



저작자표시-비영리-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.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 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](#)



2011년 2월

석사학위 논문

**Syntheses and Characterization of  
Bis(triptycene)metallafluorene  
Derivatives for Explosive Sensor and  
O-LED Application**

조선대학교 대학원

화학과

양진석

폭발물센서 및 O-LED용  
**Bis(triptycene)metallafluorene**  
유도체들의 합성과 특성분석

Syntheses and Characterization of  
**Bis(triptycene)metallafluorene Derivatives for Explosive**  
**Sensor and O-LED Application**

2011년 2월 25일

조선대학교 대학원  
화학과  
양진석

폭발물센서 및 O-LED용  
**Bis(triptycene)metallafluorene**  
유도체들의 합성과 특성분석

지도교수 손 흥 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2010년 10월

조선대학교 대학원  
화학과  
양진석

# 양진석의 석사학위논문을 인준함

위원장     조선대학교     교수     조 성 동 (인)

위원     조선대학교     교수     이 범 규 (인)

위원     조선대학교     교수     손 홍 래 (인)

2010년 11월

조   선   대   학   교   대   학   원

# TABLE OF CONTENTS

<b>TABLE OF CONTENTS</b>	i
<b>LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS</b>	iv
<b>LIST OF TABLES</b>	vi
<b>LIST OF SCHEMES</b>	vii
<b>LIST OF FIGURES</b>	vii
 <b>Abstract</b> .....	1
 1. <b>Introduction</b> .....	2
 2. <b>Experimental</b> .....	4
2.1.     Generals.....	4
2.2.     All analysis material preparation.....	5
2.2.1. Fabrication of DNT Solution 10ppm.....	5
2.2.2. Fabrication of Picric Acid Solution 10ppm.....	5
2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10ppm.....	5
2.3     Synthesis.....	6
2.3.1. Synthesis of 1,2,4,5-tetrabromobenzene.....	6

2.3.2.	Synthesis of 2,3-dibromotriptycene.....	6
2.3.3.	Synthesis of 2,2-dibromobitryptcene.....	7
2.3.4.	Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene.....	7
2.3.5.	Synthesis of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene.....	8
2.3.6.	Synthesis of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene.....	9
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	<b>10</b>
3.1.	Research of Sensor and Photoluminescence materials.....	10
3.2.	Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene.....	11
3.3.	Synthesis and Characterization of Metallafluorene.....	19
3.4.	Quenching mechanism of Photoluminescence materials.....	21
3.5.	Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene and Metallafluorene.....	22
3.5.1.	Detection of PA based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene.....	24
3.5.2.	Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene.....	25
3.5.3.	Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene.....	26
3.5.4.	Detection of PA based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene.....	27
3.5.5.	Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene.....	28
3.5.6.	Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene.....	29
<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>31</b>

<b>5.</b>	<b>References.....</b>	32
<b>6.</b>	<b>Spectrum.....</b>	35

## **LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS**

<b>PSi</b>	Porous silicon
<b>TNT</b>	Trinitrotoluene
<b>HF</b>	Hydrofluoric Acid
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micrometer
<b>FE-SEM</b>	Field Emission-Scanning Electron Microscope
<b>d</b>	Density
<b>CCD</b>	Charge-Coupled Detector
<b>A.U.</b>	Arbitrary Units
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>LED</b>	Light Emitting Diode
<b>Pt</b>	Platinum
<b>n</b>	Refractive Index
<b>Hz</b>	Hertz
<b>FWHM</b>	Full-Width at Half-Maximum
<b>nm</b>	Nanometer
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet-Visible
<b>mmol</b>	Millimole
<b>Pt</b>	Platinum

$\mu\text{g}$	Microgram
$\delta$	Delta
<b>Mw</b>	Molecular Weight
$\sigma$	Sigma
$\lambda_{\text{em}}$	Emission Wavelength
<b>A.U.</b>	Arbitrary Units
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>R.T.</b>	Room Temperature
<b>DNT</b>	Dinitrotoluene
<b>EL</b>	Electroluminescence
<b>FWHM</b>	Full-Width at Half-Maximum
<b>LED</b>	Light Emitting Diode

## **LIST OF TABLES**

**Table 1      Total Comparison of stern-Volmer Constants K(M<sup>-1</sup>)**

**Table 2      Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values**

## **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.**
- Scheme 5      Synthesis of Compound 6.**
- Scheme 6      Synthesis of Compound 7, 8.**

## **LIST OF FIGURES**

- Figure 1** UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4
- Figure 2** UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine
- Figure 3** UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5
- Figure 4** Stern-Volmer plots of 2-Aminopyridine and Compound 5
- Figure 5** UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7
- Figure 6** Chemical structural of explosive
- Figure 7** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene for PA
- Figure 8** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene for DNT
- Figure 9** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene for TNT
- Figure 10** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for PA
- Figure 11** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for DNT
- Figure 12** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for TNT

## **Abstract**

### **Syntheses and Characterization of Bis(triptycene)metallafluorene Derivatives for Explosive sensor and O-LED Applications**

By Yang, Jin Seok

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Metallafluorene have recently received much attention because of their unusual electronic properties. These unusual optical and electrical properties can be useful in electronic devices, such as electron transporting materials, light-emitting diodes (LEDs), and chemical sensors. It is also reported that silole-containing polymers are selective chemosensors for nitroarematec oxidants, including TNT. Detection has been achieved though fluorescence quenching of the silole by the electron-deficient analyte. The luminescence of silole is due to a  $\sigma^*-\pi^*$  LUMO stabilized though conjugation of the  $\sigma^*$  orbital of the silicon chain with the  $\pi^*$  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. 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.

## 1. Introduction

Metallole(4,5,8,9-bis(trptycene)-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si, Ge 그리고 Sn)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.<sup>[1,2]</sup> Metallole 이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의  $\sigma^*$  궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의  $\pi^*$  궤도함수 사이의 상호작용으로 인한  $\sigma^*-\pi^*$  비편재화를 가지고 있다.<sup>[3-8]</sup> Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다.<sup>[16-17]</sup> 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자궤도함수(LUMO) 에너지와 실리콘의 결합하고 있는  $\sigma$ 결합에 있는  $\sigma^*$  분자궤도함수와 butadiene의  $\pi^*$  분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광층에 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 뿐 아니라 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 Metallole은 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),<sup>[9]</sup> 발광재료(light-emitting materials),<sup>[10-14]</sup> 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.<sup>[15-17]</sup> 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 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.<sup>[18-20]</sup> 또한 전도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고 있다.<sup>[21]</sup> 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<sup>[22]</sup> 및 TNT<sup>[23,24]</sup>와 같은 분석물에 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 상호 작용을 억제할 필요가 있고,<sup>[25-30]</sup> 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가셔 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.<sup>[31]</sup> Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타낼 것이라고 예상된다.<sup>[32,33]</sup>

## 2. Experimental

### 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, germaniumdioxide, 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 측정 시 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 스펙트럼은 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700 을 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(<sup>1</sup>H NMR, 300.1 MHz 과 <sup>13</sup>C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH<sub>2</sub>로 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 22ml, HNO<sub>3</sub> 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 교반하여 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% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되었으므로 미색이 될 때까지 반복하여 실시해준다. 교반 30 분 후 CCl<sub>4</sub> (100 mL) 추가 교반 후 일차 여과, 여액을 층 분리, Solid는 따로 보관하여 준다. CCl<sub>4</sub> 층을 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 잔여 수분을 제거 시켜준 후 유기용매는 감압하에서 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 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMR spectroscopy을 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.86 (s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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 H<sub>2</sub>O (1000 mL)로 세척한다. 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  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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  $-78^\circ\text{C}$  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  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62 (s, 4H), 7.44–7.32 (m, 8H), 7.06–6.96 (m, 8H), 5.36 (d,  $J= 26.1, 4\text{H}$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene

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  $-78^\circ\text{C}$  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 dichlorodimethylstannane(IV) (3.5 g, 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. 하루 정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시켜준 다음 dried Toluene을 첨가하여 재결정 시켜준다. 합성된 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR 과 <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCL3) δ 7.80 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.44–6.93 (m, 16H), 5.42 (d, J= 10.5, 4H), 0.26 (s, 6H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 147.58, 145.71, 145.41, 145.28, 144.05, 136.20, 127.64, 125.36, 125.29, 123.74, 123.67, 116.41, 54.67, 53.97.

### 2.3.5. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene

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 °C로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 °C에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 dichlorodiphenylstannane(IV) (5.5 g, 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. 하루 정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압하에서 증발 시켜준 다음 dried Toluene을 첨가하여 재결정 시켜준다. 합성된 생성물을 <sup>1</sup>H-NMR 과 <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCL3) δ 7.84 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.41–7.33 (m, 8H), 7.12–6.90 (m, 8H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.88 (q, J= 3.7, 2H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL3) δ 147.99, 146.55, 145.14, 144.99, 144.38, 135.54, 132.93, 132.76, 129.93, 128.48, 127.95, 125.15, 123.58, 116.63, 54.67, 53.89

### 2.3.6. Preparation of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene

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 °C로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 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 °C에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 dichlorodimethylstannane(IV) (3.5 g, 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  $^1\text{H-NMR}$  와  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.85 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.53 (t, 3H), 7.24(t, 3H),  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) 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

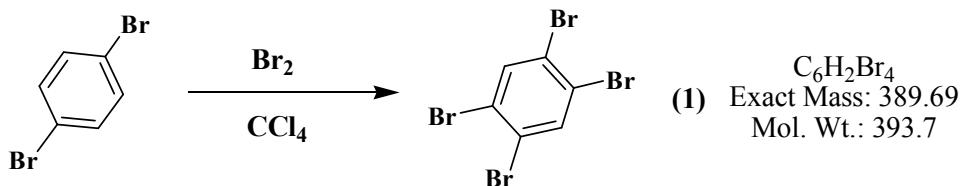
Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로서 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다. Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있고 고분자 충간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat, 및 TNT와 같은 분석물에 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, 단단한 비계모양을 갖는 특성을 가져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다. 그 외에도 여러 가지 iptycene을 합유하는 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  $\sigma$ -결합을 하고 있는 실리콘의  $\sigma^*$  궤도함수와 5각 고리의 부타디엔 부분의  $\pi^*$  궤도함수 사이의 상호작용으로 인한  $\sigma^*-\pi^*$  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 Br<sub>2</sub>를 첨가하는 방법(Bromination reaction)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point는 178–180 °C 였으며, 수득률은 80% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromobenzene

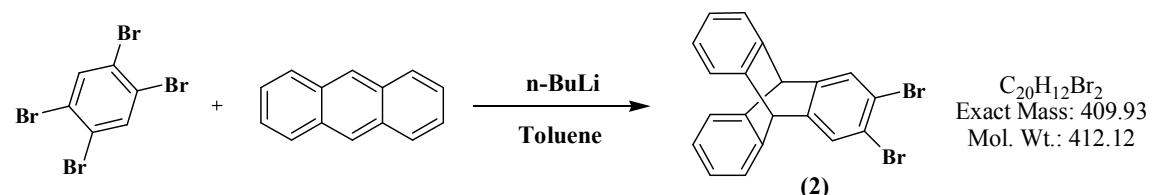


Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

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

<Compound 2>

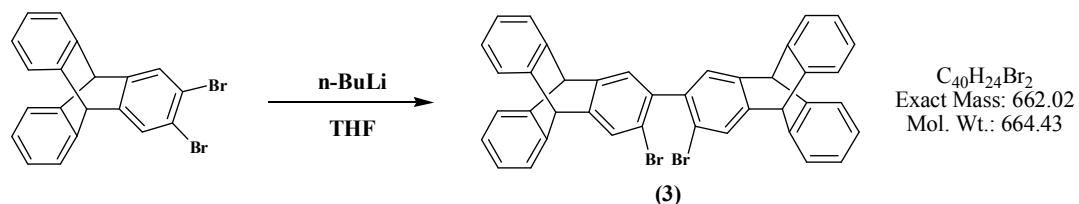
: 2,3-dibromotriptycene



Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Compound 2의 melting point 는 190-192 °C 였으며 수득률은 50-60%였다. 합성된 2,3-dibromotriptycene에 n-BuLi 1/2당량을 사용하여 Compound 3을 합성 한다. 합성 반응식은 Scheme 3에 나타내었다.

