

Dihydrotetraphenylsilole 및 나노응집체의 광학적 특성

이성기 · 양진석 · 최태은 · 한정민 · 손홍래[†]

Optical Characterization of Dihydrotetraphenylsilole and Nanoaggregates

Sung Gi Lee, Jinseok Yang, Tae-Eun Choi, Joungmin Han and Honglae Sohn[†]

Abstract

The purpose of this project is the synthesis of dihydrosilole and its optical characterization for their applications. Dihydrosilole was synthesized from the reduction reaction of either dichlorosilole or chlorohydrosilole with lithium aluminium hydride. The reaction yield for the dihydrosilole through the latter method was higher. The optical characteristics and AIEE effect of dihydrosilole nanoaggregates was investigated for the purpose of increasing the photoluminescence efficiency. Photoluminescence efficiency of dihydrosilole nanoaggregates increased about 100 times compared to that of molecular state.

Key words : Dihydrosilole, Nanoaggregate, Photoluminescence

1. 서 론

Polysilole은 불포화 5각 고리에 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성 때문에 유기전자 재료로서 흥미의 대상이 되어왔다^[1-3]. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transporting materials)^[4], 발광재료(light-emitting materials)^[5-9], 또는 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다^[10-12]. 최근 유기 발광재료들의 발광효율을 증가시키기 위한 연구는 매우 흥미의 대상이 되고 있는데 그 이유는 O-LED (organic-light emitting diode)나 센서로서 응용할 경우 매우 중요하기 때문이다. 그러나 높은 발광성을 갖는 유기물이나 고분자는 고체 상태에서 덜 발광성을 갖는 종인 excimer의 형성으로 인한 분자의 응집으로 발광성의 감소를 발생한다. 고체상태에서의 발광성의 감소는 발광 유기재료를 기기에 응용할 때 주된 문제점을 일으킨다. 이러한 문제점을 풀기위해 많은 연구가 화학적, 물리적 그리고 공학적으로 접근하여 시도 되고 있다. 최근에 발광성

유기분자가 응집된 고체 상태에서 발광효율이 더욱 증가하는 응집에 의해 유도되는 광발광 (aggregation-induced emission, AIE라 부름)의 특성을 갖는 유기분자가 흥미의 대상이 되고 있으나 여기에 관계된 보고는 소수에 불과하다^[13].

발광효율을 증가시킬 수 있는 다른 한 방법은 한 화합물에서 다른 화합물의 에너지 전달에 의해 발광효율을 증가시킬 수 있다. 이때 전자 화합물로는 띠틈이 에너지 (band gap energy) 값이 후자의 경우보다 큰 것을 이용하여 용이하게 에너지가 전달될 수 있도록 한다. 상기에 예를 들은 두 가지 특성을 동시에 이용하면 새로운 발광재료로서 매우 흥미가 있을 것으로 기대된다. 이에 우리는 AIEE 특성을 보이는 새로운 유기 규소 화합물인 dihydrosilole을 합성하기 위한 여러가지 방법을 개발하였으며 이를 나노응집체로 제조하여 나노응집체의 광학적 특성을 보고하려고 한다.

2. 실험

2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, diphenylacetylene, lithium, trichlorosilane,

조선대학교 화학과(Department of chemistry, Chosun university, Gwangju 501-759, Korea)

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

(Received : February 24, 2009, Accepted : March 12, 2009)

methyldichlorosilane, sodium 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학측정시 사용되는 용매인 THF, toluene과 H₂O는 Fisher 화학회사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. NMR 데이터는 Bruker AC-300MHz 스펙트로미터(¹H NMR의 300.1 MHz)로 측정하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 100 mg/1 L=100 ppm으로 맞추어 사용하였고 각각의 단분자의 나노응집체들의 농도는 10 mg/L=10 ppm이다. 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 합성은 보고된 바에 의하여 동일한 과정으로 합성되었으며 분광분석법을 통하여 생성물을 확인하고 사용하였다.^[9]

2.2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole의 합성

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 dried diethyl ether (120 mL)에 녹이고 Li (1.38 g, 200 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가하였다. 반응을 1시간 30분 교반하게 되면 무색의 용액이 암갈색으로 변하게 된다. 그리고 반응을 30분정도 하게 되면 노란색 염이 침전하며 이 후 용액을 액체 질소를 이용하여 -197°C 를 이용하여 30분정도 얼린다. 그 후 trichlorosilane (15.0 mL, 150 mmol)을 시린지에 취하여 한 번에 첨가하고 아르곤 가스 하에서 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액은 점차 노란색으로 변하며 상온에서 4시간 정도 더 교반을 해주면 노란색 고체를 얻을 수 있다. 반응 후 남은 Li조각을 여과하여 제거한 후 휘발성 용액을 감압 하에서 제거하여 노란색 고체를 얻는다. 그 후 반응 생성물을 헥산으로 씻어주어 염화리튬을 제거하여 얻은 노란색 고체는 chlorohydrotetraphenylsilole이며 감압상태에서 건조시켜 얻는다. 합성된 chlorohydrotetraphenylsilole의 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.78-7.37 (m, 20H), 5.7 (s, 1H).

