



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0084431

(43) 공개일자

2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7011534

(22) 출원일자 2007년05월21일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년05월21일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2005/004121

(87) 국제공개번호

WO 2006/043110

국제출원일자 2005년10월24일

국제공개일자

2006년04월27일

(30) 우선권주장 0423506.5 2004년10월22일 영국(GB)

(71) 출원인 더 퀸즈 유니버시티 오브 벨파스트
영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7 1엔엔)(72) 발명자 얼 마틴 존
영국 비티10 0이유 벨파스트 피나기 이니쇼웬 드라이브 40에이
세든 케네스 리차드
영국 비티21 0엘에이 코. 다운 도나가디 밀라일 로드 145“타라”

(74) 대리인 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 46 항

(54) 발광성 착염

(57) 요약

고체 상태에 있을 때, (a) 형광성, (b) 인광성, 및 (c) 전자발광성으로부터 선택되는 하나 이상의 발광성을 나타내며, 250°C 미만의 용점을 가진 이온성 액체를 기반으로 하는 착염.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 식을 가진 착염(complex salt)으로서:

$([Org]^{n+})_m \cdot ([M(Lg)_p]^{m-})_n$

(상기 식에서, $m = 1, 2, 3$ 또는 $4\circ$ 이고;

$n = 1$ 또는 $2\circ$ 이고;

$p = 3, 4, 5$ 또는 $6\circ$ 이고;

M 은 금속이고;

Lg 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 리간드를 나타내고;

$[Org]^{n+}$ 는 유기 양이온을 나타냄)

상기 착염은, (1) 고체 상태에 있을 때 (a) 형광(fluorescence), (b) 인광(phosphorescence) 및 (c) 전자발광(electroluminescence)으로부터 선택되는 하나 이상의 발광성을 나타내고, (2) 250°C 미만의 용점율을 가지며, (3) 용융되었을 때 이온성 액체(ionic liquid)를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는

착염.

청구항 2.

제1항에 있어서,

200°C 미만의 용점율을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 3.

제1항에 있어서,

180°C 미만의 용점율을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 4.

제1항에 있어서,

150°C 미만의 용점율을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 5.

제1항에 있어서,

125°C 미만의 용점율을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 6.

제1항에 있어서,

100°C 미만의 융점을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

m이 2인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

m이 1인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

n이 1인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

p가 4, 5 또는 6인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

p가 4인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 VII족 또는 VIII족 금속인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 망간 또는 류테늄인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 14.

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 Lg(동일할 수도 있고 상이할 수도 있음)가 할로겐인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 15.

제14항에 있어서,

각각의 Lg(동일하거나 상이할 수 있음)가 Cl 또는 Br인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 16.

제15항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[M(Cl)_p]^{m-}$) 또는 ($[M(Br)_p]^{m-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[M(Cl)_4]^{2-}$) 또는 ($[M(Br)_4]^{2-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 18.

제17항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[Mn(Cl)_4]^{2-}$) 또는 ($[Mn(Br)_4]^{2-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 19.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 란탄족인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 20.

제19항에 있어서,

M이 세륨 또는 유로퓸인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 21.

제19항 또는 제20항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[M(Lg)_6]^{3-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 22.

제21항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[M(Cl)_6]^{3-}$) 또는 ($[M(Br)_6]^{3-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 23.

제22항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[Ce(Cl)_6]^{3-}$) 또는 ($[Ce(Br)_6]^{3-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 24.

제22항에 있어서,

상기 음이온 ($[M(Lg)_p]^{m-}$) \circ , 식 ($[Eu(Cl)_6]^{3-}$) 또는 ($[Eu(Br)_6]^{3-}$)을 가진 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 25.

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 해테로 고리형(heterocyclic)인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 26.

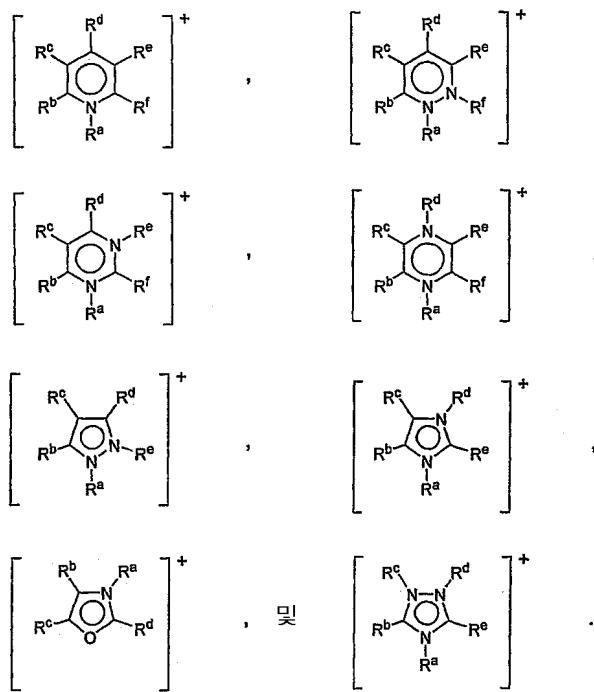
제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸 및 트리아졸로부터 선택되는 해테로 고리형 핵을 포함하는 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 27.

제25항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺가 하기 식으로부터 선택되는 구조를 가진 것을 특징으로 하는 착염:



상기 식에서,

R^a는 C₁ 내지 C₄₀ 직쇄형 또는 분지형 알킬기 또는 C₃ 내지 C₈ 사이클로알킬기이고, 상기 알킬 또는 사이클로알킬기는 C₁ 내지 C₆ 알콕시, C₆ 내지 C₁₀ 아릴, CN, OH, NO₂, C₁ 내지 C₃₀ 아랄킬 및 C₁ 내지 C₃₀ 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있고;

R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로,

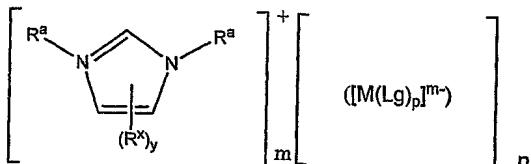
수소, C₁ 내지 C₄₀ 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C₃ 내지 C₈ 사이클로알킬기, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기(여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기는, 치환되지 않거나, C₁ 내지 C₆ 알콕시, C₆ 내지 C₁₀ 아릴, CN, OH, NO₂, C₇ 내지 C₃₀ 아랄킬 및 C₇ 내지 C₃₀ 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있음)로부터 선택되거나, 또는

R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f 중 인접한 탄소 원자에 결합된 임의의 2개는 메틸렌 사슬 -(CH₂)_q-(식에서, q는 2 내지 8임)을 형성함.

청구항 28.

제25항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺가 하기 식으로부터 선택되는 구조를 가진 것을 특징으로 하는 착염:



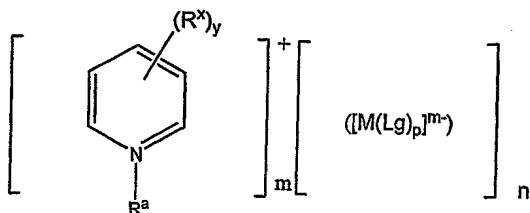
상기 식에서,

- 각각의 R^a 는 동일하거나 상이하고, 그 각각은 독립적으로, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;
- R^x 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{10} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{10} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{10} 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고;
- y 는 0, 1, 2 또는 3이고;
- m 및 n 은 제1항, 제7항, 제8항 또는 제9항 중 어느 한 항에 정의된 바와 동일함.

청구항 29.

제25항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 하기 식으로부터 선택되는 구조를 가진 것을 특징으로 하는 착염:



상기 식에서,

- R^a 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;
- R^x 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{10} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{10} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{10} 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고;
- y 는 0, 1, 2 또는 3이고;
- m 및 n 은 제1항, 제7항, 제8항 또는 제9항 중 어느 한 항에 정의된 바와 동일함.

청구항 30.

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 포스포늄 이온 $(R^gR^hR^iR^jP)^+$ 이고,

여기서 R^g , R^h , R^i 및 R^j 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로, C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되고,

상기 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기는 치환되지 않거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는
착염.

청구항 31.

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 4차 암모늄 양이온 $(R^gR^hR^iR^jN)^+$ 이고, 여기서 R^g , R^h , R^i 및 R^j 는 제31항에서 정의된 바와 동일한 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 32.

제12항, 제13항, 제19항 또는 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

$[Org]^{n+}$ 가 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸페닐포스포늄 및/또는 트리페닐메틸포스포늄을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 33.

하기 식을 가진 착염으로서:

$$([Org]^{n+})_m \cdot ([M(Lg)]^{m-})_n (A)$$

(상기 식에서, $m = 1, 2, 3$ 또는 4 이고;

$n = 1$ 또는 2 이고;

$p = 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

M 은 금속이고;

Lg 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 리간드를 나타내고;

$[Org]^{n+}$ 는 유기 양이온을 나타냄)

M 은 Mn 이고, 유기 양이온 $[Org]^{n+}$ 는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸페닐포스포늄 및 트리페닐메틸포스포늄을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 34.

제33항에 있어서,

M이 란탄족인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 35.

제34항에 있어서,

M이 세륨 또는 유로퓸인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 36.

