



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0056586
(43) 공개일자 2011년05월31일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C09B 29/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0112977

(22) 출원일자 2009년11월23일

심사청구일자 2009년11월23일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 궁동 충남대학교 공과대학 유
기소재·섬유시스템공학과

리 샤오완

대한민국 대전광역시 305-764 유성구 충남대학교
생물화학공학부

(74) 대리인

김동완

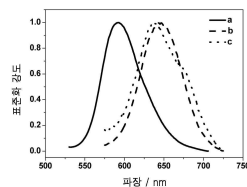
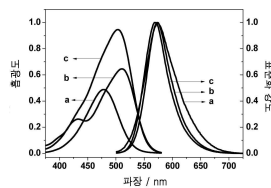
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 트리페닐아민계 전계 발광 염료 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 인단디온 그룹을 지닌 신규한 트리페닐아민계 전계 발광 염료 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 자외선 및 가시광선 흡광 기능 및 발광 기능을 지닌 신규한 트리페닐아민계 전계 발광 염료 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

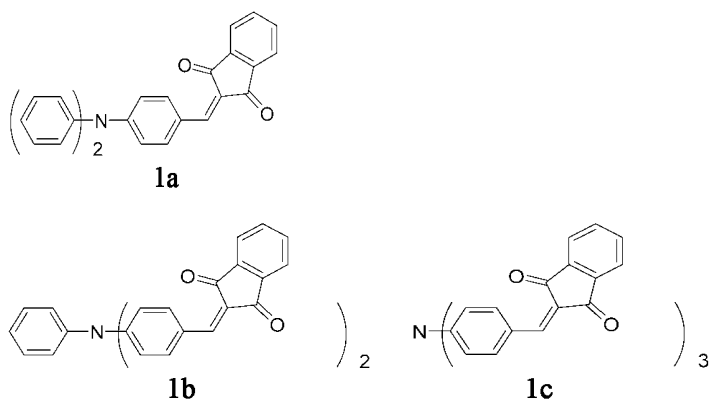
대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

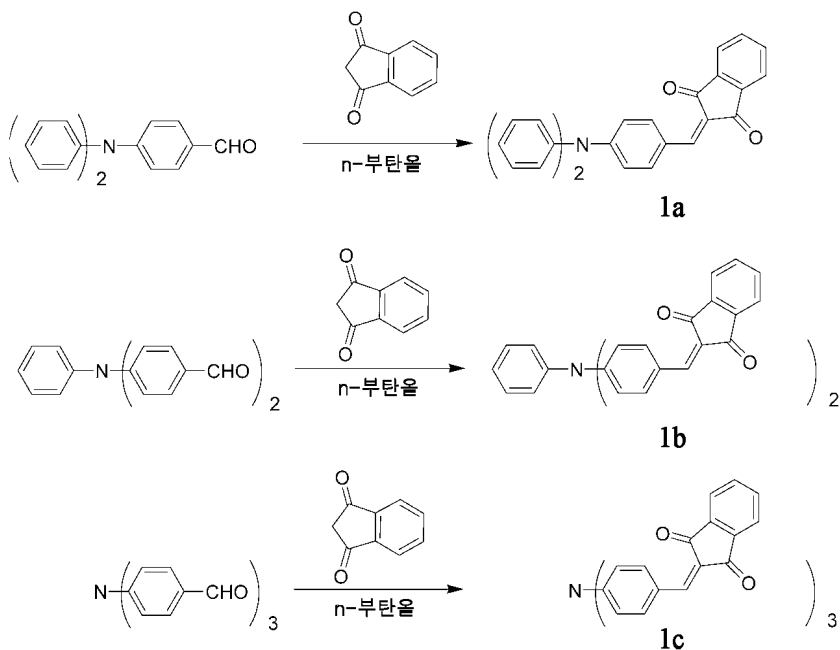
청구항 1

하기 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물



청구항 2

모노-, 디-, 트리- 4-포름알데하이드 트리페닐아민을 출발물질로하여 n-부탄올 용매 내에서 1,3-인단디온과 Knoevenagel 축합 반응시켜 하기 반응식으로 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물의 제조방법



청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a의 최대 흡광 파장은 478 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 흡광 파장은 510 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 흡광 파장은 504 nm 임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a의 최대 발광 파장은 574 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 발광 파장은 573 nm

