

1,1-Difunctional-2,3,4,5-Tetraphenylsilole의 합성과 광학적 특성

송진우*†

Synthesis and Optical Characterization of 1,1-Difunctional-2,3,4,5-Tetraphenylsilole

Jinwoo Song*†

Abstract

Siloles of considerable current interest, both because of their unusual electronic properties and because of their possible application as electron-transporting materials in devices such as light-emitting diodes (LED's) and chemical sensor. Siloles have been characterized by NMR, FT-IR, and UV-vis absorption spectroscopy. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. Thus siloles exhibit a low reduction potential and a low-lying LUMO energy level, attributed to σ^* - π^* conjugation arising from the interaction between the σ^* orbital of the sigma-bonded silicon atom and the π^* orbital of the butadiene moiety of the ring.

Key words : Silole, LED, Optical characterizations

1. 서 론

Metalloles에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조 함께 그 독특한 전자적구조가 알려져 왔으며 metallole의 가장 중요한 특징은 metallole이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ -결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ^* - π^* 비편재화를 가지고 있다.^[1,2] 이들 화합물의 경우는 silole분자의 LUMO 에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene의 π^* 분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자 전도도를 지닌 분자가 된다.^[3,4]

Silole를 전자 발광층으로 하여 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달층을 함께 하여 제작하면 전자발광 (electroluminescence)의 효과를 관측할 수 있다.^[5,6] 이 같은 광학적, 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials 이

나 LED 그리고 chemical sensors 등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다.^[7,8]

Silole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어낸다.^[9] 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비 편재화된 고리 가지사슬은 전자운반 층으로, Si-Si 사슬은 홀-운반 층으로 역할을 하 수 있기 때문이다.^[11,2] 이러한 특성을 이용하여 우리가 응용하고자 하는 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 적합하고, 또한 이물질들의 독특한 성질은 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 최근 각광받고 있는 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로

액큐리스(ACCURIS. Co., LTD., Seonggok-dong, Ansan, Kyonggi, 425-110, Korea)

*Corresponding author: Jinwoo_S@yahoo.com

(Received : June 7, 2009, Accepted : June 22, 2009)

훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 기대된다.^[5,6]

본 연구는 이러한 특징을 갖고 있는 실리콘을 함유하고 있는 유기금속 화합물을 합성하여 LED로 사용하기 위하여 광학적 특징을 조사하고 또한 nitroaromatic 화합물을 탐지할 수 있는 chemosensor의 개발하기 위한 소재를 개발하는데 연구의 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서의 모든 합성과정과 실험기술은 Schlenk line techniques 즉 vacuum-line을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich, Fisher에서 구입하였으며 실험에 사용한 모든 용매(sodium/benzophenone)과 함께 24 시간 이상 환류교반 시킨 diethyl ether, THF, hexane, methanol)들은 본 실험실 단순증류 장치들을 이용하여 순수한 용매를 얻어냈다. Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광스펙트럼을 측정하였으며, NMR data 는 Bruker 300 MHz spectrometers (300.1 MHz for ¹H-NMR)을 이용하여 얻었다. 흡수스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-240I PC, Shimadzu)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성

Dichlorotetraphenylsilole의 합성을 하기 위해서 아르곤 가스 하에 먼저 diphenylacetylene (18 g, 100 mmole) 넣고 lithium (2.76 g, 400 mmole)을 잘게 가위로 잘라서 넣은 후 건조된 diethyl ether 130 mL를 아르곤 하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 넣는다. 교반 한 후 노란색 침전물이 생기면 30 분정도 더 교반시켜준 후에 액체 질소로 급속냉각 시켜 고체상태일 때 SiCl₄ (23 mL, 200 mmol)를 첨가하여 서서히 침투하듯 반응시키고 상온이 될 때 까지 30 분정도 방치한 다음 ether를 충분히 넣고 교반시킨 후 12 시간정도 방치하면 노란색 침전물과 녹색의 용액이 분리된다. 이 용액을 cannula를 이용하여 아르곤 하에서 다른 플라스크로 이동시켜서 결정이 생길 때 까지 용매를 감압 하에서 농축 시켜준다. 결정이 생기면 온도를 올려 모두 다시 녹인 다음에 -20°C에서 재결정화 한다. 이렇게 재결정화 된 dichlorotetraphenylsilole은 연녹색의 정육면체 구조를 갖는 결정으로 얻을 수 있다. 이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data 가 보고된바와 일치하였다.^[2]

