

# 각종 *p*-치환아미노스티릴기를 갖는 적색발광재료용 DCM류의 합성

정평진<sup>†</sup> · 성진희

단국대학교 신소재공학과  
(2006년 8월 16일 접수, 2006년 10월 2일 채택)

## Synthesis of DCM Classes Having *p*-Substituted Aminostyryl Groups for Red-Emitting Materials

Pyung Jin Chung<sup>†</sup> and Jin Hee Sung

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea  
(Received August 16, 2006; accepted October 2, 2006)

본 연구는 유기발광다이오드(OLED)용 적색형광 물질인 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) 유도체들의 합성에 관한 것으로서, 유도체들은 Knoevenagel 축합반응에 의하여 합성되었다. 이들은 전자공여성의 아미노스티릴기와 전자흡인성의 시아노(니트릴)기의 공액구조를 가지고 있다. 합성한 물질은 각각 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 등을 통하여 그 구조적 특성을 확인하였고, 융점, 수득율 등을 통하여 열적 안정성, 반응성 등을 확인하였으며, UV-visible과 PL 분석으로부터 이 형광재료들의 광학적 특성을 확인하였다.

4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) derivatives were synthesized by Knoevenagel condensation. They are red-emitting materials for OLED (Organic Light-Emitting Diode) composed of electron donor of aminostyryl groups and electron acceptor of two cyano(nitrile) groups in a conjugated structure. The structural properties of reaction products were analyzed by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The thermal stabilities and reactivities were measured by melting points and yields. The UV-visible and PL properties can be determined by excitation and emission spectra, respectively.

**Keywords:** Py, DCM, DEA-Py, DPA-Py

### 1. 서 론

다가오는 고도의 정보화 시대를 맞이하여, 이에 대비한 새로운 미래형 디스플레이소자의 연구개발은 무엇보다도 중요시되고 있다. 영상, 정보, 통신산업이 발달하면서 언제, 어디에서든지 많은 정보를 가 능한 신속하고 정확하게 얻고자 하는 요구가 많아지고 있으며, 편하게 휴대하면서 볼 수 있는 디스플레이 장치에 대한 현대인들의 욕구는 기존의 CRT (cathode ray tube)나 LCD (liquid crystal display)만으로는 충족시킬 수 없게 되었다.

CRT는 대면적화에 따르는 큰 체적, 중량과 함께 동작전압이 크다고 하는 단점이 있다. 또한 LCD는 수동소자로서 백라이트(back light)와 인가전압에 의한 액정이 광학현상을 이용해 명암의 콘트라스트(contrast)를 형성하는 것으로써, 시야각이 좁다는 것과 천연색을 구현하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이것에 대해서 현재 상용화되고 있는 각종 디스플레이소자의 단점을 보강하고, 천연색표시소자로서 주목받고 있는 소자중의 하나가 유기 EL (electroluminescence)이다.

유기 EL은 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자(electron)와 정공(hole)이 재결합(recombination)하여 여기자(exciton)

를 형성하고, 형성된 여기자로부터의 에너지에 의하여 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상[1]으로, 1963년 Pope 등에 의해 유기물 중 일종인 안트라센(anthracene)의 단결정으로부터 최초로 발견되었다[2].

그 후, 1987년 Kodak사의 Tang 등이 발광층으로 유기착화합물인 Alq<sub>3</sub>, 전하수송층으로 TPD라고 하는 이중층 저분자 유기물 박막을 형성하여 저전압구동, 고휘도의 OLED를 개발하였고, 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광소자를 제작하여 저분자 재료를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 노력이 본격적으로 시작되었다[3].

유기 EL용 재료는 유기물자체의 형광이 발광색으로 사용되기 때문에 유기화합물의 화학구조를 변화시켜 청색으로부터 적색까지 다양한 색을 얻을 수 있다. 각종 발광층의 재료의 개발에 따라서 적색, 녹색과 청색의 3원색을 동시에 반사시켜 자연광에 가까운 백색광을 나타내는데 성공함으로써 유기 EL은 놀라운 진보를 이룩하였다[4-7].

