

1,1-Bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 합성 및 광학적 특성

이성기 · 김범석[†]

Synthesis and Optical Characterization of 1,1-bis(trisilyl)tetraphenylsilole

Sung Gi Lee and Bumseok Kim[†]

Abstract

Silyl-containing tetraphenylsilole, 1,1-bis(trisilyl)tetraphenylsilole, has been synthesized from the reaction of dichlorotetraphenylsilole and dichlorotrisilane and characterized by using NMR spectroscopy. Bis(trisilyl)tetraphenylsilole exhibits an unusual optical property and its optical property was characterized by UV-vis and fluorescence spectroscopy. Absorption wavelength maxima of bis(trisilyl)tetraphenylsilole was 380 nm. Bis(trisilyl)tetraphenylsilole displayed an emission band at 530 nm with an excitation wavelength of 380 nm.

Key words : 1,1-Bis(trisilyl)tetraphenylsilole, Fluorescence, Absorption

1. 서 론

전도성 고분자는 유기반도체 화합물로서 π -분자궤도 함수의 전자들이 유기고분자사슬을 따라 비편재화 됨으로써 반도체 성질을 갖게 되고, 화합물 내의 전자와 홀의 재결합으로 인해 발광성이 나타난다.^[1]

Metallole은 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 5각고리 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성을 갖기 때문에 유기전자 재료로서 관심의 대상이 되어왔다.^[2-4] Metallole의 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있고 σ -결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인해 $\sigma^*-\pi^*$ 비편재화를 갖는다.^[5-9] Metallole은 실리콘을 중심으로 하는 silole이 연결된 고리 화합물의 분자구조 및 독특한 전자적 구조를 가지고 있다.^[10-11] 이들 화합물은 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)와 실리콘이 결합하고 있는 σ 결합에 있는 σ^* 분자궤도함수와 butadiene의 π^* 분자궤도 함수 사이의 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력

을 지닌 분자가 된다.

Silole은 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transportin layer, HTL)과 함께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED 특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transportin materials),^[12] 발광재료 (light-emitting materials),^[13-17] 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.^[18-20]

본 연구에서는 올리고실렌을 silole의 실리콘 위치에 함유한 bis(trisilyl)tetraphenylsilole을 합성하고 이 화합물의 광학적 특성을 조사하였다.

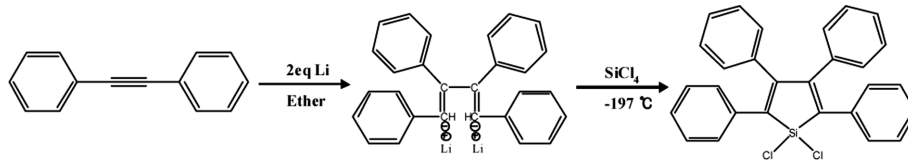
2. 실험

2.1. 일반

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique를 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행되었다. 실험에 사용한 시약들, diphenylacetylene (Aldrich, 99%)와 그 외 모든 시약들은 Fluka에서 구입하여 정제 없이 바로 사용하였다. 용매는 아르곤 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환

한국화학연구원(Biorefinery Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong, Daejeon, 100)

[†]Corresponding author: bumseokkim@yahoo.com
(Received : June 7, 2009, Accepted : June 22, 2009)



도식 1. 1,1-Dichlorotetraphenylsilole의 합성
Scheme 1. Synthesis of 1,1-dichlorotetraphenylsilole.

류 시킨 후 무수의 tetrahydrofuran, diethylether, hexane, toluene 등을 사용 하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 사의 HPLC grade를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer ($^1\text{H-NMR}$, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH_2 로 교반시켜 잔유 수분을 완전하게 제거 시킨 후 사용 하였다.