<Compound 3>



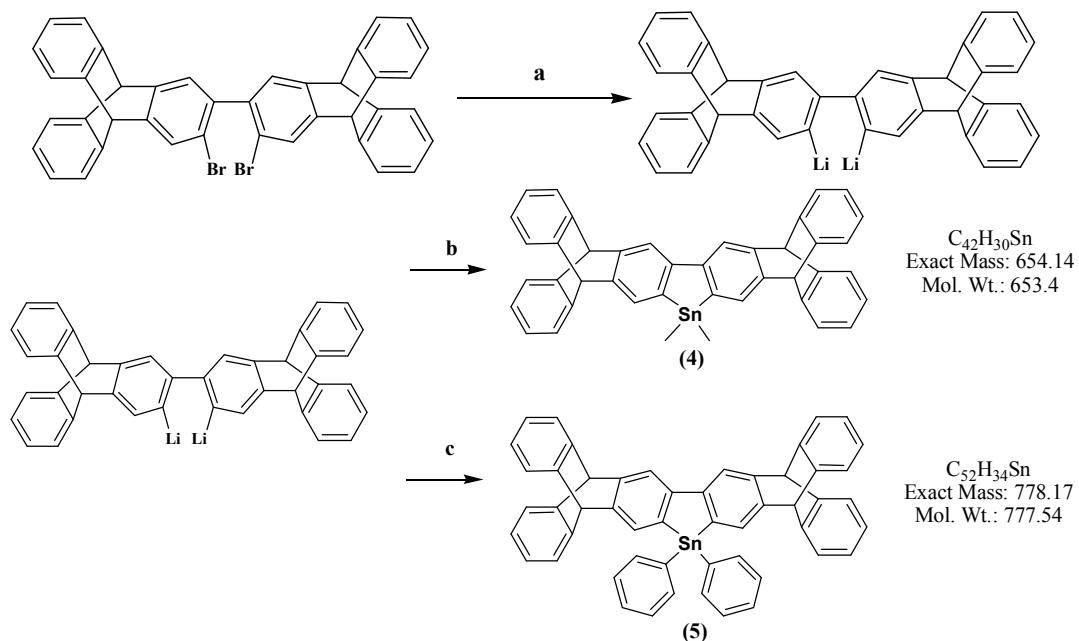
Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

상기방법은 합성된 2,2-dibromobitriptycene의 melting point 는 220-225 °C 였으며, 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>

4 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene

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



a : 2 n-BuLi, Ether, -78 °C

b :  $Cl_2(CH_3)_2Sn$ , Ether, -197 °C

c :  $Cl_2(C_6H_5)_2Sn$ , Ether, -197 °C

Scheme 4. Synthesis of Compound 4,5.

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene의 합성 방법은 Scheme 4에 나타내었다. 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 사용하여 2,2-dibromobenzene을 합성하고 여기에 dichlorodimethylstannane(IV) 1당량을 첨가하여 합성한다. 또한 합성된 2,2-dibromobitriptycene에 dichlorodiphenylstannane(IV)를 첨가하면 거의 정량적 수득률의 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene를 얻을 수 있다. 두 가지 화합물의 melting point는 300 °C 이상으로 측정 되었으며, 수득률은 각각 60% 와 65% 정도였다.

합성된 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene과 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트

럼을 측정하였다. Fig 1은 실험을 통하여 얻은 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 흡광 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

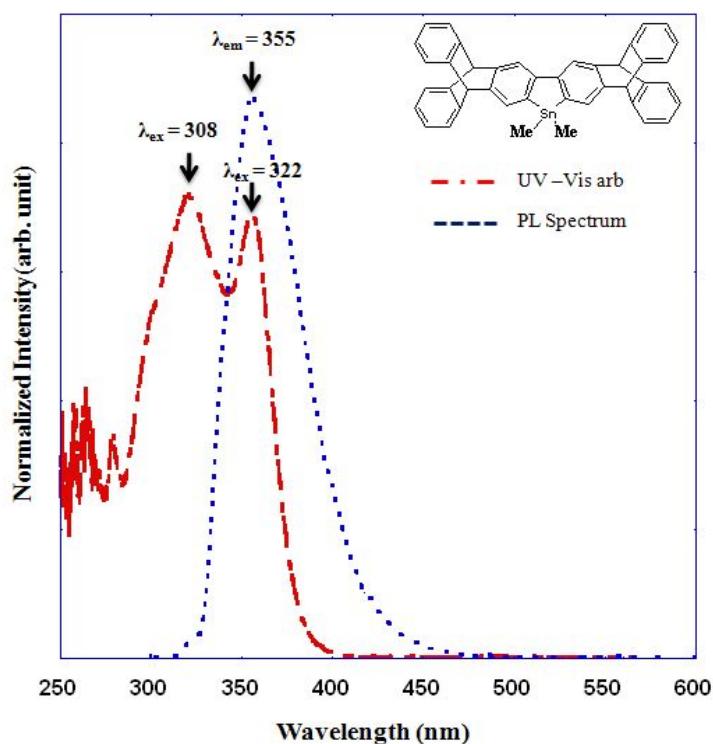


Figure 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Fig 1(red)은 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 흡수 스펙트럼으로 308nm과 322nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 1(blue)에 나타 내었으며 322nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우  $\lambda_{\text{max}} = 417\text{nm}$ 에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

실험을 통하여 얻은 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 Quantum Yield을 측정하기 위하여 대조군으로 2-Aminopyridine 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이며, Fig 3는 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

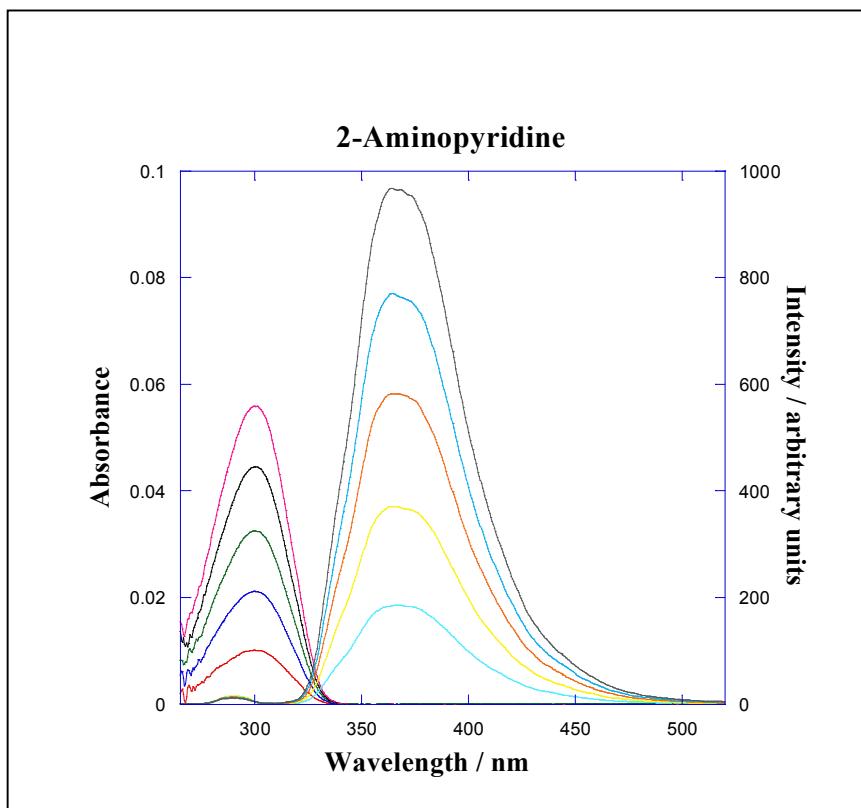


Figure 2. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine

Fig 2는 2-Aminopyridine의 흡수 스펙트럼으로 305nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 305nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우  $\lambda_{\text{max}} = 368\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다.

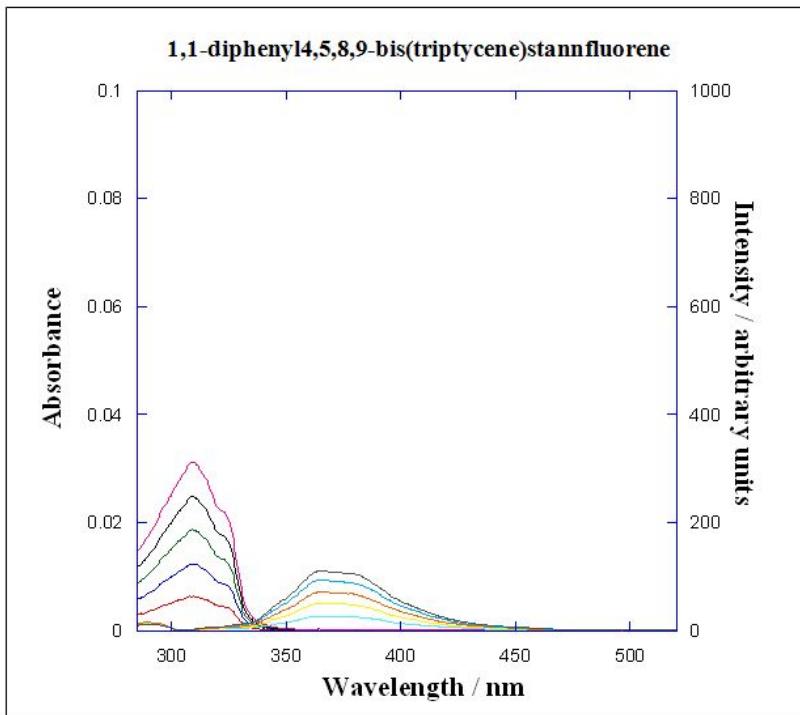


Figure 3. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

Fig 3는 이와 마찬가지로 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 흡수 스펙럼은 310nm에서 최대 흡수 파장을 나타내었고 310nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우  $\lambda_{max} = 378\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 보여 주었다.

Fig 4는 농도에 따른 2-Aminopyridine과 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 Stern-Volmer plots 나타낸 것이다. Fig 4의 원쪽의 그림은 2-Aminopyridine<sup>o</sup>이고 오른쪽의 그림은 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene의 Stern-Volmer plots<sup>o</sup>다.

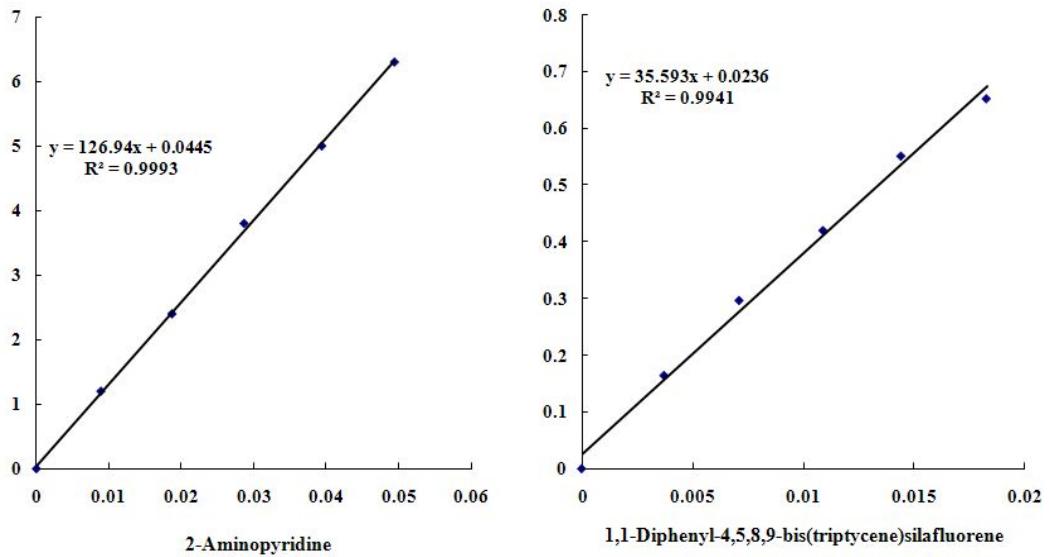


Figure 4. Stern–Volmer plots of 2-Aminopyridine and Compound 5

이러한 Stern–Volmer plots의 결과를 이용하여 아래의 식에 결과값을 넣어 계산하면 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene의 Quantum Yield를 측정할 수 있다.

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left( \frac{\text{Grad}_X}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left( \frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

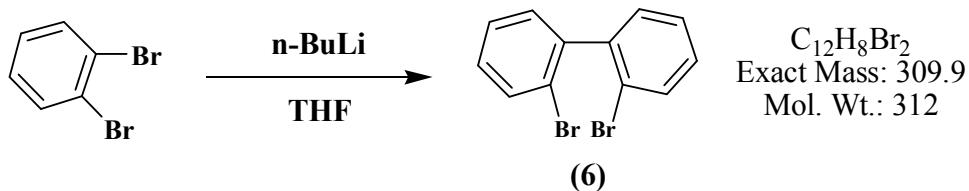
계산결과 19%의 양자효율 값을 얻을 수 있었다. 이러한 Quantum Yield를 측정하기 위해서는 기준물질의 선택이 중요하며 Figure 5에서 이미 알려져 있는 기준물질의 표를 나타내었다.

Compound	Solvent	Literature Quantum yield	Emission range / nm	Reference
Cresyl violet	Methanol	0.54	600-650	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1979, <b>83</b> , 696
Rhodamine 101	Ethanol + 0.01% HCl	1.00	600-650	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1980, <b>84</b> , 1871
Quinine sulfate	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.54	400-600	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1961, <b>65</b> , 229
Fluorescein	0.1M NaOH	0.79	500-600	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1945, 1099
Norharmane	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.58	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, <b>51</b> , 269-74
Harmane	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.83	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, <b>51</b> , 269-74
Harmine	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.45	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, <b>51</b> , 269-74
2-methylharmane	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.45	400-550	<i>J. Lumin.</i> , 1992, <b>51</b> , 269-74
Chlorophyll A	Ether	0.32	600-750	<i>Trans. Faraday Soc.</i> , 1957, <b>53</b> , 646-55
Zinc phthalocyanine	1% pyridine in toluene	0.30	660-750	<i>J. Chem. Phys.</i> , 1971, <b>55</b> , 4131
Benzene	Cyclohexane	0.05	270-300	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1968, <b>72</b> , 325
Tryptophan	Water, pH 7.2, 25C	0.14	300-380	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1970, <b>74</b> , 4480
2-Aminopyridine	0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.60	315-480	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1968, <b>72</b> , 2680
Anthracene	Ethanol	0.27	360-480	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1961, <b>65</b> , 229
9,10-diphenyl anthracene	Cyclohexane	0.90	400-500	<i>J. Phys. Chem.</i> , 1983, <b>87</b> , 83

Table 1. A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values

### 3.3 Synthesis and Characterization of Metallafluorene

2,2-dibromobiphenyl을 합성하는 방법은 Scheme 5에 나타내었다. 1,2-diboromobenzene에 용매로 THF를 사용하고, n-BuLi 1당량을 첨가하여 합성한다. melting point는 있고, 수득률은 65%로 결과를 얻었다.