제34항 또는 제35항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺가 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨, 아세토니트릴 및/또는 알루미늄 클로라이드-1-메틸-3-에틸이미다졸륨을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 37.

제33항에 있어서,

M이 VII족 또는 VIII족 금속인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 38.

제33항, 제34항, 제35항 및 제37항 중 어느 한 항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺가 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 및/또는 피리디늄을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 39.

제37항에 있어서,

M이 루테늄인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 40.

제37항에 있어서,

M이 망간인 것을 특징으로 하는 착염.

청구항 41.

제39항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺ 가 1-메틸-3-에틸이미다졸륨을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 42.

제40항에 있어서,

[Org]ⁿ⁺ 가 1-메틸-3-에틸이미다졸륨을 제외한 것임을 특징으로 하는 착염.

청구항 43.

발광 디스플레이 장치의 제조, 코팅재의 제조, 또는 플라스틱 조성물 내로의 혼입에 사용되는, 하기 식을 가진 착염의 용도:

$$([Org]^{n+})_m \cdot ([M(Lg)_p]^{m-})_n (A)$$

상기 식에서, $m = 1, 2, 3$ 또는 4 이고;

$n = 1$ 또는 2 이고;

$p = 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

M 은 금속이고;

Lg 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 리간드를 나타내고;

[Org]ⁿ⁺는 유기 양이온을 나타냄.

청구항 44.

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 착염으로 이루어진 발광 엘리먼트를 포함하는 발광 디스플레이 장치.

청구항 45.

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 복수의 상이한 인광체(phosphor)를 포함하는 세트(set)로서,

각각의 상기 인광체는 선택된 상이한 파장에서 인광을 발생하는 것을 특징으로 하는 세트.

청구항 46.

제45항에 있어서,

3개의 인광체로 이루어지고, 그중 하나의 화합물은 청색에 대응하는 파장에서 인광을 발생하고, 제2의 인광체는 적색에 대응하는 파장에서 인광을 발생하고, 제3의 인광체는 녹색에 대응하는 파장에서 인광을 발생하는 것을 특징으로 하는 세트.

명세서

기술분야

본 발명은 발광성 쥬萸 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

다양한 발광 특성(예; 형광, 인광, 전자발광 등)을 가진 화합물은 광범위한 산업 응용 분야에서 활용된다. 그 예로는 영상 및 디스플레이 장치, 전기광학 장치(electro-optical device) 및 분석 수단(assay procedure)이 포함된다. 예를 들면, 형광성, 인광성, 및 전자발광성 화합물은 음극선관, 형광등, X선 이미지 스크린, 방사선 검출기, 장난감과 기타 리크리에이션 장치, 사인, 발광성 고체 상태 장치 등의 제조에 꽤 넓게 응용된다. 일반적으로 그러한 응용에는 무기 인이 사용되는데, 이들 물질은 복잡한 증착 기술을 필요로 하는 단점을 갖는다.

다른 디스플레이 장치는 또 다른 광원을 변조하는 성분을 활용한다는 점에서 수동적(passive)이다. 그 예로는 이동 전화, 계산기, 컴퓨터 스크린 및 평판 텔레비전 디스플레이에서 사용되는 종류의 액정 디스플레이가 포함된다. 그러한 장치는 음극선관 디스플레이보다는 제조하기에 더 편리하지만, 별도의 광원을 필요로 하고, 제조 원료가 되는 물질이 시간 경과에 따라 열화(劣化)되는 경향이 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 쥬물화 금속 음이온(complexed metal anion) 및 선택된 유기 양이온(organic cation) 사이에 형성된 쥬萸을 포함하는 새로운 부류의 발광 화합물을 제공함으로써 그 목적을 달성했다. 쥬물화 금속 음이온과 상기 유기 양이온을 적절히 선택함으로써 넓은 범위의 바람직한 물리적 성질을 가진 화합물을 제조할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 예를 들면, 상기 쥬물의 기본적 발광성은 상기 금속과 그와 관련된 리간드의 적절한 선택에 의해 미리 결정될 수 있다. 마찬가지로, 용점 및 유기 용매 중에서의 용해도와 같은 성질은 유기 양이온의 적절한 선택에 의해 결정될 수 있다. 또한, 상기 유기 양이온은 쥬물의 발광성에 전반적으로 영향을 줄 수 있는 것으로 밝혀졌다.

3차 알킬암모늄 및 3차 메틸페닐 포스포늄 화합물을 함유한, 비교적 용점이 높은 마찰 발광성(triboluminescent) 망간계 쥬물이 Cotton, F.A. 등과 Hardy, G.E. 등에 의해 문헌에 발표되었다(참조: "Correlation of Structure and Triboluminescence for Tetrahedral Manganese(II) Compounds", Cotton F.A. et al., Inorg. Chem. 2001, 40, 3576-3578; "Triboluminescence and Pressure Dependence of the Photoluminescence of Tetrahedral Manganese(II) Complexes", Gordon E.H. et al., Inorg. Chem., Vol. 15, No. 12, 1976 pp 3061).

본 발명의 일 태양에 따르면, 하기 식을 가진 쥬萸:



(상기 식에서, m = 1, 2, 3 또는 4이고;

n = 1 또는 2이고;

p = 3, 4, 5 또는 6이고;

M은 금속이고;

Lg는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 리간드를 나타내고;

[Org]^{n+}는 유기 양이온을 나타냄)

을 발광 디스플레이 장치의 제조, 페인트와 같은 코팅재(coating material)의 제조, 또는 플라스틱 조성물 내로의 혼입에 사용하는 용도가 제공된다. "발광 디스플레이 장치"라 함은 사용 시에 형광성, 인광성 또는 전자발광성 광신호(light signal)를 생성하는 장치를 의미한다. 상기 장치는 바람직하게 시각적 디스플레이 용도에 사용된다. 코팅재의 예로는 페인트 및 잉크가 포함된다.

식(A)을 가지며, (1) 고체 상태에 있을 때 (a) 형광, (b) 인광 및 (c) 전자발광으로부터 선택되는 하나 이상의 발광성을 나타내고, (2) 250°C 미만, 바람직하게는 200°C 미만의 용점을 가지며, (3) 용융되었을 때 이온성 액체를 형성할 수 있는 착염은 신규이며 본 발명의 또 다른 태양을 형성한다.

본 발명은 또한, 하기 식을 가진 착염:



(상기 식에서, $m = 1, 2, 3$ 또는 4 이고;

$n = 1$ 또는 2 이고;

$p = 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

M 은 금속이고;

Lg 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 리간드를 나타내고;

$[Org]^{n+}$ 는 유기 양이온을 나타냄)

으로서, 단 M 은 Mn 이고, 유기 양이온 $[Org]^{n+}$ 는 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸페닐포스포늄 및 트리페닐메틸포스포늄을 제외한 것인 착염을 제공한다.

주어진 음이온 $([M(Lg)_p]^{m-})_n$ 에 있어서, 본 발명에 따른 착염은 용점 및 유기 용매 중의 용해도와 같은 소정 범위의 선택된 물리적 성질을 구비하여 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 착염은 180°C 미만의 용점, 150°C 미만, 125°C 미만, 및 경우에 따라서는 100°C 미만의 용점을 가질 수 있다.

m, n 및 p 의 값은 금속 M 의 원자가 상태 및 배위수(coordination number)에 의존한다. 전형적으로, 망간(II)과 같은 +2 산화 상태에서 4-배위 금속 이온의 경우에, m 은 2, n 은 1, p 는 4이다. 다른 금속 이온에 있어서, p 는 5 또는 6과 같은 다른 값을 가질 수 있다.

금속 "M"의 예로는 VII족 또는 VIII족 금속, 예를 들면 망간 및 루테늄이 포함되고, 리간드 Lg (각각의 Lg 는 동일할 수도 있고 상이할 수도 있음)의 예는 할로겐이고, 그중에서도 특히 염소 또는 브롬이다.

음이온 $([M(Lg)_p]^{m-})$ 에 대한 전형적인 식으로는 $([M(Cl)_p]^{m-})$ 또는 $([M(Br)_p]^{m-})$, 특히 $([M(Cl)_4]^{2-})$ 또는 $([M(Br)_4]^{2-})$ 이 포함된다. 예를 들어 상기 금속이 망간인 경우, 상기 음이온은 예컨대 식 $([Mn(Cl)_4]^{2-})$ 또는 $([Mn(Br)_4]^{2-})$ 일 수 있다.

상기 금속의 다른 예는 세륨 또는 유로퓸과 같은 란탄족 원소를 포함한다. 이 경우, 음이온 $([M(Lg)_p]^{m-})$ 은 식 $([M(Lg)_6]^{3-})$ 을 가질 수 있다. 예를 들면, $([M(Lg)_p]^{m-})$ 은 식 $([M(Cl)_6]^{3-})$ 또는 $([M(Br)_6]^{3-})$ 을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 세륨의 경우에, 음이온 $([M(Lg)_p]^{m-})$ 은 식 $([Ce(Cl)_6]^{3-})$ 또는 $([Ce(Br)_6]^{3-})$ 을 가질 수 있다. 유로퓸의 경우에, 음이온 $([M(Lg)_p]^{m-})$ 은 식 $([Eu(Cl)_6]^{3-})$ 또는 $([Eu(Br)_6]^{3-})$ 을 가질 수 있다.

