

cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene 박막 필름을 이용한 유기 할로젠 화합물 감지

박재현[†]

Detection of Organic Halide by Using *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene thin Film

Jaehyun Park[†]

Abstract

cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene has been synthesized and its optical properties are investigated by using UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. Thin films of tetraphenylbutadiene prepared from thin layer chromatography(TLC) displays strong luminescence and used for the detection of vapor of organic halide. Tetraphenylbutadiene shows dramatic quenching photoluminescence under exposure of chloroform vapor.

Key words : Butadiene, Chemosensor, Organic Halide, Fluorescence

1. 서 론

많은 비판제화 된 불포화 탄화수소 유기 발광체들은 묽은 용액 상태에선 매우 높은 발광 효율을 가지고 있지만 박막 상태의 필름으로 만들어질 경우 그 발광 효율이 약해지는 단점이 있다. 이는 고체 상태에서는 응집을 형성하여 분자 응집체가 보다 약한 발광성을 갖는 새로운 종인 excimer를 형성하기 때문인 것으로 보고되고 있다^[1,2]. 이런 비판제화 된 불포화 유기물들의 고체나 박막에서 형광성의 감소는 여러 응용분야 즉 발광소자 (light emitting diode, LED), 광학기기 (optical device), 화학 및 생물 센서 등에 응용할 경우 풀어야할 문제점이다. 따라서 수 많은 연구자들이 이 문제를 화학적, 물리적 또는 공학적 관점에서 정교하게 풀어나가려고 한다.

최근에 Swager와 공동연구원들은 poly(p-phenylene-thynylene)이 박막으로 응집되었을 때 그들의 형광효율이 용액 상태에서 보다 약 3.5배 증가한다는 결과를 보

고하였다^[3]. 네 개의 phenyl group으로 치환된 phenylenevinylene 이나 diphenylenevinylene 고분자의 경우 박막에서 그 형광 효율이 용액에서 보다 약 8-10배 정도 증가한다고 보고하였다^[4,5]. 또한 2,3,4,5-tetraphenylsilole^[6,7]과 1-cyano-trans-1,2 -bis (4'-methylbiphenyl) ethylene (CN-MBE)^[7]의 경우 용액에서는 거의 형광을 일으키지 않다가 응집상태에서는 그 형광 효율이 수 백배 증가한다는 흥미로운 결과도 보고되었다. 이런 분자들은 일반적으로 결정형에서 매우 높은 형광을 보여 주며 따라서 레이저 같은 응용분야에 매우 유용하다.

이를 증명하기 위한 몇 가지 모델들로서, exciton diffusion, rotational deactivation 그리고 noncoplanarity 이 용액에서의 낮은 형광효율이 고체에서 형광효율이 증가되는 요인이라 제안되어 있다^[4,9]. Belton 등은 PPV 사슬이 용액에서 고분자 주사슬을 따라 exciton diffusion의 장벽에너지를 낮추기 위해 보다 평면구조를 가지려하고 이는 비방사(nonradiative) 과정을 증가 시키며 따라서 형광효율을 감소시킨다고 보고하였다^[4]. Holzer 등은 PPV 고분자의 가지사슬 치환체의 vibrational, librational, rotational motion과 주사슬 단위체들의 뒤틀림이 용액에서 빠른 비방사를 일으킨다고 보고하고 있다^[5]. 더 나아가 rotational deactivation 이 용액에서 형광효율을 낮추는 주요인이라고 보고하

(주) 상이플론테크 (7B-4L, #614-4, Namchon-dong, Namding-gu, Incheon, Korea 405-100)

[†]Corresponding author: breadpak@yahoo.com

(Received : December 6, 2010, Revised : December 20, 2010,

Accepted : December 23, 2010)

고 있다^[10]. 용액에서 CN-MBE의 뒤틀린 구조 또는 비평면구조가 소광을 일으킨다는 보고도 있다^[8]. 이런 과학적 사실을 이용한다면 형광을 이용한 LED 및 센서 등 응용분야에서 많은 발전을 기여할 것으로 사료된다. 발광소재인 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene은 phenyl 그룹 네 개가 butadiene에 결합되어 있어 phenyl 그룹이 butadiene 부분과 평면을 이루지 않고 입체장에 효과로 회전이 용이하지 않는 분자다. 본 연구는 phenyl 그룹이 butadiene 부분과 noncoplanarity를 가지고 있어 고체상태에서는 매우 발광 효율이 큰 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene을 합성하는 방법에 대하여 알아보고 이를 이용하여 silica가 support된 판을 이용하여 필름상태에서 유기 할로겐 화합물의 증기를 효과적으로 감지할 수 있는 화학센서를 보고하려 한다.