OLED의 구조는 anode(ITO), 정공수송층(HTL : hole transport layer), 발광층(EML : light emission layer), 전자수송층(ETL : electron transport layer), cathode의 기본구조에서 더욱 발전하여 buffer층, 정공방지막(HB : hole blocking layer)이 도입된 multi layer로 발전하여 현재는 소자특성면에서 우수한 multi layer 소자가 사용되고 있다. 또한 형광 양자수율이 높은 물질을 dopant로 사용하여 발광색의 변환, 혼합 그리고 발광효율을 향상시킬 수 있다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: pjchung@dankook.ac.kr)

본 연구는 유기 EL의 기초연구로서 전자공여성기와 전자흡인성기(donor-acceptor)의 구조를 갖는 적색발광 dopant재료를 활성화된 메틸렌기(-CH<sub>2</sub>-)와 알데히드기(-CHO)를 축합시키는 방법(Knoevenagel condensation)으로 합성하였으며[8], donor로 사용되는 각종 치환기를 변환시켜 적색형광특성을 제어할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 치환기에 따르는 반응특성 및 PL (photoluminescence)을 확인하려고 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시 약

반응에 사용된 시약중 2,6-dimethyl- $\gamma$ -pyrone (Aldrich, 99%), malononitrile (Acros, 99%), *p*-(dimethyl amino) benzaldehyde (Junsei Chemical CO, Ltd, 99%), 4-(diethylamino) benzaldehyde (Aldrich, 99%), 4-(diphenylamino) benzaldehyde (Fluka, 97% 이상), piperidine (Aldrich, 99% 이상)은 정제하지 않고 그대로 사용했고, 용매로 사용된 무수아세트산, *n*-propyl alcohol은 정제하여 사용했다.

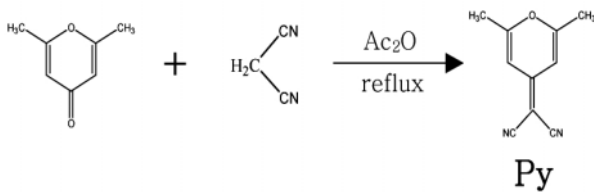
### 2.2. 분석기기

본 연구에서 합성된 적색형광물질을 용접측정장치(melting point apparatus, Gallenkamp), 핵자기공명스펙트럼(<sup>1</sup>H-NMR, Varian, Gemini-2000), 자외선 및 가시광선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, Hewlett Packard 8453), 형광분광광도계(spectrofluorophotometer, Shimadzu, RF-5301PC)를 통하여 물질의 구조 및 특성을 확인하였다.

### 2.3. 발광재료의 합성

적색 발광재료로 사용되는 *p*-치환아미노스티릴기를 갖는 DCM류는 Knoevenagel condensation으로 합성한다. 반응은 2단계로 나누어서 행한다. 즉 제 1단계에서는 2,6-dimethyl- $\gamma$ -pyrone과 malononitrile을 반응시켜 Py [(2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-ylidene) malononitrile]을 제조한 후, 제 2단계에서는 제조한 Py에 그에 상응하는 *p*-치환아미노스티릴 유도체를 각각 반응시켜 목적으로 하는 DCM류를 합성했다.

축합반응은 제1 단계에서 Py [(2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-ylidene) malononitrile]를 다음과 같이 Knoevenagel 반응시켜 합성했다.



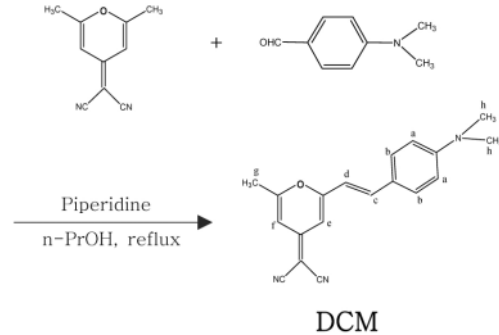
250 mL의 둥근바닥 플라스크에 2,6-dimethyl- $\gamma$ -pyrone 2.48 g (0.02 mol)과 malononitrile 1.32 g (0.02 mol)을 넣고, 교반하면서 acetic anhydride 20 mL를 질소분위기하에 적하한 후, 150 °C에서 8 h 가열환류시키면 반응용액이 적갈색으로 변하며 갈색고체가 석출한다. 이 반응물을 냉각한 후, 여과하고, 100 mL의 에탄올로서 세척한 후, 메탄올 150 mL로서 재결정하여 밝은 갈색결정 2.34 g (0.013 mol)을 합성했다.

