많이 이용될 수 있다.

3.2. Synthesis of Characterization of Triptycene Metallafluorene

1,2,4,5-tetrabromobenzene를 합성하기 위하여 1,4-dibromobenzene에 Br₂를 첨가하는 방법(Bromination reaction)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 S초들 1에 나타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point는 178–180 °C 였으며, 수득률은 80% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromobenzene

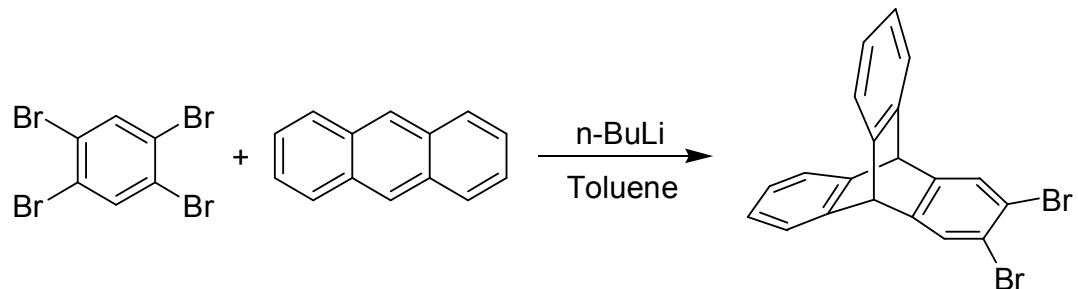


Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

이렇게 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 Anthracene 1당량과 n-BuLi 1당량을 사용하여 합성하였다.

<Compound 2>

: 2,3-dibromotriptycene

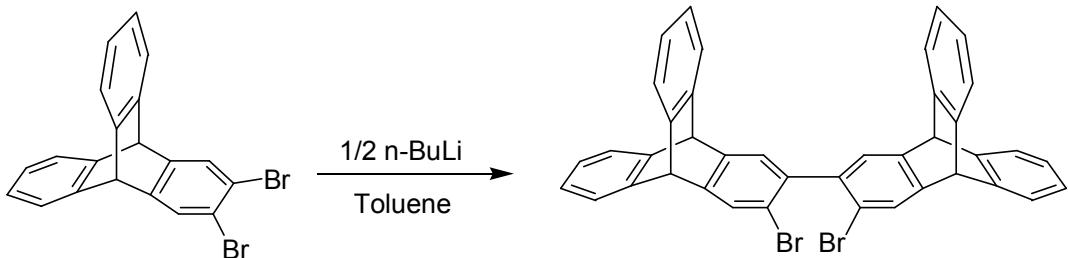


Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Compound 2의 melting point는 190–192 °C였으며 수득률은 50–60%였다. 합성된 2,3-dibromotriptycene에 $n\text{-BuLi}$ 1/2당량을 사용하여 Compound 3을 합

성한다. 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.

<Compound 3>



Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

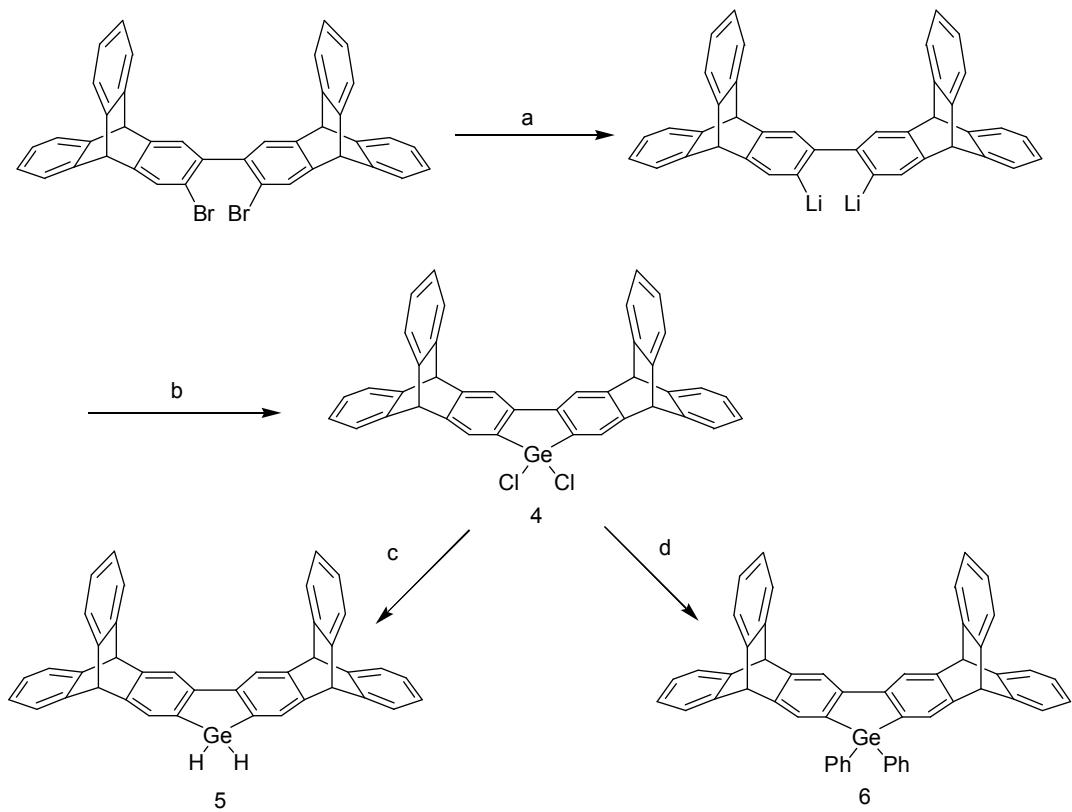
상기방법은 합성된 2,2-dibromobitriptycene의 melting point는 220–225 °C였으며, 수득률은 50–60%로 나타났다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene을 합성하였다.

<Compound 4, 5, 6>

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

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

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



a : 2 n-BuLi, Ether, -78 °C

b : Cl₄Ge, Ether, -197 °C

c : 1/2 LiAlH₄, THF, r.t

d : 2 PhLi, THF, r.t

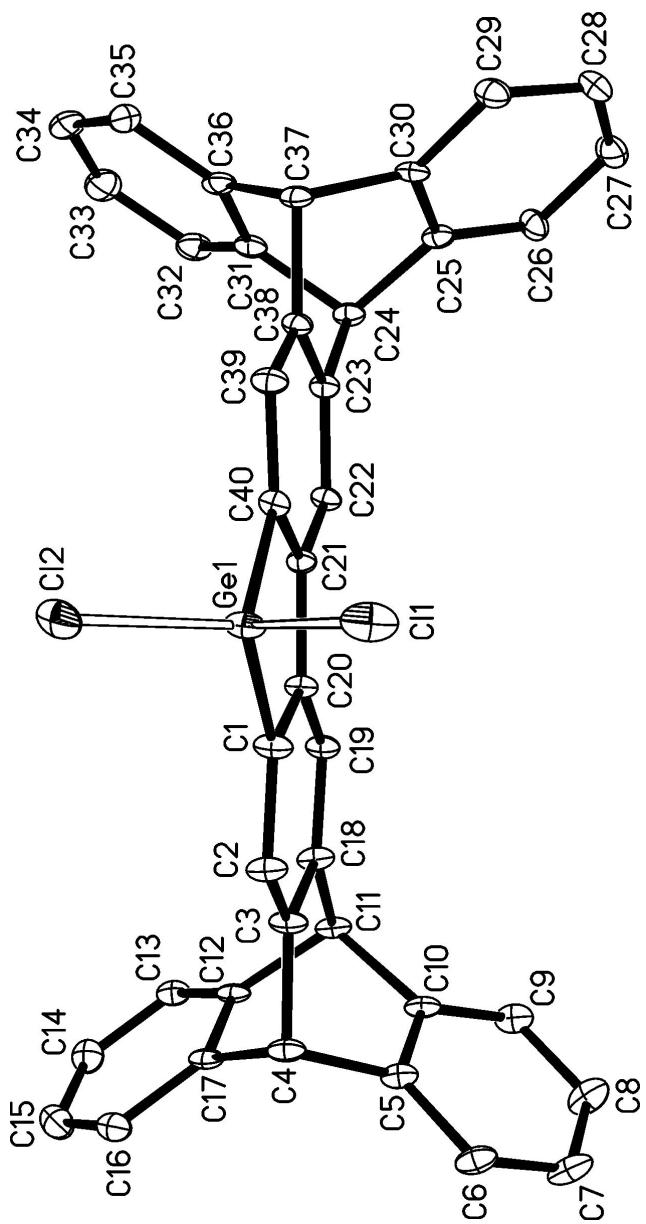
Scheme 4. Synthesis of Compound 4,5,6.

1,1-dichloro-4,5,7,8-bis(triptycene)germafluorene의 합성 방법은 Scheme 4에 나타내었다. 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 사용하여 2,2-dibromobenzene을 합성하고 여기에 tetrachloro germanium 1당량을 첨가하여 합성한다.

이와 같이 합성된 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene은 다시 LiAlH₄를 이용한 환원 반응과 PhLi을 이용하여 치환반응을 시키게되면 거의 정량적 수득률의 1,1-dihydrio-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene 과 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene을 얻을수 있다. 두 가지 화합물의 melting point는 300 °C 이상으로 측정 되었으며, 수득률은 각각 60% 와 65% 정도였다.

