

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년10월12일
C09K 11/06 (2006.01) (11) 등록번호 10-0633115
(24) 등록일자 2006년09월29일

(21) 출원번호 10-2004-0053188 (65) 공개번호 10-2005-0007165
(22) 출원일자 2004년07월08일 (43) 공개일자 2005년01월17일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00273761 2003년07월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 오리엔트 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
일본 532-0022 오사카후 오사카시 아사히꾸 신모리 1-7-14

(72) 발명자 이마니시케이시
일본국 오사카후 네야가와시 산라히가시마치 8반 1고 오리엔트 가가쿠
고교 가부시키키가이샤 내

야마사키야스히로
일본국 오사카후 네야가와시 산라히가시마치 8반 1고 오리엔트 가가쿠
고교 가부시키키가이샤 내

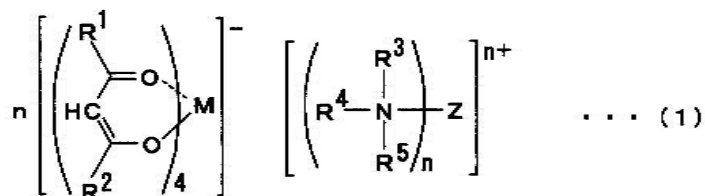
(74) 대리인 특허법인아주

심사관 : 손창호

(54) 발광성 유기 화합물 및 이의 제조 방법

요약

발광성 유기 화합물은, 하기식 (1)



로 표시된다.

발광성 유기 화합물은, 잉크 용해성, 잉크 견뢰성, 내광성, 발광 효율, 발광휘도가 충분하고, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능이 뛰어나다.

대표도

도 1

색인어

발광성 유기화합물, 잉크 조성물, 일렉트로루미네센스 소자,

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 1 로 합성한 발광성 유기 화합물 1 의 NMR 스펙트럼이다.

도 2 는, 본 발명을 적용하는 실시합성에 2 로 합성한 발광성 유기 화합물 2 의 NMR 스펙트럼이다.

도 3 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 3 로 합성한 발광성 유기 화합물 3 의 NMR 스펙트럼이다.

도 4 는, 본 발명을 적용하는 실시합성에 4 로 합성한 발광성 유기 화합물 4 의 NMR 스펙트럼이다.

도 5 는, 본 발명을 적용하는 실시합성에 5 로 합성한 발광성 유기 화합물 5 의 NMR 스펙트럼이다.

도 6 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 6 로 합성한 발광성 유기 화합물 6 의 NMR 스펙트럼이다.

도 7 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 7 로 합성한 발광성 유기 화합물 7 의 NMR 스펙트럼이다.

도 8 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 8 로 합성한 발광성 유기 화합물 8 의 NMR 스펙트럼이다.

도 9 는, 본 발명을 적용하는 실시합성에 9 로 합성한 발광성 유기 화합물 9 의 NMR 스펙트럼을 나타내는 도이다.

도 10 은, 본 발명을 적용하는 실시합성에 11 로 합성한 발광성 유기 화합물 11 의 NMR 스펙트럼이다.

도 11 은, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 4 로 얻어진 발광성 유기 화합물 1 의 NMR 스펙트럼이다.

도 12 는, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 5 로 얻어진 발광성 유기 화합물 2 의 NMR 스펙트럼이다.

도 13 은, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 6 로 얻어진 발광성 유기 화합물 6 의 NMR 스펙트럼이다.

도 14 는, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 7 로 얻어진 발광성 유기 화합물 7 의 NMR 스펙트럼이다.

도 15 는, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 8 로 얻어진 발광성 유기 화합물 8 의 NMR 스펙트럼이다.

도 16 은, 본 발명을 적용외의 비교 합성 예 9 로 얻어진 발광성 유기 화합물 9 의 NMR 스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 시큐어리티 잉크(security ink), 전자,광학 디바이스를 제조할 때에 원료로서 사용되는 발광성 유기 화합물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

제품 로트 (lot) 번호나 기밀사항 등의 은닉해야 할 정보를 인자하고, 자외광과 같은 특수한 광선의 조사하에서만 눈으로 볼 수 있게 하는 시큐어리티 잉크에는, 발광성 유기 화합물이 함유되어 있다. 발광성 유기 화합물은, 가시 광선하에서

는 이 잉크의 인자를 알아볼 수 없고, 자외광 조사하에서는 여기하고 형광 발광하는 빛 발광(photo luminescence:PL) 현상에 의해, 이 인자를 발광시켜서 눈으로 볼 수 있게 하는 성질을 갖고 있다. 발광성 유기 화합물을 포함한 잉크가, 예를 들면, 특개소 64-6085호 공보, 특개소 64-26583호 공보, 특개평 8-253715호 공보, 특개평 11-279474호 공보에 개시되어 있다.

