



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0106968
(43) 공개일자 2011년09월30일

(51) Int. Cl.

C09B 47/00 (2006.01) C09B 67/02 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0026062

(22) 출원일자 2010년03월24일

심사청구일자 2010년03월24일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전 유성구 궁동 220 충남대학교

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 궁동 충남대학교 공과대학 유기소재·섬유시스템공학과

리 샤오완

대한민국 대전광역시 305-764 유성구 충남대학교 생물화학공학과

(74) 대리인

김동완

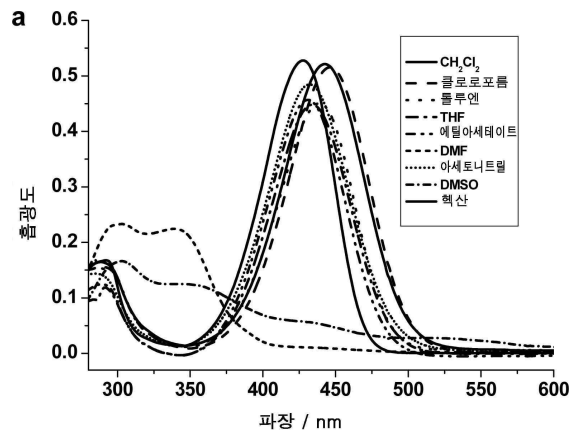
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 및 그의 제조방법

(57) 요약

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

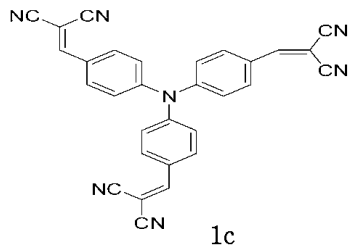
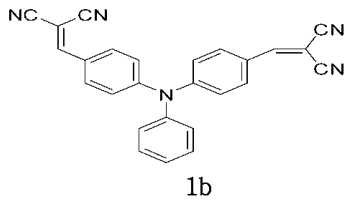
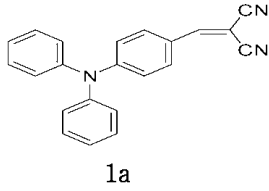
대표도 - 도2a



특허청구의 범위

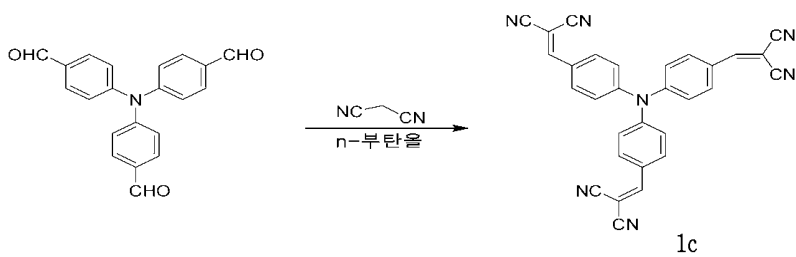
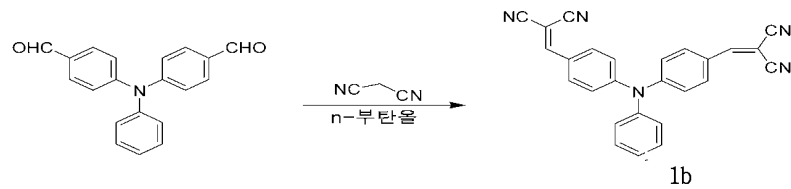
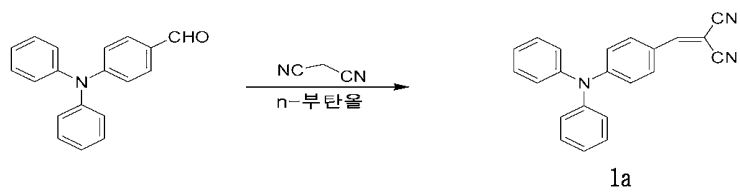
청구항 1

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



청구항 2

모노-, 디-, 트리- 4-포름 알데히드 트리페닐아민을 출발물질로하여 n-부탄올 용매 내에서 시안유도체(NC-CH-CN)와 축합반응시켜 하기 반응식으로 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물의 제조방법



청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a, 화합물 1b, 화합물 1c는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, DMF, DMSO 및 헥산 등의 용매에서 그 용매의 극성 정도에 따라 그 흡광 및 발광 파장이 변화하는 솔바토크로믹 염료임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물의 제조방법

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a의 극성 용매 내의 최대 흡광 파장은 430~445 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 흡광 파장은 460~475 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 흡광 파장은 445~460 nm 임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a의 디클로로메탄(DCM) 용액 내의 최대 발광 파장은 565 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 발광 파장은 575 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 발광 파장은 585 nm 임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 화합물 1a, 화합물 1b 및 화합물 1c의 에너지 갭(HOMO 전위와 LUMO 전위와의 차이)은 각각 1.94, 1.80, 1.81 eV임을 특징으로 하는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물

명세서

기술 분야

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

배경 기술

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

[0003] 본 발명에서 트리페닐아민 도너 그룹을 지닌 도너-억셉터 D-(π -A)_n 타입 형광 염료가 디자인되고 합성되었다. 트리페닐아민의 구조는 기능성 폴리머의 디자인 및 합성시 및 기구 제작시 매우 유용한 탁월한 비정질 특성을 제공하는 프로펠러-유사 형태이다.

