

# Fluorene 발색단의 PL특성

## Photoluminescence of donor-acceptor fluorene chromophore

서병준\*, 이태훈\*\*, 손세모\*\*, 정수태\*, 김강언\*

(Byung-Jun Seo\*, Tae-Hoon Lee\*\*, Se-Mo Son\*\*, Su-Tae Chung\*, Kang-Eun Kim\*)

### Abstract

1-(9,9-Di-octyl-fluorenyl)-2-substituted-2-cyanvinylene was synthesized and emission feature in solution are presented. Photoluminescence characteristics of 1-(9,9-Di-octyl-fluorenyl)-2-substituted-2-cyanvinylene are measured by solvents such as carbon tetrachloride, normal hexane, chloroform, ethylacetate, acetonitrile, methanol. It is shown that depending in the strength of the donor-acceptor internal charge transfer, and emission spectra are more or less red-shifted.

**Key Words :** Fluorene, Photoluminescence(PL)

### 1. 서론

최근 fluorene는 고분자 또는 저분자로서 Color display, OLED, 반도체 제이저, 태양전지 등 여러 용도로 연구되고 있다. 고분자 fluorene은 EL 청색 발광용으로 연구되고 있으며 빠른 캐리어 이동도를 가지고 있다. 때문에 carbazole chromophore와 같이 copolymer로 합성하여 여러 용도로 연구되고 있다.<sup>[1,2]</sup>

본 연구에서는 fluorene에 acceptor를 도입하여 분자내에 전하이동을 관찰하고자, 여러 용매를 이용하여 Photoluminescence로 측정하여 분광특성에 대하여 검토하였다.

### 2. 실험

본 논문에 사용한 합성시약과 용매는 Aldrich사로부터 구매하였으며 정제 없이 사용하였다.

Fluorene유도체의 합성은 문헌에 따라 합성하였으며 Scheme 1에 나타내었다.

Photoluminescence 측정은 F-4500(Hitachi사)로

\* : 부경대학교 전자공학과

(부산시 남구 대연3동,

E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)

\*\* : 부경대학교 인쇄정보공학과

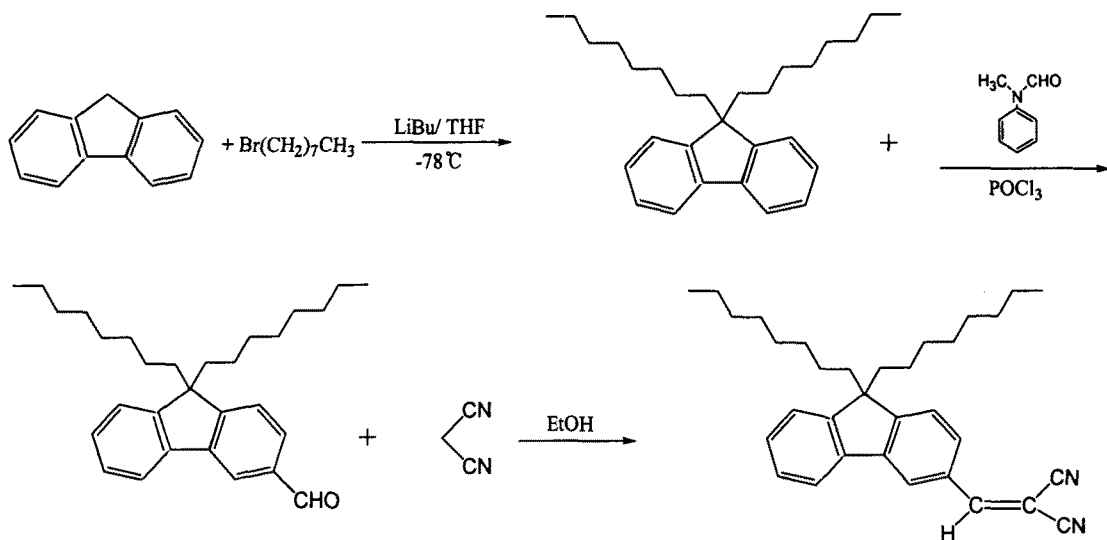
측정하였다. 분광특성 측정은 carbon tetrachloride, normal hexane, chloroform, ethylacetate, acetonitrile, methanol등 다양한 용매를 사용하였고, 용매는 특급을 사용하였다.

