



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월02일  
(11) 등록번호 10-1763424  
(24) 등록일자 2017년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0035707  
(22) 출원일자 2010년04월19일  
심사청구일자 2015년03월23일  
(65) 공개번호 10-2010-0116134  
(43) 공개일자 2010년10월29일  
(30) 우선권주장  
1020090034806 2009년04월21일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020110126648 A\*  
KR1020100110339 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
동우 화인켐 주식회사  
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)  
서울대학교산학협력단  
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)  
(72) 발명자  
박수영  
서울특별시 강남구 역삼로 306, 103동 1903호 (역삼동, 개나리 래미안)  
박상혁  
서울특별시 서대문구 독립문공원길 17 113동 903호 (현저동, 극동아파트)  
권지언  
서울특별시 관악구 관악로15길 48, 603호 (봉천동)  
(74) 대리인  
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 지무근

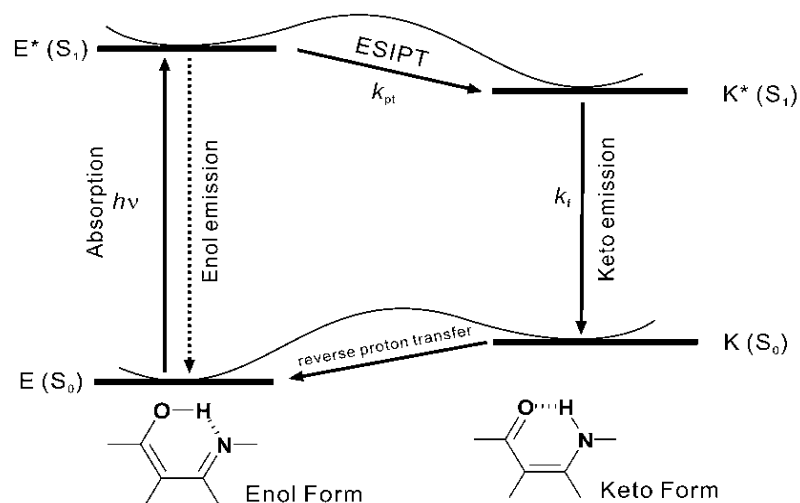
(54) 발명의 명칭 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 레이저 소자

(57) 요약

본 발명은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 레이저 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 여기 상태 분자내 양성자 이동(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 특성을 갖는 분자들을 서로 공유 결합시켜서 된 것이다.

상기한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 농도 및 물질의 상태에 관계 없이 백색 발광을 구현시킬 수 있는 특성을 가지며, 그에 따라 유기 전계 발광 소자 및 레이저 소자를 포함하여 다양한 분야에서 응용이 가능하다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



## 명세서

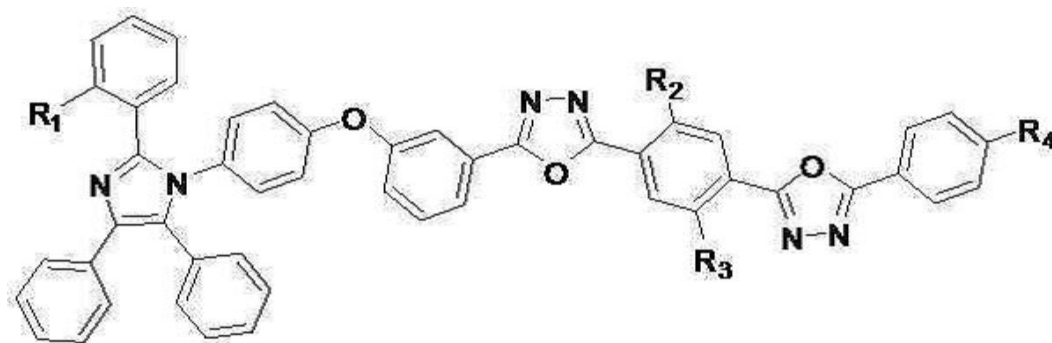
### 청구범위

#### 청구항 1

서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 여기 상태 분자내 양성자 이동(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 특성을 갖는 분자들이 공유 결합되어 형성된 백색 발광 단분자 화합물이며,

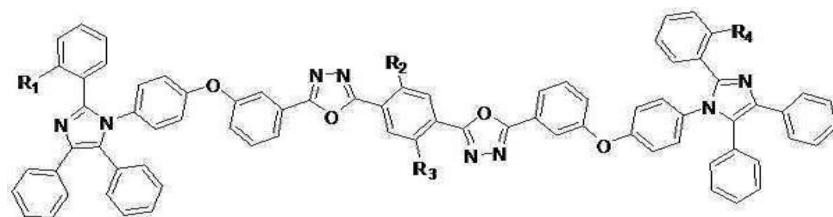
화학식 21 또는 화학식 23로 표시되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 단분자 화합물.

<화학식 21>



(상기 화학식 21에서, R2 내지 R4는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로젠원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택되고, R1 및 R2 또는 R3 중 적어도 하나는 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

<화학식 23>



(상기 화학식 23에서, R2 또는 R3는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로젠원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택되고, R1, R2 또는 R3 중 적어도 하나 및 R4는 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

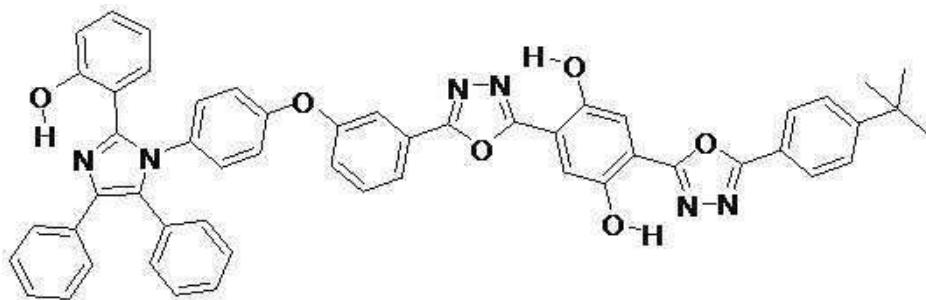
삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 21로 표현되는 화합물이 하기 화학식 22의 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물.

<화학식 22>



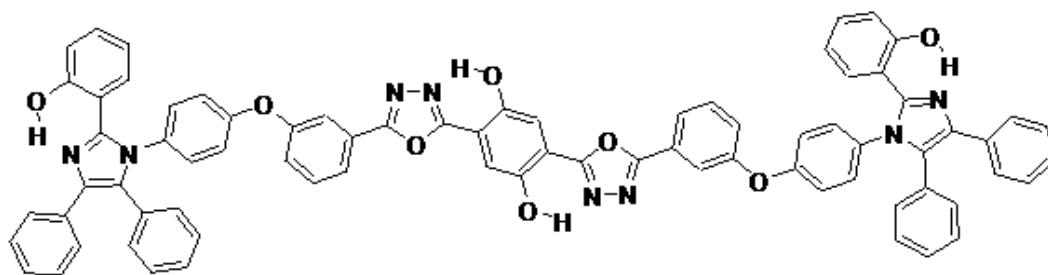
청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 화학식 23로 표현되는 화합물이 하기 화학식 24으로 표현되는 화합물인 것을 특징으로 하는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물.

<화학식 24>



#### 청구항 14

제1항, 제11항 또는 제13항 중 어느 한 항의 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자

#### 청구항 15

제1항, 제11항 또는 제13항 중 어느 한 항의 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 레이저 소자.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 여기 상태 분자내 양성자 이동(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 레이저 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 적어도 2종의 화합물을 단분자 상태로 합성하여서 된 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물과, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 레이저 소자에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 차세대 평판 디스플레이 혹은 백색 광원을 위하여 효율적인 백색 발광을 내는 화합물의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 백색 발광 단분자 화합물의 개발은 고분자 소재 혹은 여러 분자 화합물을 사용하는 백색 발광 시스템에 비하여 향상된 안정성, 우수한 재연성, 그리고 보다 쉬운 소자 제작 등의 장점을 가지고 있기에 그 중요성이 더해지고 있다.

[0003] 일반적으로 400~700nm 영역의 전 가시 영역 대를 포괄하는 백색 발광은 서로 다른 발광 영역 대를 가지는 두 종 또는 그 이상의 형광 또는 인광체를 조합하여 이루어진다.

[0004] 이스트만 코닥사의 대한민국 특허공개 제2003-0015870호, 일본 반도체 에너지 연구소의 대한민국 특허공개 제2004-0082286호 및 비스툼의 대한민국 특허공개 제2004-0100523호에서는 두 개 이상의 형광 또는 인광체를 조합하여 백색광에 가까운 빛을 내는 소자들에 대하여 개시하고 있다. 또한, 백색 발광 단분자 소재와 관련하여 현재까지 코포(Coppo) 등은 이리듐과 유로피움 착체로부터 백색 발광을 보고하였고(Coppo, P. et al., White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**(12), 1806-1810(2005).), 양(Yang) 등은 용액상의 적정한 pH에서 백색 발광을 보일 수 있는 단분자 소재들을 발표하였다(Yang, Y., Lowry, M., Schowalter, C.M., Fakayode, S.O., An organic white-light emitting fluorophore. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14081-14092 (2006).).

[0005] 상기 언급된 방법들은 큰 에너지 밴드 갭의 주개(donor)와 작은 밴드 갭을 가진 받개(acceptor)간의 부분적인 에너지 전이를 이용하는 방법들이 대부분이다.

- [0006] 그러나 이러한 방법은 발광 현상이 작은 밴드 갭을 가지는 도판트로 인해 영향을 받기 쉽기 때문에 아무리 적은 양이라고 할지라도 발광 도판트를 호스트에 단순 혼합하는 것으로는 색 조절이 매우 어렵다는 문제점이 있다. 이런 근본적인 문제들은 큰 밴드 갭의 주개(donor)와 가깝게 위치한 작은 밴드 갭을 가지는 받개(acceptor) 간의 스펙트럼 조화에 의해 인터-도판트 페스터 타입 에너지 전이에 의해 발생한다. 또한, 이러한 에너지 전이 특성은 물질의 농도 혹은 상태에 의하여 큰 영향을 받기에, 위에 언급된 발광 구조체의 농도나 상태가 변하게 되면 색의 순도나 안정도가 매우 떨어지게 된다.
- [0007] 이러한 이유들로 인하여, 물질의 농도 혹은 상태에 관계없이 백색 발광을 내는 단분자의 개발은 매우 어렵고 달성하기 힘든 것으로 여겨져 왔다.
- [0008] 본 발명자들은 여기 상태 분자내 양성자 이동(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 특성을 갖는 분자를 이용할 경우 이중 발색단 간의 에너지 전달을 제한할 수 있다는 결과를 2005년 *Advanced Materials* 지에 발표한 바 있으며(Sehoon Kim, Jangwon Seo, Ho Kuk Jung, Jang-Joo Kim, and Soo Young Park, "White Luminescence from Polymer Thin Films Containing Excited-State Intramolecular Proton Transfer(ESIPT) Dyes", *Adv. Mater.*, 17, 2077-2082, (2005).), 상기 논문을 통하여 서로 다른 형광색을 가지는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들을 단일 고분자 안에 분산시킬 경우 보다 쉽게 백색 발광 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다는 결과를 발표하였다.
- [0009] 그러나 본 발명자들에 의해 개시된 상기한 논문에서의 방법은 단분자 상태의 백색 발광체를 사용하는 것이 아니므로 백색 발광의 재현성에 많은 문제점을 가지고 있다. 이에 본 발명자들은 상기한 문제점을 해소하기 위하여 연구한 끝에 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들을 적절히 설계 및 합성할 경우 에너지 받개(accepter)와 에너지 주개(donor)의 상호 작용을 완벽하게 제한할 수 있으며, 이를 통하여 단분자에서 효율적인 백색 발광을 구현할 수 있음을 알아내었다. 즉, 본 발명자들은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 특정 구조의 히드록시페닐과 히드록시나프틸 그룹을 함유하는 이미다졸 및 옥사디아졸 고리함유 분자들을 새로이 설계-합성함으로써 전 가시 영역대를 포괄하는 백색 발광을 물질의 농도 및 상태에 관계없이 발현시킬 수 있는 단분자 물질을 개발하였으며, 이에 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 따라서 본 발명의 목적은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들을 이용하여 단분자 형태로 백색 발광이 가능하도록 한 백색 발광 단분자 화합물을 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는데 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 레이저 소자(laser materials)를 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용한 백색 발광 단분자 화합물은 서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들이 서로 공유 결합되어 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한 본 발명에 따른 레이저 소자는 상기한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

## 발명의 효과

[0016] 본 발명은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 적어도 두 종의 분자들을 서로 공유 결합시켜 단분자 상태에서 백색 발광을 나타낼 수 있는 화합물을 제공함으로써 종래 두 종 이상의 분자들을 조합하여 백색 발광을 구현하는 기술에 비하여 재현성이 뛰어나고, 안정적이며, 수명이 우수할 뿐만 아니라, 양자 효율이 뛰어나고, 고체상 혹은 액체상 등 물질의 농도 혹은 상태에 관계없이 다양한 방법으로 응용이 가능하다는 이점이 있다.