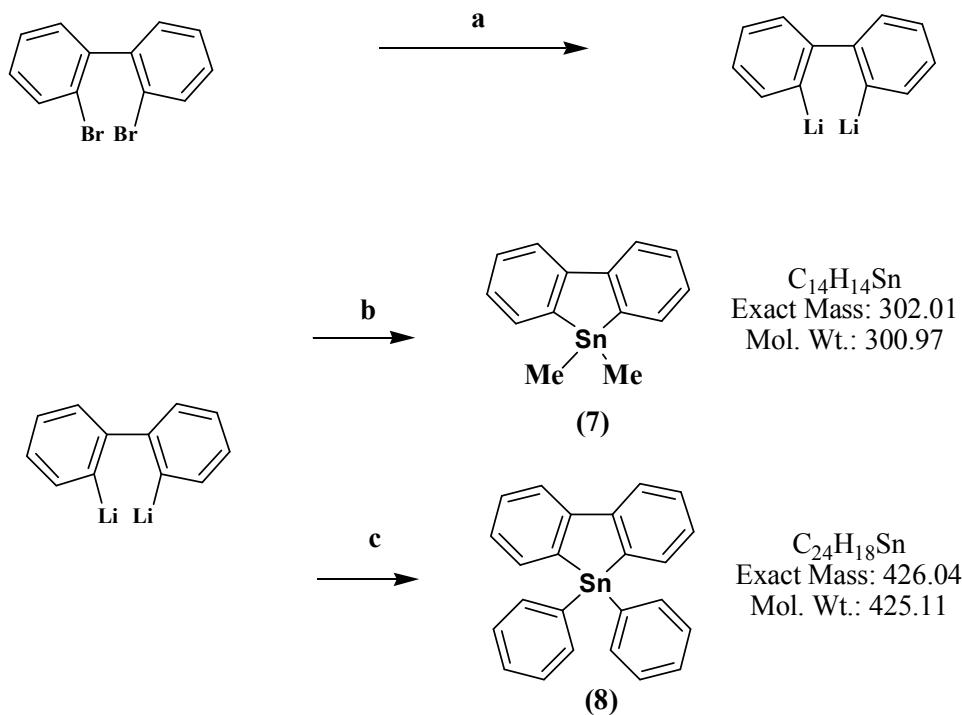
Scheme 5. Synthesis of Compound 6

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 7, 8 >

7 : 1,1-dimethyl-1-stannafluorene

8 : 1,1-diphenyl-1-stannafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78°C

b : Cl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, Ether, -178°C

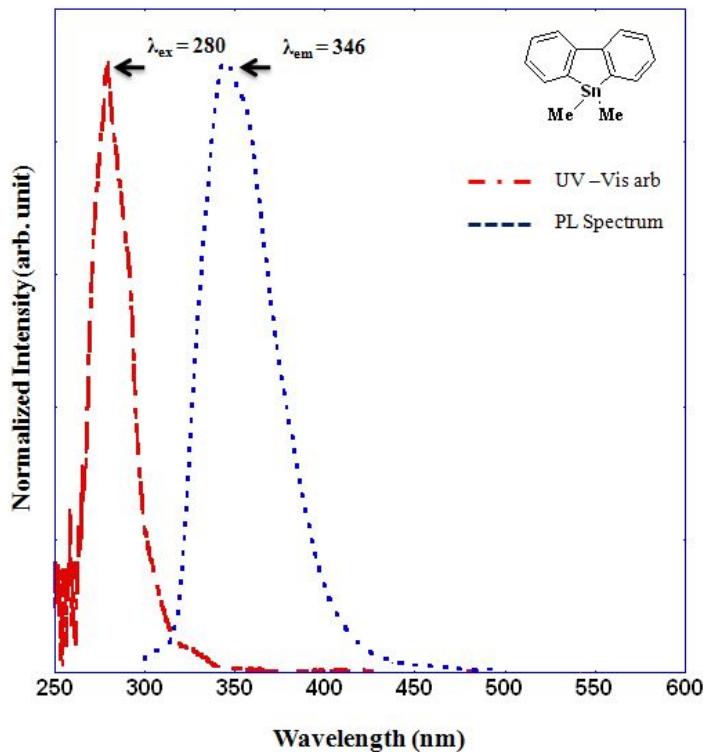
c : Cl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn, Ether, -178°C

Scheme 6. Synthesis of Compound 7, 8.

합성된 1,1-dimethyl-1-stannafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. Fig 5는 실험을 통하여 얻은 1,1-dimethyl-1-stannafluorene의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Figure 5. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

Fig 5(red)는 1,1-dimethyl-1-stannafluorene의 흡수 스펙트럼으로 280nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 5(blue)에 나타 내었으며 280nm에 여기 파장을 입사 하였



을 경우  $\lambda_{\text{max}} = 346\text{nm}$ 에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다.

### 3.4. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescence Spectrometer-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 물질인 triptycene metallafluorene의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 280-320 nm의 UV-vis 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band로 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 5에서 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 착수 하였으며 triptycene metallafluorene과 metallafluorene의 비교 분석하는데 주안점을 두었으며 그러한 예상되어진 결과를 도출하였다.

### 3.5. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene

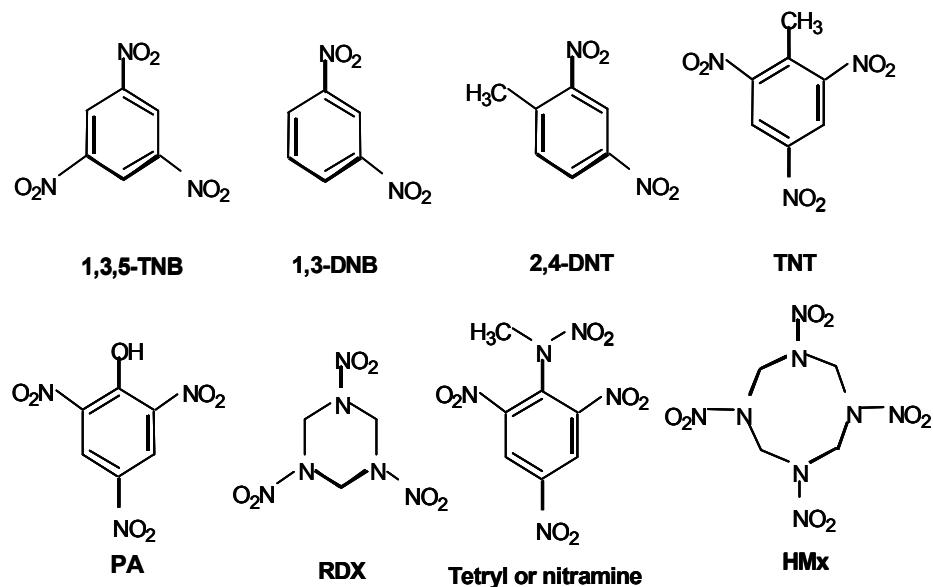


Figure 6. Chemical structural of explosive

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 충간에 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. Triptycene metallafluorene은 그들이 가지고 있는 cavity에 Nitro compounds 분자들이 자리 결합을 하여 탐지하게 된다. Triptycene metallafluorene 이 결정화가 되면 분자들은 그림과 같이 분자들이 층상구조의 형태로 쌓이게 될것이다. 또한 결정화가 되면서 triptycene metallafluorene 의 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 생각되어진다.

3.5.1. Dectection of PA based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene

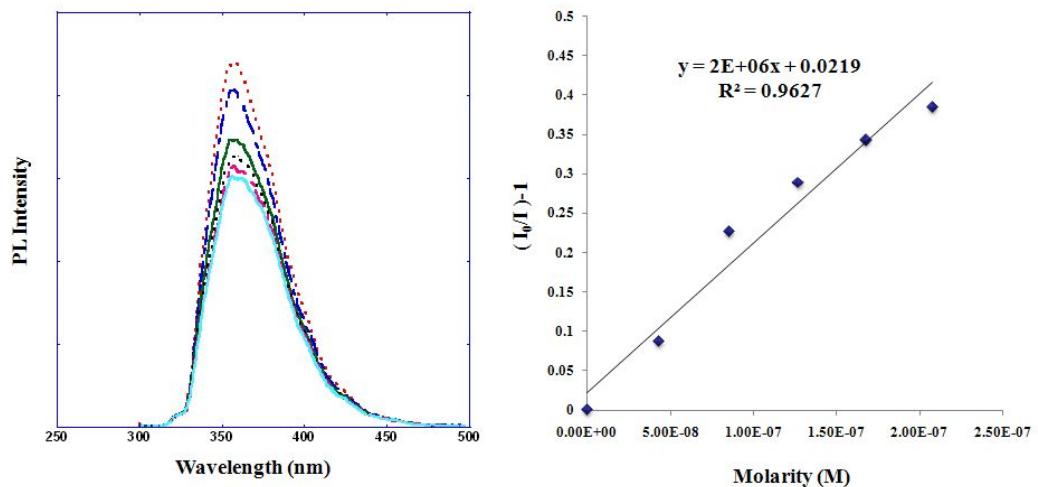


Fig 7. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100~800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 29의 왼쪽 그래프는 PA 30  $\mu\text{L}$ 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소광 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  $2 \times 10^6$  이 나왔다.

3.5.2. Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannfluorene

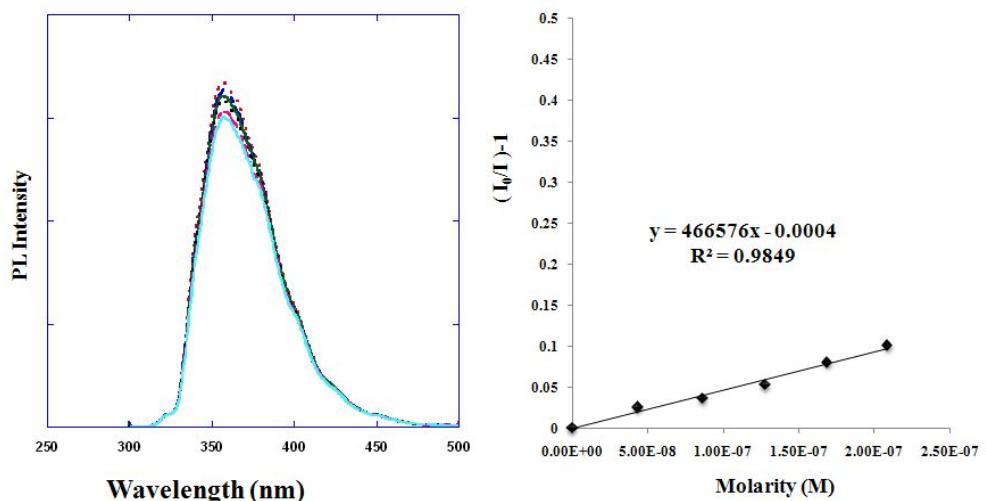


Fig 8. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannfluorene for DNT

분석물질 DNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100-800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 30의 왼쪽 그래프는 PA 30 μL씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 DNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(M^{-1})$  값은  $4.6 \times 10^5$  이 나왔다.

3.5.3. Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannfluorene

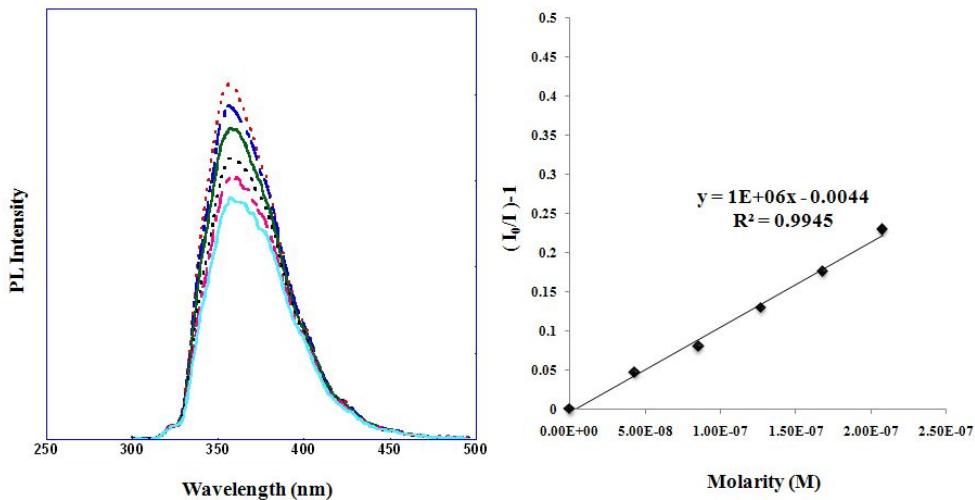


Fig 9. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)stannafluorene for TNT

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100~800 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 31의 왼쪽 그래프는 PA 30  $\mu\text{l}$ 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(\text{M}^{-1})$  값은  $1 \times 10^6$  이 나왔다.

