J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 40-45

적색발광재료용 N-알킬카르바졸-3-비닐렌-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4*H*-피란의 합성

정평진† · 성진희

단국대학교 신소재공학과
(2008년 9월 4일 접수, 2008년 12월 17일 채택)

Synthesis of N-Alkylcarbazole-3-Vinylene-2-Methyl-4-Dicyanomethylene-4*H*-Pyran

Pyung Jin Chung† and Jin Hee Sung

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received September 4, 2008; accepted December 17, 2008)

본 연구는 유기발광디바이스(OLED)용 적색형광물질인 N-알킬카르바졸-3-비닐렌-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4*H*-피란의 합성에 관한 것으로서 유도체들은 탈수축합, S_N2, Vilsmeier, 그리고 Knoevenagel축합반응에 의하여 합성되었다. 이들은 전자공여성의 N-알킬카르바졸-3-비닐렌기와 전자흡인성의 2-메틸-4-디시아노메틸렌-4*H*-피란의 공액구조를 가지고 있다. 합성한 물질은 각각 FT-IR, ^{1}H-NMR 등을 통하여 그의 구조적 특성을 확인하였고, 융점, 수득률을 통하여 열적 안정성, 반응성 등을 확인하였으며, 여기 발광스펙트럼으로부터 이 형광재료들의 광학적 특성을 확인하였다.

N-Alkylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran derivatives were synthesized by dehydration, S_N2, Vilsmeier, and Knoevenagel condensation. They are red-emitting materials for organic light emitting device (OLED) composed of electron donor of *N*-alkylcabazole-3-vinylene groups and electron acceptor of 2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran groups by a conjugated structure. The structural properties of reaction products were analyzed FT-IR and ^{1}H-NMR spectroscopy. The thermal stabilities and reactivities were measured by melting points and yields. The UV-visibles and PL properties can be determined by exitation spectra and emission spectra, respectively.

Keywords: *N-methylcarbazole, N-hexylcarbazole, N-methylcarbazole-3-carbaldehyde, N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde, N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran*

1. 서 론

1987년에 Tang과 그의 공동연구자에 의하여 알루미늄착화합물과 디아민화합물의 2층구조를 갖는 유기EL소자에 관한 연구가 보고된 이래[1], 차세대의 디바이스로서 유기EL소자가 주목을 받게 되었으며, 보다 성능이 향상된 소자의 개발을 위해서 연구가 활발히 진행되고 있다[2-4].

일반적으로 유기EL소자는, 정공수송재료, 전자수송재료 및 발광재료로서 구성되며, 이들의 재료를 조합하여 단층, 2층 혹은 3층 등으로 적층시킨 유기EL소자가 제작되고 있다.

유기EL소자의 일반적인 소자구조는 투명전극인 indium-tin-oxide (ITO)의 양극과, 배면전극인 음극에 의하여 유기층이 삽입된 구조가 일반적이다. 양극과 음극으로부터 주입된 정공과 전자에 의하여 유기층 중에서 형성된 exiton이 발광층에서 발광재결합하여 EL로 된다. 따라서 유기EL소자에 있어서 발광특성의 향상을 위하여 전극으로부터 유기층으로의 캐리어의 효율적인 주입이 반드시 필요하며, 동시에 전극과 유기층과의 계면상태도 중요한 인자라고 생각된다.