[0017] 특히 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 유기 전계 발광 소자용 발광 재료로 사용할 경우 비용 절감과 생산 공정의 단순화를 도모할 수 있다는 이점이 있다. 뿐만 아니라 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 유기 전계 발광 소자를 포함하여 레이저 소자(laser materials), 자외선 안정제(UV stabilizer), 화학 센서(chemosensor), 태양광 모집제(solar concentrator) 등 다양한 용도로 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자 내에서의 발색원리를 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 2는 CIE 1931 좌표(coordinates) 안에서의 보색 관계를 나타낸 도면이고, 도 3은 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용하여 백색 발광을 나타내는 원리를 개략적으로 나타낸 도면이며, 도 4는 실시예 1에서 측정한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물들의 PL 분석 결과를 나타낸 도면이고, 도 5는 실시예 1에서 측정한 종래의 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 단분자의 PL 분석 결과를 나타낸 도면이며, 도 6은 실시예 1에서 측정한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물과 종래의 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 단분자의 색좌표를 나타낸 도면이며, 도 7은 실시예 2에서 측정한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물의 농도 변화에 따른 발광 세기를 나타낸 도면이고, 도 8은 실시예 3에서 측정한 UV 램프 조사 결과를 나타낸 도면이며, 도 9 및 도 10은 실시예 4에서 측정한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 화학식 18의 화합물의 단위 시간당 발광 세기를 나타낸 도면이며, 도 11 및 도 12는 실시예 4에서 측정한 종래의 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 단분자 화합물의 단위 시간당 발광 세기를 나타낸 도면이고, 도 13은 실험예 1에 따라 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 화학식 18의 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이며, 도 14는 실험예 2에 따라 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 화학식 18의 화합물의 레이저 펄스 세기에 따른 발광 스펙트럼 변화를 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

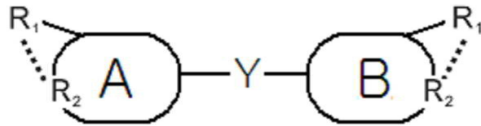
[0019] 본 발명에서는 서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 여기 상태 분자내 양성자 이동(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 특성을 갖는 분자들이 서로 공유 결합되어 형성된 백색 발광 단분자 화합물을 제공한다.

[0020] 상기 여기 상태 분자내 양성자 이동 현상은 도 1에 도시된 바와 같이 여기된 분자 내에서 양성자가 이동하는 광 이성질체화 반응(phototautomerization)이다. 즉, 분자내 수소 결합을 이루고 있는 원자, 예를 들면 -OH, -NH, -SH기 등과 같은 양성자 주개(proton donor)와 N, O, S, F 와 같은 양성자 받개(proton acceptor) 구조를 가지고 있는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자는 바닥 상태에서는 엔올 형태(enol form)가 안정하나 여기 상태에서는 케토 형태(keto form)가 안정한 특징을 가지고 있다. 따라서 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들은 여기 상태에서 매우 빠른 시간(~ps) 내에 양성자 전이가 일어난 후 형성된 케토 형태로부터 주로 발광을 하게 된다. 이러한 특성으로 인하여 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자(이하 "ESIPT 분자"라고도 함)는 도 1에 표시된 바와 같은 4레벨 에너지 구조를 가지게 된다. 또한, 이와 같은 기구에 의해

흡수와 방출 사이의 에너지 차(Stokes' shift)가 극대화되어 흡수와 방광의 부분적 겹침에 의한 형광 감소를 극소화할 수 있으며, 자체적인 4레벨의 광물리적 특징에 의해 밀도 반전(population inversion)이 용이하여, 높은 광이득(optical gain)에 의한 자극 방광(stimulated emission) 구현에 유리한 특성을 가지는 등의 특징을 가지고 있다.

[0021] 본 발명에 따른 상기 백색 방광 단분자 화합물은 하기 화학식 1의 구조 또는 화학식 2의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

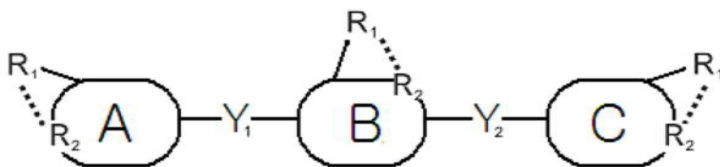
[0022] <화학식 1>



[0023]

[0024] (상기 화학식 1에서 A와 B는 각각 서로 다른 발색을 나타내는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자이고, R1 및 R2는 서로 분자내 수소결합이 가능한 양성자 주계와 양성자 받계를 포함하는 작용기이며, Y는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들의 공유 결합을 나타내는 것이다.)

[0025] <화학식 2>



[0026]

[0027] (상기 화학식 2에서 A와 B 및 C는 각각 서로 다른 발색을 나타내는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자이고, R1 및 R2는 각각 서로 분자내 수소결합이 가능한 양성자 주계와 양성자 받계를 포함하는 작용기이며, Y1 및 Y2는 서로 같거나 다른 것으로서 각각 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 분자들의 공유 결합을 나타내는 것이다.)

[0028] 상기 화학식 1의 구조를 갖는 백색 방광 단분자 화합물에서 A와 B는 각각 서로 다른 발색을 나타내는 ESIPT 분자이며, 이 둘의 색을 조합하여 백색 방광을 얻기 위해서는 A와 B가 서로 보색 관계를 이루는 발색을 나타내는 ESIPT 분자인 것이 바람직하다.

[0029] 여기서 보색 관계라 함은 도 2에 도시된 바와 같이 A와 B, C와 D, E와 F로 짝지어 나타내어진 바와 같이 CIE 1931 coordinates 등의 색 좌표 상에서 이상적인 백색광 (x,y)=(0.33, 0.33)을 기준으로 서로 대칭되는 위치의 색상을 가진 한 쌍의 색상들을 의미한다. 백색광은 빛의 삼원색(적색, 녹색, 청색)의 합을 통하여서도 생성할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2의 구조를 갖는 백색 방광 단분자 화합물 역시 가능하다. 즉, 본 발명에 따른 백색 방광 단분자 화합물은 각각 서로 다른 발색을 나타내는 세 개의 ESIPT 분자를 공유 결합시켜서 된 단분자 화합물 형태로서도 백색 방광을 얻을 수도 있다.

[0030] 이때, 본 발명에서와 같이 서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 분자를 공유 결합시켜 하나의 분자 상태로 제조한 화합물이 백색 방광을 구현하기 위해서는 에너지 전이가 없는 시스템을 이용하여야 한다. 본 발명에서는 여기 상태 분자내 양성자 이동 특성을 이용하여 에너지 받계(accepter)와 에너지 주계(donor)의 상호작용을 완벽히 제한함으로써 에너지 전이 현상을 막을 수 있고, 이를 통하여 단분자에서 효율적인 백색 방광을 구현할 수 있다.

[0031] 도 3을 통하여 보다 상세하게 설명하면, 본 발명의 백색 방광 단분자 화합물은 공유 결합으로 연결된 각각의 ESIPT 분자들에서의 각각의 4레벨 에너지 구조에 기인하여 에너지 전이를 막을 수 있는 특징을 가지고 있다. 즉, 도 3에서 주황 방광 형광체의 흡수와 청색 방광 형광체의 흡수가 같은 UV 영역 내에 있기 때문에, 청색 방광 형광체의 방광 에너지가 주황 방광 형광체의 흡수 에너지 영역과 겹치지 않는 특성을 가지고 있으므로, 흡수-방출 에너지 전이(absorption-emission energy transfer) 및 페스터 타입의 공명 에너지 전이(resonance energy transfer)를 통해서는 에너지 전이가 될 수 없다.

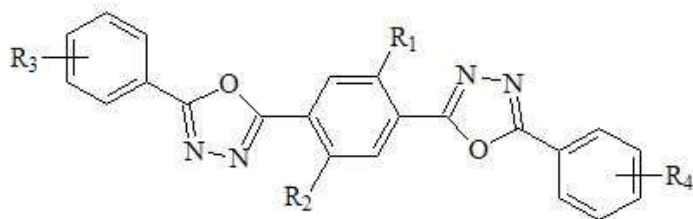
[0032] 보다 근본적으로 이러한 에너지 전이 현상은 에너지 주계의 여기 상태(excited state, 도 3의 K1\*와 K2\*)와 에

너지 받개의 바닥 상태(ground state,  $K_1$ 과  $K_2$ )의 상호 작용에서부터 나타난다. 그러나 본 발명에서와 같이 여기 상태 분자내 양성자 이동 현상에 기반을 둔 백색 발광 물질은 케토 형태의 에너지 받개의 바닥 상태( $K_1$ 과  $K_2$ )가 에너지적으로 불안정하여 매우 짧은 시간에 엔올 형태의 바닥 상태( $E_1$ 과  $E_2$ )로 각각 전이되므로, 실질적인  $K_1$ 과  $K_2$  상태의 밀도(population)가 존재하지 않는다. 따라서, 에너지 주개의 여기 상태와 에너지 받개의 바닥 상태의 상호 작용이 원천적으로 금지될 수 있다.

[0033] 결론적으로, ESIPT 분자들이 조합될 경우 농도 및 물질의 상태에 관계없이 에너지 전이를 실질적으로 완전하게 막을 수 있으며, 이를 통하여 전혀 새롭고 효율적인 신규한 백색 발광 단분자 화합물을 구현할 수 있다.

[0034] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 적용되는 ESIPT 분자들은 공지된 화합물을 적용할 수 있다. 바람직하게는 하기 화학식 3 내지 7로 표현되는 ESIPT 분자들이 적용될 수 있다.

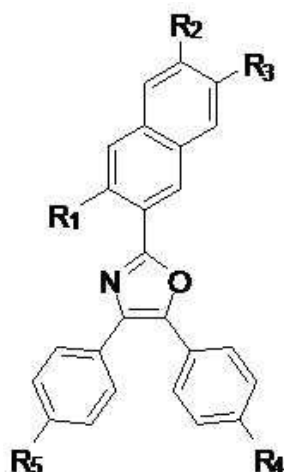
[0035] <화학식 3>



[0036]

[0037] (상기 화학식 3에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로젠원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택되고,  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

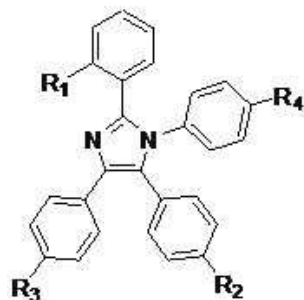
[0038] <화학식 4>



[0039]

[0040] (상기 화학식 4에서,  $R_1$ 은 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택되고,  $R_2$  내지  $R_5$ 는 각각 독립적인 것으로서 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로젠원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택된다.)

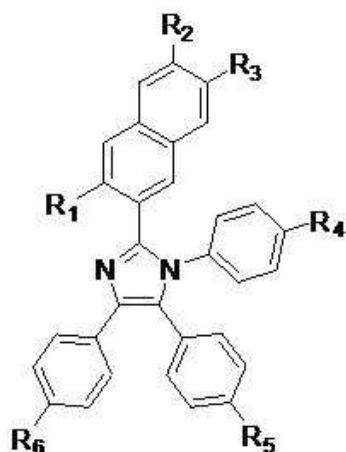
[0041] <화학식 5>



[0042]

[0043] (상기 화학식 5에서, R1은 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설포아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택되고, R2 내지 R4는 각각 독립적인 것으로서 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C10의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로겐원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설포산기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택된다.)

[0044] <화학식 6>



[0045]

[0046] (상기 화학식 6에서, R1은 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설포아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택되고, R2 내지 R5는 각각 독립적인 것으로서 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로겐원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설포산기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택된다.)

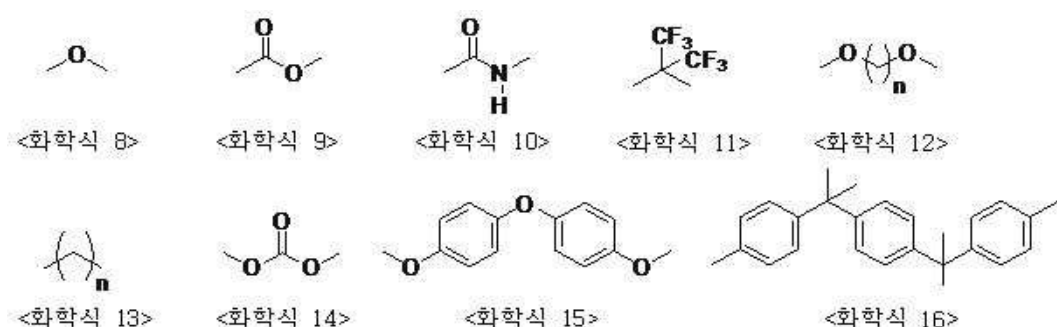
[0047] <화학식 7>



[0048]

[0049] (상기 화학식 7에서, R1은 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택되고, R2 내지 R5는 각각 독립적인 것으로서 수소, 히드록시기, C1-C20의 선형, C3-C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로겐원자, 트리플루오로메틸기, C1-C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1-C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택된다.)

[0050] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 상기 화학식 3 내지 7에서 선택되는 화합물들 중에서 서로 다른 발색을 나타내는 적어도 두 종의 ESIPT 분자들이 서로 공유 결합에 의해 연결되는데, 여기서 서로 다른 발색을 나타내는 ESIPT 분자들의 공유 결합은 다양한 분자 연결 구조를 포함하여 이루어질 수 있다. 구체적으로 공유 결합은 아래의 화학식 8 내지 16에 도시된 구조를 통하여 ESIPT 분자간의 연결이 이루어질 수 있다.