본 발명의 발광성 쥬염이 가지는 용점, 유기 용매 중의 용해도 및 발광 특성과 같은 물리적 성질은 유기 양이온 $[Org]^{n+}$ 의 크기, 구조 및 소수성(hydrophobicity)에 주로 의존한다.

일반적으로 $[Org]^{n+}$ 의 분자량은 1000 미만, 바람직하게는 500 미만, 가장 바람직하게는 250 미만이어야 한다. 따라서, $[Org]^{n+}$ 이 아래에 정의된 바와 같이 식 $(NR^gR^hR^iR^j)^+$ 또는 $(PR^gR^hR^iR^j)^+$ 의 3차 암모늄 또는 3차 포스포늄 양이온일 때, R^g, R^h, R^i 및 R^j 등의 기는 바람직하게 각각 30개 미만의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 20개 미만의 탄소 원자를 가진다. 식 $(NR^gR^hR^iR^j)^+$ 또는 $(PR^gR^hR^iR^j)^+$ 을 갖는 본 발명에 따른 발광성 쥬염의 바람직한 실시예에서, R^g, R^h, R^i 및 R^j 중 하나는 1~20개의 탄소 원자를 가지며, 나머지는 1~6개의 탄소 원자를 가진다. 특히 바람직한 화합물에서, R^g, R^h, R^i 및 R^j 중 하나는 10~20개의 탄소 원자를 가지고, 나머지는 1~6개의 탄소 원자를 가진다.

본 발명에 따른 바람직한 쥬염에서, $[Org]^{n+}$ 은 헤테로 고리형(heterocyclic) 양이온, 특히 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸 및 트리아졸로부터 선택되는 헤테로 고리형 핵을 포함하는 것이다.

재론하건대, $[Org]^{n+}$ 의 분자량은 1000 미만, 바람직하게는 500 미만, 가장 바람직하게는 250 미만이어야 한다. 따라서, $[Org]^{n+}$ 이 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸 및 트리아졸로부터 선택되는 치환된 헤테로 고리형 핵일 경우, 치환체(예컨대, 이하에 정의되는 치환체 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f)는 바람직하게 각각 30개 미만의 탄소 원자를 함유하고, 가장 바람직하게는 20개 미만의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명에 따른 발광성 쥬염의 바람직한 실시예에서, $[Org]^{n+}$ 이 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸 및 트리아졸로부터 선택되는 치환된 헤테로 고리형 핵일 경우, 치환체(예컨대, 이하에 정의되는 치환체 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f) 중 하나는 1~20개의 탄소 원자를 가지고, 나머지는 1~6개의 탄소 원자를 가진다. 특히 바람직한 화합물에서, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e 및 R^f 중 하나는 10~20개의 탄소 원자를 가지고, 나머지는 1~6개의 탄소 원자를 가진다.

본 발명의 쥬염의 대부분은 이온성 액체(ionic liquid)를 형성할 수 있다.

본 명세서에서 사용하는 "이온성 액체"라는 용어는 고체를 용융시킴으로써 제조될 수 있고, 그렇게 제조되었을 때 오로지 이온으로만 이루어지는 액체를 의미한다. 이온성 액체는 유기염, 특히 헤테로 고리형 질소 함유 화합물의 염으로부터 유도될 수 있다. 따라서, 본 발명의 관점에서, Org는 헤테로 고리형 핵을 포함하는 것이 바람직하다.

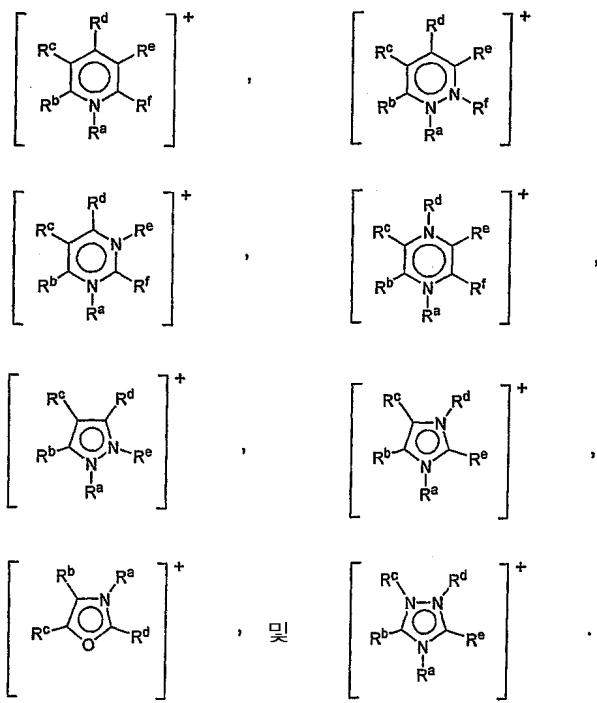
이온성 액체는 양이온 1종 및 음이온 1종을 포함하는 균질한 물질로 형성될 수 있고, 또는 2종 이상의 양이온 및/또는 음이온으로 이루어질 수 있다. 따라서, 이온성 액체는 2종 이상의 양이온 및 1종의 음이온으로 이루어질 수 있다. 이온성 액체는 또한 1종의 양이온 및 1종 이상의 음이온으로 이루어질 수도 있다. 따라서, 본 발명의 혼합 염은 특정한 $[Org]^{n+}$ 양이온 및 $[M(Lg)_p]^{m-}$ 음이온에 부가하여 음이온과 양이온을 함유하는 혼합 염을 포함할 수 있다. 본 발명의 혼합 염은 또한 2종 이상의 특정한 $[Org]^{n+}$ 양이온 및 $[M(Lg)_p]^{m-}$ 음이온이 존재하는 혼합 염을 포함할 수 있다.

종합하면, 본 명세서에서 사용하는 "이온성 액체"라는 용어는 단일 염(하나의 양이온 종 및 하나의 음이온 종)으로 이루어진 균질한 조성물을 의미할 수 있고, 또는 2종 이상의 양이온 및/또는 2종 이상의 음이온을 함유하는 헤테로 조성물을 의미할 수 있다.

"이온성 액체"라는 용어는 높은 용점을 가진 화합물 및 낮은 용점, 예를 들면 실온 미만의 용점(즉 15~30°C)을 가진 화합물 모두를 포함한다. 후자의 경우를 종종 "실온 이온성 액체"라 지칭한다.

본 발명의 쥬염은 쥬염이 액체 상태에 있을 때 발광 프로파일이 감소되거나 상실되는 것이 통상적이기 때문에, 일반적으로 "실온 이온성 액체"인 것이 바람직하지 않다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 형광성 쥬염이 이하에 설명하는 바와 같은 액체 상태에 있는 경우에도 그의 형광성을 유지하는 것으로 밝혀졌다.

언급한 바와 같이, 본 발명에 따른 바람직한 쥬염은 알킬화 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸 및 트리아졸과 같은, 알킬화 또는 폴리알킬화 헤테로아릴 화합물의 쥬이온을 포함한다. 따라서, 그러한 양이온의 예로는 하기 식을 가진 것들을 포함한다:



상기 식에서,

R^a 는 C_1 내지 C_{40} (바람직하게는 C_1 내지 C_{20} , 보다 바람직하게는 C_4 내지 C_{12}) 직쇄형 또는 분지형 알킬기 또는 C_3 내지 C_8 사이클로알킬기이고, 상기 알킬 또는 사이클로알킬기는 C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있고;

R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로,

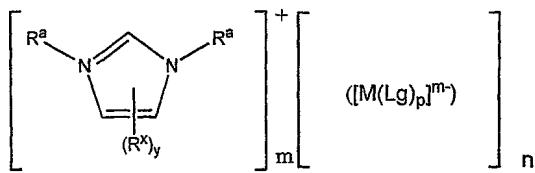
수소, C_1 내지 C_{40} (바람직하게는 C_1 내지 C_{20} , 보다 바람직하게는 C_4 내지 C_{12}) 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기(여기서, 상기 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴기는 치환되지 않거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있음)로부터 선택되거나, 또는

R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 인접한 탄소 원자에 결합된 임의의 2개는 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_q-$ (식에서, q 는 2 내지 8, 특히 3, 4 또는 5임)을 형성한다.

바람직하게, R^a 는 앞에서 정의된 바와 같은 비치환 알킬 또는 사이클로알킬기이다. R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 는 바람직하게 수소 또는 C_{1-10} 알킬이다. 그러한 바람직한 화합물의 예는, R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 하나 또는 2개는 C_{1-10} 알킬을 나타내고, R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 나머지 3~4개는 수소를 나타내는 것이다.

본 발명의 바람직한 작염에서, 양이온은 1,3-디알킬이미다졸륨이다. 다른 바람직한 양이온은 다른 치환된 피리디늄 또는 알킬- 또는 폴리-알킬피리디늄, 알킬 이미다졸륨, 이미다졸, 알킬 또는 폴리알킬이미다졸륨, 알킬 또는 폴리알킬피라졸륨, 암모늄, 알킬 또는 폴리알킬암모늄, 알킬 또는 폴리알킬 포스포늄 양이온을 포함한다.