유기EL소자에서 사용되는 정공수송재료로서는, 트리아릴아민 골격을 갖는 N,N′-비스(3-메틸페닐)-N,N′-디페닐-[1,1′-비페닐]-4,4′-디아민(TPD) 계열과, 4,4′,4″-트리스[3-메틸페닐(페닐)아미노]트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 TDATA계열 및 페닐기를 나프틸기로 치환시킨 N,N′-디(1-나프틸)-N,N′-디페닐-[1,1′-비페닐]-4,4′-디아민(α-NPD) 등이 있다. 그리고 전자수송재료로서는 2-(비페닐-4-일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사졸(t-Bu-PBD)과 3,4-디페닐-2,5-(2-피리딜)-1,1-디메틸실롤(PYSPY) 및 α,ω-비스(디메시틸보릴)올리고티오펜(BMB-nT) 등이 사용되고 있다. 발광재료로서는 녹색을 대표하는 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄(Alq_3)과, 청색의 4,4′-비스(2,2-디페닐에텐일)비페닐(DPVBi) 및 적색의 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(4-디메틸아미노스티릴)-4*H*-피란(DCM) 등이 사용된다.

유기EL소자는 자발광, 저전압구동, 얇은 형태의 특징이 있으며, 높은 시야각, 높은 콘트라스트 비율, 고속응답성 등의 점에서 액정디스플레이를 능가하는 퍼텐셜을 가지고 있다. 최근의 연구개발은 디스플레이, 조명 등의 시장확대를 향해서 고성능, 고기능성 유기EL소자의 실현을 목표로 하고 있지만. 유기EL디스플레이의 실용화의 최대의 과

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

제는 내구성과 발광효율의 향상이다. 이것을 위한 캐리어의 수송과정, 캐리어의 재결합에 의한 여기자의 생성과 실활과정 등의 EL소자 중의 유기분자가 나타내는 광물리적, 광화학적 과정에 관한 이해가 부족하고, 그리고 고효율발광재료의 개발이나 소자의 제작프로세스도 중요한 검토과제로 되어 있다. 현재는 인광EL을 이용하는 것에 의하여 발광효율이 비약적으로 향상되었으며, 내부발광 양자효율도 100 %에 달하고 있다. 또한 유기EL과 유기트랜지스터를 조합시킨 복합디바이스에 의한 플렉시블한 유기디스플레이의 제작도 시험되고 있기 때문에, 유기EL은 새로운 단계를 향해서 발전하고 있다.

본 연구는, 유기EL의 기초연구로서 분자 내에 전자공여성의 N-알킬카르바졸-3-비닐렌기와 전자흡인성의 2-메틸-4-디시아노메틸렌-4*H*-피란의 공액구조를 갖는 적색발광재료의 합성을 연구 목적으로 하고 있다[5,6]. 그리고 donor로서 작용하고 있는 알킬치환기를 변화시켜 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%) carbazole (Aldrich, 96%), 1-bromohexane (Aldrich, 98%), iodomethane (Aldrich, 99%), dimethylformamide (Aldrich, 99+%), phosphorus oxychloride (Aldrich, 99%), piperidine (Aldrich, 99 %)은 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

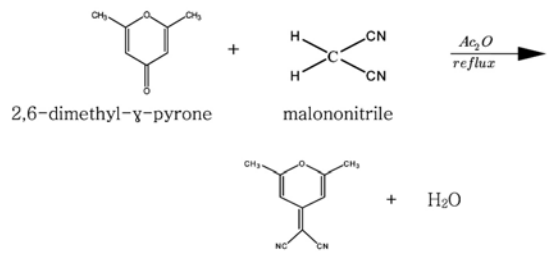
본 연구에서 합성된 적색 형광물질은 융점측정장치(melting point apparatus, Gallenkamp), 핵자기 공명스펙트럼(^{1}H-NMR, Varian, Jemini 2000), 자외선 및 가시광선 분광 광도계(UV-visible spectrophotometer, Hewlett Packard 8453), 형광분광 광도계(spectrofluorophotometer, Shimadzu, RF-5301 PC)를 통하여 물질의 구조 및 특성을 확인하였다.

