

적색발광재료용 6-(10-알킬페노티아진-3-비닐렌)-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4H-피란의 합성

정평진[†] · 성진희

단국대학교 신소재공학과
(2007년 7월 12일 접수, 2007년 12월 3일 채택)

Synthesis of 6-(10-Alkylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran

Pyung Jin Chung[†] and Jin Hee Sung

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received July 12, 2007; accepted December 3, 2007)

본 연구는 유기발광다이오드용 적색형광물질인 6-(10-알킬페노티아진-3-비닐렌)-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4H-피란 합성에 관한 것으로서 유도체들은 Knoevenagel 축합반응에 의하여 합성되었다. 이들은 전자공여성의 6-(10-알킬페노티아진-3-비닐렌)기와 전자흡인성의 2-메틸-4-디시아노메틸렌-4H-피란의 공액구조를 가지고 있다. 합성한 물질은 각각 FT-IR, ¹H-NMR 등을 통하여 그의 구조적 특성을 확인하였고, 용점, 수득율을 통하여 열적 안정성, 반응성 등을 확인하였으며, UV-visible과 PL분석으로부터 이 형광재료들의 광학적 특성을 확인하였다.

6-(10-Alkylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran derivatives were synthesized by Knoevenagel condensation. They are red-emitting materials for organic light emitting device (OLED) which composed of electron donor of 6-(10-Alkylphenothiazine-3-vinylene) groups and electron acceptor of -2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran groups by a conjugated structure. The structural properties of reaction products were analyzed FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. The thermal stabilities and reactivities were measured by melting points and yields. The UV-visibles and PL properties can be determined by excitation spectra and emission spectra, respectively.

Keywords: 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran, 10-methylphenothiazine, 10-hexylphenothiazine, 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde, 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde, 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran

1. 서 론

1987년에 Eastman Kodak Company의 Tang 등의 연구자들에 의한 다층형 유기 EL소자에 관한 연구가 보고된 이래[1-3], tris(8-quinolino-late)aluminum(Alq₃)와 그의 유도체는 유기 EL디바이스에 있어서 전자수송층 및 발광층으로서 유용한 재료가 되었다[4,5]. 일반적으로 유기 EL소자는, 전자수송재료, 정공수송재료 및 발광재료로 구성되어 있으며, 이들의 재료를 조합시켜서 단일층, 2층 혹은 3층 등의 다층으로 형성시킨 유기 EL소자가 제작되어 있다. 유기 EL소자에는 저분자 유기 EL소자와 고분자 유기 EL소자가 있으며, 저분자의 유기 EL소자는 이미 실용화되고 있지만, 고분자의 유기 EL소자는 실용화되기까지는 아직 해결되어야 할 많은 과제가 남아있다. 그의 하나는 반복사용에 손상되지 않고, 더욱 자기발광성을 가져야 하며, 또한 응집구조의 형성이 어렵고, 유기용매에 대한 용해성이 뛰어난 비결정성의 전하수송성 혹은 발광성의 재료를 개발하는 것이다.

유기 EL소자의 일반적인 소자구조는, 투명전극인 indium-tin-oxide (ITO)의 양극과, 배면전극인 음극에 의하여 유기층이 삽입된 구조가 일반적이다. 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자에 의하여 유기층 중에서 형성된 exciton이 발광층에서 발광 재조합하여 EL로 된다. 따라서 유기 EL소자에 있어서 발광특성의 향상을 위해서는 전극으로부터 유기층으로의 carrier의 효율적인 주입이 반드시 필요하며, 또한 전극과 유기층과의 계면상태도 중요한 인자라고 생각된다.

유기 EL용 재료는 유기물 자체의 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[6-9].