이며 상기 화합물 1c의 최대 발광 파장은 569 nm 임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a, 화합물 1b 및 화합물 1c의 이온화 전위(IP, HOMO 수치)는 각각 5.34, 5.33 및 5.28 eV임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인단디온 그룹을 지닌 신규한 트리페닐아민계 전계 발광 염료 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 자외선 및 가시광선 흡광 기능 및 발광 기능을 지닌 신규한 트리페닐아민계 전계 발광 염료 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재료 화학에서 빌딩 블록으로서 트리페닐아민(TPA)의 수요는 빠르게 성장하였고 이중-광 흡수를 위한 팔중극, 다중분지 및 텐드리머 발색단 뿐만 아니라 전자-사진 광수용기, 태양전지용 TiO_2 전극 감광제, 발광 물질용 폴리머, 텐드리머, 2차 하모닉 생성(SHG)의 팔중극(octupole)을 포함한 다양한 적용으로 물질 합성에 사용되고 있다.

[0003] 본 발명에서 본 발명자들은 인단디온(indandione) 모이어티를 기반으로 한 도너- π -수용체(D- π -A) 타입 형광 염료를 디자인하고 합성하였고, 높게 컨쥬게이트된 푸쉬-풀(push-pull) 발색단은 이러한 물질 내에 발생하는 광 물리학 및 열역학 과정을 통찰하게 할 뿐만 아니라 개선된 성능을 나타냄을 가정하였다. 발색단을 기반으로 다 기능 트리페닐아민을 합성하기 위해 본 발명자들은 그의 높은 순도의 상업적 이용 가능성뿐만 아니라 그의 전자가 풍부한 질소 원자로 인해 도너 유니트로서 트리페닐아민을 선택하였다.

[0004] 트리페닐아민은 그의 초기 상태에서 강한 전자 도너로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 전하-전이 또는 여기 상태에서 안정화될 수 있는 컨쥬게이트된 큰 곁가지(side chain) 3차 아민 시스템이다. 트리페닐아민계 화합물로부터 유도된 유기 글라스는 OLED에서 홀(hole)-운송 또는 전계 발광 물질로 널리 사용되고 있다. 더욱이 트리페닐아민의 적당한 홀-운송 능력으로 인해 다른 전자 풀링(pulling) 그룹을 트리페닐아민에 통합시킴으로서 목적 분자의 전자 밀도를 변형시킴이 예측될 수 있다.

[0005] 트리페닐아민이 최근 전계 발광(electro luminescent) 물질로 인식되기 시작하였으나 종래에는 다음과 같은 물질이 전계 발광 물질로 활용될 수 있음이 알려져 있다.

[0006] 트리아졸 유도체로는 미국 특허 제 3,112,197 호에 개시된 물질이 전계 발광 물질로 활용될 수 있다. 또한 옥사디아졸 유도체로는 미국특허 제 3,189,447 호를 참조할 수 있으며 폴리아릴알칸 유도체로는 미국 특허 제 3,615,402 호, 제 3,820,989 호, 제 3,542,544 호에 개시되어 있는 물질 등을 참조할 수 있다.

[0007] 또한 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체로는 미국 특허 제3,180,729 호, 제 4,278,746 호, 일본공개특허 소 55-51086호, 일본공개특허 소56-80051호 및 일본공개특허 소55-74546호에 개시된 물질을 열거할 수 있으며, 페

닐렌디아민 유도체로는 미국 특허 제 3,615,404 호, 일본공개특허 소54-53435 호, 일본공개특허 소54-110536 호 및 제 일본공개특허 소54-119925 호에 개시된 물질을 열거할 수 있다.

[0008] 아릴아민 유도체로는 미국 특허 제 3,567,450 호, 제 3,180,703 호, 제 3,240,597호, 제 3,658,520 호, 제 4,232,103 호, 제 4,175,961 호, 제 4,012,376 호, 일본공개특허 소55-144250 호, 일본공개특허 소56-119132 호, 일본공개특허 소56-22437 호, 및 독일 특허 제 1,110,518호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 아미노-치환된 칼콘 유도체로는 미국 특허 제 3,526,501 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 옥사졸 유도체로는 미국 특허 제 3,257,203 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다.

[0009] 스티릴안트라센 유도체로는 일본공개특허 소56-46234 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 플루오레논 유도체로는 일본공개특허 소54-110837 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 하이드라존 유도체로는 미국 특허 제 3,717,462호, 일본공개특허 소55-85495 호, 일본공개특허 소57-11350 호, 일본공개특허 소57-148749 호 및 일본공개특허 평2-311591 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 스티렌 유도체로는 일본공개특허 소61-210363 호, 일본공개특허 소62-47646 호, 일본공개특허 소62-36674 호, 일본공개특허 소62-10652 호, 일본공개특허 소62-30255 호, 일본공개특허 소60-93455 호 및 일본공개특허 소60-94462 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다.

