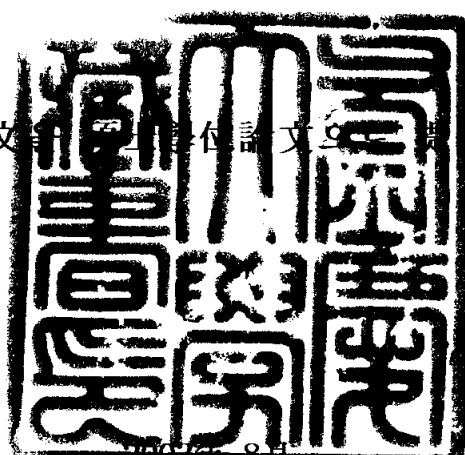
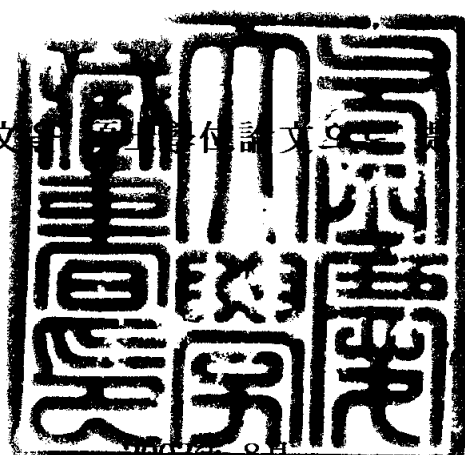


工學碩士學位論文

유기 EL용 pyrazoline 유도체의
합성과 분광특성

指導教授 孫世模

이 논문은 에 제출함



釜慶大學校 産業大學院

印刷工學科

姜東恩

姜東恩의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 6月 26日

主 審 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 尹 鐘 太



委 員 工學博士 孫 世 模



목 차

목 차	i
List of figures	iv
List of tables	vi
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. 유기 EL의 원리와 특징	3
2-2. Solvatochromic Method	7
3. 실 험	9
3-1. 시약 및 기기	9
3-2. Pyrazoline 중간체 합성	9
3-2-1. α -Pyrenethylene-acetophenone (1a)	9
3-2-2. α -Pyrenethylene-2-(3-methylfuran)ketone (1b)	10
3-2-3. α -Pyrenethylene-2-furan-ketone (1c)	10

3-2-4. α -Pyrenethylene-2-thiophenекetone (1d)	11
3-2-5. α -Pyrenethylene-2-pyrroleketone (1e)	11
3-2-6. α -Pyrenethylene-2-fluoreneketone (1f)	12
3-3. Pyrazoline 유도체 합성	12
3-3-1. 1,3-Diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (DPP)	12
3-3-2. 1-Phenyl-3-(5-Methylfuran)-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (MPP)	13
3-3-3. 1-phenyl-3-furan-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(FPP)	13
3-3-4. 1-Phenyl-3-thiophene-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (TPP)	13
3-3-5. 1-Phenyl-3-pyrrole-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (PPP)	14
3-3-6. 1-Phenyl-3-fluorene-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (FLPP)	14
 4. 결과 및 고찰	 15
4-1. Pyrazoline 중간체 합성	15
4-2. Pyrazoline 유도체의 합성	17
4-3. Pyrazoline 유도체의 분광특성	19
4-3-1. DPP 의 분광특성	19
4-3-2. MPP 의 분광특성	23
4-3-3. FPP 의 분광특성	27

4-3-4. TPP 의 분광특성	31
4-3-5. PPP 의 분광특성	35
4-3-6. FLPP 의 분광특성	39
4-4. Lippert's equation을 이용한 분광특성 해석	43
5. 결 론	47
참고문헌	48

List of figures

Fig. 1 Structure of EL device.	3
Fig. 2 Mechanism of OEL.	5
Fig. 3 Synthetic scheme of precursors.	15
Fig. 4 Synthetic scheme of pyrazoline derivatives.	17
Fig. 5-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of DPP.	20
Fig. 5-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of DPP.	21
Fig. 6-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of MPP.	24
Fig. 6-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of MPP.	25
Fig. 7-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of FPP.	28
Fig. 7-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of FPP.	29
Fig. 8-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of TPP.	32
Fig. 8-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of TPP.	33
Fig. 9-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of PPP.	36
Fig. 9-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of PPP.	37
Fig. 10-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of FLPP.	40
Fig. 10-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of FLPP.	41

Fig. 11	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for DPP in various solvents.	44
Fig. 12	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for MPP in various solvents.	44
Fig. 13	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for FPP in various solvents.	45
Fig. 14	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for TPP in various solvents.	45
Fig. 15	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for PPP in various solvents.	46
Fig. 16	$\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for FLPP in various solvents.	46

List of tables

Table 1. Comparison of organic and inorganic EL device.	6
Table 2. Precursors of pyrazoline derivative.	16
Table 3. Chemical properties of pyrazoline derivative	18
Table 4. Exited wavelength and maximum wavelength of DPP ..	22
Table 5. Exited wavelength and maximum wavelength of MPP .	26
Table 6. Exited wavelength and maximum wavelength of FPP ...	30
Table 7. Exited wavelength and maximum wavelength of TPP ..	34
Table 8. Exited wavelength and maximum wavelength of PPP ...	38
Table 9. Exited wavelength and maximum wavelength of FLPP	42
Table 10. The slopes of the plots	43

Synthesis and Photoluminescence of Pyrazoline Derivatives for OLED

Dong-Eun Kang

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate school engineering , Pukyong National
University

Abstract

We synthesized pyrazoline derivatives, which are widely used in the industries because of their high luminescent efficiency and blue emission property. And we confirmed them by NMR, GC-Mass, elemental analysis.

We investigated their absorption and photoluminescence properties using hydrophobic and hydrophilic solvents and analyzed the spectra using Lippert's equation. The pyrazoline derivatives were synthesized by condensation reaction, their melting point showed that those having phenyl substitutes were higher than others. The absorption peaks of pyrazoline derivatives appeared at approximate 370nm and 270nm , which are considered those of pyrene and pyrazoline chromophores respectively. The fluorescence peaks is located around 400nm with shoulders which corresponds to pyrene dimer. And fluorescence peaks shifted toward long wavelength as solvent polarity increased.

We could suppose the difference of dipole moment between ground state and excited state using Lippert's equation.

1. 서론

1936년 Destriau에 의하여 무기체로부터 전계발광(Electroluminescence :EL)현상이 발견된 이후 조명 및 광원등 여러 분야에서의 응용 가능성에 대하여 활발히 검토되어 왔으나 밝기와 수명이 문제가 되어 그 응용범위가 제한되어 왔다.¹⁾

그 후 무기계의 연구는 극히 제한적이었으며 유기 및 고분자 분산에 의한 EL 현상에 대한 발표는 1950년도 초에 Bernanose 등에 의한 것으로서 형광색소를 고분자에 분산시켜 박막을 제조한 후 EL현상에 대하여 검토한 것이었다.²⁾ 1960년도에는 $\pi-\pi^*$ 천이가 쉽게 일어나는 anthracene 단결정으로부터 여기자 에너지에 의한 특정 파장의 빛이 발하는 현상이 Pope등에 의하여 발표되었다.³⁾

그러나 디스플레이소자로서의 가능성에 대하여 검토한 것은 1987년 Tang에 의한 연구발표이다.⁴⁾

Tang의 연구발표 이후 유기물에 의한 디스플레이용 소자로서의 단점, 수명과 내열성, 휘도 등 초기의 연구 결과에 대하여 지적된 단점들이 획기적으로 개선됨으로써 최근 실용화 단계까지 이르고 있다. 그 결과 초기에는 단색광으로 사용되기 시작한 EL이 최근에는 full-color 유기 EL 제품으로 제작되고 있다.

EL소자의 재료와 디바이스적인 관점에서 EL의 효율을 높이기 위한 방법으로 정공 수송층 재료와 전자 수송층 재료를 도입한 적층구조 소자를 만드는 방법과 낮은 일함수 값을 가지는 금속을 음극으로 사용하는

등의 방법이 있다.⁵⁾

기존에 주로 사용되었던 무기 EL 재료로는 GaN, ZnS, SiC등이 있고, 이들은 견고하다는 장점이 있지만 구동 전압이 높다는 문제점이 있다.

이에 반해 유기 EL소자에는 단분자형과 고분자형이 있으며, 단분자 EL 재료로는 anthracene, tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(Alq3), cyclopentadiene 유도체들이 주종을 이루고, 얇은 박막 필름을 만들 수 있다는 장점이 있지만 열적 안정성이 낮다는 단점이 있다. 한편 고분자 EL 재료로는 poly(*p*-phenylene)(PPP), poly(*p*-phenylenevinylene)(PPV), polythiophene(PT) 등 여러 가지가 있고, 구동 전압이 낮고 제조 공정이 간단하다는 장점이 있지만 적절한 청색 발광 물질이 없다는 등의 문제점이 있다.⁵⁾

최근 높은 형광 수율을 가지고 청색 발광 특성으로 인해 섬유 산업에서 널리 사용되어온 pyrazoline화합물인 1,3-diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole(DPP)을 이용하여 EL 디바이스를 제작하여 그 특성에 대하여 검토한 결과가 Gao등의 공동연구자에 의하여 발표되었다.⁶⁾

Gao등의 보고 내용은 1, 3위 대칭의 pyrazoline 화합물인 1, 3-diphenyl-5-pyren-2-yl-4, 5-dihydro-1*H*-pyrazole의 PL과 EL의 특성에 대한 것으로서 비대칭의 pyrazoline에 대하여서는 서술하지 않았다.

따라서 본 실험에서는 1, 3위 비대칭 pyrazoline유도체를 합성하고 분광 특성에 대하여 검토하였다.

2. 이 론

2-1. 유기 EL의 원리와 특징

유기EL(Organic electroluminescence:OEL)은 anode(양극)와 cathode(음극)에서 주입된 각각의 electron과 hole이 유기물 내에서 결합하여 빛을 발하는 자체 발광현상이며 그 기본적 디바이스 구조를 Fig.1에 나타내었다. 유기EL의 구조는 사용 재료에 따라서 고분자형 구조와 저분자(단분자)형 구조로 나누어지며 저분자형으로는 적층 구조로 이루어진다.

고분자형 구조는 Fig.1에 나타낸 것과 같이 양 전극 사이에 단일 고분자 층을 형성한 것이다. 저분자형 구조는 hole transport layer(HTL) 과 electron transfer layer(ETL)로 구성되어 있으며 필요에 따라 Fig.2에 나타낸 것처럼 HTL과 ETL사이에 발광 층을 추가하여 다층으로 구성하는 경우도 있다.⁵⁻¹⁴⁾

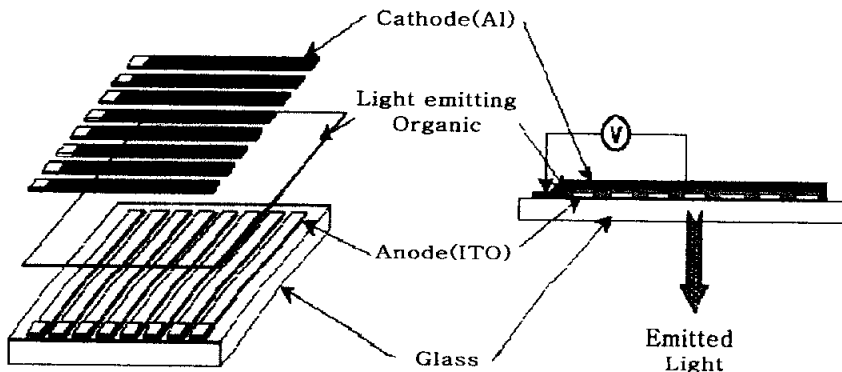


Fig. 1 Structure of EL device.