2.3. 적색발광재료의 합성

적색발광재료로 사용되는 N-알킬카르바졸-3-비닐렌-2-메틸-4-디시아노메틸렌-4*H*-피란은 Knoevenagel condensation으로 합성한다. 반응은 4단계로 나누어서 행한다. 즉 제1단계에서는 2,6-dimethyl-γ-pyrone과 malononitrile을 반응시켜 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran을 제조한다. 제2단계는 carbazole에 iodomethane 혹은 1-bromohexane을 각각 반응시켜, N-methylcarbazole 혹은 N-hexylcarbazole을 합성한다. 제3단계는 제2단계에서 합성한 N-methylcarbazole 혹은 N-hexylcarbazole에 DMF를 각각 반응시켜 N-methylcarbazole-3-carbaldehyde 혹은 N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde를 합성한다. 제4단계는 제1단계에서 합성한 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran에 제3단계에서 합성한 N-methylcarbazole-3-carbaldehyde 혹은 N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde를 각각 반응시켜 목적으로 하는 적색발광재료를 합성했다.

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

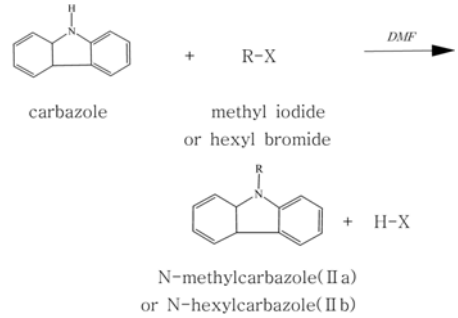
2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran은 제1단계에서 2,6-dimethyl-γ-pyrone과 malononitrile을 Knoevenagel condensation으로 합성했다. 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 2,6-dimethyl-γ-pyrone 2.48 g (0.02 mol)과 malononitrile 1.32 g (0.02 mol)을 넣고, 교반하면서 acetic anhydride 20 mL를 질소 분위기하에서 적하한 후, 150 ℃에서 8 h 가열환류시키면 반응용액이 적갈색으로 변하며 갈색고체가 석출한다. 이 생성물을 냉각한 후, 여과하고, 100 mL의 에탄올로서 세척한 후, 메탄올 150 mL로서 재결정하여 밝은 갈색결정 2.34 g (0.013 mol)을 합성했다.



수득률 : 68%, 융점 : 192～194 ℃.

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

2.3.2. N-methylcarbazole (Ⅱa) 및 N-hexylcarbazole (Ⅱb)의 합성



i) N-methylcarbazole (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, carbazole 3.34 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 적하한 후, 12 h 상온에서 교반했다.

반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, ice-water 30 mL를 넣고, sodium acetate로 중화시켰다. Ethyl acetate 60 mL로써 3회 추출한 후, 유기층을 magnesium sulfate로서 건조시켰다. 이 생성물을 증발건조시켜 백색고체를 얻었다. 이 고체생성물을 컬럼(EA : n-hexane = 4 : 6)으로 분리한 후, 유기물을 증발 제거하여 백색결정 2.56 g (0.012 mol)을 얻었다.

수득률 : 52%　　융점 : 87～89 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 8.09 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.41 (t, 2H), 7.22 (t, 2H), 3.86 (s, 3H).

ii) N-hexylcarbazole (Ⅱb)의 합성

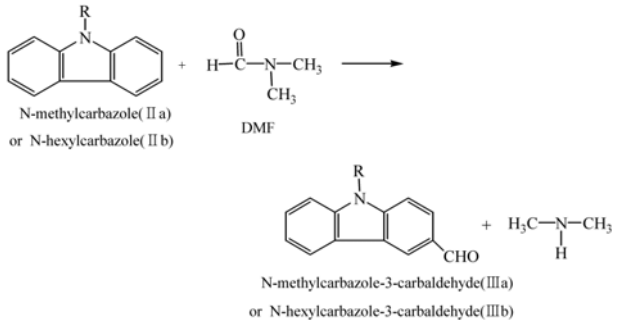
250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 DMF 20 mL를 넣은 후, 질소 분위기하에서 potassium hydroxide 1.35 g (0.024 mol)을 넣고, carba-

zole 3.34 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 적하한 후, 12 h 상온에서 교반했다. 반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, ice-water 30 mL를 넣고, sodium acetate로 중화시켰다. Ethyl acetate 60 mL로서 3회 추출한 후, 유기층을 magnesium sulfate로서 건조시켰다. 이 생성물을 증발시켜 백색결정을 얻었다. 이 고체생성물을 ethanol로부터 재결정하여 백색결정 2.46 g (0.0098 mol)을 얻었다.

