

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09K 11/07
C07C 15/60

(45) 공고일자 1990년05월 18일
(11) 공고번호 특1990-0003429

(21) 출원번호	특1982-0005797	(65) 공개번호	특1984-0002887
(22) 출원일자	1982년12월24일	(43) 공개일자	1984년07월21일
(30) 우선권주장	341, 390 1982년01월21일 미국(US)		
(71) 출원인	아메리칸 사이아나미드 캄파니 존 제이 헤이간 미합중국 뉴저저주 웨인시		

(72) 발명자 프랭크 조오지프 아덴 주니어
미합중국 뉴저저주 07882 워싱턴시 함 235 아아르디이 3(RD 3)
로버어트 존 매프리
미합중국 뉴저저주 08876 섬머빌시 아파아트먼트 9 캐프리컨 드라
이브 171
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 김능균 (특허공보 제1875호)

(54) 비스(p-알킬페닐에티닐)안트라센

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

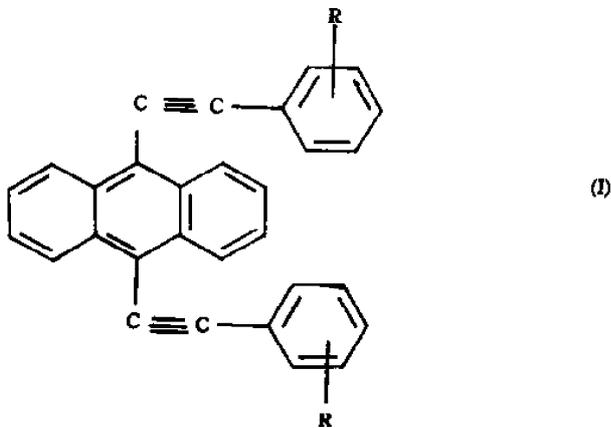
비스(p-알킬 페닐에티닐) 안트라센

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규 형광제 화합물과 화학발광을 발생시키기 위해 유용한 혼합물에 이들 화합물을 사용하고 또 화학발광을 발생시키기 위해 이와같은 혼합물을 사용하는데 관한 것이다.

Zweig 및 Maulding은 미합중국 특허 제3,557,233호와 제3,729,426호에서, 또 Maulding은 미합중국 특허 제3,888,786호에서, 클로로, 브로모, 플루오로 또는 저급 알킬기로 치환된 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센과 특정 옥살릭형태 화합물과 함께 과산화물과 반응하여 화학발광을 일으키는 형광제로서의 이들의 용도를 기술하고 있다. 본 발명은 Zweig 및 Maulding에 의해 기술된 발명에서 보다, 양자(quantum) 수율로서 측정할경우 보다높은 화학발광효율을 갖게되고, 또 광용량으로 측정할 경우보다 많은 광방출을 갖게되는 화학발광 혼합물용 형광제를 제공하고 있다.

본 발명은 다음 일반식(1)을 갖는 신규 형광제 화합물을 제공하고 있다.



상기 일반식에서 R은 C₄ 내지 C₂₂ 알킬과 C₄ 내지 C₈ 사이클로알킬로 구성되는 군으로부터 선택된다.

본 발명은 또한 화학발광을 일으키는 신규 화합물을 제공한다. 이들 혼합물은 혼합물이 과산화물성분과 반응할 경우 화학발광을 일으킬 수 있는 비율 및 농도의 (a)전술한 일반식(1)의 형광제화합물,

화학발광 반응물질 및 희석제로 구성된다.

본 발명은 이밖에 상기 조성의 혼합물을 과산화물성분과 반응시켜 화학발광을 일으키는 방법을 제공한다. 본 발명 형광제는 화학발광혼합물에 사용할 경우, 9,10-비스(페닐에티닐)안트라센은 약 9%의 양자수율을 갖음에 반하여 신규 형광제 혼합물은 약 15 내지 16%의 더 높은 수율을 얻게 되고, 또, 9, 10-비스(페닐에티닐)안트라센은 약 280루멘-시간/l의 광용량을 갖음에 반하여 신규 혼합물은 약 380 내지 550루멘-시간/l의 값을 갖는다는 사실로부터 선행기술 형광제 보다 아주 탁월함을 알 수 있다.