EL 발광 메카니즘은 크게 5단계로 나누어지며 각각에 대하여 Fig.2를 이용해 설명하면 다음과 같다.

- a) 캐리어 주입 단계 : 음극과 양극을 통해 각각 전자와 정공이 주입.
- b) 캐리어 완화 단계 : 주입된 전자와 정공이 발광 층 내에서 안정한 에너지 준위를 형성. 이들의 에너지 준위를 각각 음성 polaron(electron-lattice)과 양성 polaron(hole-lattice)이라고 함.
- c) 캐리어 이동 단계 : 안정화된 각각의 캐리어들이 외부 전기장에 의해 반대전극으로 이동.
- d) 여기자 생성 단계 : 반대 전극으로 이동한 캐리어들이 발광체 내에서 만나 재결합하여 여기자를 생성.
- e) 발광 단계 : 생성된 여기자들은 바닥상태로 떨어지면서 음성 polaron과 양성 polaron의 차이에 해당하는 만큼의 에너지를 방출.

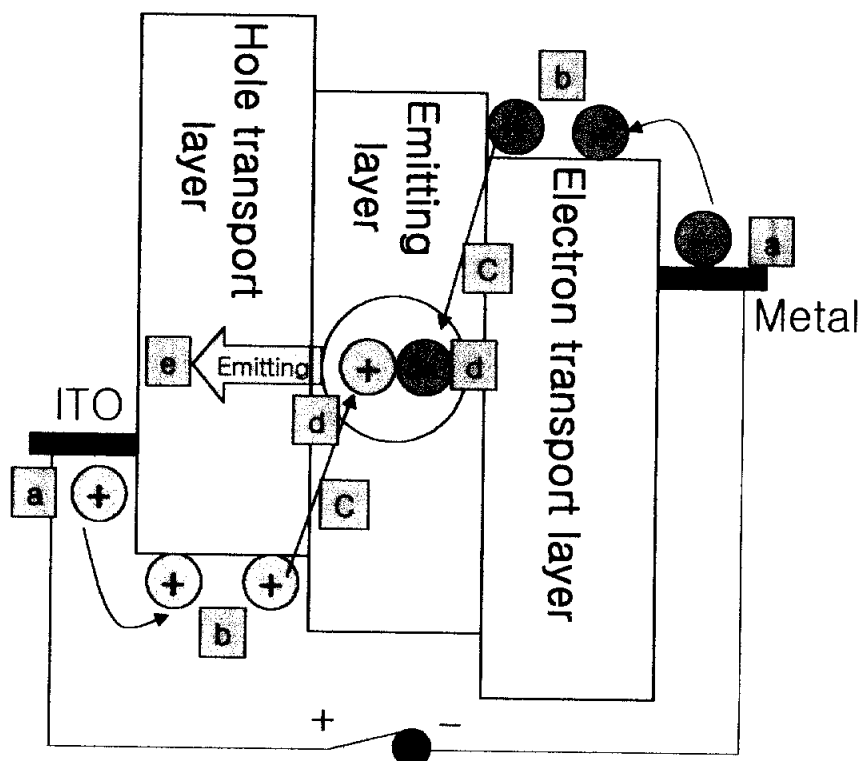


Fig. 2 Mechanism of OEL.

Table 1은 유기 EL과 무기 EL의 장단점을 비교한 것이다. 유기 EL은 다시 단분자형과 고분자형으로 나누어서 비교하였다. 유기 EL은 무기 EL에 비해 안정성 면에서는 떨어지지만 낮은 전압으로도 구동 및 얇은 박막화가 가능하다는 면에서 평판 디스플레이 제작 시 많은 이점을 가지고 있다. 그러나 일반적으로 평판 디스플레이로의 상용화에 요구되는 효율은 5~10% 정도이나, 아직까지는 이러한 단계에 이르지 못한 실정이다. 다른 문제점으로는 소자의 안정성에 대한 것으로, 유기 EL의 경우 대기 중에 있는 수분이나 산소 빛 등에 매우 민감하여 분해되기 쉽고, 열에 있어서도 내구성이 매우 약하여 온도가 30℃에서 60℃로 상승할 경우 소자의 수명이 약 20배 정도까지 감소하게 된다. 이러한 소자의 불안정성이 소자 수명을 단축시켜 실용화를 막는 요인으로 작용하고 있다. 소자의 안정성 문제는 박막의 질이나 고분자의 금속간 계면 상태(금속 종류, 증착 조건 및 표면 처리 방법과 관련) 등에 영향을 받으므로 이러한 측면을 고려하여 소자 수명을 향상시키려는 연구가 계속 진행되고 있다.

Table 1. Comparison of organic and inorganic EL device

	Organic EL		Inorganic EL
	monomer	polymer	
Life time	short (5000~50,000hr)	short (2000~10,000hr)	long
Flexibility	flexible	flexible	hard
Working voltage(V)	5~10	2~3	100
Efficiency(lm/W)	15(max)	3	<0.5
Luminescence(cd/m ²)	150~200	120~150	100

2-2. Solvatochromic method

바닥상태에서의 쌍극자 모멘트(μ_g)에 대한 여기상태에서의 쌍극자 모멘트 값(μ_e)은 형광의 효율을 알 수 있는 지표가 될 수 있다. 어떤 분자가 큰 $\mu_g - \mu_e$ 값을 가진다는 것은 여기 상태가 되었을 때 에너지의 이동이 크다는 것을 의미한다. 이러한 에너지 이동력의 증가는 amorphous 상태인 물질의 형광 효율을 높여준다. 즉, $\mu_g - \mu_e$ 값을 구한다면 amorphous 상태에서의 에너지 이동 정도를 유추할 수 있고 이로써 형광의 효율도 유추 가능하다. 여기상태의 쌍극자 모멘트 값을 구하는 방법으로는 전기 광학적 방법을 이용한 직접적인 측정법이 있다.

그러나 이것은 매우 고가의 장비가 필요하고 사용하기에 까다롭기 때문에 측정하기 쉽지 않다. 이에 반해 solvatochromic method를 이용하여 쌍극자 모멘트를 구하는 방법은 쉽고, 빠르게 구할 수 있다는 장점이 있다. Solvatochromic method로는 Reichardt's ET 값을 이용한 방법^{15 16)}, Taft et al.이 제시한 계산식에 의한 방법^{17 18)}, Lippert's equation을 이용한 방법^{19 21)} 등이 있다. 이 중에서 Lippert's equation을 이용한 방법은 최대 흡수 피크 진동수와 최대 발광 피크 진동수의 차이 Stokes shifts ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$)는 여기 상태와 바닥 상태에서의 쌍극자 모멘트와 용매의 유전율(ϵ), 용매의 굴절률(n)을 이용하여 다음과 같은 함수로 나타낼 수 있다.

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e = \frac{2}{hc} (\mu_e - \mu_g)^2 a^{-3} \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \quad (1)$$

여기서 $\bar{\nu}_a$ 는 최대흡수 파장의 파수를 나타내고, $\bar{\nu}_e$ 는 최대 발광 파장 파수를 나타내며 여기서 a 는 Onsager cavity의 반경을 나타내고 이 값은 분자 형태나 농도가 일정하다면 크게 차이는 없다. 그러므로 $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$ 를 y축 값으로 두고, $[(\epsilon - 1/2\epsilon + 1) - (n^2 - 1/2n^2 + 1)]$ 를 x축 값으로 하여 플로팅 하였을 때 기울기는 $(\mu_g - \mu_e)^2$ 에 비례하므로 여기상태의 쌍극자 모멘트 값을 알 수 있다.²²⁾

3. 실험

3-1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약은 Aldrich 사 의 특급 및 일급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 용매로 사용한 에탄올은 Junsei chemical 사의 특급시약을 사용하였다.

합성물은 융점측정(IA9100, electrothermal engineering 사), 핵자기 공명스펙트럼(JNM ECP-400, JEOL사), 적외선분광스펙트럼(FT-IR, IFS 88, Bruker(Germany)사), 원소분석(EA 1110/EA1108, FISONs사)을 통하여 합성물의 구조 및 특성을 확인하였다.

분광특성은 자외선 분광 스펙트럼 (UV-2101/3101pc, Shimadzu사)과 형광분광광도계(F-4500, Hitachi사)를 사용하였다

3-2. Pyrazoline 중간체 합성

3-2-1. α -Pyrenethylene-acetophenone (1a)

Acetophenone 1.46g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g(10mmol)를 에탄올 15ml와 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)를 증류수 6ml에 완전히 녹여 넣고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 이때 용액의 색은 노란색을 띄었으며 5시간 정도 경과 후 주황색으로 변화하였다. 반응 종료 후 필터를 하여 노란색 고체 결정을 얻었으며 에탄올로 수세 및 재결정하였다.

3-2-2. α -Pyrenethylene-2-(3-methylfuran)ketone (1b)

2-Acetyl-5-methylfuran 1.52g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g(10mmol)를 에탄올 15ml와 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다.

혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)를 증류수 6ml에 완전히 녹여 넣고 24시간 동안 실온에서 교반한다. 이때 용액의 색은 연한 노란색을 띄었으며 5시간 정도 경과 후 진한 노란색을 띄었다. 반응 종료 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었으며 에탄올로 재결정하였다.

3-2-3. α -Pyrenethylene-2-furan-ketone (1c)

2-Acetylfuran 1.34g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g (10mmol)를 에탄올 15ml과 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 이 혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)를 증류수 6ml에 녹여 넣고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)를 증류수 6ml에 완전히 녹인 용액을 넣고 24시간 동안 실온에서 교반하였다.

이때 용액의 색은 연한 노란색을 띄었으며 5시간 정도 경과 후 진한 노란색을 띄었다. 반응 종료 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었으며 에탄올로 재결정하였다.

3-2-4. α -Pyrenethylene-2-thiopheneketone (1d)

2-Acetylthiophene 1.55g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g(10mmol)를 에탄올 15ml과 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 이 혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)을 증류수 6ml에 완전히 녹인 용액을 넣고 24시간 동안 실온에서 반응하였다. 이때 용액의 색은 노란색을 띄며 5시간 정도 경과 후 짙은 주황색을 띄기 시작했다.

반응 종료 후 실온에서 냉각시킨 뒤 필터를 하여 고체 결정을 얻었다. 그리고 이 고체 결정을 에탄올을 이용하여 재결정하여 편상 형태의 주황색 고체를 얻었다.

3-2-5. α -Pyrenethylene-2-pyrroleketone (1e)

2-Acetylpyrrole 1.32g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g(10mmol)를 에탄올 15ml과 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 이 혼합 용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)을 증류수 6ml에 완전히 녹인 용액을 넣고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 이때 용액의 색은 노란색을 띄었으며 5시간 정도 경과 후 진한 노란색을 띄었다. 반응 종료 후 필터를 하여 연한 노란색 고체 결정을 얻었다.

3-2-6. α -Pyrenethylene-2-fluoreneketone (1f)

2-Acetylfluorene 2.55g(12mmol)과 1-pyrenecarboxaldehyde 2.33g(10mmol)를 에탄올 15ml과 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 이 혼합용액 속에 KOH 0.85g(12mmol)을 증류수 6ml에 녹인 용액을 넣고 24시간 동안 실온에서 교반한다. 이때 용액의 색은 노란색을 띄며 5시간 정도 경과 후 진한 주황색을 띠기 시작했다. 반응 종료 후 필터를 하여 연한노란색 고체 결정을 얻었다. 그리고 이 고체 결정을 에탄올을 이용하여 재결정하여 분말 형태의 주황색 결정을 얻었다.

3-3. Pyrazoline 유도체 합성

2-3-1. 1,3-Diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (DPP)

α -Pyrenethylene-acetophenone(1a)1g(3mmol)과 phenylhydrazine 0.7g(6.5mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었다. 에탄올로 재결정하여 미세한 분말형태의 진한 노란색 고체를 얻었다.