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, tetrachlorosilane 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 diethyl ether를 사용하였다. 형광 측정시 사용되는 용매로 THF과 toluene은 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 사용하였다. 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 합성은 보고된 바에 의하여 동일한 과정으로 합성되었으며 분광분석법을 통하여 생성물을 확인하고 사용하였다.^[11]

2.2. *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene의 합성

Yamaguchi 등이 보고된 방법과 비슷하게 합성되었다^[12]. 1,1-dichloro-2,3,4,5-tetraphenylsilole (4.54 g, 10 mmol)을 diethylether과 물의 혼합용액(2:1) 100 mL에 교반하면서 넣은 후 potassium hydroxide (1.68 g, 30 mmol)을 250 mL Schlenk flask에 넣고 반응을 20 시

간 환류 교반 시킨다. 반응이 끝나면 0.1 N HCl 용액으로 중화 시킨다. 반응 혼합물을 diethylether로 수차례 추출하고 무수의 MgSO₄로 잔여수분을 제거하고 용액을 여과한 후 농축시킨다. Diethylether에서 재결정을 통하여 2.7 g의 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene 백색결정을 얻었다. mp = 182-184°C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.43-7.33 (m, 10H), 7.04 (m, 6H), 6.76 (m, 4H), 6.33 (s, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 145.6, 139.8, 137.3, 131.7, 130.4, 129.5, 128.8, 127.8, 127.4, 126.6.

다른 합성 방법은 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 침전한다. 침전된 노란색 염은 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene이며 반응하고 남은 여분의 Li를 제거한다. Li를 제거한 용액에 과량의 methanol을 0°C에서 천천히 떨어뜨린다. 반응 혼합용액이 노란색으로 변하면 반응을 종결 시키고 workup을 통하여 diethylether로 추출한다. Diethylether로 수차례 추출하고 무수의 MgSO₄로 잔여수분을 제거하고 용액을 여과한 후 농축시킨 후 재결정을 통하여 수득률 70% 정도의 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene을 얻을 수 있다. 얻은 결정은 앞에서 얻은 생성물과 동일하다는 것을 NMR 분광학을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene은 phenyl 그룹 네 개가 butadiene 부분에 결합된 분자로 *cis* 위치에 있는 phenyl 그룹의 입체장에 효과로 phenyl 그룹의 회전이 용이하지 않으며 또한 butadiene 분자 면과 같은 평면에 존재하지 않는다. *cis,cis*-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene의 합성 방법은 그림 1에 나타낸 바와 같이 silole분자를 NaOH와 반응 시켜 desilylation 반응을 통하여 얻을 수 있다. 다른 한 방법으로는 silole 합성의 중간 단계에서 얻을 수 있는 방법이 있다. 이 방법은 diphenylacetylene과 lithium을 직접 반응 시켜 노란색 고체인 *cis* 형태의 이합체인 1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene을 합성한 후 methanol로 처리하여 얻을 수 있다. 이 두가지 반응 모두 높은 수득률로 얻을 수 있다. 그림 2는 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene에서 네 개의 phenyl 그룹이 입체장에 효과로 서로 회전

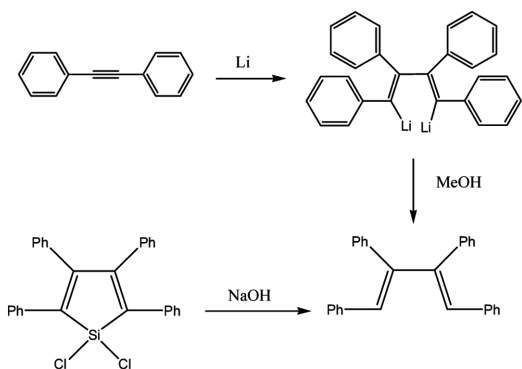


그림 1. cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene의 합성.
Fig. 1. Synthesis of cis,cis-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene.