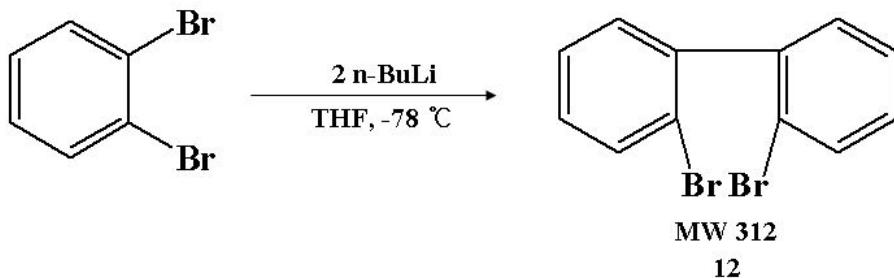
Fig 1은 Compound 4의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 fluorene 구조를 기본 구조로 가지고 있으며 게르마늄(Ge)를 중심으로 하는 5각고리의 양쪽에 iptycene이 대칭적으로 결합되어 있는것을 알 수 있다. 이를 합성하기 위한 조건으로 Scheme 4에서 보는 바와 같이 2,2-dibromobitryptcene에 tetrachloro germanium을 1당량 첨가하여 만들었다. 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)germafluorene은 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 항상 진공상태나 아르곤 가스로 치환된 상태로 보관 또는 사용하여야 한다. Solvent를 Toluene을 사용하여 결정구조를 얻었다. Compound 4은 게르마늄(Ge)를 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알 수가 있다. 그러므로 Compound 4는 매우 좋은 전도성 화합물 임을 알수가 있다.

Figure 1. Thermal Ellipsoid Drawing of Chain Structure of Compound 4



3.3 Metallafluorene의 합성법과 광학적 특성 분석

2,2-dibromobiphenyl을 합성하는 방법은 Scheme 8에 나타내었다. 1,2-diboromobenzene에 용매로 THF를 사용하고, n-BuLi 1당량을 첨가하여 합성한다. melting point는 있고, 수득률은 65%로 결과를 얻었다.



Scheme 5. Synthesis of Compound 7

합성된 2,2-dibromobenzene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 Metallafluorene의 합성 반응식을 나타내었다. 용매는 각각 Ether을 사용하여 2,2-dibromobenzene에 n-BuLi 2당량을 첨가하고 온도를 -178 °C로 낮춘 다음 dichlorodimethylsilane, dichloromethylsilane, silicon tetrachloride, tetrachloro germanium을 2당량씩 첨가하면 Scheme 6에서 보여지는 것과 같이 각각 다른 치환기를 가지는 물질이 합성된다.

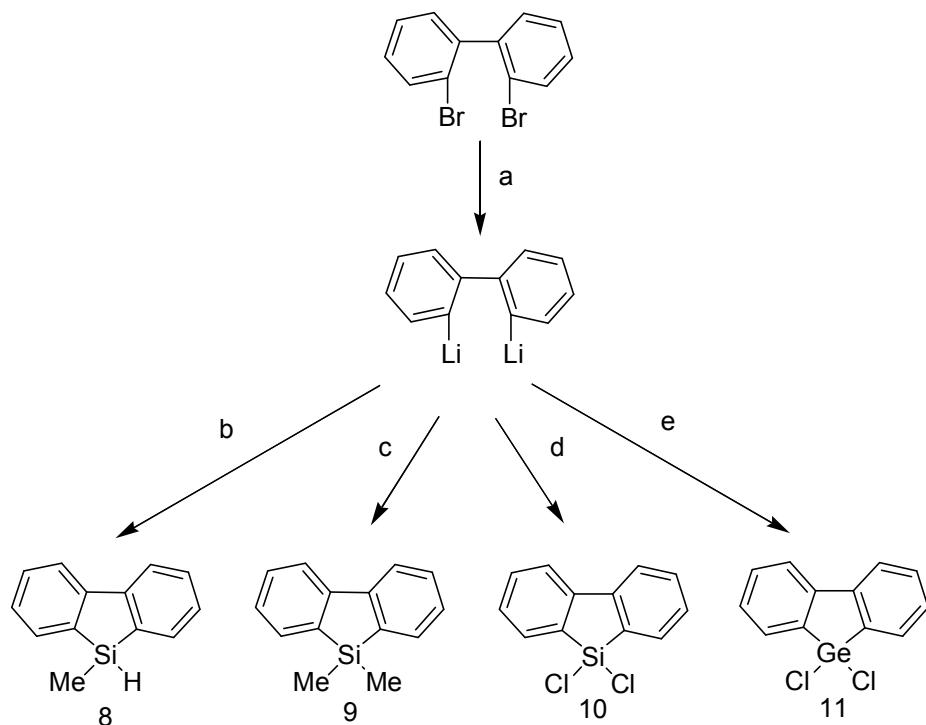
<Compound 8, 9, 10, 11>

8 : 1,1-methylhydro-1-silafluorene

9 : 1,1-dimethyl-1-silafluorene

10 : 1,1-dichloro-1-silafluorene

11 : 1,1-dichloro-1-germafluorene



Scheme 6. Synthesis of Compound 8, 9, 10, 11.

합성된 1,1-methylhydro-1-silafluorene과 1,1-dimethyl-1-silafluorene 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. Fig 2은 실험을 통하여 얻은 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이며, Fig 3는 1,1-dimethyl-1-silafluorene 의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

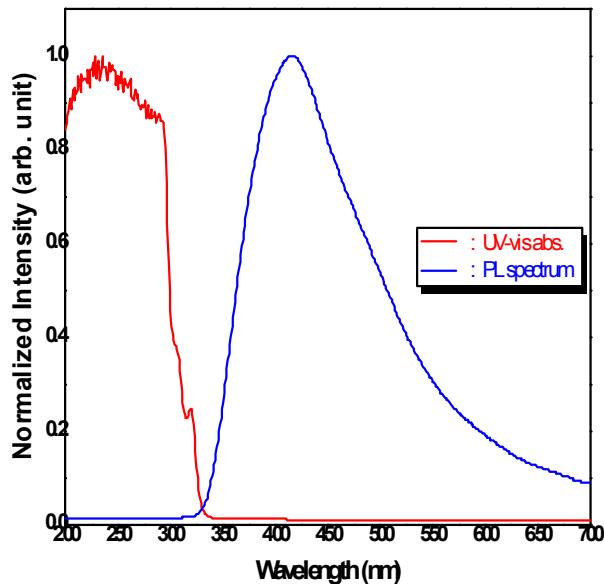


Figure 2. UV-Vis absorption spectra of Compound 8

Fig 2(red)는 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 232nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 2(blue)에 나타 내었으며 232nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 $\lambda_{\text{max}} = 418\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. Fig 3는 이와 마찬가지로 1,1-dimethyl-1-silafluorene 의 흡수 스펙트럼은 230nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고 230nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우 $\lambda_{\text{max}} = 415\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 보여 주었다.

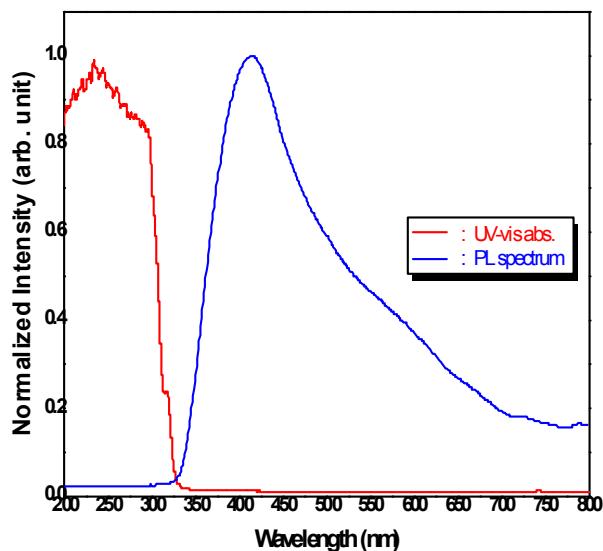


Figure 3. UV–Vis absorption spectra of Compound 9

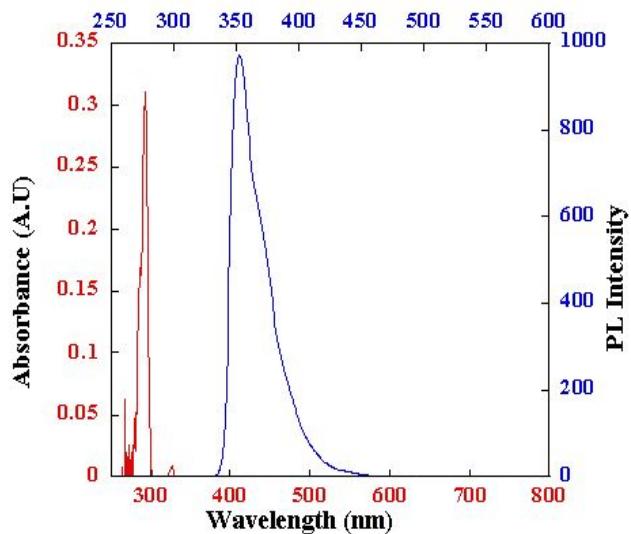


Figure 4. UV–Vis absorption and fluorescence spectra Compound 10

Fig 4(red)는 1,1-dichloro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 292nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 4(blue)에 나타 내었으며 292nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 $\lambda_{max} = 352\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. Fig 5은 이와 마찬가지로 1,1-dichloro-1-germafluorene 의 흡수 스펙트럼은 285nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고 230nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우 $\lambda_{max} = 349\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 보여 주었다.