발광성 유기 화합물은, 시큐어리티 잉크로 사용하기 위하여 인자하기 쉽게 한 잉크 용해성, 인자한 정보를 손상시키지 않는 잉크 견뢰성이나 내광성, 정보를 명료하게 발광시키기 위한 발광 효율이나 발광휘도를 향상시킬 수 있도록 요구되어지고 있다.

또, 발광성 유기 화합물은, 유기 일렉트로루미네센스(electro-luminescence)소자나 발광색변환막과 같은 전자, 광학 디바이스의 발광막에 포함되는 원료로서도 사용된다. 유기 일렉트로루미네센스 소자의 발광층에 포함되는 발광성 유기 화합물은, 직류 전압이 인가되면 여기하고 일렉트로루미네센스(EL) 현상에 의해, 자발광하는 성질을 갖고 있다. 발광성 유기 화합물을 발광층에 포함한 소자가, 예를 들면, 특개평 11-255700호 공보, 특개 2000-30869호 공보, 특개평 10-158639호 공보에 개시되어 있다.

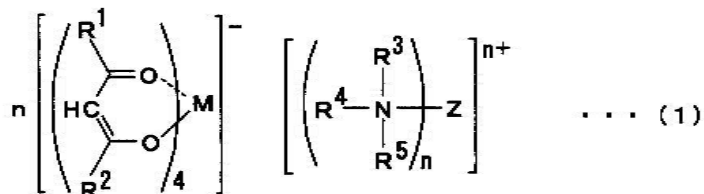
발광성 유기 화합물은, 유기 일렉트로루미네센스 소자에 사용하기 때문에, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능에 대한 향상이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 잉크 용해성, 잉크 견뢰성, 내광성, 발광효율, 발광휘도가 충분하고, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능이 뛰어난 발광성 유기 화합물 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

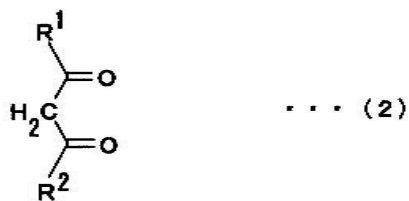
상기의 목적을 달성하기 위해 이루어진 본 발명의 발광성 유기 화합물은, 하기식 (1)



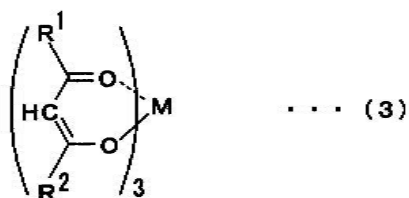
[식 (1) 중, n은 2 이상의 수; R^1- 은, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 아릴기, 헤테로환기, 아탈킬기, 불소함유 알킬기, 또는 알킬기; R^2- 은, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 아릴기, 헤테로환기, 아탈킬기, 불소함유 알킬기, 또는 알킬기; M은, 3 개의 금속; R^3- , R^4- , 및 R^5- 은, 동일 또는 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬기, 아탈킬기, 또는 아릴기; $-Z$ 는, n 개의 공유 결합성기] 로 나타내어진다.

상기 식 (1) 중, R^1- 은, 2-나프틸기 또는 페닐기인 상기 아릴기, 2-티에닐기 또는 2-후라닐기인 상기 헤테로환기 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 또한, R^2 가 탄소수 1-20의 함불소 알킬기인 것이 바람직하다. M은, 란타노이드계 금속 중에서도 유로피움이나 테르븀, IIIb족 금속 중에서도 알루미늄, 또는 IIIa족 금속인 것이 바람직하다. 또한, $-Z$ 가 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알킬닐렌기, 아릴렌기, 헤테로 알킬렌기 및 수소 함유기의 적어도 어느 하나를 포함한 공유 결합성 기인 것이 바람직하다.