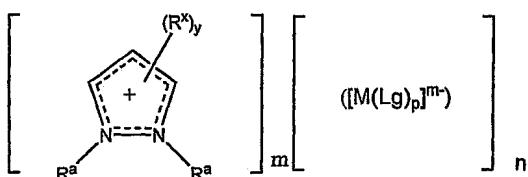
특히 바람직한 이온성 액체는 이미다졸륨, 피리디늄 또는 피라졸륨 염이다. 따라서, 이미다졸륨 양이온을 기반으로 하는 것들은 적합하게 하기 식을 가질 수 있다:



상기 식에서,

- 각각의 R^a 는 동일하거나 상이하고, 그 각각은 독립적으로, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;
- R^x 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{10} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{10} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{10} 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고;
- y 는 0, 1, 2 또는 3이고;
- M , Lg , m , n 및 p 는 앞에 정의된 바와 동일하다.

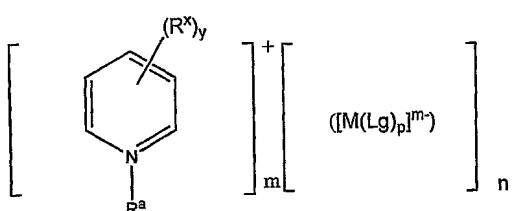
파라졸륨을 기반으로 하는 것들은 적합하게 하기 식을 가질 수 있다:



상기 식에서,

- 각각의 R^a 는 동일하거나 상이하고, 그 각각은 독립적으로, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;
- R^x 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN , OH , NO_2 , C_1 내지 C_{10} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{10} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{10} 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고;
- y 는 0, 1, 2 또는 3이고;
- M , Lg , m , n 및 p 는 앞에 정의된 바와 동일하다.

또한, 하기 식을 가진 피리디늄 양이온을 기반으로 하는 착염도 적합하다:



상기 식에서,

- R^a 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_1 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{40} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택되고;

- R^x 는, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_1 내지 C_{10} 아랄킬 및 C_1 내지 C_{10} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있는 C_1 내지 C_{10} 직쇄형 또는 분지형 알킬을 나타내고;

- y 는 0, 1, 2 또는 3이고;

- M, Lg, m, n 및 p는 앞에 정의된 바와 동일하다.

바람직하게, 상기 화합물에서 R^a 는 독립적으로, C_1 내지 C_{40} , 바람직하게는 C_1 내지 C_{20} , 더욱 바람직하게는 C_4 내지 C_{12} 직쇄형 또는 분지형 알킬로부터 선택된다.

또 다른 예로 들 수 있는 부류의 본 발명에 따른 화합물에서, $([Org]^{n+})$ 는 4차 암모늄 또는 포스포늄 이온 $(R^g R^h R^i R^j N)^+$ 또는 $(PR^g R^h R^i R^j P)^+$ 일 수 있고, 여기서 R^g , R^h , R^i 및 R^j 는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1 내지 C_{40} (바람직하게는 C_1 내지 C_{20} , 보다 바람직하게는 C_4 내지 C_{12}) 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기 를 나타내고, 상기 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기는 치환되지 않거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴로부터 선택되는 1~3개의 기로 치환될 수 있고, 또는 R^e , R^f , R^g 및 R^h 중 임의의 2개는 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_q-$ (식에서, q는 2 내지 8, 특히 3, 4 또는 5임)을 형성한다.

바람직하게, R^g , R^h , R^i 및 R^j 는 치환 또는 비치환 알킬기 또는 사이클로알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. 바람직한 알킬기 및 사이클로알킬기는 1~10개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 화합물의 예는 R^g , R^h , R^i 및 R^j 중 1개, 2개, 또는 3개가 C_{1-10} 알킬을 나타내고, 다른 1개, 2개, 또는 3개는 C_{1-6} 알콕시 치환된 C_{1-10} 알킬을 나타내는 것이다.

이하에서, 첨부 도면을 참조하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

실시예

분석 기법 및 일반적 합성 공정

분석 기법

NMR

망간(II)은 상자성(paramagnetic)이며, NMR 분광계에서 자장을 간섭한다. 1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 얻을 수는 있지만, 피크가 매우 둔탁하고 약간의 상자성 변위가 이루어진다.

원소 분석

이 기법에 의해 화학식을 얻을 수 있고, 본 발명의 할로겐화망간계 착염의 경우에, 가장 안정한 착물은 $[Org]^+ : [MnX_4]^{2-}$ 가 2:1인 착물이라는 것을 확인할 수 있다.

UV 흡수 분광법(UV absorbance spectroscopy)

사용한 기법은 2개의 유리 슬라이드 사이에 고체를 삽입하는 단계를 포함했다(용매는 발광을 소멸시키기 때문에 사용할 수 없다).

발광 분광법(luminescence spectrometry)

이 기법에 의하면 여기 스펙트럼과 방출 스펙트럼을 모두 얻을 수 있으며, 이에 따라 양이온에 의해 음이온에 의해 음이온 발광이 영향을 받는 상황에 관한 정보가 제공된다. 또한, 미리 설정된 시간 지연 후 방출을 측정함으로써 인광이 발생되는지 여부를 판정할 수 있다. $[\text{emim}]_2[\text{MnCl}_4]$ 에 대해서 1 밀리초 수준의 수명이 관찰되었다.

시차 주사 열량법(differential scanning calorimetry)

이 기법은 화합물의 융점 및 전이 온도를 제공한다. 발광은 현저한 온도 의존성을 나타내므로, 특정한 전이를 결부시켜 발광을 스위치 온 또는 오프시킬 수 있다. 이 기법은 또한 착물의 순도에 대한 간접적 정보를 제공한다.

편광 현미경법(polarising microscopy)

편광 현미경법은 액정 발광성 착물의 분석에 사용될 수 있으며, 순도 및 전이 온도에 관한 정보를 제공한다.

일반적 공정

방간 착물

유기 양이온의 할라이드 염(4mmol)을 메탄올(2.5cm³) 중에서 대응하는 무수 할로겐화망간(II) 염(2mmol)과 혼합했다. 핫플레이트 상에서 온화하게 가열하면서 할로겐화망간(II)이 전부 용해될 때까지 상기 혼합물을 교반했다. 가열(150°C)에 의해 메탄올을 증류 제거하고, 조산물인 [유기 양이온]₂[\text{MnX}_4]를 냉각시켰다. 비등하는 에틸아세테이트(>C₈의 긴 사슬 알킬 함유하는 양이온) 또는 이소프로판올/메탄올 혼합물(<C₈)로부터 고체 테트라할로망가네이트(II) 염을 재결정시켰다. 이어서, 상기 결정질 고체를 진공(5mmHg) 하에 80~120°C에서 가열하여 미량의 용매를 제거했다.

유로퓸 및 세륨 착물

유기 양이온의 할라이드 염(3mmol)을 메탄올(10.0cm³) 중에서 대응하는 무수 할로겐화유로퓸(II) 또는 할로겐화세륨(II) 염(1mmol)과 혼합했다. 핫플레이트 상에서 온화하게 가열하면서 란탄족(III) 할라이드가 전부 용해될 때까지 상기 혼합물을 교반했다. 가열(150°C)에 의해 메탄올을 증류 제거하고, 조산물인 [유기 양이온⁺]₃[\text{MnX}_6]³⁻를 냉각시켰다. 비등하는 에틸아세테이트(>C₈의 긴 사슬 알킬 함유하는 양이온) 또는 이소프로판올/메탄올 혼합물(<C₈)로부터 고체 헥사할로유로퓸 또는 세륨(III) 염을 재결정시켰다. 이어서, 상기 결정질 고체를 진공(5mmHg) 하에 80~120°C에서 가열하여 미량의 용매를 제거했다.

할로겐화망간 착염 - 벌크 외관(bulk appearance)

몰비 2:1의 유기 브롬화물 염과 브롬화망간(II) 또는 유기 염화물 염과 염화망간(II)을 각각 혼합하고 가열함으로써 소정 수의 테트라브로모망간(II) 염 및 테트라클로로망간(II) 염을 제조했다. 상기 화합물 중 일부는 고체상에서 발광성이 강한 것으로 밝혀졌다. 일반적으로, 브롬화물은 염화물보다 훨씬 더 발광성이었다. 브롬화망간(II)의 실온 이온성 액체의 예를 도 1에 예시한다. 황색/갈색은 스펙트럼의 청색 부분에서의 약한 d-d 흡수 전이(absorption transition)에 기인한다. 도 2는 일광 중에서 도 1의 비발광성 샘플과 발광성 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 사이의 색차를 나타낸다. 도면에서 알 수 있듯이, 발광에 의해 샘플은 밝은 황색으로 보이게 된다. 도 3은 장파장 UV 조사 하에서의 색을 나타낸다. 도면에서 알 수 있듯이, $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 은 가시 스펙트럼의 녹색 부분에서 강하게 발광성이다.

몰비가 1:1인 디설피닐 화합물과 반응시키는 것 이외에는 상기와 동일한 방법으로 술포늄 망간(II) 할라이드 염을 제조했다.