[0010] 실라잔 유도체로는 미국 특허 제4,950,950 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 폴리실란 계열 유도체로는 일본공개특허 평2-204996 호에 개시된 물질을 참조할 수 있다. 또한 아닐린 계열 공중합체로는 일본공개특허 평2-282263 호에 개시된 물질을 참조할 수 있으며 일본공개특허 평1-211399 호에 개시된 전도성 고분자량 올리고머 특허 티오펜 올리고머 등을 참조할 수 있다.

[0011] 그러나 현재까지 알려진 전계 발광 물질은 현재 개발되고 있는 OLED의 전계 발광 소자로 활용되기에는 그 광학 활성이 충분치 않아 새로운 골격을 지닌 소재의 개발이 요구되어왔다.

[0012] 인단디온은 그의 우수한 전자 철회(withdrawing) 강도 및 인상적인 광학 비-선형성을 지닌 발색단을 생성할 수 있는 능력으로 인해 수용체로서 이용되었다. 더욱이 이들 물질의 비정질 특성은 등방성 광학(isotropic optical) 및 하전 운송(charge transport) 특성을 지닌 유기 반도체를 개발하는 가능성을 제공한다.

[0013] 지난 수년간 여러 연구자들은 태양 전지 및 데이터 보관 장치의 제작을 위한 활성 물질로서 트리페닐아민 중심핵에 전자-풀 기를 지닌 컨쥬게이트된 곁가지(side chain)를 고정시킴으로써 하이브리드화 된 물질 시스템을 개발하여왔다.

[0014] 따라서 본 발명자들은 트리페닐아민을 기본 구조로 하여 인단디온 발색단을 축합시켜 트리페닐아민에 결합시킴으로써 인단디온 그룹을 지닌 광학 활성 트리페닐아민 유도체를 합성하였으며 그의 광학 활성을 측정하여 전계 발광 염료물질로 적합함을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 된 것이다.

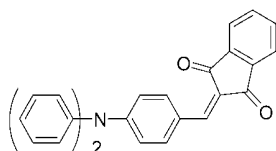
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

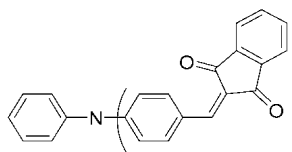
[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 트리페닐아민을 기본 구조로 하여 인단디온 발색단을 축합시켜 트리페닐아민에 결합시킴으로써 인단디온 그룹을 지닌 광학 활성 트리페닐아민 유도체를 합성코자 한 것이다. 또한 상기 트리페닐아민 유도체의 광학 활성을 측정하여 전계 발광 염료물질로 적합함을 확인코자 한 것이다.

과제 해결수단

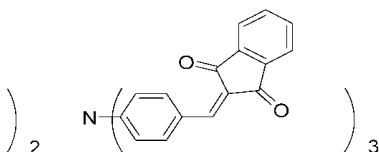
[0016] 본 발명의 목적은 하기 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물을 제공하는 것이다.



1a



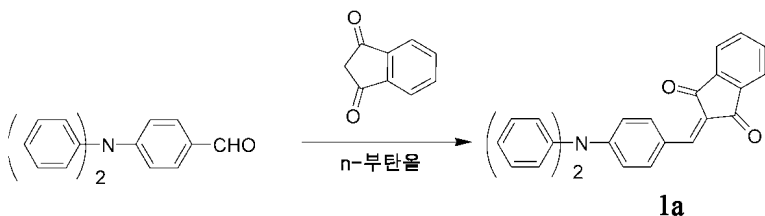
1b



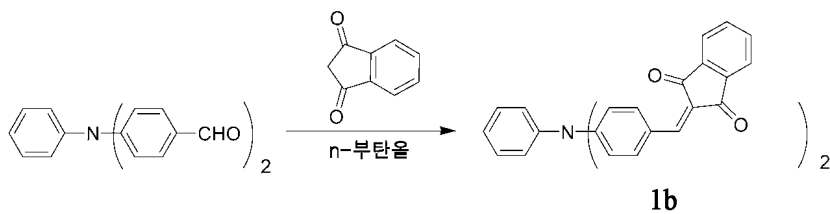
1c

[0018]