수득율 : 68%, 융점 : 192~194 °C.

FT-IR (KBr pellets cm<sup>-1</sup>) : 3303(C-H), 2203(-CN), 1663(C=C), 1509(-CH=).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz)  $\delta$  [PPM] : 6.57(s, 2H), 2.35(s, 6H).

#### 2.3.1. DCM [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran]의 합성



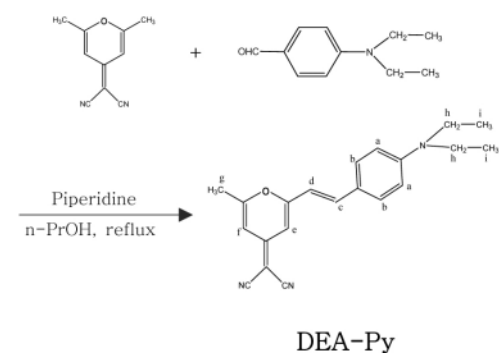
250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 질소분위기하에서 *n*-프로필알코올 25 mL를 넣은 후, 교반하면서 Py [(2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-ylidene) malononitrile] 1.72 g (0.01 mol)과 4-(dimethylamino)benzaldehyde 1.49 g (0.01 mol)을 넣고, 가열교반하여 완전히 용해시킨 후, 이 반응용액에 piperidine 2~3 방울을 적하했다. 반응용액은 3 h 동안 90 °C로서 가열환류시키고, 상온으로 냉각시킨 후, 메탄올 100 mL를 넣고, 생성물을 석출시켰다. 감압여과하여 얻은 석출물은 컬럼(ethyl acetate : *n*-hexane = 3 : 7)으로부터 분리하고, 용출액을 증발시켜 검붉은 고체 1.42 g을 얻었다.

수득율 : 47%, 융점 : 217~220 °C.

FT-IR (KBr pellets cm<sup>-1</sup>) : 2912(C-H), 2199(-CN), 1650(C=C), 1548(-CH=).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$  [ppm] : 7.45(d, 2H), 7.35(d, 1H), 6.68(d, 2H), 6.57(s, 1H), 6.54(s, 1H), 6.44(d, 1H), 3.05(s, 6H), 2.37(s, 3H)

#### 2.3.2. DEA-Py [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-diethylaminostyryl)-4*H*-pyran]의 합성



250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 질소분위기하에서 *n*-프로필알코올 25 mL를 넣은 후, 교반하면서 Py [(2,6-dimethyl-4*H*-pyran-4-ylidene) malononitrile] 1.72 g (0.01 mol)과 4-(diethylamino)benzaldehyde 1.77 g (0.01 mol)을 넣고, 가열교반하여 완전히 용해시킨 후, 이 반응용액에 piperidine 2~3 방울을 적하했다. 반응용액은 3 h 동

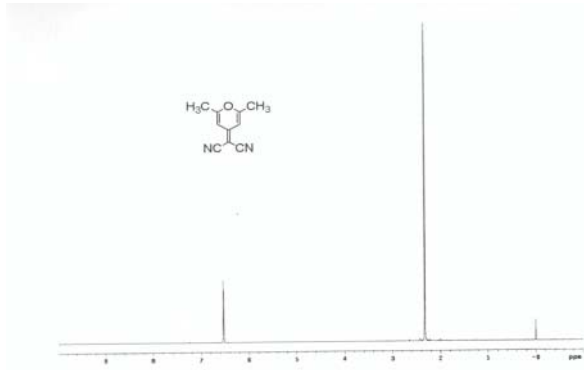


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of Py.