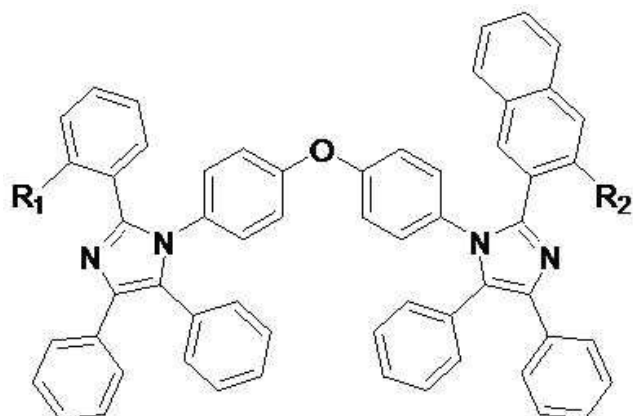
[0051]

[0052] 즉, 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 상기 화학식 3 내지 7의 ESIPT 분자들 중에서 그 발색들을 조합한 경우 백색을 나타내는 적어도 두 종의 서로 다른 발색을 나타내는 ESIPT 분자들이 상기 화학식 8 내지 16의 구조로 연결된 화합물이다.

[0053] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물에 대하여 좀더 구체적인 예를 들면 다음과 같다.

[0054] 먼저 상기 화학식 1로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물은 하기 화학식 17로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0055] <화학식 17>

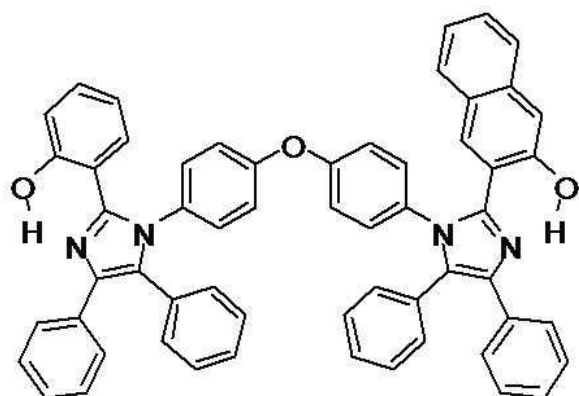


[0056]

[0057] (상기 화학식 17에서 R1 및 R2는 각각 독립적인 것으로서 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설포아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

[0058] 상기 화학식 17의 화합물은 하기 화학식 18의 구조를 갖는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

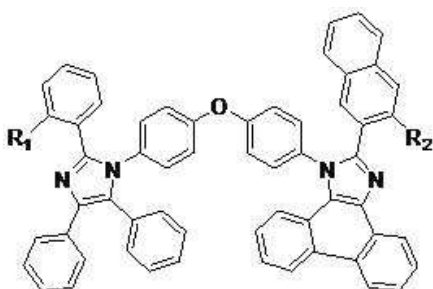
[0059] <화학식 18>



[0060]

[0061] 또한, 상기 화학식 1로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물은 하기 화학식 19로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0062] <화학식 19>

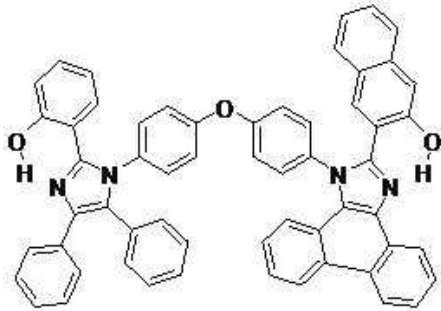


[0063]

[0064] (상기 화학식 19에서 R1 및 R2는 각각 독립적인 것으로서 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설포아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설포산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

[0065] 상기 화학식 19의 화합물은 하기 화학식 20의 구조를 갖는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

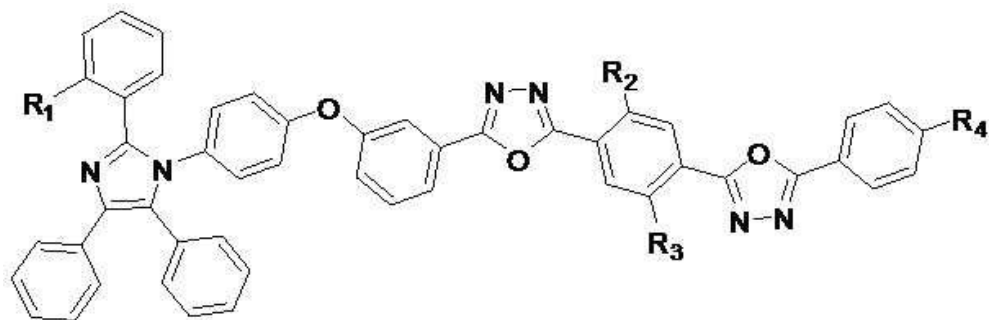
[0066] <화학식 20>



[0067]

[0068] 상기 화학식 1로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물은 하기 화학식 21로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0069] <화학식 21>

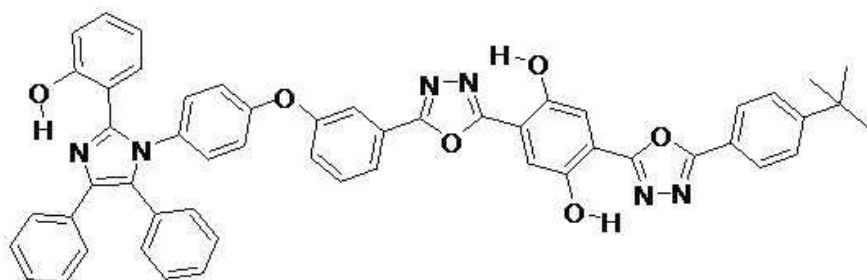


[0070]

[0071] (상기 화학식 21에서, R2 내지 R4는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로겐원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택되고, R1 및 R2 또는 R3 중 적어도 하나는 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아미드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

[0072] 상기 화학식 21로 표현되는 화합물은 하기 화학식 22의 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

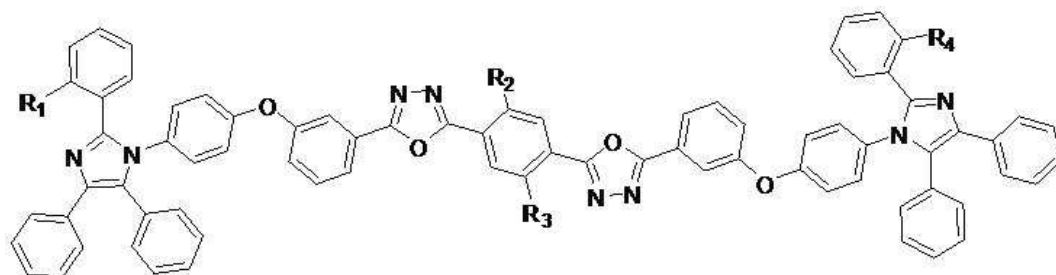
[0073] <화학식 22>



[0074]

[0075] 또한 본 발명은 상기 화학식 2로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물은 하기 화학식 23로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0076] <화학식 23>

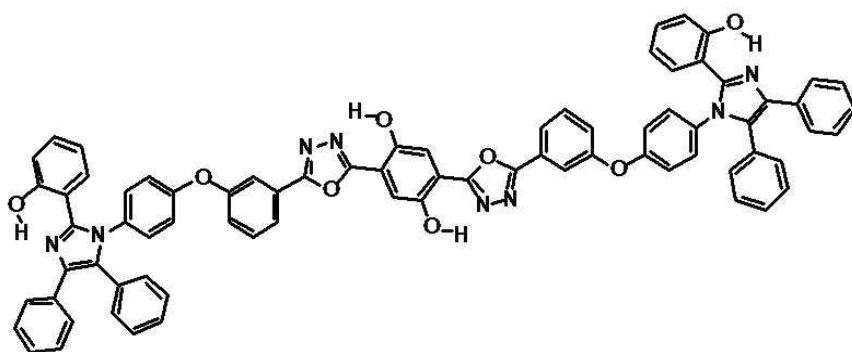


[0077]

[0078] (상기 화학식 23에서, R2 또는 R3는 각각 독립적인 것으로서, 수소, 히드록시기, C1~C20의 선형, C3~C20의 비선형 또는 고리형 알킬기, C1~C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1~C20의 카보닐기, 방향족 화합물이 치환된 아릴옥시기, 할로젠원자, 트리플루오로메틸기, C1~C20의 알킬기가 치환된 설폰산기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, C1~C20의 알킬기가 치환된 알킬아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 아릴아마이드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기에서 선택되고, R1, R2 또는 R3 중 적어도 하나 및 R4는 이웃한 링의 N원자와 수소 결합이 가능한 수소를 포함하는 하이드록시기, 아미노기, 알킬아마이드기, 아릴아마이드기, 설폰아마이드기, 방향족 화합물이 치환된 설폰산기, 티올기, 플루오로산기에서 선택된다.)

[0079] 상기 화학식 23로 표현되는 화합물은 하기 화학식 24으로 표현되는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0080] <화학식 24>



[0081]

[0082] 상기한 본 발명에 따른 화학식 1 및 화학식 2로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물 특히, 이미다졸 및 옥사디아졸 고리함유 화합물들은 안정적이고, 뛰어난 양자효율을 가지며, 발광수명이 길고, 열적 안정성이 우수하며, 백색 발광을 발현할 수 있다.

[0083] 이러한 백색 발광 단분자 화합물은 다양한 분야에 응용이 가능하며, 예를 들어 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물만을 단독으로 증착하여 발광층을 형성하거나, 호스트에 분산하여 발광층을 형성하여 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 상기 유기 전계 발광 소자 이외에 레이저 소자(laser materials), 자외선 안정제(UV stabilizer), 화학 센서(chemosensor), 태양광 모집제(solar concentrator) 등 다양한 분야에서 다양한 용도로 사용될 수 있다.

[0084] 이하에서는 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대하여 좀더 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 이하의 설명에 의해 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물의 용도가 유기 전계 발광 소자에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 발광 재료 또는 도판트로서 사용될 수 있다.

[0086] 여기서 유기 전계 발광 소자는 공지의 구조가 적용될 수 있으며, 예를 들어 기관상에 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층, 전자 수송층 및 음극이 형성된 구조를 가질 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 상기 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 주입층, 전자 수송층에서 선택된 어느 하나의 층에 포함될 수 있다. 바람직하게는 발광층에 포함되는 것이 좋다.

- [0088] 상기 양극은 예를 들어 ITO, IZO, 주석옥사이드, 아연옥사이드, 아연알루미늄옥사이드 및 티타늄니트라이드 등의 금속옥사이드 또는 금속니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜) 등의 전도성 중합체로 형성된 것일 수 있다. 상기 양극은 전술한 재료들 중 한 가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 상기 양극은 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수도 있다.
- [0089] 상기 정공 주입층은 본 기술분야에서 알려진 재료들이 사용될 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스((N-(나프탈렌-2-일)-N-페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA) 등의 물질을 5nm~100nm 두께로 형성하여 제조될 수 있다.
- [0090] 상기 정공 수송층은 본 기술분야에서 알려진 재료들이 사용될 수 있으며, 제한되지 않으나 4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)-바이페닐(NPD)이나 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD) 등의 물질이 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 발광층은 앞서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 발광층은 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 화합물을 증착하여 형성되거나, 적어도 두 종의 화합물을 공증착하여 형성할 수도 있다. 필요에 따라서 상기 발광층은 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물에서 선택된 적어도 하나를 호스트에 분산시켜 사용할 수 있으며, 도펀트 재료를 추가적으로 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 호스트는 제한되지 않으나, (4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)디페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실록시)알루미늄(III)(SAIq), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BAIq), 비스(살렌)진크(II), 1,3-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐-1,3,4-옥사디아조릴]벤젠(OXD8), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-디메틸아미노)-4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(비페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBi), 트리스(파라-터셔리-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(디메틸보릴)-2,2-비티오펜(BMB-2T) 및 퍼릴렌(perylene) 등이 사용 가능하다.
- [0093] 또한, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3), DCM1(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCM2(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란), DCJT(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTB(4-(디시아노메틸렌)-2-터셔리부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTI(4-디시아노메틸렌)-2-아이소프로필-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란) 및 나일레드(Nile red), 루브렌(Rubrene) 등이 호스트 또는 도펀트로 사용 가능하다.
- [0094] 상기 전자 수송층은 본 기술분야에서 알려진 재료인 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤조사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물 등을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 전자 수송층에 사용될 수 있는 화합물은 구체적으로 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤조사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연 등에서 선택된 것을 사용할 수 있다. 아울러 상기 전자 수송층은 전자 수송 물질인 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥시디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)를 함께 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 전자 주입층과 음극은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용하여 형성될 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자 주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일 함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.
- [0097] 전술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 각종 표시 장치에 적용될 수 있다. 상기 유기 전계 발광 소자는 백라이트 유닛의 광원 및 단독 광원으로 사용될 수도 있다. 이때 상기 표시 장치는 백라이트 유닛을 사용하는 표시 장치 동일 수 있으며, 또한, 상기 표시 장치는 유기 전계 발광 장치(OLED)일 수 있다.
- [0098] 이하에서는 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물을 이용한 레이저 소자에 대하여 좀더 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 이하의 설명에 의해 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물의 용도가 레이저 소자에 제한되는 것은 아니다.

