

2,5-Difunctional silole의 합성과 광학적 특성

최태은 · 양진석 · 한정민 · 엄성용 · 진성훈 · 조보민 · 조성동*

Synthesis and Optical Characterization of 2,5-Difunctional Siloles

Tae-Eun Choi, Jinseok Yang, Joungmin Han, Sungyong Um, Sunghoon Jin,
Bomin Cho and Sungdong Cho[†]

Abstract

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

Key words : 2,5-Difunctional silole, OLED, Optical characterizations

1. 서 론

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.^[1] 이러한 전도성 고분자는 유기 반도체 화합물로 π -분자궤도 함수의 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 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.^[2] 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기에 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 합성 등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소들이다.^[5] 전자발광에 대한 양자효율은 투입된 전자당 발광되는 광자수로 표시할 수 있는데, 이 성질은 전자투입전극이나 전자 운반 층들의 특성을 조절하여 향상시킬 수 있

다.^[6] 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로써 증가시킬 수 있지만 또 다른 방법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절하여 증가시킬 수 있다.^[7,8] 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가 띠의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이를 수 있다. 다양한 전자발광색상은 화합물을 합성 시 발광 파장을 화학적으로 조절을 하여 이를 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진척이 이루어져 왔다. 그러나 이와 같은 제작기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고 된 바가 상대적으로 적다. 일반적인 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기에 사용하기에는 매우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘 고분자 화합물이 적합하다고 사료되며, 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다.

이에 실리콘을 함유하고 있는 전자발광성 실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallole (2,3,4,5-tetraphenyl-

조선대학교 화학과(Department of Chemistry, Chosun university, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju, 501-759, Korea)

*Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr

(Received : February 26, 2009, Accepted : March 12, 2009)

1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자적 특성을 가지고 있으며 광전자기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다^{9,10}. Metallole의 가장 중요한 특징은 Metallole이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ^* - π^* 비편재화를 가지고 있다¹¹⁻¹⁵. Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다¹⁶⁻¹⁷. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않은 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene의 π^* 분자궤도함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole자체는 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 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수 있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다. 이 같이 접근하는 방식은 현재까지 보고 된바가 거의 없으며 앞으로 많은 연구와 투자를 해야 할 분야이다.

2. 실험

2.1. 실험장치

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용

한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethyl ether, hexane, methanol등을 사용하였다.

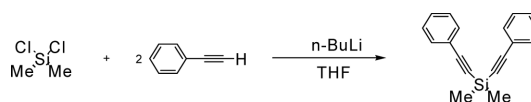
2.2. Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane 합성

2.2.1. Lithium phenylacetylene의 합성

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

2.2.2. Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane 합성

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



Scheme 1. Synthesis of Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane

2.3. 2,5-Dibromosilole의 합성

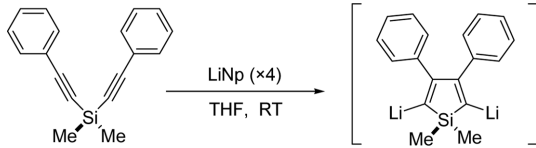
2.3.1. LiNaPh의 합성

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

2.3.2. 2,5-Dilithiosilole의 합성

dimethyl-bis(phenylethynyl)silane(4.37 g, 16.8 mmol)

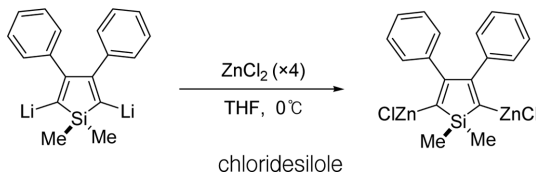
이 있는 250 mL flask에 THF 120 mL를 첨가한다. 만들어진 Lithium naphthalenide에 첨가시킨다.



Scheme 2. Synthesis of 2,5-Dilithiosilole.

2.3.3. 2,5-Dizinc chloridesilole의 합성

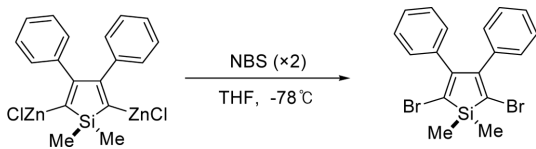
위의 합성된 물질을 -10°C 로 온도를 맞춰주고 THF 용매에 녹인 ZnCl_2 를 첨가시킨다. 약 20분 정도 시간이 소요된다.



Scheme 3. Synthesis of 2,5-Dizinc chloridesilole.

2.3.4. 2,5-Dibromo silole의 합성

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



Scheme 4. Synthesis of 2,5-Dibromo silole.