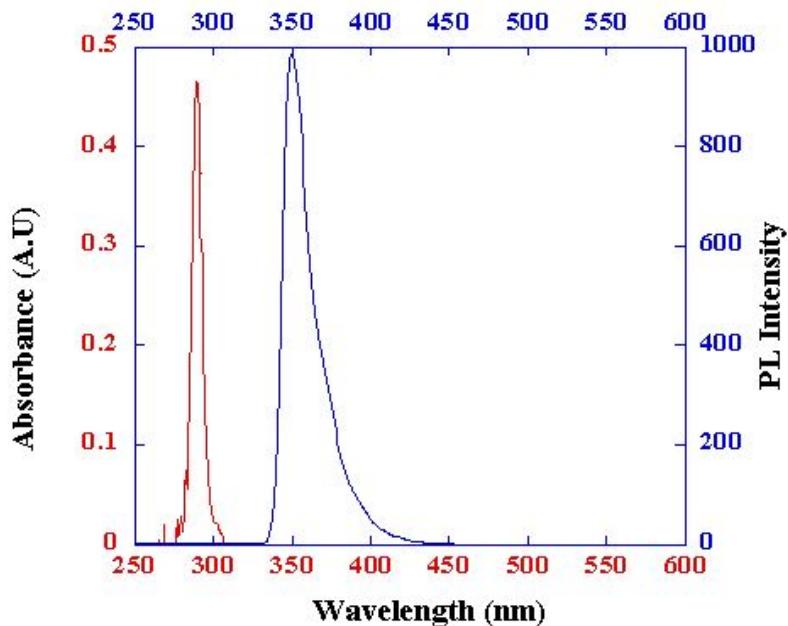


Figure 5. UV-Vis absorption and Fluorescence spectra Compound 11

Figure 6은 1,1-dichloro-1-Silafluorene의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 봄과 같이 실리콘(Si)를 중심으로 하는 5각고리에 두 개의 Phenyl 그룹이 대칭적으로 결합되어 있는것을 알 수 있다. silafluorene을 합성하기 위해서는 먼저 Scheme 6와 같이 2,2-dibromobiphenyl에 n-BuLi 2당량을 넣어 lithium으로 치환시킨 다음 silicon tetrachloride 를 과량 첨가하여 합성한다. compound 10는 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 산화되기 때문에 진공상태나 아르곤 가스로 치환된 상태로 보관 사용하여야 한다.

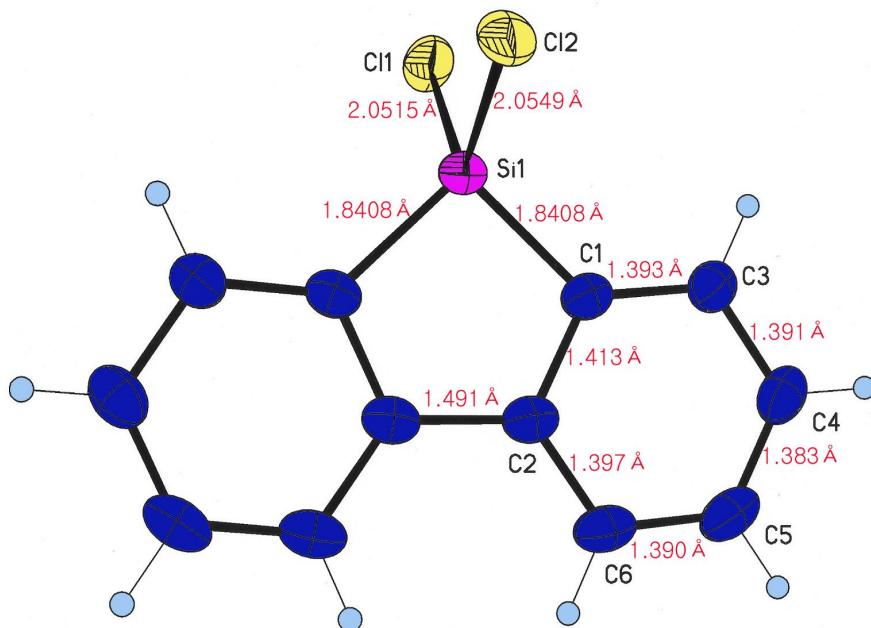


Figure 6. X-ray crystal structure of Compound 10

3.4 The principle of O-LED

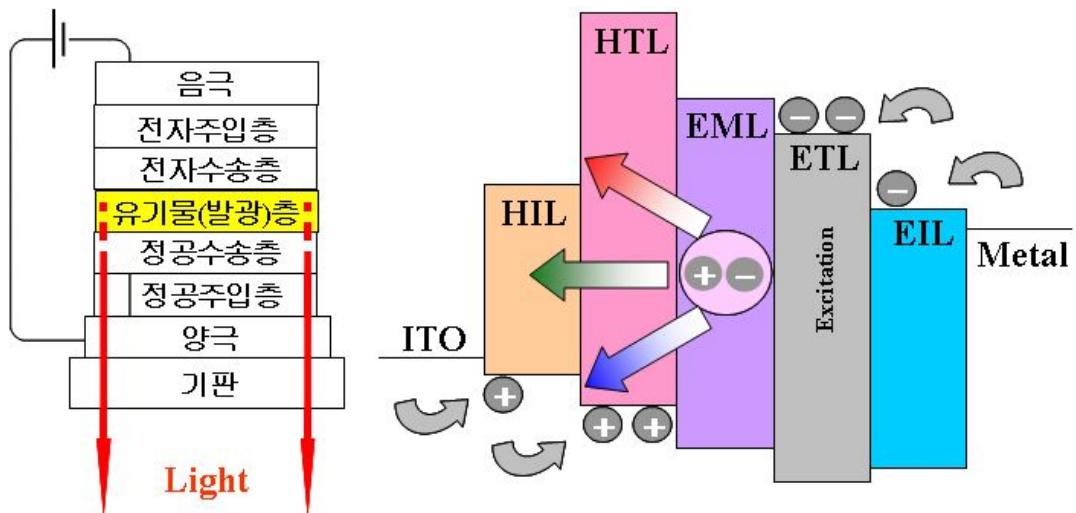


Figure 7. O-LED 셀의 구조 단면도 및 단분자 O-LED 구조

O-LED는 두 전극 사이에 두께가 100~200nm정도의 유기 박막층이 삽입되어 있는 구조를 말하며 유기물에 전기를 걸었을 때 빛을 낸다고 하여 유기 전기 발광 소자 또는 유기 EL이라고 합니다. 발광이라는 것은 문자의 바닥 상태 (ground state)에 있던 전자가 외부의 에너지의 인가에 의해 들뜬 상태 (excited state)로 에너지 전이 (energy transition)를 일으킨 후 다시 기저 상태로 환원되면서 에너지를 빛의 상태로 배출하는 현상이다. 외부의 에너지는 빛 (광 발광 : photoluminescence), 화학적인 반응(화학적 발광 : chemiluminescence), 전기적인 에너지 (전기발광 : electroluminescence)의 형태로 주입된다. 유기 전기 발광소자는 이 중 전기 에너지를 이용한 것이다. O-LEDs는 소자에 전계를 가했을 때 음극에서는 전자(electron)가, 양극에서는 정공(hole)이 주입 되어 유기물 층에서 재결합하는 경로를 통하여 발광한다. 유기물 층에서는 정공이 잘 전달될 수 있도록 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(ETL)을 형성하여 전자를 주입한다. 전자와 정공이 발광층(EML)에서 만나

면 재결합을 통하여 여기자를 형성하며 여기가 기저 상태로 전이하면서 발광한다. 일합수가 높은 적극을 양극으로 하고 일합수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전자를 발광층에 주입한다. 주입된 전자와 정공 중 전자는 음극에서 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로, 정공은 양극에서 HOMO(Highest Unoccupied Molecular Orbital)로 주입된다. 유기물 내로 전자나 정공이 주입되면 전자는 π -결합을 따라 비편재화(delocalization)된다. 전자가 보다 용이하게 움직일 수 있게 비편재화 되면 격자가 단단하지 못하므로 전극으로부터 주입된 전자나 정공은 격자의 진동에 따라 에너지적으로 환화(전자-격자 커플링 : electron-lattice coupling)되어 각각 양성 및 음성 폴라론(polaron)이라는 새로운 형태의 캐리어로 바뀌고 각각 안정화된 위치에서 해당 에너지를 갖게 된다. 생성된 폴라론들은 소자에 가해진 전기장 하에서 발광체 내를 사슬간 hopping에 의하여 반대 적극을 향해 이동 한다. 이동해가는 운반자들은 발광체 내의 어느 한 부분에서 이들 폴라론들이 서로 만나 재결합 하여 여기자를 형성하게 된다. 생성되는 여기자는 스펜 결합 상태에 따라 일중항(Singlet) 또는 삼중항(Triplet) 여기자를 생성하게 된다. 생성된 여기자 중 일중항 여기자가 기저 상태($S_1 \rightarrow S_0$)로 돌아가면서 발광 소멸(radiative recombination)을 할 때에 폴라론의 에너지 캡에 해당하는 빛이 발생하며 이것이 electroluminescence(EL)이다.