[0099] 일반적으로 ESIPT분자들은 고유한 4레벨 시스템을 가지고 있으며, 특히 ESIPT 분자들은 케토(keto) 형태에서의 밀도전이(population inversion)가 매우 쉽게 일어날 수 있기 때문에 레이저 등의 펌핑에 의한 광 이득(optical gain)이 매우 큰 물질이다. 따라서, 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물 역시 레이저 소자에 유용하게 적용될 수 있다.

[0100] 예를 들어 화학식 18의 화합물을 에틸아세테이트하에서 단결정으로 성장시킨 후, 이를 355nm Nd:YAG 레이저 (Pulse-excited emission spectra were measured by using an actively/passively mode-locked Nd:YAG Laser(Quantel, YG701))로 펌핑 시켰을 때 mirrorless lasing이라고 불리는 ASE(amplified spontaneous emission) 현상을 쉽게 관측할 수 있다.

[0101] 이하 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며, 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0102] <합성예>

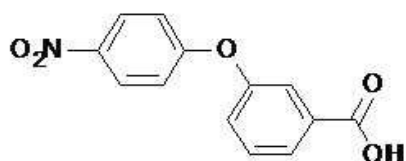
[0103] 본 합성예에서는 400nm부터 700nm까지의 가시광 영역을 효율적으로 커버하기 위하여 청색과 주황색의 보색 관계의 발광 파장을 가진 ESIPT 분자 중 2-(1,4,5-트리페닐-1H-이미다졸-2-일)페놀(HPI,  $\lambda_{max}$ =460nm), 2,5-비스(5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올(DOX,  $\lambda_{max}$ =580nm), 3-(1,4,5-트리페닐-1H-이미다졸-2-일)나프탈렌-2-올(HPNI,  $\lambda_{max}$ =580nm) 분자를 선택하고, 이들의 조합 또는 이들을 포함하는 상기 화학식 18, 화학식 20, 화학식 22 및 화학식 24으로 표현되는 백색 발광 단분자 화합물을 합성하였다.

[0104] <합성예 1> 3-(4-니트로페녹시)벤조산

[0105] 상온에서 7.52ml의 플루오로-4-니트로벤젠(70.8mmol)과 9.79g의 3-히드록시벤조산(70.8mmol)을 150ml의 DMSO에 녹인 다음 21g의 카르본산칼륨(potassium carbonate; 151.9mmol)을 첨가하고, 130℃로 가열한 후 12시간 반응시켰다. 상기 반응액을 과량의 물에 넣은 다음 염산으로 중화시키고, 필터링한 후 건조하여 18.7g의 생성물(흰색 파우더; Y=98%)을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 25의 구조를 갖는다.

[0106]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 7.03(d, 2H), 7.33(d, 1H), 7.54(t, 1H), 7.80(s, 1H), 7.98(d, 1H), 8.22(d, 2H). 12.70 (s, 1H)

[0107] <화학식 25>



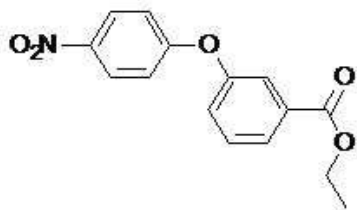
[0108]

[0109] <합성예 2> 에틸3-(4-니트로페녹시)벤조에이트

[0110] 합성예 1에서 얻어진 18g의 3-(4-니트로페녹시)벤조산(69.4mmol)을 120ml의 에탄올에 녹이고, 여기에 35ml의 염산(10N)을 첨가한 다음 110℃로 가열한 후 12시간 동안 반응시켰다. 상기 반응액을 과량의 물에 넣은 다음 1N의 염화나트륨 수용액으로 중화시켰다. 에틸아세테이트를 사용하여 추출하고, 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 에틸아세테이트의 제거 후 19g의 점성의 생성물(~65mmol, Y=95%)을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 26의 구조를 갖는다.

[0111]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 1.28(s, 3H), 4.30(t, 2H), 7.20(d, 2H), 7.35(d, 1H), 7.73(s, 1H), 7.82(t, 1H), 7.78(d, 1H), 8.22(d, 2H).

[0112] <화학식 26>



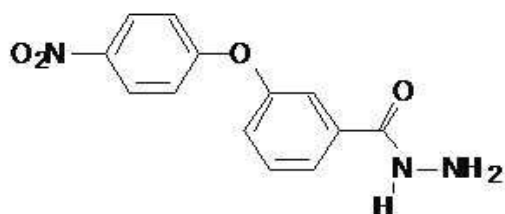
[0113]

[0114] <합성예 3> 3-(4-니트로페녹시)벤조히드라지드

[0115] 합성예 2에서 얻어진 19g의 에틸3-(4-니트로페녹시)벤조에이트를 200ml의 에탄올에 녹이고, 35ml의 히드라진모노하이드레이트를 첨가한 다음 24시간 동안 리플렉스하면서 반응시켰다. 상기 반응물을 과량의 물에 넣고 1N의 염산으로 중화시켰다. 에틸아세테이트 용액으로 재결정하여 15.3g의 생성물(Y=85%)을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 27의 구조를 갖는다.

[0116]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 1.36 (m, 3H), 4.10(s, 2H), 7.03(d, 2H), 7.39(d, 1H), 7.73(s, 1H), 7.75(d, 1H), 7.90(t, 1H), 8.20(d, 2H).

[0117] <화학식 27>



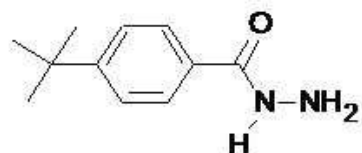
[0118]

[0119] <합성예 4> 4-t-부틸벤조히드라지드

[0120] 상온에서 5.2g의 4-t-부틸벤조산(29.2mmol)을 15ml의 티오닐클로라이드(206.5mmol)에 녹이고, N-디메틸포름아마이드(DMF)를 소량 첨가한 후 80℃로 가열하여 8시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 다음 티오닐클로라이드를 감압 여과한 후 제거하여 파우더 상태의 생성물을 얻었다. 이를 120ml의 THF에 첨가하여 녹인 다음 35ml의 히드라진모노하이드레이트(0.722mol)와 3.7ml의 트리에틸아민(26.3mmol)을 첨가하고, 65℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 감압 여과하여 THF와 잔량의 히드라진모노하이드레이트를 제거하였다. 여기에 과량의 물을 첨가한 다음 염산으로 중화시켰다. 여과 후 에틸아세테이트를 사용하여 재결정하여 3.5g의 파우더 생성물(Y=64%)을 얻었으며, 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 28의 구조를 갖는다.

[0121]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 1.33(s, 9H), 4.08-4.11 (m, 3H), 7.44(d, 2H), 7.67(d, 2H).

[0122] <화학식 28>



[0123]

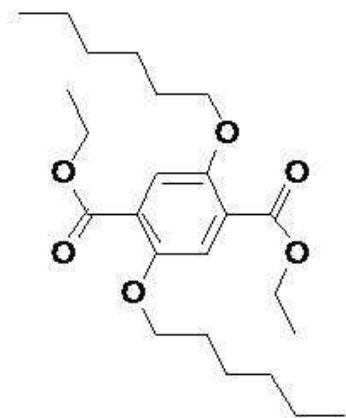
[0124] <합성예 5> 디에틸2,5-비스(헥실옥시)테레프탈레이트

[0125] 상온에서 5g의 디에틸2,5-디히드록시테레프탈레이트(19.67mmol)를 100ml의 디메틸포름아마이드(DMF)에 녹였다. 여기에 10.87g의 카르본산칼륨(138.21mmol)과 16.6ml의 헥실브로마이드(118.02mmol)를 첨가한 다음 95℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 분별 증류하여 DMF와 잔량의 헥실브로마이드를 제거한 후 과량의 물을 첨가하

였다. 염산으로 중화시킨 다음 여과하고 진공상태에서 건조하여 7.9g(Y=95%)의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식29의 구조를 갖는다.

[0126] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 0.92(s, 6H), 1.39(m, 16H), 1.43(m, 6H), 4.30(t, 4H), 4.38(t, 4H), 7.85(s, 2H).

[0127] <화학식29>



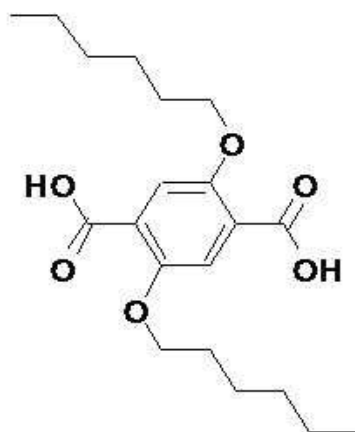
[0128]

[0129] <합성예 6> 2,5-비스(헥실옥시)테레프탈레이트

[0130] 상온에서 상기 합성에 5에서 제조한 7.9g의 디에틸2,5-디히드록시테레프탈레이트를 150ml의 에탄올에 녹이고, 수산화칼륨을 미량 첨가한 후 상기 혼합물을 12시간 동안 환류시켜 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 다음 감압 증류하여 용매를 제거하고, 여기에 과량의 물을 첨가한 후 염산을 가하여 pH4로 조절하였다. 여과하고 진공상태에서 건조하여 5.0g의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 30의 구조를 갖는다.

[0131] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 0.92(d, 6H), 1.34–1.56(m, 12H), 1.94(m, 4H), 4.30(t, 4H), 7.88(s, 2H), 11.14(s, 2H).

[0132] <화학식 30>



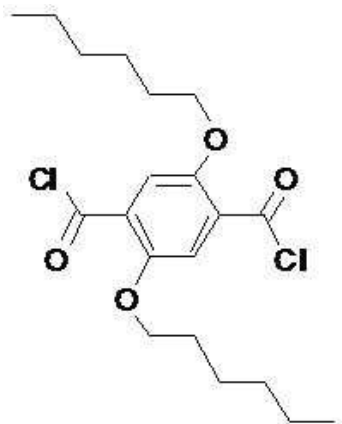
[0133]

[0134] <합성예 7> 2,5-비스(헥실옥시)테레프탈록시클로라이드

[0135] 상온에서 상기 합성에 6에서 제조한 1.2g의 2,5-비스(헥실옥시)테레프탈산(3.3mmol)을 15ml의 티오닐클로라이드에 녹이고 소량의 DMF를 첨가한 다음 80℃로 가열하여 6시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 다음 감압하여 티오닐클로라이드를 제거하여 1.3g(Y=98%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 31의 구조를 갖는다.

[0136]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 0.90(s, 6H), 1.31-1.49(m, 12H), 1.83(m, 4H), 4.06(t, 4H), 7.80(s, 2H).

[0137] <화학식 31>



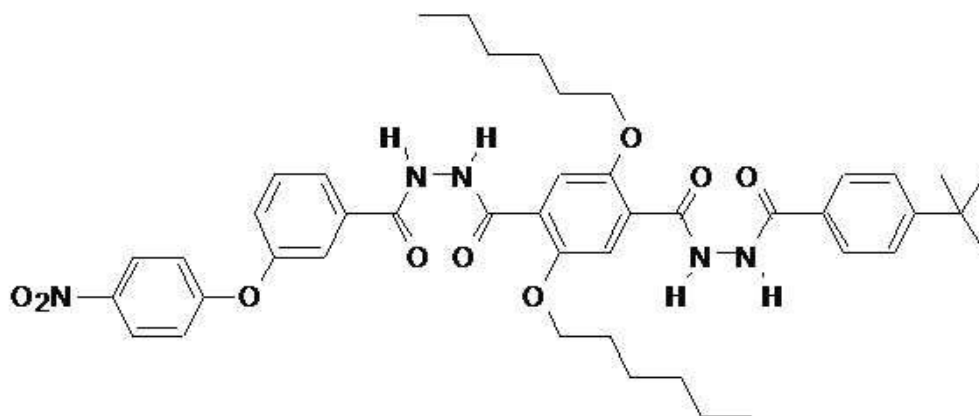
[0138]

[0139] <합성예 8> N'-1-(4-t-부틸벤조일)-2,5-비스(헥실옥시)-N'-4-(3-(4-니트로페녹시)벤조일)테레프탈로히드라이드

[0140] 상기 합성예 7에서 제조한 1.32g의 2,5-비스(헥실옥시)테레프탈로일 디클로라이드(3.3mmol)을 상온에서 60ml의 THF에 녹였다. 여기에 상기 합성예 3에서 제조한 0.90g의 3-(4-니트로페녹시)벤조히드라이드(3.3mmol) 및 상기 합성예 4에서 제조한 0.64g의 4-t-부틸벤조히드라이드(3.3mmol)를 30ml의 THF에 첨가하여 용해시킨 용액을 첨가하고 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후 THF를 감압하여 제거하고, 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸아세테이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 1.07g(Y=41%)의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 32의 구조를 갖는다.

[0141]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 0.88(m, 9H), 1.25-1.61(m, 19H), 2.04(m, 4H), 4.25(t, 4H), 7.00(d, 2H), 7.48(d, 2H) 7.53(d, 1H), 7.66(s, 1H), 7.73(d, 1H), 7.80-7.84(m, 3H), 7.88(s, 1H), 8.19(d, 2H), 9.57(d, 1H), 9.87(d, 1H), 11.33(m, 2H).