**9,9-Di-octyl-fluorene** : 문헌에 따라 합성하였으며 정제 없이 다음 반응에 사용하였다.<sup>[3]</sup>

**9,9-Di-octyl-3-carboaldehyde-fluorene** : 300ml 3구 둥근 플라스크에 N-methyl-formanilide (50mmol)를 넣고 내부 온도 0℃이하로 유지하면서 서서히 POCl<sub>3</sub> (50mmol)를 투입하였다. 내부가 적색으로 변하여 30분간 더 교반하였다. 9,9-Di-octyl-fluorene(55mmol)을 1,1,2-trichloroethane(30ml)에 녹인후 플라스크내로 서서히 투입한 후 90℃에서 24시간 환류시켰다.

반응 종료 후 반응물을 냉각수 1L에 투입하여 반응을 정지시키고 에테르로 추출하였다.(수율:70%)<sup>[4]</sup>

2-(9,9-Di-octyl-fluorenylidene)-malononitrile 9,9-Di-octyl-3-carboaldehydefluorene(4.3mmol)과 malonitrile(4.6mmol) 그리고 ammonium acetate (5.4mmol)을 EtOH(50ml)에 녹여서 4시간 환류시켰다. 정제는 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.(수율:45%)<sup>[5]</sup>



Scheme 1

### 3. 결과 및 고찰

Fluorene유도체에 다양한 acceptor를 도입하여 좋은 특성을 가지는 acceptor를 알아내려고 한다. UV/Vis spectrometer 그리고 PL 장비를 사용해 흡수특성과 방사특성을 측정하여 용매에 따른 Stokes shift와 용매의 유전율과 굴절율에 따라서 polarity parameter를 계산하고, 그 결과로 dipole moment를 알 수 있다.

Table 1에서는 9,9-Di-octyl-Fluorene-CH=C(CN)<sub>2</sub>에 대하여 각종 용매에서 측정한 PL의 최대 피크 값을 나타내었다. 여기서 흡수 최대 피크는 365nm로 고정하였다.

용매에 따라서 흡수특성과 방사특성 그리고 유전율과 굴절율이 다르기 때문에 dipole moment도 달라지므로 극성에 따라 다양한 용매를 사용하였다.

Stokes shift는 CHCl<sub>3</sub>용매에서 최대값을 나타냈고, n-Hexane에서 최소 값을 나타냈다.

CCl<sub>4</sub>가 극성이 가장 낮고 MeOH로 갈수록 극성이 높아진다.

Table 1. Emission of the fluorene chromophores in the various solvent.

(\*\*\* Excited at 365nm)

Solvents	$\lambda$ max emission(nm)	Stokes shift
CCl <sub>4</sub>	521	156
n-Hexane	503	138
CHCl <sub>3</sub>	555	190
EtoAc	525	160
CH <sub>3</sub> CN	531	166
MeOH	529	164

여기 상태와 바닥 상태간의 dipole moment는 다음 식(1)로부터 알 수 있다.

$$\frac{\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e}{hc} = \frac{2}{hc} (\mu_e - \mu_g)^2 a^{-3} \left[ \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]$$

...(1)<sup>[6]</sup>

$\bar{\nu}_a$  : absorption peak(maxium)

$\bar{\nu}_e$  : emission peak(maxium)

$\mu_e$  : excited state dipole moment

$\mu_g$  : ground state dipole moment

$\epsilon$  : dielectric constant

$n$  : refractive index

$a$  : radius of the Onsager cavity

식(1)에서 ( $\mu_e - \mu_g$ )은 여기 상태와 바닥 상태간의 dipole moment를 나타낸다.