### 3.5.4. Detection of PA based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene

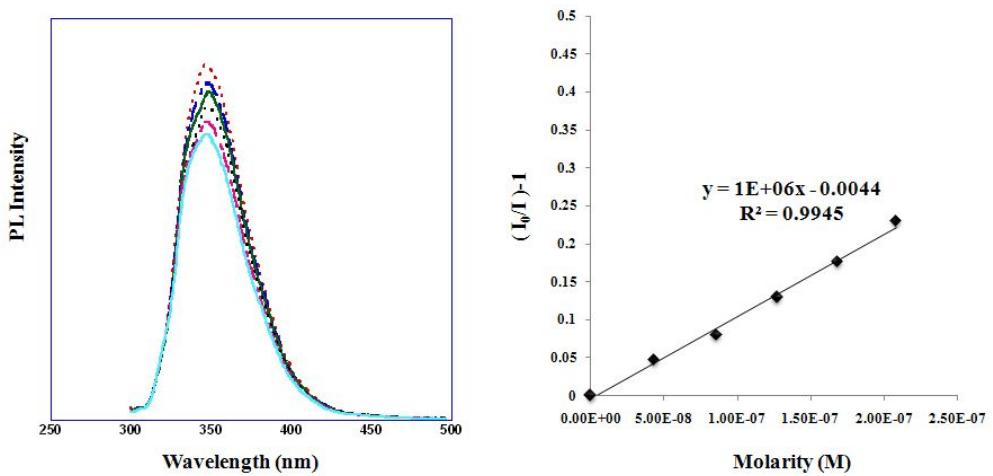


Fig 10. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for PA

분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 32의 왼쪽 그래프는 PA 30  $\mu\text{l}$ 씩 첨가 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  $1 \times 10^6$  이 나왔다.

### 3.5.5. Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene

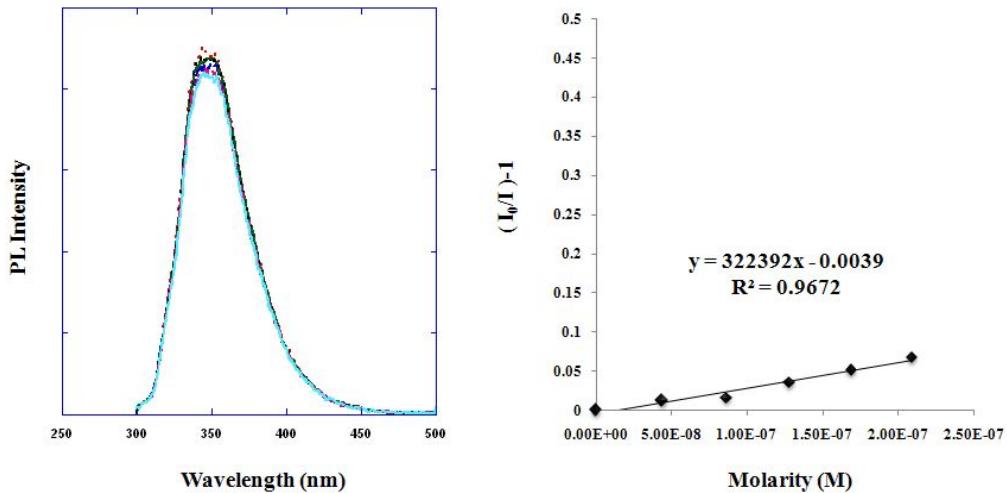


Fig 11. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for DNT

분석물질 DNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 33의 왼쪽 그래프는 DNT 30  $\mu\text{l}$ 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  $K_{sv}(\text{M}^{-1})$  값은  $3.2 \times 10^5$  이 나왔다.

### 3.5.6. Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-1-stannafluorene

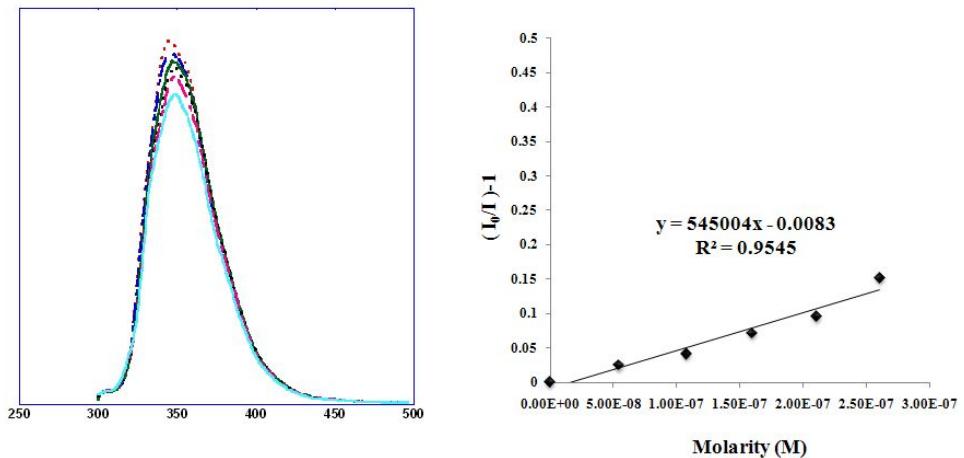
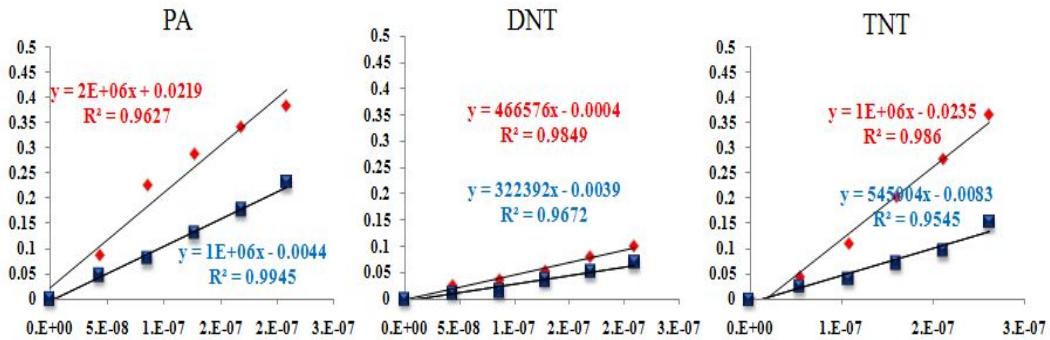


Fig 12. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-1-stannafluorene for TNT

분석물질 TNT 10ppm solution 을 Micro sylenge(50uM)를 이용하여 100–500 ppb를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 34의 왼쪽 그래프는 DNT 30  $\mu\text{l}$ 씩 침가 하였을 때 metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(\text{M}^{-1})$  값은  $5.4 \times 10^5$  이 나왔다.



	PA	DNT	TNT
1,1-Dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)stannfluorene	2,000,000	466,576	1,000,000
1,1-Dimethyl-1-stannfluorene	1,000,000	322,392	545,004

Table 2. Total Comparison of Stern–Volmer Constants  $K(M^{-1})$

## 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 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 Polymer 개발 시 더욱 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다. 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.

## 5. References

- [1] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936. (1999).
- [2] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918. (1999).
- [3] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974-11975. (1996).
- [4] Y. Yamaguchi, *Synthetic Met.* **82**, 149-153. (1996).
- [5] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692. (2000).
- [6] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553, (1998).
- [7] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, *Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1004. (1996).
- [8] K. Tamao. Organosilicon Chemistry IV. From *Molecules to Materials*. 245-251. (2000).
- [9] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974-11975, (1996).
- [10] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692, (2000).
- [11] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553. (1998).
- [12] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1003, (1996).
- [13] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, and R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918, (1999).

- [14] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936, (1999).
- [15] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3821-3823, (2003).
- [16] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, *J. of the Korean Sensors Society*. **15**, 1-6, (2006).
- [17] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, *J. of the Korean Sensors Society*. **13**, 175-181, (2004).
- [18] J. P. Czarnik and A. W. Eds. *luwer Academic Publishers*: Boston, (1997).
- [19] 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).
- [20] J.-S. Yang and T. M. Swager. *J. AM. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [21] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **31**, 201, (1998).
- [22] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12593, (1995).
- [23] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5321, (1998).
- [24] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [25] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, *Science*. **265**, 765, (1994).
- [26] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7389, (1995).
- [27] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*. **31**, 8655, (1998).
- [28] E. Cornwall, *Trends Polym. Science*. **5**, 218, (1997).
- [29] 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).
- [30] 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).
- [31] R. Klöpsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, *Macromolecules*, **33**, 11,

- (2000), *Chem. Eur. J.* **2**, 1330, (1996).
- [32] B. J. Schwartz, ReV. *Annu Phys. Chem.* **54**, 141, (2003).
- [33] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, *Macromolecules.* **41**, 6672, (2008).