3.5. Organic Light-emitting Diodes based on Metallafluorene and Triptycene Metallafluorene

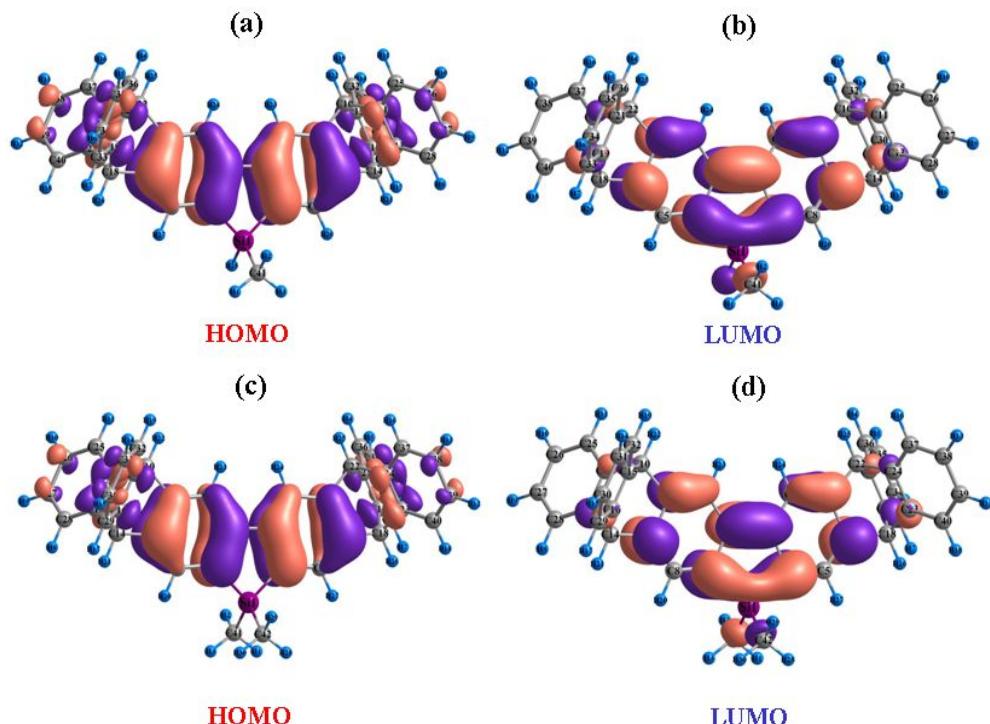


Figure 8. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1–methylhydro-4,5,8,9–bis(triptycene)silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1–dimethyl-4,5,8,9–bis(triptycene)silafluorene molecule

Fig 8는 합성된 화합물의 MO 계산결과로부터 얻은 triptycene metallafluorene의 HOMO와 LUMO의 분자궤도함수를 나타낸 그림이다. MO 계산방법은 Density Functional Theory(DFT)와 Gaussian 98 프로그램을 이용하였으며 basis set은

B3LYP/6-31G(d)를 이용하였다. 1,1-methylhydro triptycene silafluorene의 경우 HOMO는 -5.3931 eV이고 LUMO는 -1.027 eV로 band gap energy는 4.3661 eV를 얻었고, 1,1-dimethyl triptycene silafluorene의 경우는 HOMO는 -5.3363 eV이고 LUMO는 -0.9522 eV로 band gap energy는 4.3841 eV를 얻었다. 또한 LUMO 분자궤도함수를 보면 실리콘을 통하여 π -전자가 비편재화 되어 있음을 알 수 있다.

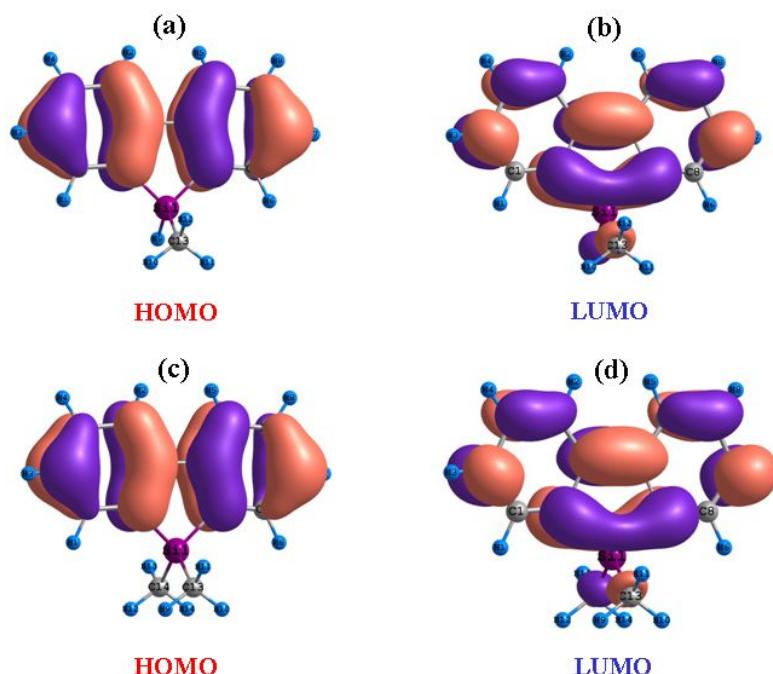


Figure 9. Molecular orbital amplitude plots of the HOMO (a) and LUMO(b) of the 1,1-methylhydro-1-silafluorene molecule and, HOMO (c) and LUMO(d) of the 1,1-dimethyl-1-silafluorene molecule

Fig 9은 합성된 화합물의 MO 계산결과로부터 얻은 metallafluorene의 HOMO와 LUMO의 분자궤도함수를 나타낸 그림이다. MO 계산방법은 Density Functional Theory(DFT)와 Gaussian 98 프로그램을 이용하였으며 basis set은

B3LYP/6-31G(d)를 이용하였다. 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 경우 HOMO는 -5.58671 eV이고 LUMO는 -1.0157 eV로 band gap energy는 4.5710 eV를 얻었고, 1,1-dimethyl-1-silafluorene의 경우는 HOMO는 -5.7988 eV이고 LUMO는 -0.9540 eV로 band gap energy는 4.8448 eV를 얻었다. 또한 LUMO 분자궤도함수를 보면 실리콘을 통하여 π -전자가 비편재화 되어 있음을 알 수 있다.

3.5.1. Structure of O-LED

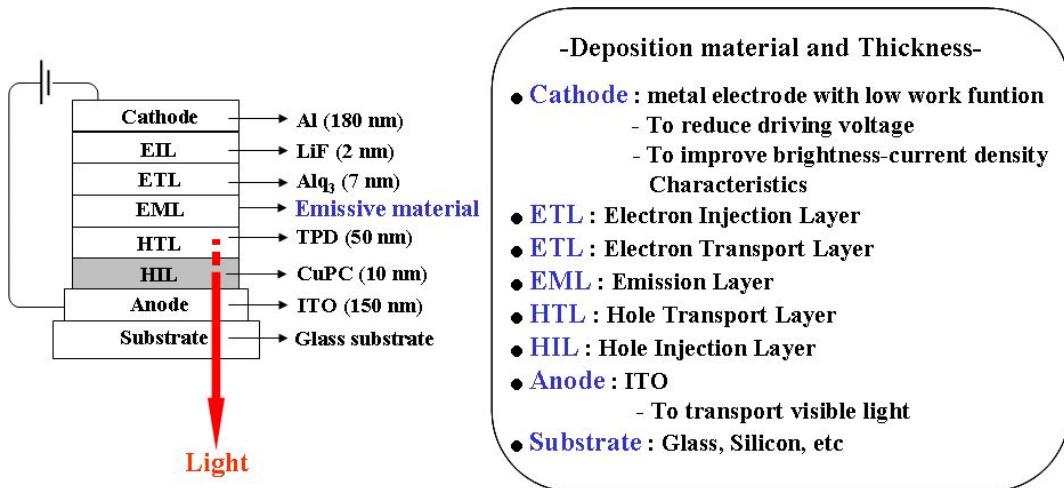


Figure 10. Structure of O-LED Shell

유기 발광 소자의 특성을 알아보기 위하여 제작된 소자는 양극(anode)으로는 유리에 패터닝 되어 있는 ITO를 사용하였고, 음극(cathode)으로는 알루미늄(Al)을 사용하였다. 정공주입층 (Hole Injection Layer: HIL)으로는 CuPC : Copper(II) phthalocyanine, 정공수송층 (Hole Transfer Layer: HTL)으로는 TPD, 전자주입층 (Electron Injection Layer: EIL)으로는 LiF, 전자수송층 (Electron Treansfer Layer: ETL)으로는 Alq₃를 각각 사용하였다. 또한 발광층 (Emitting Materials Layer: EML)은 합성된 4,5,8,9-bis(trptycene)metallafluorene과 metallafluorene를 사용하였

다.

소자의 구조는 Fig 10과 같이 ITO / CuPC (10nm) / TPD (50nm) / Emissive materials / Alq3 (7nm) / LiF (2nm) / Al (100nm)로 제작 되었다.

3.5.2. PL and EL spectra

전기발광은 PL 측정 장치의 여기 구멍(excitation slit)을 통한 광자의 주입 대신에 Keithley 238을 이용하여 양쪽 전극에 전압을 인가하여 전기가 통하면 빛이 발생하는 것을 측정하였다. PL과 같은 Perkin Elmer사의 LS50B를 이용하였으며, 빛을 인가하는 대신 전압을 인가할 때 나오는 빛을 측정한 것이다.

Fig 22는 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (A)과 1,1-methylhydr-o-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (B) 의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 나타낸 그림이다. Fig 11에서 볼수 있듯이 두 물질의 PL 스펙트럼들은 각각 417nm와 420nm의 푸른색에서 하나의 발광 파장대를 보였고, EL 스펙트럼 역시 각각 410nm와 413에서 하나의 우세한 파장대를 보였다.

