

게르마늄을 함유하는 유기금속 나노입자의 청색 발광 효율의 증가

조성동[†]

Enhancement of Blue Emission Efficiency of Organometallic Nanoparticle Containing Germanium

Sungdong Cho[†]

Abstract

Dihydotetraphenylgermole has been synthesized from the reduction of dichlorotetraphenylgermole with lithiumaluminiumhydride. UV-Vis absorption and photoluminescence was measured by using UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Nanoparticles of dihydotetraphenylsilole were synthesized from the mixture solution of water and THF. Photoluminescence behavior of organogermanium nanoparticle was investigated at various water fractions. Critical fraction of water to form organogermanium nanoparticles was 60%. Photoluminescence intensity of organogermanium nanoparticle was increased as the concentration of organogermanium nanocolloids increased. Photoluminescence efficiency of organogermanium nanoparticle at 90% water fraction increased about 100 times compared to that of molecular state.

Key words : Germanium, Nanoparticle, Organometallic, Blue, Emitting

1. 서 론

이중원자가 포함되어있는 불포화 유기금속화합 고리 화합물은 최근에 독특한 광학적, 전자적 특성을 가지고 있어 유기전자 재료로서 흥미의 대상이 되어왔다^[1-3]. 이러한 독특한 성질들은 탄소-탄소 이중결합에 비편재화 되어있는 π 전자와 이중 원자의 비어있는 d 궤도함수와의 상호작용에 기인하며 따라서 전자 또는 정공전달소재^[4], 발광소재^[5-9], 센서소재, 태양전지소재 등의 응용에 매우 유용하다^[10,11,12].

지난 수 십년동안 무기 나노입자에 대한 연구는 나노과학에서의 독특한 화학적 물리적 특성으로 인하여 많은 과학자들의 관심의 대상이 되었으며 특히 반도체 나노입자에 관한 연구는 현재에도 매우 흥미있는 분야로 주목받고 있다. 그러나 최근 유기전자 재료의 발전에도 불구하고 유기 화합물로 이루어진 나노입자에 관한 연구는 아직까지 극소수에 불과하다. 그 이유는 독

특한 특성을 갖는 유기 나노입자의 부재와 유기화합물로서 갖는 전자특성의 한계 때문이다. 발광 소재로써 유기화합물이나 유기고분자는 박막이나 고체상에서 그 발광 효율이 용액에 녹아있는 상태에 비해 그 발광 효율이 현저히 떨어지는 단점이 있다. 이는 탄소-탄소 이중결합에 비편재화 되어있는 π 전자들이 다른 분자의 π 전자와 상호작용하여 π - π 겹침을 한 새로운 중인 excimer를 형성하기 때문이다. 이와 같은 문제를 극복하기 위해서는 분자간의 π 전자들이 입체적 장애효과로 인하여 서로 상호작용을 할 수 없는 구조를 갖도록 유도하여 excimer 형성을 방해하도록 하여야 한다.

최근에 입체장애 효과로 인해 분자들 간에 π - π 겹침을 최소화한 몇몇 유기분자들이 나노입자 상태에서 발광효율이 분자상태일 때보다 더욱 증가하는 응집유도 발광(aggregation-induced emission, AIE) 특성을 갖는 것으로 보고되었다^[13]. 이에 우리는 AIE 특성을 보이는 청색 발광의 새로운 유기게르마늄 화합물을 합성하였고 이 화합물이 나노입자가 되었을 때 광학적 특징을 보고하려고 한다.

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

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

(Received : December 2, 2010, Revised : December 20, 2010,

Accepted : December 23, 2010)

2. 실험

2.1. 일반

본 실험에서 이용된 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 하에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, diphenylacetylene, lithium, tetrachlorogermane, LiAlH₄ 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. 형광 측정시 사용되는 용매로 THF, toluene과 H₂O는 Fisher 화학회사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz 스펙트로미터(¹H NMR의 300.1 MHz)로 측정하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. 형광 스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 100 mg/1 L = 100 ppm으로 맞추어 사용하였고 각각의 단분자의 나노입자 집체들의 농도는 10 mg/L = 10 ppm이다. 1,1-dichlorotetraphenylgermole의 합성은 보고된 바에 의하여 동일한 과정으로 합성되었으며 분광분석법을 통하여 생성물을 확인하고 사용하였다.^[9]