2-3-2. 1-Phenyl-3-(5-Methylfuran)-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(MPP)

α -Pyrenethylene-2-(3-methylfuran)ketone(1b) 1.03g(3mmol)과 phenylhydrazine 0.7g(3mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었으며 에탄올을 이용하여 재결정하여 미세한 분말형태의 연한 노란색의 고체를 얻었다.

2-3-3. 1-Phenyl-3-furan-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(FPP)

α -Pyrenethylene-2-furan-ketone(1c) 1.03g(3mmol) 과 phenylhydrazine 0.7g(3mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었으며 에탄올을 이용하여 재결정하여 분말 형태의 붉은 노란색의 결정을 얻었다.

2-3-4. 1-Phenyl-3-thiophene-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (TPP)

α -Pyrenethylene-2-thiophenketone(1d) 1.04g(3mmol)과 phenylhydrazine 0.7g(3mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨

후 필터를 하여 고체 결정을 얻었다. 고체 결정은 에탄올을 이용하여 재결정하여 미세한 분말 형태의 연한 노란색 결정을 얻었다.

2-3-5. 1-Phenyl-3-pyrrole-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (PPP)

α -Pyrenethylene-2-pyrroleketone(1e) 0.98g(3mmol)과 phenylhydrazine 0.7g(3mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었다. 고체 결정은 에탄올을 이용하여 재결정하여 분말 형태의 연한 노란색 결정을 얻었다.

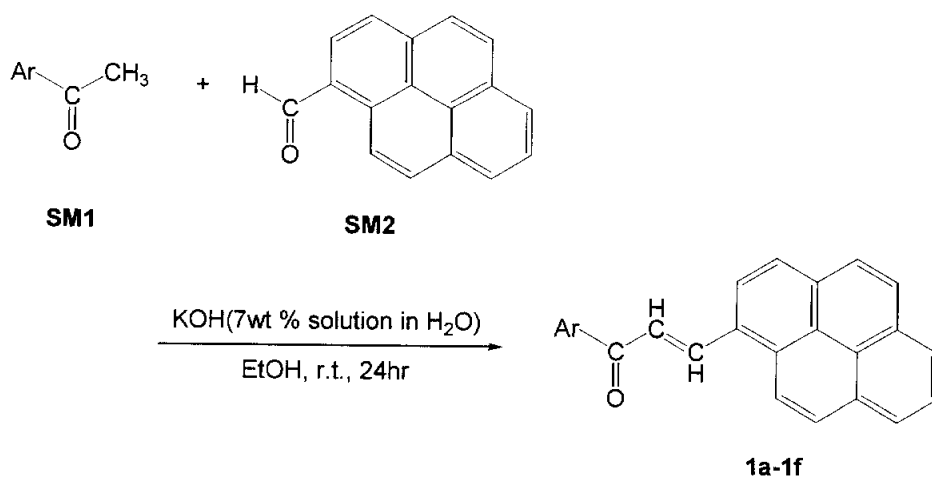
2-3-6. 1-Phenyl-3-fluorene-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole (FLPP)

α -Pyrenethylene-2-fluoreneketone(1f) 1.26g(3mmol) 과 phenylhydrazine 0.7g(3mmol)를 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 실온으로 냉각시킨 후 필터를 하여 고체 결정을 얻었다. 고체 결정은 에탄올을 이용하여 재결정하여 분말 형태의 연한 노란색 결정을 얻었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Pyrazoline 중간체 합성

Pyrazoline의 중간체는 acetylaryl 화합물과 pyrenecarboxaldehyde 화합물의 축합 반응으로 쉽게 실온에서 결정을 얻을 수 있었다. 합성경로에 대하여서는 Fig. 3에 나타내었으며 그 결과를 table 2에 나타내었다.



	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Ar						

Fig 3. Synthetic scheme of precursors.

Pyrazoline 유도체, 중간체 모두 원소분석 결과 계산치와 실측치 값이 일치함을 알 수 있다. 에탄올을 이용해 재결정한 후 에탄올로 수회 세척하였다. 융점은 페닐환 유도체의 경우가 높게 나타났으며 이것은 헤테로환보다 구조적 안정성이 높기 때문이라 생각된다.

Table 2. Precursors of pyrazoline derivative

	Yield (%)	Melting Point (°C)	Elemental Analysis(%) Calcd.(found), Molecular formula	Color
1a	60	200	C:90.33(90.41), H:4.85(4.82), C ₂₅ H ₁₆ O	Yellow
1b	74.3	138	C:85.69(85.61), H:4.79(4.81) C ₂₄ H ₁₆ O ₂	Deep yellow
1c	68.3	186	C:85.70(85.55), H:4.38(4.46) C ₂₃ H ₁₄ O ₂	Yellow
1d	59	241	C:81.63(81.05), H:4.17(4.22) C ₂₃ H ₁₄ OS	Orange
1e	77.8	201	C:85.96(85.81), H:4.7(4.71) N:4.36(4.32) C ₂₃ H ₁₅ NO	Light yellow
1f	77	263	C:91.40(91.32), H:4.79(4.69) C ₂₃ H ₂₀ O	Orange

4-2. Pyrazoline 유도체의 합성

Pyrenethylene-aryl-ketone과 phenylhydrazine을 이용해 에탄올 중에서 쉽게 대칭 및 비대칭의 헤테로환인 pyrazoline 유도체를 합성하였다. 이 합성경로는 Fig. 4에 나타내었고 기초 물성에 대하여서는 table 3에 각각 나타내었다.

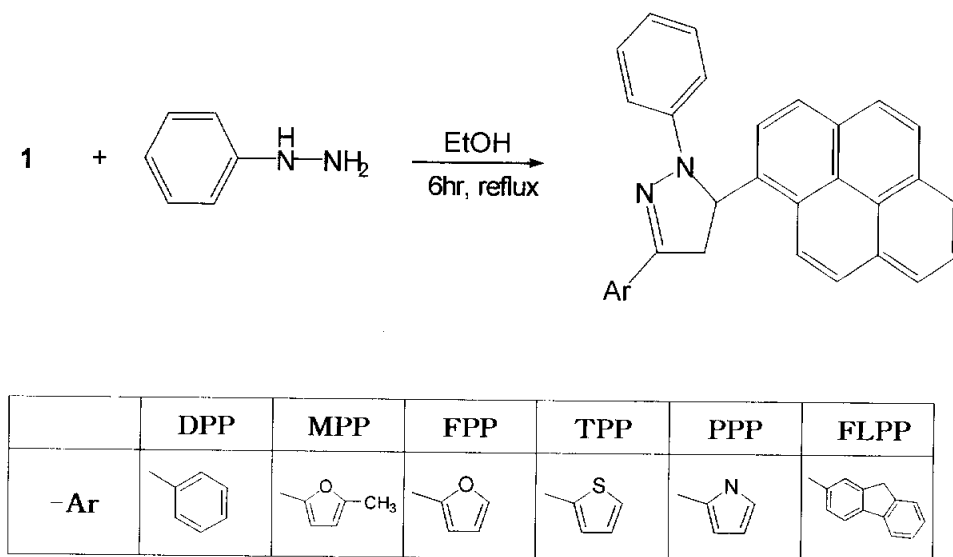


Fig 4. Synthetic scheme of pyrazoline derivatives.

Pyrazoline 유도체 모두 원소 분석 결과 계산치와 실측치가 일치하였다. 정제는 에탄올로 재결정을 잡은 후 에탄올을 이용해 수회 세척하였다.

이 경우도 결과물의 융점이 페닐환 유도체의 경우가 높게 나타났으며 이것은 헤테로환보다 구조적 안정성이 높기 때문이라 생각된다.

Table 3. Chemical properties of pyrazoline derivative

	Yield (%)	Melting Point (°C)	Elemental Analysis(%) Calcd.(found), Molecular formula	Color
DPP	59.2	240	C:88.12(88.31), H:5.25(5.62), N:6.63(6.62) <chem>C31H22N2</chem>	Yellow
MPP	63	145	C:84.48(84.31), H:5.20(5.14), N:6.57(6.48) <chem>C30H22N2O</chem>	Light Yellow
FPP	55.8	192	C:84.44(84.35), H:4.89(4.46), N:6.79(6.97) <chem>C29H20N2O</chem>	Orange
TPP	74.7	252	C:81.28(81.14), H:4.70(4.92), N:6.54(6.41) <chem>C29H20N2S</chem>	Light Yellow
PPP	68	213	C:84.64(84.51), H:5.14(5.41), N:10.21(10.11) <chem>C29H21N3</chem>	Light Yellow
FLPP	72	278	C:89.38(89.32), H:5.13(5.69), N:5.49(5.21) <chem>C38H26N2</chem>	Light Yellow

4-3. Pyrazoline 유도체의 분광특성

Pyrazoline 유도체의 흡수 발광 스펙트럼을 측정하기 위해 모든 시료를 10^{-6} M 농도로 제작하였으며, 용매는 소수성 용매(hexane, toluene, chlorobenzene, chloroform, ethylacetate, dichloromethane)와 친수성 용매(tetrahydrofuran, acetone, acetonitrile, methanol)로 구분하여 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5~10에 나타내었다.

4-3-1. DPP 의 분광특성

소수성 용매에서 DPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 5(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 340nm와 270nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 340nm와 270nm의 피크는 DPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 340nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. DPP의 발광 최대 피크 파장은 400nm부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 500nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 DPP의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. 또한 Fig. 5(b)는 친수성 용매에서 DPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 소수성 용매에서와 같이 340nm와 250nm 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 4에 정리하였다.

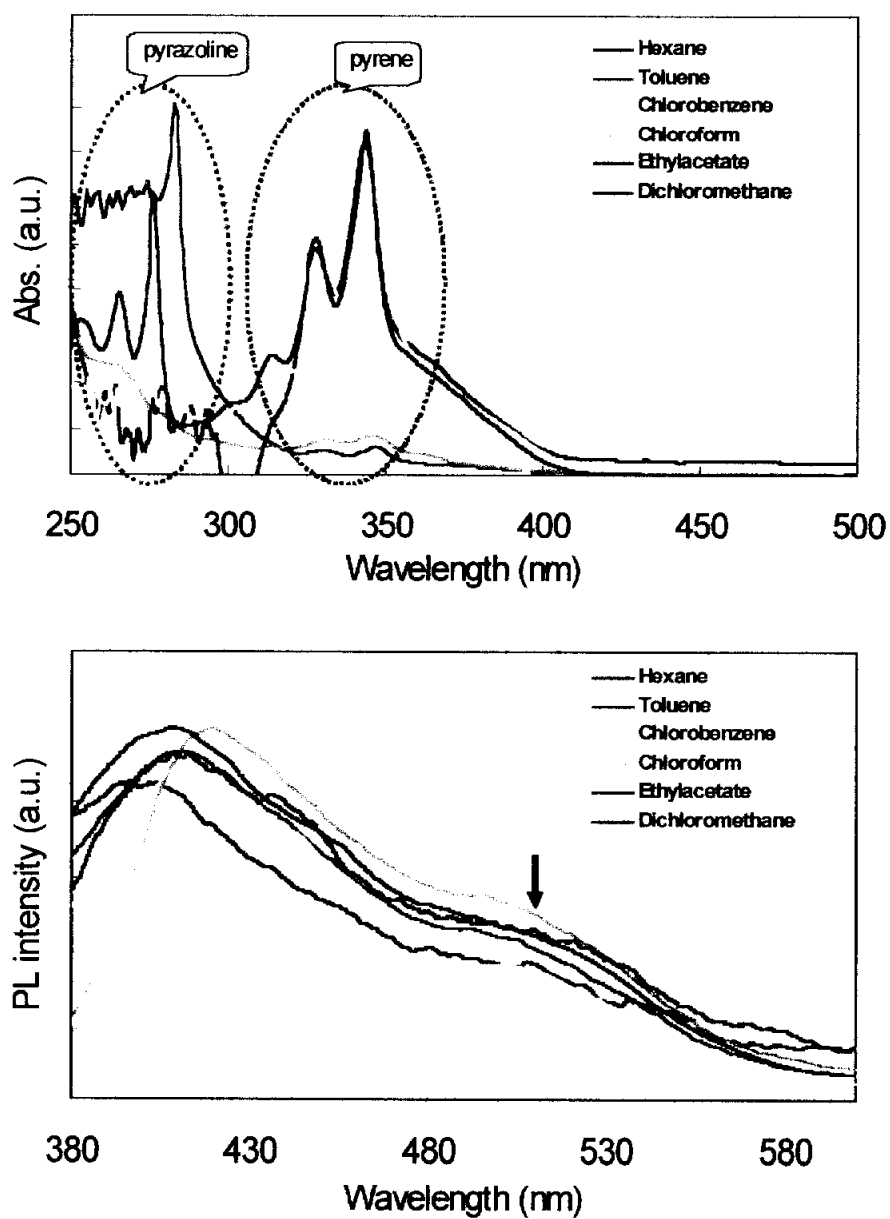


Fig. 5-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of DPP.