수득률 : 49%, 융점 : 64.5～65 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 8.07 (d, 2H), 7.43 (m, 4H), 7.20 (t, 2H), 4.29 (t, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.87 (t, 3H).

2.3.3. N-methylcarbazole-3-carbaldehyde 및 N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde의 합성



i) N-methylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲa)의 합성

250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 DMF 1.46 g (0.02 mol)과 1,2-dichloromethane 10 mL를 넣고, 질소분위기하에서 ice-bath로 0 ℃로 냉각한 후, phosphorus oxychloride 3.06 g (0.02 mol)을 서서히 적하한다. 30 min정도 교반한 후, N-methylcabarzole 3.62 g (0.02 mol)을 1,2-dichloroethane 10 mL에 녹인 용액을 30 min에 걸쳐 서서히 적하하고, 상온에서 30 min정도 방치시킨 후, 90 ℃에서 24 h 반응시켰다. 반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, chloroform 60 mL로써 3회에 걸쳐 추출한다. 유기층을 magnesium sulfate로서 건조하고, 증발건조시킨 후, ethanol로서 재결정하여 백색결정 4.02 g (0.0192 mol)을 얻었다.

수득률 : 96% , 융점 : 54.5～55.5 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 10.09 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 6.97 (m, 2H), 6.83 (t, 1H), 3.43 (s, 3H).

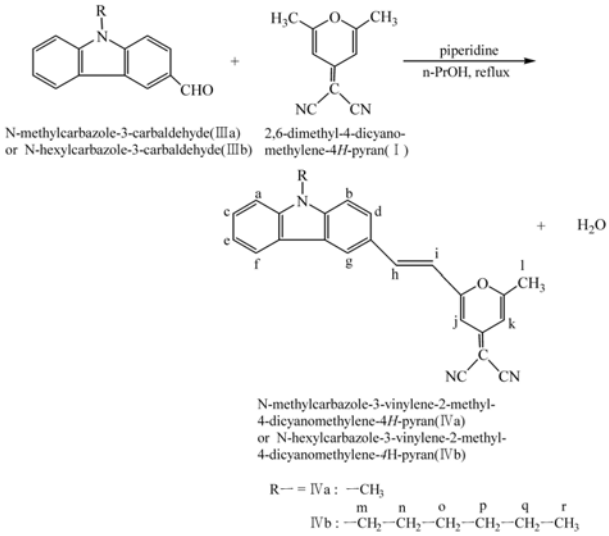
ii) N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲb)의 합성

250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 DMF 1.46 g (0.02 mol)과 1,2-dichloroethane 10 mL를 넣고, 질소분위기하에서 ice-bath로 0 ℃로 냉각한 후, phosphorus oxychloride 3.06 g (0.02 mol)을 서서히 적하한다. 30 min정도 교반한 후, N-hexylcabarzole 5.03 g (0.02 mol)을 1,2-dichloroethane 10 mL에 녹인 용액을 30 min에 걸쳐 서서히 적하하고, 상온에서 30 min정도 방치시킨 후, 90 ℃에서 24 h 반응시켰다. 반응을 종료시키고, 상온으로 냉각한 후, chloroform 60 mL로 3회에 걸쳐 추출한다. 유기층을 magnesium sulfate로 건조하고, 증발건조시킨 후, ethanol로 재결정하여 백색결정 3.57 g (0.0128 mol)을 얻었다.