2.3. 1,1-Diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성

알곤 하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 연녹색의 정육면체 구조를 갖는 dichlorotetraphenylsilole (4.5 g, 10 mmol)을 넣은 후 THF 60 mL에 녹여준 후 1 시간 동안 교반시켜준다. 이어서 ethynyl magnesium bromide (20 mL, 20 mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 2 시간동안 교반시킨다. 반응물을 여과하여 염을 제거한 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 휘발성 유기물을 제거하여 연녹색의 고체를 얻는다. 연두색의 고체를 diethylether 용액 하에서 재결정하면 1,1-diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=7.3-6.9 (m, 20H), 2.67(s, 2H) ppm.

2.4. 1,1-Di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성

알곤 하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 연녹색의 dichlorotetraphenylsilole (4.5 g, 10 mmol)을 넣은 후 THF 60 mL에 녹여준 후 1 시간 동안 교반시켜준다. 이어서 prop-1-ynyl magnesium bromide (20 mL, 20 mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 2 시간 동안 교반시킨다. 반응물을 여과하여 염을 제거한 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 휘발성 유기물을 제거하여 연녹색의 고체를 얻는다. 연두색의 고체를 diethylether 용액 하에서 재결정하면 1,1-di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=7.3-6.9 (m, 20H), 1.95(s, 6H) ppm.

2.5. 1,1-Bis(2-phenylethynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성

알곤 하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 연녹색의 dichlorotetraphenylsilole (4.5 g, 10 mmol)을 넣은 후 THF 60 mL에 녹여준 후 1 시간 동안 교반시켜준다. 이어서 phenylethynyl magnesium bromide(20 mL, 20 mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 2 시간 동안 교반시킨다. 반응물을 여과하여 염을 제거한 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 휘발성 유기물을 제거하여 연녹색의 고체를 얻는다. 노란색의 고체를 diethylether 용액 하에서 재결정하면 1,1-diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=7.44-7.42 (m, 10H), 7.26.-7.20 (m, 20H) ppm.

3. 결과 및 고찰

3.1. 발광소재의 연구

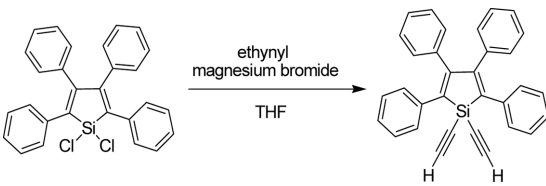
Silole은 최근에 우수한 O-LED 소재로 각광을 받아 활발히 연구가 진행되고 있다.^[1] 이에 우리는 silole의 실리콘 위치에 다양한 그룹을 치환시켜 새로운 silole 화합물을 합성하고 여러 가지 치환기를 도입했을 때 그 전자전이 흡수과장에 대하여 알아보고 발광과장의 변위에 대하여 연구하였다. 먼저 이를 이루기 위해 실리콘에 ethynyl 그룹이 치환되어 있을 때 ethynyl 그룹에 수소, 메틸, 페닐 등의 전자주게 및 받게 그룹이 달린 silole을 합성하였다. 수소가 ethynyl 그룹에 달린 diethynyltetraphenylsilole은 ethynyl magnesium bromide를 dichlorosilole과 반응시켜 합성하였으며 그 화학식을 도식 1에 나타내었다.