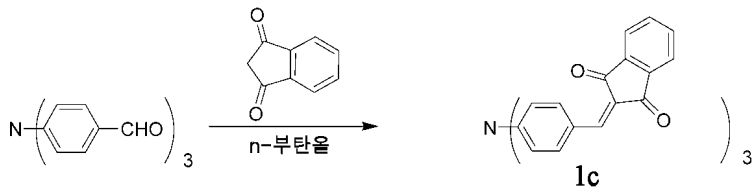
[0019] 또한 본 발명의 또다른 목적은 모노-, 디-, 트리- 4-포름알데하이드 트리페닐아민을 출발물질로하여 n-부탄올 용매 내에서 1,3-인단디온과 Knoevenagel 축합 반응시켜 하기 반응식으로 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 전계 발광 염료 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.



1a



1b



1c

[0020]

[0021] 또한 상기 화합물 1a의 최대 흡광 파장은 478 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 흡광 파장은 510 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 흡광 파장은 504 nm 임을 특징으로 한다.

[0022] 한편 상기 화합물 1a의 최대 발광 파장은 574 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 발광 파장은 573 nm 이며 상기 화

합물 1c의 최대 발광 파장은 569 nm 임을 특징으로 한다.

[0023] 또한 상기 화합물 1a, 화합물 1b 및 화합물 1c의 이온화 전위(IP, HOMO 수치)는 각각 5.34, 5.33 및 5.28 eV임을 특징으로 한다.

효 과

[0024] 본 발명의 효과는 트리페닐아민을 기본 구조로 하여 인단디온 발색단을 축합시켜 트리페닐아민에 결합시킴으로써 합성된 인단디온 그룹을 지닌 광학 활성 트리페닐아민 유도체를 제공하는 것이다. 또한 상기 트리페닐아민 유도체의 광학 활성을 측정하여 유용한 전계 발광 염료물질을 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 트리페닐아민계 염료물질의 프로펠라-유사 구조는 전계발광(EL) 장치에서 전자-운송 물질로서 그의 유용성을 증진시키는 것이다.

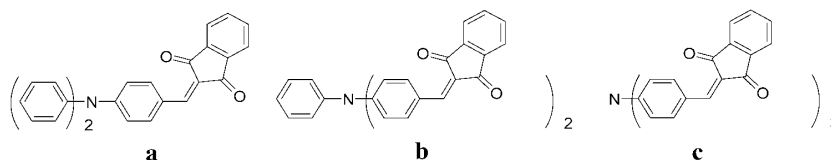
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명에서 3개의 트리페닐아민 유도체가 합성되었고 그의 스펙트럼 특성이 조사되었다. 1,3-인단디온(indanedione)과 트리페닐아민의 모노-, 디- 및 트리-알데하이드의 Knoevenagel 축합은 푸쉬-풀(push-pull) 발색단을 지닌 Doner- π -Acceptor 타입의 신규한 인단디온 그룹을 지닌 광학 활성 트리페닐아민 유도체 염료를 생성한다.

[0026] 상기 트리페닐아민 유도체 염료의 흡광 및 발광 특성은 그의 전자 구조의 측면에서 측정되었다. 재료 스튜디오(Material Studio)를 기반으로 한 분자 전자궤도 컴퓨터 시뮬레이션 결과는 광 발광루미네선스뿐만 아니라 적외선-가시광선 흡광의 역동적 변화를 유발하는 푸쉬-풀 특징과 관련한 관찰된 스펙트럼 특성에 대한 합당한 설명을 제공하는 것으로 나타났다.

[0027] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명에서 합성된 트리페닐아민 유도체 a, b 및 c의 화학 구조는 다음과 같다.



[0029]

[0030] THF 용액 내 트리페닐아민 유도체 a, b 및 c의 UV-Vis 흡광도(도 1 좌측)는 각각 478 nm ($\epsilon = 4.9 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 510 nm ($\epsilon = 6.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 및 504 nm ($\epsilon = 9.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)에서 주요 UV-Vis 흡광도 피크를 나타내었다. 수용체 유니트 수가 증가될 때 화합물 b 및 화합물 c의 UV-Vis 최대 흡광도($\lambda_{\text{max,UV}}$)는 화합물 a와 비교시 30 nm까지 적색-편이었다. 그러나 c의 UV-Vis 최대 흡광도는 b보다 짧다. 수용체 유니트의 분포는 도너 주변으로 분포되었다. 따라서 전자-철회 강도의 방향도 3개의 다른 방향으로 분포되고, 이는 부착된 2개의 수용체 유니트를 지닌 c보다 더 많이 산란된다.

