

아미노기로 기능화 된 실올의 합성 및 광학적 특성에 관한 연구

조성동[†]

Study of Synthesis and Optical Characterization of Amino-functionalized Tetraphenylsilole

Sungdong Cho[†]

Abstract

Organometallic containing silole unit has been interested, since silole has a unique optical and electronic properties. The main goal of this work is to develop new selective sensors for organosilicon of 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole and 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole based on new silole have been characterized by UV-vis absorption spectroscopy. their optical characteristics have been also investigate using photoluminescence spectroscopy.

Key words : Aminopropylsilole, Optical characterizations, Synthesis

1. 서 론

Metallole (2,3,4,5-tetraphenyl-1- metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기(optoelectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자 발광성 물질로 유용하다.^[1-4] 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 $\alpha^*-\pi^*$ 비편재화를 가지고 있다.^[5] 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene 부분의 π^* 분자궤도 함수 사이에 상화작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분

자가 된다.^[6,7] 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 chemical sensors 등의 electronic devices에 많이 적용 될 수 있다.^[8-10] 많은 유기화합물이 바이오센서로 응용되기 위해서는 먼저 신호를 낼 수있는 형광체가 많이 이용되고 있으며 이 형광체가 생물 물질을 감지할 때 형광세기 변화가 있어야 한다. 따라서 형광체는 기질을 감지하기 위하여 수용체를 반드시 가지고 있어야하며 수용체를 형광체에 붙이기 위해서는 형광체가 어떤 그룹으로 기능화 되어있어야 한다. 본 연구실에서는 silole 분자를 바이오센서에 응용하기 위하여 수용체를 결합시키기 위한 전구체인 아민 그룹으로 유도체화된 silole을 합성하였으며 합성된 silole 유도체들의 화학적 특성 및 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24 시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethyl ether, hexane, methanol등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 사의 HPLC

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun university, Gwangju, 375, Korea)

[†]Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr

(Received : September 9, 2009, Accepted : September 21, 2009)

grade를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer (¹H-NMR, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 완전히 제거 시킨 후 사용하였다.

Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광 스펙트럼을 측정하기 위해서 silole 화합물의 농도는 10 mg/L을 사용하여 측정하였다.

2.2 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole (methylhydrosilole)합성

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 dried diethylether (120 mL)에 녹이고 Li (1.38 g, 200 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 1시간 30분 교반을 하며 무색의 용액이 갈색으로 변하게 된다. 노란색 salt가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197°C 온도에서 30 분정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 알곤 가스를 불면서 교체화 시킨다. 용액을 교체화 한 후 dichloromethylsilane (15.6 mL, 150 mmol)를 실린지로 취하여 한번에 첨가하고 상온으로 온도를 올려 주면서 교반 한다. 반응용기가 상온으로 올라오면 적자색 용액이 연한 노란색의 용액으로 변하게 된다. 이후 상온으로 온도가 될 때 까지 알곤 상태 하에서 4 시간 동안 교반 하면서 반응 시켜준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethylether (100 mL)를 다시 첨가하고 여과 시켜준다. 여과된 생성물을 메탄올 과 hexan으로 2~3회 세척하여 주어 결과물을 얻을 수 있다. (yield = 60%); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.46-7.49 (m, 4H), 7.16-7.20 (m, 6H), 0.49 (s, 3H)

2.3 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole(aminopropylsilole) 합성

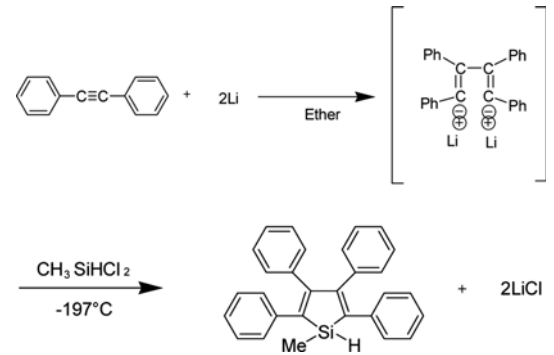
1-methyl-2,3,4,5,-tetraphenyl-1H-silole (5 g, 12.5 mmol), allylamine (1.9 mL, 25 mmol)과 H₂PtCl₆ · xH₂O (0.01 mL)를 dried toluene 10 mL를 첨가하고 알곤 상태에서 20 시간 환류 교반하여 준다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 낮추고, 여과 하여 맑은 노란색 용액을 얻는다. 이 용액을 감압 하에서 증발시켜서 제거한 후 3 mL의 diethylether를 이용하여 완전히 녹이고 hexane를 이용하여 추출 하고 여과하여 주면 노란색 생성물을 얻을 수 있다. (yield = 1.1 g, 90%); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.46-7.49 (m, 4H), 7.16-7.20