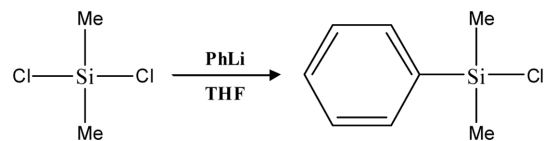
Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광스펙트럼을 측정하기 위해서 silole 화합물의 농도는 10 mg/L = 10 ppm을 사용하여 측정하였다. 흡수스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 1,1-Dichlorotetraphenylsilole의 합성²¹⁾

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 하면 무색의 용액이 암갈색으로 변하게 된다. 노란색 salt가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197°C 온도에서 30 분정도 열린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar을 불면서 교체화 시킨다. 용액을 교체화 한 후 silicontetrachloride (30.0 mL 200 mmol)를 실린지로 취하여 한번에 첨가하고 상온으로 온도를 올려 주면서 교반 한다. 반응용기가 상온으로 올라오면 연두색의 용액을 얻을 수 있고, 이 연두색 용액상태에서 24 시간 교반을 해준다. 반응종료 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethyl ether (250 mL)를 다시 첨가하고 교반 시킨다. 그 후 맑은 용액만 취하여 재결정 시키며 이러한 과정을 통하여 1,1-dichlorotetraphenylsilole 결정을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.78-7.37 (m, 20H).

2.3. Chlorodimethyl(phenyl)silane의 합성

Dichlorodimethylsilane (0.57 g, 4.4 mmol)을 dried



도식 2. Chlorodimethyl(phenyl)silane의 합성
Scheme 2. Synthesis of chlorodimethyl(phenyl)silane.

tetrahydrofuran (80 mL)에 녹이고 phenyllithium (1.8 mol in *n*-butylether, 2.5 mL, 4.4 mmol)을 주사기로 취하여 -78°C 에서 천천히 첨가한다. 반응용액을 1시간 30분 교반하게 되면 무색의 용액이 탁한 노란색으로 변하게 된다. 그리고 반응을 1시간 정도 상온에서 교반하면서 반응시킨다. 반응종료 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethylether (100 mL)를 다시 첨가하고 여과시켜 준다. 그 후 맑은 용액만의 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시킨다. 합성된 물질은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.15-7.25 (m, 5H), 0.45 (s, 6H).

2.4. 1,1,2,3,3-Pentamethyl-2-hydro-1,3-diphenyltrisilane의 합성.

Chlorodimethyl(phenyl)silane (5 g, 0.03 mol)을 dried tetrahydrofuran (30 mL)에 녹이고 Li (0.42 g, 0.06 mol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 30분 교반하게 되면 연한 노란색의 용액이 연한녹색으로 다시 진한 녹색으로 변하고 그 다음에 검은빛을 보이는 어두운 녹색으로 변한다. 그리고 4시간 정도 더 교반하면서 반응 시킨다. 반응 종료 후 반응용기를 dry-ice bath 에 넣고 온도를 -78°C 로 낮춘 다음 dichloromethylsilane (2 mL, 15 mmol)을 실린지로 취하여 천천히 첨가하여 준다. 첨가 후 교반 하여 주면 적자색의 용액이 연한 노란색의 용액으로 변하게 된다. 이후 상온으로 온도가 될 때 까지 알곤 상태 하에서 4 시간 동안 교반 하면서 반응 시켜준다. 반응종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜서 제거한 후 diethyl ether

(100 mL)를 다시 첨가하고 여과 시켜준다. 여과된 유기용매는 감압 하에서 증발시킨다. 합성된 물질은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.46-7.49 (m, 4H), 7.16-7.20 (m, 6H), 5.34 (s, 1H), 0.45 (s, 12H), 0.34 (s, 12H).

2.5. 1,3-Dichloro-1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydrotrisilane의 합성.

1,1,2,3,3-Pentaamethyl-2-hydro-1,3-diphenyltrisilane (5 g, 15.6 mmol)을 dried chloroform (100 mL) 녹이고 AlCl_3 (2 g)을 첨가하여 교반한다. HCl (gas)를 만들기 위해서 NaCl (50 g) 에 H_2SO_4 (50 mL)를 천천히 첨가한다. 생성되는 HCl 기체는 암모니아수를 통하여 확인할 수 있다. 생성된 기체를 needle을 이용하여 chloroform이 들어있는 용기에 불어 넣는다. 기체가 투입되면 용액의 색깔은 연한 노란색에서 연한갈색 용액으로 변하며 반응이 진행 되면서 진한갈색에서 검붉은색의 용액으로 변하게 된다. 반응을 12 시간 동안 교반시키면서 반응 시킨다. 반응 종료 후 필터를 사용하여 여과 시키고 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethylether (150 mL)를 첨가하고 여과한다. 그 후 맑은 용액만 취하여 감압 하에서 증발시키고 건조시켜 준다. 합성된 물질은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 5.34 (s, 1H), 0.45 (s, 12H), 0.34 (s, 12H).

