

## Silaspirotropyliidene의 합성 및 광학적 특성

권용희†

### Synthesis and Photoluminescent Properties of Silaspirotropyliidene

Yonghee Kwon†

#### Abstract

A silaspirotropyliidene has been obtained from the reaction of the lithium salt of tetraphenylsilole dianion with 2 equiv of diphenylcyclopropene, followed by quenching with Me<sub>3</sub>SiCl. Silaspirotropyliidene exhibits an unusual optical property its optical property was characterized by UV-vis and fluorescence spectroscopy. Absorption wavelength maxima of silaspirotropyliidene was 420 nm. silaspirotropyliidene displayed an emission band at 550 nm with excitation wavelength of 420 nm.

**Key words** : Silaspirotropyliidene, Photoluminescence, Dianion, Synthesis

#### 1. 서 론

최근에 silole 음이온과 구조, 결합, 반응 그리고 다양한 응용분야에서 광학적 특성을 이끄는 방향족에 관한 관심이 많이 개발되어져왔다.<sup>[1-14]</sup> cyclopentadiene과 유사한 silole은 고리형 5각고리를 갖는 분야로서 Si 원자를 함유한  $\pi^*$  orbital 사이에서 일어나는  $\sigma^*-\pi^*$  conjugation 때문에 잠재적인 낮은 환원성과 낮은 LUMO를 갖는다.<sup>[15,16]</sup> Silole과 germole 2가음이온 (RC)<sub>4</sub>Si<sup>2-</sup> 과 (RC)<sub>4</sub>Ge<sup>2-</sup>, R=Ph 와 Me는 X-Ray crystallography에 의하면 방향성이 있다고 보고되었다.<sup>[3-6]</sup> Silole과 germole은 그들의 독특한 전기적, 광학적 특성 그리고 LED<sup>[17,18]</sup> 혹은 화학적 센서와<sup>[19,20]</sup> 같은 장치에서 전자를 전달 시켜주는 물질로서의 응용성 때문에 많은 관심을 받아왔다.<sup>[21-23]</sup> 또한 silole 전도성 고분자는 유기 반도체 화합물로  $\pi$ -분자궤도 함수의 전자들이 유기고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자 발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 전하를 띤 폴라론들의 재결합으로부터 형성된다.<sup>[24]</sup> 이

들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트랜지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.<sup>[25,26]</sup> 본 연구에서는 이러한 광학적 특징을 갖는 실리콘 화합물을 합성하고 그 광학적 특성을 살펴보고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 실험장치

실험에서 합성기술은 Schlenk line techniques를 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 알곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24 시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethylether, hexane 등을 사용하였다. 광학 측정 시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 사의 HPLC grade를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer (1H-NMR, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH<sub>2</sub>로 교반시켜 잔유 수분을 완전히 제거 시킨 후 사용하였다.

Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광 스펙트럼을 측정하기 위해서 silole 화

(주)디엔에프(DNE CO., LTD., Shintanjin 3 gongdan, Moonpyung-dong 49-9, Daeduk-gu, Daejeon, Korea

†Corresponding author: redmarpin@hanmail.net

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

합물의 농도는 10 mg/L = 10 ppm을 사용하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer를 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraphenylsilole (Dichlorosilole)의 합성

Diphenylacetylene 100 mmol을 250 mL의 Schlenk 플라스크에 첨가 한 후, 실린지를 이용하여 diethylether 120 mL를 첨가하여 교반하여 희석시켜준다. Ar하에서 Li wire 200 mmole를 잘게 자른 후 toluene로 씻어주어 oil을 완전히 제거해준다. 희석된 용액에 첨가한 후 교반한다. 약 2시간 30분 정도 시간이 소요된다. 반응 용액을 아르곤 가스 하에서 액체질소를 이용하여 -197°C로 온도를 맞춰주고 약 30분간 용액을 얼린다. 용액이 완전히 응고된 것을 확인 후, 실린지를 이용하여 silicon tetrachloride 150 mmol을 넣어주고 아르곤 가스 하에서 상온으로 온도를 올려주어 반응하게 하면 된다. 그 후 맑은 용액만 취하여 재결정 시키며 이러한 과정을 통하여 dichlorosilole의 결정을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (TMS, ppm): 7.28-7.37 (m, 20H)