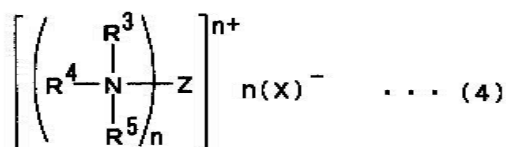
본 발명의 상기식 (1)로 나타나는 발광성 유기 화합물을 제조하는 방법은, 하기식 (2)



[식 (2) 중, R^1 -, 및 R^2 -는, 상기와 동일] 로 나타나는 1, 3-부탄디온 유도체와, 3 개의 금속M을 함유하는 금속화합물을 반응시키고 하기식 (3)



[식 (3) 중, R^1 -, R^2 -, 및 M은, 상기와 동일] 로 나타나는 금속 착체 중간체를 조제하는 제 1 공정, 상기 금속 착체 중간체와, 상기식 (2)로 나타나는 동일 또는 다른 1, 3-부탄디온 유도체와, 하기식 (4)



[식 (4) 중, R^3 -, R^4 , R^5 , -Z, 및 n은 상기와 동일하고, (X)-는 대 이온]으로 표시되고, 암모늄기를 복수 갖는 4급 암모늄 화합물을 반응시키는 제 2 공정을 포함한 것이다.

본 발명의 잉크 조성물은, 상기의 발광성 유기 화합물을 함유한 것이다. 이 조성물은, 잉크 용해성, 잉크 견뢰성, 내광성이 우수하고, 발광 효율, 발광휘도가 높은 것이다.

또, 본 발명의 유기 일렉트로루미네센스 소자는, 상기의 발광성 유기 화합물을 발광층에 함유하는 것이다. 그 소자는, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능이 우수한 것이다.

본 발명의 발광성 유기 화합물은, 잉크 용해성, 잉크 견뢰성, 내광성, 발광 효율, 발광휘도가 충분하고, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능이 뛰어나다. 본 발명의 제조 방법에 의하면, 발광성 유기 화합물을 간단하게 고순도이면서 고수율로 제조 할 수 있다. 발광성 유기 화합물은, 자외광을 조사하고, 여기시킴으로서 가시역에 강한 발광색을 나타낸다.

이 발광성 유기 화합물을 포함한 잉크 조성물은, 기밀 유지, 위조 방지, 복사 방지를 목적으로 하고, 은닉해야 할 정보를 기록하는데도 사용된다. 이 잉크 조성물로 상품의 로트 번호, 암호를 눈가림 인쇄해 두면, 상품의 유통 경로의 추적에 도움이 된다. 또, 사무에 있어서 서류나 각종 용기의 마킹(marking), 바코드 등의 눈가림 인쇄, 시큐어리티 기능을 가지는 인쇄물 작성에도 유용하다. 이 잉크 조성물로 인쇄된 정보는, 가시 광하에서 시인할 수 없기 때문에 은닉해야 할 정보가 공개되거나, 위조, 복사가 이루어지거나 하는 우려가 없고, 또한 견뢰성이나 내구성이 뛰어나기 때문에 손상을 입히지 않는다.

또, 발광성 유기 화합물을 발광층에 이용한 유기 일렉트로루미네센스 소자는, 고휘도의 발광을 얻을 수 있다.

이하, 본 발명의 발광성 유기 화합물, 그의 제조 방법에 관하여 상세히 설명한다.

상기식 (1)에서 나타나는 발광성 유기 화합물은 스페이서로서 양이온 부분을 구성하는 복수의 n 개, 바람직하게는 n 가 2-4개의 제 4급 암모늄기가 공유 결합성기-Z를 통해서 결합하고 있는 n 개의 암모늄 대이온과, 3개의 금속 M의 1원자에 1, 3-부탄디온 유도체의 4분자가 배위한 음이온 부분을 구성한 복수 n 개의 금속 착체 이온으로 이루어져 있다.

식 (1) 중, 3개의 금속 M은, 유로피움(Eu), 테르븀(Tb), Nd(네오뎀) 등의 란타노이드계 금속; 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 탈륨(Tl)등의 IIIb족의 금속; 스칸듐(Sc), 이트륨(Y) 등의 IIIa족의 금속을 들 수 있다. 바람직하게는, 유로피움, 테르븀, 또는 알루미늄이다.