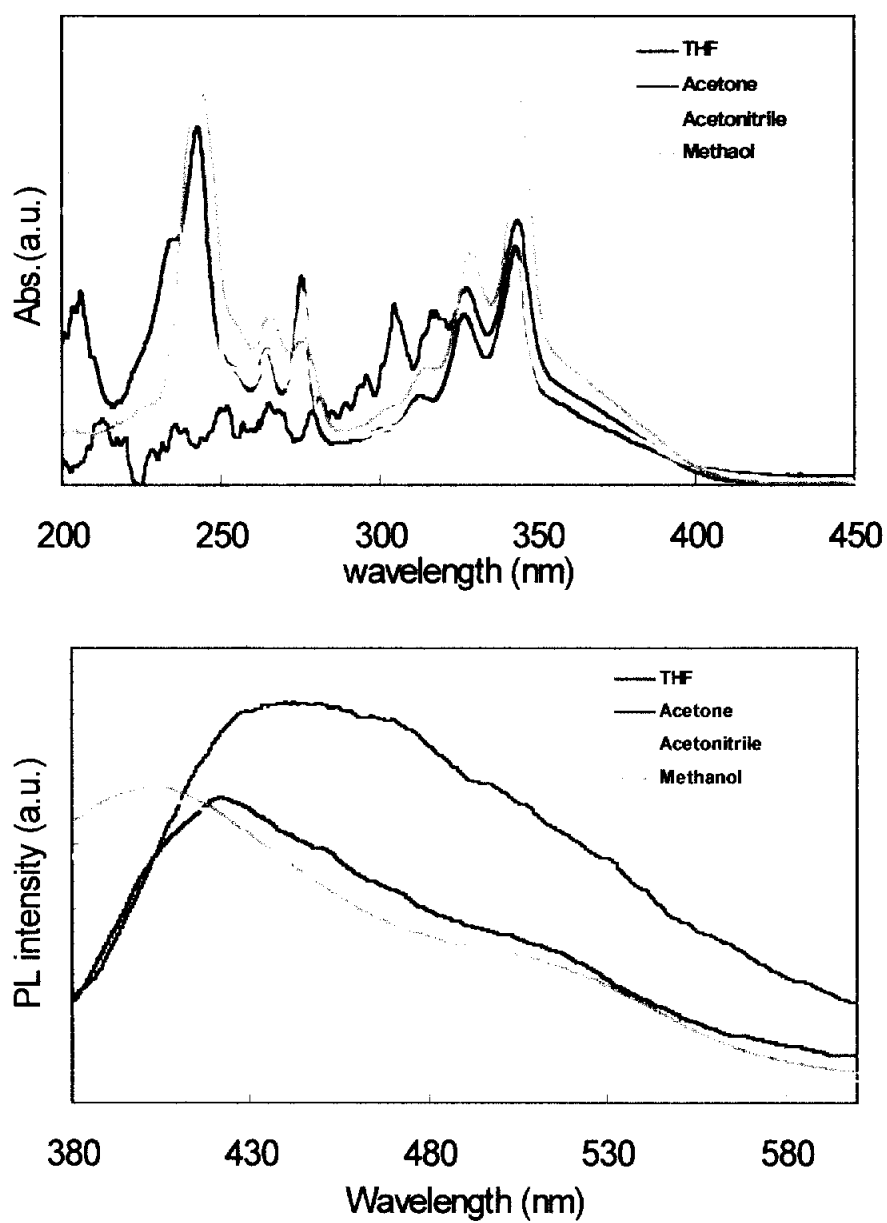


Fig. 5-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of DPP.

Table 4. Exited wavelength and maximum wavelength of **DPP**

	^e $\lambda_{\max}$	^p $\lambda_{\text{PL max}}$
Hexane	343	403
Toluene	345	410.2
Chlorobenzene	347.5	410
Chloroform	345	420.8
Ethylacetate	345.5	411.2
Tetrahydrofuran	342.5	423.6
Dichloromethane	348	410.2
Acetone	343	442.4
Acetonitrile	339	406.6
Methanol	341	406

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-3-2. MPP 의 분광특성

소수성 용매에서 MPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 6(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 380nm와 430nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 380nm와 430nm의 피크는 MPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 370nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. MPP의 발광 최대 피크 파장은 450nm 부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 490nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 MPP의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. 또한 Fig. 6(b)는 친수성 용매에서 MPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 소수성 용매에 서와 같이 380nm와 450nm 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 5에 정리하였다.

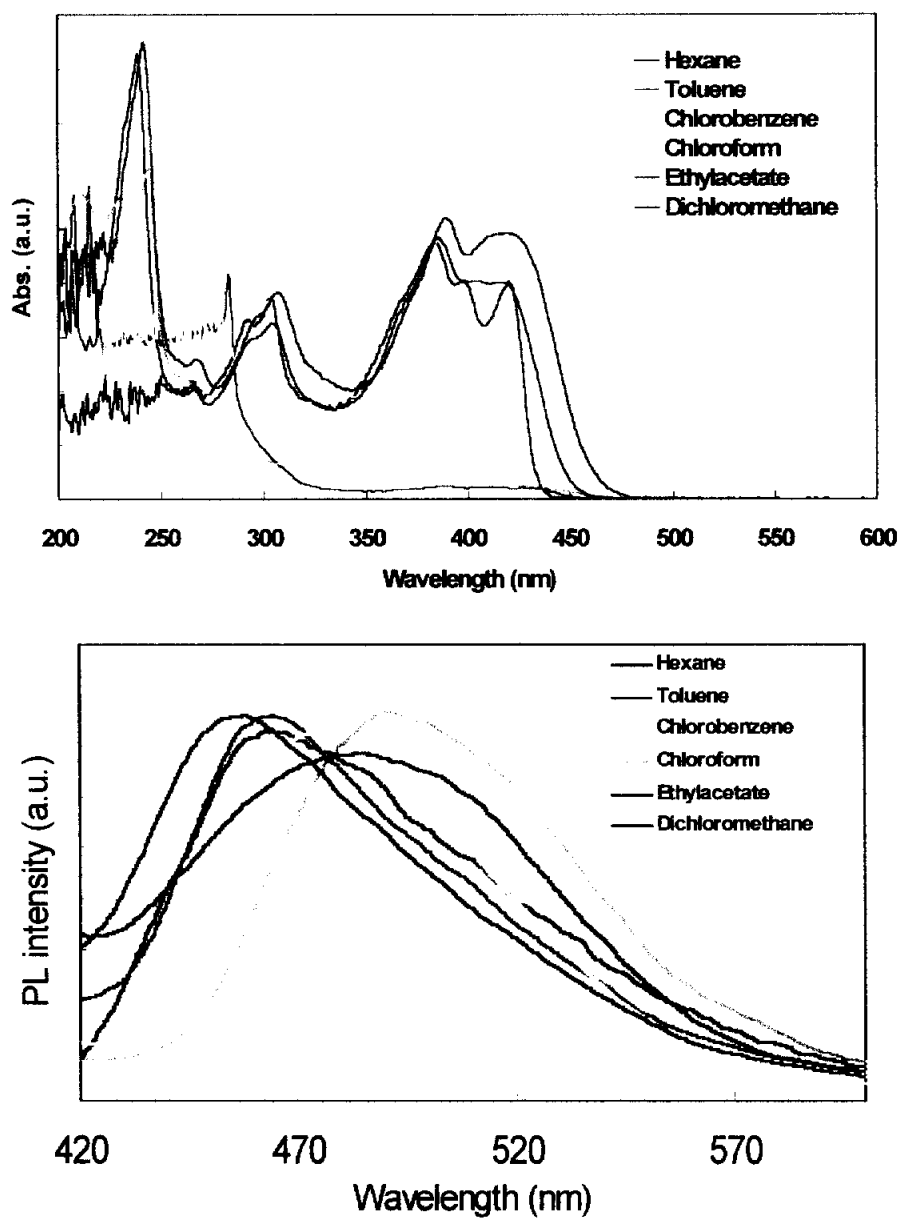


Fig. 6-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of MPP.

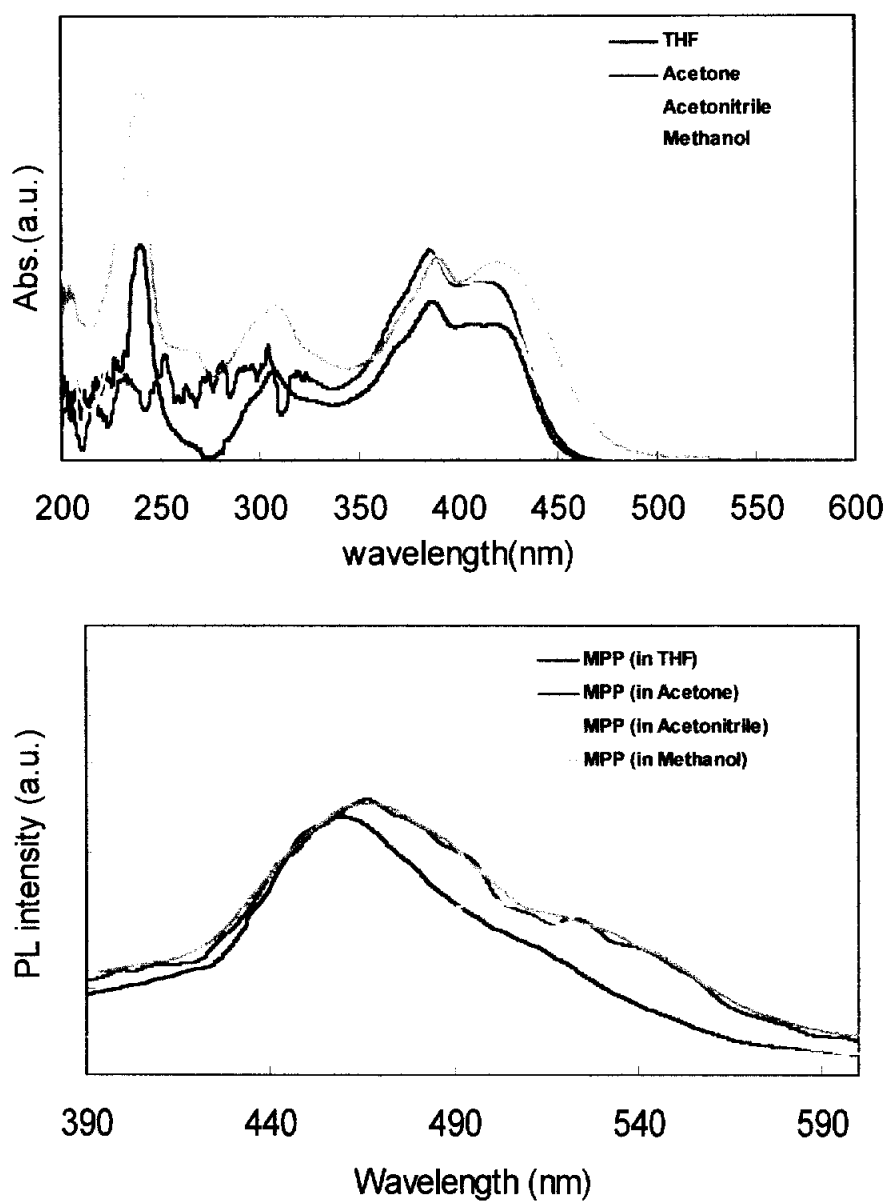


Fig. 6-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of **MPP**.