본 연구는, 유기 EL의 기초연구로서 전자공여성기와 전자흡인성기(donor-acceptor)의 구조를 갖는 적색발광 dopant재료를 활성화된 메틸기(CH₃-)와 포르밀기(-CHO)를 축합시키는 Knoevenagel condensa-

[†] 교신저자(e-mail: pjchung@dankook.ac.kr)

tion으로 합성했으며[10], donor로 사용되는 각종 치환기를 변환시켜 적색 형광특성을 제어할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 치환기에 따르는 반응특성 및 Photoluminescence를 확인하려고 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약

반응에 사용된 시약 중 2,6-dimethyl- γ -pyrone (Aldrich, 99%), malononitrile (Acros, 99%) phenothiazine (Aldrich, 98+%), 1-bromohexane (Aldrich, 98%), iodomethane (Aldrich, 99%), dimethylformamide (Aldrich, 99+%), phosphorus oxychloride (Aldrich, 99%), piperidine (Aldrich, 99%)는 정제하지 않고 그대로 사용했고, 용매로 사용된 1,2-dichloroethane (Aldrich, 99%), n-propyl alcohol (Aldrich, 99%), acetic anhydride (Aldrich, 98%)는 정제하여 사용했다.

2.2. 분석기기

본 연구에서 합성된 적색 형광물질은 용점측정장치(melting point apparatus, Gallenkamp), 핵자기 공명스펙트럼($^1\text{H-NMR}$, Varian, Gemini 2000), 자외선 및 가시광선 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer, Hewlett Packard 8453), 형광분광 광도계(spectrofluorophotometer, Shimadzu, RF-5301 PC)를 통하여 물질의 구조 및 특성을 확인하였다.

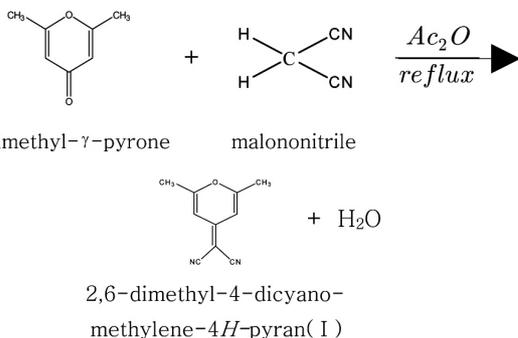
2.3. 적색발광재료의 합성

적색발광재료로 사용되는 6-(10-알킬페노티아진-3-비닐렌)-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4H-피란은 Knoevenagel condensation으로 합성한다. 반응은 4단계로 나누어서 행한다. 즉 제1단계에서는 2,6-dimethyl- γ -pyrone과 malononitrile을 반응시켜 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran을 제조한다. 제2단계는 phenothiazine에 iodomethane 혹은 1-bromohexane을 각각 반응시켜, 10-methylphenothiazine 혹은 10-hexylphenothiazine을 합성한다. 제3단계는 제2단계에서 합성한 10-methylphenothiazine 혹은 10-hexylphenothiazine에 DMF를 각각 반응시켜 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde 혹은 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde를 합성한다.

제4단계는 제1단계에서 합성한 (2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran)에 제3단계에서 합성한 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde 혹은 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde를 각각 반응시켜 목적으로 하는 적색발광재료를 합성했다.

2.3.1. 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(I)의 합성

2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran은 제1단계에서 2,6-dimethyl- γ -pyrone과 malononitrile을 Knoevenagel condensation으로 합성했다.



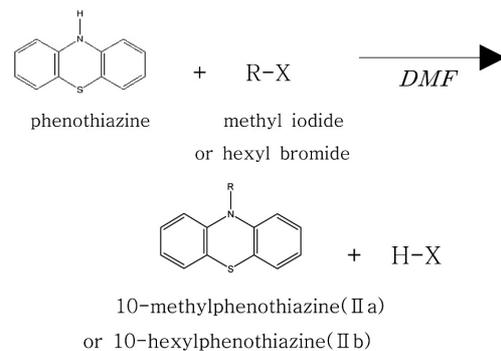
250 mL의 둥근바닥 플라스크에 2,6-dimethyl- γ -pyrone 2.48 g (0.02 mol)과 malononitrile 1.32 g (0.02 mol)을 넣고, 교반하면서 acetic anhydride 20 mL를 질소 분위기하에서 적정한 후, 150 °C에서 8 h 가열 환류시키면 반응용액이 적갈색으로 변하며 갈색고체가 석출한다. 이 생성물을 냉각한 후, 여과하고, 100 mL의 에탄올로써 세척한 후, 메탄올 150 mL로써 재결정하여 밝은 갈색결정 2.34 g (0.013 mol)을 합성했다.