각각의 할로겐화망간(II) 착물의 물리적 성질

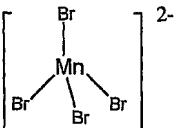
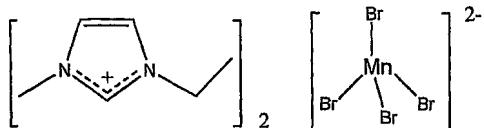
일정 범위의 망간 착물을 제조하였고, 그것들의 성질을 개별적으로 설명하고 수록했다. 모든 염화망간 및 브롬화망간 염에 대해서 동일한 합성법을 사용했다.

이하의 특정 예들은 본 발명을 예시한다.

실시예

상기 일반적 공정에서 설명한 방법을 이용하여, 하기 착물들을 제조했다:

실시예 1 - $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$



외관: 일광 하에 황색/녹색인 결정질 고체로서, 65°C 이상에서 황색/

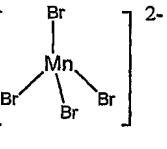
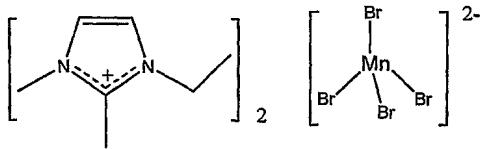
갈색으로 변함.

원소 분석: C 24.03%, H 3.66%, N 9.48% (이론치: C 24.15%, H 3.72%, N 9.39%)

DSC: 용점=163.6°C(4.7 Jg⁻¹); 고체-고체 전이 117.4°C(0.2 Jg⁻¹) 및 64.7°C(34.3 Jg⁻¹).

발광: 강한 녹색 인광. $\lambda_{\text{max}}=510\text{nm}$ 방출; 363nm, 376nm 및 455nm 여기
(UV 흡수 스펙트럼과 동일)

실시예 2 - $[\text{edmim}]_2[\text{MnBr}_4]$



외관: 일광 하에 황색/녹색인 결정질 고체로서, 117°C 이상에서

황갈색으로 변함.

원소 분석: C 27.09%, H 4.18%, N 9.25% (이론치: C 26.91%, H 4.19%, N 8.97%)

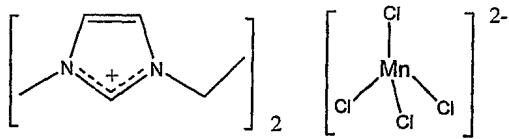
DSC: 용점=189.8°C(3.4 Jg⁻¹); 고체-고체 전이 116.5°C(35.0 Jg⁻¹).

87.0°C에서 전이를 갖는, 느리게 형성되는 또 다른 형태가 있음

발광: 강한 황색-녹색 인광. $\lambda_{\text{max}}=527\text{nm}$ 방출; 363nm, 376nm 및 456nm

여기(UV 흡수 스펙트럼과 동일).

실시예 3 - $[\text{emim}]_2[\text{MnCl}_4]$



외관: 회색을 띤 백색(off-white) 결정질 고체

원소 분석:

DSC: 용점=129.8°C(2.8 Jg⁻¹) 또는 48.0°C(46.7 Jg⁻¹). 냉동 시 형성

된 결정질 다형체(polymorph)에 따라 가열 시에 이들 고체-고체

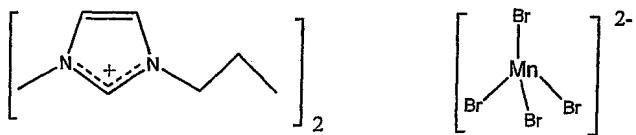
전이 중 하나만 일어난다.

발광: 온건한 청록 발광. $\lambda_{\text{max}}=528\text{nm}$ 및 416nm(약함) 방출; 328nm,

360nm, 450nm 및 482nm 여기. 고체-고체 전이 온도보다 높은

온도에서 발광은 소멸됨.

실시예 4 - $[\text{C}_3\text{mim}]_2[\text{MnBr}_4]$



외관: 일광 중, 용점 미만의 온도에서 황색/녹색 결정질 고체.

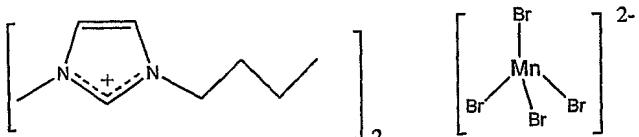
용융 시 엷은 황색/갈색 오일이 됨.

원소 분석:

DSC: 용점=49.6°C(33.5 Jg⁻¹).

발광: 강한 녹색 발광이며, 용융 시 소멸됨.

실시예 5 - $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{MnBr}_4]$



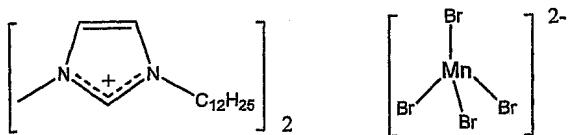
외관: 실온에서 옅은 황색/갈색 오일. -20°C까지 이온성 액체로 잔존.

원소 분석:

DSC: 용점 < -20°C

발광: 없음

실시예 6 - $[\text{C}_{12}\text{mim}]_2[\text{MnBr}_4]$



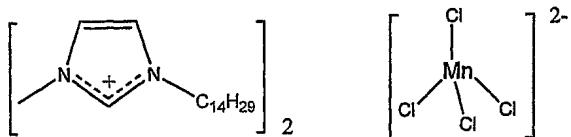
외관: 옅은 황색/갈색 죽 모양의 고체

원소 분석:

DSC:

발광: 약한 녹색 발광.

실시예 7 - $[\text{C}_{14}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$



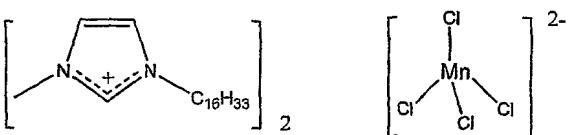
외관: 회색을 띤 백색의 왁스형 고체

원소 분석:

DSC: 용점=62.2°C(93 Jg⁻¹). 액정상의 증거가 없음.

발광: 약한 녹색 발광.

실시예 8 - $[\text{C}_{16}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$



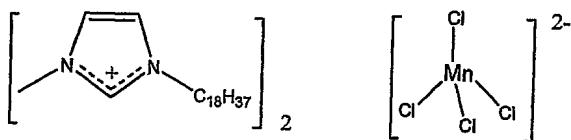
외관: 회색을 띤 백색 고체

원소 분석:

DSC: 용점=71.2°C(99 Jg⁻¹). 액정상의 증거가 없음.

발광: 약한 녹색 발광.

실시예 9 - $[\text{C}_{18}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$



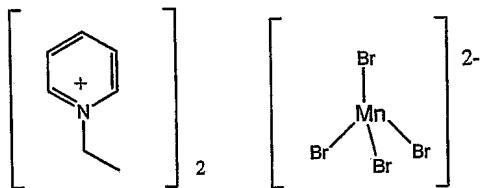
외관: 회색을 띤 백색 고체

원소 분석:

DSC:

발광: 약한 녹색 발광.

실시예 10 - $[\text{C}_2\text{피리디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$



외관: 일광 하에 황색/녹색인 결정질 고체로서, 108°C 이상에서

황색/갈색으로 변함.

원소 분석:

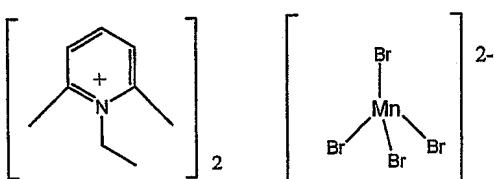
DSC: 융점=155.8°C(1.2 Jg⁻¹); 고체-고체 전이 131.0°C(2.7 Jg⁻¹) 및

107°C(47.9 Jg⁻¹).

발광: 강한 녹색 인광. 108°C보다 높은 온도에서 발광이 관찰되지

않음. $\lambda_{\text{max}}=512\text{nm}$ 방출; 363nm, 375nm 및 456nm 여기.

실시예 11 - $[\text{C}_2\text{루티디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$



외관: 일광 하에 밝은 황색 결정질 고체로서, 108°C 이상에서

황색/갈색으로 변함.

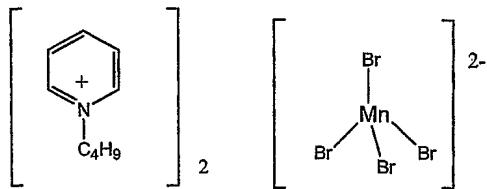
원소 분석:

DSC: 용점=193.0°C(6.1 Jg⁻¹); 고체-고체 전이 181.4°C(25.7 Jg⁻¹) 및

166.4°C(6.4 Jg⁻¹).

발광: 강한 황색-녹색 인광.

실시예 12 - [C₄파리디늄]₂[MnBr₄]



외관: 일광 하에 밝은 황색 결정질 고체로서, 108°C 이상에서

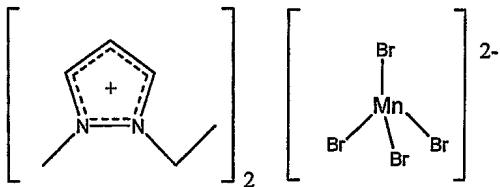
옅은 황색으로 변함.

원소 분석:

DSC: 용점=100.2°C(53.9 Jg⁻¹).