수득률 : 64% , 융점 : 59～60 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 10.07 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 6.95 (m, 2H), 6.82 (t, 1H), 4.34 (t, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.34 (m, 6H), 0.87 (t, 3H).

2.3.4. N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (IVa)과 N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (IVb)의 합성



i) N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 합성

250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 질소분위기하에서 1단계에서 합성한 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅰ) 1.72 g (0.01 mol)과 3단계에서 합성한 N-methylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲa) 2.09 g (0.01 mol)을 30 mL의 n-PrOH에 넣고, 가열교반하여 완전히 녹인 후, 여기에 piperidine 2~3방울을 적하한다. 반응용액은 5h 90 ℃에서 가열환류시키고, 냉각시킨 후, methanol 100 mL에 넣고, 생성물을 석출시켰다. 감압하여 얻은 석출물은 컬럼(EA : n-hexane = 2 : 8)으로 분리한 후, 감압건조시켜 붉은 색 고체 1.85 g (0.0051 mol)을 얻었다.

수득률 : 51%, 융점 : 189～192 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 8.27 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.44 (d, 2H), 7.31 (t, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.43 (s, 3H).

ii) N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 합성

250 mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 질소분위기하에서 1단계에서 합성한 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅰ) 1.72 g (0.01 mol)과 3단계에서 합성한 N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲb) 2.51 g (0.01 mol)을 30 mL의 n-PrOH에 넣고, 가열교반하여 완전히 녹인 후, 여기에 piperidine 2～3방울을 적하한다. 반응용액은 5h 90 ℃에서 가열환류시키고, 냉각시킨 후, methanol 100 mL에 넣고, 생성물을 석출시켰다. 감압하여 얻은 석출물은 컬럼(EA : n-hexane = 2 : 8)으로 분리한 후, 감압건조시켜 붉은 색 고체 1.76 g (0.0042 mol)을 얻었다.

수득률 : 42 %, 융점 : 214～215 ℃.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ) : 8.26 (s, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.65

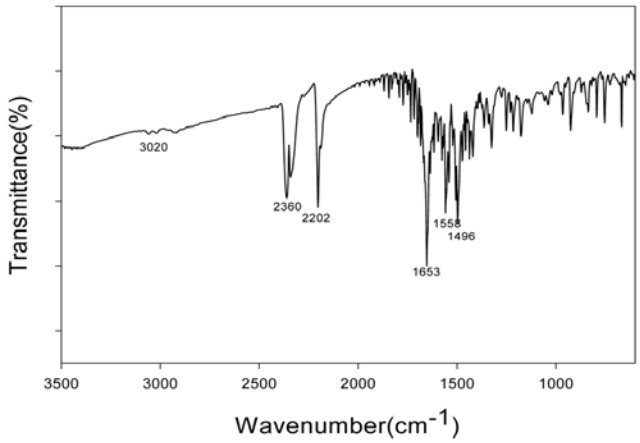


Figure 1. FT-IR spectrum of N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa).

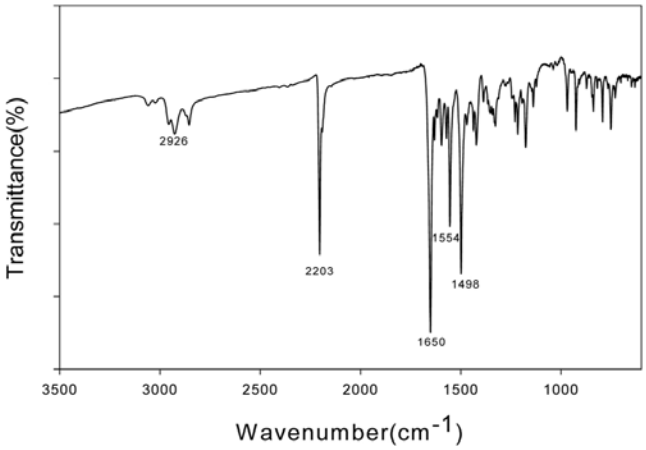


Figure 2. FT-IR spectrum of N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb).