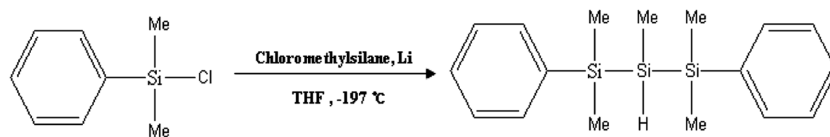
2.6. 1,1-Bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 합성

1,1-dichlorotetraphenylsilole (8 g, 18 mmol)을 dried THF (120 mL) 에 녹이고 Li (0.5 g, 72 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 교반하면 연한 노

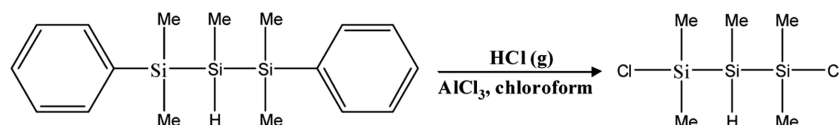
란색의 용액이 연한 녹색 용액으로 변하고 30 분이 지나면 진한 녹색으로 변하였다가 검붉은색의 용액으로 변하게 된다. 계속 교반하면서 12 시간 동안 반응시킨다. 반응종료 후 1,3-dichloro-1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydrotrisilane (8 g, 36 mmol)을 dried THF (120 mL) 에 녹인 후 dichlorosilole이 들어있는 플라스크에 needle을 이용하여 천천히 첨가하여 준다. 그 후 용액의 색깔은 검붉은색에서 노란색으로 변한다. 그 후 교반하면서 8 시간 동안 반응 시킨다. 반응 종료 후 MeOH (10 mL)를 첨가하고 유기용매를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethylether (120 mL)를 다시 첨가하고 여과하여 준다. 그 후 맑은 용액만 취하여 다시 감압 하에서 증발시켜 제거한 다음 hexane (30 mL) 으로 3회 정도 세척 한 후 건조시킨다. 합성된 물질은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (TMS, ppm): 7.78-7.37 (m, 20H), 5.34 (s, 2H), 3.12 (s, 6H) 0.45 (s, 24H)

3. 결과 및 고찰

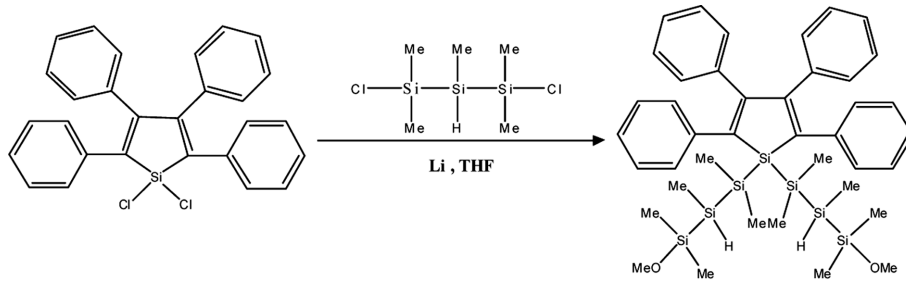
Oligosilane을 함유하는 silole을 합성하기 위해서 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 합성은 이전에 보고된 논문의 합성방법에 따라 합성되었으며 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 보고된 결과와 동일하였다. Silole의 1,1 위치에 치환시킬 oligosilane은 trisilane으로 설정하였으며 trisilane의 1,3 위치에 관능기가 도입된 dichlorotrisilane을 합성하기 위하여 phenyl 그룹으로 protection 되어있는 phenyldimethylchlorosilane을 출발 물질로 사용하여 chloromethylsilane과 coupling 반응을 시켜 1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydro-1,3-diphenyltrisilane을 얻었다. 반응은 도식 3에 나타내었다.



도식 3. 1,1,2,3,3-Pentaamethyl-2-hydro-1,3-diphenyltrisilane의 합성
Scheme 3. Synthesis of 1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydro-1,3-diphenyltrisilane.



도식 4. 1,3-Dichloro-1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydrotrisilane의 합성
Scheme 4. Synthesis of 1,3-dichloro-1,1,2,3,3-pentaamethyl-2-hydrotrisilane.



도식 5. 1,1-Bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 합성
Scheme 5. Synthesis of 1,1-bis(trisilyl)tetraphenylsilole.