### 2.3. 1,1-Dihydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole (Dihydrosilole)의 합성

Dichlorosilole 1.84 mmol을 THF 120 mL에 교반하여 완전히 녹인다. 아르곤 가스 하에서 dry ice bath를 이용하여 -78°C로 만들고 LiAlH<sub>4</sub>를 1.84 mmol을 첨가한다. 약 4시간 후 감압 증발을 이용하여 용매를 제거한 후, diethylether를 첨가하는데, 생성된 dihydrosilole은 diethylether에 녹지 않기 때문에 감압을 이용하여 생성물을 얻을 수 있다. 그리고 methanol을 이용하여 5회 정도 세척한다. 그러면 dihydrosilole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (TMS, ppm): 7.28-7.37 (m, 20H), 4.5 (s, 2H)

### 2.4 Silaspirotropylidene의 합성

Diphenylcyclopropane (2 g, 9.8 mmol)를 THF 60 mL에 완전히 용해시킨다. 다른 플라스크에 dihydrosilole (18 g, 4.8 mmol)를 넣고 THF 60 mL에 완전히 용해시킨 후 Li (0.06 g, 9.6 mmol)를 잘게 썰어 첨가하고 상온에서 4시간 반응 시킨다. 이때 용액의 색깔이 녹색에서 암갈색으로 바뀌게 된다. Li이 완전히 용해가 되면 알곤 상태를 유지 하면서 -78°C로 온도를 낮춰 준다.

30분이 지나면 diphenylcyclopropane 용액을 천천히 떨어뜨려준다. 알곤 상태를 유지 하면서 온도를 상온으로 올리면서 12시간 반응-loprrpa반응 종료 후 감압 하여 용매를 제거한 후, hexane을 6분이 지나면 d태를 유여과 하여 주면 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (TMS, ppm): 6.60-7.24 (m, 20H), 1.75-2.04 (m, 12H), -0.13 (s, 18H)

## 3. 결과 및 고찰

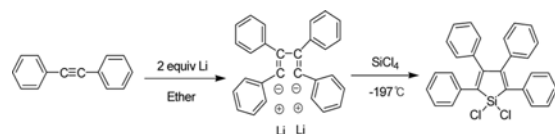
Silaspirotropylidene을 합성하기 위하여 출발물질인 dichlorosilole의 화학반응식을 도식 1에 나타내었다.

반응 종료 후 diethylether에서 재결정을 하여 얻어낸 후 <sup>1</sup>H-NMR를 측정하였을 때 데이터는 보고된 결과와 동일하였다. dichlorosilole를 LiAlH<sub>4</sub>를 이용하여 dihydrosilole을 합성하는 반응식은 도식 2에 나타내었다.

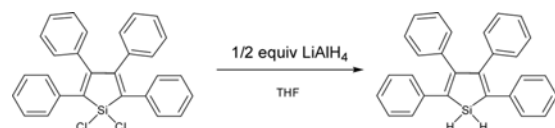
합성된 dihydrosilole는 기존에 보고된 <sup>1</sup>H-NMR과 동일하였다. 마지막으로 7각 고리 유기금속화합물인 silaspirotropylidene의 화학반응식은 도식 3에서 나타내었다.