[0004] 또한 트리페닐아민은 축합 반응, Suzuki 커플링 반응 또는 다른 공지된 반응에 의해 다른 기능성 분자와 결합될 수 있는 알데하이드, 브롬 및 요오드와 같은 기능성 기로 변형이 용이하다. 높은 순도 및 저비용으로 인한 그의 상업적 이용가능성도 장점이다. 본 발명에서 말로노니트릴(malononitrile)이 억셉터 유니트로 사용되었다. 도너-가교-억셉터(D-A) 타입 염료는 인상적인 광물리적 특성을 생성할 수 있고 작은 기능성 유기 분자의 합성에 응

용하기 적당하게 한다. 작은 유기 기능성 분자는 우수한 용해성 및 비정질 특성과 같은 특정한 이점을 지니고, 조사되고 개발될 필요가 있는 연구 분야를 나타낸다. 현재 금속유기 화합물의 도너-가교-억셉터(D-A) 타입 염료의 응용은 빠르게 확장되고 있고, 자가-조립 공정, 광발광 응용, 광학 이성질체(chiral) 유기촉매 및 나노물질을 지닌 인그레프트(ingraft)에서 널리 보급되고 있다.

[0005] 트리페닐아민은 그의 초기 상태에서 강한 전자 도너로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 전하-전이 또는 여기 상태에서 안정화될 수 있는 컨쥬게이트된 큰 결가지(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.

[0006] 상기와 같은 트리페닐아민의 특성은 최근 트리페닐아민이 우수한 전계 발광(electro luminescent) 물질로 인식되기 시작하였다.

[0007] 따라서 본 발명은 상기한 트리페닐아민을 기본 구조로 한 신규 화합물을 합성하여 광학 활성 트리페닐아민 유도체를 합성하였으며 그 광학 활성을 측정하여 솔바토크로믹 염료 물질로 적합함을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 된 것이다.

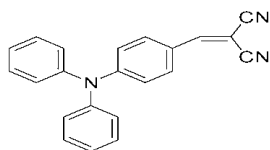
발명의 내용

해결하려는 과제

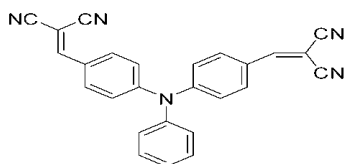
[0008] 본 발명이 해결하려는 과제는 트리페닐아민을 기본 구조로 한 광학 활성 트리페닐아민 신규 화합물을 합성코자 한 것이다. 또한 상기 신규한 트리페닐아민 화합물의 광학 활성을 측정하여 솔바토크로믹 염료 물질로 적합함을 확인코자 한 것이다.

과제의 해결 수단

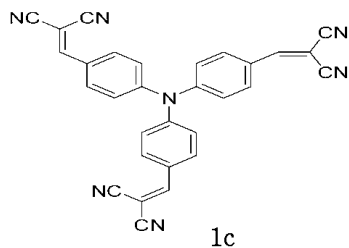
[0009] 본 발명의 목적은 하기 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐아민계 솔바토크로믹 염료 화합물을 제공하는 것이다.



1a



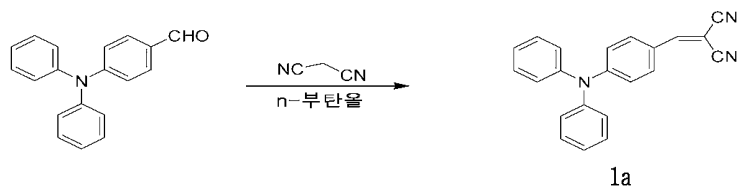
1b



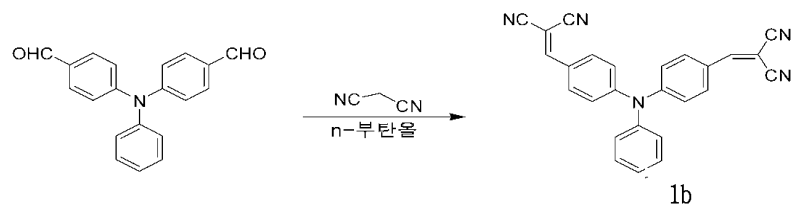
[0012]

[0013]

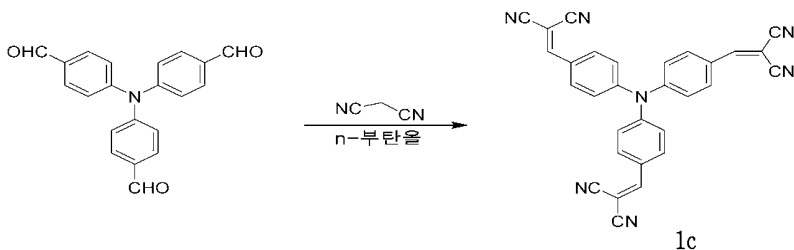
또한 본 발명의 또 다른 목적은 모노-, 디-, 트리- 4-포름 알데히드 트리페닐아민을 출발물질로하여 n-부탄올 용매 내에서 시안유도체(NC-CH-CN)와 축합반응시켜 하기 반응식으로 화학식 1a, 1b 및 1c로 표시되는 트리페닐 아민계 솔바토크로믹 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.