Table 1에서 구한 흡수 최대 피크와 방사 최대

피크로부터 stokes shift( $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$ )를 알 수 있고,  $[\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}]$  의 값은 용매 고유의 유전율과 굴절율로 알 수 있으므로 dipole moment ( $\mu_e - \mu_g$ ) 를 구할 수 있다.

Table 2는 용매의 유전율, 굴절율 그리고 용매의 polarity parameter( $\Delta f = (\epsilon-1)/(2\epsilon+1) - (n^2-1)/(2n^2+1)$ )를 나타내었다.

Table 2.  $\epsilon$ ,  $n$ , and polarity parameter( $\Delta f$ ) of the solvent<sup>[7]</sup>

	$\epsilon$	$n$	$\Delta f$
CCl <sub>4</sub>	2.205	1.46	0.0075
n-Hexane	1.99	1.37	0.0126
CHCl <sub>3</sub>	4.9	1.45	0.1503
EtoAc	6.02	1.37	0.1998
CH <sub>3</sub> CN	37.5	1.35	0.3047
MeOH	31.2	1.33	0.3077

$\Delta f$  는 용매의 polarity parameter를 나타낸 것이다. carbon tetrachloride에서 methanol로 갈수록 극성이 강하다. 따라서  $\Delta f$  는 극성이 강할수록 크게 나타남을 알 수 있다.

그림 1에서는 용매에 따른 red-shift와 용매의 polarity parameter를 이용하여 dipole moment의

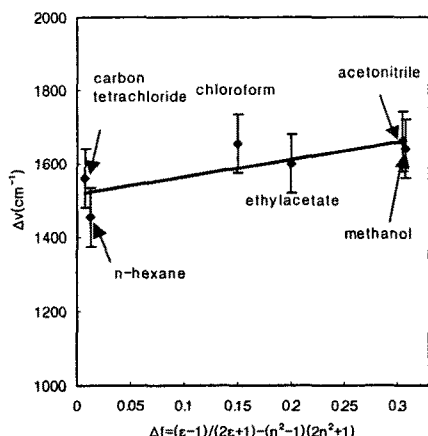


Fig. 1.  $\Delta \bar{\nu}$  as a function of the solvent polarity parameter  $\Delta f$  for the 9,9 - Di - octyl - Fluorene - CH = C(CN)<sub>2</sub> compound in various solvents.

경향을 보여주고 있다.

Y축의  $\Delta \bar{\nu}$  는 용매에 따른 stokes-shift를 나타낸 것이다. 9,9'-Di-octyl-fluorene-CH=C(CN)<sub>2</sub>에서의 Stokes-shift를 살펴보면 용매에 극성의 세기에 따라 약간의 차이는 있으나, 크게 차이 나지는 않는다.

X축은  $\Delta f$  는 용매의 polarity parameter를 나타낸 것이다.  $\Delta f$  는 carbon tetrachloride에서 최소값을 나타내고, methanol에서 최대값을 나타낸다. Dipole moment는 Stokes-shift가 크고  $\Delta f$  의 값이 작을수록 크게 나타난다. 그림 1에서 살펴보면 그래프의 기울기는 dipole moment의 추세를 나타낸다. 대체적으로 Stokes-shift가 많은 차이를 보이지 않고 있고, carbon tetrachloride에서  $\Delta f$  의 값이 상대적으로 상당히 작게 나타남으로 dipole moment가 가장 크다.

### 참고 문헌

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Mark, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M.L.ögdlund, W.R. Salaneck, Nature 397 121.(1999).
- [2] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, Angew. Chem. Int. Ed. 37 402. (1998).
- [3] J. Ding, M. Day, G. Robertson and J. Roovers, Macro. vol. 35, p. 3474, (2002)
- [4] Organic Synthesis Col., Vol. 4, p.915
- [5] 노지영, 부산대학교 대학원 석사논문(2000년)
- [6] M.C. Castex, C. Olivero, G. Pichler, D. Adés and A. Siove, Synthetic Metals, 122, p.59, (2001).
- [7] 溶劑ポケットブック, 有機合成化學協會, オーム 第1版第16刷發行, (1990)