

형광 발색단을 가진 biphenol유도체의 합성과 PL

Synthesis and Photoluminescence of Biphenol Derivatives with Fluorescent Chromophore

이문학*, 양종현*, 정수태**, 손세모*, 김성빈*

(Mun-Hag Lee*, Jong-Heon Yang*, Su-Tae Chung**, Se-Mo Son*, Sung-Bin Kim*)

Abstract

3,3'-di-benzothiazole-4,4-biphenol(DBTB), 3,3',5,5'-tetra-benzothiazole-4,4'-biphenol(TBTB), 5,5'-methylene-bis(2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole) derivatives were synthesized by multistep. PL of DBTB and TBTB were dramatically shift 47nm and 75nm respectively longer wavelength than the emission of 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzothiazole(HBT) because of intramolecular extended π -conjugate system but methylene-bis-benzothiazole derivatives do not occur at wavelength-shift.

Key Words : PL, Florescent dye

1. 서론

결정성 azole의 화합물의 일반적 구조는 다음과 같은 구조를 가진다. 자외선에 안정한 형광체이며 헤테로 환에는 X = S, O, NH의 치환체들이다. 이들의 구조에 대한 연구는 L.W. David 그룹 등에 의하여 깊이 연구되어 왔으며 mechanism도 거의 밝혀져 있다.⁽¹⁾

이들은 일반적으로 salicylic aldehyde유도체와 aminophenol유도체와의 축합반응으로 합성이 이루어지며 salicylic aldehyde유도체에 따라 파장의 전이, 휘도, 광 안정성이 좌우된다는 보고도 있다. 대

부분의 유도체는 간단한 지방족 치환이 일반적으로 형광 파장의 이동이 그다지 크지 않은 결과를 나타내고 있으며 형광파장 범위는 대개 500~530nm로 green계통이다.

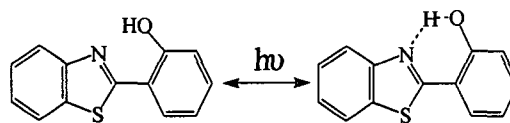


Fig. 1. Basic Mechanism for Photoluminescence

저자들은 biphenol에 aldehyde기를 2개 또는 4개 도입한 biphenol salicylic aldehyde와 수종의 5,5'-methylene bis(salicylic aldehyde)를 합성하여 aminothiophenol과 축합반응을 시킨 결과 형광 파장 이동이(Ex:365nm) 드라마틱하게 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있었다.

* : 부경대학교 인쇄공학과
(608-737 부산광역시 남구 용당동
TEL : 051-620-1488

E-mail : smson@mail.pknu.ac.kr)

** : 부경대학교 전자공학과

상기 혼합물에 MeOH:CHCl₃ / 25ml:100ml의 혼합 용매를 만든 후 플라스크 내부 온도를 45℃로 유지하면서 천천히 적하한다. 적하 완료 후 12시간 반응한다. 반응 종료 후 MeOH와 과잉의 CHCl₃를 감압 증발시키고 고형물을 칼럼 크로마토 그래프로 분리 정제하였다.

전계용매(아세톤 : 메탄올 / 6:1), (수득량:8g, mp:185℃)

3,3',5,5'-tetraformyl-4,4'-biphenol⁴⁾ : 문헌에 따라 합성하였다.⁽²⁾ (수율:60%, mp:325℃)

5,5'-methylene bis(salicylic aldehyde)유도체⁵⁾ : 문헌에 따라 합성 하였으며 재결정은 아세톤에서 행하였다.

색소의 합성 : salicylic aldehyde유도체와 amino thiophenol의 mol비를 1:1.2로 하고 촉매 PTSA, 용매 THF에서 합성하였다.

3. 결과 및 고찰

Formyl 유도체 및 색소합성: phenol의 dialdehyde화는 Reimer and Tieman반응을 응용하였으며(수율:45%),tetraformyl-biphenol은 hexamethylenetetramine(HMT)과 CF₃COOH를 이용하여 간단하게 합성하였다. (수율:60%)

Methylene bis(salicylic aldehyde)는 trioxane을 이용하여 합성한 후 아세톤에서 재결정하여 정제하였다.(수율:20%이내)

Photoluminescence(PL) :

2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole(HBT)의 PL λ_{max}는 513nm에서 나타나는 것에 비하여 본 실험에서 합성한 Dye들은 장파장으로 이동하고 있다. 5,5'-methylene bis 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole 유도체들은 HBT와 비교하여 파장 이동이 드라마틱하게 발생하지 않으나 biphenol로부터 합성한 HBT유도체는 드라마틱하게 장파장으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

Methylene bis유도체의 HBT(DyeIII)는 phenyl기와 공역을 하지 않음으로서 분자내 공역이 안 일어나 기존의 HBT와 비교하여 PL에서는 파장 이동이 발생하지 않았다고 사료된다.

하지만 biphenol유도체의 HBT는 분자내 공역이 확장되어 장파장으로 PL이 이동하였다고 사료된다. (DyeI, DyeII)

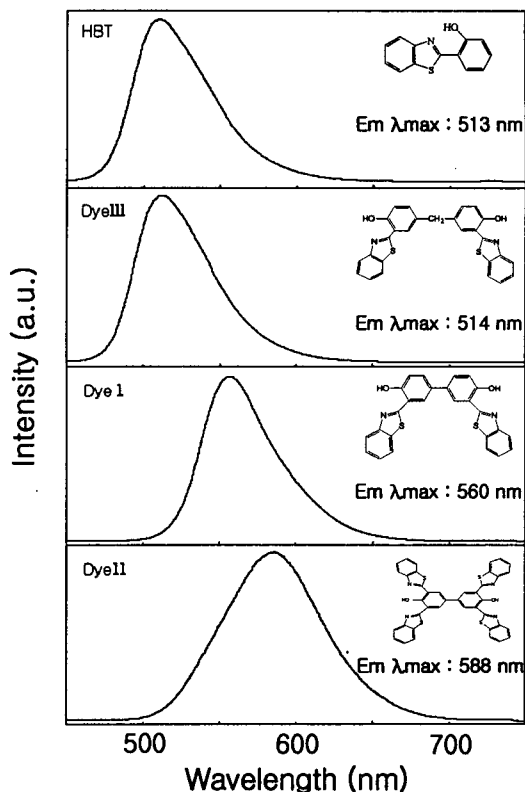


Fig. 2. PL spectra of bezothiazole derivatives at all solid state.

한편 DyeI과 DyeII의 비교에서 DyeI은 광산화에 의해 proton의 전이가 발생하여 발광이 일어나지만 DyeII의 경우는 대칭형으로 광 조사에 의하여 proton 전이가 일어나지 않음에도 588nm에서 강한 발광을 나타내고 있다.

이에 대하여서는 현재 연구 중에 있음으로 금후 고찰하기로 한다.

참고 문헌

- [1] J. W. David, A. Heller J. Phys. Chem., 74, pp.4473, (1970)
- [2] R. Nath, S. Dutt, J. Indian. Chem., 8, pp.223, (1931)
- [3] H. C. Zhang, W. S. Huang, J. Org. Chem., 66, pp.481-487, (2001)
- [4] E. Asato, M. Chinen, A. Yoshino, Y. Sakata, K. Sugiura, Chem. Lett. pp.678 (2000)
- [5] H. Shimakoshi, A. Goto, Y. Tachi, Y. Naruta, Y. Hisaeda, "Tetra. Lett." 42, pp.1949, (2001)