[0014]



[0015]



[0016]

[0017]

이때 상기 화합물 1a, 화합물 1b, 화합물 1c는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, DMF, DMSO 및 헥산 등의 용매에서 그 용매의 극성 정도에 따라 그 흡광 및 발광 파장이 변화하는 솔바토크로믹 염료임을 특징으로 한다.

[0018]

또한 상기 화합물 1a의 극성 용매 내의 최대 흡광 파장은 430~445 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 흡광 파장은 460~475 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 흡광 파장은 445~460 nm 임을 특징으로 한다.

[0019]

한편 상기 화합물 1a의 디클로로메탄(DCM) 용액 내의 최대 발광 파장은 565 nm 이고 상기 화합물 1b의 최대 발광 파장은 575 nm 이며 상기 화합물 1c의 최대 발광 파장은 585 nm 임을 특징으로 한다.

[0020]

또한 상기 화합물 1a, 화합물 1b 및 화합물 1c의 에너지 갭(HOMO 전위와 LUMO 전위와의 차이)은 각각 1.94, 1.80, 1.81 eV임을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 효과는 트리페닐아민을 기본 구조로 한 광학 활성 트리페닐아민 신규 화합물을 제공하는 것이다. 또한 상기 신규한 트리페닐아민 화합물의 광학 활성을 측정하여 유용한 솔바토크로믹 염료물질들을 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 트리페닐아민 계 염료물질의 프로펠라-유사 구조는 전계발광(EL) 장치에서 전자-운송 물질로서 그의 유용성을 증진시키는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c에 대한 합성 경로를 나타낸 것이다.

도 2는 1.0×10^{-5} M의 다양한 용매 내 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 흡광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 1.0×10^{-5} M의 다양한 용매 내 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 20℃에서 0.1 M TBPAF₆을 함유한 CH₃CN 용액 내에서 측정된 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 순환 전 압전류를 나타낸 것이다.

도 5는 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 HOMO/LUMO 수치를 나타내는 도면이다.

도 6은 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 고정 형광의 플롯을 나타낸 것이다.

도 7은 화합물 a의 결정 구조(상단) 및 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 계산된 기하학적 구조를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 트리페닐아민 유도체의 D-(π -A)_n 타입 염료가 합성되었고 다른 유전체 상수를 지닌 용매 내에서 그의 발광에 대해 관찰되는 용매 의존적 특성을 조사하기 위해 다른 용매 내 그의 흡광 및 발광 특성이 측정되었다.

[0024] 발광 파장은 용매 극성 증가에 따라 현저한 청색 이동을 나타내었다. Material Studio 스위트 프로그램을 기반으로 한 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 분자 전자궤도 계산 결과는 스펙트럼 특성을 합당하게 설명하는 것으로 나타났다. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 및 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)의 상대 수치가 측정되고 계산되었고 모든 유도체는 특징적으로 상이한 발광 스펙트럼의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)을 지닌 강하고 고른 형광을 나타내었다.

[0025] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0026] 화합물 a, 화합물 b 및 화합물 c의 흡광 스펙트럼은 상이한 극성의 용매 내에서 측정되었다(도 2). 화합물 a의 흡광 스펙트럼은 상이한 용매 내에서 430-445 nm에 위치한 흡광 피크를 나타내었고, 이는 용매 극성이 스펙트럼에 현저하게 영향을 미치지 않음을 나타내고, 유사한 반응이 화합물 b 및 c의 흡광 스펙트럼에서도 관찰되었다. 최대 흡광은 b 및 c의 경우 각각 460-475 nm 및 445-460 nm에 집중되었으나 DMF 내에서 3가지 화합물 모두의 흡광 스펙트럼은 낮거나 중간 극성을 지닌 용매 내에서의와 상이하였고 DMSO 내에서도 상이하였다. 3가지 화합물 모두의 경우 DMF 내 최대 흡광은 300-350 nm에 집중되었다.

[0027] 한편 이들 염료의 상이한 용매 내 발광 스펙트럼은 큰 Stokes 이동과 현저한 스펙트럼 변화를 지녀 크게 상이하였다(도 3). 화합물 a의 경우 디클로로메탄(DCM) 내에서 최대 발광은 610 nm에 집중되었고 Stokes 이동은 6231 cm⁻¹로 추정되었고 에틸아세테이트 내에서 각각 596 nm 및 6477 cm⁻¹을 나타내었다. CH₂Cl₂ 내의 발광과 비교시 발광 파장은 DMF 내에서 10,606cm⁻¹의 Stokes 이동으로 170 nm까지 청색-이동되었다. 화합물 b 및 c의 경우 더 큰 Stokes 이동이 관찰되었으나 화합물 a보다 더 작은 규모이었다. 화합물 b 및 c의 경우 최대 발광은 440 nm(DMF)부터 600 nm(아세토니트릴)까지 변화되었다. 3가지 모든 화합물의 발광 스펙트럼은 용매 극성 증가에 따

라 양성 및 음성 모두의 솔바토크로미즘(solvatochromism)을 나타내었고; DMF 내에서 ~440 nm 피크를 지닌 유의적인 음성 솔바토크로미즘 및 더 낮거나 중간의 극성 용매 내에서 양성 솔바토크로미즘 예를 들어 화합물 b의 발광 스펙트럼은 톨루엔 내에서 510 nm 주변에 피크를 지닌 것으로 관찰되었으나 중간 극성의 클로로포름 및 THF($\lambda = 550$ nm) 내에서 적색-이동된 발광($\lambda = 527$ nm)을 나타내었다.