[0142] <화학식 32>



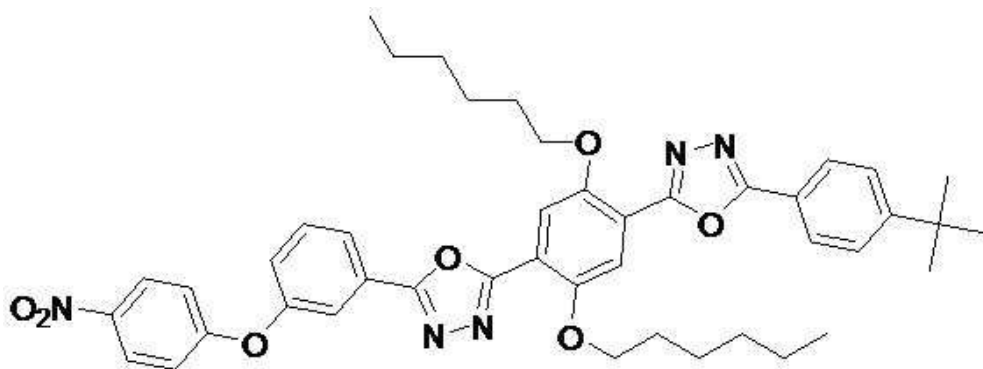
[0143]

[0144] <합성예 9> 2-(2,5-비스(헥실옥시)-4-(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸

[0145] 상기 합성예 8에서 제조한 2.8g의 N'-1-(4-t-부틸벤조일)-2,5-비스(헥실옥시)-N'-4-(3-(4-니트로페녹시)벤조일)테레프탈로히드라이드(3.7mmol)를 20ml의 포스포러스옥시클로라이드(POCl3)에 녹인 다음 90℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 다음 과량의 얼음물에 첨가하고, 수산화나트륨으로 중화시킨 다음 여과하였다. 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸아세테이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 1.1g(Y=38%)의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 33의 구조를 갖는다.

[0146]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 0.85(m, 9H), 1.32-1.42(m, 18H), 1.91(m, 4H), 4.25(t, 4H), 7.08(d, 2H), 7.32(m, 1H), 7.54-7.66(m, 2H), 7.76-7.91(m, 3H), 8.02-8.10(m, 2H), 8.23-8.28(m, 4H).

[0147] <화학식 33>



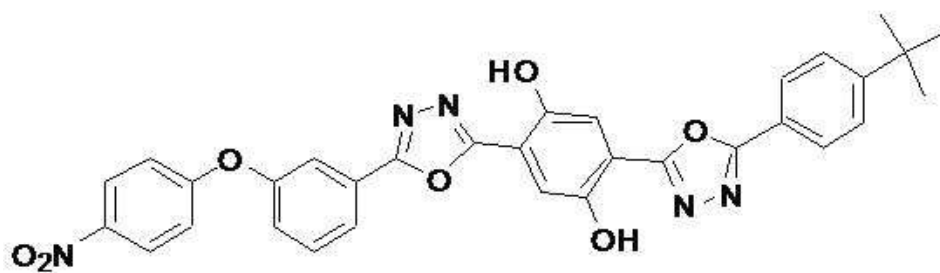
[0148]

[0149] <합성예 10> 2-(5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-5-(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

[0150] -78℃에서 상기 합성예 9에서 제조한 1.1g의 2-(2,5-비스(헥실옥시)-4-(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)페닐)-5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(1.44mmol)을 60ml의 디클로로메탄에 용해시킨 다음 5ml의 보론트리브로마이드를 가하고 0℃로 서서히 승온시켰다. 이후 메탄올을 가하여 보론트리브로마이드를 켄칭(quenching)하고, 물을 과량 추가하였다. 디클로로메탄으로 중화시키고 여과한 다음 실리카겔컬럼크로마토그래피(트리클로로메탄으로 전개)하여 0.69g(Y=80%)의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 34의 구조를 갖는다.

[0151]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 1.39(s, 9H), 7.11(d, 2H), 7.33(d, 1H), 7.58-7.69(m, 5H), 7.89(s, 1H), 8.04(s, 1H), 8.07(d, 2H), 8.27(d, 2H), 9.79(s, 1H), 9.91(s, 1H).

[0152] <화학식34>



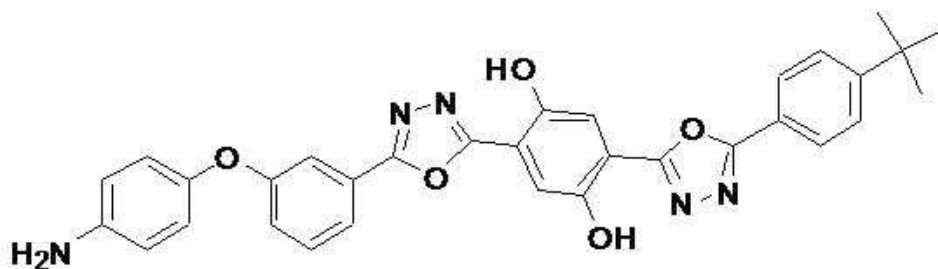
[0153]

[0154] <합성예 11> 2-(5-(3-(4-아미노페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-5-(5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

[0155] 상기 합성예 10에서 제조한 0.69g의 2-(5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-5-(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올을 150ml의 THF에 녹인 다음, 여기에 활성탄에 팔라듐을 5중량% 함유 되도록 담지시킨 촉매 0.05g을 가하였다. Ar 가스의 퍼징(purging)을 통해 용액 내에서 발생하는 가스를 제거한 후 진공 상태로 만들고, 여기에  $\text{H}_2$  가스를 공급(약 2-3기압)하면서 18시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후 셀라이트(Cellite)분말로 필터링하여 팔라듐 촉매를 제거한 다음 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸아세테이트:노말헥산=1:2 용액으로 전개)하여 0.20g(Y=30%)의 생성물을 얻었다. 생성물의  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 35의 구조를 갖는다.

[0156]  $^1\text{H}$  NMR(300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] 1.26(s, 9H), 3.75(s, 2H), 6.70(d, 2H), 6.90(d, 2H), 7.08(d, 1H), 7.42(t, 1H), 7.53(d, 2H), 7.72-7.83(m, 4H), 8.06(d, 2H).

[0157] <화학식35>



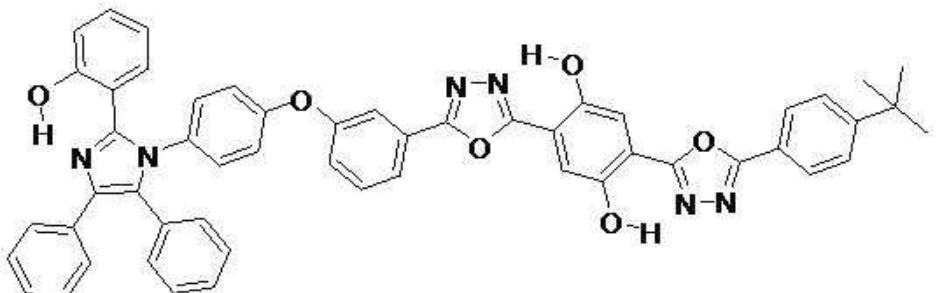
[0158]

[0159] <합성예 12> 2-(5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-5-(5-(3-(4-(2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-1-일)페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

[0160] 상온에서 0.11g의 벤질(0.53mmol) 및 0.07ml의 살리실알데히드(0.59mmol)를 120ml의 아이스 아세트산에 첨가하여 녹였다. 여기에 상기 합성예 11에서 제조한 0.30g의 2-(5-(3-(4-아미노페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-5-(5-(4-*t*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올(0.53mmol)을 첨가하고, 0.41g의 암모늄아세트이트(5.3mmol)을 첨가한 다음 110℃로 가열하고 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 과량의 물을 첨가하고 사이클로헥산으로 재침전시킨 다음 에틸아세트이트 용액으로 재결정하여 0.15g의 생성물(Y=32%)을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 22의 구조를 갖는다.

[0161] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 1.42(s, 9H), 6.63-6.70(m, 2H), 7.05-7.12(m, 3H), 7.18-7.36(m, 12H), 7.56-7.70(m, 6H), 7.82(s, 1H), 7.95(d, 1H), 8.10(d, 2H), 9.86(s, 1H), 9.5(s, 1H), 13.39(s, 2H).

[0162] <화학식22>



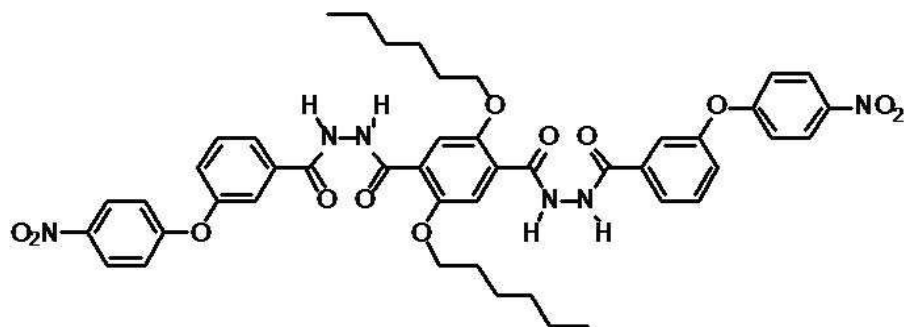
[0163]

[0164] <합성예 13> 2,5-비스(헥실옥시)-N'1,N'4-비스(3-(4-니트로페녹시)벤조일)테레프탈로히드라이드

[0165] 상기 합성예 7에서 제조한 1.65g의 2,5-비스(헥실옥시)테레프탈로일 디클로라이드(4.1mmol)을 상온에서 120ml의 THF에 녹였다. 여기에 상기 합성예 3에서 제조한 2.24g의 3-(4-니트로페녹시)벤조히드라이드(8.2mmol)를 50ml의 THF에 첨가하여 용해시킨 용액을 첨가하고 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후 THF를 감압하여 제거하고, 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸 아세트이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 2.7g(Y=75%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 36의 구조를 갖는다.

[0166] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 0.88(t, 6H), 1.33-1.58(m, 16H), 4.25(t, 4H), 7.03(d, 4H), 7.30(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.65(s, 2H), 7.71(d, 2H), 7.85(d, 2H), 8.21(d, 4H), 9.71(d, 2H), 11.29(d, 2H).

[0167] <화학식 36>



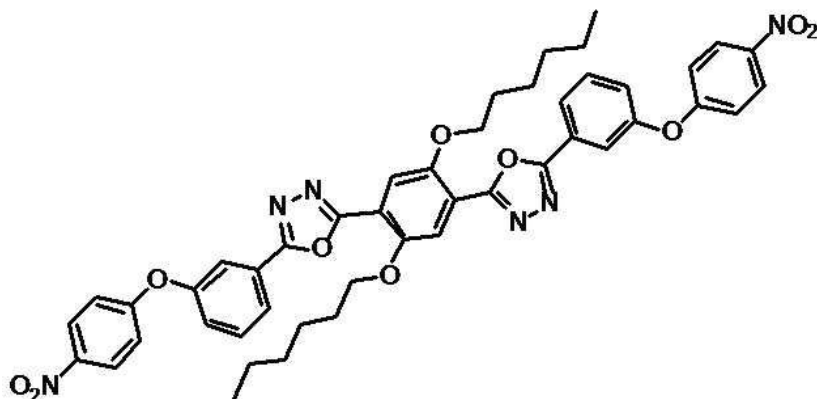
[0168]

[0169] <합성예 14> 5,5'-(2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌)비스(2-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸)

[0170] 상기 합성예 13에서 제조한 2.7g의 2,5-비스(헥실옥시)-N'1,N'4-비스(3-(4-니트로페녹시)벤조일)테레프탈로히드라이드(3.1mmol)을 20ml의 포스포러스옥시클로라이드(POCl<sub>3</sub>)에 녹인 다음 90℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각시킨 다음 과량의 얼음 물에 첨가하고, 수산화 나트륨으로 중화시킨 다음 여과하였다. 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸 아세테이트:n-헥산=1:1 용액으로 전개)하여 0.9g(Y=30%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 37의 구조를 갖는다.

[0171] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 0.82-0.91(m, 6H), 1.25-1.51(m, 16H), 4.16(m, 4H), 7.05(d, 4H), 7.31(d, 2H), 7.61(t, 2H), 7.83(s, 2H), 7.89(s, 2H), 8.04(s, 2H), 8.25(d, 4H).

[0172] <화학식 37>



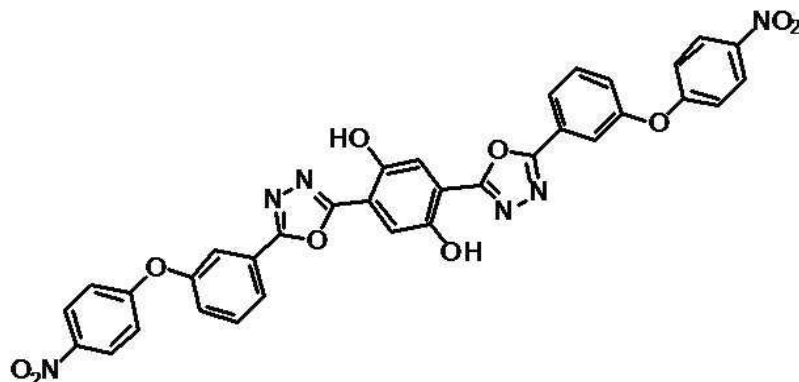
[0173]

[0174] <합성예 15> 2,5-비스(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

[0175] -78℃에서 상기 합성예 14에서 제조한 3.04g의 5,5'-(2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌)비스(2-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸)(3.6mmol)을 120ml의 디클로로메탄에 용해시킨 다음 3.5ml의 보론 트리브로마이드(35.6mmol)를 가하고 0℃로 서서히 승온시켰다. 이후 메탄올을 가하여 보론트리브로마이드를 키펀칭(quenching)하고, 물을 과량 추가하였다. 디클로로메탄으로 중화시키고 여과한 다음 실리카겔컬럼크로마토그래피(트리클로로메탄으로 전개)하여 0.4g의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 38의 구조를 갖는다.