## **6. $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy**

### **6.1. $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy**

**Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 1**

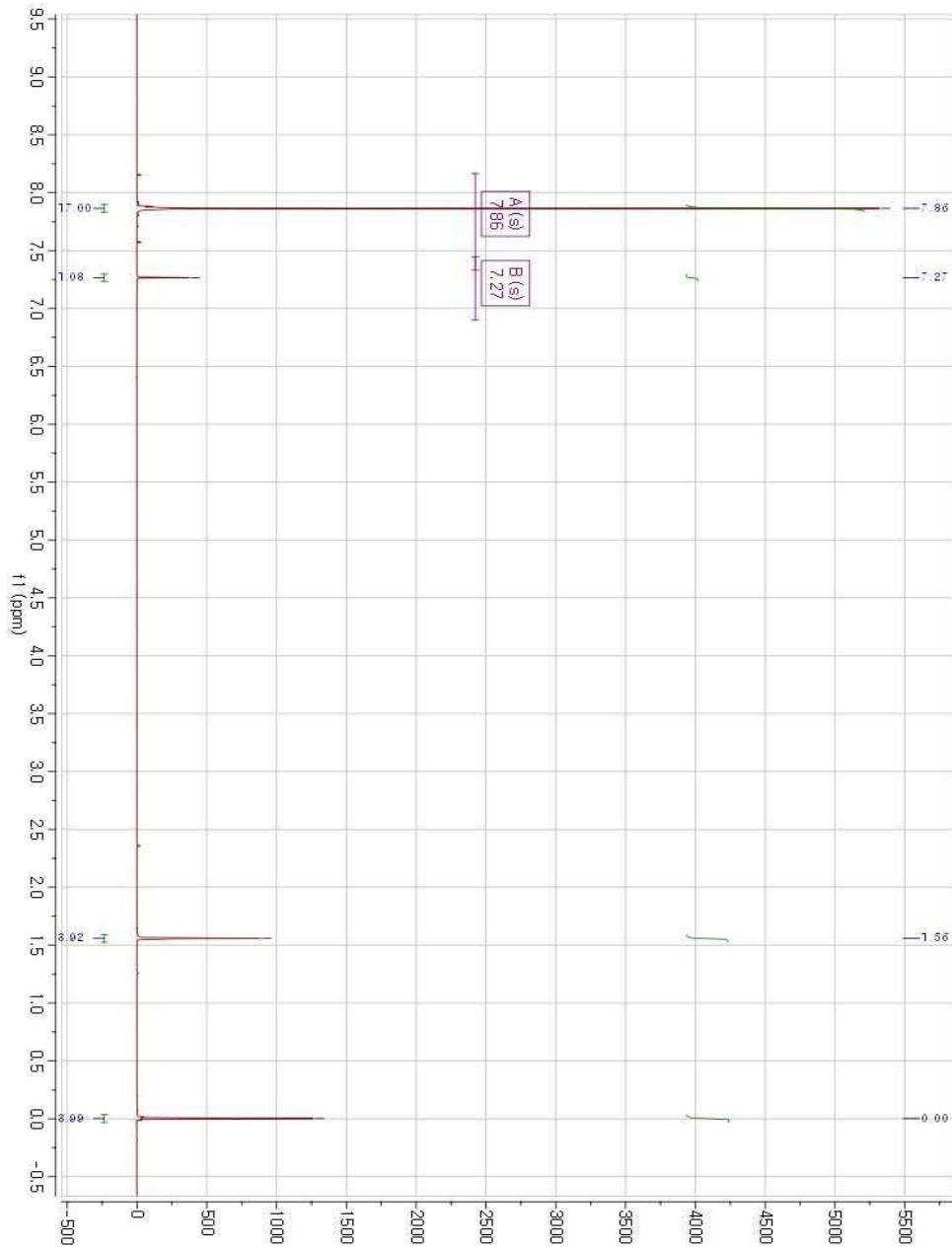
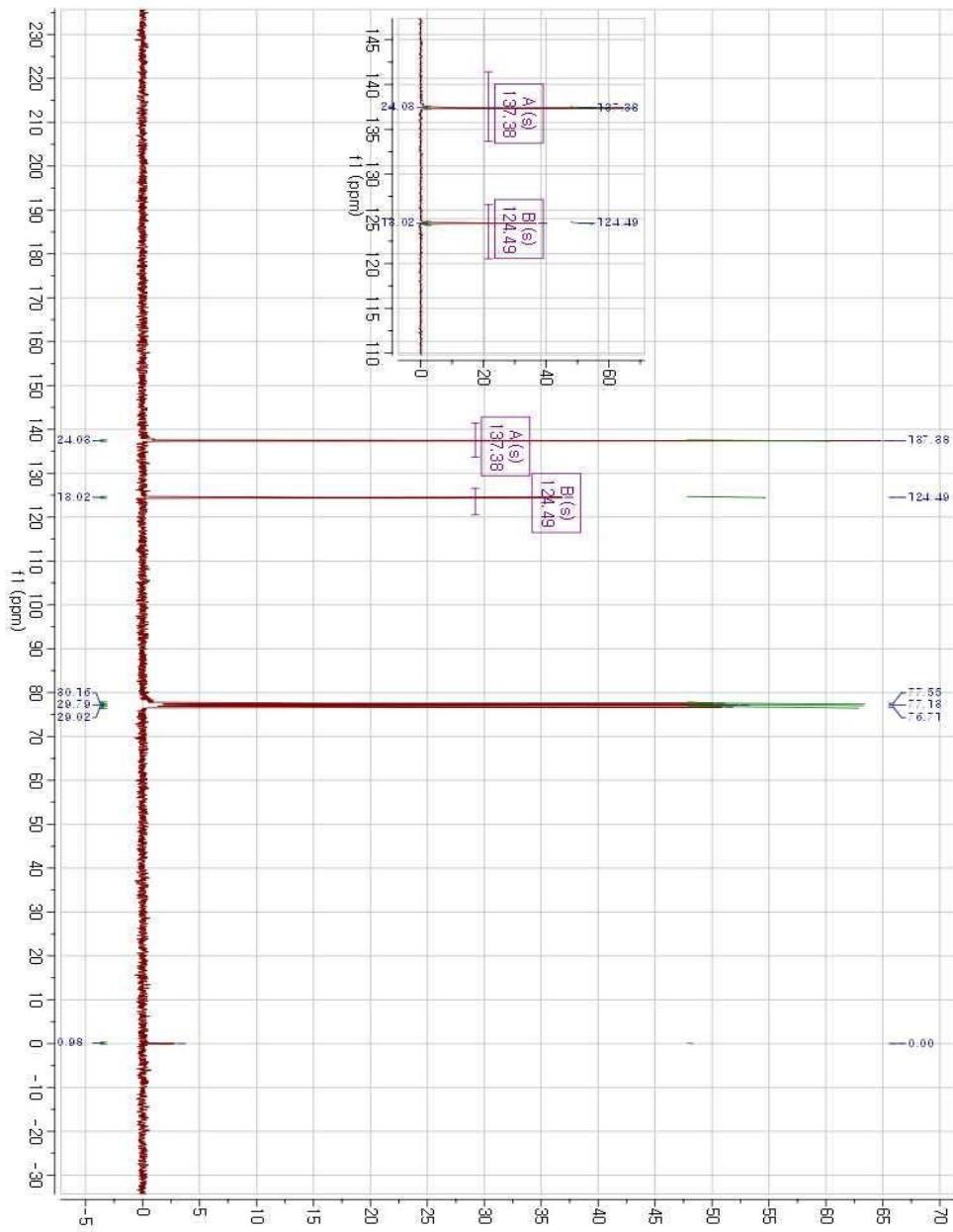
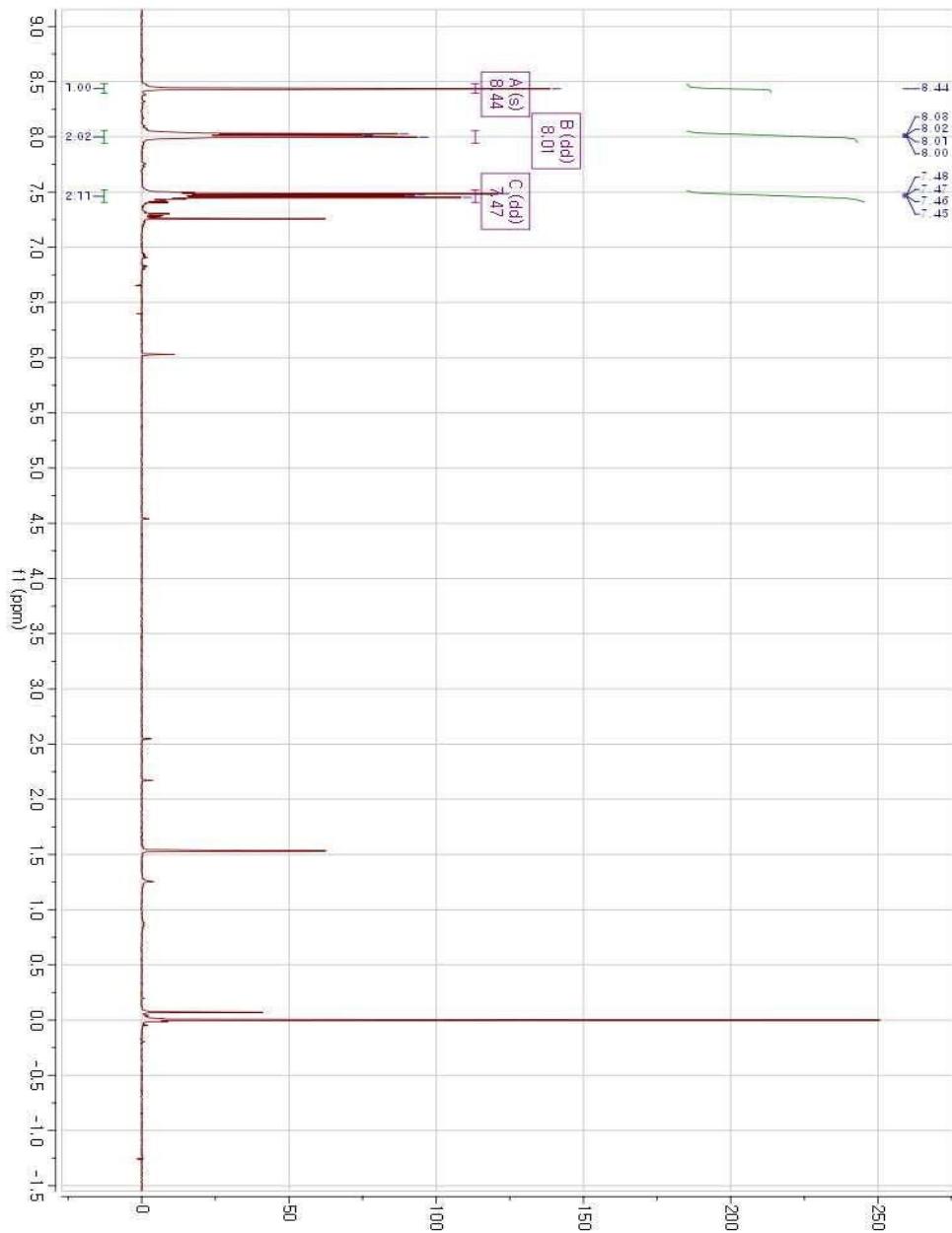