[0028] 발광 스펙트럼 내 반가폭(full width at half maximum, FWHM)의 조사는 CHCl_3 내 화합물 b 및 c의 FWHM가 각각 62 nm 및 54 nm로 측정되었으나 화합물 a의 FWHM(102 nm)은 화합물 b 또는 c의 거의 2배로 확장되었다. 각각 45 nm 및 47 nm의 화합물 b 및 c의 FWHM를 지닌 유사한 특성이 톨루엔에서 발견되었고 또한 화합물 a의 FWHM(89 nm)는 화합물 b 또는 c의 약 2배이었다.

[0029] 형광 양자 수율은 다양한 용매 내에서 측정되었고(표 1), 많은 엑셉터 유니트 수 변화가 광학 특성에 영향을 미침을 나타내었다.

표 1

다양한 용매 내 화합물 a, b 및 c의 양자 수율

	Φ_a	Φ_b	Φ_c
DCM	0.04	0.34	0.20
CHCl_3	0.23	0.30	0.06
톨루엔	0.26	0.28	0.17
THF	0.09	0.29	0.26
CH_3COOEt	0.06	0.26	0.38
CH_3CN	<0.01	<0.01	0.06
DMF	0.66	0.66	0.76
DMSO	0.56	0.34	0.29
헥산	0.12	$_{-b}$	$_{-b}$

^a형광 양자 수율은 기준으로서 1 N H_2SO_4 내 중황산키니네를 이용하여 측정되었음.

^b약한 용해도로 인해 형광 양자 수율이 수득되지 않음.

[0030]

[0031] 화합물 a 및 b는 아세토니트릴 내에서 약한 형광을 나타내었고($\phi < 0.01$) 화합물 c는 상대적으로 강한 형광을 나타내었다($\phi = 0.06$). CH_2Cl_2 , CHCl_3 , 톨루엔 및 THF 내에서 최대 발광의 경우 엑셉터 유니트 수 증가에 따라 규칙적으로 증가하는 청색 이동이 발견되었다. 극성 DMF 내에서 모든 화합물은 440 nm 주변의 유사한 주요 발광 피크 및 더 높은 형광 수율을 나타내었다(표 1). DMSO는 화합물 a의 경우 461 nm부터 화합물 c의 경우 484 nm까지 적색-이동된 주요 발광 피크를 지닌 다소 상이한 결과를 초래하였다. 용매 특성에 반응하는 관찰된 발광 감도는 이들 화합물을 국부 환경의 특성을 평가하기에 적당한 센서 분자로서 간주하게 한다.

[0032] 종전 이론적 결과에 따라 분자내 전하 이동(ICT)이 화합물 a, b 및 c의 관찰된 용매-의존적 발광 특성 및 더 큰 Stokes 이동의 원인이 되는 주요 메커니즘으로 표시되었다. 더욱 더 긴 발광 파장, 더 큰 Stokes 이동 및 더 넓은 발광 밴드는 매우 효과적인 ICT 과정을 나타낸다. "푸쉬-풀(push-pull)" π 전자 시스템의 광여기(photoexcitation)는 전자 도너 위치에서 양극을, 엑셉터 위치에서 음극을 지닌 전기장을 생성할 것이다. 본 발명의 화합물의 경우 그의 양극은 트리페닐아민 질소 원자에 위치하나 그의 음극은 말로노니트릴 유니트 수 및 방향에 의해 영향 받았다.

[0033] 순환 전압전류(CV)에 의해 조사된 이들 화합물의 전자 상태(HOMO/LUMO 수치)는 명백한 산화 파장을 나타내었다(도 4). 화합물 a 및 b의 추정된 전자 친화도(electron affinity, EA, LUMO 수치) 수치는 각각 -3.68 eV 및

-3.70 eV이었다(CH_3CN 내의 약한 용해도는 측정을 방해함). 화합물 a 및 b의 LUMO 수치는 가장 대중적인 전자-수송 물질인 Alq_3 (-3.0 eV)보다 매우 낮았다. 따라서 3가지 화합물 모두 실질적인 응용시 전하-운송 물질로서 그의 전위를 강화시키는 명백하게 우수한 전자-수송 특징을 나타내었다.

[0034]

이들 화합물의 스펙트럼 및 전자 특성은 Material Studio 스위트 프로그램을 이용한 BLYP 세트를 기반으로 한 일반화된 기울기 근사(generalized gradient approximation, GGA)의 교환 보정 함수를 이용하여 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 수치 상에서 분자 전자궤도 계산에 의해 더욱 조사되었다. 3가지 화합물의 HOMO 및 LUMO 수치의 도표 비교는 3가지 화합물 모두의 HOMO 분포가 분자 내 모든 원자 전자궤도에 의해 제공되었고, LUMO 분포는 주로 말로노니트릴 모이어티에서 유래됨을 나타내었다(도 5). 따라서 3가지 염료 모두에 대해 분자내 전하 이동(ICT) 과정이 제안되었고 그의 광범한 흡광 밴드 및 큰 Stokes 이동을 부분적으로 설명할 수 있고, HOMO 분포의 이러한 모델이 환경의 극성에 의해 용이하게 분포되는 것으로 나타났기 때문에 그의 발광의 용매-의존적 특성도 설명한다.