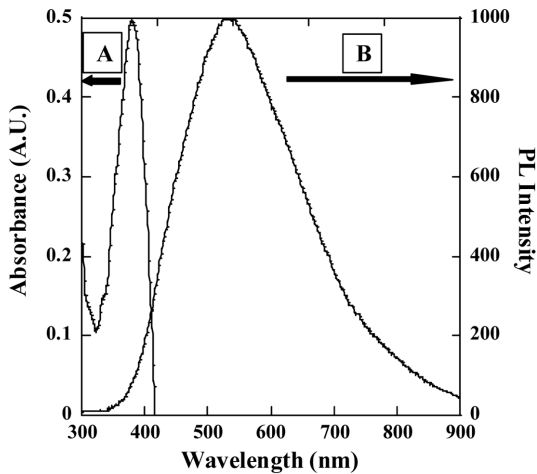


그림 1. 흡수 및 형광 스펙트럼

Phenyl 그룹으로 protection된 trisilane은 AlCl_3 와 HCl을 이용하여 클로로로 치환된 trisilane을 합성하였다. 이에 관련된 반응식을 도식 4에 나타내었다.

위에서 합성된 dichlorotrisilane을 2 당량 사용하여 1 당량의 dichlorotetraphenylsilole과 반응시키고 methanol로 처리하면 silole의 실리콘에 두 trisilane이 치환된 1,1-bis(trisilyl)tetraphenylsilole을 얻을 수 있었다. 이 반응을 도식 5에 나타내었다.

합성된 bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. Fig. 1은 실험을 통하여 얻은 bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig. 1(A)는 bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 흡수 스펙트럼으로 bis(trisilyl)tetraphenylsilole은 380 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 형광스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 1(B)에 나타 내었으며 380 nm의 여기 파장을 입사하였을

경우 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ 에서 하나의 발광띠를 확인 하였다. Bis(trisilyl)tetraphenylsilole 현재 그 전자적 성질을 조사하기 위해 O-LED 특성에 관하여 연구를 진행 중에 있다. 또한 더 나아가 화학센서 재료로써 niroaromatic 화합물들을 탐지하는데 이용될 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 활발히 연구되고 있는 silole에 oligosilane 관능기를 갖는 새로운 구조의 bis(trisilyl)tetraphenylsilole을 합성하기 위한 합성법을 제시하였으며, bis(trisilyl)tetraphenylsilole의 광학적 특성을 측정 하였다. Bis(trisilyl)tetraphenylsilole은 380 nm을 여기 파장으로 하였을 경우 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ 에서 하나의 발광 띠를 나타 내었다.

참고문헌

- [1] D. D. C. Bradley, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improves emission efficiencies and allow patterning" Chem. Brit. vol. 27, p. 719-723. 1991.
- [2] K. Tamao, "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", J. Am. Chem. Soc., Vol. 118, p. 11974, 1996
- [3] J. Dubac, C. Guerin and P. Meunier, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 34, 1998.
- [4] K. Tamao, Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials, John Wiley & sons Ltd, England, pp. 245-251, 2000.
- [5] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, "Photo-luminescent polymetalloles as chemical", J. Am. Chem. Soc. vol. 118, p. 11974-11975. 1996.

- [6] Y. Yamaguchi, "Design of novel σ^* - π^* conjugated polysilanes", *Synthetic Met.* vol. 82, p. 149-153. 1996.
- [7] 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, p. 1683-1692. 2000.
- [8] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Synthesis, electron mobility, and electroluminescence of a polynorbornene-supported silole", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 120, p. 4552-4553. 1998.
- [9] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Apeloig, "The dianion of tetraphenylgermole is aromatic", *Chem., Int. Ed. Engl.* vol. 35, p. 1002-1004. 1996.
- [10] K. Tamao. "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 118, p. 11974. 1996.
- [11] K. Tamao. "Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound", *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials.* p. 245-251. 2000.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-Incorporated Polysilanes1a", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 4552-4553. 1998
- [15] 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.
- [16] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, "Electroluminescent properties of a Novel σ^* - π^* conjugated polymer. poly[1,1-(2,3,4,5-tetraphenylsilole)]", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 6915-6918, 1999.
- [17] 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.
- [18] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroarometaic explosives based on photoiuminescent polymers containing metalloes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 3821-3823, 2003.
- [19] 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
- [20] 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
- [21] 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.