동일하게 식 (1) 중, R^1 -은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 기이고, 구체적으로는, 2-나프틸기, 및 페닐기로 예시된 아릴기; 2-티에닐기 및 2-후라닐기로 예시된 헤테로환기; 트리플루오르 메틸기와 같은 불소 함유 알킬기; 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 터셔리부틸기, 아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기와 같은 탄소수 1-12인 직쇄상 또는 분쇄상의 알킬기로 예시된 알킬기; 또는 벤질기와 같은 아랄킬기를 들 수 있다. 이 중에서도, 2-나프틸기, 및 페닐기로 예시된 아릴기; 2-티에닐기, 및 2-후라닐기로 예시된 헤테로환기인 것이 바람직하다. 이러한 아릴기나 헤테로환기나 아랄킬기나 불소함유 알킬기나 알킬기가 갖고 있어도 좋은 치환기로서, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기와 같은 탄소수 4 이하의 저급 알킬기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기와 같은 탄소수 4 이하의 저급 알콕시기; 아미노기; 메틸아미노기, 에틸아미노기, 2-히드록시 에틸아미노기와 같은 모노알킬 아미노기; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기와 같은 디알킬아미노기; 벤질기, α , α' -디메틸벤질기, 페네틸기와 같은 아랄킬기; 페닐기와 같은 아릴기; 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 요오드 원자와 같은 할로젠 원자; 시아노기; 니트로기; 술폰산 에스테르기; 카르본산 에스테르기; 술폰기; 카르복실기를 들 수 있다.

R^1 -은, 보다 구체적으로는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 2-나프틸기로서, 2-나프틸기; 1-메틸-2-나프틸기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-2-나프틸기, 5-메틸-2-나프틸기, 6-메틸-2-나프틸기, 7-메틸-2-나프틸기, 8-메틸-2-나프틸기, 4-에틸-2-나프틸기로 예시되는 저급 알킬기 치환 2-나프틸기; 1-메톡시-2-나프틸기, 3-메톡시-2-나프틸기, 4-메톡시-2-나프틸기, 5-메톡시-2-나프틸기, 6-메톡시-2-나프틸기, 7-메톡시-2-나프틸기, 8-메톡시-2-나프틸기, 6-에톡시-2-나프틸기로 예시되는 저급 알콕시기 치환 2-나프틸기; 할로젠 치환 2-나프틸기; 알킬아미노기 치환 2-나프틸기; 페닐기 치환 2-나프틸기; 벤질기 치환 2-나프틸기; 시아노기 치환 2-나프틸기; 니트로기 치환 2-나프틸기; 술폰산 에스테르기 치환 2-나프틸기, 카르본산 에스테르기 치환 2-나프틸기; 술폰기 치환 2-나프틸기; 카르복실기 치환 2-나프틸기를 들 수 있다.

R^1 -으로서, 치환기를 갖고 있어도 좋은 2-나프틸기의 구체적인 예를 나타내었지만, 2-나프틸기 이외이고 페닐기와 같은 아릴기, 2-티에닐기나 2-후라닐기와 같은 헤테로환기, 아랄킬기, 불소 함유 알킬기 및 알킬기에 대해서도, 상기의 2-나프틸기의 경우와 동일한 치환기를 갖고 있어도 좋다.

동일하게 식 (1) 중, R^2 -와 R^1 -과는, 동일 또는 다르다. R^2 -는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 기이고, 구체적으로는 탄소수 1-20의 함불소 알킬기, 보다 구체적으로는 CF_3 -기, C_2F_5 -기, $n-C_3F_7$ -기, $n-C_7F_{15}$ -기로 예시되는 퍼플루오로알킬기 C_pF_{2p+1} -기 ($p=1-20$); CHF_2 -기, CH_2F -기, $CH(CF_3)_2$ -기로 예시되는 부분(partial)-플루오로알킬기; 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 부틸기, 터셔리부틸기, 아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기와 같은 탄소수 1-12의 알킬기로 예시되는 알킬기; 벤질기, 페네틸기, 불소치환 벤질기로 예시되는 아랄킬기를 예로 들 수 있다. 이들 알킬기나 아랄킬기가, R^1 -로 예시된 것과 동일한 치환기를 갖고 있어도 좋다. 또, R^2 -은, R^1 -로 예시된 것과 동일한 아릴기나 헤테로환기도 예로 들 수 있다. 이 중에서, R^2 -은, 퍼플루오로알킬기 C_pF_{2p+1} -기 ($p=1-10$)인 것이 바람직하다.