2.2. 1,1-Dichlorotetraphenylgermole의 합성

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 250 mL Schlenk flask에 아르곤 기체 하에서 넣은 후 dried diethylether (120 mL)를 넣고 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°C를 이용하여 30분 정도 얼린다. 그 후 tetrachlorogermane (10.6 g, 50 mmol)을 주사기에 취하여 한 번에 첨가하고 아르곤 기체 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 Li 조각을 여과하여 제거한 후 휘발성 용액을 감압 하에서 제거하여 노란색 고체를 얻는다. 그 후 반응 생성물을 diethylether로 녹여내어 감압 하에서 농축한 후 냉장고에서 재결정을 시키면 노란색 결정의 생성물인 dichlorotetraphenylgermole

을 얻을 수 있다. 합성된 생성물은 NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 수득률: 80%; M.p.:197-199°C; ¹H-NMR (300.113 MHz, CDCl₃): δ(TMS, ppm) = 6.83-6.88 그리고 7.78-7.37 (broad, m, 20H, Ph); ¹³C-NMR (75.403 MHz, CDCl₃ (δ=77.00)): δ(ppm) = 149.96, 136.57, 134.66, 132.72, 129.54, 129.50, 129.36, 128.06, 127.68, 127.47; MS(EI): *m/z* (%): 500 (23) [M⁺], 356 (78) [M⁺-GeCl₂]. High-resolution MS: calcd. for C₂₈H₂₀GeCl₂ 500.0155 found 500.0116.

2.3. Dichlorotetraphenylgermole을 이용한 dihydrotetraphenylgermole의 합성

1,1-Dichlorotetraphenylgermole (5.00 g, 10.0 mmol)을 아르곤 기체 하에서 250 mL Schlenk flask에 넣은 후 THF (80 mL)를 넣어 교반하며 완전히 녹인다. 반응용기를 dry ice/acetone bath를 이용하여 -78°C로 만들고 주사기를 이용하여 LiAlH₄ (5.0 mL, 5.0 mmol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응용액의 색깔은 녹색에서 옅은 노란색으로 변하였다. Dry ice/acetone 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 여과한 후 용액을 농축 시키고 냉장고에서 재결정을 시키면 옅은 노란색 결정의 생성물인 dihydrotetraphenylgermole을 얻을 수 있다. 얻어진 생성물은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 수득률: 90% ¹H-NMR (300.113 MHz, CDCl₃): δ(TMS, ppm) = 6.83-6.88 그리고 7.78-7.37 (broad, m, 20H, Ph), 5.30 (s, 2H, Ge-H).

2.4. 1,1-Dihydrotetraphenylgermole 나노입자의 합성

Dihydrotetraphenylsilole (10 mg)을 HPLC grade THF (100 mL)에 녹인 후 각각 10 mL를 취하여 물과 THF가 서로 다른 비율을 갖는 시료를 만든다. 물분율 90% 시료는 dihydrotetraphenylgermole이 녹아있는 THF용액 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 같게 하기 위하여 dihydrotetraphenylgermole이 녹아있는 THF용액 10 mL를 각각 취해서 순수한 THF용액 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

유기 게르마늄 화합물에 대한 연구는 그 광학적 특성이 독특함에도 불구하고 별로 연구되어진 것이 없는 데 이는 원자재의 접근 용이성 쉽지않아서 이다. 게르마늄으로 치환된 불포화 고리화합물인 tetraphenylgermole은 diphenylacetylene을 출발물질로 하여 합성할 수 있으며 합성으로부터 얻어진 dichlorotetraphenylgermole은 lithiumaluminium hydride를 이용하여 환원시키면 청색 발광 소재인 dihydrotetraphenylgermole을 얻을 수 있으며 이를 그림 1에 나타내었다.