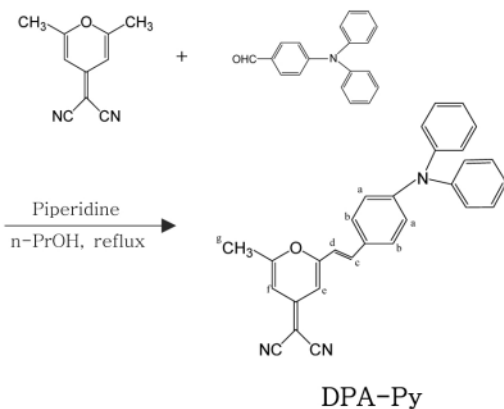
안 90 °C로서 가열환류시키고, 상온으로 냉각시킨 후, 메탄올 100 mL를 넣고, 생성물을 석출시켰다. 감압여과하여 얻은 석출물은 컬럼(ethyl acetate : n-hexane = 1 : 10)으로부터 분리하고, 용출액을 증발시켜 검붉은 고체 1.16 g을 얻었다.

수득율 : 35%, 용점 : 224~226 °C.

FT-IR (KBr pellets cm<sup>-1</sup>) : 2970(C-H), 2204(-CN), 1651(C=C), 1548(-CH=).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ [ppm] : 7.45(d, 1H), 6.67(d, 2H), 6.58(s, 1H), 6.49(d, 1H), 6.42(s, 1H), 3.43(q, 4H), 2.39(s, 3H), 1.22(t, 6H).

2.3.3. DPA-Py [4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-diphenylaminostyryl)-4H-pyran]의 합성



250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 질소분위기하에서 n-프로필알코올 25 mL를 넣은 후, 교반하면서 Py [(2,6-dimethyl-4H-pyran-4-ylidene) malononitrile] 1.72 g (0.01 mol)과 4-(diphenylamino) benzaldehyde 2.73 g (0.01 mol)을 넣고, 가열교반하여 완전히 용해시킨 후, 이 반응용액에 piperidine 2~3 방울을 적하했다. 반응용액은 3 h 동안 90 °C로서 가열환류시키고, 상온으로 냉각시킨 후, 메탄올 100 mL를 넣고, 생성물을 석출시켰다. 감압여과하여 얻은 석출물은 컬럼(ethyl acetate : n-hexane = 2 : 8)으로부터 분리하고, 용출액을 증발시켜 검붉은 고체 1.37 g을 얻었다.

수득율 : 32%, 용점 : 124~125 °C.

FT-IR (KBr pellets cm<sup>-1</sup>) : 2922(C-H), 2209(-CN), 1651(C=C),

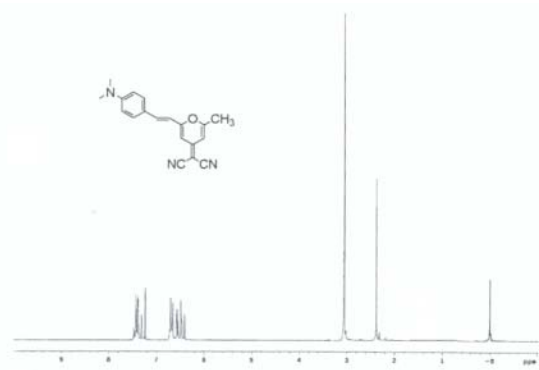


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of DCM.

1548(-CH=).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ [ppm] : 7.36(m, 4H), 7.29(m, 4H), 7.14(m, 6H), 7.04(s, 1H), 6.59(d, 1H), 6.53(d, 1H), 2.39(s,3H).

3. 결과 및 고찰

Knoevenagel 반응으로 합성한 Py의 FT-IR스펙트럼에 있어서, C-H의 진동피크는 3303 cm<sup>-1</sup> 부근에서 확인할 수 있으며, -CN기의 신축진동피크는 2203 cm<sup>-1</sup>에서 확실하게 나타나고 있다. 1663 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C = C의 이중결합이 나타나며, 헤테로고리에서의 이중결합의 피크는 1509 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나고 있다.