발광: 100°C 이하에서 강한 녹색 인광.

실시예 13 - [C₂파라졸륨]₂[MnBr₄]



외관: 일광 하에 밝은 황색 결정질 고체로서, 108°C 이상에서

황색/갈색으로 변함.

원소 분석: C 24.26%, H 3.64%, N 9.57% (이론치: C 24.15%, H 3.72%,

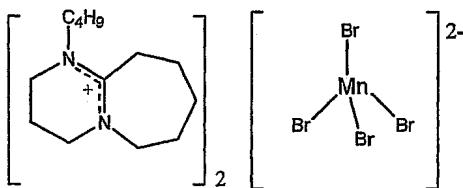
N 9.39%)

DSC: 용점=195.5°C(9.4 Jg⁻¹); 고체-고체 전이 86.9°C(2.9 Jg⁻¹) 및

44.5°C(13.2 Jg⁻¹). 205°C보다 높은 온도에서 분해됨.

발광: 강한 녹색 인광. 108°C보다 높은 온도에서 발광이 관찰되지

않음. $\lambda_{\text{max}}=512\text{nm}$ 방출; 363nm, 375nm 및 456nm 여기.

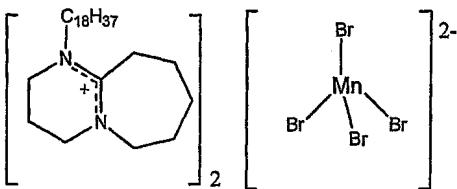
실시예 14 - $[C_4DBU]_2[MnBr_4]$ 

외관: 황색/갈색 고체

원소 분석:

DSC: 융점=54.5°C(30.5 Jg⁻¹).

발광: 고체상에서 강한 녹색 발광.

실시예 15 - $[C_{18}DBU]_2[MnBr_4]$ 

외관: 백색 왁스형 분말.

원소 분석:

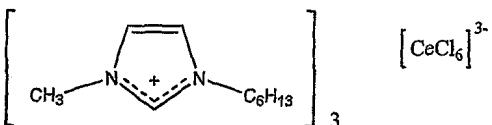
DSC: 융점=79.1°C(42.9 Jg⁻¹). 냉동시키면, 고체 A는 35.2°C(42.9

Jg⁻¹)에서 용융되고, 즉시 재냉동(-41.5 Jg⁻¹)되어 고체 B로 됨.

장시간 방치하면, DSC 상에서 제1 온도 램프가 나타나서 다른

다형체의 존재를 나타냄.

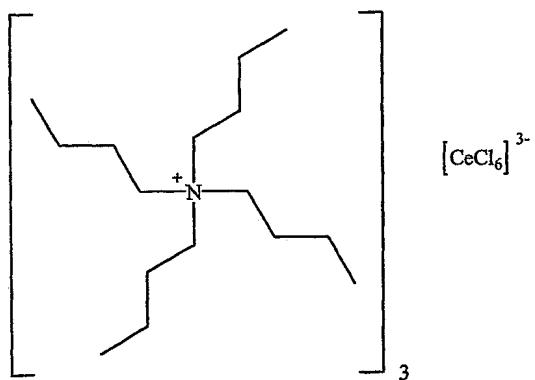
발광: 양 고체상에서 온건한 녹색 발광.

실시예 16 - $[C_6mim]_3[CeCl_6]$ 

외관: 백색 결정질 고체.

DSC: 융점=165~170°C, 300°C보다 높은 온도에서 분해됨.

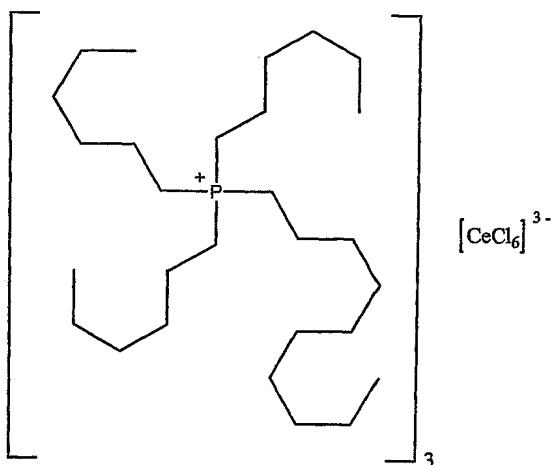
발광: 고체상에서 약한 보라색 발광.

실시예 17 - $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{CeCl}_6]$ 

외관: 백색 결정질 고체.

DSC: 용점=271°C, 350°C보다 높은 온도에서 분해됨.

발광: 고체상에서 강한 청색 발광. 대기중의 수증기를 흡수하여 약한 보라색 발광을 가진 수화물을 형성함.

실시예 18 - $[\text{C}_{6,6,6,10}\text{P}]_3[\text{CeCl}_6]$ 

외관: 옅은 황색의 실온 이온성 액체

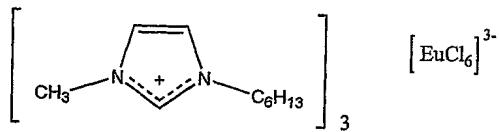
DSC: 아직 판정되지 않았음. 용점=<20°C.

발광: 액체상에서 강한 청색 발광. 대기중의 수증기를 흡수하여 약한 보라색 발광을 가진 수화물을 형성함. 311, 350 nm에서 여기 최대치이고, 502 nm에서 방출 최대치임. 이 방출 피크는 여기와 방출 스펙트럼의 중첩으로 인해 약간 변위된 적색임.

발광 형태는 반감기 10 마이크로초의 매우 수명이 짧은 인광

또는 형광 중 하나인 것으로 판명되었다.

실시예 19 - $[\text{C}_6\text{mim}]_3[\text{EuCl}_6]$

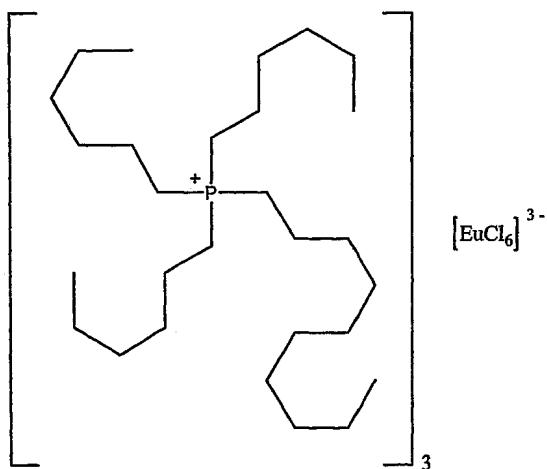


외관: 백색 결정질 고체.

DSC: 융점=169.5°C(26 Jg^{-1}), 300°C보다 높은 온도에서 분해됨.

발광: 고체상에서 약한 적색 발광.

실시예 20 - $[\text{C}_{6,6,6,10}\text{P}]_3[\text{EuCl}_6]$



외관: 무색의 실온 이온성 액체

DSC: 아직 판정되지 않았음. 융점=<20°C.

발광: 액체상에서 적색 발광. 대기중에서 수증기를 흡수하여 수화물

을 형성함. 이것도 약간의 발광을 나타낸다. 530, 460, 400

nm에서 여기 최대치이고, 590, 610, 650 nm에서 방출 최대치임.

발광 형태는 반감기 1.77 마이크로초의 인광으로 판명되었다.

산업상 이용 가능성

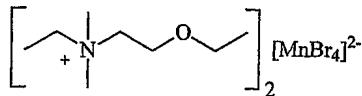
본 발명의 화합물은 발광 특성을 이용하는 산업적 응용 분야에서 폭넓게 사용될 수 있다. 그 예로는 영상 및 디스플레이 장치, 전기광학 장치 및 분석 수단이 포함된다. 따라서, 형광성, 인광성, 및 전자발광성 화합물은 음극선관, 형광등, X선 영상 스크린, 방사선 검출기, 장난감과 기타 리크리에이션 장치, 사인, 발광 고체 상태 장치 등의 제조에 이용될 수 있다. 구체적인 예로는 이동 전화, 계산기, 컴퓨터 스크린 및 평판 텔레비전 디스플레이에서 사용되는 디스플레이가 포함된다.

보다 구체적인 응용으로는, 본 발명의 착염이 분리된 층 또는 도편트로서 결합될 수 있는 유기 발광 다이오드(OLEDs)가 포함된다. 그 밖의 용도는 다음을 포함한다:

- 생물학적 마커 및 반응제(예를 들면, 표지 반응제를 형성하기 위한 것);
 - 낚시용 미끼와 같은 취미활동에 유용한 발광 장치;
 - 폭발물(예; TNT) 또는 방사선 검출기에 사용되는 용도;
 - 안전 장치;
 - 플라스틱, 잉크 및 페인트용 첨가제;
 - 보안 장치;
 - 안과용 렌즈에 사용되는 코팅.

도면의 간단한 설명

도 1은 하기 식을 가진 브롬화망간(II) 실온 이온성 액체의 샘플의 사진이다.



도 2는 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 의 샘플과 함께 도 1에 나타낸 샘플의 사진이다.