동일하게 식 (1) 중, R^3 -, R^4 -, 및 R^5 -은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 기로서 동일 또는 다르고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 아밀기, 헥실기, 시클로헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 도데실기로 예시된 탄소수 1-20의 직쇄상 또는 환상의 알킬기; 알콕시기나 할로젠 원자와 같은 치환기를 갖고 있는 이러한 알킬기; 벤질기, 페네틸기와 같은 아랄킬기; 할로젠 원자와 같은 치환기를 갖고 있는 이러한 아랄킬기; 페닐기, 토릴기로 예시되는 아릴기를 예로 들 수 있다.

동일하게 식 (1) 중, -Z는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 공유 결합성기이고, 구체적으로는, 탄소수 2-20의 알킬렌기; 탄소수 2-20 알케닐렌기; 탄소수 2-20 알키닐렌기; 페닐렌기, 비페닐렌기로 예시된 알릴렌기, 술폰기나 카르복실기나 니트로기나 할로젠 원자와 같은 치환기를 갖고 있는 이러한 알릴렌기 (arylene group); 질소 원자나 유황 원자를 갖는 헤테로 알릴렌기; 시란지일기로 예시되는 규소 함유기를 예로 들 수 있다. -Z는, 이들 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알릴렌기, 헤테로 알릴렌기 및 규소 함유기가 복수결합하고 있어도 좋다.

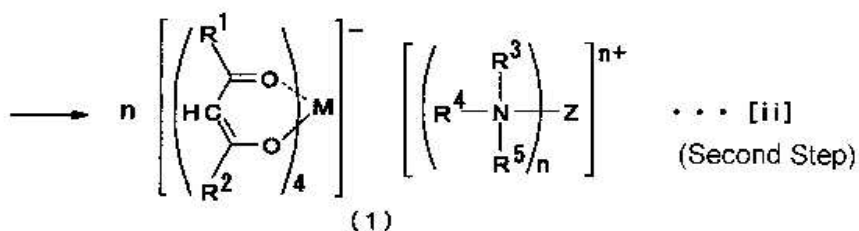
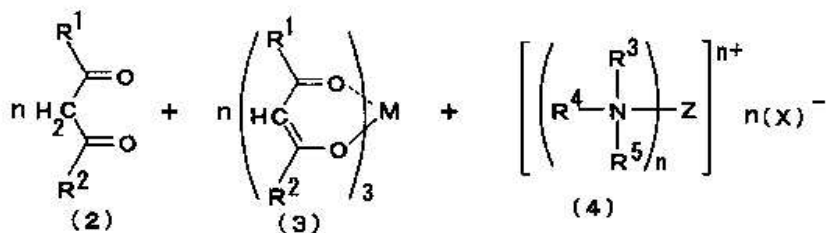
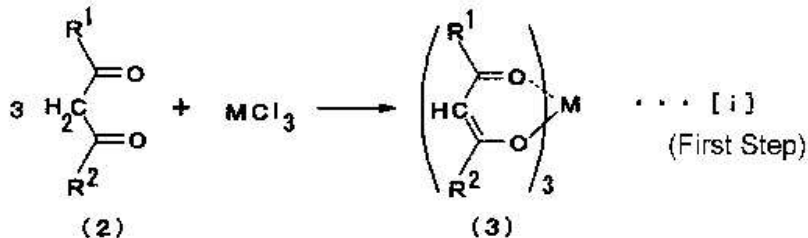
발광성 유기 화합물은, 1 단계로 합성하는 방법과, 2 단계로 합성하는 방법 중 어느 하나에 의해 얻어진다.

1 단계 합성법은, 1, 3-부탄디온 유도체 4 당량과, 수산화나트륨 4 당량을 유기 용매중에서 혼합한 후, 암모늄기를 n 개 갖고 있는 4 급 암모늄 화합물 1 / n 당량과 금속 화합물 1 당량과 반응시키고, 발광성 유기 화합물을 얻는 것이다.