Dihydrosilole의 이가 음이온의 실리콘이 cyclopropenone 분자의 고리를 끊게 된다. 이렇게 고리 열림 반응을 통하여 새로운 7각 고리의 새로운 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 7각 고리의 silaspirotropylidene의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정 하였다. 그림 1은 실험을 통하여 얻은 silaspirotropylidene의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

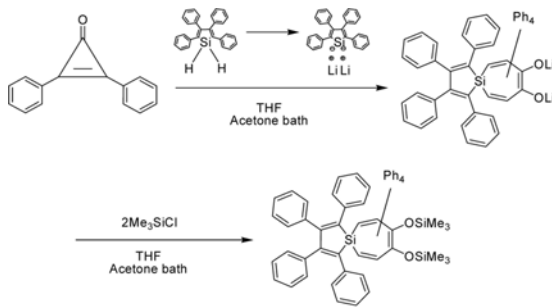
Fig. 1에서 보는 바와 같이 UV-vis Spectrometer를



도식 1. Dichlorotetraphenylsilole의 합성  
Scheme 1. Synthesis of Dichlorotetraphenylsilole



도식 2. Dihydrotetraphenylsilole의 합성  
Scheme 2. Synthesis of Dihydrotetraphenylsilole



도식 3. Silaspirotropylidene의 합성  
Scheme 3. Synthesis of Silaspirotropylidene

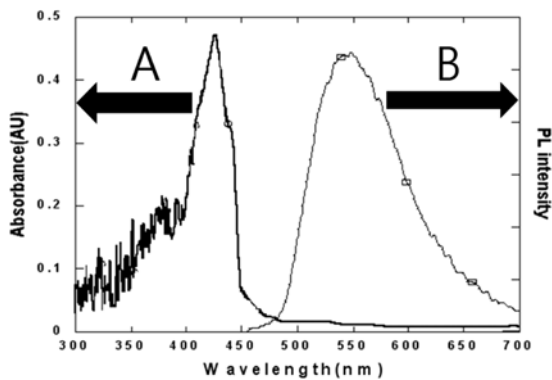


그림 1. Silaspirotropylidene의 흡수 및 형광 스펙트럼  
Fig. 1. Photoluminescence and absorbance spectrum of silaspirotropylidene

통하여 확인 된 흡수 파장을 이용하여 형광스펙트럼을 측정하였다. (A)는 UV-vis Spectrometer를 이용하여 합성된 물질을 측정 한 결과이다. 그림에서 보듯이 silaspirotropylidene은 420 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는 결과를 얻었다. (B)는 420 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우  $\lambda_{max} = 550$  nm에서 하나의 발광파장을 갖는다는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

광학적 그리고 전기적 특성을 갖는 새로운 7 각 리 유기금속화합물인 silaspirotropylidene 은 1,1-dihydro-tetraphenylsilole 과 diphenylcyclopropane 의 반응에 의해서 합성되었다. 이러한 silaspirotropylidene은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트로미터로 화합물의 특성을 확인하였다. 또한 단분자보다 고분자로 합성하면 발광효율을 기존의 물질들보다 극대화 시킬 수 있을 거라고 사료되어

진다. 현재 silaspirotropylidene 고분자인 poly(silaspirotropylidene)의 합성 및 연구가 진행 중에 있다.