[0035]

고형 상태에서 이들 화합물은 강한 형광 및 Stokes 이동을 나타내었다(도 6). 화합물 a, b 및 c에 대한 최대 발광은 각각 5830, 3661 및 5128 cm^{-1} 의 Stokes 이동을 지닌 565 nm(FWHM = 45), 575 nm(60) 및 585 nm(70 nm)이었다. 고형 발광 물질 내에서 스펙트럼 확장은 매우 일반적이기 때문에 이들 화합물의 협소한 고형-상태 발광 밴드는 특이적이었다. 엑셉터 유닛이 트리페닐아민의 프로펠라-유사 구조 내로 이미 도입된 경우 기하학적 구조가 강화되었고 동시에 입체 장애가 증가되었고, 이는 분자가 치밀하게 패킹되는 것을 방지시킬 수 있어서 스펙트럼 확장을 방지하였다. 큰 Stokes 이동과 함께 적은 분자내 상호작용의 존재가 이들 화합물의 자가-억제를 최소화하고 고형 형광을 증가시키는데 적당한 요인이다.

[0036]

화합물 a의 계산된 HOMO-LUMO 밴드 갭은 화합물 b 및 c보다 더 컸고, 이는 스펙트럼 경향과 일치하였다(표 2).

표 2

전자 상태 수치(HOMO/LUMO 수치) 및 에너지 갭(eV)

화합물	LUMO		HOMO		Eg		
	V_{cv}	V_{ca}	V_{cv}	V_{ca}	V_{cv}	V_{ca}	V_{uv}
a	-3.68	-2.92	-5.17	-4.86	1.49	1.94	2.54
b	-3.70	-3.57	-5.37	-5.37	1.67	1.8	2.44
c		-3.91	-5.49	-5.72		1.81	2.48

V_{cv} , 순환 전압전류 수치; V_{ca} , MO 계산에 의한 수치; 및 V_{uv} , UV-vis 흡광 경계에 의한 수치

[0037]

[0038]

화합물 b 및 c에 존재하는 더 큰 컨쥬게이션 시스템은 LUMO 에너지를 감소시키고 HOMO 에너지, 흡광 및 발광 스펙트럼 모두의 청색-이동을 증가시켰다. 화합물 b 및 c와 비교시 화합물 a는 더 긴 발광 피크 및 더 큰 Stokes 이동을 지녔고, 이는 화합물 a 내의 더욱 효과적인 ICT 과정을 나타낸다. 결정 조사는 화합물 a의 경우 말로노니트릴 모이어티가 결합된 벤젠 고리와 동일 평면상에 존재함을 이미 나타내었고, 이는 더 우수한 컨쥬게이션을 의미한다. 본원에서 조사된 최적화된 기하학적 구조와 결합되어 각각의 말로노니트릴 모이어티가 그의 인접하는 벤젠 고리와 컨쥬게이트되었음이 추론될 수 있다. 여기서 화합물 a의 경우 음극을 주로 말로노니트릴 모이어티 상에 위치시키는 경향이 존재하였고, 화합물 b의 경우 음극은 2개의 모이어티로 옮겨갈 수 있어서 여기서 화합물 a는 b보다 더 큰 2극성 모멘트를 지니고, 따라서 화합물 a 내 ICT 과정이 더욱 효과적이었다. 트리페닐아민 유닛 주변에 대칭적으로 분포된 3개 엑셉터를 지닌 화합물 c의 경우 전자는 하나의 모이어티에 주로, 또다른 2개에 부분적으로 위치할 수 있어서 화합물 a 또는 b보다 더 낮은 2중극 모멘트 및 화합물 a 또는 b보다 더 큰 흡광 및 발광 스펙트럼의 청색-이동을 지니게 한다.