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 1



**Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of Anthracene**



**Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of Anthracene**

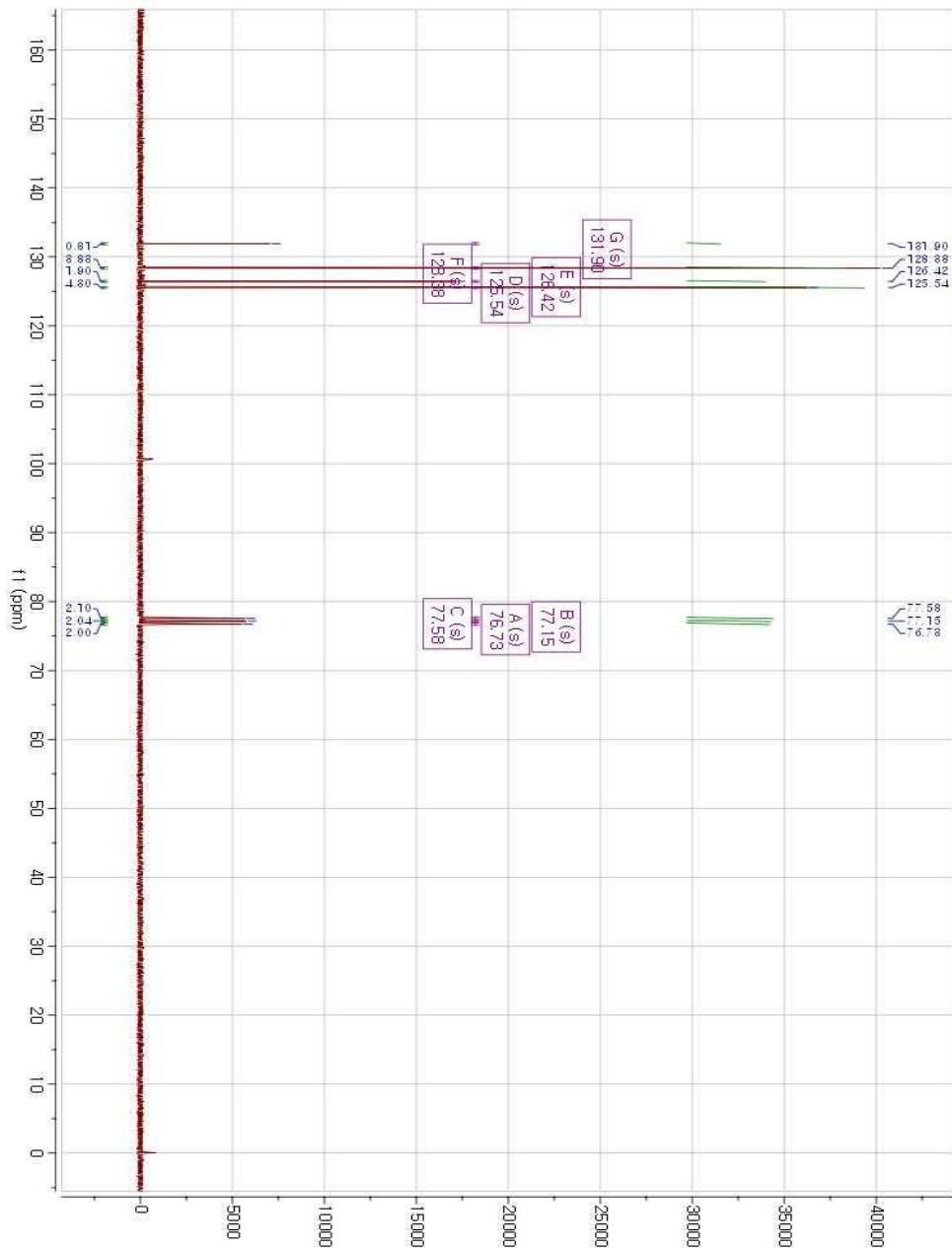


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 2

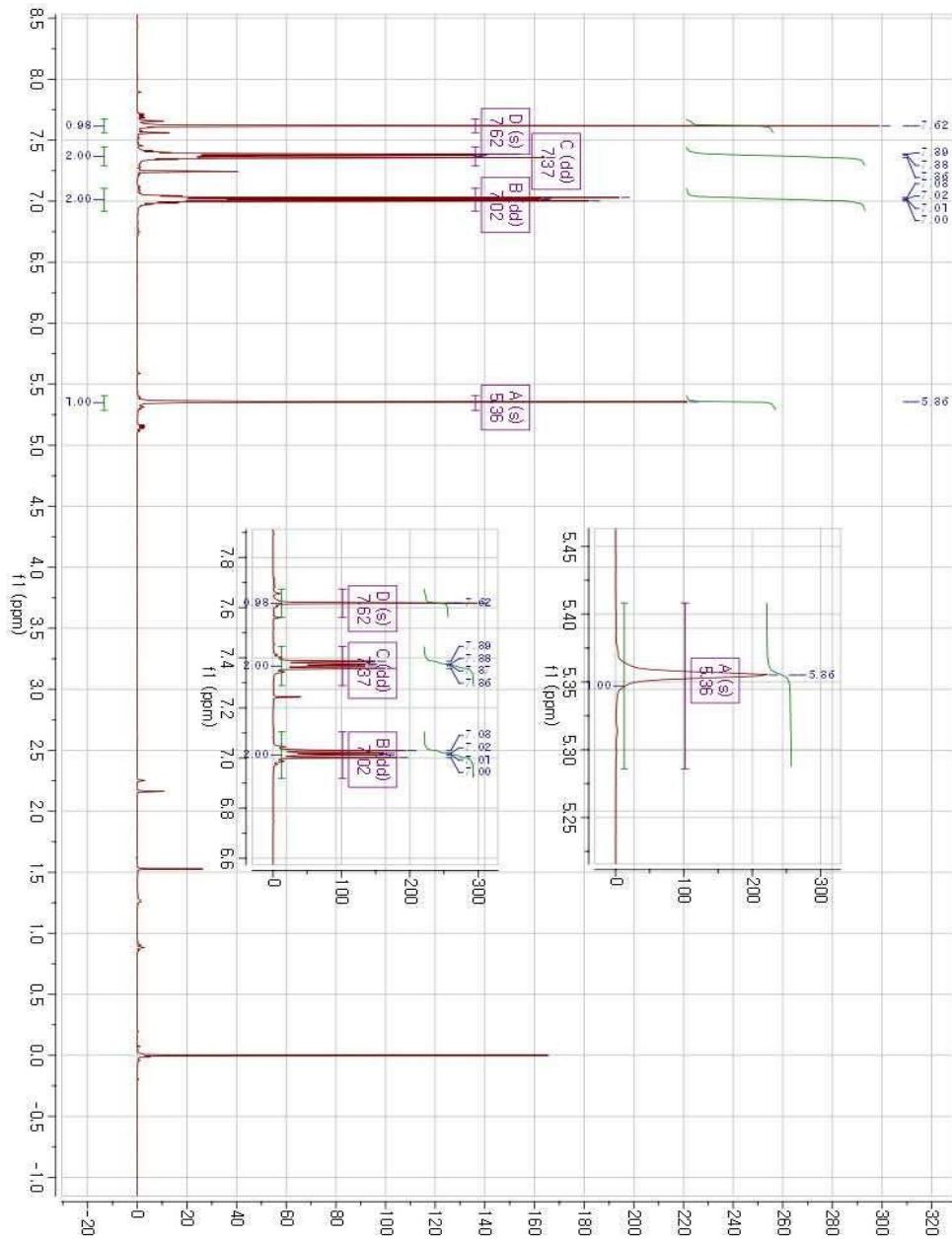


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 2

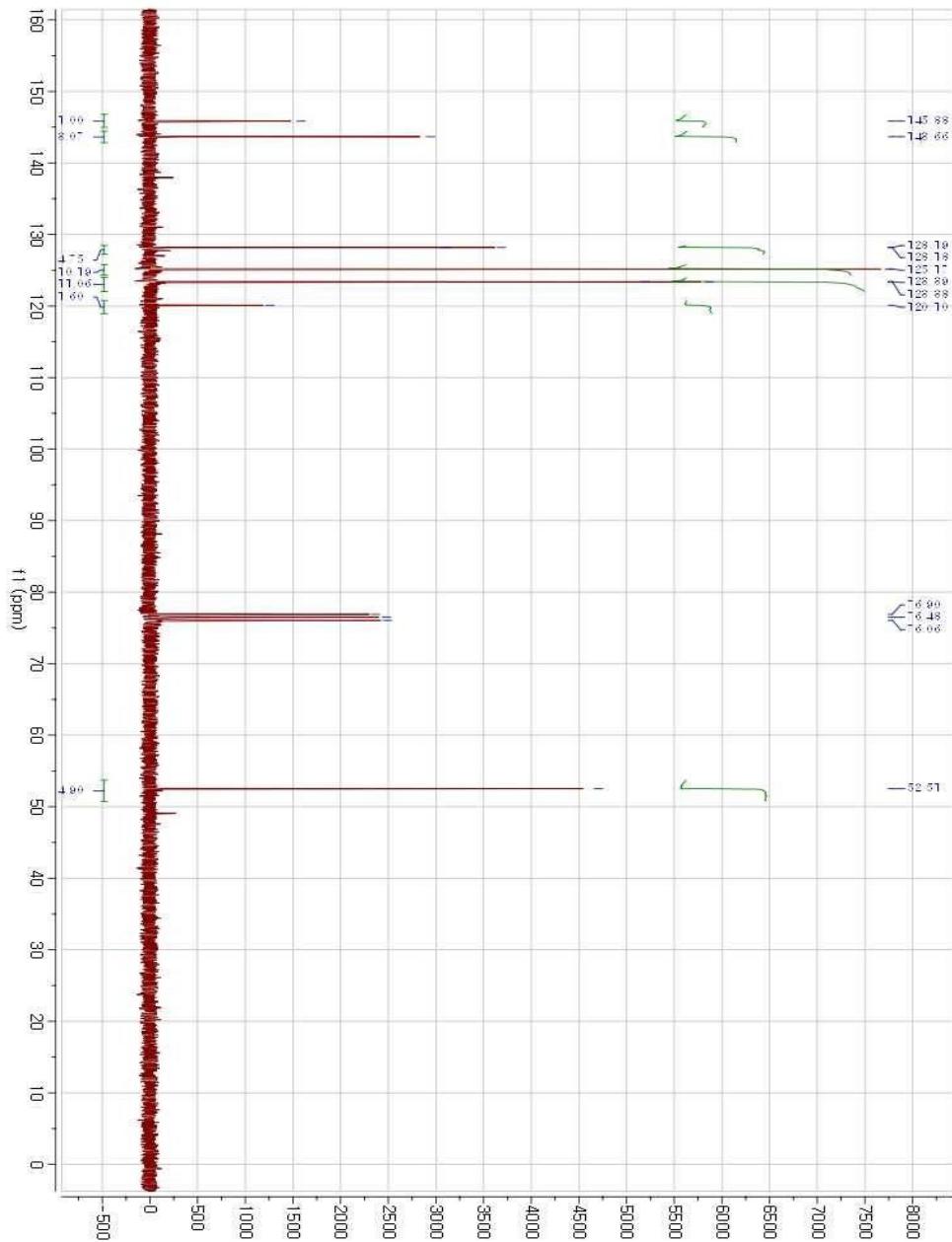
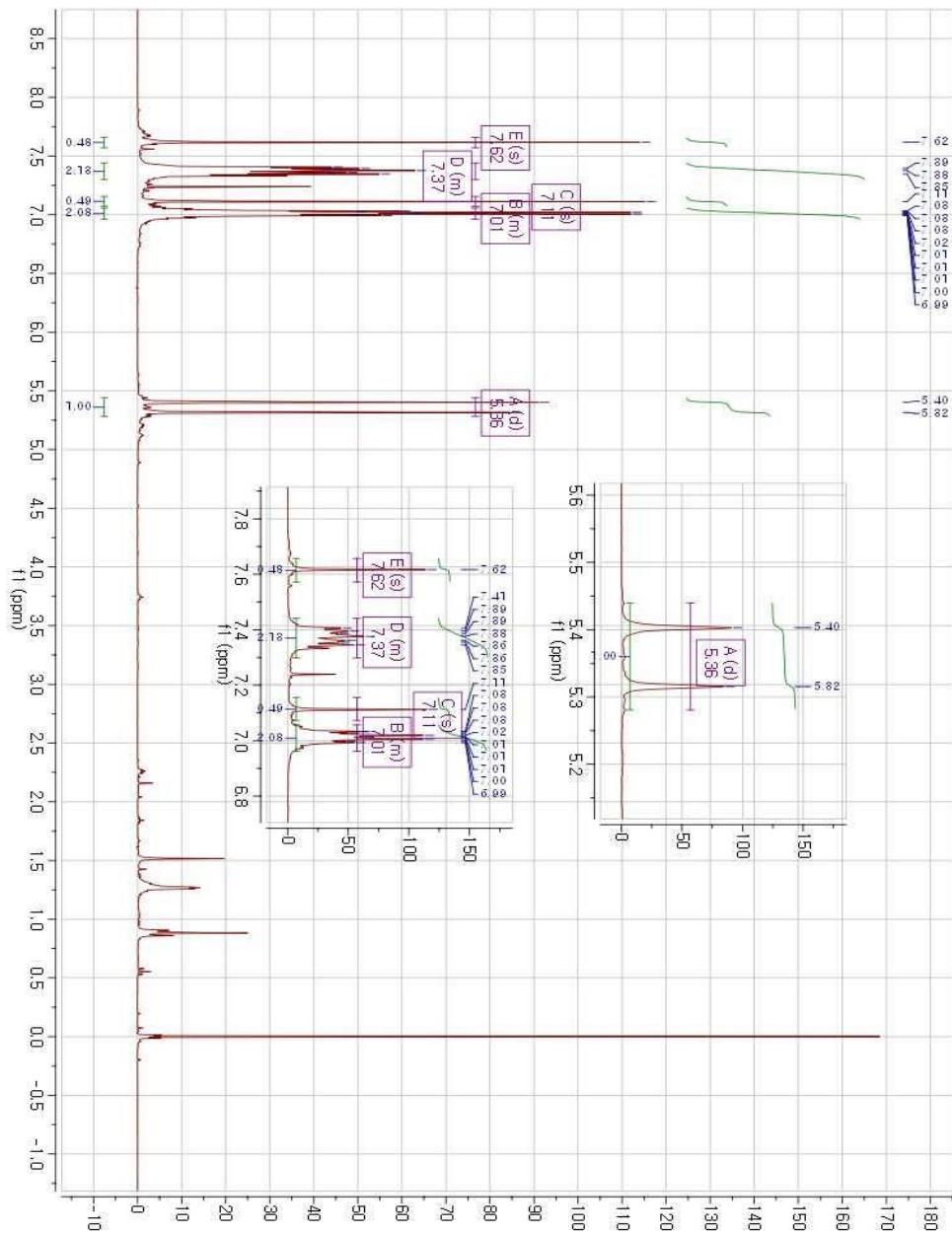