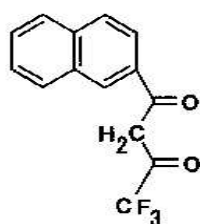
다른 1 단계 합성법은, 금속 화합물 1 당량과, 1, 3-부탄디온 유도체 4 당량과, 수산화나트륨 4 당량을 유기 용매중에서 혼합한 후, 암모늄기를 n 개 갖고 있는 4 등급 암모늄 화합물 1 / n 당량과 반응시켜 발광성 유기 화합물을 얻는 다.

발광성 유기 화합물은, 상기의 1 단계 합성법보다도 다음 2 단계 합성법으로 합성되는 것이 순도, 수율 모두 높기 때문에 바람직하다.

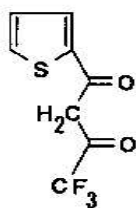
2 단계 합성법은, 예를 들면 하기의 화학 반응 식 [i] 및 [ii] 로 나타나는 것이다. 2 단계 합성법은, 1, 3-부탄 디온 유도체 (2) 의 3 당량에 금속 화합물, 예를 들면 염화유로피움 (M=E u) 의 1 당량을 반응시키고 1, 3-부탄 디온 유도체 3 분자가 금속 M1 원자에 배위한 금속 착체 중간체 (3) 를 조제한 화학 반응 식 [i] 로 나타나는 제 1 공정, 동일 또는 다른 1, 3-부탄디온 유도체 (2) 의 n 당량과, 이 금속 착체 중간체 (3) 의 n 당량에, 암모늄기를 n 개 갖고 있는 4 등급 암모늄 화합물 (4) 의 1 당량을 반응시키는 화학 반응 식 [ii] 로 나타나는 제 2 공정을 거 쳐, 발광성 유기 화합물 (1) 을 얻는 것이다.



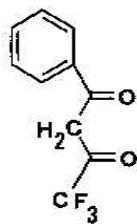
상기식 (2) 으로 표시되는 원료인 1, 3 - 부탄디온 유도체는, 합성한 것이어도 좋고, 시판품라도 좋다. 구체적으로는 아래와 같은 부탄디온 유도체 1 - 5 를 예로 들 수 있다.