- [0039] 화합물 a의 단일 결정은 헥산 내 그의 용액의 증발에 의해 수득되었고 말로노니트릴 모이어티 및 그의 인접 벤젠 고리는 동일 평면상에 존재하는 것으로 발견되었다(도 7). 화합물 b 및 c의 적당한 단일 결정은 그의 낮은 결정화 경향으로 인해 수득되지 않았다. 화합물 b 및 c의 낮은 결정화 경향에 의해 본원에서 나타난 바와 같이 트리페닐아민 코어(core)의 프로펠러-유사 구조로 인해 분자의 분지는 동일 평면상에 존재하지도 평행하지도 않았고, 분자 분지가 규칙적인 적층을 달성하는 것을 방해하였다.
- [0040] 결론적으로 트리페닐아민 유도체의 D- π -A, D-(π -A)₂, D-(π -A)₃ 타입 염료가 유효하게 합성되었고 특성이 부여되었다. 용액 및 고형 상태에서 강한 형광, 용매-의존적 특성, 특이적으로 큰 Stokes 이동 및 낮은 LUMO 및 높은 HOMO 수치와 같은 유의적인 특징이 3가지 화합물에서 관찰되었다. 고형 상태의 세 화합물의 FWHM는 45~70 nm에 도달하였다. 이들 특성은 이들 염료가 광 발광 또는 감지 응용에 이용될 수 있는 다기능성 플루오로포어(fluorophore)로서의 자격을 부여한다. 이들 염료에 전자-광학 응용에 대한 추가적인 연구가 진행되고 있다.
- [0041] 이하 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예들로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0042] 재료
- [0043] 광화학 측정은 재증류된 분광 등급 용매를 사용하여 Agilent 8453 및 Shimadzu RF-5301PC 분광광도계 상에 기록되었다. NMR 스펙트럼은 JEOL-ALICE400 NMR 상에서 측정되었고; 질량 스펙트럼은 LC-MS(Waters QToF) 및 MALDI-TOF(AXIMA-CFR) 질량 분광계 상에서 측정되었고; 원소 분석은 Perkin Elmer 4000 Series 기기 상에서 수행되었다.
- [0044] (실시예 1) 전기화학적 측정
- [0045] 순환 전압전류 측정은 실온에서 탈산소화된 무수 아세토니트릴 내의 통상의 3-전극 시스템인 0.1 M 용액의 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(TBAPF₆)지지 전해질, 100 mV/s 스캔 속도, 글래스 카본 작업 전극, Pt 선상대 전극 및 Fc/Fc⁺ 커플에 대해 적정된 포화 Ag/AgCl 기준 전극을 이용하였다. 진공에 대해 Fc/Fc⁺의 알려진 산화 전위로 측정 산화 전위는 최고 점유 분자 전자궤도(HOMO)의 에너지와 비교시 이온화 전위로 전환되었다.
- [0046] (실시예 2) 제조 및 특성 부여
- [0047] 도 1에 나타난 바와 같이 1,3-인단디온(219 mg, 1.5 mmol)과 4-포르밀-트리페닐아민(409 mg, 1.5 mmol)의 혼합물이 30 mL의 n-부탄올 내에 용해되고 황색에서 진한 적색으로 변화되는 색상을 TLC 모니터하면서 2시간 동안 역류되었다. 실온으로 냉각 동안 적색 침전물이 점차 형성되었고 에탄올로 세척되고 진공 건조되었다. 화합물 a 및 b는 중전 보고된 바 있으나 그의 상세한 광학 특성은 보고되어 있지 않다.
- [0048] 화합물 a: ¹H NMR(클로로포름-d): 7.78(d, J = 9.0Hz, 2H), 7.55(s, 1H), 7.44-7.42(m, 4H), 7.30-7.22(m, 6H), 6.99(d, J = 9.0Hz, 2H). ¹H NMR(아세톤-d₆): 8.01(s, 1H), 7.90(d, J = 9.0Hz, 2H), 7.49-7.44(m, 4H), 7.32-7.28(m, 6H), 6.95(d, J = 9.0Hz, 2H). ¹³C NMR(아세톤-d₆): 159.5, 154.3, 146.2, 133.9, 130.9, 127.8,

127.0, 123.9, 118.7, 115.9, 115.0, 75.7. MS: 321(M^+). $C_{28}H_{19}NO_2$ 에 대해 계산된 원소 분석: C, 82.22; H, 4.70; N, 13.08. 확인: C, 82.25; H, 4.67; N, 13.10.

[0049]

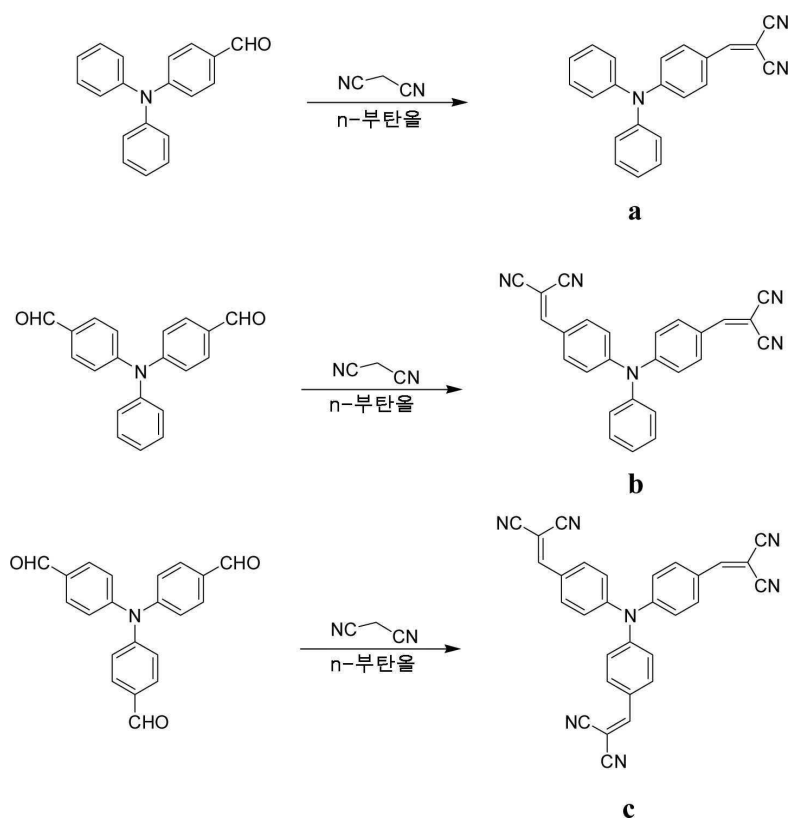
화합물 b: 1H NMR(아세톤- d_6): 8.18(s, 2H), 8.03(d, $J = 8.5Hz$, 4H), 7.55-7.51(m, 2H), 7.42-7.38(m, 1H), 7.33-7.28(m, 6H). ^{13}C NMR(아세톤- d_6): 159.7, 152.3, 145.6, 133.6, 131.3, 128.5, 128.0, 127.1, 123.7, 115.4, 114.5, 79.3. MS: 397(M^+). $C_{38}H_{23}NO_4$ 에 대해 계산된 원소 분석: C, 78.57; H, 3.80; N, 17.62. 확인: C, 78.60; H, 3.77; N, 17.65.