[0031] 용액 내 발광 스펙트럼은 각각 574 nm, 573 nm 및 569 nm에서 오렌지색 형광을 명백히 나타내었고 화합물 **a**의 Stokes 이동(96 nm)은 화합물 **b**(62 nm) 및 화합물 **c**(66 nm)보다 더 컸다. 화합물 **b**와 화합물 **c** 사이의 UV-Vis 흡광 및 발광은 **a**와 보다 더 유사하였다.

[0032] 고형 상태에서 그의 발광은 도 1(우측)에 나타나 있다. 고형 상태의 화합물 **a**의 발광 스펙트럼은 용액 상태와 유사하다. 명백하게는 고형 상태의 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 최대 발광($\lambda_{\max,em}$)은 화합물 **a**와 비교시 50 nm까지 적색-편이되었고 용액 내에서 70 nm까지 적색-편이되었다. 양자 수율은 각각 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**에 대해 0.02, 0.17 및 0.17로 측정되었다. 화합물 **b** 및 화합물 **c**는 화합물 **a**보다 고형 상태에서 더 강한 형광 발광을 나타내나 화합물 **a**의 고형 형광 강도는 화합물 **b** 및 화합물 **c**보다 더 강하다. 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c** 사이의 고형 상태 발광의 적색-편이의 큰 차이는 특별하고 흥미롭다. 이를 규명하는 이유는 고형 상태에서 화합물 **a**보다 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 더욱 치밀한 분자 팩킹에 원인이 있으나 증가된 분자를 지닌 분자에 대해 일반적인 현상은 아니다.

[0033] 용액 상태에서 그의 발광 스펙트럼의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)은 화합물 **b** 및 화합물 **c** 모두 50 nm로 추정되었다. 고형 상태의 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 FWHM은 용액 상태와 비교시 확장되었다. 더 많은 수용체 유닛은 희석 용액 상태와 비교시 고형 상태에서 분자간 상호작용을 증가시킬 것이다. 고형 상태의 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 치밀한 팩킹 특성은 용액 상태와 비교시 발광 스펙트럼 확장을 유발한다. 화합물 **a**의 FWHM은 용액 상태(64 nm)와 고형 상태(59 nm) 사이에 유사한 특성을 지니고, 이는 화합물 **a**의 분자간 상호작용이 용액 상태와 고형 상태 사이에 유사함을 나타낸다. 동일한 형태이나 다른 수의 수용체 유닛을 지닌 다른 응집 특성이 존재하는 것이다.

[0034] 이들 염료의 기하학, 전자 및 광학 특성을 더욱 규명하기 위해 이들의 기하학 구조는 Perdew-Wang(PWC) 세트를 기반으로 한 국소 밀도 근사(LDA)의 교환 보정 함수로 밀도 함수 이론(DFT)을 이용하여 컴퓨터로 최적화되었다. 화합물은 모두 폐쇄된 $\pi-\pi$ 상호작용을 효과적으로 억제하는 프로펠러-유사 구조를 지닌 비동일평면이었고, OLED 장치 제작에 중요한 비정질 특성은 증가되었다. 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 HOMO/LUMO의 조사는 HOMO 내 전자 밀도가 여기 전에 트리페닐아민 모이어티 내에 국한되었고 여기 후 전자가 인단디온 모이어티로 이동되었음을 나타내었다. 수용체 유닛로부터 도너 유닛으로의 전자 이동성에 따라 트리페닐아민 모이어티에서 인단디온 모이어티로의 더욱 효과적인 여기-상태의 분자내 전하 이전(ICT)은 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**에서 나타났다. 이들 결과는 D- π -A 타입 분자의 일반적인 푸쉬-풀 특성을 나타낸다.

[0035] 컴퓨터화된 모델링 시뮬레이션 및 순환 전압전류(CV) 기술을 이용한 계산된 HOMO 및 LUMO 수치는 표 1에 나타나 있다.