그리고, DCM의 FT-IR스펙트럼에 있어서, C-H의 진동피크는 2912 cm<sup>-1</sup> 부근에서 확인할 수 있으며, -CN기의 신축진동피크는 2199 cm<sup>-1</sup>에서 확실하게 나타나고 있다. 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C = C의 이중결합이 나타나며, 헤테로고리에서의 이중결합의 피크는 1548 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나고 있다.

또한, DEA-Py의 FT-IR스펙트럼에 있어서, C-H의 진동피크는 2970 cm<sup>-1</sup> 부근에서 확인할 수 있으며, -CN기의 신축진동피크는 2204 cm<sup>-1</sup>에서 확실하게 나타나고 있다. 1651 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C = C의 이중결합이 나타나며, 헤테로고리에서의 이중결합의 피크는 1548 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나고 있다.

그리고 또한, DPA-Py의 FT-IR스펙트럼에 있어서, C-H의 진동피크는 2922 cm<sup>-1</sup> 부근에서 확인할 수 있으며, -CN기의 신축진동피크는 2209 cm<sup>-1</sup>에서 확실하게 나타나고 있다. 1651 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C = C의 이중결합이 나타나며, 헤테로고리에서의 이중결합의 피크는 1548 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 나타나고 있다.

본 연구에서 합성한 Py의 <sup>1</sup>H-NMR의 스펙트럼은 Figure 1에서 보는 바와 같이, 메틸기(-CH<sub>3</sub>)의 6개의 수소가 2.35 ppm에서 singlet으로 나타나고 있으며, 메틴기(-CH=)의 2개의 수소는 6.57 ppm에서 나타나고 있다.

그리고, DCM의 <sup>1</sup>H-NMR의 스펙트럼은 Figure 2에서 보는 바와 같이, 방향환의 a와 b 위치의 4개의 수소는 각각 7.45 ppm에서 2개, 6.68 ppm에서 2개씩 doublet으로 나타나고 있으며, c와 d 위치의 이중결합의 2개의 수소는 각각 7.35 ppm과 6.44 ppm에서 doublet으로 나타나고 있다. e와 f 위치의 헤테로고리의 2개의 수소는 각 6.57 ppm과 6.54 ppm에서 singlet으로 나타내며, g 위치의 헤테로고리의 메틸기의 3개의 수소는 2.37 ppm에서, h 위치의 아미노기의 6개의 메틸기의 수소

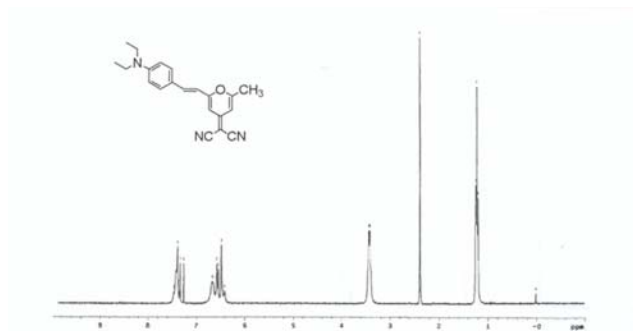
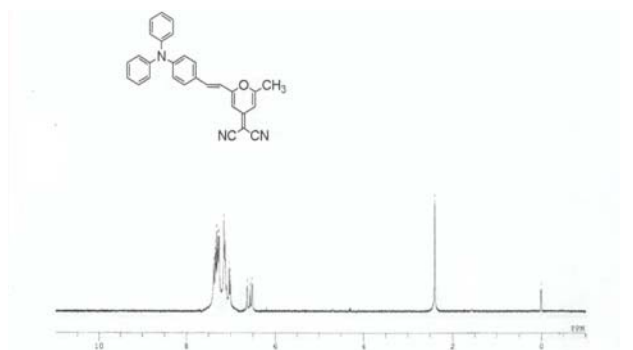
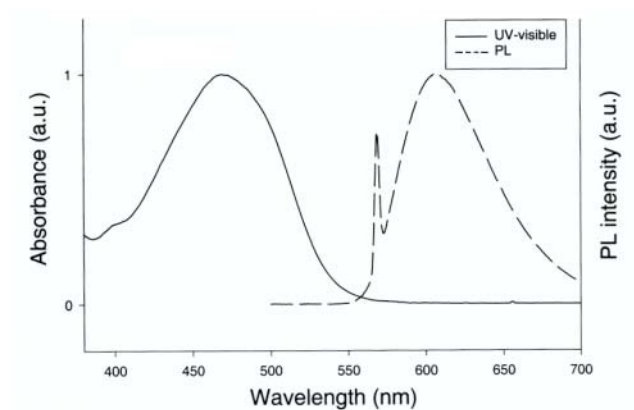
Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of DEA-Py.Figure 4.  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of DPA-Py.