일반식(1)의 화합물은 약 2분자 비율의 선정된 페닐아세틸렌 리튬염을 안트라퀴논과 반응시켜 디하이드로디하이드록시비스(페닐에티닐) 안트라센을 제조하고, 이어 이를 Moulding의 미합중국 특허 제 3,911,038호에 더 상세히 기술된 방법에 따라 상응하는 9, 10-비스(페닐에티닐)안트라센으로 변환시킴으로써 제조할 수 있다.

일반식(1)화합물의 예로는, 9, 10-비스(p-n-헥실페닐에티닐)안트라센, 9, 10-비스(p-n-옥틸페닐에티닐) 안트라센, 9, 10-비스 (p-2-에틸헥실페닐에티닐) 안트라센, 9, 10-비스(p-n-도데실페닐에티닐) 안트라센, 9, 10-비스(p-사이클로헥실페닐에티닐)안트라센, 9, 10-비스(p-n-부틸페닐에티닐)안트라센과 그 유사체를 들 수 있다. 현재로서 화학발광 혼합물용으로 가장 바람직한 일반식(1)의 화합물은 9,10-비스(p-n-옥틸페닐에티닐) 안트라센이다.

본 명세서에서 사용된 바와 같은 "화학발광"이란 용어는 화학반응 방법에 의하여 약 300 내지 1200 나노미터의 전자기방사가 발생하는 것으로 정의된다.

"화학발광 반응물질"이란 용어는 과산화물성분과 화학반응을 일으켜 화학발광을 생성시키는 모든 화합물로서 정의된다. 본 발명에서 사용하기에 바람직한 화학발광 반응물질로는 옥살산에스테르와 미합중국 특허 제3,597,362호, 제3,888,786호 및 제4,226,738호에 기술된 특정의 옥사미드류를 들 수 있다.

본 명세서에서 사용된 "과산화물 성분과 반응시켜 화학발광을 일으키는 조성물"이란 용어는 희석제 내에서, 과산화물성분과 혼합시켜 화학발광을 일으키기에 충분한 농도의 화학발광반응물질과 일반식(1) 화합물의 혼합물로서 정의된다. 따라서 반응 혼합물중의 일반식(1) 화합물, 반응물질 화합물과 과산화물 조성성분의 초기농도는 화학발광을 일으키는데 충분해야만 한다.

본 명세서에서 사용된 "혼합"이란 용어는 "반응" 또는 화학발광을 얻기위해 성분 반응물질을 충분히 섞어주는 것을 의미한다.

일반식(1)의 형광제화합물은 본 발명에서 사용된 과산화물성분 또는 반응물질 화합물과 쉽게 반응하는 아니되며, 또, 사용된 희석제내에서는 일정량이상 가용성이어야만 한다.

과산화물성분과 반응하여 화학발광을 발생시키는 조성물은, 일반식(1)의 형광제 화합물과 반응물질 화합물을 용해시켜 반응계에 약 10^{-3} M 내지 약 10M, 바람직하게는 약 10^{-1} M 내지 1M의 반응물질 화합물과 약 10^{-5} M 내지 약 10^{-1} M 바람직하게는 약 10^{-3} M 내지 10^{-2} M의 형광제 화합물 초기농도를 갖을수 있는 액체로 구성될 수도 있다.

과산화물성분과 첨가반응시키기 이전의 조성물중 반응물질 화합물과 형광제화합물의 몰농도는 전술한 반응계에서의 동일 물질 몰농도의 약 1.1 내지 2.5, 바람직하게는 약 1.2 내지 1.3배이다.

과산화물 성분과 반응시키기 위한 조성물 중에 사용될 수 있는 희석제로서 전형적인 것으로는 미합중국 특허 제3,749,679호와 제3,888,786호에서 사용하기 위해 기술된 화합물과 같은 에스테르, 에테르, 방향족탄화수소, 염소화 지방족 및 방향족 탄화수소를 들 수 있다. 가장 바람직한 희석제는 디부틸 프탈레이트이다. 용매를 배합하여 사용할 수도 있으나, 이와같은 배합물에는 강한 전자공여용매, 강한 산성 또는 강한 염기성 용매를 함유해서는 아니된다.

본 명세서에서 사용된 "희석제"의 용어는 일반식(1) 화합물 및 반응물질 화합물용 액체용매 또는 분산제로서 정의된다.