(d, 1H), 7.47 (m, 3H), 7.29 (t, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.52 (s, 1H), 4.32 (t, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.88 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.87 (t, 3H).

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 적색발광재료[N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)과 N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)]은 제1단계에서 2,6-dimethyl-γ-pyrone과 malononitrile의 탈수축합으로 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅰ)을 합성하고, 제2단계에서 carbazole과 할로겐화알킬(iodomethane, 1-bromohexane)의 S_N2반응으로 각각 N-methylcarbazole (Ⅱa)와 N-hexylcarbazole (Ⅱb)로 하고, 이들과 DMF를 Vilsmeier 반응으로 포르밀기를 도입시켜 각각 N-methylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲa)와 N-hexylcarbazole-3-carbaldehyde (Ⅲb)로 한 후, 이들을 2,6-dimethyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅰ)과 Knoevenagel 축합반응으로 합성했다.

이와 같은 반응으로 합성한 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 FT-IR스펙드럼은 Figure 1에서

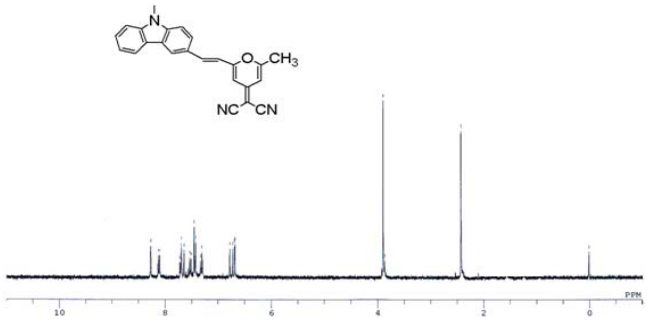


Figure 3. ^{1}H-NMR spectrum of N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa).

보는 바와 같이, C-H의 진동피크는 3020 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -CN기의 신축진동피크는 2202 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나며, 알켄(>C=C<)의 결합피크는 1653 cm^{-1} 부근에서, 그리고 헤테로고리화합물의 이중결합의 피크는 1496 cm^{-1} 부근에서 각각 강하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있다.

또한, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 FT-IR스펙트럼은 Figure 2에서 보는 바와 같이, C-H의 진동피크는 2926 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -CN기의 신축진동피크는 2203 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타나며, 알켄(>C=C<) 결합피크는 1650 cm^{-1} 부근에서, 그리고 헤테로고리화합물의 이중결합피크는 1498 cm^{-1} 부근에서 각각 강하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 합성한 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 ^{1}H-NMR스펙트럼은 Figure 3에서 보는 바와 같이, 방향족의 g, d, b위치의 3개의 수소는 각각 8.27 ppm에서 singlet, 8.12 ppm에서 doublet, 7.71 ppm에서 doublet으로 나타났다. c위치의 1개의 수소는 7.54 ppm에서 triplet으로 나타났고, a와 f위치의 2개의 수소는 7.44 ppm에서 doublet으로 나타났으며, e위치의 1개의 수소는 7.31 ppm에서 triplet으로 나타났다. 그리고 합성여부를 알 수 있는 h와 i위치의 이중결합의 2개의 수소는 7.67 ppm과 6.75 ppm에서 각각 doublet으로 나타났으며, j와 k위치의 2개의 수소는 6.69 ppm과 6.68 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, l위치의 3개의 수소는 2.43 ppm에서 singlet으로, methyl치환기의 3개의 수소는 3.90 ppm에서 singlet으로 나타났다.