Figure 5. Normalized excitation and emission spectra of DCM in chloroform solution.

는 3.05 ppm에서 singlet으로 나타나기 때문에 DCM의 합성여부를 확인할 수 있었다.

또한, DEA-Py의  $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼은 Figure 3에서 보는 바와 같이 방향환의 a와 b 위치의 4개의 수소는 각각 7.45 ppm과 6.67 ppm에서 doublet으로 나타났고, c와 d 위치의 이중결합의 2개의 수소는 각각 7.37 ppm과 6.49 ppm에서 doublet으로 나타나고 있다. e와 f 위치의 헤테로고리의 2개의 수소는 각각 6.58 ppm과 6.42 ppm에서 doublet으로 나타나고 있으며, g 위치의 헤테로고리의 메틸기의 3개의 수소는 2.39 ppm에서 singlet으로 나타나고 있다. 알킬아미노기에 있어서 2개의 에틸기( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ )중, 메틸렌기( $-\text{CH}_2-$ )에 해당하는 h 위치의 4개의 수소는 3.43 ppm에서 quartet으로 나타나고 있으며, 메틸기( $-\text{CH}_3$ )에 해당하는 i 위치의 6개의 수소는 1.22 ppm에서 triplet으로

Table 1. Properties of DCM, DEA-Py, and DPA-Py

Product	Reaction time (h)	yield (%)	mp ( $^{\circ}\text{C}$ )	PL	color
DCM	3	47	217~220	607	Red
DEA-Py	3	35	224~226	604	Red
DPA-Py	3	32	124~125	589	Red

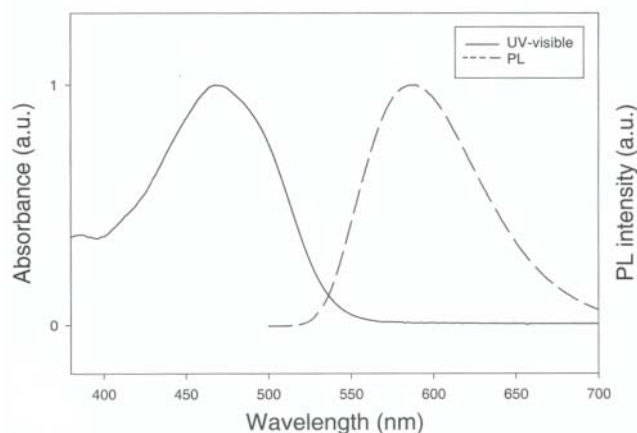


Figure 6. Normalized excitation and emission spectra of DEA-Py in chloroform solution.

나타내기 때문에 DEA-Py의 합성여부를 확인할 수 있었다.

그리고 또한, DPA-Py의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Figure 4에서 보는 바와 같이, 방향환의 a와 b 위치의 4개의 수소는 각각 7.14~7.36 ppm에 걸쳐 multiplet으로 나타나고 있으며, c와 d 위치의 이중결합의 2개의 수소는 6.59 ppm과 6.53 ppm에서 각각 doublet으로 나타나고 있다. 또한 헤테로고리의 e와 f 위치의 2개의 수소는 7.04 ppm과 7.01 ppm에서 각각 singlet으로 나타나고 있으며, g 위치의 메틸기의 3개의 수소는 2.39 ppm에서 singlet으로 나타나기 때문에 DPA-Py의 합성여부를 판명할 수 있었다.