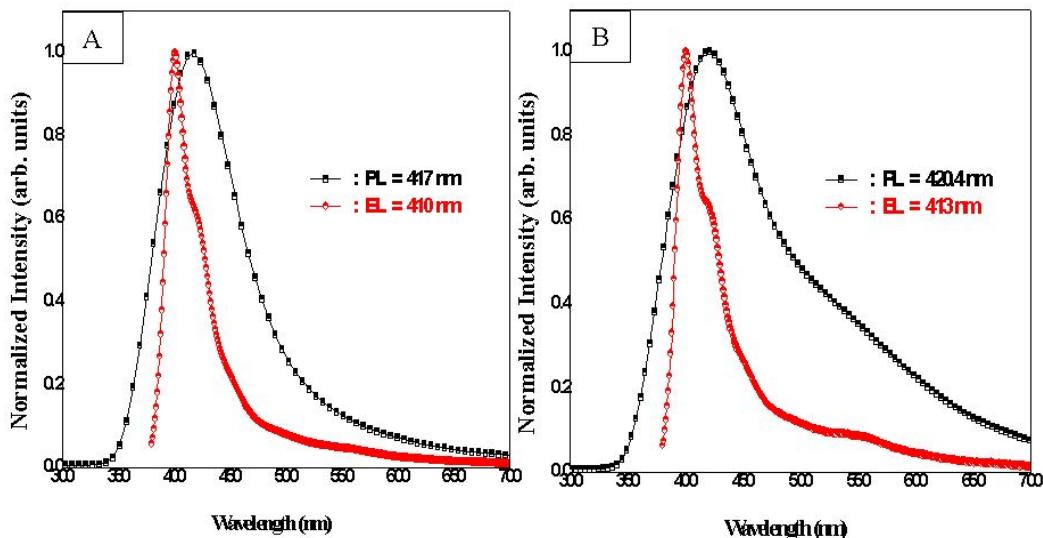


Figure 11. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (B) materials.

1,1-methylhydro-1-silafluorene (A)과 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) 의 PL 스펙트럼과 EL 스펙트럼을 Fig 12에 나타내었다. Fig 12에서 볼수 있듯이 두 물질의 PL 스펙트럼들은 각각 414nm와 415nm의 푸른색에서 하나의 발광 파장대를 보였고, EL 스펙트럼 역시 각각 406nm 와 409nm에서 하나의 우세한 파장대를 보였다.

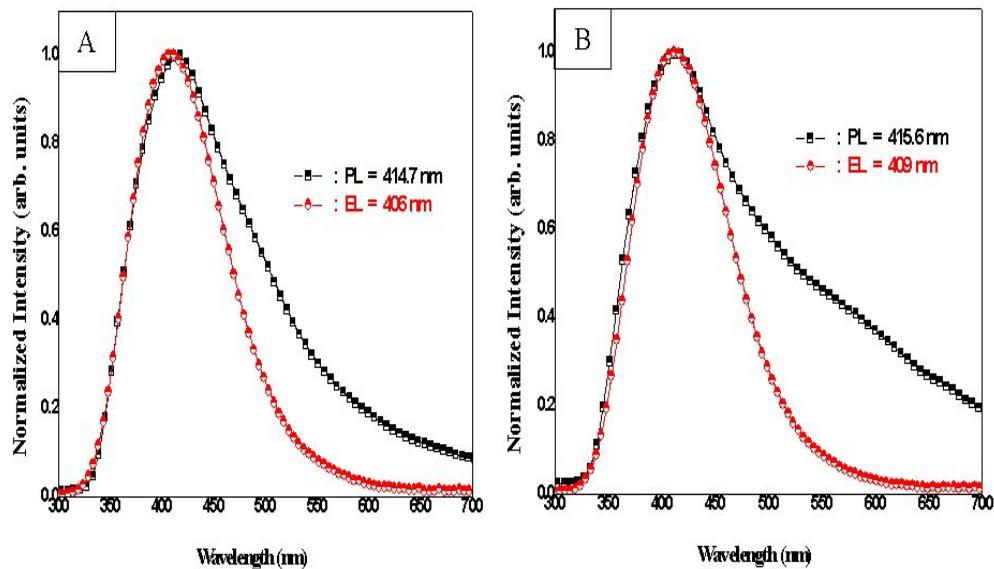


Figure 12. PL and EL spectra of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

3.5.3. Analysis of I-V-L Characteristics

I-V 특성 측정은 Keithley 236을 이용하여 전압을 인가하여 전류를 검출한 다음 전류-전압 곡선을 얻었다. 발광(luminescence)은 I-V특성 측정과 동시에 측정하였다. I-V 특성 측정시 발생하는 빛을 Minolta사의 chroma meter CS-100A를 통해 측정하여 전압에 대한 발광 곡선으로 얻을 수 있었다. Fig 13에서 소자의 전류 밀도와 전압의 관계 그리고 휘도에 대하여 나타내었다. 각각의 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15.5 V 인가할 때 Fig 13(A)가 $235\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고 최대 밝기는 $3800\text{cd}/\text{m}^2$ 였다. 그리고 Fig 13(B)는 $215\text{mA}/\text{cm}^2$ 였으며 최대 밝기는 $3900\text{cd}/\text{m}^2$ 로 측정되었다.

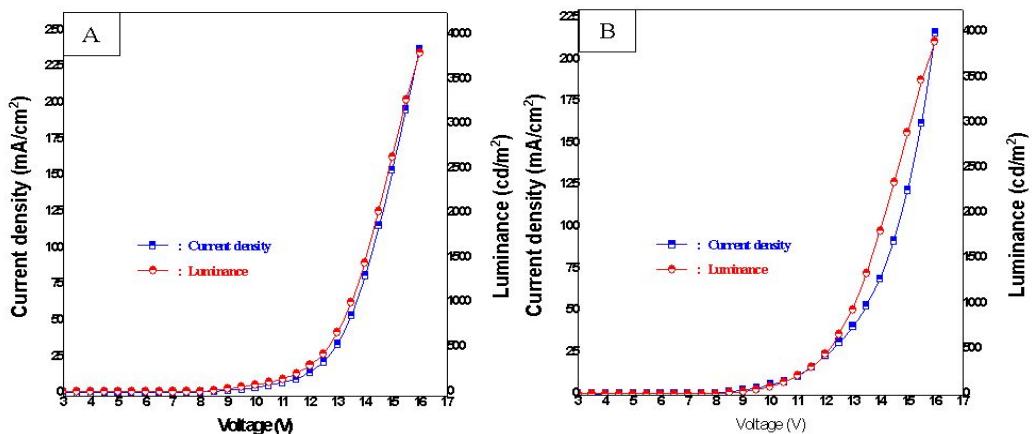


Figure 13. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene (B) materials.

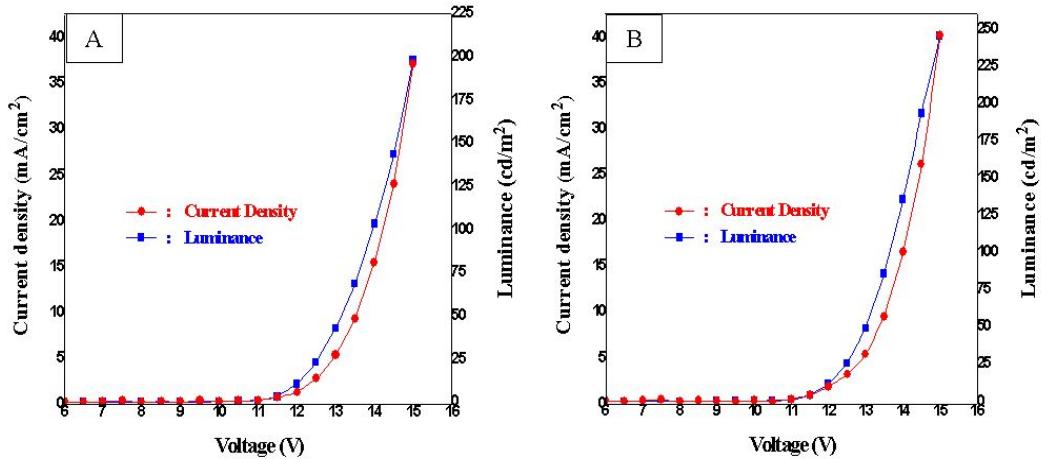


Figure 14. Applied voltage versus luminance and current density plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene (A) and 1,1-methylhydro-1-silafluorene (B) materials.

Fig 14는 소자의 전류 밀도와 전압의 관계, 휘도에 대하여 나타내었다. 화합물의 최대 전류 밀도는 전압을 15 V 인가할 때 Fig 14(A)가 38 mA/cm^2 , 최대 밝기는 195 cd/m^2 였다. Fig 14(B)은 42 mA/cm^2 였으며 최대 밝기는 245 cd/m^2 로 측정되었다.

3.6. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 물질인 triptycene metallafluorene의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 240-280 nm의 UV-vis 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band 로 즉 전이하면서 발광을 하는 기본 원리를 이용하여 실험 하였다. 이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는(DNT, TNT, Picric Acid) 이러한 전자 부족화합물들이 수용액상에서 혹은 공기 중에서 즉 이온상태에서건 Vapor로 써 접근 하였을 때 아래의 Fig 26에서 볼 수 있듯이 전도도 띠의 전자가 원자가 띠로 다시 떨어지는 것이 아니라 이러한 전자 부족화물이 가지고 있는 정전기적 인력과 전기 음성도라는 성질에 의해 분석물들의 LUMO Level로 전이되게 됨으로써 소광 현상이 일어나면서 지속적인 Static Quenching 이 일어남을 알 수 있었다. 본 실험은 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에着手 하였으며 triptycene metallafluorene과 metallafluorene의 비교 분석하는데 주안점을 두었으며 그려한 예상되어진 결과를 도출하였다.