또한, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 ^{1}H-NMR스펙트럼은 Figure 4에서 보는 바와 같이, 방향족의 g, d, b위치의 3개의 수소는 각각 8.26 ppm에서 singlet, 8.11 ppm에서 doublet, 7.68 ppm에서 doublet으로 나타났다. f, a, c위치의 3개의 수소는 7.47 ppm에서 multiplet으로 나타났으며, e위치의 1개의 수소는 7.29 ppm에서 triplet으로 나타났다. 합성여부를 알 수 있는 h와 i위치의 이중결합의 2개의 수소는 7.65 ppm과 6.73 ppm에서 각각 doublet으로 나타났으며, j와 k위치의 2개의 수소는 6.66 ppm과 6.52 ppm에서 각각 singlet으로 나타났고, l위치의 3개의 수소는 2.42 ppm에서 singlet으로 나타났다. hexyl치환기 중의 m위치의 2개의 수소는 4.32 ppm에서 triplet으로 나타났으며, n위치의 2개의 수소는 1.88 ppm에서 multiplet으로 나타났고, o, p, q의 6개의 수소는 1.33 ppm에서 multiplet으로 나타났다. 그리고 r위치의 methyl기는 0.87 ppm에서 triplet으로 나타났다.

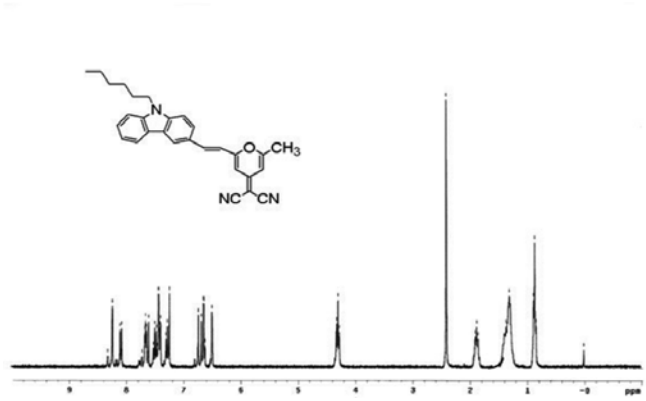


Figure 4. ^{1}H-NMR spectrum of N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(Ⅳb).

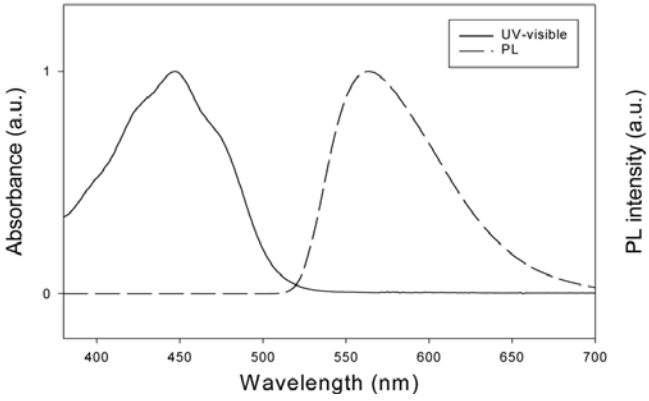


Figure 5. UV-visible spectrum of N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(Ⅳa).

본 연구에서 Knoevenagel 축합반응으로 합성한 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 UV-visible 스펙트럼은 Figure 5에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정한 결과, 444 nm에서 최대의 exitation스펙트럼의 피크를 보이고 있으며, 444 nm의 λ_{ex}로서 조사한 PL (photoluminescence)의 스펙트럼은 546 nm에서 적갈색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

또한, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 UV-visible스펙트럼은 Figure 6에서 보는 바와 같이, 실온에서 클로로포름용액으로 측정한 결과, 447 nm에서 최대의 exitation스펙트럼의 피크를 나타내고 있으며, 447 nm의 λ_{ex}로서 조사한 PL (photoluminescence)의 스펙트럼은 564 nm에서 적갈색에 상당하는 최대의 emission피크를 나타내고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 합성한 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)과 N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)은 적갈색발광재료로서 Table 1과 같은 특성을 갖는다.