표 1

[0036] 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 HOMO/LUMO 수치

염료	HOMO _{측정}	LUMO _{측정}	HOMO _{계산}	LUMO _{계산}	$\Delta E_{\text{측정}}$	$\Delta E_{\text{계산}}$
a	-5.34	-3.67	-5.36	-3.67	1.67	1.69
b	-5.33	-3.72	-5.34	-3.70	1.61	1.64
c	-5.28	-3.68	-5.29	-3.70	1.60	1.59

[0037] 측정 및 계산은 HOMO-LUMO 갭(ΔE)이 수용체 유닛의 수 증가와 함께 증가됨을 나타내었다. 흡광 및 발광에 대한 유사한 광학 특성이 화합물 **b**와 화합물 **c** 사이에서 발견되었다. 수용체 유닛 수의 증가는 화합물 **a**와 비교

시 각각 32 nm 및 26 nm의 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 적색-편이를 유발하였다.

[0038] 3개 화합물의 산화 순환 전압전류(CV)는 비가역 파장(도 3)에 의해 특성화되고, 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 전자 상태(HOMO/LUMO 수치)는 CV로부터 추정되었다. 화합물 **a**, 화합물 **b** 및 화합물 **c**의 이온화 전위(IP, HOMO 수치)는 각각 5.34, 5.33 및 5.28 eV이었고, 모든 3개 화합물은 가역적 환원파를 나타내었다. 추정된 전자 친화력(EA, LUMO 수치) 수치는 각각 3.67, 3.72 및 3.68 eV이었다. 3개 화합물의 LUMO 수치는 일반적으로 사용되는 전자-운송 물질 Alq₃(-3.0 eV)보다 더 낮았다. 이들 화합물의 우수한 전자-수용 특징은 이를 실질적으로 적용되는 유망한 전자-운송 물질이 되게 한다.

[0039] 3개의 트리페닐아민 유도체가 합성되었고 그의 광학 특성이 조사되고 서로 비교되었다. 최적화된 구조 및 분자 전자궤도가 계산되었다. 실험 결과는 추가 수용체 유닛이 HOMO와 LUMO 수치 사이에서 에너지 갭을 증가시키고 용액과 고형 상태 사이에서 100 nm 적색-편이를 제공한다는 관찰에 대한 합당한 설명을 제공하고 확인시켰다. 이들 화합물의 프로펠라-유사 구조는 전기루미네선스(EL) 장치에서 전자-운송 물질로서 그의 가능성을 특징으로 하는 그의 비정질 특성을 생성한다.

[0040] 이하 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예들로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0041] 재료 및 분석

[0042] 광화학 측정에 사용된 용매 분광기 등급이고 증류에 의해 더욱 정제되었다. ¹H-NMR 스펙트럼은 400 Hz에서 작동하는 NMR 분광계 JEOL-AL400 상에 기록되었다. 화학적 이동은 내부 Me₄Si(TMS)에 참고되었다. 질량 스펙트럼은 Waters Q-T of LC/MS Premier 질량 분광계로 측정되었다. 원소 분석은 PE-4000 기기 상에서 수행되었다. 흡광 스펙트럼은 Agilent 8453 분광광도계로 측정되었다. 발광 스펙트럼은 Shimadzu RT-5301PC 분광광도계로 측정되었다.

[0043] (실시예 1) 형광 양자 수율 측정

[0044] 용액 내 ϕ_F 수치는 기준으로서 황산퀴닌(50 mM H₂SO₄ 용액 내 $\phi = 0.55$)으로 하기 일반 방법으로 측정되었다. 이들 화합물의 THF 내 희석 용액이 사용되었다. 석영 큐벳 내 표본 용액은 ~15분간 가스 제거되었다. 가스 제거된 용액은 최대 흡광도로 0.05~0.09의 흡광도를 지녔다. 각각의 형광 스펙트럼은 3~4회 기록되었고 형광의 통합 면적의 평균 수치는 용액 내 ϕ_F 의 계산을 위해 사용되었다. 나트륨 D 라인에서 용매의 굴절률이 사용되었다.