Table 5. Exited wavelength and maximum wavelength of **MPP**

	^e λ_{max}	^p $\lambda_{\text{PL max}}$
Hexane	382	462.4
Toluene	388	465.3
Chlorobenzene	383	475.6
Chloroform	402	492.8
Ethylacetate	374	457.8
Tetrahydrofuran	368	459
Dichloromethane	382	488.8
Acetone	373	468.2
Acetonitrile	386	503
Methanol	381	468.2

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-3-3. FPP 의 분광특성

소수성 용매에서 FPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 380nm와 420nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 380nm와 420nm의 피크는 FPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 400nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. FPP의 발광 최대 피크 파장은 470nm부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 500nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 FPP의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. 또한 Fig. 7(b)는 친수성 용매에서 FPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 소수성 용매에서는 400nm와 470nm(510nm) 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 6에 정리하였다.

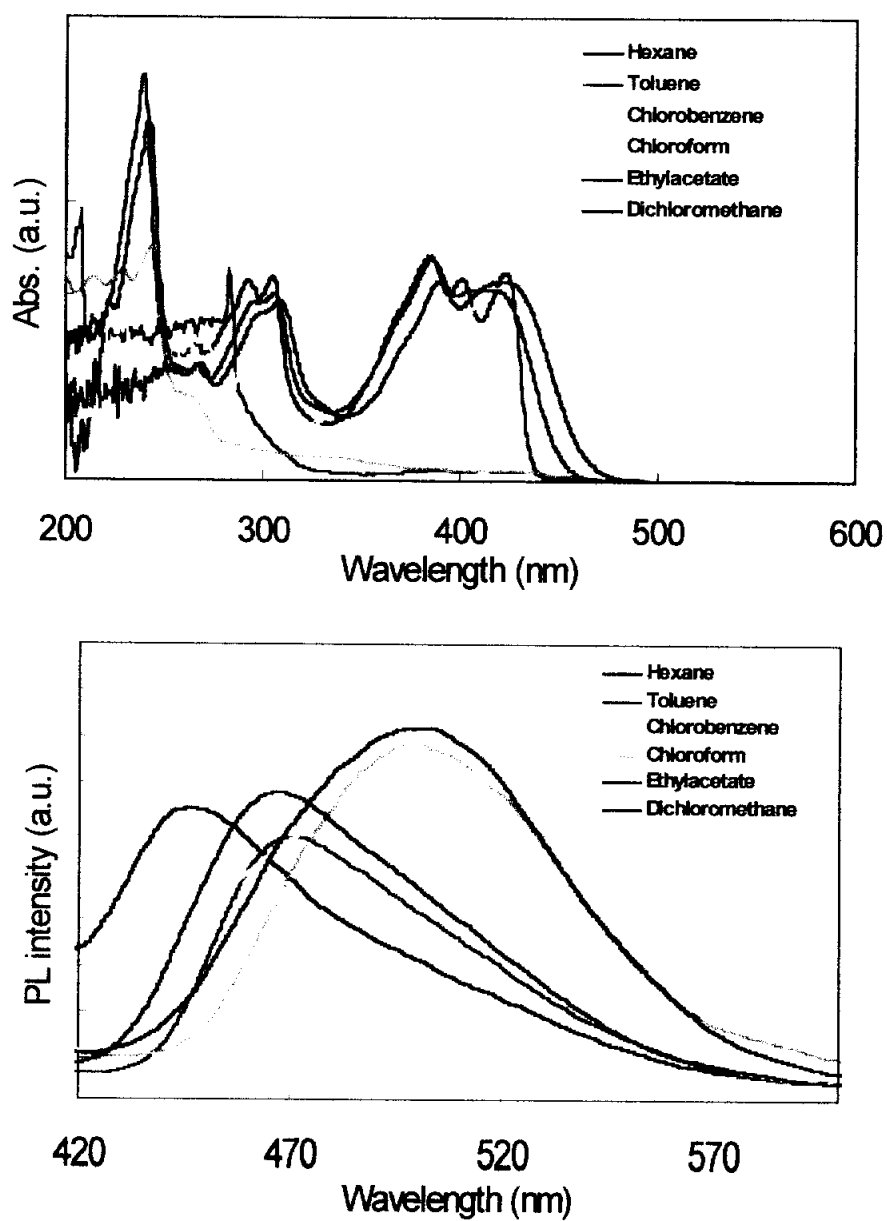


Fig. 7-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of FPP.

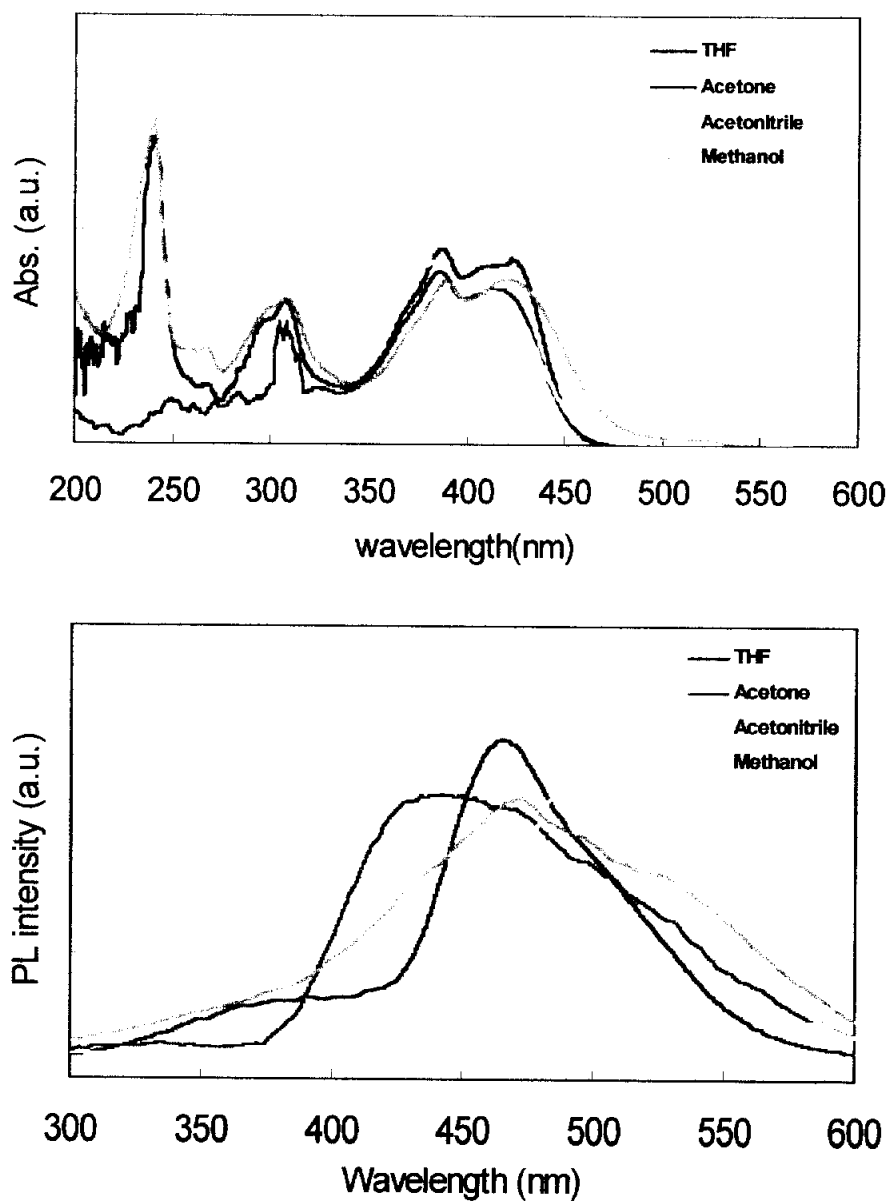


Fig. 7-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of FPP.

Table 6. Exited wavelength and maximum wavelength of **FPP**

	^e $\lambda_{\max}$	^p $\lambda_{\text{PL } \max}$
Hexane	343	403.4
Toluene	389	473.6
Chlorobenzene	416	475.2
Chloroform	335	394.2
Ethylacetate	383	466.2
Tetrahydrofuran	342.5	417.2
Dichloromethane	348	411
Acetone	383	487.4
Acetonitrile	386	512.8
Methanol	378	467.4

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-3-4. TPP 의 분광특성

소수성 용매에서 TPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 8(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 320nm와 340nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 320nm와 340nm의 피크는 TPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 340nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. TPP의 발광 최대 피크 파장은 420nm부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 또한 Fig. 8(b)는 친수성 용매에서 TPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 소수성 용매에서는 340nm와 390nm(450nm) 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 7에 정리하였다.

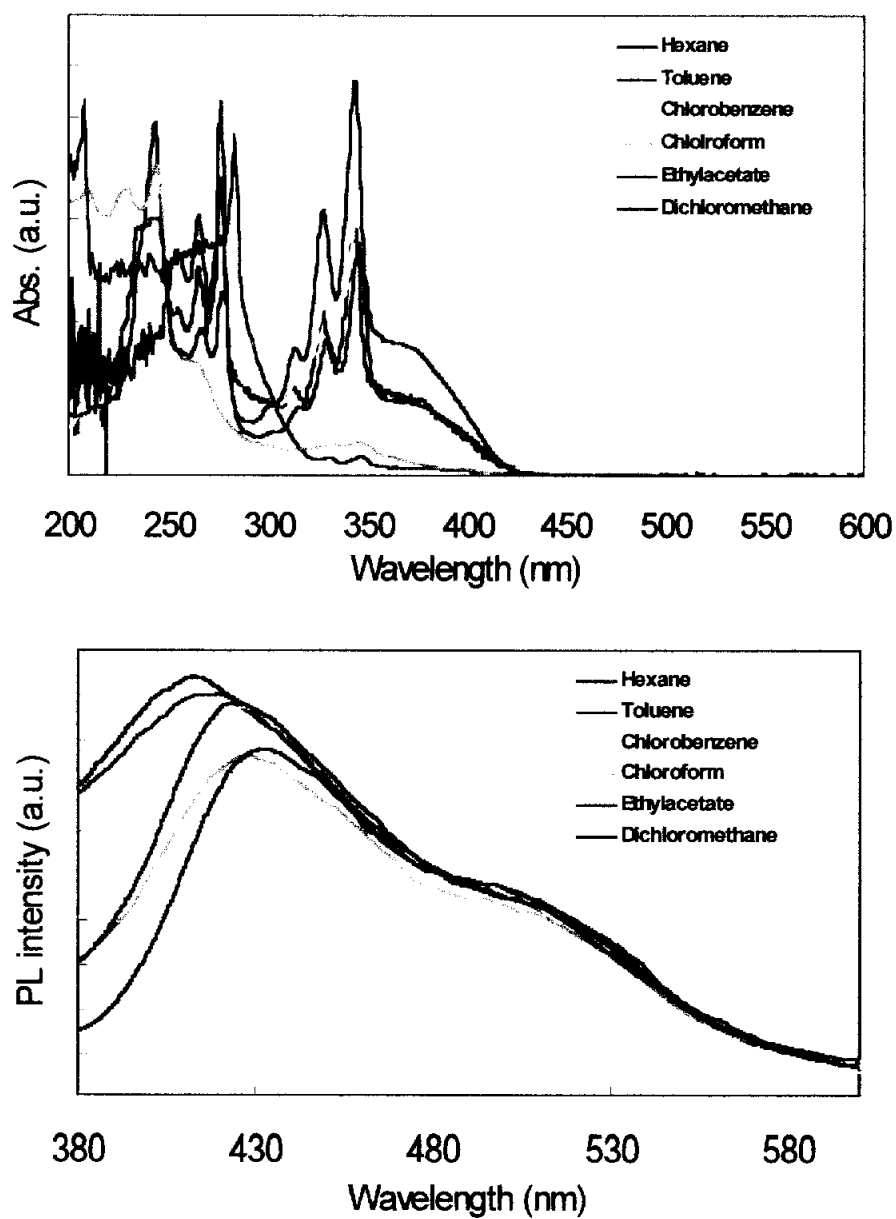


Fig. 8-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of TPP.