[0176] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 7.10(d, 4H), 7.34(d, 2H), 7.63(s, 2H), 7.69(d, 2H), 7.89(s, 2H), 8.07(d, 2H), 8.26(d, 4H)12.04 (s, 2H).

[0177] <화학식 38>



[0178]

[0179] <합성예 16> 2,5-비스(5-(3-(4-아미노페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

[0180]

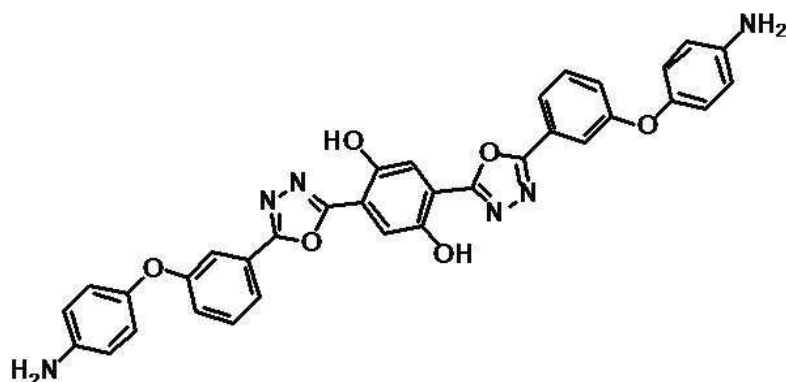
상기 합성예 15에서 제조한 0.30g의 2,5-비스(5-(3-(4-니트로페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올을 150ml의 THF에 녹인 다음, 여기에 활성탄에 팔라듐을 5중량% 함유되도록 담지시킨 촉매 0.05g을 가하였다. Ar가스의 퍼징(purging)을 통해 용액 내에서 발생하는 가스를 제거한 후 진공상태로 만들고, 여기에 H<sub>2</sub> 가스를 공급(약 2~3기압)하면서 18시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 후 셀라이트(Cellite) 분말로 필터링하여 팔라듐 촉매를 제거한 다음 실리카겔컬럼크로마토그래피(트리클로로메탄으로 전개)하여 0.1g의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 39의 구조를 갖는다.

[0181]

<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 4.93(s, 4H), 6.48~7.19(m, 10H), 7.34~7.60(m, 4H), 7.68~7.98(m, 6H).

[0182]

<화학식 39>



[0183]

[0184] <합성예 17> 2,5-비스(5-(3-(4-(2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-1-일)페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올

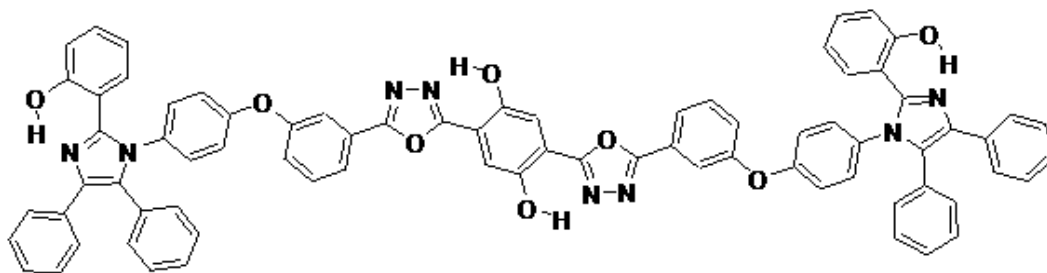
[0185]

상온에서 0.15g의 벤질(0.72mmol) 및 0.08ml의 살리실알데히드(0.72mmol)를 120ml의 아이스 아세트산에 첨가하여 녹였다. 여기에 상기 합성예 16에서 제조한 0.20g의 2,5-비스(5-(3-(4-아미노페녹시)페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올(0.33mmol)을 첨가하고, 0.50g의 암모늄 아세테이트(6.6mmol)을 첨가한 다음 110℃로 가열하고 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 과량의 물을 첨가하고 사이클로헥산으로 재침전시킨 다음 에틸아세테이트 용액으로 재결정하여 0.012g의 생성물(Y=3.0%)을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 24의 구조를 갖는다.

[0186]

<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 6.91(m, 2H), 6.98~7.06(m, 6H), 7.10~7.24(m, 20H), 7.32~7.36(m, 2H), 7.41~7.53(m, 8H), 7.74~7.87(m, 8H), 12.02~12.10 (m, 4H)

[0187] <화학식 24>



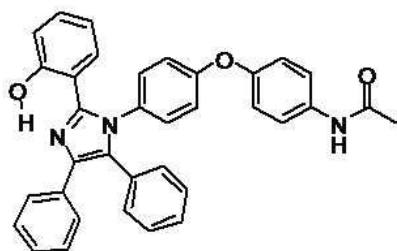
[0188]

[0189] <합성예 18> N-(4-(4-(2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-1-일)페녹시)페닐)아세트아마이드

[0190] 상온에서 4.199g의 벤질(19.97mmol) 및 2.14ml의 살리실알데히드(19.97mmol)을 120ml의 아이스 아세트산에 녹였다. 4.00g(19.97mmol)의 4,4'-옥시디아닐린을 점액 첨가(dropwise)하고, 7.70g의 암모늄 아세테이트(99.8mmol)를 첨가한 다음 110℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 과량의 물을 첨가한 다음 실리카 겔컬럼크로마토그래피(에틸 아세테이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 5.05g(Y=47%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 40의 구조를 갖는다.

[0191] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 2.18(s, 3H), 6.53(t, 1H), 6.64(d, 1H), 6.92-6.97(m, 4H), 7.06-7.24(m, 10H), 7.28-7.33(m, 3H), 7.48-7.55(m, 4H), 13.44(s, 1H).

[0192] <화학식 40>



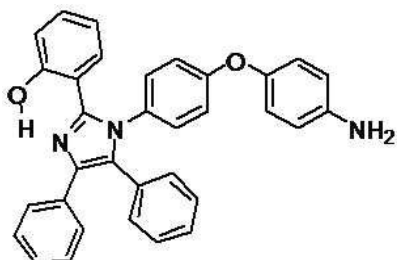
[0193]

[0194] <합성예 19> 2-(1-(4-(4-아미노페녹시)페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-2-일)페놀

[0195] EtOH 및 물을 각각 1:1부피 비율로 혼합한 용액 100ml에 상기 합성예 18에서 제조한 3.0g의 N-(4-(4-(2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-1-일)페녹시)페닐)아세트아마이드를 넣고, 15ml의 염산(37%)을 첨가한 후 100℃에서 12시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 반응 후 과량의 물을 첨가한 다음 탄산칼슘을 이용하여 중화시키고 여과하여 건조시켰다. 이것을 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸 아세테이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 2.59g(Y=94%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 41의 구조를 갖는다.

[0196] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 3.73(d, 2H), 6.51(t, 1H), 6.64(d, 1H), 6.70(d, 2H), 6.83-6.90(m, 4H), 7.05-7.14(m, 3H), 7.15-7.23(m, 6H), 7.27-7.31(m, 4H), 7.51(d, 2H)

[0197] <화학식 41>



[0198]

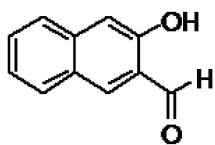
[0199] <합성예 20> 3-히드록시-2-나프탈알데히드(3-hydroxy-2-naphthaldehyde)

[0200] 4.64g의 2-나프톨(32.2mmol)을 20ml의 THF 무수물에 녹였다. 펜탄에 t-부틸틴을 녹여 만든 1.7M의 t-부틸틴 용액 43ml(72.4mmol)를 2분간 점액 첨가(dropwise) 하였다. 발생하는 가스를 제거한 후 4시간 더 반응시켰다. 이후 0℃로 냉각하고 여기에 16ml의 THF에 12ml의 디메틸포름아마이드를 첨가한 용액을 첨가한 다음 24시간 동안 상온에서 교반시키면서 반응시켰다. 에틸 아세테이트를 사용하여 추출물을 얻고, 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸 아세테이트:n-헥산=1:30용액으로 전개)하여 생성물 0.62g(Y=6%)을 얻었다. 얻어진 화합물의 mp는 100-102℃이었으며, IR(KBr)과 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 42의 구조를 갖는다.

[0201] IR(KBr) 3390, 3040, 2960, 1665, 1495, 1455, 1380, 1110, 880, 745 cm<sup>-1</sup>

[0202] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 7.29(s, 1H), 7.35(t, 1H), 7.54(t, 1H), 7.70(d, 1H), 7.86(d, 1H), 8.16(s, 1H), 10.09(s, 1H), 10.31(s, 1H).

[0203] <화학식 42>



[0204]

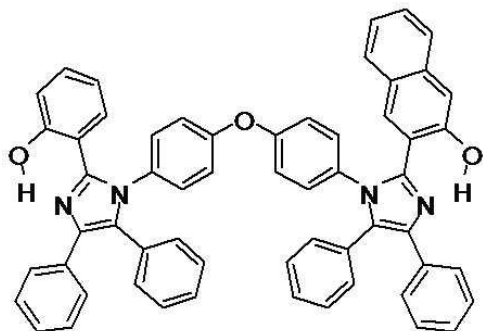
[0205] <합성예 21> 3-(1-(4-(4-(2-(2-히드록시페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-1-일)페녹시)페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-2-일)나프탈렌-2-올

[0206] 상기 합성예 20에서 제조한 0.30g의 3-히드록시-2-나프탈알데히드(1.74mmol)을 100ml의 아세트산에 녹였다. 여기에 상기 합성예 19에서 제조한 0.86g의 2-(1-(4-(4-아미노페녹시)페닐)-4,5-디페닐-1H-이미다졸-2-일)페놀(1.74mmol), 0.37g의 벤질(1.74mmol) 및 0.94g의 암모늄 아세테이트(12.2mmol)을 첨가한 다음 110℃로 가열하여 12시간 동안 반응시켰다. 반응 후 과량의 물을 첨가한 다음 실리카겔컬럼크로마토그래피(에틸아세테이트:n-헥산=1:3 용액으로 전개)하여 0.67g(Y=45%)의 생성물을 얻었다. 생성물의 <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 및 <sup>13</sup>C NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>)의 결과는 아래와 같으며, 하기 화학식 18의 구조를 갖는다.

[0207] <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 6.48 (t, 1H), 6.62 (d, 1H), 6.96-7.02 (m, 4H), 7.10-7.24 (m, 13H), 7.27-7.42 (m, 11H), 7.52-7.66 (m, 6H), 13.09 (s, 1H), 13.36 (s, 1H).

[0208] <sup>13</sup>C NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm] 110.05, 111.45, 113.75, 116.38, 116.44, 118.06, 118.54, 121.71, 124.39, 124.53, 125.20, 125.29, 125.42, 125.50, 125.64, 125.78, 126.42, 126.84, 126.89, 127.09, 127.16, 128.17, 128.32, 128.60, 128.89, 128.98, 129.89, 131.38, 131.47, 133.18, 134.54, 143.05, 143.56, 153.78, 153.32, 157.02.

[0209] <화학식 18>



[0210]

[0211] <실시예 1>

[0212] 유리 기관상에 상기 합성예 12에서 제조한 화학식 22의 화합물(이하 W1으로 표기하기도 함), 상기 합성예 17에

서 제조한 화학식 24의 화합물(이하 W2로 표기하기도 함) 및 상기 합성에 21에서 제조한 화학식 18의 화합물(이하 W3로 표기하기도 함)이 폴리스티렌에 6중량% 함유되도록 도핑하여 필름을 형성하였다. 상기 필름을 가지고 PL 분석을 실시하고, 그 결과를 도 4에 나타내었으며, CIE 색좌표를 도 6에 나타내었다. 이때, PL 분석은 광원으로 파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 사용하였으며, 광검출기로 300~900nm까지 검출이 가능한 GaAs 검출기를 사용하였다.

[0213] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물에 대한 ESIPT 단분자 상태에서의 PL 분석 결과의 비교를 위하여 2-(1,4,5-트리페닐-1H-이미다졸-2-일)페놀(HPI,  $\lambda_{\text{max}}=460\text{nm}$ ), 5-비스(5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일)벤젠-1,4-디올(DOX,  $\lambda_{\text{max}}=580\text{nm}$ ) 및 3-(1,4,5-트리페닐-1H-이미다졸-2-일)나프탈렌-2-올(HPNI,  $\lambda_{\text{max}}=580\text{nm}$ )이 폴리스티렌에 6중량% 함유되도록 도핑하여 필름을 제조하고, 상기 필름을 가지고 PL 분석을 실시하여 그 결과를 도 5에 나타내었으며, CIE 색좌표를 도 6에 나타내었다.