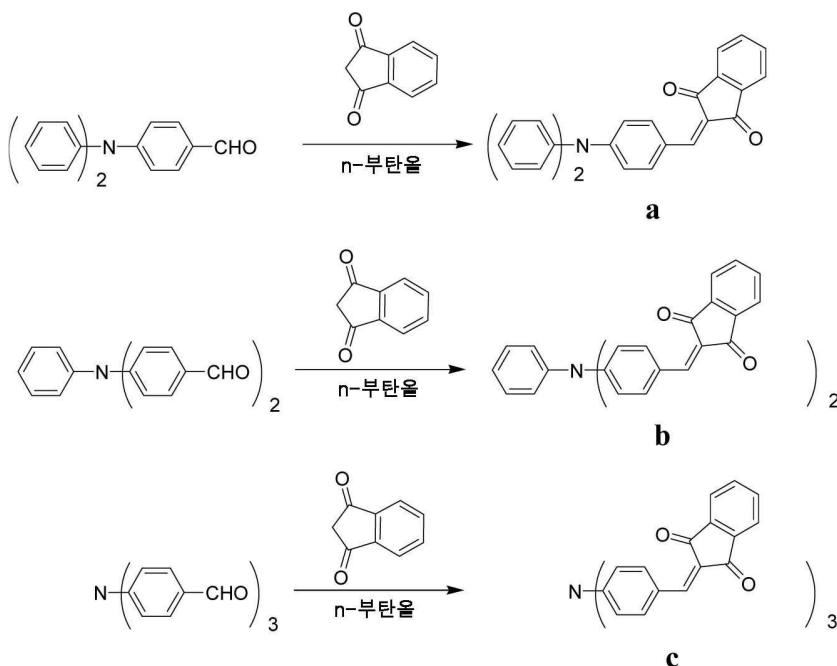
[0045] (실시예 2) 전기화학적 측정

[0046] 순환 전압전류 측정(cyclic voltammetry measurement)(Princeton Applied Research의 Versa STAT3)은 실온에서 탈산소화 무수 아세트니트릴 내 통상의 3-전극 시스템으로 수행되었다. 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆)의 0.1 M 용액이 지지 전해질로 사용되었고 스캔 속도는 100 mV/s로 조정되었다. 작업 전극은 글래스 카본(glassy carbon) 전극이고, Pt 전선은 상대 전극이고, 포화된 Ag/AgCl은 Fc/Fc⁺ 커플에 대해 적정된 기준 전극이다. 진공 대비 Fc/Fc⁺의 산화 전위는 알려져 있기 때문에(4.8 eV), 측정된 산화 전위는 이온화 전위로 전

환될 수 있다. 본 발명에서 본 발명자들은 최고 점유 분자 전자궤도(HOMO)의 에너지 비교를 위해 이온화 전위를 사용한다.

[0047] (실시예 3) 제조방법 및 물성

[0048] 스킴 1에 나타난 바와 같이 219 mg의 1,3-인단디온(1.5 mmol) 및 409 mg의 4-포르밀트리페닐아민(1.5 mmol)이 30 ml의 n-부탄올 내에 용해되었고 TLC에 의해 모니터되고 황색에서 진한 적색으로 변화되는 혼합물 색상이 변화하는 반응 진행 2시간 동안 역류되었다.



[0049]

[0050] 스킴 1

[0051] 실온으로 냉각 후 수득된 적색 침전물이 수집되고, 에탄올로 세척되고 진공 하에서 건조되었다. **b** 및 **c**의 합성 방법(스킴 1)은 **a**와 유사하였다. 화합물 **a** 및 **b**는 보고되었으나 그의 상세한 광학적 특성은 보고된 바 없다. 이들 3개 화합물의 ¹H-NMR, MS 및 원소 분석은 하기와 같다:

[0052] 화합물 **a**:

[0053] ¹H-NMR(CDCl₃): 8.42(d, J=9.0Hz, 2H); 7.97-7.93(m, 2H); 7.78-7.73(m, 3H); 7.38-7.34(m, 4H); 7.22-7.18(m, 6H); 7.02(d, J=9.5Hz, 2H). MS: 401(M⁺). C₂₈H₁₉NO₂: C, 83.77; H, 4.77; N, 3.49에 대해 계산된 원소 분석. 확인: C, 83.70; H, 4.82, N, 3.53d.

[0054] 화합물 **b**:

[0055] ¹H-NMR(CDCl₃): 8.49(d, J=9.0Hz, 3H); 8.00 (q, 3H); 7.83-7.78(m, 5H); 7.43 (t, J=8.0Hz, J=8.0Hz, 2H); 7.030(m, 7H); 7.23(m, 3H). MS: 429(B), 557. MS(Maldi-Tof): 계산: 557.1627; 확인: 557.1627, 558.1651, 559.2141. C₃₈H₂₃NO₄에 대해 계산된 원소 분석: C, 81.85; H, 4.16; N, 2.51. 확인: C, 81.90; H, 4.20, N,

2.53.