본 명세서에서의 사용된 "과산화물 성분"이란 용어는 적합한 희석제중의 과산화수소화합물, 히드로퍼옥사이드 화합물 또는 과산화물 화합물 용액을 의미한다.

"과산화수소화합물"이란 용어에는 (1) 과산화수소와 (2) 과산화수소 생성화합물을 포함한다. 과산화수소는 바람직한 히드로퍼옥사이드이며, 또 용매내의 과산화수소 용액 또는 나트륨 퍼보레이트, 나트륨퍼옥사이드 및 그 유사체와 같은 무수 과산화수소 화합물로서 사용될 수도 있다. 과산화수소를 사용하기로 계획된 경우는 언제나, 과산화수소를 방출할 수 있는 적합한 어떤 화합물로도 치환시킬 수 있다.

과산화물성분용으로 사용될 수 있는 희석제로는 히드로퍼옥사이드, 화학발광반응물질, 및 형광제 화합물에 대해서는 비교적 비반응성이고, 또 0.01M 이상의 히드로퍼옥사이드 용액을 제공할 수 있는 용해도를 갖는 액체는 어느것이든지 사용될 수 있다. 히드로퍼옥사이드 성분용 희석제로 적합한 용매로는 물 : 에탄올, 3차 부탄올, 또는 옥탄올과 같은 알콜 : 디에틸에테르, 디아미에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디부틸디에틸렌글리콜, 퍼플루오로프로필에테르와 1,2-디메톡시에탄과 같은 에테르와 에틸아세테이트, 에틸벤조에이트, 디메틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 프로필 포름에이트와 같은 에스테르를 들 수 있다. 물론, 용매 혼합물은, 이 용매 혼합물이 히드로퍼옥사이드 용해도를 충족시킨다는 조건하에서 상기 용매와 아니솔, 테트라린 및 클로로벤젠과의 혼합물과 같은 용매 혼합물이 사용될 수 있다. 그러나 일반적으로 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드와 헥사메틸포스포아미드와 같은 강한 전자 공여 용매는 과산화물 성분용 주희석제로서 사용되지 않아야만 한다.

과산화물성분용으로 바람직한 희석제는 약 80부피% 디메틸프탈레이트와 약 20부피% 3차 부탄올의 혼

합물을 들수 있다. 과산화물 성분중의 과산화수소농도는 약 0.2M 내지 약 15M 범위일 수 있다. 바람직한 것은 약 1M 내지 약 2M의 농도 범위이다.

방출되는 화학발광 광선의 수명과 강도는 다음과 같은 조절제를 사용하여 조절할 수가 있다.

(1) 히드로퍼옥사이드와 일반식(1) 화합물의 반응속도를 변경시키는 촉매첨가. 이같은 목적을 달성하는 촉매로는 M. L. Bender가 "chem. Revs.", "Vol. 60,53페이지(1960)에 기술한 촉매들을 들수 있다. 또한 반응속도 또는 화학발광속도를 변경시키는 촉매로는 미합중국 특허 제3,775,366호의 가속제와 미합중국 특허 제3,691,085호 및 제3,704,231호의 감속제를 들수 있다.

(2) 히드로퍼옥사이드의 변경

히드로퍼옥사이드 형태 및 농도는 조절 목적으로 사용된다. 화학광선계의 수명을 조절하기 위하여 과산화물 성분중에 나트륨 살리실레이트와 같은 약 염기성 가속제를 첨가시켜 주는 것이 바람직하다. 과산화물 성분중에 사용되는 약 염기성 가속제의 농도는 약 10^{-6} M 내지 약 10^{-2} M, 바람직하게는 약 10^{-4} M 내지 약 10^{-3} M 범위일 수 있다.

반응계내에서 과산화물조성의 초기 성분 농도는 과산화물 성분이 반응 혼합물의 약 15 내지 약 60부피%를 구성하는 관계로 과산화물 성분에서의 농도의 약 0.15 내지 0.60으로 된다.

화학발광 반응에서 과산화수소 화합물의 농도는 화학발광 반응물질 몰농도 이상을 유지하며, 또 전술한 반응계에서 화학발광 반응물질 농도의 1.2 내지 5.0배가 바람직하다. 최적의 농도는 각각의 계에서 실험적으로 결정되어야만 한다.

다음의 실시예들은 본 발명을 설명한다. 모든부는 별도 언급이 없는 한에는 중량부이다.