합성된 dihydrotetraphenylgermole은 NMR 분광학으로 확인하였으며 이에 대한 UV-Vis 전자흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼은 그림 2에 나타내었다. Dihydrotetraphenylgermole은 275와 365 nm에서 흡광이 일어났으며 320 nm 파장을 여기 파장으로 하였을 때 485 nm에서 발광을 하였다. 얻어진 germole은 유기 게르마늄 화합물로 수용액에는 녹지 않아 고체로 석출되므로 이를 THF 용액에 녹인 후 농도가 $0.2 \times 10^{-6} M$

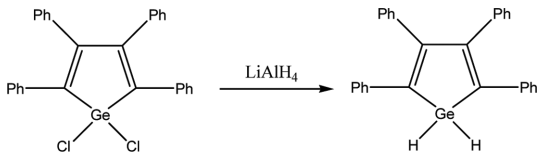


그림 1. Dihydrotetraphenylgermole의 합성.
Fig. 1. Synthesis of dihydrotetraphenylgermole.

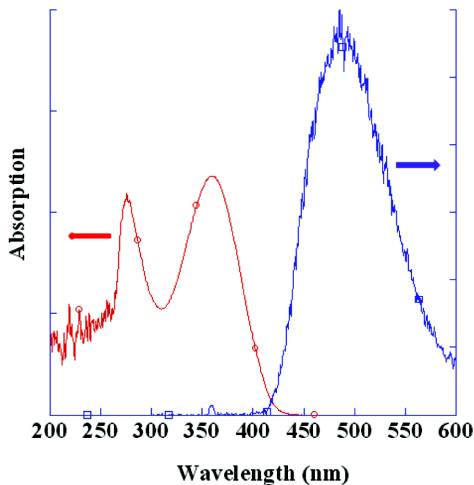


그림 2. Dihydrotetraphenylgermole의 UV-Vis 전자 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼.
Fig. 2. UV-Vis electron absorption spectrum and fluorescence spectrum of dihydrotetraphenylgermole.

이 되도록 하여 물과 THF의 분율이 서로 다른 콜로이드 용액을 만든다. 그림 3은 물과 THF 분율이 서로 다른 용액 하에서 같은 농도의 germole이 존재할 때의 형광 스펙트럼을 얻은 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 100% THF에서 $0.2 \times 10^{-6} M$ 농도의 germole의 형광 스펙트럼은 485 nm에서 발광의 세기가 거의 영에

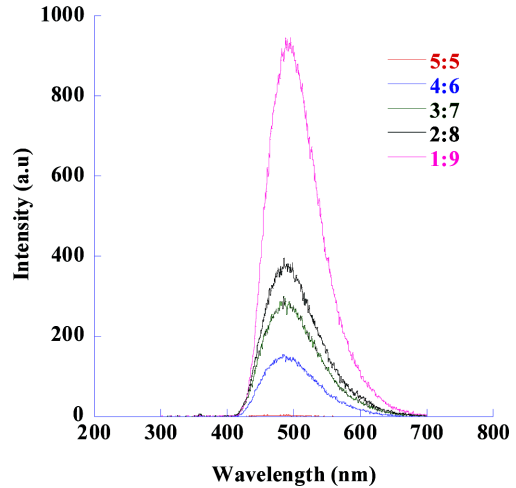


그림 3. 물과 THF의 분율이 위에서부터 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 0:10인 용액에서 $0.2 \times 10^{-6} M$ 농도의 dihydrotetraphenylgermole의 형광 스펙트럼.

Fig. 3. Fluorescence spectra of $0.2 \times 10^{-6} M$ dihydrotetraphenylgermole in the mixture solution of water and THF at various volume fractions (from top, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 0:10 volume fraction of water to THF).

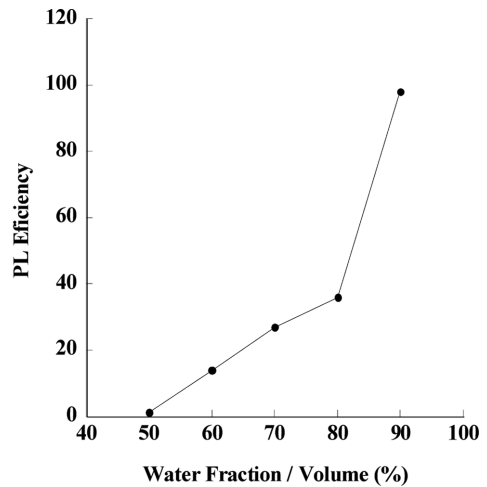


그림 4. 물과 THF의 분율에 따른 germole 나노입자의 발광효율.

Fig. 4. Photoluminescence efficiencies of germole nanoparticle according to water fraction in solution.