[0050]

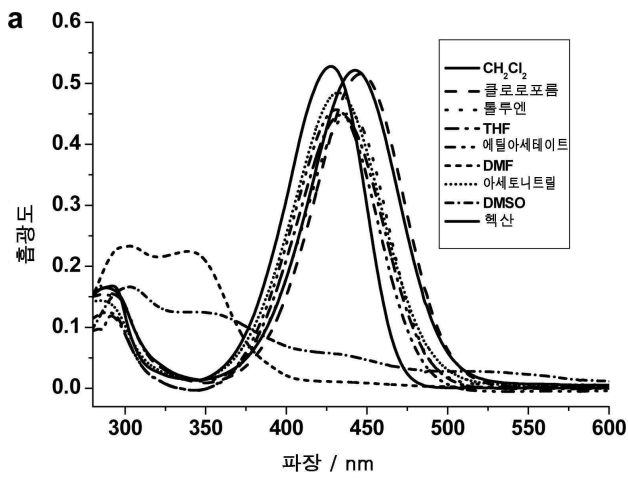
화합물 c: 1H NMR(아세톤- d_6): 8.27(s, 3H), 8.10(d, $J = 8.8Hz$, 6H), 7.46(d, $J = 8.8Hz$, 6H). ^{13}C NMR(아세톤- d_6): 159.8, 151.3, 133.7, 128.8, 125.9, 115.1, 114.2, 80.9. MS: 473(M^+). $C_{48}H_{27}NO_6$ 에 대해 계산된 원소 분석: C, 76.10; H, 3.19; N, 20.71. 확인: C, 76.08; H, 3.16; N, 20.74.