그림 1은 diethynyltetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. UV-vis 흡수전이는 $\lambda_{max} = 374$ nm에서 일어났다. 형광스펙트럼은 374 nm

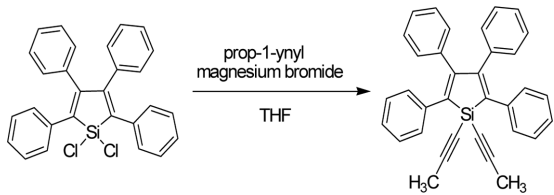
을 여기 파장으로 하였을 경우 $\lambda_{max} = 502$ nm에서 하나의 발광띠를 나타 내었다. 이 결과는 기존의 silole의 발광 파장과 비교하였을 경우 약 18 nm 단파장으로 이동한 결과를 얻었다.^[2] 이는 아마도 ethynyl 그룹이 알킬 그룹에 비해 전자끌게 성향이 강해서 일어난 것이다.

메틸이 ethynyl 그룹에 달린 silole은 propynyl magnesium bromide를 이용하여 합성하였으며 그 화학식을 도식 2에 나타내었다. 그림 2는 di(propynyl) tetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. UV-vis 흡수전이는 $\lambda_{max} = 364$ nm에서 일어났다. 형광스펙트럼은 364 nm을 여기 파장으로 하였을 경우 $\lambda_{max} = 499$ nm에서 하나의 발광띠를 나타 내었다. 이 결과는 diethynyltetraphenylsilole과 비교하였을 경우 약 3 nm 단파장으로 이동한 결과로 거의 비슷한 파장에서 발광이 일어났다.

페닐이 ethynyl 그룹에 달린 silole은 phenylethynyl magnesium bromide를 이용하여 합성하였으며 그 화학



도식 1. Diethynyltetraphenylsilole의 합성
Scheme 1. Synthesis of diethynyltetraphenylsilole.



도식 2. Di(propynyl)tetraphenylsilole의 합성
Scheme 2. Synthesis of di(propynyl)tetraphenylsilole.

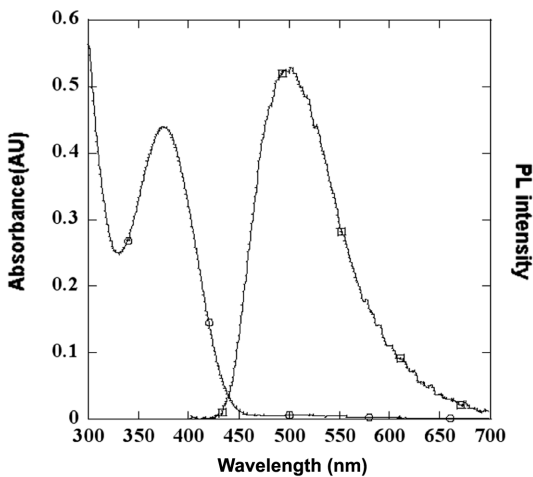


그림 1. Diethynyltetraphenylsilole의 흡수 및 형광 스펙트럼
Fig. 1. Photoluminescence and absorption spectra of diethynyltetraphenylsilole.

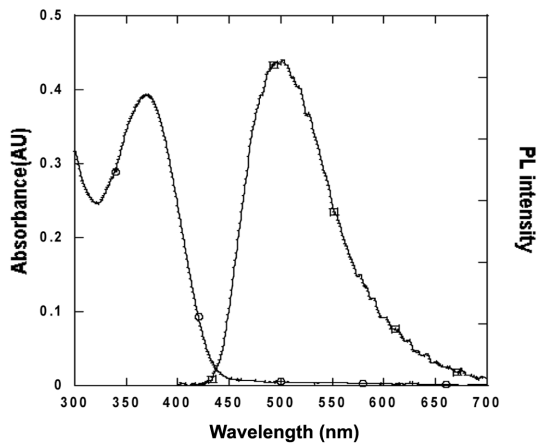
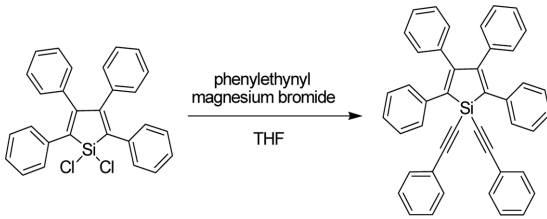


그림 2. Di(propynyl)tetraphenylsilole의 흡수 및 형광 스펙트럼
Fig. 2. Photoluminescence and absorption spectra of di(propynyl)tetraphenylsilole.