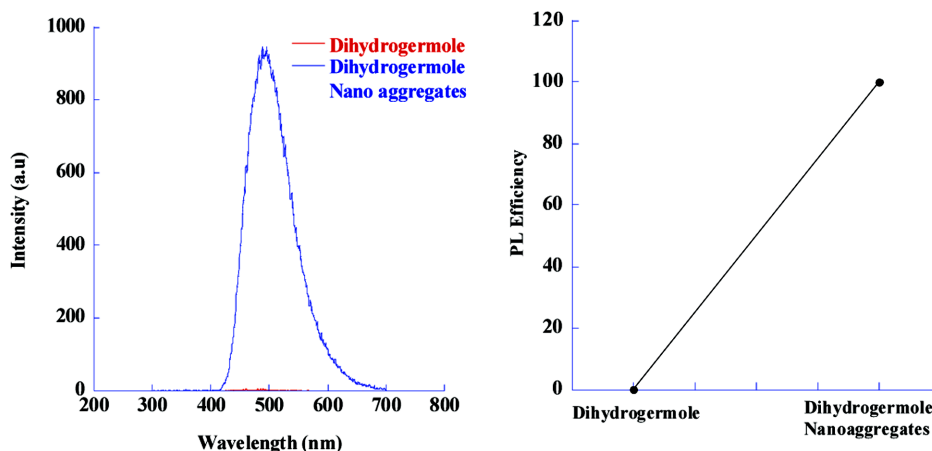


그림 5. Dihydotetraphenylgermole 분자와 나노입자의 발광효율의 비교.

Fig. 5. Comparison of photoluminescence efficiency for the molecules and nanoparticles of dihydotetraphenylgermole.

가깝다는 사실을 알 수 있었다. 형광의 세기는 물과 THF 분율이 6:4가 될 때까지 증가하지 않았다.

그림 4는 물 분율이 증가함에 따라 germole의 형광 성이 증가함을 나타내는 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이 물 분율이 50%가 될 때 까지는 발광의 세기가 증가하지 않았다. 물 분율이 60%가 되는 지점부터 발광의 세기는 증가하기 시작하여 80%가 되는 지점까지 거의 선형에 비례하여 증가하였다. 이는 물 분율이 60%가 되는 지점부터 germole이 콜로이드가 되기 시작하는 결정적인 분율임을 알 수 있다. 물 분율이 증가함에 따라 germole의 콜로이드(나노입자) 농도가 증가하여 발광의 세기 증가하는 결과를 가져왔다. 물 분율이 90%가 되는 지점에서는 발광의 세기가 급격히 증가하여 최대의 발광 효율을 보여준다는 결과를 얻었다.

그림 5는 germole 분자상태와 나노입자 상태의 발광 성을 비교한 스펙트럼과 그래프로 분자상태에서 나노입자 상태로 변화했을 때 그 발광 효율이 100배 증가한 결과를 얻었다. 이는 실리콘으로 치환된 고리화합물인 silole과 유사한 결과이다.

4. 결 론

불포화 헤테로 고리화합물로서 발광성 유기게르마늄 화합물인 dihydotetraphenylgermole을 합성하였으며 dihydotetraphenylgermole의 분자상태 및 나노입자 상태에서의 발광효율의 증가를 측정하였으며 증가효율은 약 100배 이상이라는 결과를 얻었다. 최대 발광효율증가는 물 분율이 90%일 때이며 콜로이드 형성에 필요한 최소농도는 물 분율이 60%일 때라는 결과를 얻었

다. 발광효율의 증가원리는 AIE 특성에서 기인하며 이는 기존에 보고된 유기규소 화합물인 silole의 AIE 특성과 유사하며 나노입자 상태의 발광효율이 매우 우수함을 알 수 있었다.

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, p. 34, 1998.
- [3] K. Tamao, "Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials", John Wiley & sons Ltd, England, p. 245, 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, p. 11974, 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", *J. Chem. Eur.*, Vol. 6, p. 1683, 2000.
- [6] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-Incorporated Polysilanes1a", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, p. 4552, 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,

- p. 1002, 1996.
- [8] 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, p. 6915, 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, p. 2935, 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, p. 3821, 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, p. 1, 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, p. 175, 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-pentaphenyl silole", *Chem. Commun.*, p. 1740, 2001.