도면

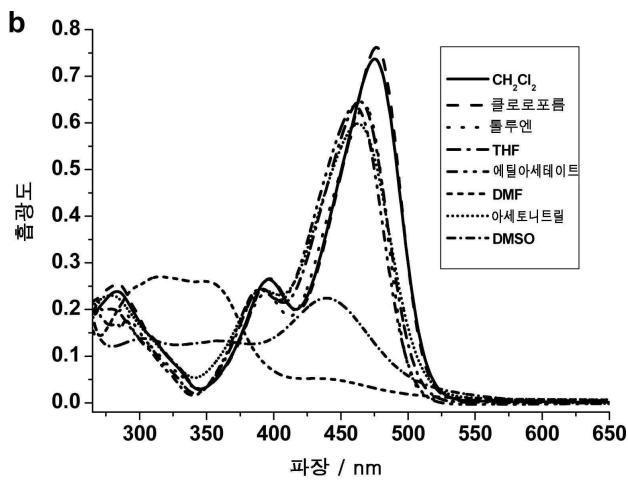
도면1



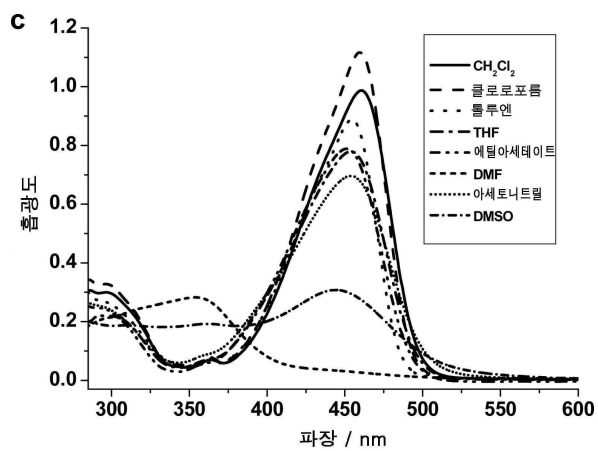
도면2a



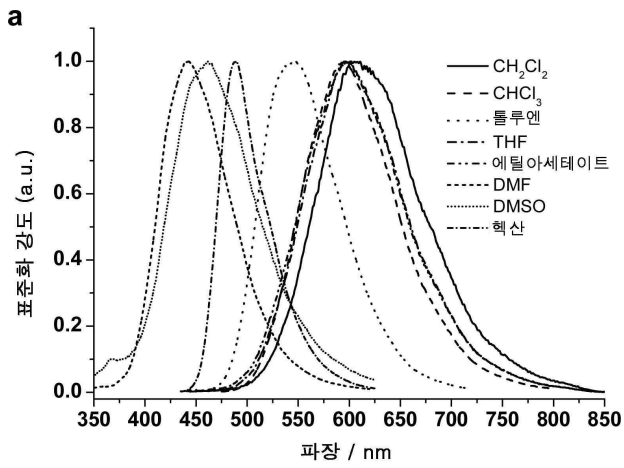
도면2b



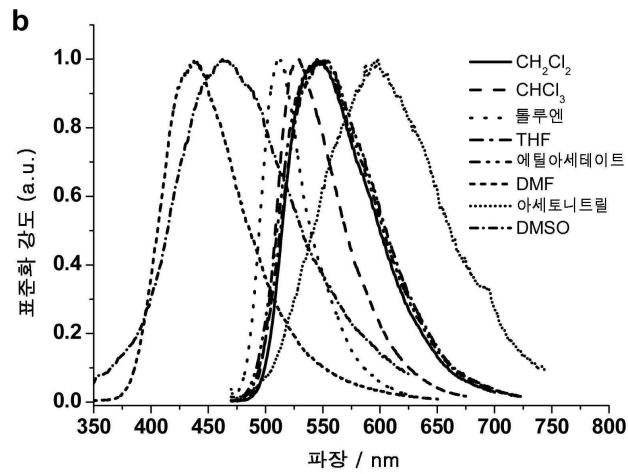
도면2c



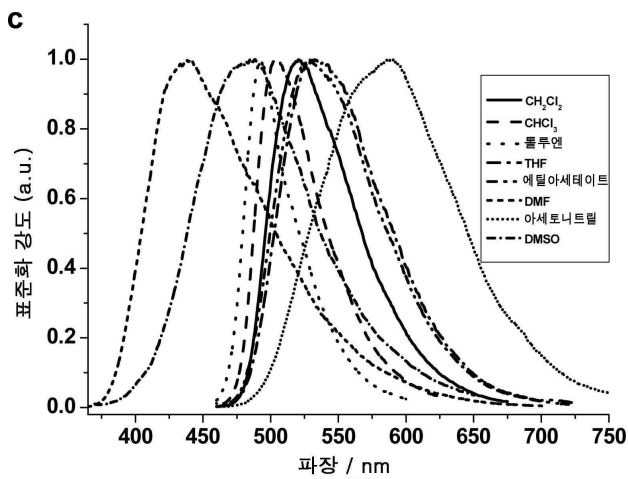
도면3a



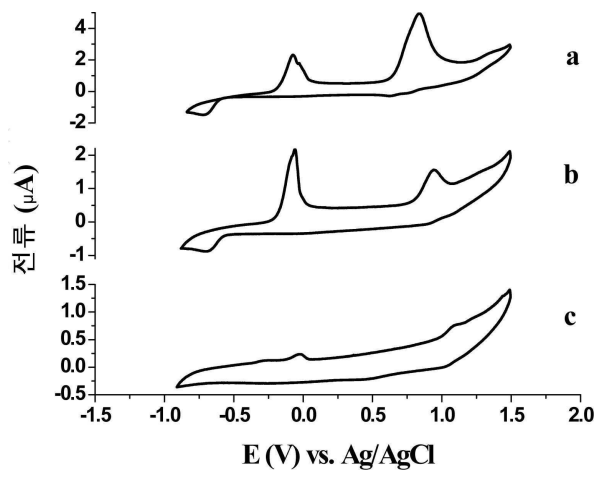
도면3b



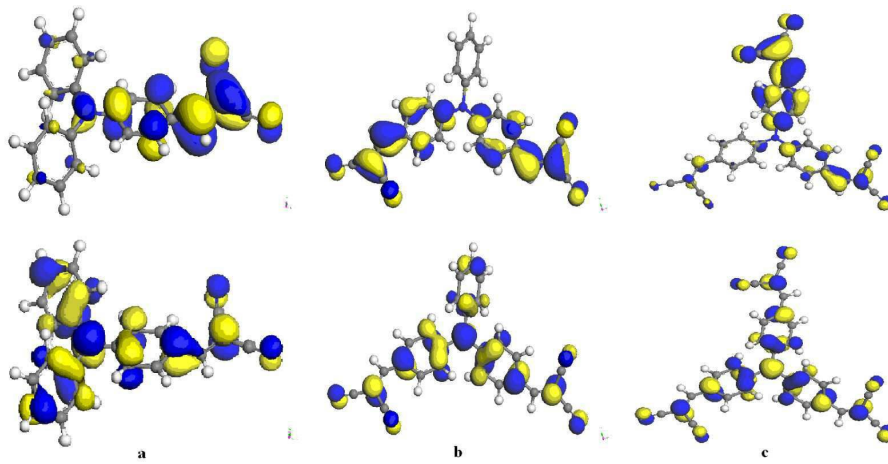
도면3c



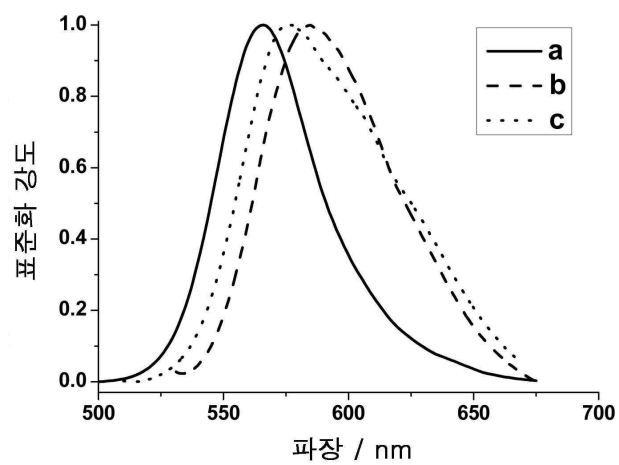
도면4



도면5



도면6



도면7