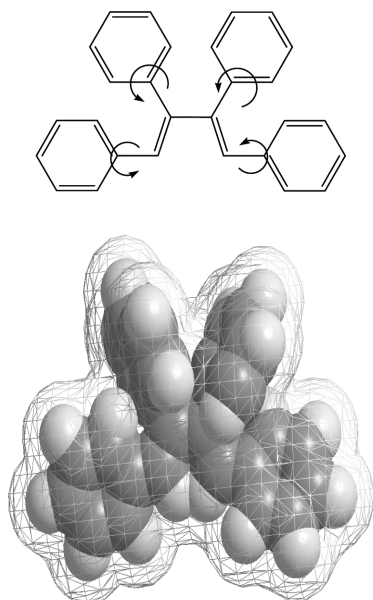


그림 2. cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene의 3차원 space filling model.

Fig. 2. 3 Dimensional space filling model of cis,cis-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene.

이 용이하지 않음을 나타내는 것으로 space filling model로 나타낸 것이다.

cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene은 발광 소재로서 전자 전이흡수와 형광을 UV-Vis 및 fluorescence 분광학을 이용하여 측정하였다. 340 nm에서 전자 전이흡수가 일어났다. 이는 butadiene 부분의 $\pi-\pi^*$ 전이에 기인하여 얻어진 결과이다. 용액에서 tetraphenylbutadiene의 형광 스펙트럼은 340 nm를 여기 파장으로 이용하였을 경우 520 nm에서 발광을 보여 주었고 이를 그림 3에 나타 내었다.

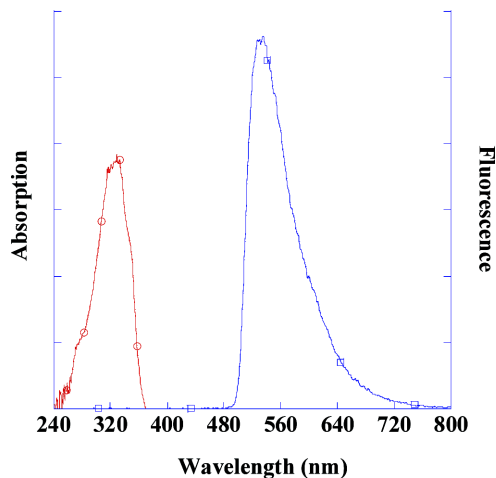


그림 3. cis,cis-1,2,3,4-Tetraphenylbutadiene의 UV-Vis 전자 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼.

Fig. 3. UV-Vis electron absorption spectrum and fluorescence spectrum of cis,cis-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene.

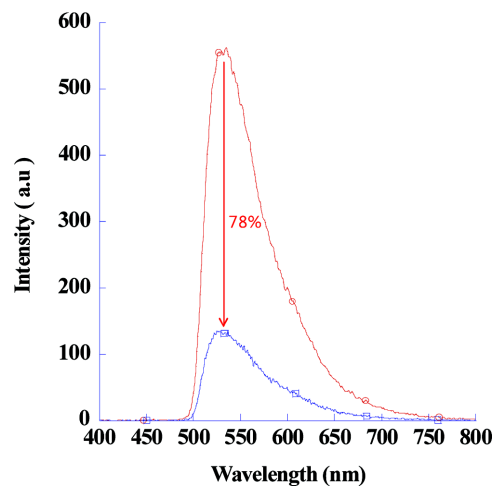


그림 4. Chloroform 증기에 노출되었을 때 tetraphenylbutadiene의 소광 스펙트럼.

Fig. 4. Quenching photoluminescence spectrum of tetraphenylbutadiene under the exposure of chloroform vapor flow.

유기할로젠 화합물은 유독한 화합물로 발암을 일으키는 발암성 물질로 구별되고 따라서 할로젠 화합물의 증기를 감지하는 일은 매우 중요한 일이라 할 수 있다. 합성된 cis,cis-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene을 유기 할로젠 화합물의 증기를 감지할 수 있는 화학센서로 응용하기 위해 THF 용액에 녹인 후 TLC 판에 도포시킨다. 도포된 TLC 판을 건조시킨 후 chloroform 증기를 불어 넣어 주면서 형광을 측정하였다.