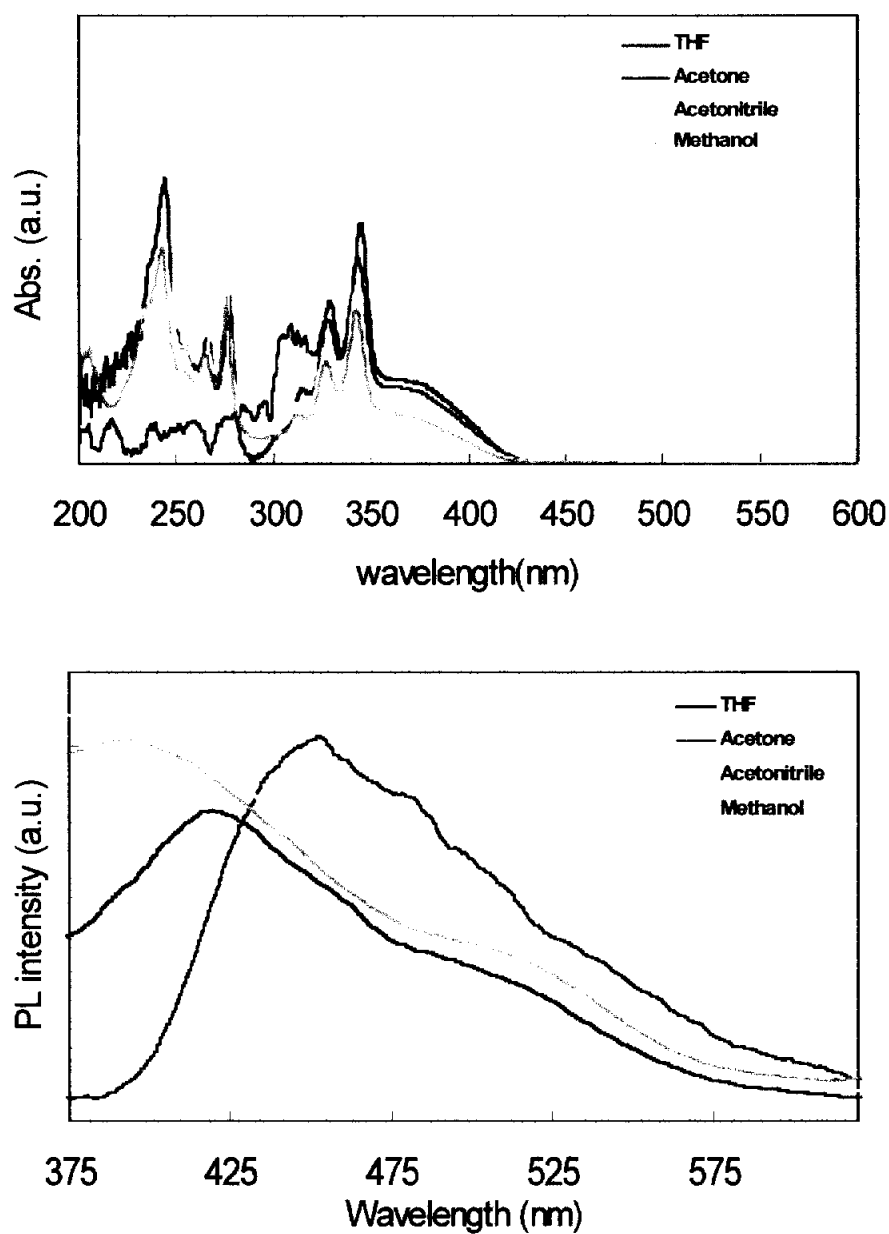


Fig. 8-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of TPP.

Table 7. Exited wavelength and maximum wavelength of **TPP**

	^e $\lambda_{\max}$	^p $\lambda_{\text{PL max}}$
Hexane	343	403.4
Toluene	346	422.6
Chlorobenzene	416	475.2
Chloroform	345	433.4
Ethylacetate	343	420.6
Tetrahydrofuran	342.5	417.2
Dichloromethane	348	411
Acetone	343	447.8
Acetonitrile	344	399.8
Methanol	330	398

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-3-5. PPP 의 분광특성

소수성 용매에서 PPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 9(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 380nm와 420nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 380nm와 420nm의 피크는 PPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 370nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. PPP의 발광 최대 피크 파장은 370nm부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 440nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 PPP의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. 또한 Fig. 9(b)는 친수성 용매에서 PPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 친수성 용매에서는 380nm와 470nm 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 8에 정리하였다.

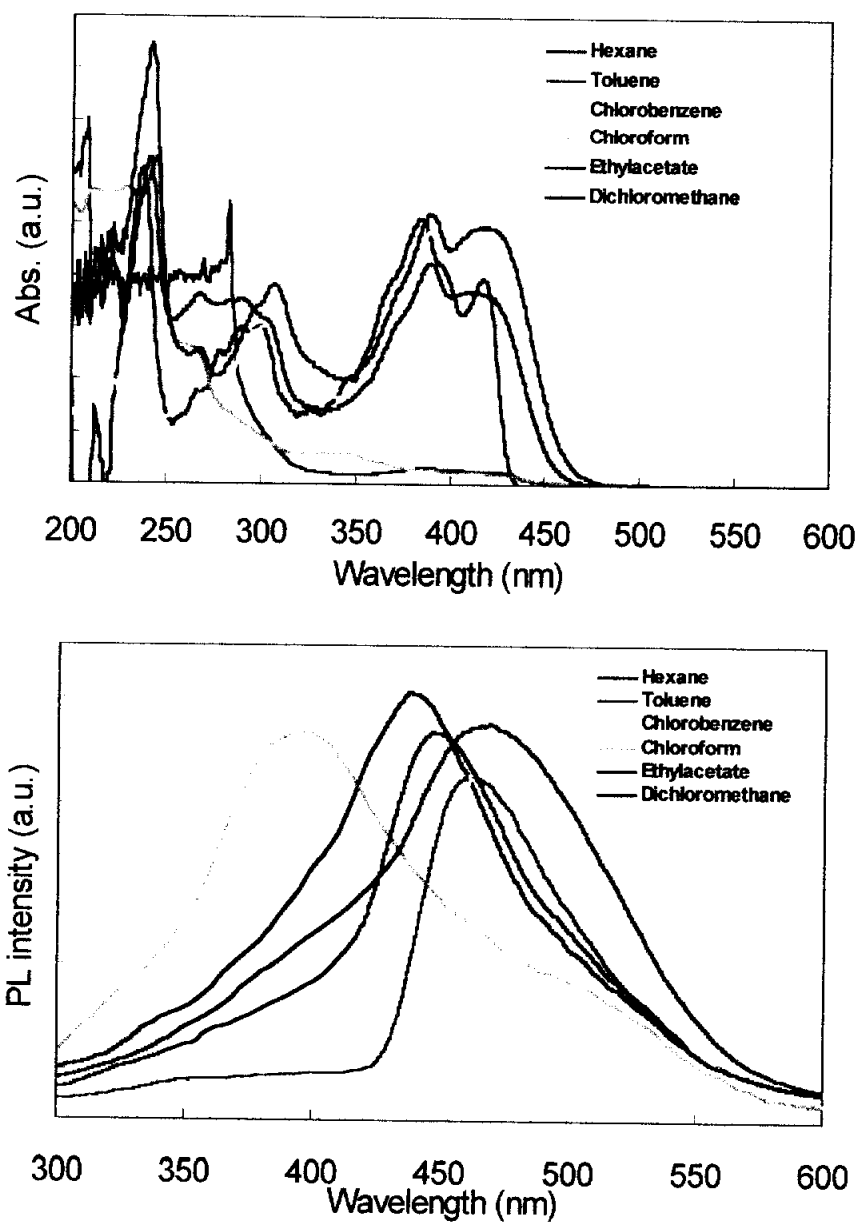


Fig. 9-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of PPP.

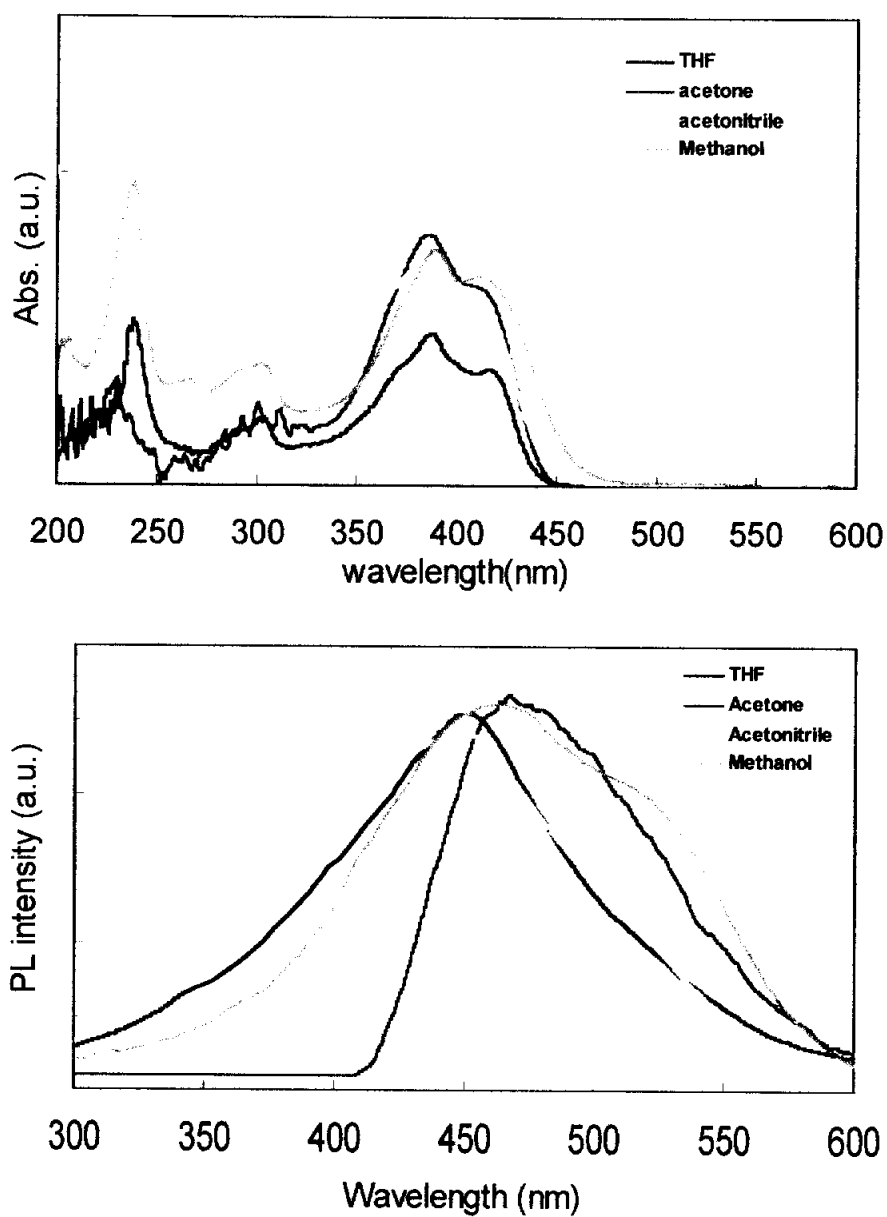


Fig. 9-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of PPP.