수득률 : 68%, 융점 : 192~194 °C

FT-IR (KBr pellets cm^{-1}) : 3303 (C-H), 2203 (-CN), 1663 (C=C), 1509 (-CH=).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ [ppm] : 6.57 (s, 2H), 2.35 (s, 6H).

2.3.2. 10-methylphenothiazine(IIa) 및 10-hexylphenothiazine(IIb)의 합성.



i) 10-methylphenothiazine(IIa)의 합성

250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 DMF 20 mL를 넣은 후, 질소 분위기하에서 potassium hydroxide 1.35 g (0.024 mol)을 넣고, phenothiazine 3.99 g (0.02 mol)을 DMF 10 mL에 녹인 용액을 서서히 넣은 후, 상온에서 1 h 교반하였다. 그리고 iodomethane 2.84 g (0.02 mol)을 서서히 적정한 후, 12 h 상온에서 교반했다. 반응을 종료시키고, ethyl acetate 60 mL로써 3회 추출한 후, 유기층을 magnesium sulfate 로써 건조시켰다. 이 생성물을 증발건조시켜 갈색고체를 얻었다. 이 고체생성물을 컬럼(EA : n-hexane = 3 : 7)으로 분리한 후, 유기물을 증발 제거하여 백색결정 2.56 g (0.012 mol)을 얻었다.

수득률 : 60%, 융점 : 96~98.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) : 7.14 (m, 4H), 6.90 (t, 2H), 6.77 (d, 2H), 3.33(s, 3H).

ii) 10-hexylphenothiazine(IIb)의 합성

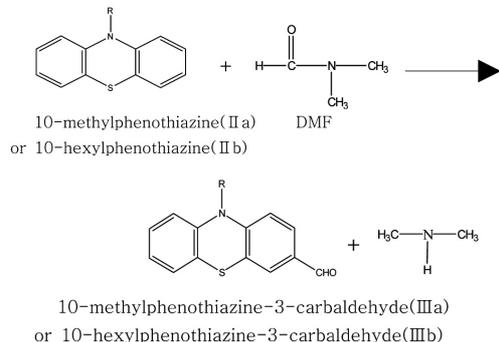
250 mL의 3구 둥근바닥플라스크에 DMF 20 mL를 넣은 후, 질소분위기하에서 potassium hydroxide 1.35 g (0.024 mol)을 넣고, phenothiazine 3.99 g (0.02 mol)을 DMF 10 mL에 녹인 용액을 서서히 넣은 후, 상온에서 1 h 교반했다. 그리고 1-bromohexane 3.30 g (0.02 mol)을 서서히 적정한 후, 12 h 상온에서 교반했다. 반응을 종료시키고, ethyl acetate 60 mL로써 3회 추출한 후, 유기층을 magnesium sulfate 로써 건조시켰다. 이 생성물을 증발시켜 갈색액체를 얻었다. 이 액체생성물을 컬럼(EA : n-hexane = 3 : 7)으로 분리한 후, 유기층을 증발시켜 투명한 무색액체 2.55 g (0.009 mol)을 얻었다.

수득률 : 45%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) : 7.13 (t, 2H), 7.12 (d, 2H), 6.89 (t, 2H), 6.84

(d, 2H), 3.82 (t, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.29 (m, 4H), 0.87 (t, 2H).

2.3.3. 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIa) 및 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIb)의 합성



i) 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIa)의 합성

250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMF 1.46 g (0.02 mol)과 1,2-dichloroethane 10 mL를 넣고, 질소분위기하에서 ice-bath로 0 °C로 냉각한 후, phosphorus oxychloride 3.06 g (0.02 mol)을 서서히 적하한다. 30 min 정도 교반한 후, 10-methylphenothiazine(IIa) 4.27 g (0.02 mol)을 1,2-dichloroethane 10 mL에 녹인 용액을 30 min에 걸쳐 서서히 적하하고, 상온에서 30 min 정도 방치시킨 후, 90 °C에서 24 h 반응시켰다. 반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, ice-water 30 mL를 넣고, chloroform 60 mL로써 3회에 걸쳐 추출한다. 유기층을 magnesium sulfate로써 건조하고, 증발건조시킨 후, 에탄올로써 재결정하여 밝은 연두색 고체 3.13 g (0.013 mol)을 얻었다.