#### 참고문헌

- [1] M. S Gordon, P. Boudjouk, and F. Anwari, "Are the silacyclopentadienyl anion and the silacyclopropenyl cation aromatic?" J. Am. Chem. Soc. Vol. 105, p. 4972-4976, 1983.
- [2] K. Tamao and A. Kawachi, "The chemistry of silylenoids: Preparation and reactivity of (alkoxysilyl)lithium compounds" Adv. Prganomet. Chem. Vol. 38, No. 1, p. 58, 1995.
- [3] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, y. Apeloig, and T. Mueller, "Dilithium derivative of tetraphenylsilole: An 1-5 dilithium structure" J. Am. Chem. Soc. Vol. 117, p. 11608-11609, 1995.
- [4] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, y. Apeloig, and Y. Angew, "The dianion of the tetraphenylgermole is aromatic" Chem. Int. Ed. Engl. Vol. 35, p. 1002-1004, 1996.
- [5] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, and A. L. Rheingold, "Silolyl Anions and Silole Dianions: Structure of [K([18]crown-6)+]2 [C4Me4Si2-]" Angew. Chem.-Int. Edit. Vol. 35, p. 882-884, 1996.
- [6] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, and A. L. Rheingold, "Synthesis and study of cyclic  $\pi$ -systems containing silicon and germanium. The question of aromaticity in cyclopentadienyl analogues" J. Am. Chem. Soc. Vol. 118, p. 10457-10468, 1996.
- [7] J.-H. Hong, P. Boudjouk, and S. Castellino, "Synthesis and characterization of two aromatic silicon-containing Dianions: The 2,3,4,5-tetraphenylsilole dianion and the 1,1'-disila-2,2',3,3',4,4',5,5'- octa-phenylfulvalene dianion" J. Organomet. Chem. Vol. 13, p. 3387-3389, 1994.
- [8] B. Goldfuss and P. V. R. Schleyer, "The silolyl anion C4H4SiH- is aromatic and the lithium silolide C4H4SiHLi even more so" Organometallics Vol. 14, p. 1553-1555, 1995.
- [9] B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, and D. Zhu, "Efficient blue emission from siloles" J. Mater. Chem. Vol. 11, p. 2974-2878, 2001.
- [10] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, and H.-E. Son, "Synthesis and reactivity of 1,1-disodio-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene" J. Organomet. Chem. Vol. 391, p. 27-36, 1990.
- [11] U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, and R. West, "Synthesis, solid-state structure, and reduction of 1,

- 1-dichloro-2, 3, 4, 5-tetramethylsilole" *J. Organomet. Chem.* Vol. 499, p. C7-C9, 1995.
- [12] H. Sohn, J. Merritt, D. R. Powell, and R. West, "A new spirocyclic system: Synthesis of a silaspirotropyridene" *J. Organomet. Chem.* Vol. 16, p. 5133-5134, 1997.
- [13] S.-B. Choi, P. Boudjouk, and P. Wei, "Aromatic benzannulated silole dianions. The dilithio and disodio salts of a silaindenyl dianion" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, p. 5814-5815, 1998.
- [14] Y. X. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, and R. West, "Structure and Chemistry of 1-Silafluorenyl Dianion, Its Derivatives, and an Organosilicon Diradical Dianion" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, p. 49-57, 2002.
- [15] Y. Yamaguchi, "Design of novel  $\sigma^*$ - $\pi^*$  conjugated polysilanes" *Synthetic Met.* Vol. 82, p. 149-153, 1996.
- [16] S. Yamaguchi and K. Tamao, "Theoretical Study of the Electronic Structure of 2,2'-Bisilole in Comparison with 1,1'-Bi-1,3-cyclopentadiene:  $\sigma^*$ - $\pi^*$  Conjugation and a Low-Lying LUMO as the Origin of the Unusual Optical Properties of 3,3',4,4'-Tetraphenyl-2,2'-bisilole I" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 69, p. 2327-2334, 1996.
- [17] S. Yamaguchi and K. Tamao, "Silole-containing  $\sigma$ - and  $\pi$ -conjugated compounds" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p. 3693-3702, 1998.
- [18] 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.
- [19] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Tamaguchi, "Silole derivatives as efficient electron transporting materials" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 118, p. 11974-11975, 1996.
- [20] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, K. Oka, and X. Yonghua, "An electroluminescent polysilole and some dichlorooligosiloles" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, p. 2935-2936, 1999.
- [21] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Shon, 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, p. 6915-6918, 1999.
- [22] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-Incorporated Polysilanes Ia" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, p. 4552-4553, 1998.
- [23] 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. 11, p. 2104-2105, 2001.
- [24] D. D. C. Bradley, "Molecular electronics- Aspects of the physics" *Chem. Brit.* Vol. 27, p. 719-723, 1991.
- [25] J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend, "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors" *Nature* Vol. 335, p. 137-141, 1988.
- [26] Y. Yang, A. J. Heeger, "A new architecture for polymer transistors" *Nature* Vol. 372, p. 344-346, 1994.