3. 결과 및 고찰

1. 광발광 소재의 개요

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescence

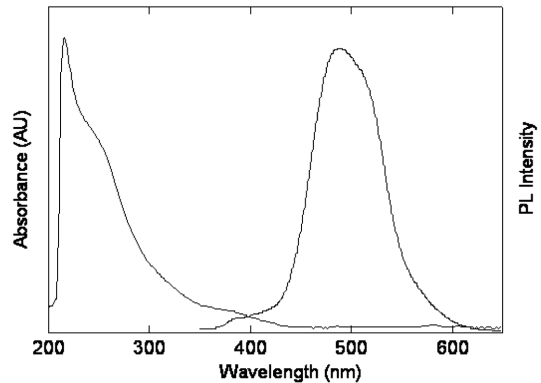


그림 1. 2,5-Dibromo silole의 발광과 흡수 스펙트럼.
Fig. 1. Photoluminescence and absorption spectra of 2,5-Dibromo silole.

Spectroscopy-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 고분자 물질인 polysilole 과 그 외의 물질들의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 340-380 nm의 UV 영역의 파장을 받았을 때 전자가 전도도 띠로 여기되었다가 다시 원자가 띠로 떨어지면서 발광을 한다.

이러한 광화학적 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 이미 보고되어진 광 발광성 고분자 화합물을 기점으로 형광성을 더욱 높이고 다양한 종류의 유기 LED소재를 연구해보았다.

위의 그림 1은 2,5-dibromo silole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 450-550 nm영역에서 발광하는 것을 알 수 있다.

2. 2,5-dibromo-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole 의 기기측정 결과

R_f : 0.17(hexane); mp: 163-164 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.18-7.14 (m, 6H), 6.99-6.96(m, 4H), 0.47(s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 156.0, 136.9, 129.0, 127.5, 127.4, 122.7, -6.3; HRMS m/z calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{SiM}+\text{H}^+$: 418.946624, found: 417.946536

4. 결 론

이 연구의 목적은 LED에 적용될 수 있는 silole들을 합성하고 energy migration기술을 이용하여 발광 효율을 증가시키는데 초점을 맞추었다. silole에서 2,5 포지션의 작용기를 치환한 형태인 2,5-Dibromo silole은 기존의 물질보다 발광성을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다. 최종적으로 이것보다도 훨씬 발광성을 높인

silole 고분자를 이용하면 발광효율을 기존의 물질들보다 훨씬 극대화 시킬 수 있을 것이다. 간단하게 결과를 언급해보면 2,5 포지션의 작용기를 다양하게 변화시킴으로써 기존의 단분자보다 발광성을 극대화 시킬 수 있을 것이다.

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

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 NURI 사업 (첨단 치의 공인력 양성사업)의 지원에 의하여 이루어진 것임.

참고문헌

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, Marks, R. N.; K. Mackay, R. H. Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* Vol. 347, p. 539, 1990.
- [2] D. D. C. Bradley, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Chem. Brit.* Vol. 27, p. 719-723. 1991.
- [3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors" *Nature* Vol 335, p. 137-141. 1988.
- [4] Y. Yang, A. J. Heeger, "A new architecture for polymer transistors" *Nature* Vol 372, p. 344-346. 1994.
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley and D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, "Design, synthesis, characterization, and fluorescent studies of the first zinc-quinolate polymer" *Nature* Vol 397, p. 121-128. 1999.
- [6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Nature* Vol 356, p. 47-49. 1992.
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities" *nature* Vol 365, p. 628-630. 1993.
- [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, "Compounds for electronic devices" *Nature* Vol 376, p. 498-500. 1995.
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, "Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 121, p. 2935-2936. 1999.
- [10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, "Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles*" *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 38, p. 6915-6918. 1999.
- [11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, "Photoluminescent polymetalloles as chemical" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 118, p. 11974-11975. 1996.
- [12] Y. Yamaguchi, "Design of novel $\sigma^*-\pi^*$ conjugated polysilanes" *Synthetic Met.* Vol 82, p. 149-153. 1996.
- [13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, "Toward New Materials for Organic Electroluminescent Devices: Synthesis, Structures, and Properties of a Series of 2, 5-Diaryl-3,4-diphenylsiloles" *Chem. Eur. J.* Vol 6, p. 1683-1692. 2000.
- [14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, "Synthesis, electron mobility, and electroluminescence of a polynorbomene-supported silole" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 120, p. 4552-4553. 1998.
- [15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, "THE DIANION OF TETRAPHENYLGERMOLE IS AROMATIC" *Chem., Int. Ed. Engl.* Vol 35, p. 1002-1004. 1996.
- [16] K. Tamao. "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 118, p. 11974. 1996.
- [17] K. Tamao. "Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound" *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials.* p. 245-251. 2000.