[실시예 1]

9, 10-비스(P-n-옥틸페닐에티닐) 안트라센의 제법

알곤 브란켓하에서 온도계, 교반기, 알곤유입구, 및 환류 냉각기가 구비된 반응용기에 2.4635g 리튬아미드(0.1073몰), 160ml 건조 디옥산과 22.22g의 P-n-옥틸페닐아세틸렌(90% 순도 ; 0.0933몰)을 첨가하고 또 수득혼합물을 80°C로 가열하며, 2.5시간동안 교반하고, 이어 실온으로 냉각시킨다. 9.2077g 안트라퀴논(0.0442몰)과 50ml의 추가건조디옥산을 첨가하여 수득 혼합물을 100°C에서 56시간동안 교반시킨다.

반응혼합물을 15°C로 냉각하고, 70ml N, N-디메틸포름아미드와 10ml 빙초산 혼합물에 33.5g 염화제 1주석 이수화물을 용해시킨 용액을 첨가하여, 또 수득 혼합물을 100°C에서 5시간동안 교반시킨다. 이어 반응혼합물을 실온으로 냉각하여 16시간동안 교반하고 또 이어 10°C로 냉각한다. 100ml 빙초산과 100ml 묽은황산을 첨가하고, 또 수득혼합물을 주위온도에서 1시간동안 교반한다.

반응 혼합물을 정치시켜서, 상등액은 짙은 갈색의 고무상 잔유물로부터 디칸트 분리시킨다. 잔유물을 200ml 물로 배산시키고(triturate), 물과 함께 0.5시간동안 교반후 정치시킨다. 물은 디칸트 분리시키고, 또 잔유물은 400ml 톨루엔에 용해시킨다. 수득용액을 여과하여 여과물은 진공하에서 농축시켜 짙은 갈색 잔유물을 수득한다. 잔유물은 톨루엔에 재용해시켜서, 무수마그네슘 설페이트, DARCO[®] 탈색제탄소(ICI Americas, Inc), 및 Magnesol^{*} (상표, FMC Corporation) 로 처리하고, 또 Dean-stark 트랩을 사용하여 공비가열로 물을 제거하면서 1시간동안 교반환류 시킨다. 이어 뜨거운 반응 혼합물을 규조토상(床)을 통하여 여과하고, 또 이 여과물을 농축 건조시켜 짙은색의 반고용체를 수득한다. 이를 120ml 헥산중에서 재결정시켜 융점 131 내지 133°C의 황색 결정고체 3.2g을 수득한다.

C₄₆H₅₀

계산치 : C : 91.64%, H : 8.36%

측정치 : C : 90.63%, H : 8, 45%

[실시예 2]

9, 10-비스(P-n-도데실페닐에티닐)안트라센의제법

알곤 브란켓하에서, 온도계, 알곤유입구, 교반기 및 환류 냉각기가 구비된 반응용기에 1.8712g의 리튬아미드(0.0815몰), 135ml 건조 디옥산과 19.14g P-n-도데실페닐아세틸렌(0.0708몰)을 첨가하고, 또 수득 혼합물을 환류온도로 가열하고 2.5시간동안 교반시키며, 이어 실온으로 냉각한다. 6.9754g 안트라퀴논(0.0335몰)을 첨가하고, 혼합물을 재차 가열하여 15시간동안 환류 교반시킨다.

반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 55ml N, N-디메틸포름아미드중에 25.4g의 염화제 1주석 이수화물을 용해시킨 용액을 첨가하고, 또 이 혼합물을 100°C로 5시간동안 가열 교반시킨다. 반응 혼합물을 다시 냉각시켜 실온에서 15시간동안 교반시킨다. 이어 15ml 빙초산과 150ml의 5N 희석 황산을 첨가하고 이어 400ml의 따뜻한 사이클로 헥산을 첨가한다. 반응 혼합물을 30분간 교반하고, 이어 2개층으로 분리시켜, 하부층을 제거한다. 상부층은 무수마그네슘설페이트상에서 건조시키고, 이어 DARCO[®] 탄소와 HYFLO[®] Super-Cel(Johns-Manville Sales Corporation) 으로 처리하고, 또 주위 온도에서 1시간동안 교반시킨다. 이어 혼합물을 여과하고 또 여과케이크는 사이클로헥산으로 세척한다. 여과물과 세척액을 혼합하여 이를 진공하에서 농축시켜 갈색고체를 수득한다. 이 고체를 차가운 이소프로판올에 가해 슬러리상으로 만들고, 여과하여, 차가운 이소프로판올로 행군후 건조시켜 담황색 고체 8.5g을 수득한다. 메틸사이클로 헥산중에서 재결정시켜 융점 111 내지 113°C의 황색 고체를 수득한다.