Table 8. Exited wavelength and maximum wavelength of **PPP**

	^e $\lambda_{\max}$	^p $\lambda_{\text{PL } \max}$
Hexane	343	403.4
Toluene	389	460.6
Chlorobenzene	416	475.2
Chloroform	345	409.2
Ethylacetate	383	442.6
Tetrahydrofuran	342.5	417.2
Dichloromethane	348	411
Acetone	343	447.8
Acetonitrile	344	399.8
Methanol	330	398

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-3-6. FLPP 의 분광특성

소수성 용매에서 FLPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig. 10(a)에 나타내었다. 흡수 스펙트럼은 380nm와 420nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 380nm와 420nm의 피크는 FLPP의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 380nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다.

FLPP의 발광 최대 피크 파장은 470nm부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 500nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 FLPP의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. 또한 Fig. 10(b)는 친수성 용매에서 FLPP의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타내었다. 친수성 용매에서는 380nm와 470nm 부근에서 주 피크가 나타났다. PL 측정 시 각각의 용매에 대한 여기 파장은 table 9에 정리하였다.

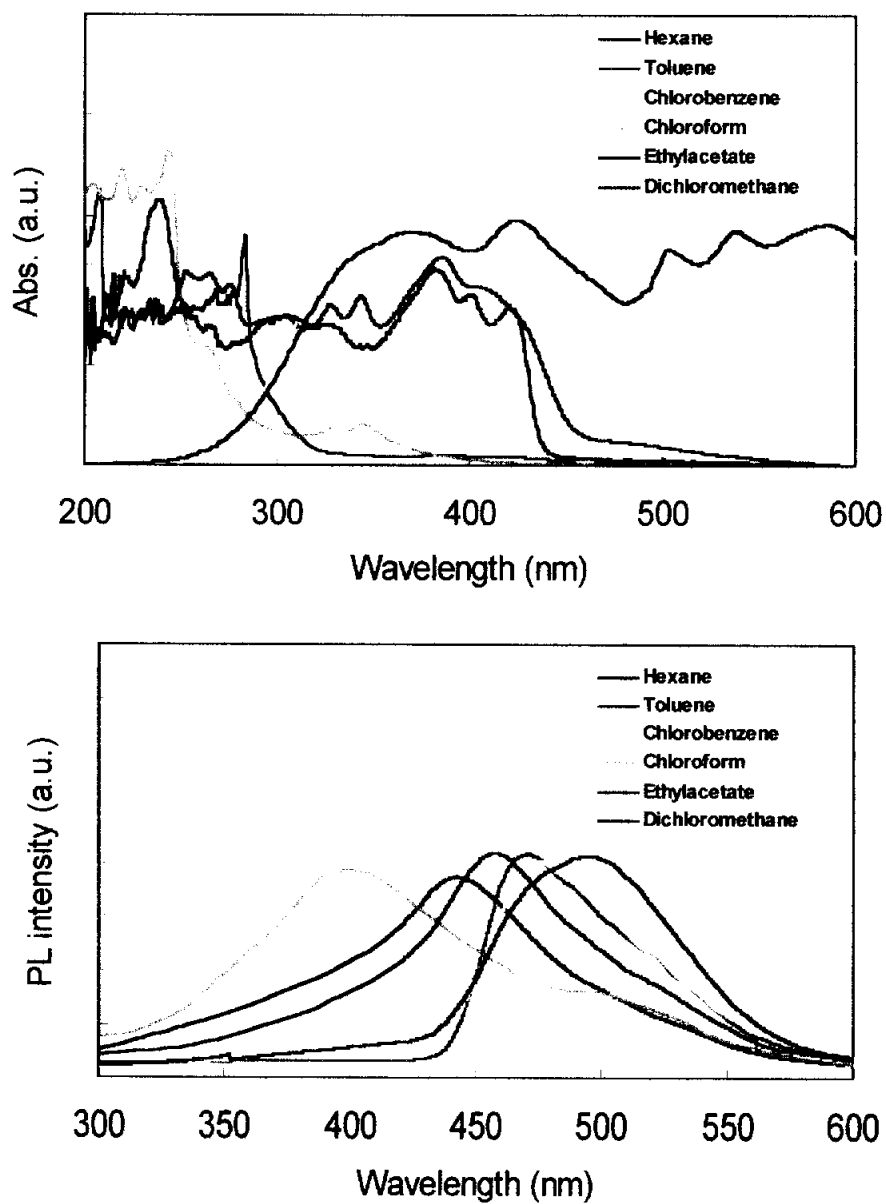


Fig. 10-a Absorption and PL spectra in hydrophobic solvents of FLPP.

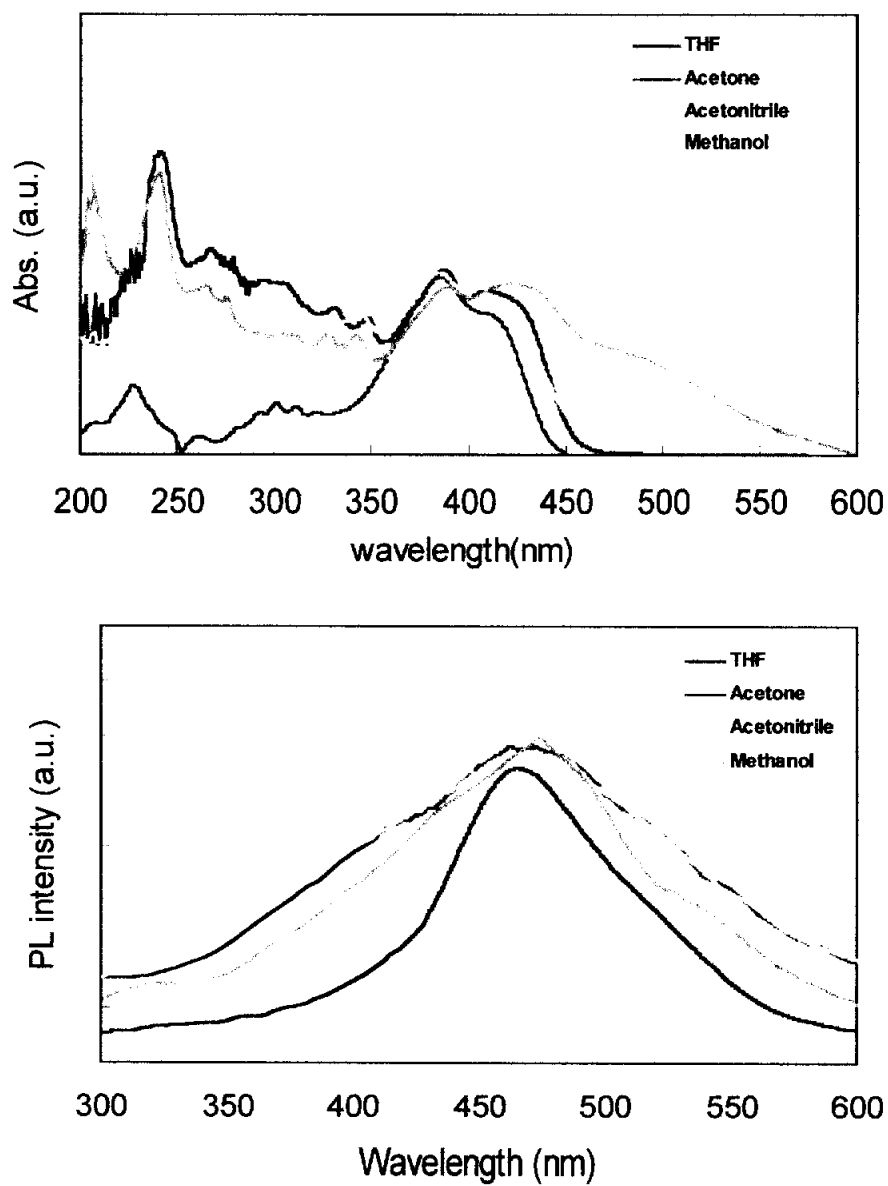


Fig. 10-b Absorption and PL spectra in hydrophilic solvents of **FLPP**.

Table 9. Exited wavelength and maximum wavelength of **FLPP**

	^e $\lambda_{\max}$	^p $\lambda_{\text{PL max}}$
Hexane	392	445.8
Toluene	401.2	472
Chlorobenzene	416	475.2
Chloroform	348	404.2
Ethylacetate	382	452.4
Tetrahydrofuran	342.5	417.2
Dichloromethane	348	411
Acetone	382	462.6
Acetonitrile	340	396.2
Methanol	388	449.8

e : Exited wavelength at PL measurement p: Emission

4-4. Lippert's equation을 이용한 분광특성 해석

Table 4~9의 값 즉 Stokes shifts($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$)값과 Lippert's equation(Eq. 1)을 이용하여 본 실험에서 합성한 pyrazoline 유도체인 DPP, MPP, FPP, TPP, PPP, FLPP에 대하여 적용한 결과를 Fig. 11~16 에 나타내었다.

그 결과 Lippert's equation의 기울기인 $\mu_g - \mu_e$ 값은 FPP가 가장 크게 나타났으며 이것은 Stokes shifts와 발광 휘도가 크게 나타난다는 것을 의미하며 분광 특성의 실험 결과와 일치함을 알 수 있었으며 나머지 $\mu_g - \mu_e$ 값을 table 10에 나타내었다.

Table 10. The slopes of the plots

	DPP	MPP	FPP	TPP	PPP	FLPP
$\mu_g - \mu_e$	2522.1	3830	4360.9	1697	3847.8	3006

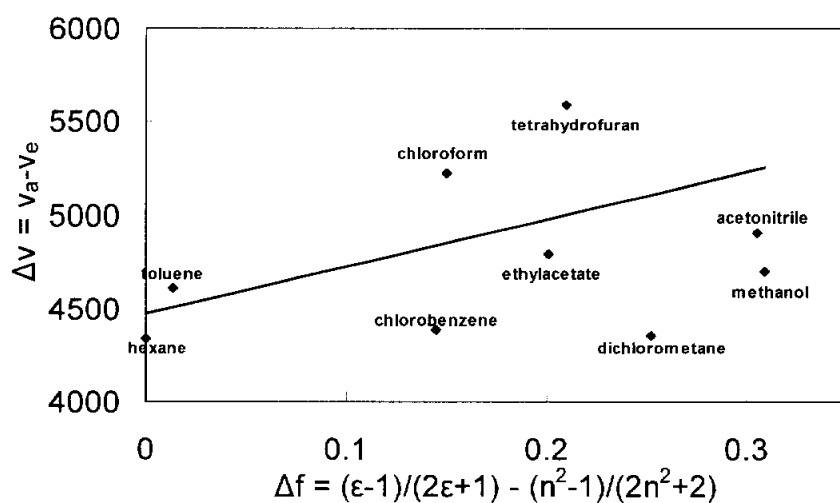


Fig. 11 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for DPP in various solvents.