[0214] 도 4에서 보는 바와 같이 본 발명에 따라 합성된 화합물들인 W1, W2, 및 W3는 각각 347, 320, 및 330nm에서 흡수를 하였으며, 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이 이상적인 백색 발광을 나타내는 색좌표( $\Delta$ , 0.33, 0.33)를 기준으로 하여 볼 때, W1( $\bigcirc$ , 0.45, 0.40), W2( $\square$ , 0.28, 0.29), W3( $\diamond$ , 0.33, 0.37)는 양호한 백색 발광을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0215] 이는 두 종 이상의 ESIPT화합물을 공유 결합을 통해 단분자 상태로 만든 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물이 에너지 받개(accepter)와 에너지 주개(donor)의 상호 작용을 완벽하게 제한하여 에너지 전이 현상을 막았기 때문이다.

[0216] <실시예 2>

[0217] 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물의 농도 변화에 따른 발광 세기를 확인하기 위하여 CHCl<sub>3</sub>에 각각 W3를  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ,  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  및  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 넣고, PL 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0218] 도 7에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 W3는 농도에 따라서 발광 세기를 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0219] <실시예 3>

[0220] CHCl<sub>3</sub>에 HPI, W3 및 HPNI를 각각  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 넣은 것과, 유리 기판상에 HPI, W3 및 HPNI를 얇게 분산시킨 상태에서 365nm UV lamp를 조사하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0221] 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 W3는 양호한 백색 발광을 보여줌을 확인할 수 있다.

[0222] <실시예 4>

[0223] 유리 기판상에 상기 합성에 21에서 제조한 화학식 18의 화합물(이하 W3로 표기하기도 함)이 폴리스티렌에 6중량% 함유되도록 도핑하여 필름을 형성하였다. 상기 필름을 가지고 347nm에서 흡수를 시킨 후 450nm와 690nm에서 단위 시간당 발광 세기를 측정하고 그 결과를 각각 도 9와 도 10에 나타내었다.

[0224] 상기 W3에 대한 ESIPT 단분자 상태에서의 단위 시간당 발광 세기 비교를 위하여 HPI와 HPNI 각각을 폴리스티렌에 6중량% 함유되도록 도핑하여 필름을 형성한 다음 상기 필름을 가지고 347nm에서 흡수를 시키고, HPI는 450nm에서, HPNI는 690nm에서 각각 단위 시간당 발광 세기를 측정하고 그 결과를 각각 도 11 및 도 12에 나타내었다.

[0225] 상기 도 9 내지 도 12에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물인 W3는 HPI와 HPNI 각각의 단위 시간당 발광 세기와 비교하였을 때 동일한 수준의 단위 시간당 발광 세기를 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

[0226] <실시예 1> 백색 유기 전계 발광 소자의 제작 및 평가

[0227] 25mm×25mm×1.1mm 크기의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록하여 정공수송재료인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(NPD)을 40nm 두께로 증착 방법에 의해 성막하였다. 그리고 그 위에 합성에 21에서 제조한 화학식 18의 화합물(이하 W3로 표기하기도 함)을 30nm 두께로 성막한 후, 전자수송재료로 4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린(Bphen)을 50nm 두께로 성막하였다. 그 위에 Li막을, 성막 속도 0.1Å/sec, 막

두께 1nm로 형성하고, 이 Li막상에 Al을 증착시켜 막 두께 100nm의 전극을 형성하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 이 때 증착 시에는 선익시스템사의 증착 장비(Sunice plus 200)를 사용하였다.

[0228] 유기 전계 발광 소자의 효율은 포토리서치(PhotoResearch)사의 휘도계(PR-650)를 사용하여 측정하였으며 I-V 특성 측정은 케이틀레이(Keithley)사의 소스측정기(Source-Measure Units, Keithley 237)를 사용하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었으며, 과장에 따른 발광 세기는 도 13에 나타내었다.

표 1

[0229] 백색 유기 전계 발광 소자의 효율

| (at 10mA/cm <sup>2</sup> ) | 구동전압[V] | 휘도[cd/m <sup>2</sup> ] | 효율[cd/A] | 색좌표          |
|----------------------------|---------|------------------------|----------|--------------|
| 실험예 1                      | 9.71    | 97                     | 0.97     | 0.343, 0.291 |

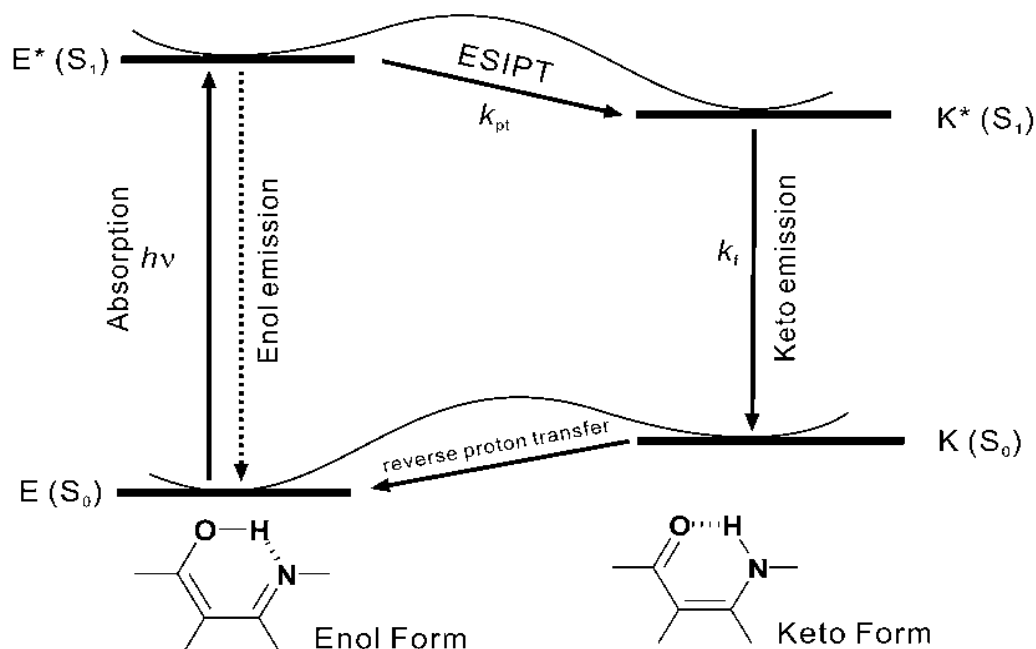
[0230] 상기 표 1및 도 13에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 백색 발광 단분자 화합물은 유기 전계 발광 소자에 적용 시 양호한 백색 발광을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

[0231] <실험예 2> 레이저 소자에의 응용

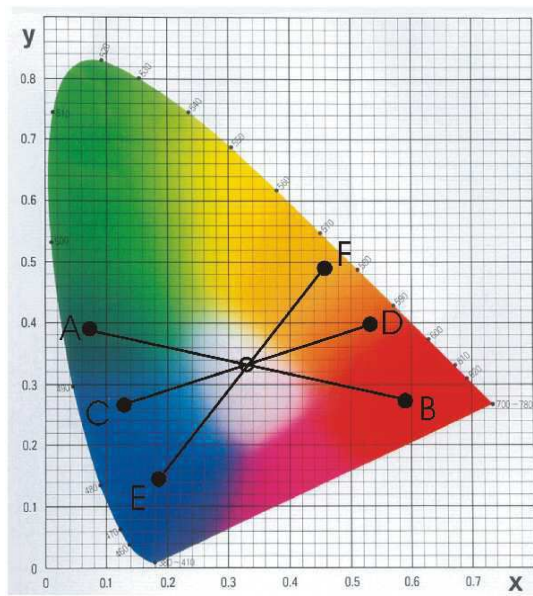
[0232] 합성예 21에서 제조한 화학식 18의 화합물(이하 W3로 표기하기도 함)을 에틸아세테이트하에서 단결정으로 성장시킨 후, 이를 355nm Nd:YAG 레이저 (Pulse-excited emission spectra were measured by using an actively/passively mode-locked Nd:YAG Laser(Quantel, YG701))로 펌핑시켰을 때 미러리스 레이징(mirrorless lasing)이라고 불리는 증폭 자연 방출(amplified spontaneous emission (ASE) 현상을 관측하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 이 때 관측장비로는 액톤 리서치(Acton Research)사의 스펙트라프로-500(Spectrapro-500)이 사용되었다.