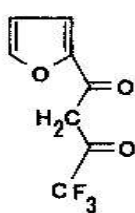
Butanedione
Derivative 1



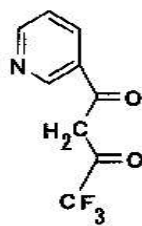
Butanedione
Derivative 2



Butanedione
Derivative 3

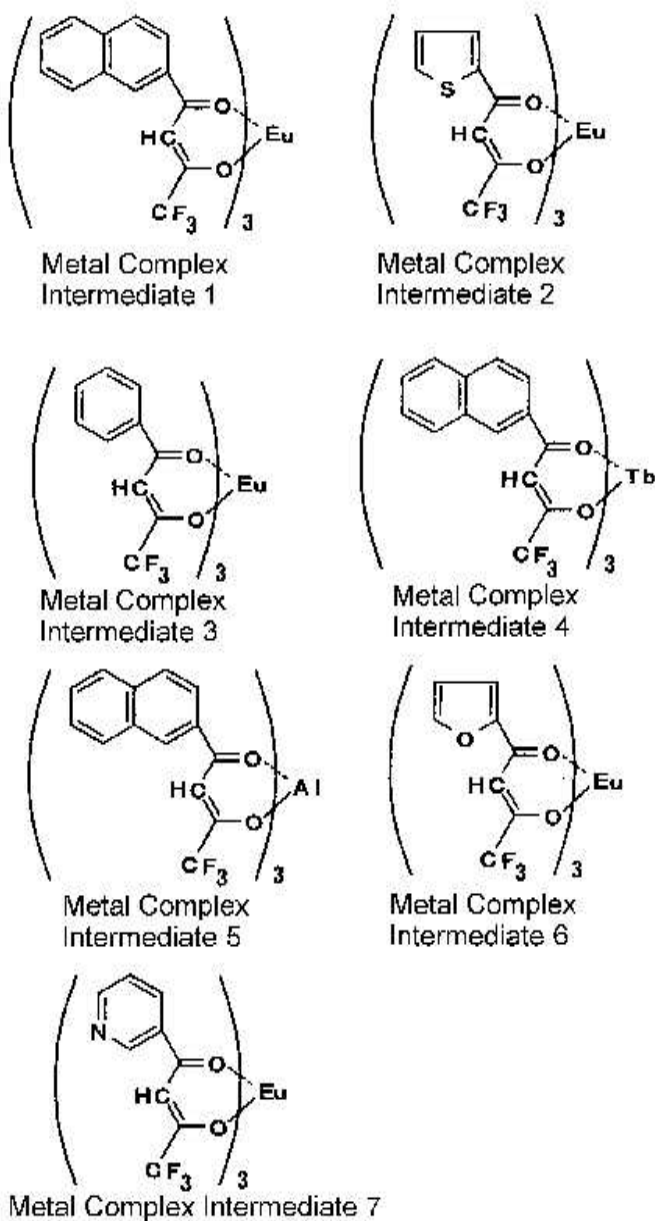


Butanedione
Derivative 4

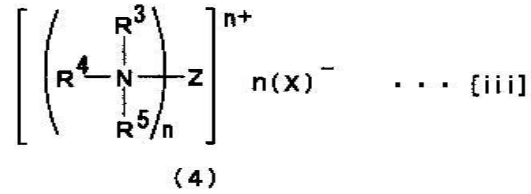
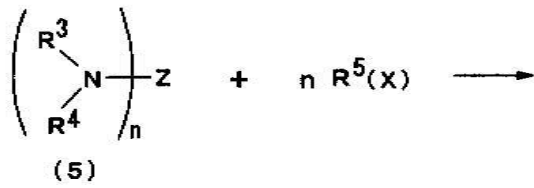


Butanedione
Derivative 5

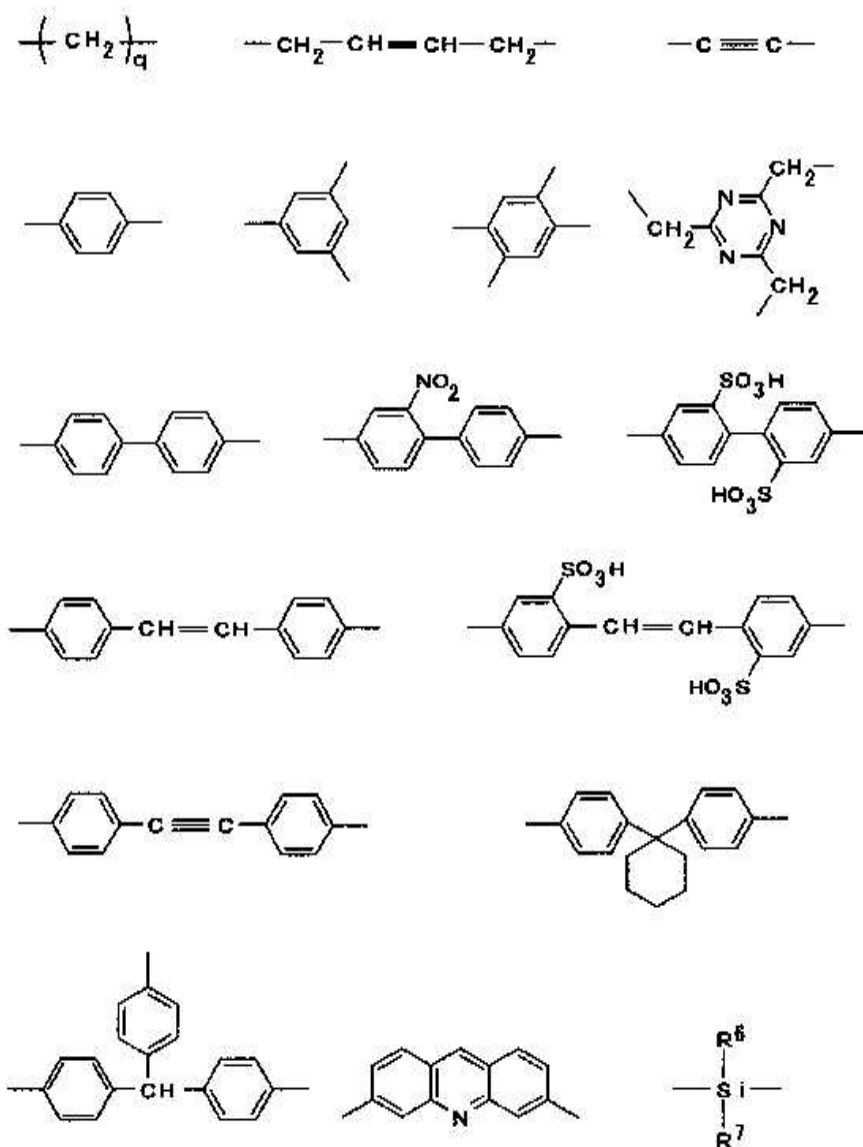
상기식 (3) 으로 표시된 중간 생성물이며, 1, 3 - 부탄디온 유도체의 3 분자가 금속 화합물 유래의 금속 M의 1 원자에 배위하고 있는 금속 착체 중간체는, 구체적으로는 하기의 금속 착체 중간체 1 - 7 을 예로 들 수 있다.