수득률 : 65%, 용점 : 83.5~84 °C

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 9.78 (s, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.16 (m, 2H), 6.97 (t, 1H), 6.84 (d, 2H), 3.43 (s, 3H).

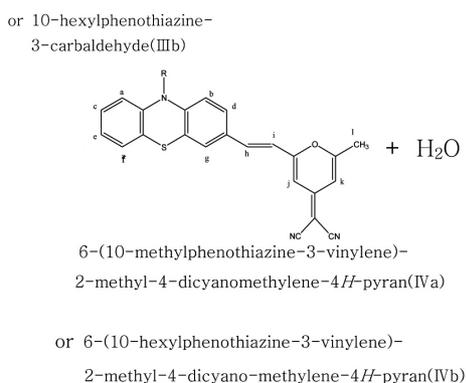
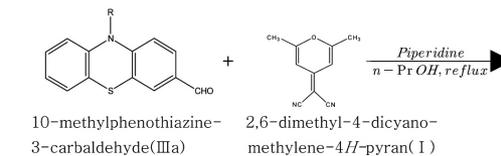
ii) 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIb)의 합성

250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 DMF 1.46 g (0.02 mol)과 1,2-dichloroethane 10 mL를 넣고, 질소분위기하에서 ice-bath로 0 °C로 냉각한 후, phosphorus oxychloride 3.06 g (0.02 mol)을 서서히 적하한다. 30 min 정도 교반한 후, 10-hexylphenothiazine 5.67 g (0.02 mol)을 1,2-dichloroethane 10 mL에 녹인 용액을 30 min에 걸쳐 서서히 적하하고, 상온에서 30 min 정도 방치시킨 후, 90 °C에서 24 h 반응시켰다. 반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, ice-water 30 mL를 넣고, chloroform 60 mL로써 3회에 걸쳐 추출한다. 유기층을 magnesium sulfate로써 건조하고, 증발건조시킨 후, 에탄올로써 재결정하여 밝은 연두색 고체 3.86 g (0.012 mol)을 얻었다.

수득률 : 62%, 용점 : 48.2~49 °C

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 9.78 (s, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.14 (m, 2H), 6.93 (m, 3H), 3.87 (t, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.39 (m, 6H), 0.89 (t, 3H).

2.3.4. 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)와 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb)의 합성



R = IVa : -CH₃

IVb : $-\overset{n}{\text{CH}_2}-\overset{o}{\text{CH}_2}-\overset{p}{\text{CH}_2}-\overset{q}{\text{CH}_2}-\overset{r}{\text{CH}_2}-\overset{s}{\text{CH}_3}$

i) 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 합성

250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 질소분위기하에서 1단계에서 합성한 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(I) 1.72 g (0.01 mol)과 3단계에서 합성한 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIa) 3.95 g (0.01 mol)을 30 mL의 n-PrOH에 넣고, 가열 교반하여 완전히 녹인 후, 여기에 piperidine 2~3 방울을 적하한다. 반응용액은 5 h 90 °C에서 가열환류시키고, 냉각시킨 후, methanol 100 mL에 넣고 생성물을 석출시켰다. 감압여과하여 얻은 석출물은 컬럼(EA : n-hexane = 3 : 7)으로 분리한 후, 감압건고시켜 붉은 색 고체 1.58 g (0.004 mol)을 얻었다.

수득률 : 40%, 용점 : 168~170 °C

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 7.34 (s, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.80 (d, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.55 (s, 2H), 3.42 (s, 3H), 2.39 (s, 3H).

ii) 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb)의 합성

250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 질소분위기하에서 1단계에서 합성한 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(I) 1.72 g (0.01 mol)과 3단계에서 합성한 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIb) 4.66 g (0.01 mol)을 30 mL의 n-PrOH에 넣고, 가열 교반하여 완전히 녹인 후, 여기에 piperidine 2~3 방울을 적하한다. 반응용액은 5 h 90 °C에서 가열환류시키고, 냉각시킨 후, methanol 100 mL에 넣고 생성물을 석출시켰다. 감압여과하여 얻은 석출물은 컬럼(EA : n-hexane = 3 : 7)으로 분리한 후, 감압건고시켜 붉은 색 고체 1.26 g (0.0027 mol)을 얻었다.