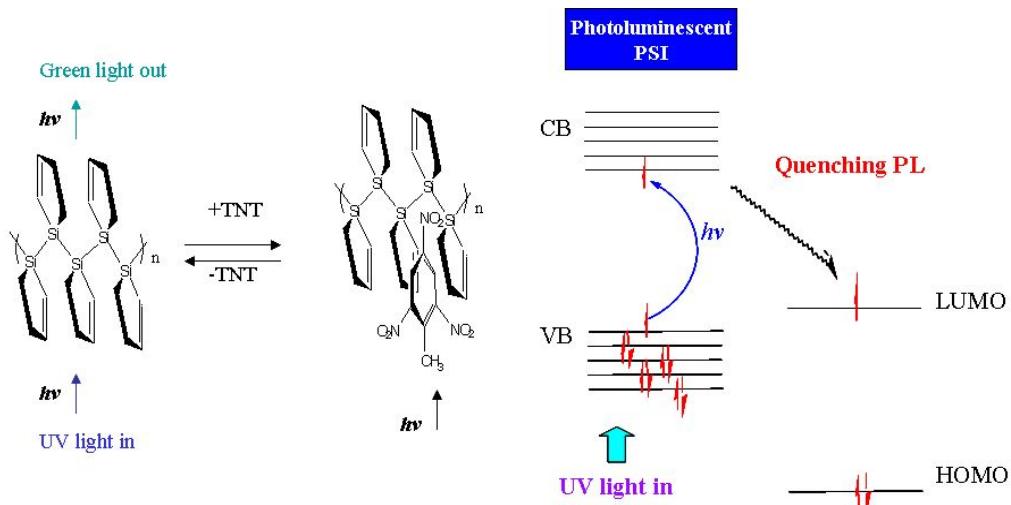


Figure 15. Detection Mechanism for Explosives

3.7. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene

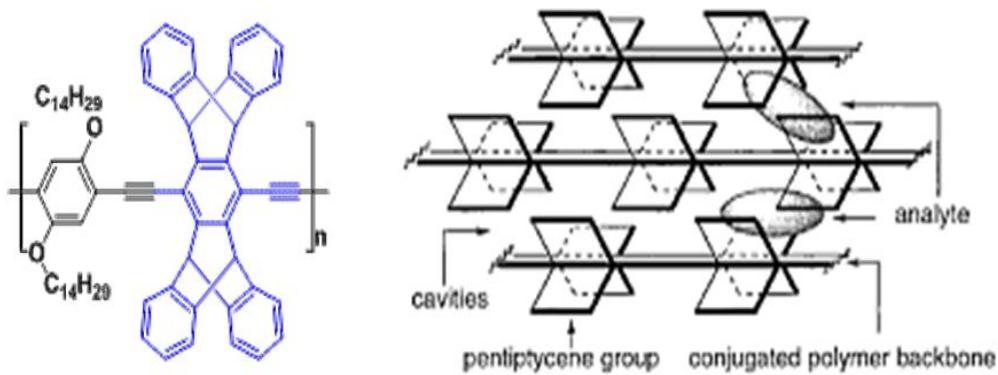


Figure 16. Properties of Iptycene

1997년 MIT 대학교 Swager그룹은 이와 같은 $\pi-\pi$ 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT 와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하였다. 그림에서 보는 바와 같이 pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석 물질들이 삽입할수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용할 수 있다. Fig 16에서 보는바와 같이 플로펠라 사이에 분석물질이 통과 하면서 감지하는 것이 swager 고분자의 큰 장점이다.

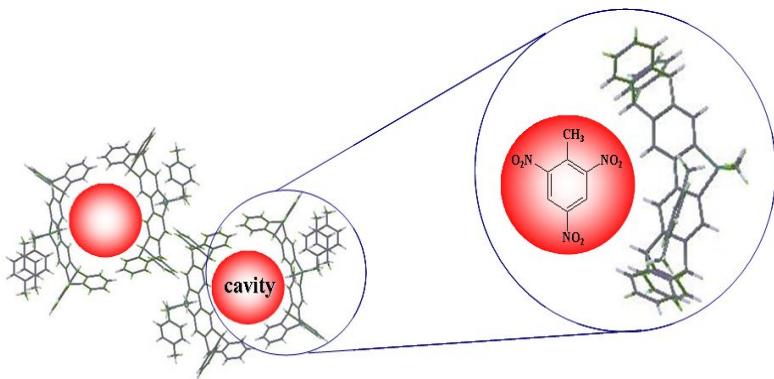


Figure 17. Triptycene metallafluorene을 이용하여 Nitro compounds를 탐지원리

Fig 17은 Triptycene metallafluorene을 이용하여 Nitro compounds를 탐지하는 원리를 설명한 그림이다. 위 그림에서 보는 바와 같이 Triptycene metallafluorene이 가지고 있는 공간에 Nitro compounds 분자들이 자리 결합을 하여 탐지하게 된다. Triptycene metallafluorene 이 결정화가 되면 분자들은 그림과 같이 분자들이 층상 구조의 형태로 쌓이게 될것이다. 또한 결정화가 되면서 triptycene metallafluorene의 cavity 가 형성된다. cavity 가 생성되면 그 부분에 TNT 등의 폭발물 분자가 들어가게 된다. cavity 의 크기는 약 1.6 nm 이며 TNT의 크기는 약 0.6 ~ 0.7 nm 이므로 충분히 cavity 안으로 TNT가 들어갈 수 있다. 이와 같이 triptycene metallafluorene은 폭발물센서로서 응용이 가능할 것으로 생각됩니다.

3.7.1. Detection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene

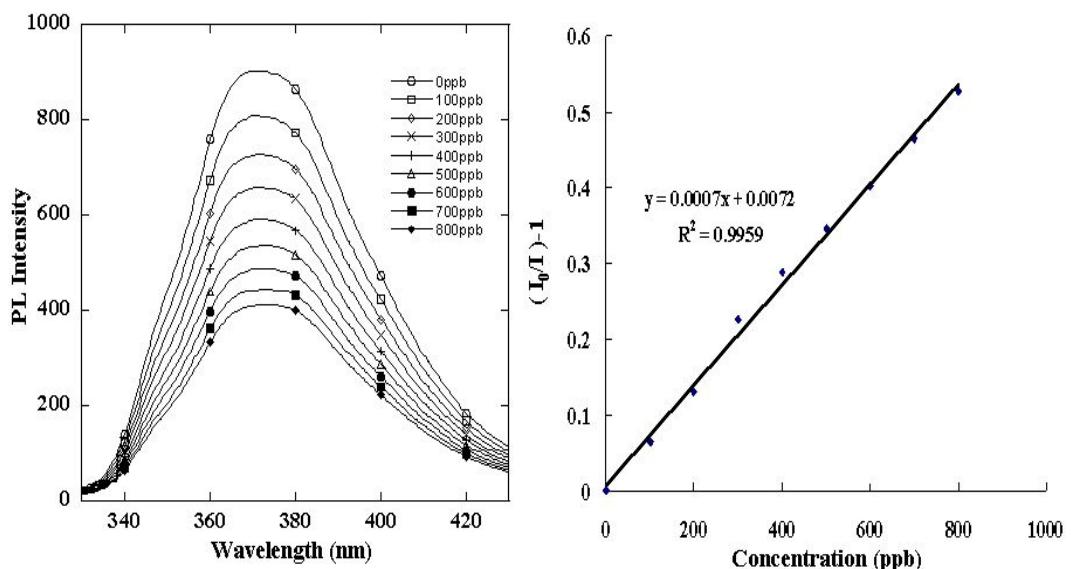


Fig 18. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylene(50 uM)를 이용하여 100–800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 18의 왼쪽 그래프는 PA 30 μl 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(\text{M}^{-1})$ 값은 2×10^6 이 나왔다.

3.7.2. Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)sila-fluorene

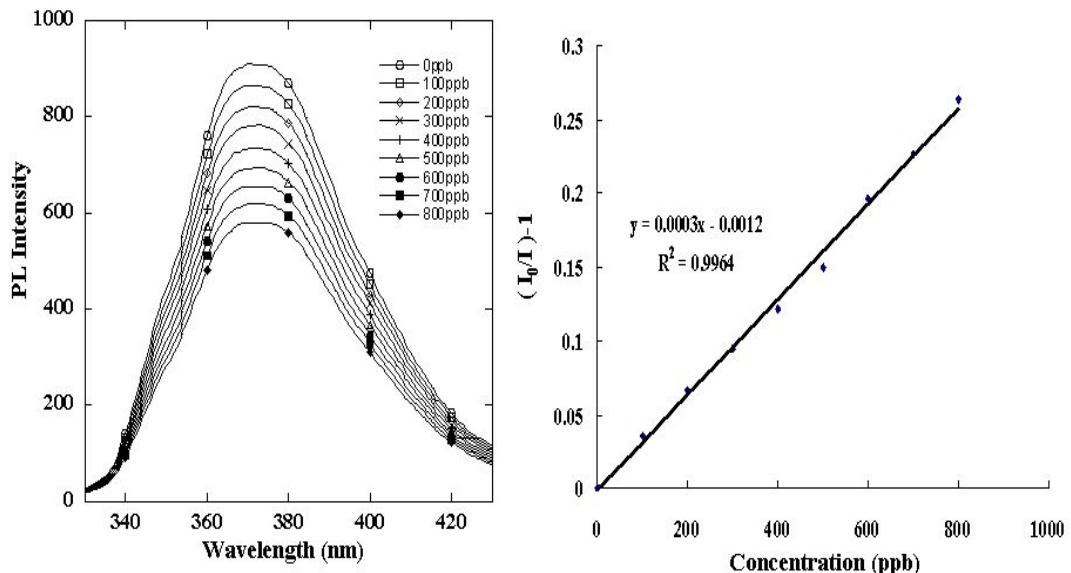


Fig 19. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for TNT

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylengen(50 uM)를 이용하여 100-800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 19의 왼쪽 그래프는 PA 30 $\mu\ell$ 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(M^{-1})$ 값은 8×10^5 이 나왔다.