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 3



**Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 3**

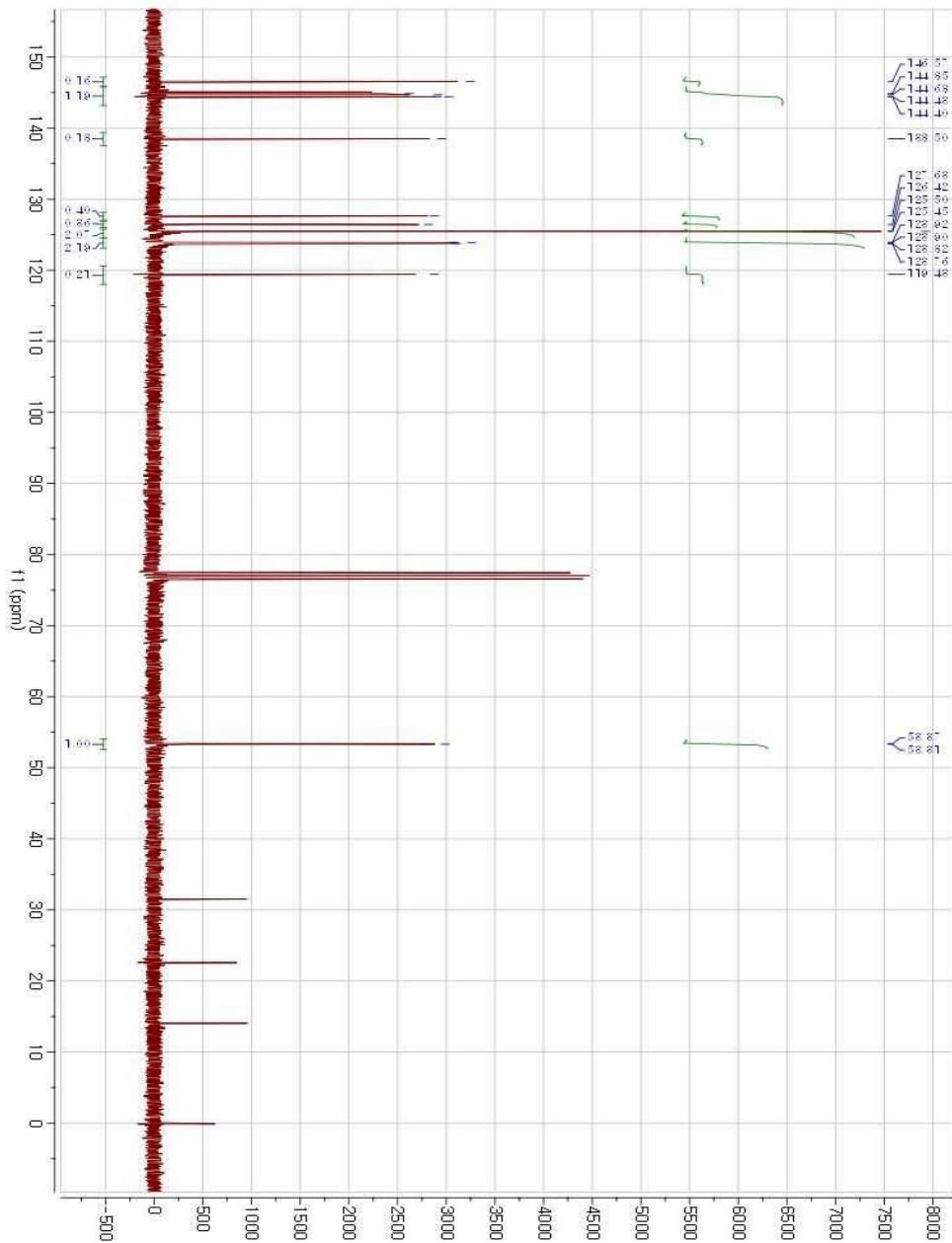


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 4

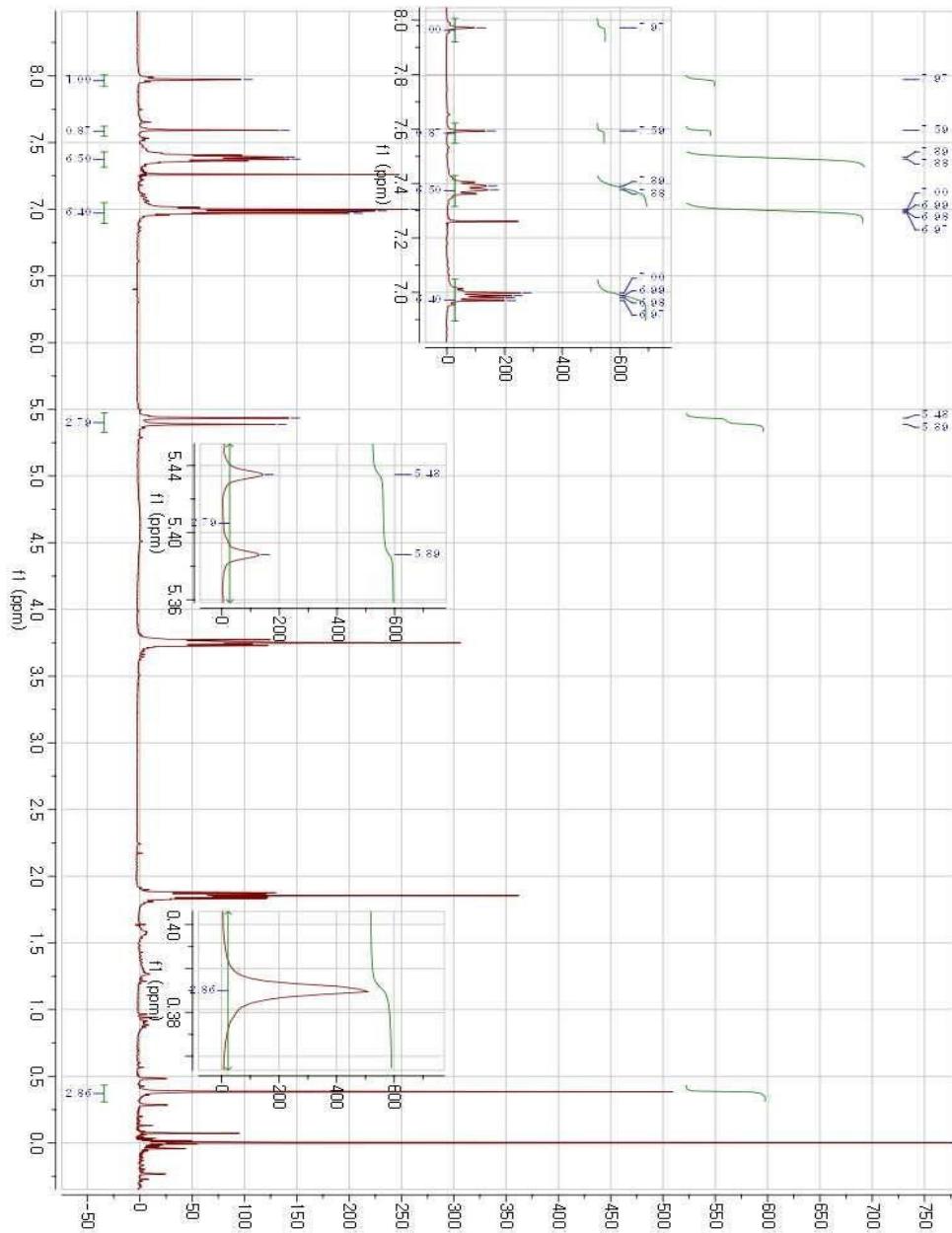


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 4

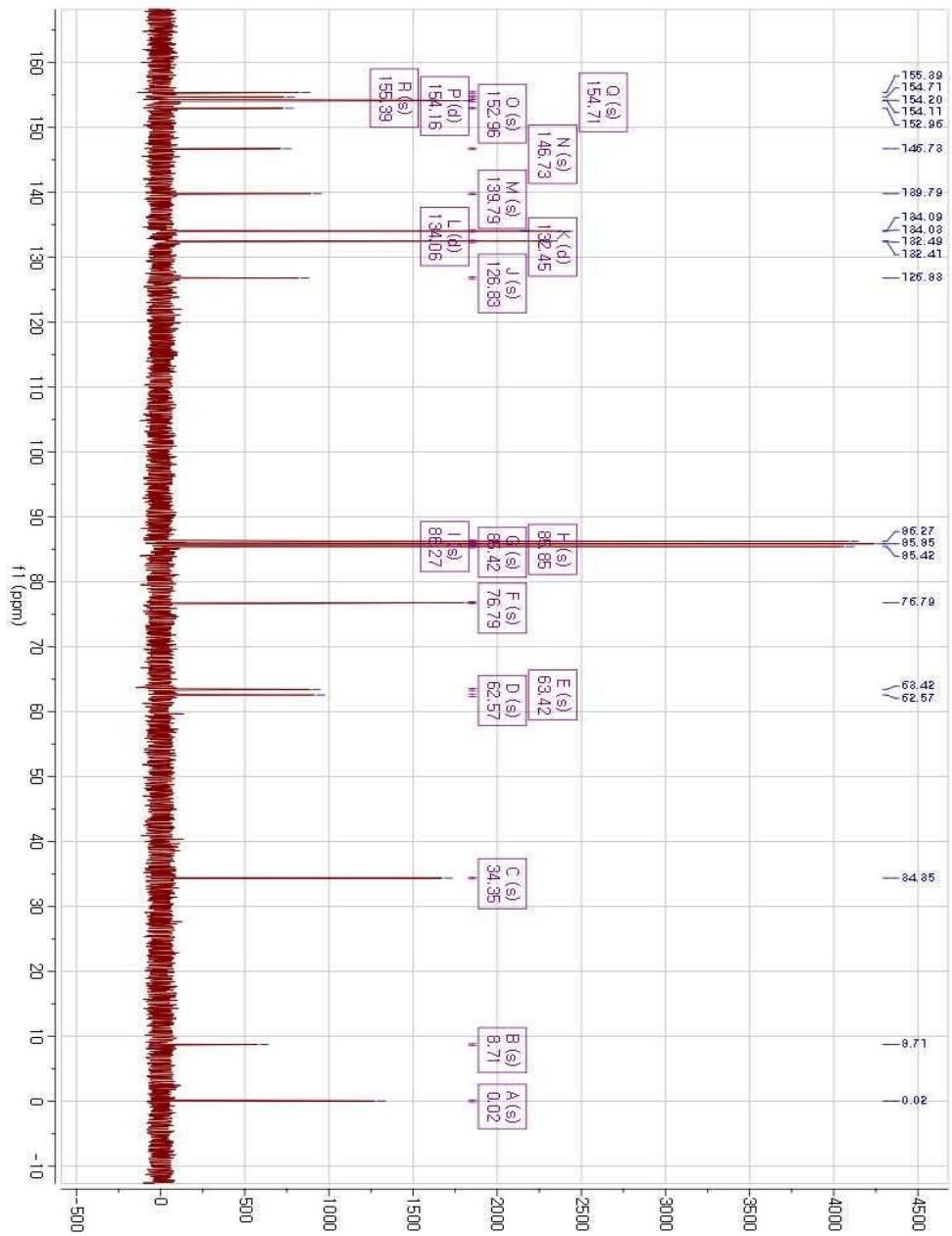


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 5

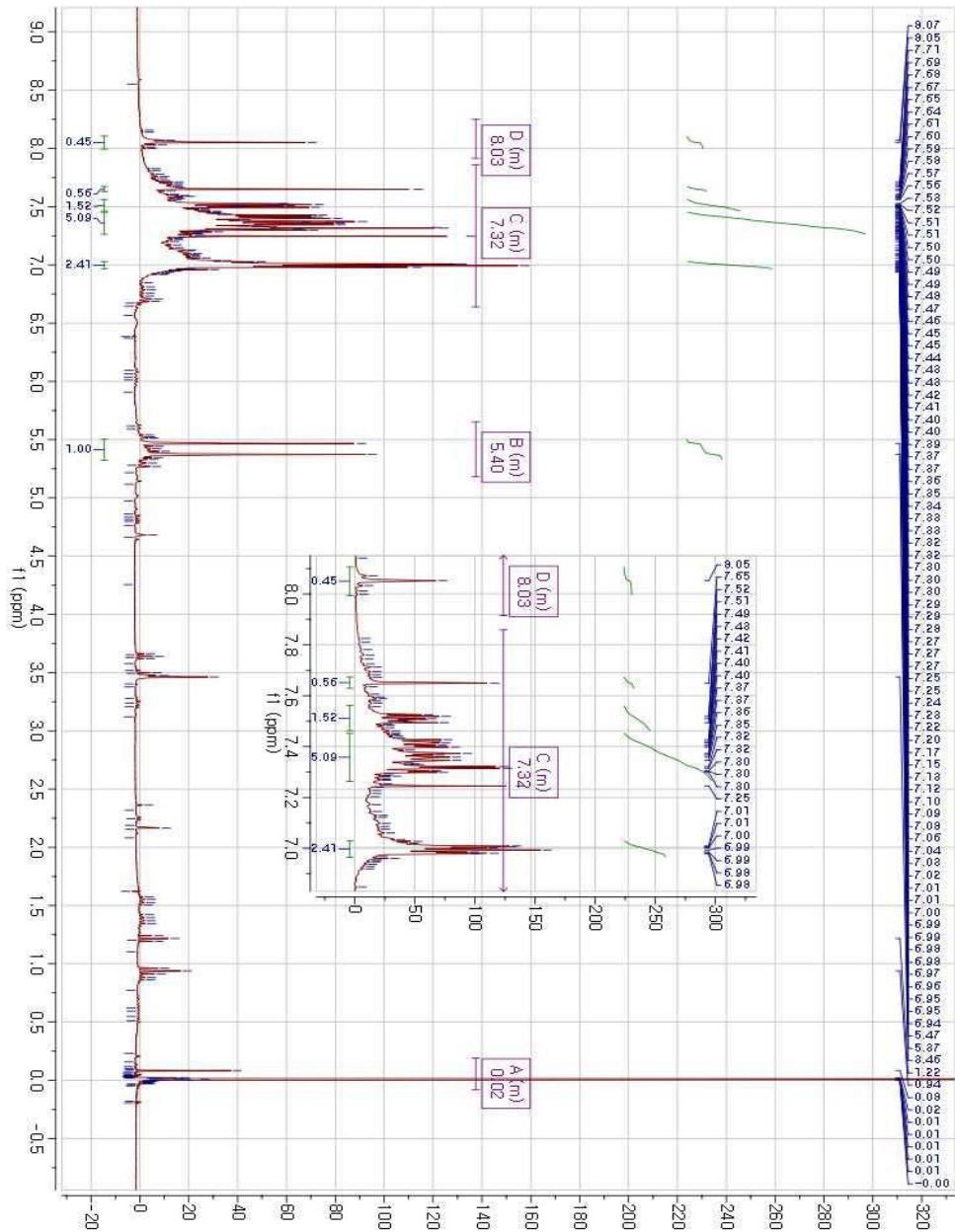


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 6

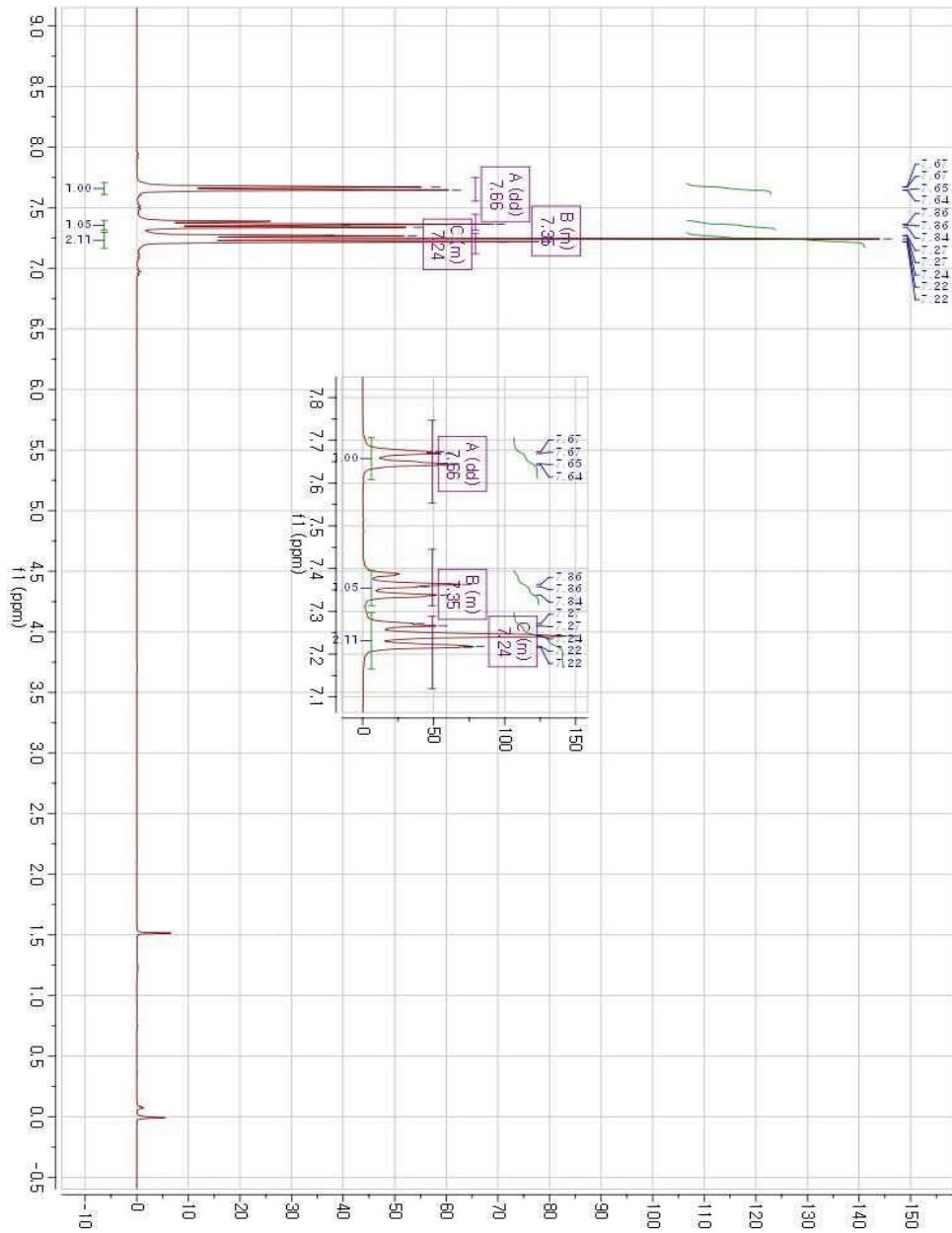


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 6

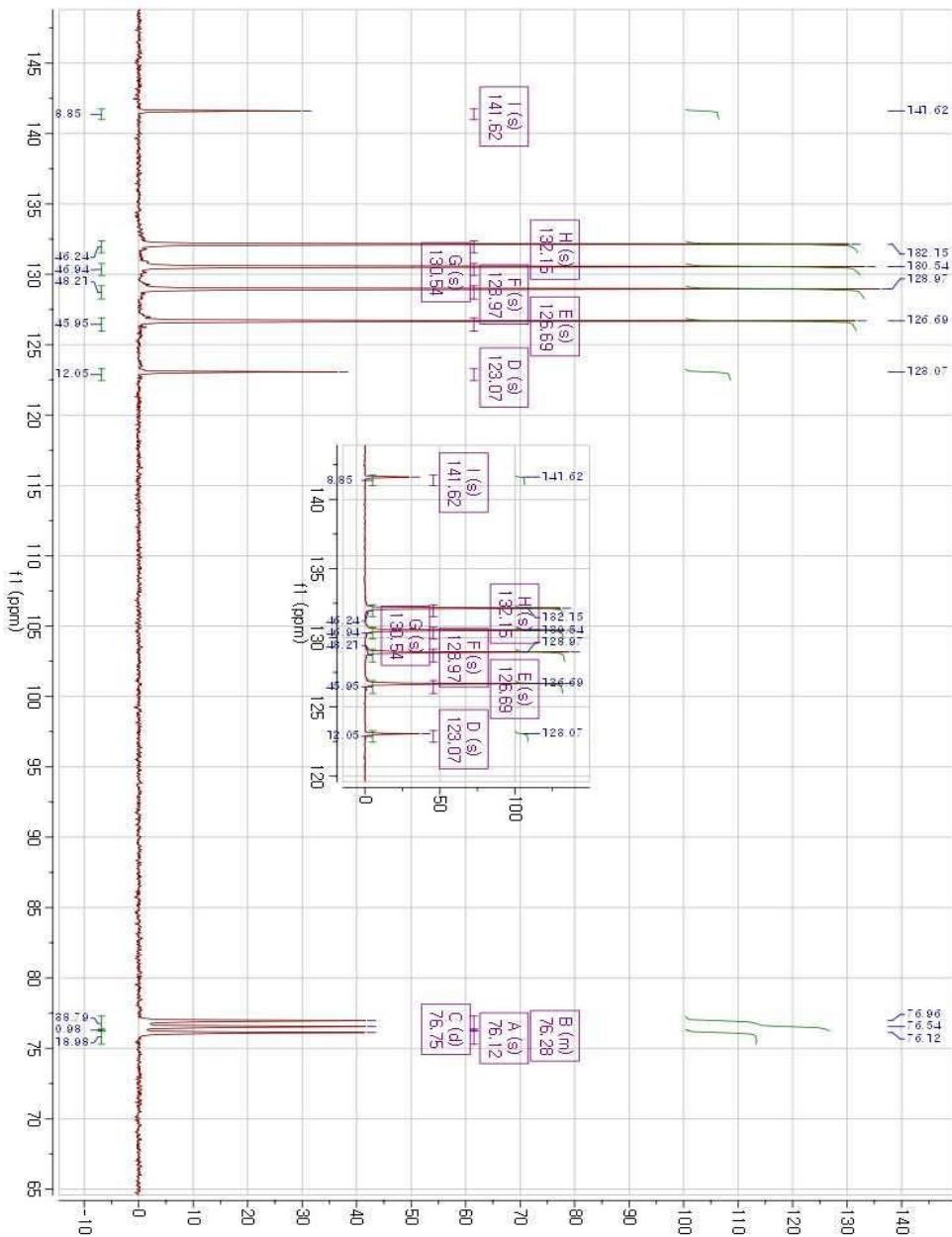
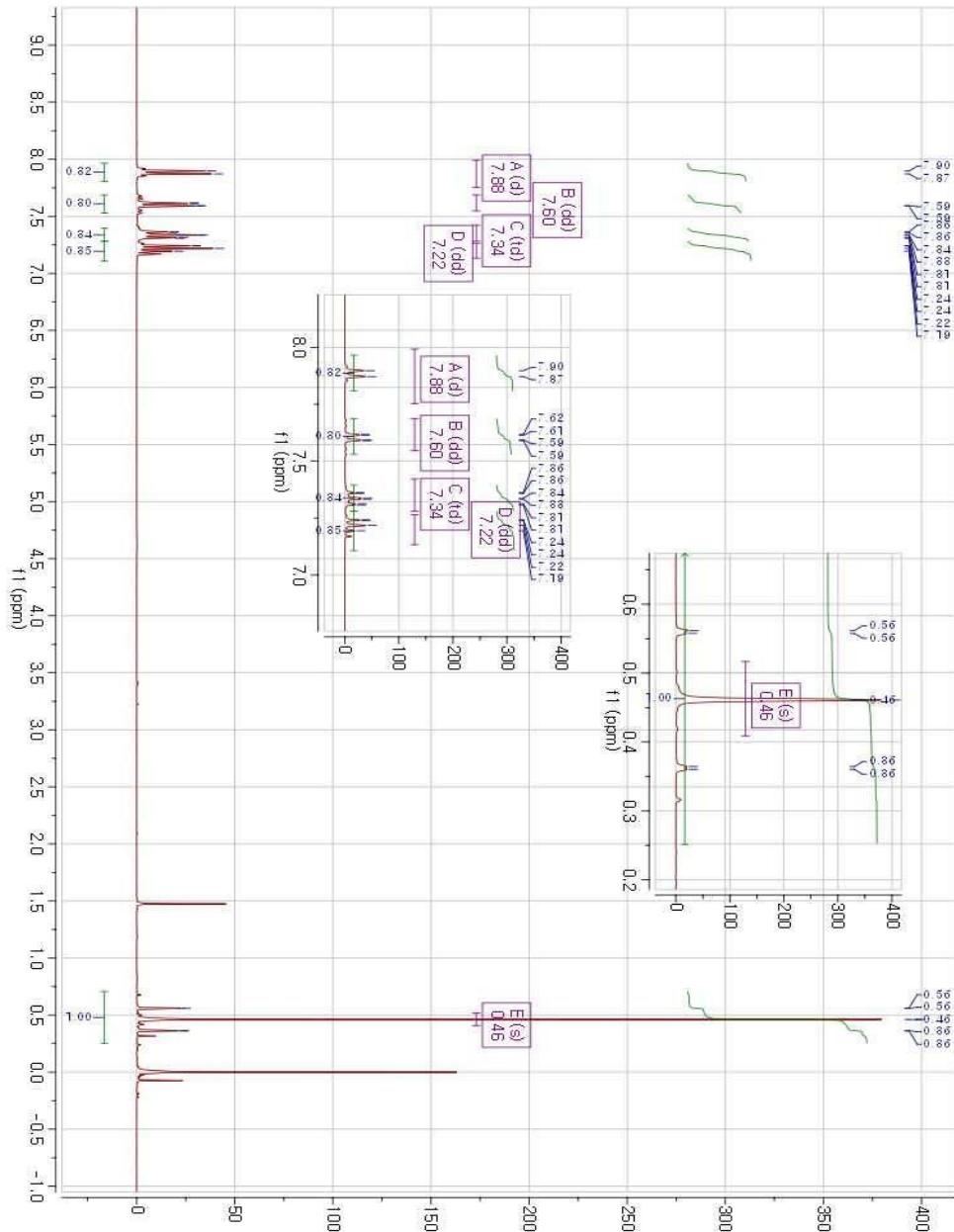
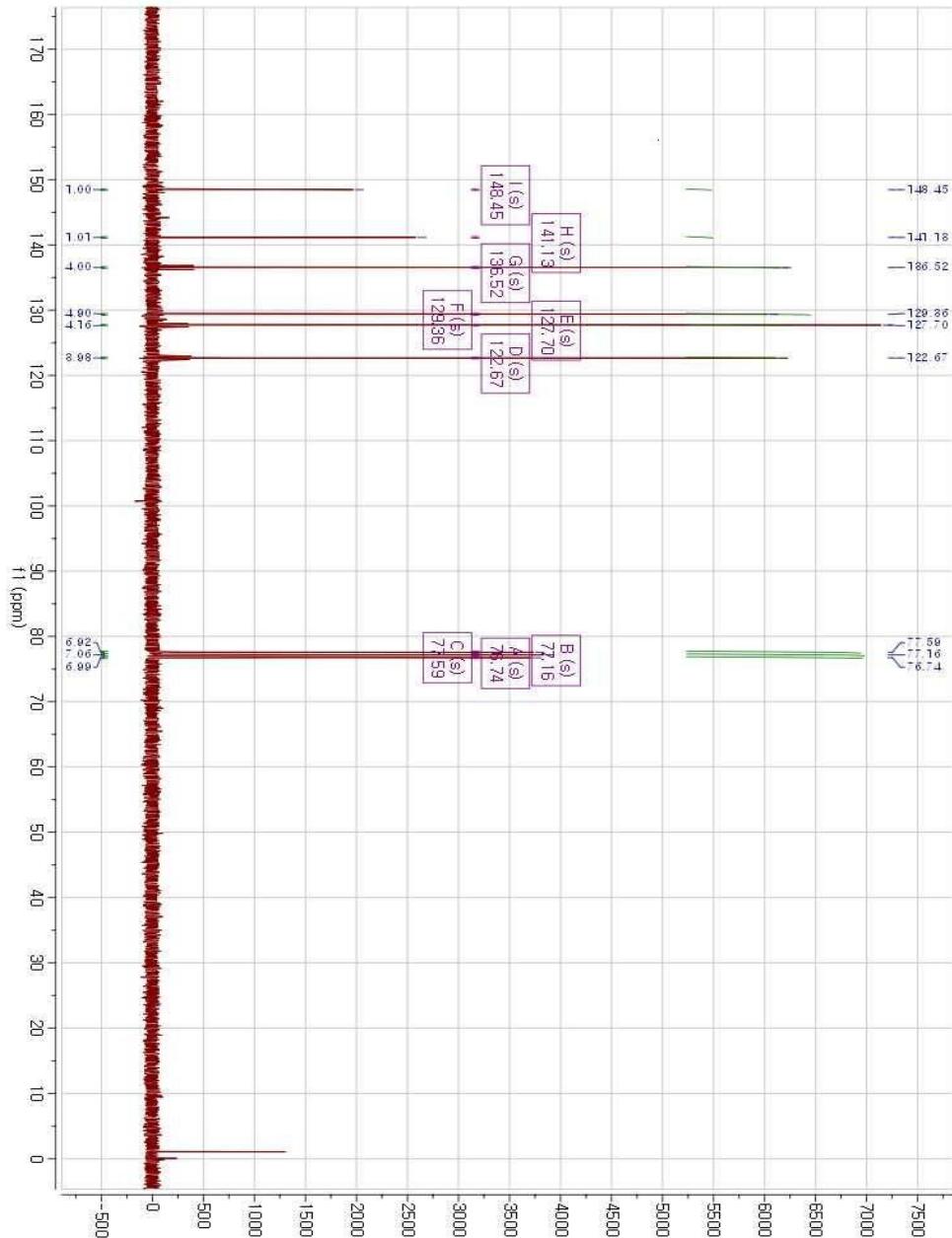


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 7



**Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 7**





## 저작물 이용 허락서

학 과	화 학 과	학 번	20097028	과 정	석사
성 명	한글: 양 진 석	한문: 梁 振 錫	영문: Jin Seok Yang		
주 소	광주광역시 서구 양3동 초원파크 301호				
연락처	E-mail : Jinseok_yang@naver.com				
논문제목	<b>한글 :</b> 폭발물센서 및 O-LED용 Bis(triptycene)metallafluorene 유도체들의 합성과 특성분석 <b>영문 :</b> Syntheses and Characterization of Bis(triptycene)metal lafluorene Derivatives for Explosive sensor and O-LED Applications				

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

- 다 음 -

- 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
- 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집 · 형식상의 변경을 허락함.  
다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
- 배포 · 전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
- 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 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.

동의여부 : 동의 (  ), 반대 (  )

2011년 2월

저작자: 양 진 석 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하