(m, 6H), 2.64 (t, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.01 (m, 2H), 0.49 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃ (δ = 77.00)) δ = 154.638, 140.784, 139.691, 138.523, 129.802, 128.685, 127.838, 127.254, 126.079, 125.419, 44.847, 27.367, 10.593, 4.587

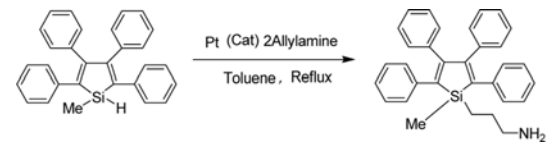
3. 결과 및 고찰

Aminopropylsilole를 합성하기 위하여 다음과 같이 출발물질인 methylhydrosilole을 먼저 합성하여야 하며 이 화학반응식을 도식 1에 나타내었다.

합성된 methylhydrosilole은 공기 중에 안정하며 물과도 반응을 하지 않는 안정한 유기규소 화합물이다. Si-H로 기능화된 methylhydrosilole은 아민 그룹으로 치환된 aminopropylmethylsilole을 합성하기 위하여 백금촉매를 이용하여 수소규소화 (hydrosilylation) 반응을 통하여 합성하였다. 이용된 백금촉매로는 H₂PtCl₆ · xH₂O을 이용하였으며 수소규소화 반응 수득율은 90%로 매우 높았다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 생성물을 분석하였다. Methylhydrosilole을 이용하여 아민으로 기능화된 aminopropylsilole의 합성반응식은 도식 2에 나타내었다.



도식 1. 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성
Scheme 1. Synthesis of 1-methyl-2,3,4,5-tetra phenyl-1H-silole



도식 2. 1-Methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-tetra phenylsilole의 합성
Scheme 2. Synthesis of 1-Methyl-1-(3-amino) propyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole

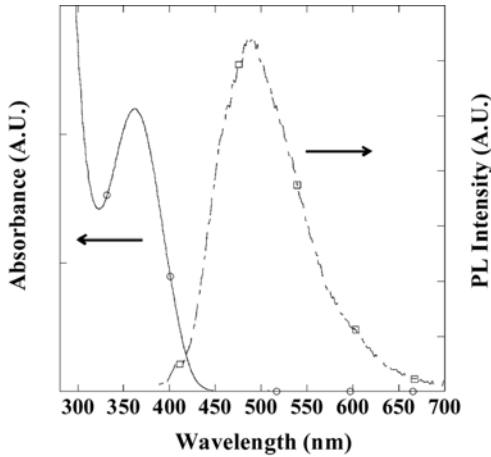


그림 1. 1-Methyl-1-hydrosilole의 형광과 흡수 스펙트럼
Fig. 1. Photoluminescence and Absorbance spectrum of 1-Methyl-1-hydrosilole

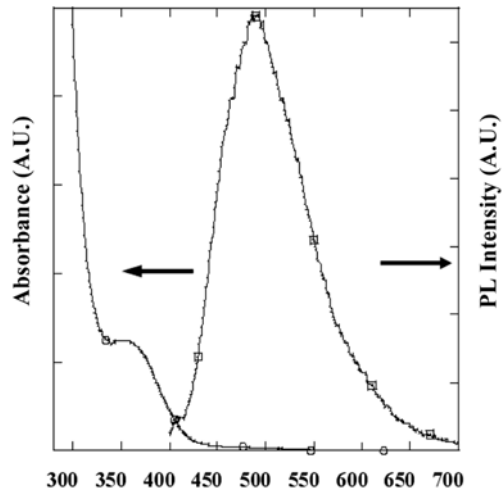


그림 3. 1-Methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole의 형광과 흡수 스펙트럼
Fig. 3. Photoluminescence and Absorbance spectrum of 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole

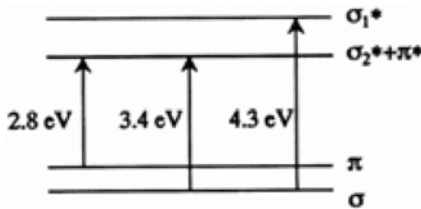


그림 2. silole 분자의 σ 와 π 궤도함수의 에너지 다이어그램
Fig. 2. Energy Diagram of s and π orbitals in silole

합성된 methylhydrosilole과 aminopropylsilole의 광학적 특성을 알아보기 위해 Uv-vis 전자전이 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정 하였다. 그림 1은 methylhydrosilole의 흡수 (점선) 및 형광 (실선) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Methylhydrosilole은 $\lambda_{max} = 360$ nm에서 최대 흡수 파장을 갖으며 이는 butadiene의 π 궤도함수에서 실리콘의 $\sigma^*-\pi^*$ 궤도함수로 여기 시 필요한 에너지이다. Methylhydrosilole의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 360 nm로 입사하였을 경우 $\lambda_{em} = 520$ nm에서 하나의 형광 띠를 갖는 결과를 얻었다. Aminopropylmethylsilole 역시 $\lambda_{max} = 360$ nm에서 최대 흡수 파장을 갖으며 이는 butadiene의 π 궤도함수에서 실리콘의 $\sigma^*-\pi^*$ 궤도함수로 여기 시 필요한 에너지이다. Methylhydrosilole의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 360 nm로 입사하였을 경우 $\lambda_{em} = 500$ nm에서 하나의 형광 띠를 갖는 결과를 얻었다.

이 두 화합물을 비교하였을 때 실리콘에 hydride나

amine 그룹이 치환되었을 때 전자전이 스펙트럼에서 흡수 파장에는 별 영향이 없었으나 형광 스펙트럼에서는 전자 주게그룹인 아민으로 치환 되었을 경우 발광 파장이 약 20 nm정도 청색이동 (blue shift) 되는 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 아민그룹을 관능기로 갖는 aminopropylsilole을 백금촉매를 이용하여 수소규소화 반응을 통하여 성공적으로 합성을 하였으며 그 광학적 특징을 조사하였다. Silole 분자의 분광학적 특징은 관능기가 전자 주게그룹으로 치환 되었을 경우 발광파장이 청색 이동한 결과를 얻었다. 현재 aminopropylsilole을 바이오센서로 응용하기 위하여 아마이드 결합을 통하여 바이오틴과 결합시키는 반응을 수행 중에 있으며 또한 Cr 과 As과 같은 중금속을 탐지하는 화학센서로의 응용에 관한 연구를 수행중에 있다.

참고문헌

[1] H. Sohn, R. M Calhoun, M. J. Sailor, Trogler, and W. C. Ange, "Detection of TNT and picric acid on surfaces and in seawater by using photoluminescent polysiloles", 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 photoiunescient polymers containing metalloes”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 125, p. 3821-3823, 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, and Z. Tang, “Synthesis, Light Emission, Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1,1-Substituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles”, *Chem. Mat.* Vol. 15, p. 1535-1545, 2003.
- [6] B. L. Cushing and V. L. C. J. Kolesnichenko, “Recent advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles”, *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 the Aqueous Phase - Theory, Experiment, and Use”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 40, p. 4330-4361, 2001.
- [9] N. G. Lemcoff, T. A. Spurlin, A. A. Gewirth, S. C. Zimmerman, J. B. Beil, S. L. Elmer and H. G. J. Vanderveer, “Imino Acids and Collagen Triple Helix Stability: Characterization of Collagen-like Polypeptides Containing Hyp-Hyp-Gly Sequence Repeats”, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, p. 11420-11421, 2004.
- [10] 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.