4. 결 론

본 연구는 적색발광재료로 사용되는 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)과 N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)을 탈수축합, S_N2, Vilsmeier, 그리고 Knoevenagel condensation으로 합성했다. FT-IR과 ^{1}H-NMR분석에 의하여 합성여부를 확인하였고, UV-visible과 PL측정으로 exitation스펙트럼과 emission스펙트럼을 확인함으로써 이들의 광물리학적 특성을 확인하였다.

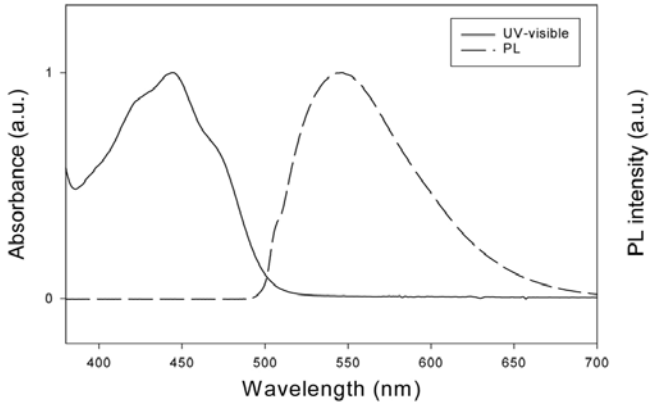


Figure 6. UV-visible spectrum of N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4H-pyran(Ⅳb).

Table 1. Properties of N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa) and N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)

Product	Reaction time (h)	yield (%)	mp (℃)	PL (nm)	color
IVa	5	51	189-192	546	Red -brown
IVb	5	42	214-215	564	Red -brown

이들의 반응 수득률은, N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 경우 51%이고, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 경우는 42%로서, 이들의 수득률이 낮은 것은 N-alkylcarbazole-3-vinylene기의 입체적 장애가 크기 때문이라고 생각된다. 즉, 치환기인 carbazole의 알킬기가 크면 클수록 수득률의 저하가 일어나는 것으로 생각된다. 따라서, 이후의 연구에서는 수득률의 향상을 위해서 다른 합성방법을 사용하여 연구검토하려고 한다[7].

그리고 이들의 융점은, N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 경우 189~192 ℃이고, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 경우에는 214~215 ℃로서 열에 대한 안정성이 상당히 높은 것을 알 수 있다.

또한, 본 연구에서 합성한 적갈색발광재료는 emission스펙트럼이 N-methylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳa)의 경우 546 nm이고, N-hexylcarbazole-3-vinylene-2-methyl-4-dicyanomethylene-4*H*-pyran (Ⅳb)의 경우에는 564 nm로서 적갈색에 상당하는 최대의 PL피크를 나타내고 있다.

적갈색을 발광하는 이들의 적갈색발광계열의 화합물들은 유기 EL 소자에서 많이 사용될 것으로 기대되기 때문에, 다음의 연구에서는 진공증착에 의한 유기 EL소자를 제작하여 이들의 광학적 특성을 상

세히 연구검토하려고 한다.

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. A. J. Hudson and M. S. Weaver, Functional Organic and Polymeric Materials, T. H. Richardson ed., John Wiley & Sons, Chichester, U. K. p.365 (2000).
3. P. Chandrasekhar ed, Conduction Polymers, Functionals and Applications ; A Practical Approach, Klumer Academic Publishers, Boston, USA (1999).
4. H.-K. Shim and J.-I. Jin, *Adv. Polym. Sci.*, **158**, 193 (2002).
5. P. J. Chung and J. H. Sung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**. 609 (2006).
6. P. J. Chung and J. H. Sung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**. 587 (2007).
7. S.-S. P. Chou and C.-Y. Yu, *Synthetic Metals*, **142,** 259 (2004).