수득률 : 27%, 용점 : 191~193 °C

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 7.33 (s, 1H), 7.15 (m, 2H), 6.89 (d, 1H),

6.88 (m, 4H), 6.63 (d, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 3.87 (t, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.83 (m, 2H), 1.38 (m, 6H), 0.85 (t, 3H).

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 적색발광재료 [6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)와 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)]는 제1단계에서 2,6-dimethyl- γ -pyron과 malononitrile의 탈수축합으로 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(I)을 합성하고, 제2단계에서 phenothiazine과 할로젠화합물(iodomethane, 1-bromohexane)의 S_N2 반응으로 각각 10-methylphenothiazine(IIa)와 10-hexylphenothiazine(IIb)로 하고, 이들과 DMF를 Vilsmeier 반응으로 포르밀기를 도입시켜 각각 10-methylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIa)와 10-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde(IIIb)로 한 후, 이들을 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(I)과 Knoevenagel 축합반응으로 합성했다.

이와 같은 반응으로 합성한 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 FT-IR스펙트럼은 Figure 1에서 보는 바와 같이, C-H의 진동피크는 3024 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -CN기의 신축진동피크는 2204 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나며, 알켄(>C=C<)의 결합피크는 1651 cm^{-1} 부근에서, 그리고 헤테로고리

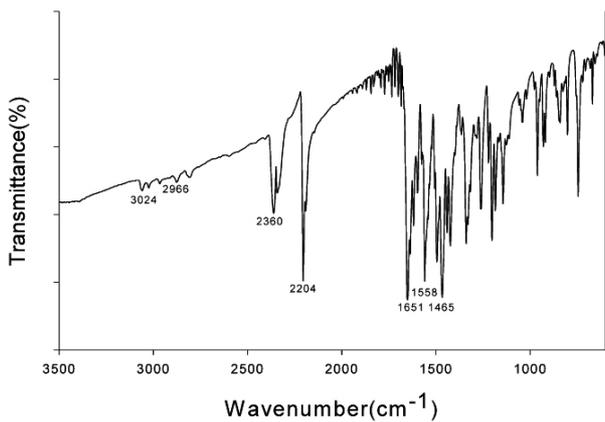


Figure 1. 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa).

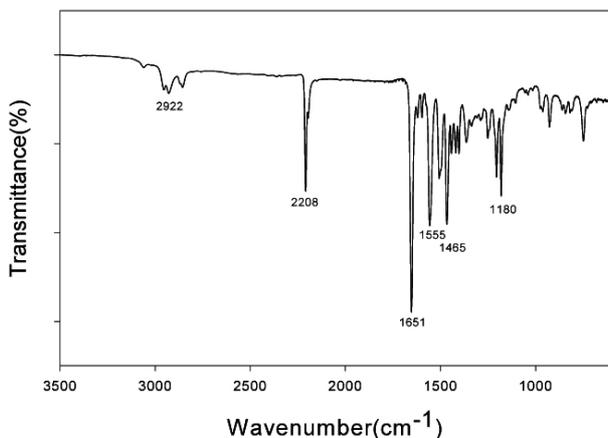


Figure 2. 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb).