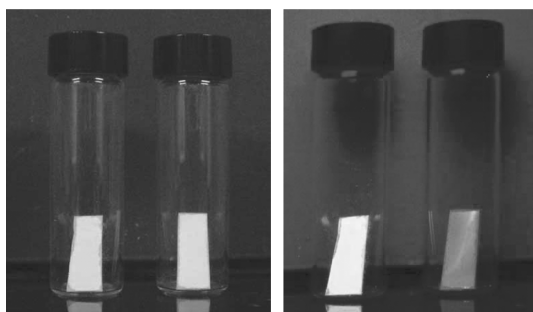


그림 5. Tetraphenylbutadiene 박막이 chloroform 하에서 소광을 나타낸 사진.

Fig. 5. Photograph showing quenching photoluminescence of tetraphenylbutadiene thin film under exposure of chloroform vapor.

TLC를 이용한 tetraphenylbutadiene 필름을 chloroform 증기에 노출 시켰을 때 소광이 일어났으며 소광의 정도는 약 78% 정도였다. 이를 그림 4에 나타내었다. 그림 5는 소광 현상을 사진으로 나타냈으며 사진의 왼쪽은 형광등 하에서 얻은 사진이며 오른쪽은 자외선 램프 하에서 얻은 사진이다. 각각의 사진 왼쪽은 chloroform 증기가 없는 상태이며 오른쪽은 chloroform 증기가 있을 때이다. 사진에서 보면 chloroform 증기가 효과적으로 tetraphenylbutadiene을 소광 시킴을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Phenyl 그룹 네 개가 butadiene 부분에 결합된 분자인 *cis,cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene의 합성 방법을 알아보았으며 전자 전이흡수와 형광성 측정하였다. 340 nm에서 전자 전이흡수가 일어났으며 520 nm에서 발광을 보여 주었다. TLC를 이용한 tetraphenylbutadiene 필름을 chloroform 증기에 노출 시켰을 때 소광이 일어났으며 소광의 정도는 약 78% 정도를 얻어 유기 할로젠 화합물을 감지하는 화학센서로써의 가능성을 알아보았다.

참고문헌

- [1] (1) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature*, Vol. 397, p. 121, 1999.
- [2] S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, "Excimers and exciplexes of conjugated polymers", *Science*, Vol.

265, p. 765, 1994.

- [3] R. Deans, J. Kim, M. R. Machacek, and T. M. Swager, "A Poly(p-phenyleneethynylene) with a Highly Emissive Aggregated Phase", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 8565, 2000.
- [4] C. Belton, D. F. O'Brien, W. J. Blau, A. J. Cadby, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, H. J. Bryne, R. Stockmann, and H. H. Horhold, "Excited-state quenching of a highly luminescent conjugated polymer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 1059, 2001.
- [5] W. Holzer, A. Penzkofer, R. Stockmann, H. Meysel, H. Liebegott, and H. H. Horhold, "Photophysical characterization of diphenyl-substituted phenylenevinylene and diphenylenevinylene polymers", *Polymer*, Vol. 42, p. 3183, 2001.
- [6] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.*, p. 1740, 2001.
- [7] J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, and B. Z. Tang, "Synthesis, Light Emission, Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1,1-Substituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles", *Chem. Mater.* Vol. 15, p. 1535, 2003.
- [8] B. K. An, S. K. Kwon, S. D. Jung, and S. Y. J. Park, "Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, p. 14410, 2002.
- [9] J. Chen, Z. Xie, J. W. Y. Lam, C. C. W. Law, and B. Z. Tang, "Silole-Containing Polyacetylenes. Synthesis, Thermal Stability, Light Emission, Nanodimensional Aggregation, and Restricted Intramolecular Rotation", *Macromolecules*, Vol. 36, p. 1108, 2003.
- [10] W. Holzer, A. Penzkofer, R. Stockmann, H. Meysel, H. Liebegott, and H. H. Horhold, "Energy density dependent fluorescence quenching of diphenyl substituted phenylene-vinylene and diphenylene-vinylene polymers by exciton-exciton annihilation", *Synth. Met.*, Vol. 125, p. 343, 2002.
- [11] 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.
- [12] 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.