도 3은 2개의 테트라브로모망간산염의 사진으로서, UV 조사 하에서 비발광성인 화합물과 발광성 화합물 사이의 차이를 나타낸다. 색상은 ${}^4T_{1g} - {}^6A_{1g}$ Mn 3d 전이(${}^6A_{1g}$ 는 기저 상태(ground state)임)에 기인하는 것으로 생각된다.

도 4는 망간(II) 발광에 수반되는 주된 전이를 나타내는 다이어그램이다.

도 5는 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 및 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨 테트라브로모망가네이트(II), $[\text{edmim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 의 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$, $[\text{C}_4\text{py}]_2[\text{MnBr}_4]$ 및 $[\text{edmim}]_2[\text{MnBr}_4]$ (좌로부터 우로)의 인광색을 나타내는 사진이다.

도 5의 두 화합물은 형광분석기(fluorimeter)로 판정했을 때 510nm 및 527nm에서 인광(약 1 밀리초)을 나타낸다. 450nm 및 370nm 영역에서의 흡수는 d-d 전이이며, 325nm 미만에서의 강한 흡수는 Nm-Br 전하 이동 프로세스(charge transfer process)에 기인한다. 도 6에 의해 예시된 바와 같이, 양이온의 구조는 인광색에 영향을 줄 수 있다.

도 7은 $[C_{18}DBU]_2[MnBr_4]$ 의 결정 구조의 변화를 나타내는 사진이다.

도 8은 실시예 16 및 19(Eu-red, Ce-violet)의 2개의 빛깔 착물을 나타내는 사진이다.

도 9는 UV 램프 하에서의 $[C_n \text{ 피리디늄}]_2[MnBr_4]$ 염(우측으로부터 $n = 18, 4, 2$) 및 $[C_2 \text{ 루티디늄}]_2[MnBr_4]$ (가장 우측)의 발광을 나타내는 사진이다.

도 10은 일광에서의 $[C_n\text{ 피리디늄}]_2[MnBr_4]$ 염(우측으로부터 $n = 18, 4, 2$) 및 $[C_2\text{ 루티디늄}]_2[MnBr_4]$ (가장 우측)을 나타내는 사진이다.

도 11은 $[\text{emim}]_2[\text{MnCl}_4]$ (좌측)과 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ (우측)의 발광 강도의 차를 나타내는 사진이다.

도 12는 액정상인 130°C에서의 $[C_{14}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$ (가능한 스멕틱 A)(상); 및 액정상인 64°C에서의 $[C_{14}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$ (가능한 스멕틱(smectic) A)를 나타내는 사진이며, $[C_{14}\text{mim}]_2[\text{MnCl}_4]$ 의 롬빅(rhombic) 결정이 액정상으로부터 성장한다.

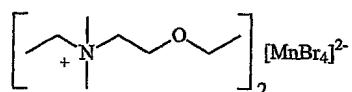
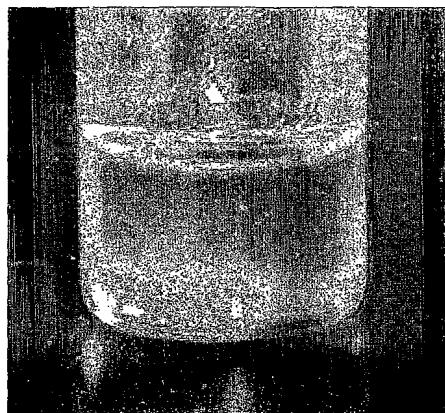
도 13은 액정상으로부터의 저속 결정화 과정중, 액정상인 100°C에서의 $[C_{18}\text{mim}]_2[\text{MnBr}_4]$ (좌측) 및 74°C에서의 $[C_{18}\text{mim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 고체상(우측)의 사진이다.

도 14는 $[C_{6,6,6,10}\text{P}]_3[\text{CeCl}_6]$ (앞쪽), $[C_{6,6,6,10}\text{P}]_3[\text{EuCl}_6]$ (좌측), 및 $[C_{4,4,4,16}\text{P}]_3[\text{MnBr}_4]$ (우측)의 발광색을 나타내는 사진이다.

도 15는 $[C_{6,6,6,10}\text{P}]_3[\text{CeCl}_6]$ 의 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

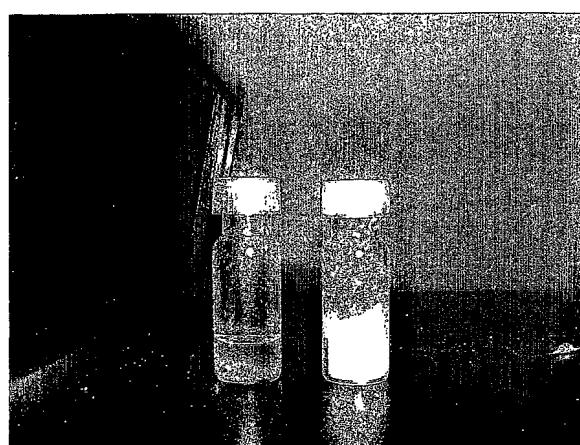
도면

도면1



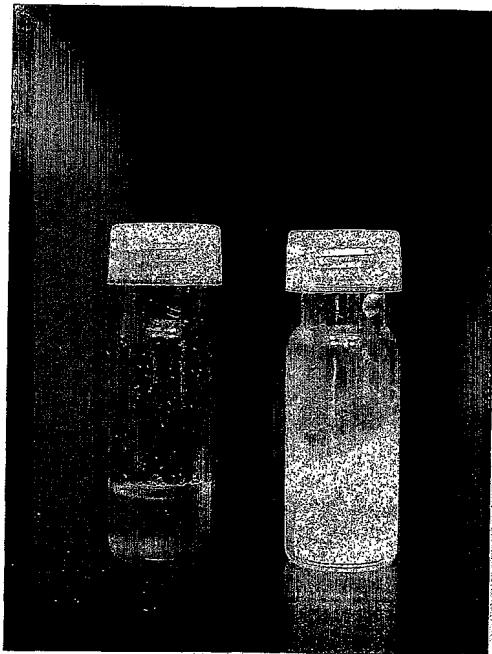
브롬화망간(II) 실온 이온성 액체의 예

도면2



도 1 및 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 의 샘플

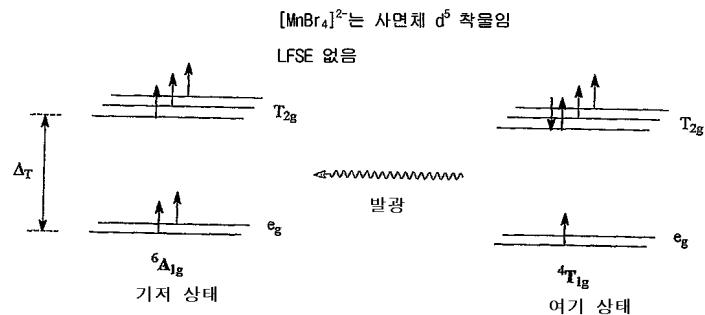
도면3



UV 조사 하에서 테트라브로모망간산염의 비발광성인 화합물과 발광성 화합물 사이의 차이.

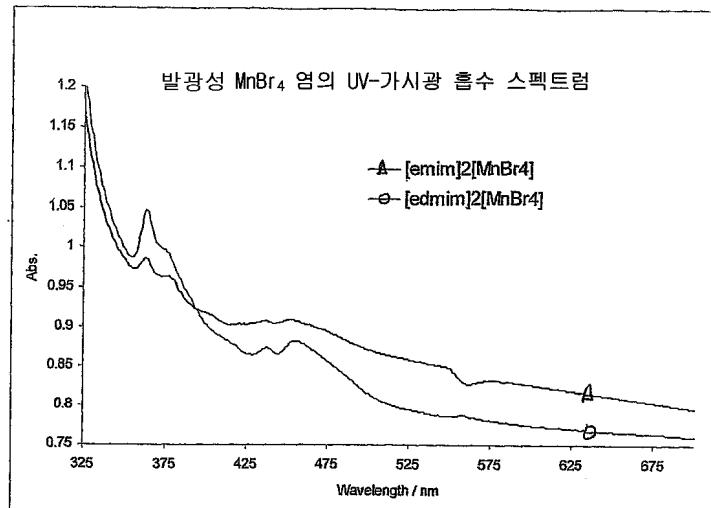
색상은 ${}^4T_{1g} - {}^6A_{1g}$ Mn 3d 전이(6A1g는 기저 상태임)에 기인하는 것으로 생각됨.