화합물의 이중결합의 피크는 1465 cm^{-1} 부근에서 각각 강하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있다(Figure 1). 또한, 6-(10-hexylphe-nothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)의 FT-IR스펙트럼은 Figure 2에서 보는 바와 같이, C-H의 진동피크는 2922 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -CN기의 신축진동피크는 2209 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나며, 알켄(>C=C<) 결합피크는 1651 cm^{-1} 부근에서, 그리고 헤테로고리화합물의 이중결합피크는 1555 cm^{-1} 부근에서 각각 강하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 합성한 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 1H -NMR스펙트럼은 Figure 3에서 보는 바와 같이, 방향족의 g위치의 1개의 수소는 7.34 ppm에서 singlet으로, c위치와 d위치의 2개의 수소는 7.30 ppm에서 multiplet으로 각각 나타났고, e위치의 1개의 수소는 7.19 ppm에서 triplet으로, f위치의 1개의 수소는 7.15 ppm에서 doublet으로 각각 나타났으며, a위치의 1개의 수소는 6.97 ppm에서, b위치의 1개의 수소는 6.84 ppm에서 각각 doublet으로 나타났고, j위치와 k위치의 2개의 수소는 6.55 ppm에서 singlet으로 나타났다. 그리고 합성여부를 알 수 있는 h위치와 i위치의 2개의 수소는 6.80 ppm과 6.64 ppm에서 각각 doublet으로 나타났고, l위치의 메틸기의 3개의 수소와 m위치의 메틸치환기의 3개의 수소는 2.39 ppm과 3.42 ppm에서 각각 singlet으로 나타났다. 또한, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb)의 1H -NMR스펙트럼은 Figure 4에서 보는 바와 같이, 방향족의 g위치의 1개의 수소는 7.33 ppm에서 singlet으로, c위치와 d위치의 2개의 수소는 7.15 ppm에서 multiplet으로 각각 나타났고, e, f, j, k의 각각의 위치의 4개의 수소는 6.88 ppm에서 multiplet으로 나타났으며, a위치의 1개의 수소는 6.63 ppm에서, b위치의 1개의 수소는 6.52 ppm에서 각각 doublet으로 나타났다. 그리고 합성여부를 알

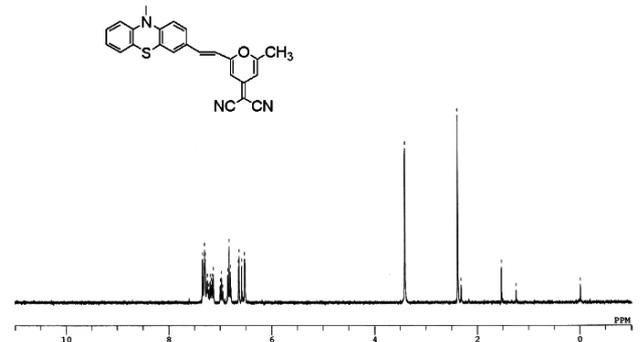


Figure 3. 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa).

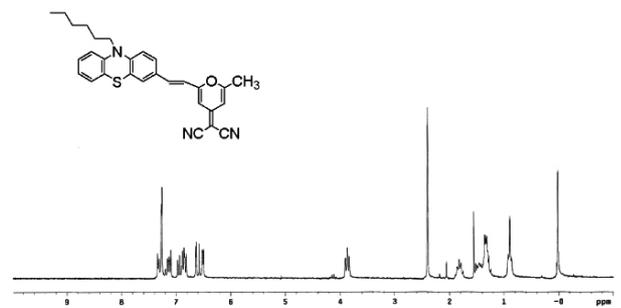


Figure 4. 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb).

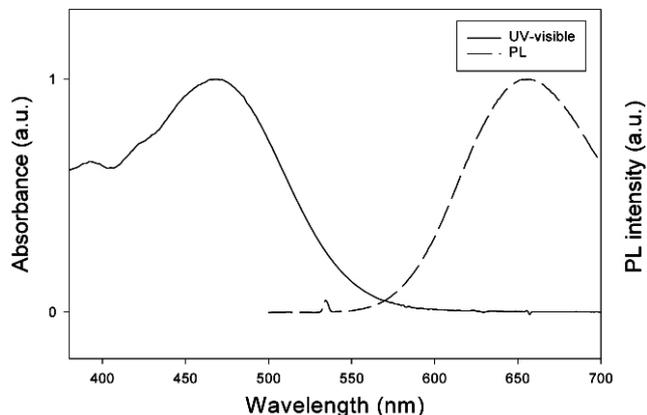


Figure 5. 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa).

수 있는 h위치와 i위치의 2개의 수소는 6.89 ppm과 6.54 ppm에서 각각 doublet으로 나타났고, l위치의 메틸기의 3개의 수소는 2.40 ppm에서 singlet으로 나타났다. hexyl치환기 중의 n위치의 메틸렌기의 2개의 수소는 3.87 ppm에서 triplet으로 나타났고, o위치의 2개의 수소는 1.83 ppm에서, p, q, r의 각각의 위치의 6개의 수소는 1.38 ppm에서 각각 multiplet으로 나타났으며, s위치의 메틸기의 3개의 수소는 0.85 ppm에서 triplet으로 나타났다.