2.3. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole의 합성

1,1-Dihydrotetraphenylsilole을 합성하기위해 두 가지 방법을 이용하였다. 먼저, 앞에서 합성한 dichlorosilole에 LiAlH₄를 첨가하는 방법과 앞에서 합성한 hydrochlorosilole에 LiAlH₄를 첨가 하는 두 가지 방법을 통하

여 합성하였다. 자세한 실험 방법과 반응식은 아래에 서술하였다.

2.3.1. Dichlorotetraphenylsilole를 이용한 dihydrotetraphenylsilole의 합성

1,1-Dichlorotetraphenylsilole (4.00 g, 8.8 mmol)을 아르곤가스 하에서 tetrahydrofuran (80 mL)에서 교반하며 완전히 녹인다. 반응용기를 dry ice bath를 이용하여 -78°C 로 만들고 주사기를 이용하여 LiAlH₄ (4.4 mL, 4.4 mmol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응용액의 색깔은 녹색에서 옅은 노란색으로 변하였다. Dry ice bath를 제거한 후 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반한다. 반응종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethyl ether (100 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 methanol (50 mL)로 5회 정도 추가 세척한다. 얻어진 노란색 생성물을 감압 하에서 건조시킨 후 나노응집체를 제조하는데 사용하였다. 합성된 dihydrotetraphenylsilole의 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.78-7.37 (m, 20H), 4.5 (s, 2H).

2.3.2. 1-Hydro-1-chlorotetraphenylsilole를 이용한 1,1-dihydrotetraphenylsilole의 합성

Dihydrotetraphenylsilole의 합성 방법은 2.3.1.에서 기술한 방법과 동일하며 LiAlH₄ (1.10 mL, 1.10 mmol)를 첨가한다. 생성물 추출 방법도 동일하며 생성물을 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 동일한 생성물임을 확인하였다.

2.4. 1,1-Dihydrotetraphenylsilole 나노 응집체의 합성

나노응집체를 만들 dihydrotetraphenylsilole (10 mg)을 HPLC grade tetrahydrofuran (100 mL)에 녹인 후 물분율 90% 시료는 dihydrotetraphenylsilole이 녹아있는 tetrahydrofuran용액 10 mL를 취해서 HPLC grade 물 90 mL에 교반을 하면서 한 번에 첨가하여 제조한다. 이와 같은 방법으로 물분율 80, 70, 60, 50% 시료는 silole의 농도를 같게하기 위하여 dihydrotetraphenylsilole이 녹아있는 tetrahydrofuran용액 10 mL를 각각 취해서 순수한 tetrahydrofuran용액 10, 20, 30, 40 mL에 첨가한 후 HPLC grade 물 80, 70, 60, 50 mL에 교반을 하면서 한 번에 각각 첨가하여 제조한다.

3. 결과 및 고찰

폴리실올은 발광효율이 매우 우수한 고분자로서 많

은 흥미를 가지고 있는데 그 이유는 이들의 독특한 광학적 그리고 전자적 특성은 광전자기에 매우 유용하게 이용될 수 있기 때문이다. 이 고분자는 수용액 상에서 콜로이드 상태의 응집체로 만들 수 있는데 나노 크기의 응집체로 만들었을 경우 광 발광성이 1700% 이상 증가한 결과를 얻었다. 이 나노응집체의 크기는 약 수 나노미터에서 수십 나노미터의 크기로 균일한 분포도를 보여주고 있다. 입자의 크기는 반응의 농도 및 물과 유기용매의 비율 그리고 반응 온도에 따라 다르게 나타난다. 이에 실을 단분자인 dihydrosilole을 여러 가지 방법으로 제조하고 이들을 나노응집체로 만들었을 경우 그 광학적 특징을 보고하려고 한다. 먼저 dihydrosilole을 합성하기 위하여 dichlorosilole를 LiAlH₄로 환원시켜 합성하였으며 화학반응식을 Scheme 1에 나타내었다.