## 도면

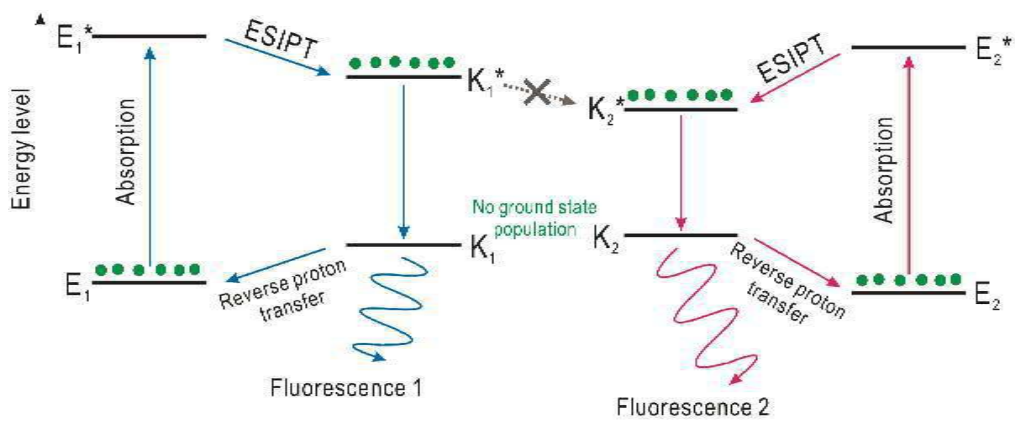
### 도면1



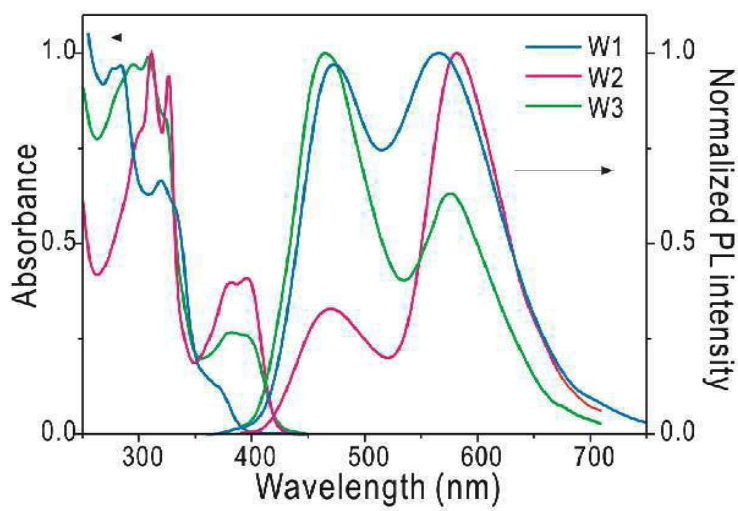
도면2



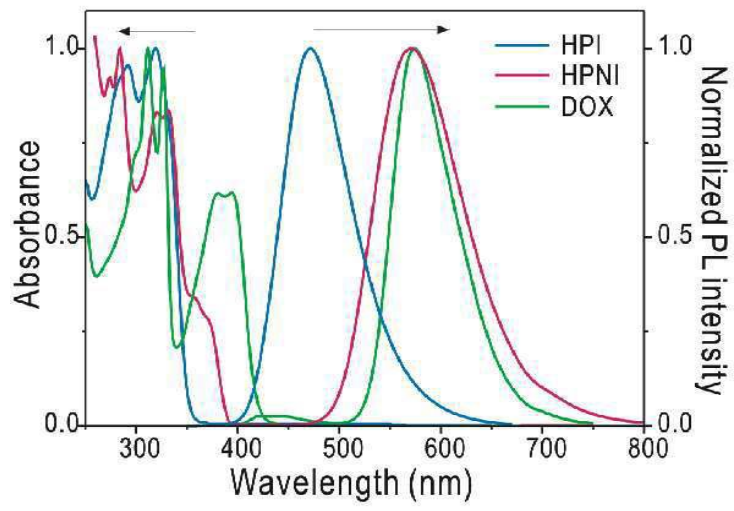
도면3



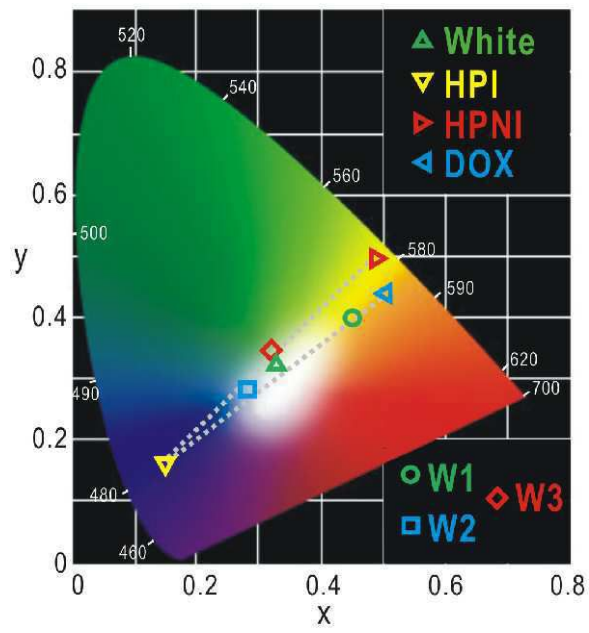
도면4



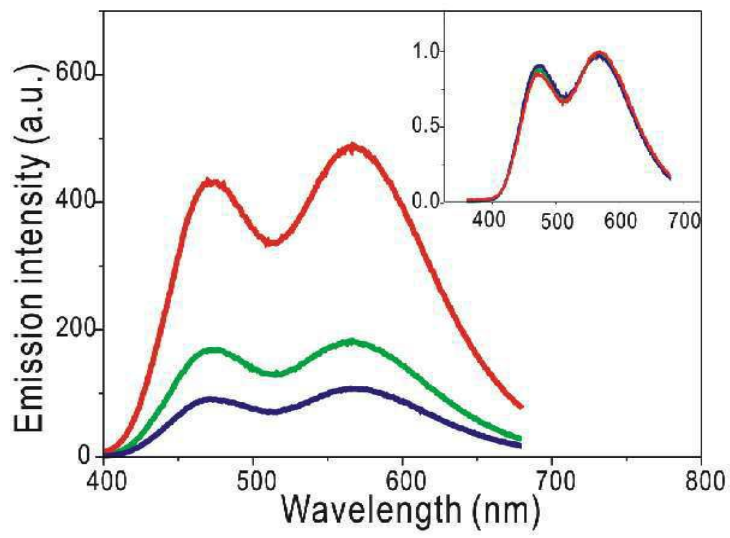
도면5



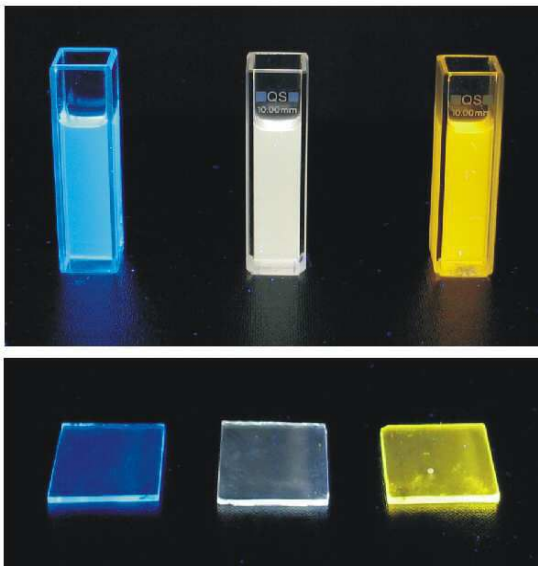
도면6



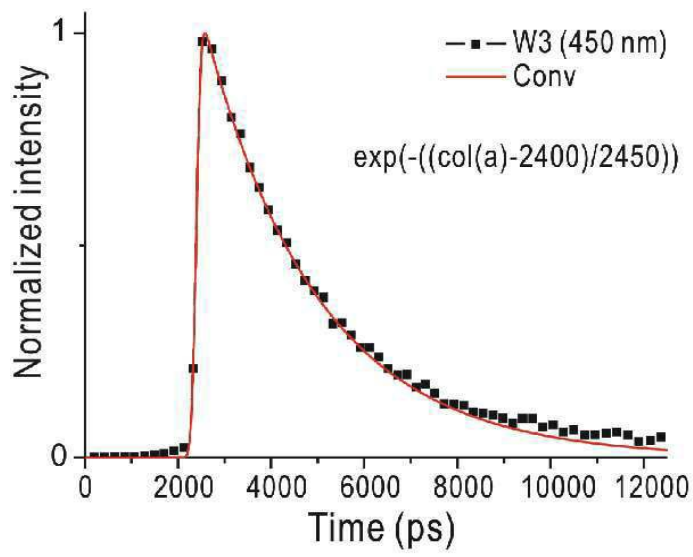
도면7



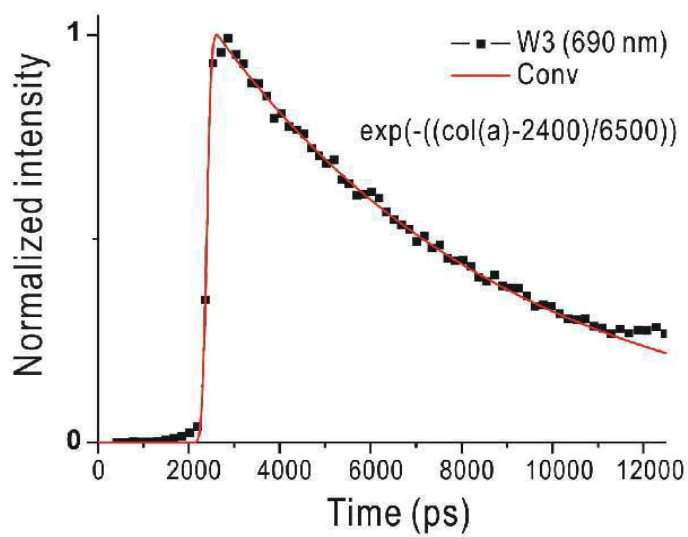
도면8



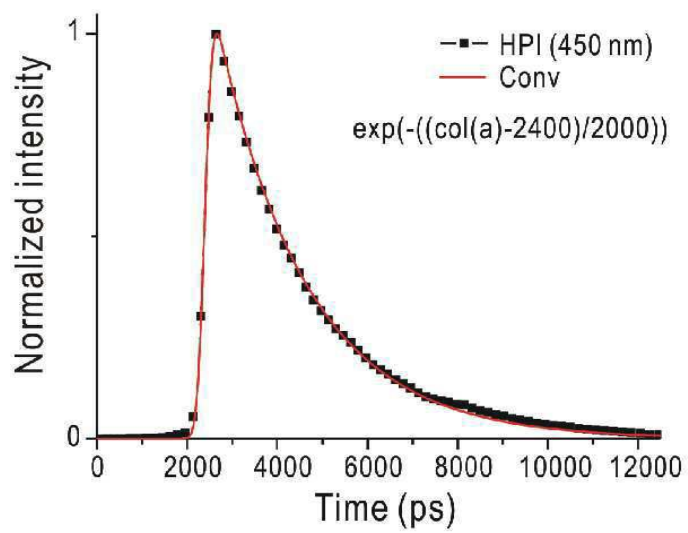
도면9



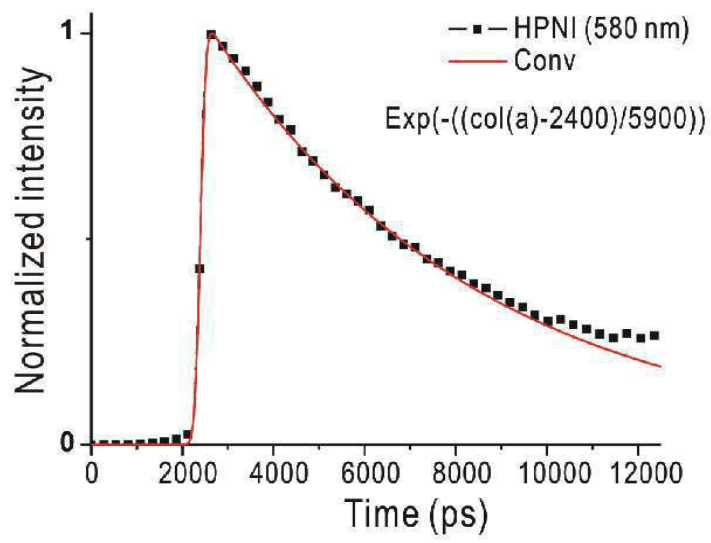
도면10



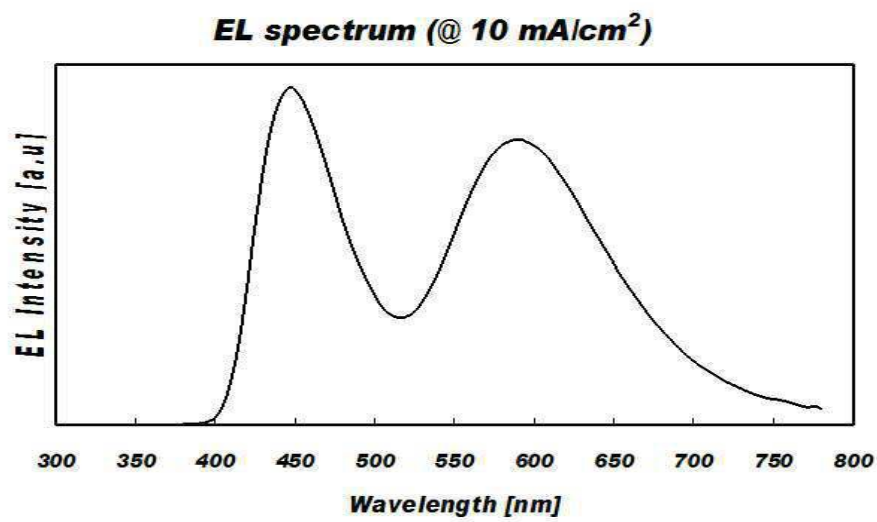
도면11



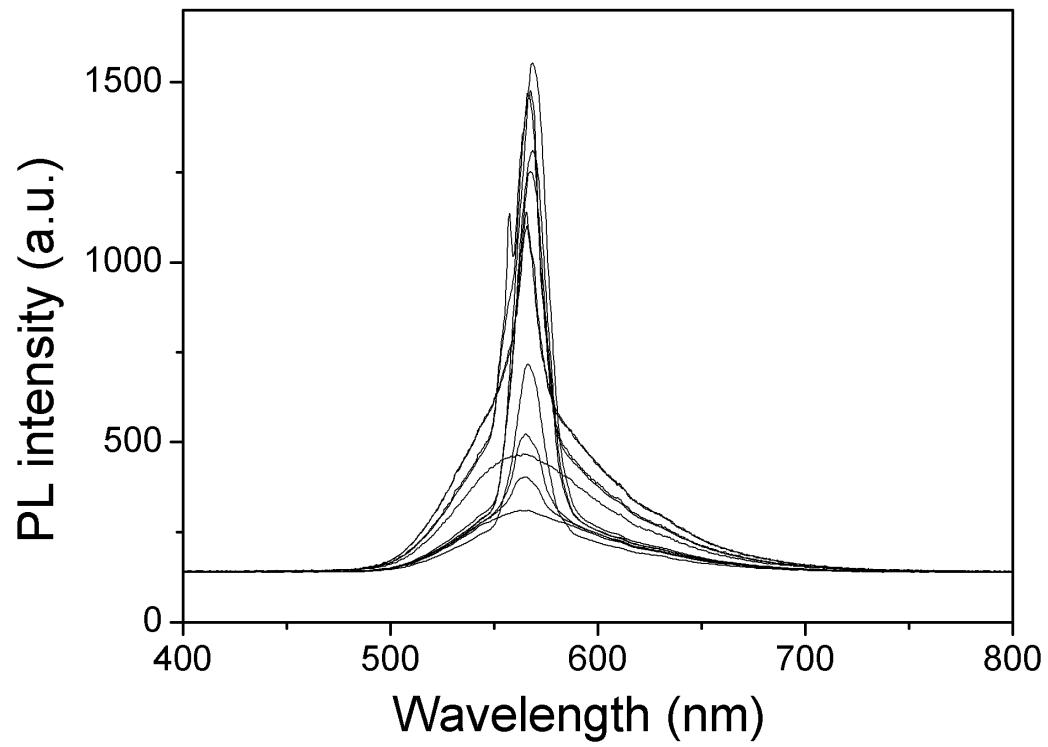
도면12



도면13



도면14



|                |                                                                                                                                                           |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 本发明涉及在分子中使用质子转移性质的白色发光单分子化合物，                                                                                                                             |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR101763424B1</a>                                                                                                                             | 公开(公告)日 | 2017-08-02 |
| 申请号            | KR1020100035707                                                                                                                                           | 申请日     | 2010-04-19 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 东友精细化工有限公司<br>首尔大学校产学协力团                                                                                                                                  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 东宇精细化工有限公司<br>首尔国立大学产学合作基金会                                                                                                                               |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 东宇精细化工有限公司<br>首尔国立大学产学合作基金会                                                                                                                               |         |            |
| [标]发明人         | PARK SOO YOUNG<br>박수영<br>PARK SANG HYUK<br>박상혁<br>KWON JI EON<br>권지언                                                                                      |         |            |
| 发明人            | 박수영<br>박상혁<br>권지언                                                                                                                                         |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/50                                                                                                                                       |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0067 C09K11/06 H01L51/007 H05B33/14 H01S5/36 H01L51/0069 Y02B20/181 C09K2211/1033 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1092 C07D233/60 C07D271/107 |         |            |
| 代理人(译)         | Seogyongmin                                                                                                                                               |         |            |
| 优先权            | 1020090034806 2009-04-21 KR                                                                                                                               |         |            |
| 其他公开文献         | KR1020100116134A                                                                                                                                          |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                 |         |            |

# 摘要(译)

该光 这是由发光单分子化合物及其激发装置技术领域本发明涉及在激发态分子中使用质子转移性质的白色发光单分子化合物，包含该单分子化合物的有机场发射装置和激光装置。根据本发明的白色发光单分子化合物显示出不同的颜色，它通过共价键合具有激发态分子内质子转移(ESIPT)特性的分子制成。根据本发明的上述白色发光单分子化合物无论物质的浓度和状态如何都能够实现白光发射，因此可以应用于包括有机电致发光器件和激光器件的各种领域。有一个优点。