도면4



망간(11) 발광에 수반되는 주된 전이

도면5



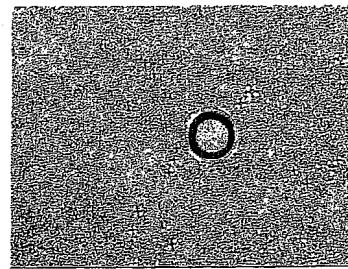
$[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 및 1-에틸-2,3-디메틸아이마이다졸룸 테트라브로모망가네이트(II)
 $[\text{edmim}]_2[\text{MnBr}_4]$ 의 UV 흡수 스펙트럼

도면6

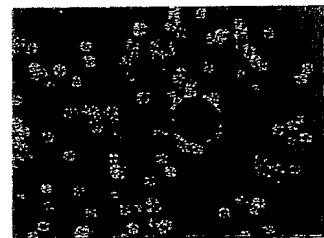


$[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$, $[\text{C}_4\text{Py}]_2[\text{MnBr}_4]$ 및 $[\text{edmim}]_2[\text{MnBr}_4]$ (좌로부터 우로)의 인광색

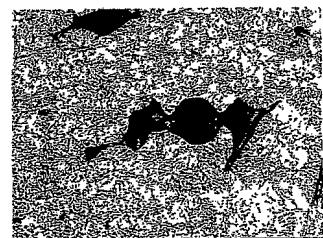
도면7



22°C 에서의 고체A $[C_{18}DBU]_2[MnBr_4]$

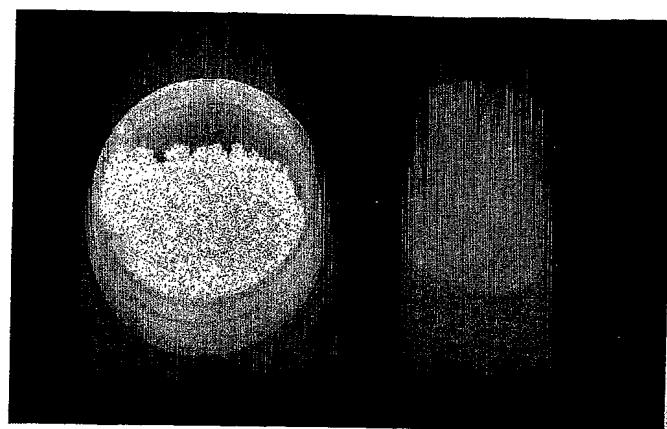


30°C 에서 $[C_{18}DBU]_2[MnBr_4]$



32°C 에서의 고체 B $[C_{18}DBU]_2[MnBr_4]$

도면8



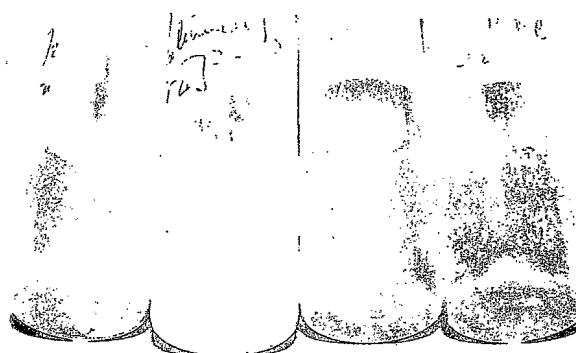
실시예 16 및 19(Eu-red, Ce-violet)의 발광성 착물의 사진

도면9



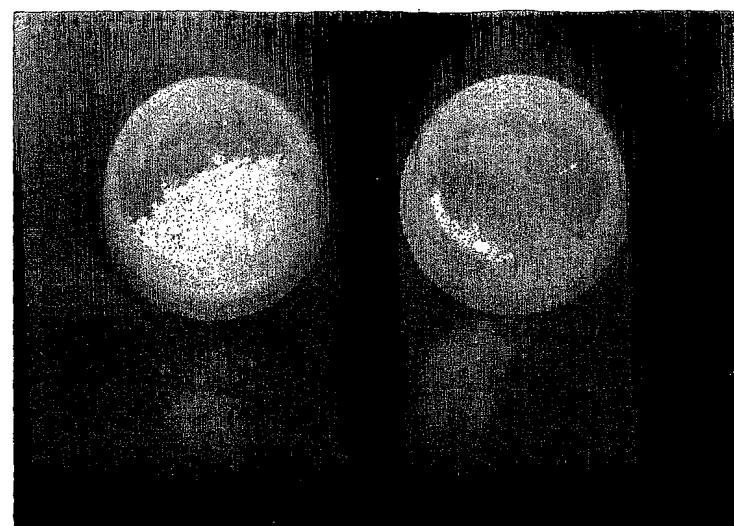
uv 램프 하에서의 $[C_n \text{ 피리디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$ 염(우측으로부터 $n = 18, 4, 2$) 및
 $[C_2 \text{ 루티디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$ (가장 우측)

도면10



일광에서의 $[C_n \text{ 피리디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$ 염(우측으로부터 $n = 18, 4, 2$) 및
 $[C_2 \text{ 루티디늄}]_2[\text{MnBr}_4]$ (가장 우측)

도면11

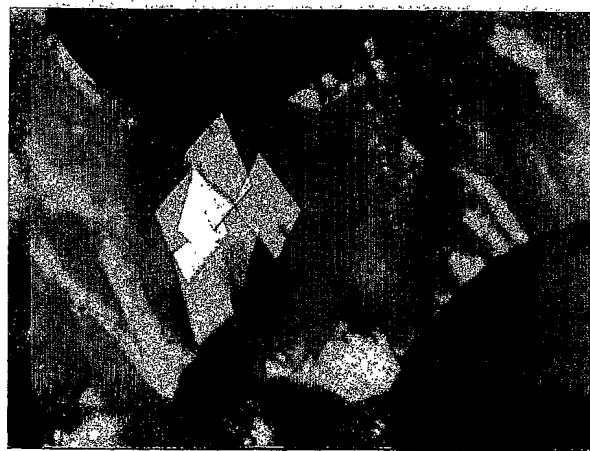


$[\text{emim}]_2[\text{MnCl}_4]$ (좌측) 및 $[\text{emim}]_2[\text{MnBr}_4]$ (우측). 발광 강도의 차이를 알 수 있음.

도면12



액정상인 130°C에서의 $[C_{14}mim]_2[MnCl_4]$ (가능한 스택트 A).



액정상인 64°C에서의 $[C_{14}mim]_2[MnCl_4]$ (가능한 스택트 A).

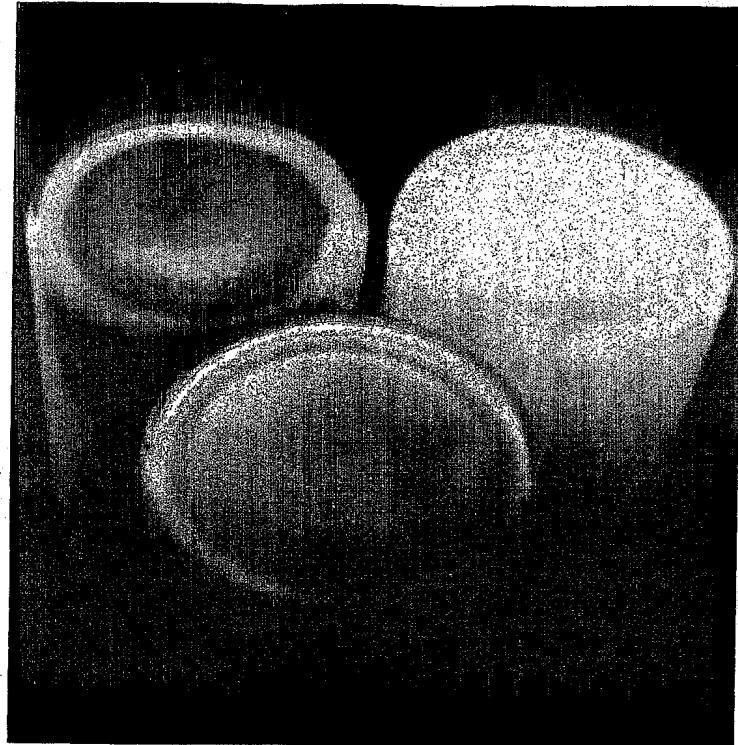
$[C_{14}mim]_2[MnCl_4]$ 의 흠박 결정이 액정상으로부터 성장함.

도면13



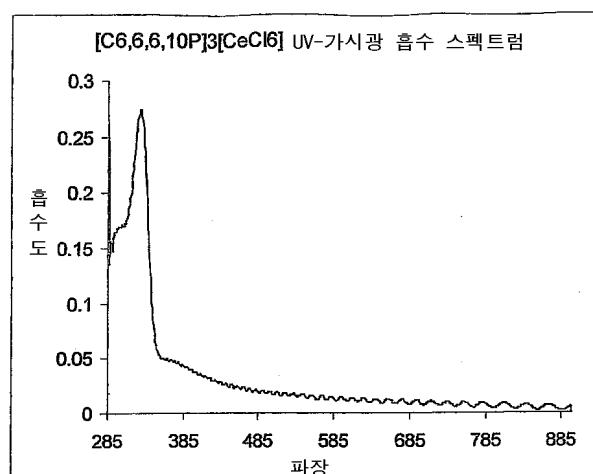
액정상으로부터의 저속 결정화 과정중, 액정상인 100°C에서의 $[C_{18}mim]_2[MnBr_4]$ (좌측) 및 74°C에서의 $[C_{18}mim]_2[MnBr_4]$ 고체상(우측).

도면14



앞 쪽 $[C_{6,6,6,10P}]_3[CeCl_6]$, 좌 쪽 $[C_{6,6,6,10P}]_3[EuCl_6]$, 우 쪽 $[C_{4,4,4,16P}]_2[MnBr_4]$.

도면15



[C_{6,6,6,10P}]₃[CeCl₆]에 대한 UV-가시광 흡수 스펙트럼