그러나 이 방법을 이용하면 dichlorosilole의 수득률이 낮기 때문에 다른 방법이 필요하다. Dihydrosilole을 합성하기 위한 다른 방법으로는 수득률이 높은 chlorohydrosilole을 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 diphenylacetylene을 이용하여 합성한다. 이때 chlorohydrosilole의 수득률은 80%이상으로 보고된 dichlorosilole의 수득률보다 월등히 높다.

이와 같이 합성된 chlorohydrosilole은 다시 LiAlH₄을 이용한 환원 반응을 시키면 거의 정량적 수득률의 dihydrosilole을 얻을 수 있다. chlorohydrosilole의 환원 화학식을 Scheme 3에 나타내었다.

상기방법으로 합성된 dihydrosilole을 나노 응집체로 만들어 그 광학적 특성을 측정하였다. 나노응집체의 응

집유도 발광성 증가 (Aggregation-Induced Emission Enhancement, AIEE) 특성에 관한 연구는 최초로 Ben Z. Tang 그룹에 의해 발견되었으며^[13] 현재 다른 응용 분야에 접목하는 연구가 진행되고 있으나 실을(silole) 단분자에 국한되어 더 이상 AIEE 특성을 나타내는 화합물이 발견되지 않고 있다. Fig. 1은 dihydrosilole이 tetrahydrofuran 용매에 단분자 상태로 녹아있는 경우와 같은 농도에서 나노응집체를 형성하였을 경우 발광성을 비교한 것이다. 발광 스펙트럼을 얻기위해 여기파장은 360 nm를 이용하였으며 이 때 최대세기의 발광파장은 492 nm이었다. 발광 스펙트럼에 보여주는 바와 같이 나노응집체 형성의 경우 발광효율이 월등히 증가하여 약 100배 이상의 발광효율의 증가를 가져와 이를 Fig. 2에 나타내었다.

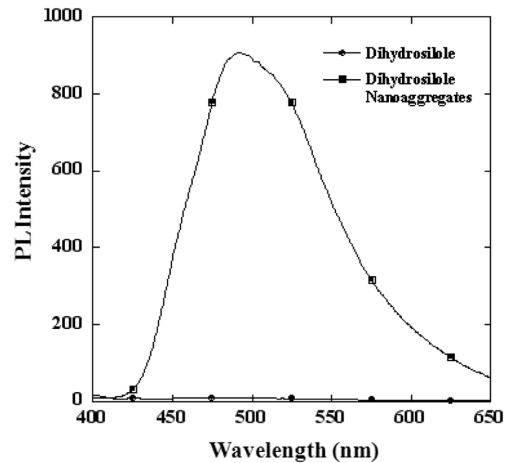


Fig. 1. Dihydrosilole의 분자상태 및 나노응집체의 발광 스펙트럼.

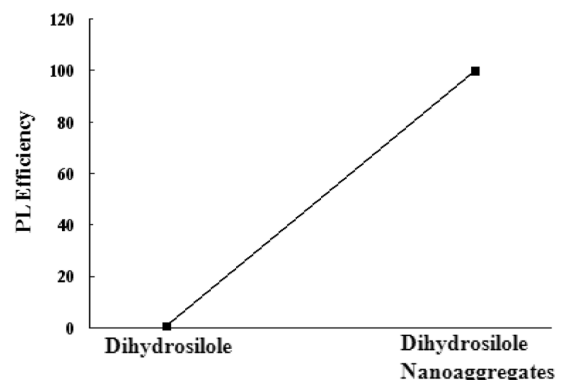
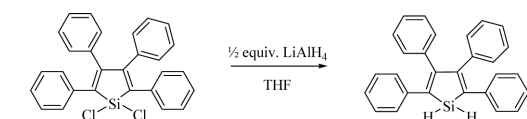
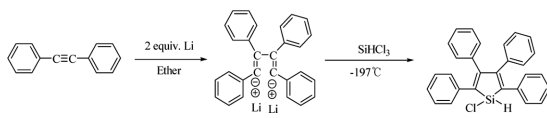


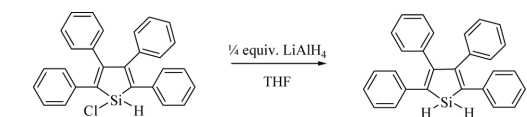
Fig. 2. Dihydrosilole의 분자상태 및 나노응집체의 발광효율 비교.



Scheme 1. Dichlortertphenylsilole의 환원.



Scheme 2. Chlorohydrotetraphenylsilole의 합성..



Scheme 3. Dihydrotetraphenylsilole의 합성.