3.7.3. Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)sila-fluorene

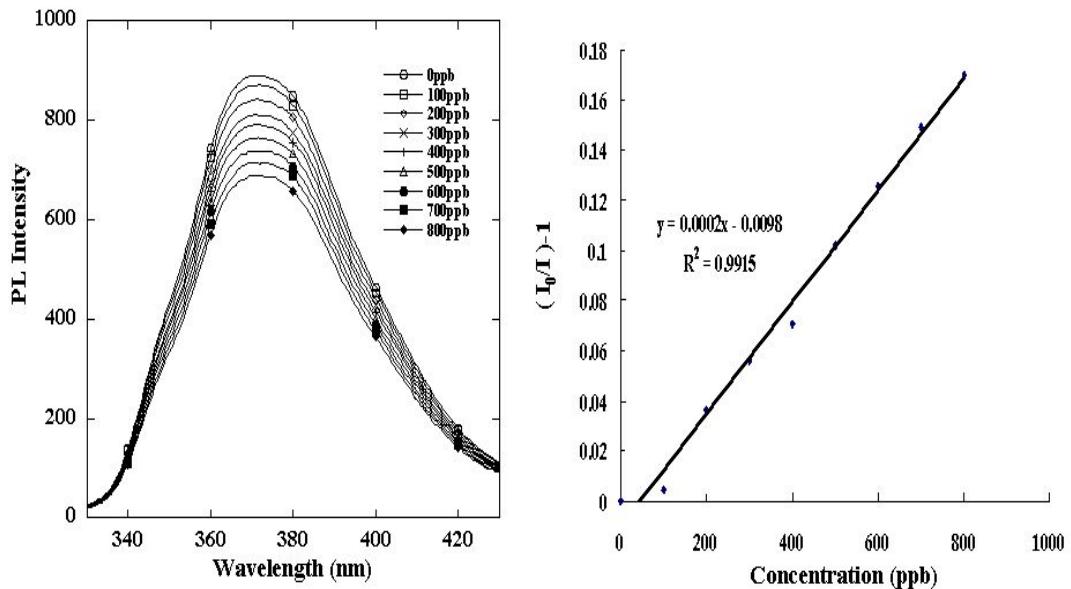


Fig 20. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1–methylhydro–4,5,8,9–bis(trptycene)silafluorene for DNT

분석물질 DNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50 uM)를 이용하여 100–800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 20의 왼쪽 그래프는 PA 30 μL 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(\text{M}^{-1})$ 값은 4.4×10^5 이 나왔다.

3.7.4. Detection of PA based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

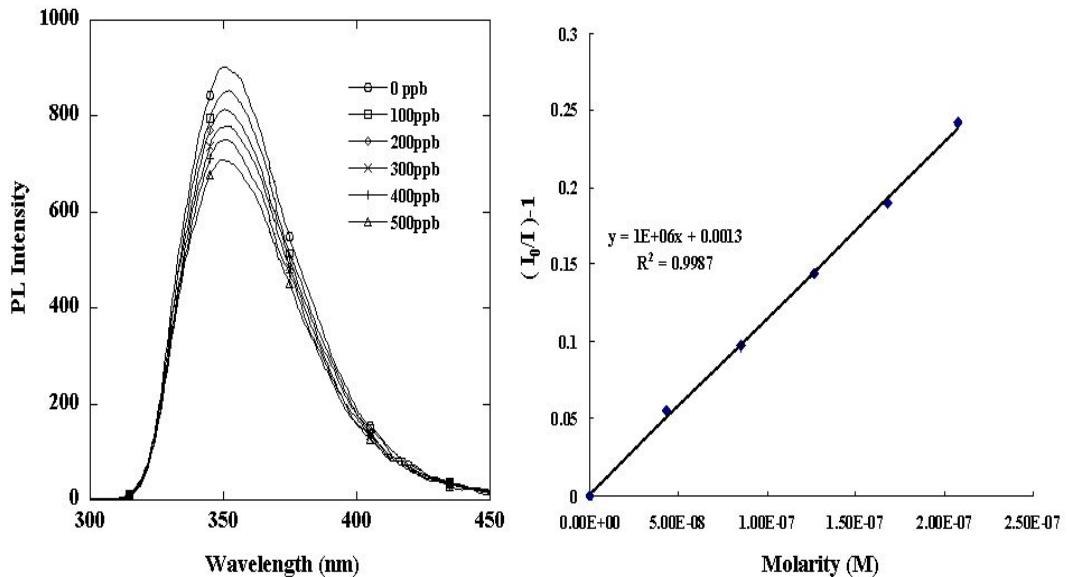


Fig 21. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1–methylhydro–1–silafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylene(50 uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 21의 왼쪽 그래프는 PA 30 μl 씩 침가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(\text{M}^{-1})$ 값은 1×10^6 이 나왔다.

3.7.5. Detection of TNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

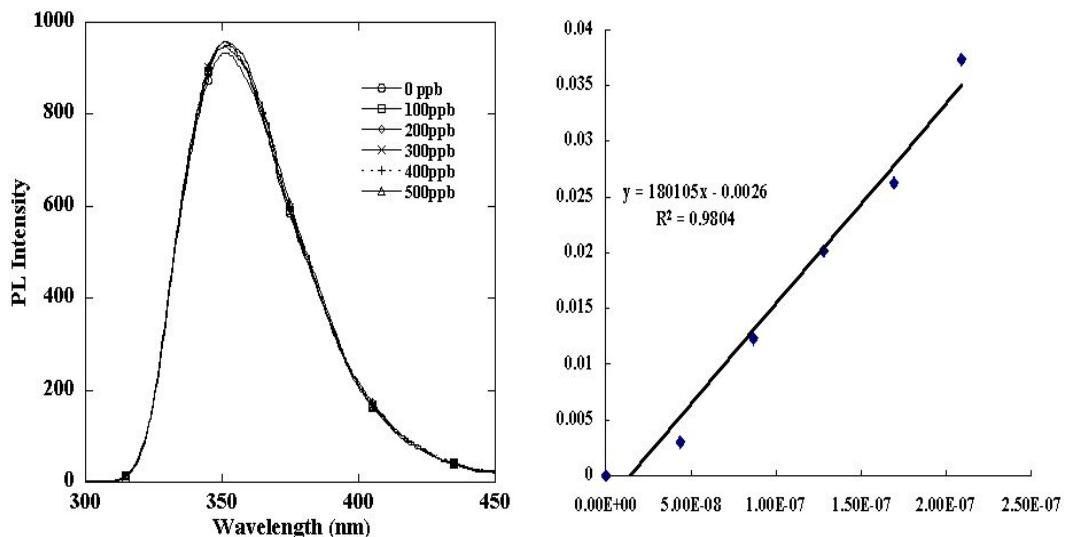


Fig 22. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for TNT

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50 uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 22의 왼쪽 그래프는 TNT 30 μl 씩 첨가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{sv}(\text{M}^{-1})$ 값은 1.8×10^5 이 나왔다.

3.7.6. Detection of DNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

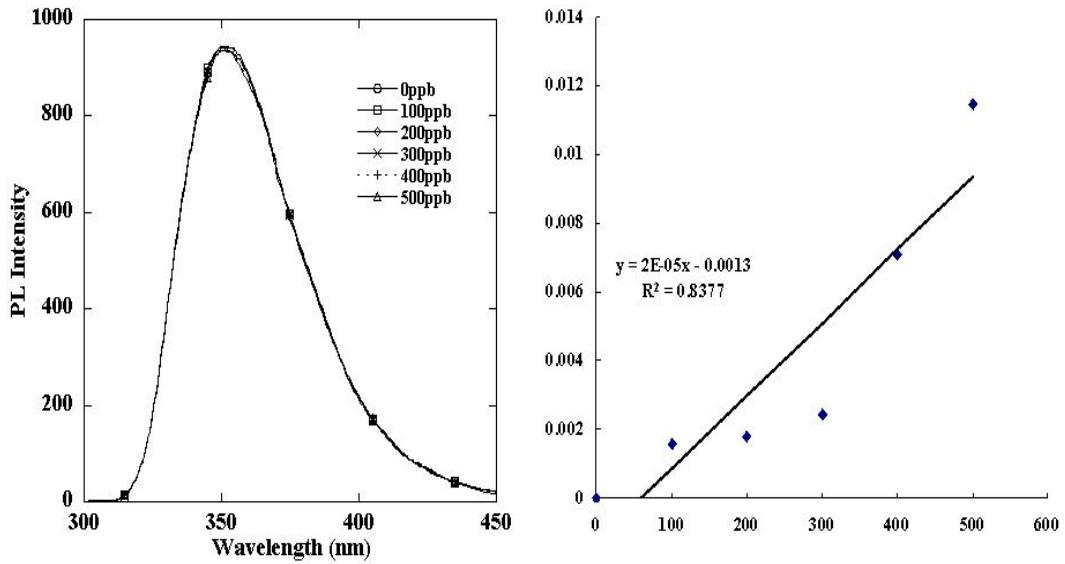
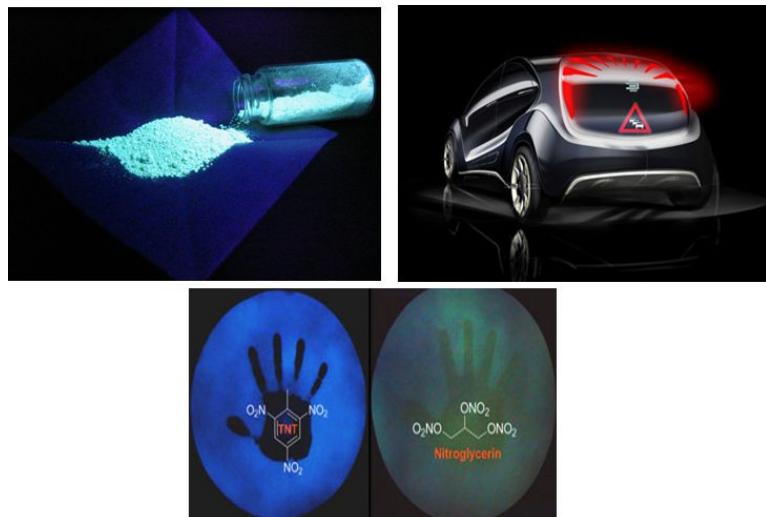