C₅₄H₆₆

계산치 : C ; 90.70%, H ; 9.30%

측정치 : C ; 90.02%, H ; 9.35%

[실시에 3 내지 5]

화학발광의 측정

7.5mℓ의 비스(6-카보펜톡시-2,4,5-트리클로로페닐)옥살레이트(cppo)와 선정된 형광제(표 1에 기재함)의 용액을 디부틸프탈레이트 중에서 제조한다. 각 용액을 80부피% 디메틸프탈레이트-20부피% 3차부탄올중의 과산화수소 및 나트륨 살리실레이트로 구성되는 2.5mℓ의 과산화물 성분과 혼합시킨다.

화학발광반응 혼합물의 각각은 0.38M 과산화수소, 1.56×10^{-4} M 나트륨 살리실레이트, 0.08M CPPO와 2.25×10^{-3} M 형광제의 초기농도를 갖는다. 각 용액 화학발광의 정량적 측정은 Journal of Organic Chemistry, Vol 44, 4115페이지 (1979)에 기술된 방법에 따라 Hirt-Roberts radiometer-spectrophotometer를 사용하여 행해진다. 시험결과는 표 1에 수록하였다. 실시에 1 및 2의 형광제 화합물은, 선행기술 형광제로서 대부분의 옥살레이트 에스테르 화학발광 조성물을 대표하여 선정된 화합물인 비교 형광제(실시에 3)에서 보다 탁월하게 높은 광용량과 양자수율을 제공하였다.

[표 1]

실시에	형광제	광용량(a)	양자수율%(b)	T ₇₅ :분(c)
3	실시에 1의 화합물	382	15.9	94
4	실시에 2의 화합물	380	15.4	69
5	9,10-비스(페닐 에터닐)안트라센	279	12.5	53

(a) 루멘-시간/ℓ

(b) 아인스타인/몰 × 100

(c) 총 광선의 75%가 방출되는데 필요로 하는 시간(분)

[실시에 6-8]

0.10M CPPO를 사용하고 실시에 1의 화합물의 농도를 달리하여 실시에 3의 과정을 수행했다. 결과는 표 2에 표시했다.

[표 2]

실시에	형광제농도(M)	광용량	양자수율퍼센트	T ₇₅
6	0.00225	366	12.2	101
7	0.00450	397	12.9	76
8	0.00675	365	11.6	110

[실시에 9-13]

표 3에 표시한 대로 여러가지 농도의 CPPO를 사용하고 실시에 1 화합물 0.00450M을 사용하여 실시에 3의 과정을 수행했다. 결과는 표 3에 표시했다.

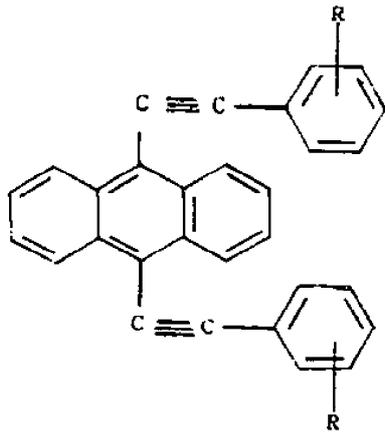
[표 3]

실시에	CPPO의 농도	광용량	양자수율퍼센트	T ₇₅
9	0.05	235	15.2	26
10	0.08	340	13.6	87
11	0.10	422	13.4	88
12	0.15	546	11.5	167
13	0.20	535	8.5	150

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(1)로 정의되는 화합물인 비스(p-알킬페닐에티닐)안트라센 :



(1)

상기 일반식(1)에서 R은 C₄ 내지 C₂₂ 알킬과 C₄ 내지 C₈ 사이클로알킬로 구성되는 군으로부터 선정된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 9, 10-비스(p-n-옥틸페닐에티닐)안트라센.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 9, 10-비스(p-n-도데실페닐에티닐)안트라센.