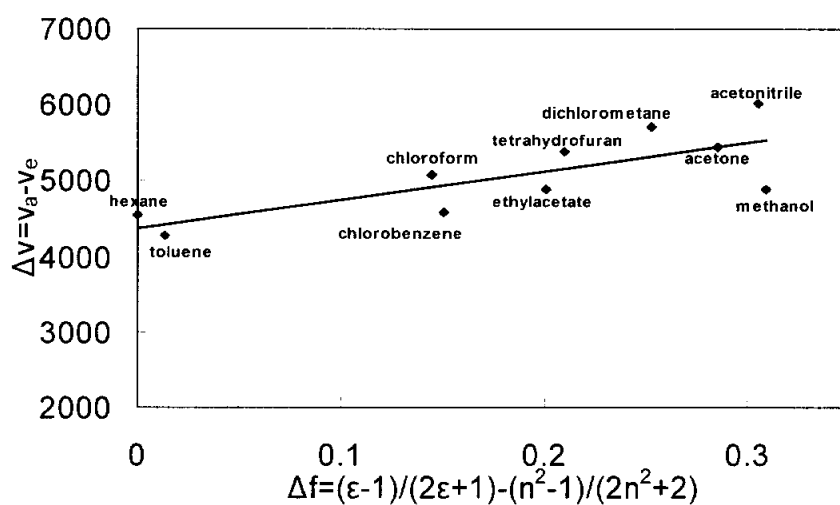


Fig. 12 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for MPP in various solvents.

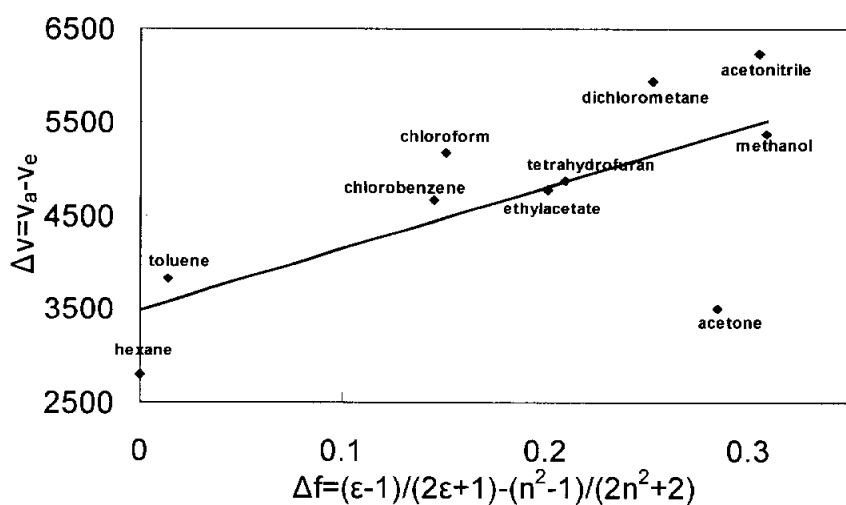


Fig. 13 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for FPP in various solvents.

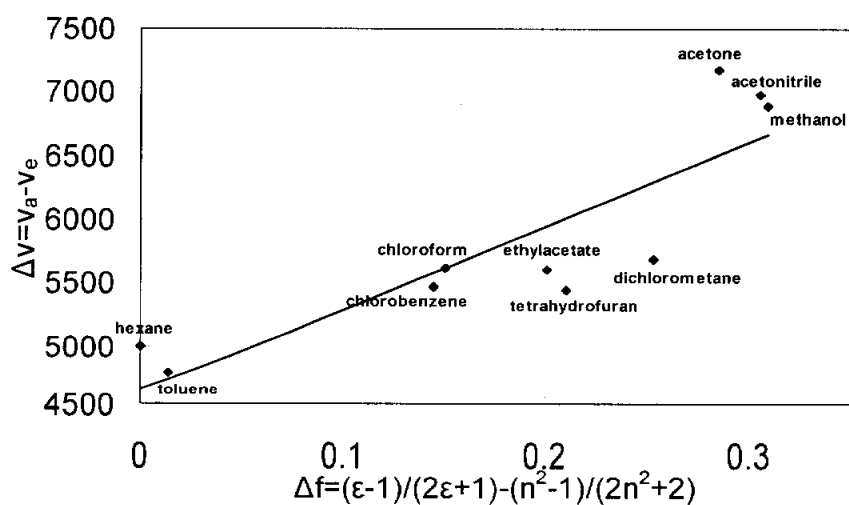


Fig. 14 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for TPP in various solvents.

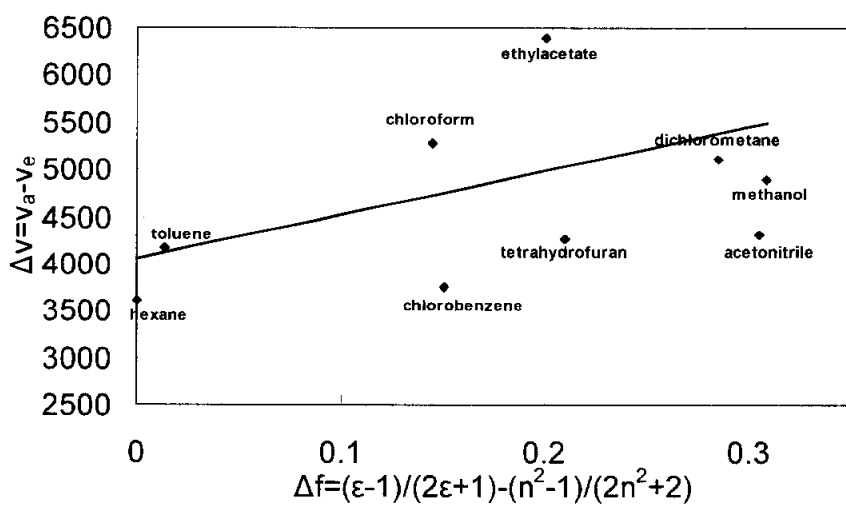


Fig. 15 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for PPP in various solvents.

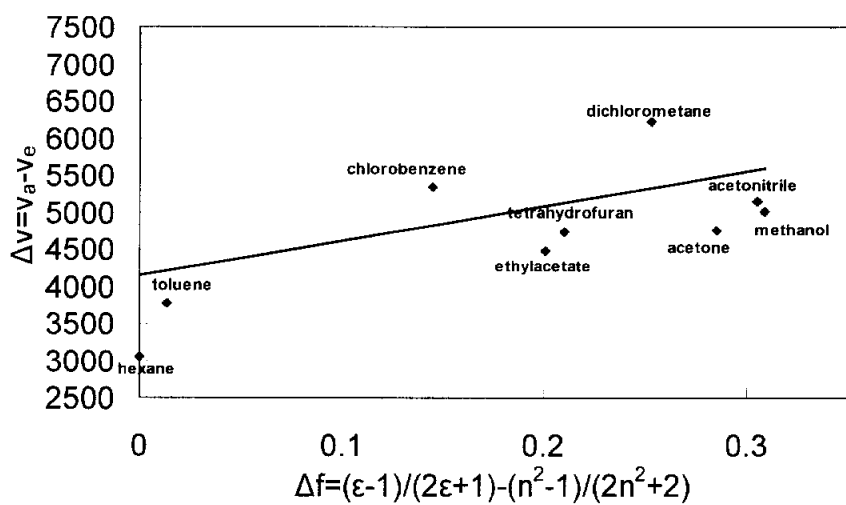


Fig. 16 $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for FLPP in various solvents.

5. 결 론

높은 형광 수율을 가지며 청색 발광 특성으로 인해 섬유 산업에서 널리 사용되어온 pyrazoline화합물인 DPP, MPP, FPP, TPP, PPP, FLPP를 합성하였고 각각의 분광특성에 대하여 고찰하였으며 특히 Lippert's equation을 이용한 분광특성의 결과에 대하여 해석하였다.

Pyrazoline의 중간체와 유도체는 축합 반응으로 합성하였으며 결과물의 용점이 페닐환 유도체의 경우가 높게 나타났으며 이것은 헤테로 환보다 구조적 안정성이 높기 때문이라 생각된다. Pyrazoline유도체의 흡수 스펙트럼은 340nm와 270nm 부근에서 주 피크가 나타났으며 340nm와 270nm의 피크는 pyrazoline의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 사려된다. 발광 스펙트럼은 340nm부근의 최대 피크를 여기 파장으로 하여 측정하였다. pyrazoline 유도체의 발광 최대 피크 파장은 400nm 부근에서 주 발광 피크가 나타났으며 500nm 부근에서 또 다른 완만한 피크가 나타났다. 이것은 pyrazoline유도체의 pyrene chromopher의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다.

Pyrazoline유도체를 친수성 용매와 소수성 용매 중에서의 분광특성은 극성이 강한 친수성 용매에서 $\pi-\pi^*$ 전이로 인하여 장파장 이동이 일어났다. 분광특성의 결과를 Lippert's equation에 적용하여 기저상태와 여기상태에서 $\mu_g - \mu_e$ 값을 구하였으며 그 결과는 분광특성의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Youngkyoo Kim, Jae-Gyoung Lee, *thin solid film*, **Vol.363**, p.263, 2000
- 2) Daoben Zhu, Yunqi Liu, Fenglian Bai, *thin solid film*, **Vol.363**, p.51, 2000
- 3) X.H.Zhang, S.K.Wu, Z.Q.Gao, C.S.Lee, S.T.Lee, H-L.Kwong, *thin solid film*, **Vol.371**, p.40, 2000
- 4) Xi-Cun Gao, Hong Cao, Lian-Qi Zhang., *J. Mate. Chem.*, **Vol. 9**, p.1077, 1999
- 5) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **Vol. 67**, p.3853. 1995
- 6) T. Tsutsui, N. Taka, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **Vol. 65**, p.1868, 1994
- 7) C.W. Tang, S.A. Vanslyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.* **Vol. 65** p.3610, 1989
- 8) A.B. Brown, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, *Appl Phys. Lett.* **Vol. 61** p.2792, 1992
- 9) J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science*, **Vol. 267**, p.1332, 1995

- 10) A.T. Peter, M.J. Bide, *Dyes and Pigments*, **Vol. 6**, p.349, 1985
- 11) L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 70**, p.152, 1997
- 12) Tetsuya Noda, Yasuhiko Shirota, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 120** p.9714, 1998
- 13) Tetsuya Noda, Hiromitsu Ogawa, Yasuhiko Shirota, *Adv. Mater.* **Vol. 11**, p.283, 1999
- 14) C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol. Symp.*, **Vol. 125**, p.1, 1997
- 15) Mauerer, M. A. Penzkofer, J. Zweck, *J. Photochem. Photobiol. B : Biol.*, **Vol. 47**, p.68, 1998
- 16) Giese, A. C. *Photochem. Photobiol. Rev.*, **Vol. 5**, p.229, 1980
- 17) Kamlet, M. J., J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol. 99**, p.6027, 1977
- 18) Blum, H. F. *Photodynamic Action and Diseases Caused by Light*. Reinhold, 1941
- 19) Von Lippert, E. Z., *Zeit. Electrochem.*, **Vol.61**, p.962, 1957
- 20) Sandez, M.I., A. Suarez, M. A. Rios, M. C. Balo, F. Fernandez, C.

Lopez, *Photochem. Photobiol.*, **Vol 61**, p.962, 1996

- 21) Hana Weitman, Mary Roslaniec, Aryeh A. Frimer, Michal Afri,
Dalia Freeman, Yahuda Mazur, Benjamin Ehrenberg, *Photochem.*
Photobiol., **Vol. 73**, p.110, 2001
- 22) Yamazaki, T. N. Ohta, I. Yamazake, P. S. Song, *J. Phys. Chem.*