[0056] 화합물 c:

[0057] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.54(d, $J=9.0\text{Hz}$, 6H); 8.00(m, 6H); 7.86-7.81(m, 12H); 7.32 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 3H). MS: 713(M^+). MS(Maldi-Tof): 계산: 713.1838; 확인: 712.5168, 713.1838. $\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ 에 대해 계산된 원소 분석: C, 80.77; H, 3.81; N, 1.96. 확인: C, 80.75; H, 3.86, N, 1.20.

도면의 간단한 설명

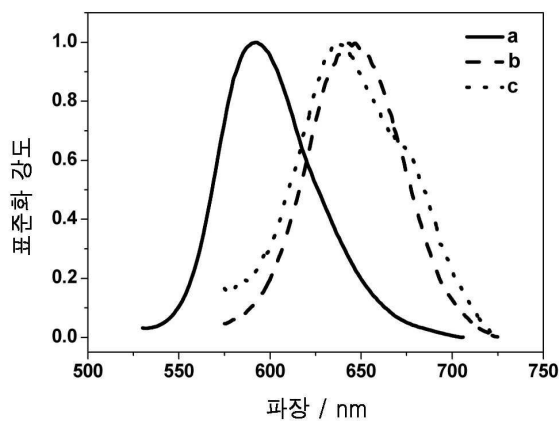
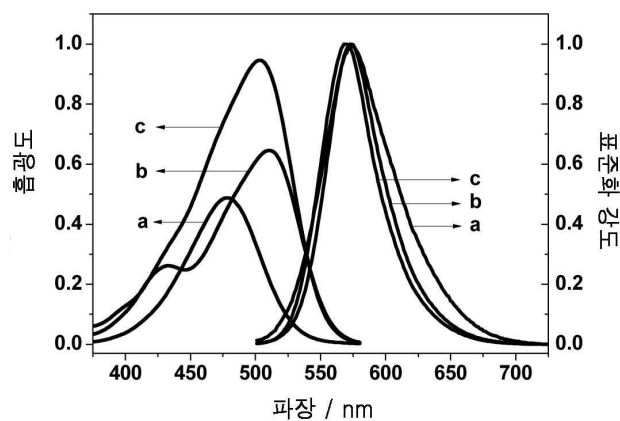
[0058] 도 1은 THF(1.0×10^{-5} M) 내 화합물 a, b 및 c의 흡광 및 형광 발광(좌측) 및 THF 내 및 고형 상태의 그의 발광 스펙트럼(우측)을 나타낸 것이다.

[0059] 도 2는 화합물 a, b 및 c의 LUMO(상단) 및 HOMO(하단)를 나타낸 것이다.

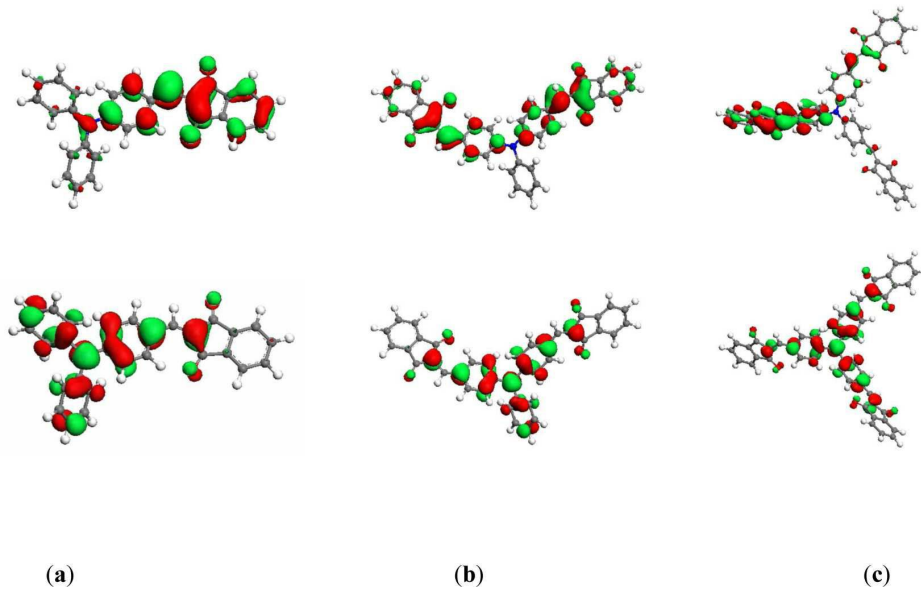
[0060] 도 3은 0.1 M TBAPF₆을 함유한 CH₃CN 용액 내에서 측정된 화합물 a, b 및 c의 순환 전압전류도를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