Fig 23. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1–methylhydro–1–silafluorene for DNT

분석물질 DNT 10ppm solution 을 Micro sylenge(50 uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 23의 원쪽 그래프는 DNT 30 μl 씩 첨가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 DNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 $K_{\text{sv}}(\text{M}^{-1})$ 값은 2×10^5 이 나왔다.

4. Conclusion

본 실험에서는 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 합성하였다. 새로운 compound는 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, X-ray single crystallography로 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였다. Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene은 높은 광 발광성 양자효율을 가지고 있어 디스플레이 산업의 유기 LED 물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 생각되어 연구중에 있다. 또한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 Polymer 개발 시 더욱 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.

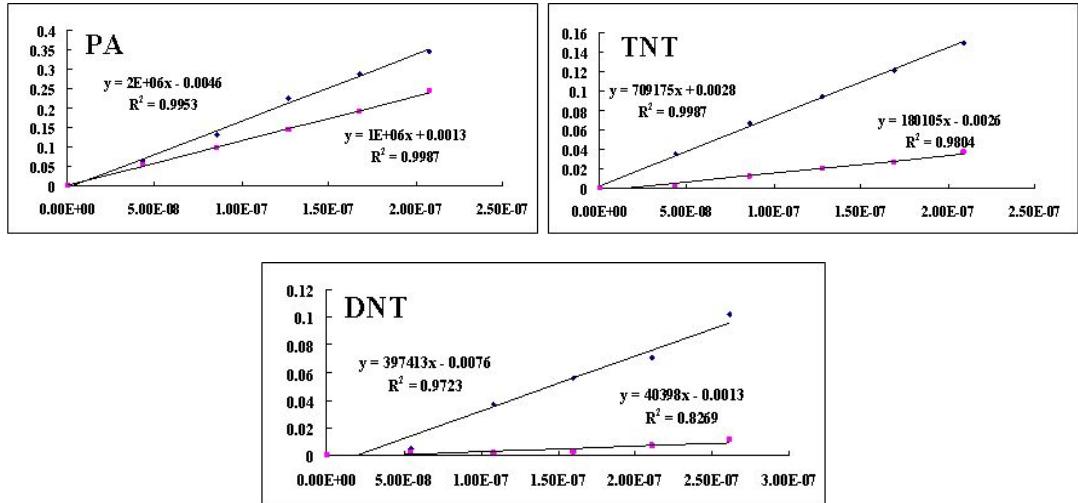


Application of O-LED and Chemo Sensor

또한 광 발광성 유기 화합물을 이용하여 광학적 특성을 측정하는 실험에서는 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene과 1,1-dimethylhydro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene의 PL spectra는 각각 417 nm, 420 nm에서 우수한 발광 영역대를 나타내었고, EL spectra는 410 nm와 413 nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의 세기(Luminance)는 4000 cd/m²정도였다.

1,1-methylhydro-1-silafluorene과 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 PL spectra는 각각 414 nm, 415 nm에서 우수한 발광영역대를 나타내었고, EL spectra는 406 nm 와 409 nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 빛의 세기는(Luminance)는 4000 cd/m²로 측정되었다.

Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene의 Luminescence Spectroscopy를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Picric Acid, TNT, DNT)의 정적기적 인력으로 인해 발광성 물질을 소광시키는 현상을 이용하여 폭발물을 감지 할 수 있다는 결과를 확인하였다.



| | PA | TNT | DNT |
|-----------------------------------|------------------|----------------|----------------|
| Triptycene Metallafluorene | 2,000,000 | 709,175 | 397,413 |
| Metallafluorene | 1,000,000 | 180,105 | 40,398 |

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

5. References

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown,Marks, R. N.;K. Mackay, R. H. Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. *Nature*. **347**, 539, (1990).
- [2] D. D. C. Bradley, *Chem. Brit.* **27**, 719-723. (1991).
- [3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, *Nature*. **335**, 137-141. (1988).
- [4] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*. **372**, 344-346. (1994).
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley and D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature*. **97**, 121-128. (1999).
- [6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature*. **356**, 47-49. (1992).
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R.H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*. **365**, 628-630. (1993).
- [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia,R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*. **376**, 498-500. (1995).
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936. (1999).
- [10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918. (1999).
- [11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974-11975. (1996).
- [12] Y. Yamaguchi, *Synthetic Met.* **82**, 149-153. (1996).
- [13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692. (2000).

- [14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553, (1998).
- [15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, *Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1004. (1996).
- [16] K. Tamao. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974, (1996).
- [17] K. Tamao. Organosilicon Chemistry IV. From *Molecules to Materials*. 245-251. (2000).
- [18] D. D. C. Bradley, *Chem. Brit.* **27**, 719-723, (1991).
- [19] K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974, (1996).
- [20] J. Dubac, C. Guerin and P. Meunier, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & sons Ltd, England, 34, (1998).
- [21] K. Tamao, Organosilicon Chemistry IV. From *Molecules to Materials*, John Wiley & sons Ltd, England, 245-251, (2000).
- [22] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S.Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**,
- [23] Y. Yamaguchi, *Synthetic Met.* vol. **82**, 149-153, (1996).
- [24] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692, (2000).
- [25] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553. (1998).
- [26] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. Apeloig, *Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1004. (1996).
- [27] K. Tamao. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974. (1996).
- [28] K. Tamao. *Molecules to Materials*. 245-251. (2000).
- [29] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem.Soc.* **118**, 11974-11975, (1996).
- [30] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa,

- and K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692, (2000).
- [31] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553, (1998).
- [32] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1003, (1996).
- [33] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918, (1999).
- [34] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936, (1999).
- [35] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3821-3823, (2003).
- [36] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, *J. of the Korean Sensors Society.* **15**, 1-6, (2006).
- [37] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, *J. of the Korean Sensors Society.* **13**, 175-181, (2004).
- [38] J. P. Czarnik and A. W. Eds. *Iluwer Academic Publishers:* Boston, (1997).
- [39] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, *Chem. Rev.* **97**, 1515, (1997).
- [40] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. AM. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [41] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **31**, 201, (1998).
- [42] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12593, (1995).
- [43] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5321, (1998).
- [44] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [45] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, *Science.* **265**, 765, (1994).
- [46] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7389, (1995).
- [47] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules.* **31**, 8655, (1998).

- [48] E. Cornwall, Trends Polym. *Science*. **5**, 218, (1997).
- [49] J. W .Blatchford, S. W. Jessen, L.-B Lin, T.L. Gustafson, D. K. Fu, H.-L. Wang, T. M Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys.* **54**, 9180, (1996).
- [50] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373, (1995).
- [51] R. Klöpsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, *Macromolecules*, **33**, 11, (2000), *Chem. Eur. J.* **2**, 1330, (1996).
- [52] B. J. Schwarts, ReV. *Annu Phys. Chem.* **54**, 141, (2003).
- [53] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, *Macromolecules*. **41**, 6672, (2008).

저작물 이용 허락서

| | | | | | |
|---|--|----------|-----------------|--------|---------|
| 학과 | 화학과 | 학 번 | 20097029 | 과 정 | 석사 · 박사 |
| 성명 | 한글 엄 성 용 | 한문 嚴 誠 鎔 | 영문 Um Sung Yong | | |
| 주소 | 광주 광역시 서구 화정동 대주피오레 201동 1405호 | | | | |
| 연락처 | e-mail : atelove01@naver.com | | | | |
| 논문제목 | 한글 Benzo-annulated Triptycene Germafluorene을 기초로한 폭발물 센서로의 응용 영문 Application of Explosive Based on Benzo-annulated Triptycene Germafluorene | | | | |
| 본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다. | | | | | |
| - 다 음 - | | | | | |
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 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 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함 6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송 · 출력을 허락함 | | | | | |
| 동의여부 : 동의(<input checked="" type="checkbox"/>) 반대(<input type="checkbox"/>) | | | | | |
| 2011 년 2 월 | | | | | |
| 저작자 : 엄 성 용 (인) | | | | | |
| 조선대학교 총장 귀하 | | | | | |