본 연구에서 Knoevenagel 축합반응으로 합성한 DCM의 UV-visible 스펙트럼은 Figure 5에서 보는 바와 같이 실온에서 클로로포름용액으로 측정된 결과, 469 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를 보이고 있으며, 469 nm의  $\lambda_{\text{ex}}$ 로서 조사한 PL의 스펙트럼은 607 nm에서 적색에 해당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

그리고 DEA-Py의 스펙트럼은 Figure 6에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정된 결과, 480 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를 나타내고 있으며, 480 nm의  $\lambda_{\text{ex}}$ 로서 조사한 PL의 스펙트럼은 604 nm에서 적색에 해당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

또한, DPA-Py의 UV-visible 스펙트럼은 Figure 7에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정된 결과, 468 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를 나타내고 있으며, 468 nm의  $\lambda_{\text{ex}}$ 로서 조사한 PL의 스펙트럼은 589 nm에서 적색에 해당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 합성한 3종류의 적색계통의 발광재료는 Table 1과 같은 특성을 갖는다.

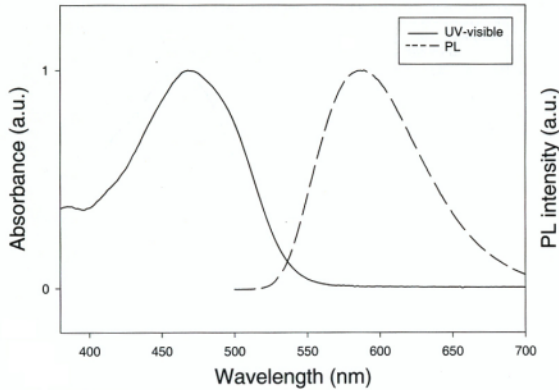


Figure 7. Normalized excitation and emission spectra of DPA-Py in chloroform solution.

#### 4. 결 론

본 연구는 적색발광재료로 사용되는 DCM, DEA-Py, DPA-Py를 Knoevenagel 축합반응으로 합성했다. FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR의 분석에 의하여 합성여부를 확인하였고, UV-visible과 PL 측정으로 excitation 스펙트럼과 emission 스펙트럼을 확인함으로써 이들의 광물리화학적 특성을 확인하였다.

이들의 반응 수득율은, DCM의 경우 47%, DEA-Py의 경우 35%, DPA-Py의 경우에는 32%로서, 이들 모두가 수득율이 낮은 것은 *p*-치환아미노스티릴기의 입체적 장애가 크기 때문이라고 생각된다. 즉, 치환아미노기의 치환기가 크면 클수록 수득율의 저하가 일어나는 것을 알 수 있다.

그리고, 이들의 용점은, DCM의 경우 217~220 °C, DEA-Py의 경우 224~226 °C, DPA-Py의 경우에는 124~125 °C로서 열에 대한 안정성

이 상당히 높은 것을 알 수 있다.

또한 본 연구에서 합성한 3종류의 발광물질은 emission스펙트럼이 DCM의 경우 607 nm, DEA-Py의 경우 604 nm, DPA-Py의 경우에는 589 nm로서, 이들은 589~607 nm에서 적색에 상당하는 최대의 PL피크를 나타내고 있다.

적색을 발광하는 이들의 DCM계열의 화합물들은 유기 EL소자에서 많이 사용될 것으로 기대되기 때문에, 다음의 연구에서는 진공증착에 의한 유기 EL소자를 제작하여 광학적 특성을 상세히 연구검토하려고 한다.

#### 참 고 문 헌

1. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss, and A. J. Heeger, *J. Phys. Rev.*, B, **44**, 8652 (1992).
2. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1962).
3. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 902 (1987).
4. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrester, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
5. C. Adachi and R. W. Gymer, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531 (1990).
6. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
7. J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
8. L. L. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1440 (1957).