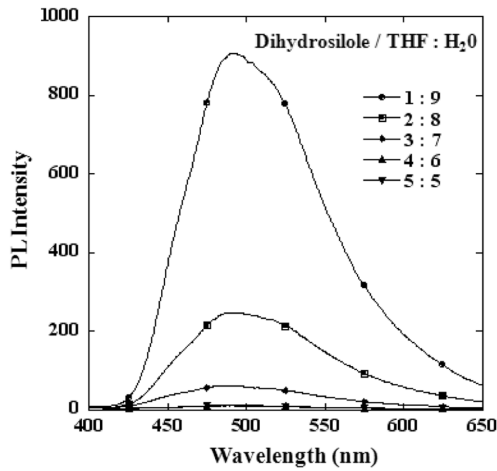


Fig. 3. 물 분율에 따른 dihydrosilole 나노응집체의 발광 스펙트럼.

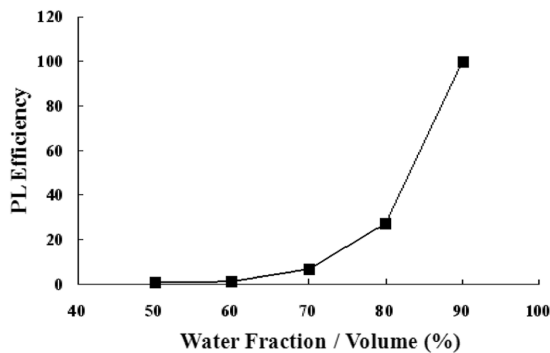


Fig. 4. Dihydrosilole 나노응집체의 물 분율에 따른 발광 효율의 변화.

Fig. 3은 dihydrosilole의 나노응집체 형성과정을 알아보기 위하여 동등한 농도에서 물의 분율을 달리하여 발광 스펙트럼을 측정하여 나타낸 것이다. 물 분율이 50% 일 때는 분자상태의 발광효율과 거의 비슷한 발광효율을 보여주고 있으나 물 분율이 60% 이상 일 경우 서서히 물 분율이 증가함에 따라 발광효율이 증가하지만 물 분율이 80%에서 90%로 증가할 경우 그 발광 효율이 급격히 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 dihydrosilole 나노응집체의 발광효율은 물 분율이 증가함에 따라 증가한다는 것을 그래프로 응집체 유도에 의한 발광효율의 증가가 70%에서 시작한다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 나노응집체의 critical micelle 농도는 물 분율 70%라는 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 실험에서는 발광성 유기규소 화합물인 dihydrotetraphenylsilole의 새로운 합성법과 dihydrotetraphenylsilole의 분자상태 및 나노응집체 상태에서의 발광효율의 증가를 측정하였으며 증가효율은 약 100배 이상이라는 결과를 얻었다. 최대 발광효율증가는 물 분율이 90%일 때이며 micelle 형성 최소농도는 물 분율이 70%일 때라는 결과를 얻었다. 발광효율의 증가원리는 AIEE 특성에서 기인하며 이는 기존에 개발된 고분자 유기 화합물인 PTPS(Polytetraphenylsilole)의 AIEE 특성과 비교해 볼 때 매우 우수함을 알 수 있었고 따라서 앞으로 dihydrotetraphenyl nanoaggregate를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid) 등의 폭발물을 탐지 하는데 유용할 것으로 확신하며 유도체화 시키게 되면 chemosensor 또는 biosensor 로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 NURI사업(첨단 치의공 인력양성사업)의 지원에 의하여 이루어 진것임.

참고문헌

- [1] K. Tamao, "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, p. 11974, 1996
- [2] J. Dubac, C. Guerin, and P. Meunier, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 34, 1998.
- [3] K. Tamao, *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials*, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 245-251, 2000.
- [4] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.118, pp. 11974-11975, 1996.
- [5] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and 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, pp. 1683-1692, 2000.
- [6] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-Incorporated Polysilanes1a", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 4552-4553. 1998
- [7] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y.

- Apeloig, "The Dianion of Tetraphenylgermole is Aromatic", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, pp. 1002-1003, 1996.
- [8] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, "Electroluminescent properties of a Novel $\sigma^*-\pi^*$ conjugated polymer. poly[1,1-(2,3,4,5-tetraphenylsilole)]", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 6915-6918, 1999.
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, "An electroluminescent polysilole and some dichlorooligo-siloles", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 2935-2936, 1999.
- [10] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroaromatic explosives based on photoioluminescent polymers containing metalloids", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 3821-3823, 2003.
- [11] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, "Fabrication of silicon nano-wire MOSFET photo-detector for high-sensitivity image sensor", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 15, pp. 1-6, 2006
- [12] M. Kim, T. Nam and Y. Lee, "Development of the High Temperature Silicon Pressure Sensor", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 13, pp. 175-181, 2004
- [13] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, D. Zhu, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.*, pp. 1740-1741, 2001.