도식 3. Bis(phenylethynyl)tetraphenylsilole의 합성
Scheme 3. Synthesis of bis(phenylethynyl)tetraphenylsilole.

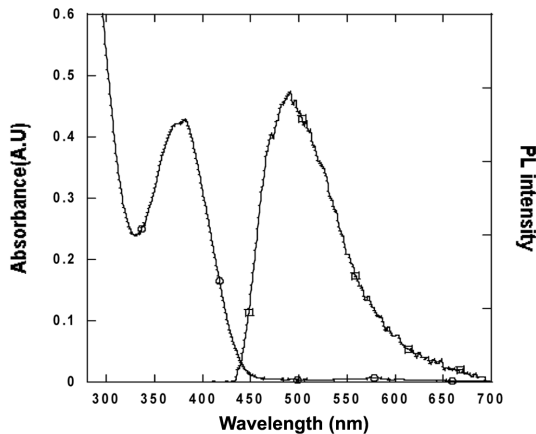


그림 3. Diethynyltetraphenylsilole의 흡수 및 형광 스펙트럼
Fig. 3. Photoluminescence and absorption spectra of diethynyltetraphenylsilole.

식을 도식 3에 나타내었다. 그림 3은 bis(phenylethynyl) tetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. UV-vis 흡수전이는 $\lambda_{\max} = 380$ nm에서 일어났다. 형광스펙트럼은 380 nm을 여기 파장으로 하였을 경우 $\lambda_{\max} = 490$ nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 이 결과는 diethynyltetraphenylsilole과 비교하였을 경우 약 12 nm 단파장으로 이동하였으며 알킬로 치환되었을 때 보다 약 30 nm 단파장으로 이동하였다.

4. 결 론

1,1-Difunctional-2,3,4,5-tetraphenyl-silole은 기존의 silole과 비교하였을 때 실리콘에 전자끌개 그룹이 치환되어있을 경우 그 발광파장이 단파장으로 이동하는 것을 알았다. 또한 ethynyl 그룹이 silole 실리콘에 치환

되어있으며 ethynyl에 수소, 메틸, 페닐이 결합된 경우 ethynyl의 전자끌개 효과는 중요하나 실리콘에서 멀리 치환될수록 그 효과가 미미한것을 알았다. 위의 결과들을 토대로 앞으로 더욱더 연구되어지면 LED물질로서 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것이며 나아가 센서로서의 응용도 가능할 것이다.

참고문헌

- [1] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles", *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 40, p. 2104-2105, 2001.
- [2] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroaromatic explosives based on photoluminescent polymers containing metalloles", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 125, p. 3821- 830, 2003.
- [3] Z. Rappoport and Y. Apeloig, "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", John Wiley & Sons, LTD: New York, Vol. 3, 2001.
- [4] J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.* p. 1740-1741, 2001.
- [5] J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. and Z. Tang, "Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles", *Chem. Mater.* vol. 15, p. 1535-1546, 2003.
- [6] B. L. Cushing and V. L. C. Kolesnichenko, "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles", *J. Chem. Rev.* vol. 104, p. 3893-3946, 2004.
- [7] U. Banin and O. Millo, "Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals", *Annu. Rev. Phys. Chem.* vol. 54, p. 465-492, 2003.
- [8] D. Horn and J. Rieger, "Organic nanoparticles in aqueous phase", *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 40, p. 4330-4361, 2001.
- [9] W. Lian, S. A. Litherland, H. Badrane, W. Tan, D. Wu, H. V. Baker, P. A. Gulig, and D. V.S. Jin, "Ultrasensitive detection of biomolecules with fluorescent dye-doped nanoparticles", *Anal. Biochem.* vol. 334, p. 135-144. 2004.