본 연구에서 Knoevenagel 축합반응으로 합성한 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 UV-visible스펙트럼은 Figure 5에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정된 결과, 460 nm에서 최대의 excitation스펙트럼의 피크를 보이고 있으며, 460 nm의 λ_{ex} 로서 조사한 PL (photoluminescence)의 스펙트럼은 645 nm에서 적색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

또한, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb)의 UV-visible스펙트럼은 Figure 6에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정된 결과, 468 nm에서 최대의 excitation스펙트럼의 피크를 나타내고 있으며, 468 nm의 λ_{ex} 로서 조사한 PL (photoluminescence)의 스펙트럼은 657 nm에서 적색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 합성한 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVa)와 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)는 적색발광재료로서 Table 1과 같은 특성을 갖는다.

4. 결 론

본 연구는 적색발광재료로 사용되는 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVa)와 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)를 Knoevenagel condensation으로 합성했다. FT-IR과 ¹H-NMR분석에 의하여 합성여부를 확인하였고, UV-visible과 PL측정으로 excitation스펙트럼과 emission스펙트럼을 확인함으로써 이들의 광물리학적 특성을 확인하였다.

이들의 반응 수득률은, 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 경우 40%이고, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)

Table 1. Properties of 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa) and 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb)

Product	Reaction time (h)	yield (%)	mp (°C)	PL (nm)	color
IVa	5	40	168~170	645	red
IVb	5	27	191~193	657	red

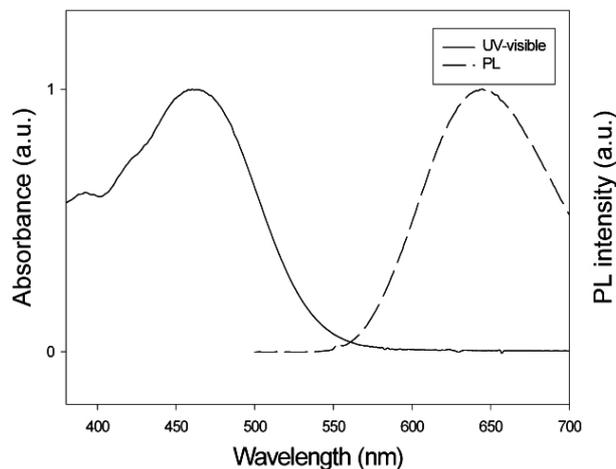


Figure 6. 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVb).

의 경우는 27%로서, 이들의 수득률이 낮은 것은 10-alkylphenothiazine-3-vinylene기의 입체적 장애가 크기 때문이라고 생각된다. 즉, 치환기인 phenothiazine의 알킬기가 크면 클수록 수득률의 저하가 일어나는 것으로 생각된다.

따라서, 이 후의 연구에서는 수득률의 향상을 위해서 다른 합성방법을 사용하여 연구검토하려고 한다[11].

그리고 이들의 용점은, 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 경우 168~170 °C이고, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)의 경우에는 191~193 °C로서 열에 대한 안정성이 상당히 높은 것을 알 수 있다.

또한, 본 연구에서 합성한 적색발광재료는 emission스펙트럼이 6-(10-methylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(IVa)의 경우 645 nm이고, 6-(10-hexylphenothiazine-3-vinylene)-2-methyl-4-dicyano-methylene-4H-pyran(IVb)의 경우에는 657 nm로서 적색에 상당하는 최대의 PL피크를 나타내고 있다.

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

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **27**, L269 (1988).
3. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **27**, L713 (1988).

4. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989)
5. I. Sokolik, R. Priestley, A. D. Walser, R. Dorsinville, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4168 (1996).
6. C. Adachi and R. W. Gymer, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531 (1990).
7. J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
8. 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).
9. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrester, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
10. P. J. Chung and J. H. Sung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 609 (2006).
11. S.-S. P. Chou and C.-Y. Yu, *Synthetic Metals*, **142**, 259 (2004).