상기식 (4) 으로 표시되는 암모늄기를 복수개 갖고 있는 4급 암모늄 화합물은, 예를 들면 하기 화학식 [iii] 에 나타내는 반응에 의해 조제할 수 있는 것이다. 시발 물질인 디아민 화합물 ($n = 2$) 이나 트리아민 화합물 ($n = 3$) 과 같은 아민 화합물 (5)를, 에틸알콜과 같은 알코올 용매 중에서, 요오드 메탄 CH_3I 과 같은 할로젠화 알킬 R^5X 로 예시되는 알킬화제로, N-알킬화 즉 4급화에 의해 암모늄기를 복수개 갖고 있는 4급 암모늄 화합물 (4) 이 조제된다. 이 4급 암모늄 화합물 (4) 은 착체 이온과의 염을 형성하는 4급 암모늄기를 복수 가지는 복핵형 4급 암모늄 화합물 (multi-ammonium salt) 이다. 이 4급 암모늄 화합물은, 발광성 유기 화합물에 있어서, 스페이서로서의 역할을 다 하는 것이다.

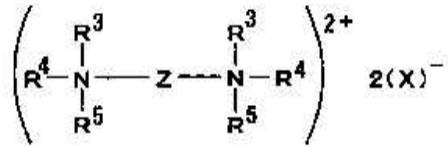


상기식 (4) 에서 공유결합성기 - Z 는, 구체적으로는 2-4 개의 것으로서, 하기

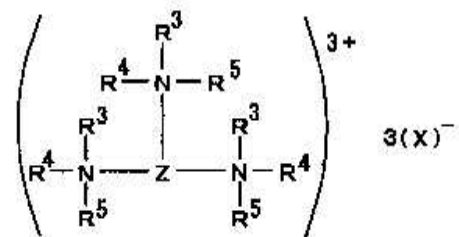


을 예로 들 수 있다. 또한, $q = 2-6$ 이다. 또 $-R^6$, $-R^7$ 은 수소 원자, 또는 알킬기이다.

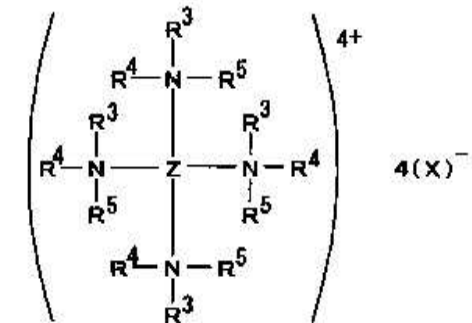
상기식 (4) 으로 표시되는 4 급 암모늄 화합물은, 구체적으로는 하기와 같은 암모늄 화합물의 예 (I) - (III) 를 들 수 있다. 또한, R^3 -, R^4 -, R^5 -, 및 -Z는 상기와 동일하다. (X)-은, 불소이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온과 같은 할로젠 이온으로 예시된 1 가의 무기물 음이온을 예로 들 수 있다. 그 중에서도 보다 바람직한 (X)-는, 염소 이온 및 요오드 이온이다.



Example of Ammonium Compound (I)

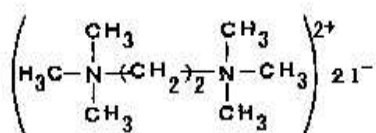


Example of Ammonium Compound (II)

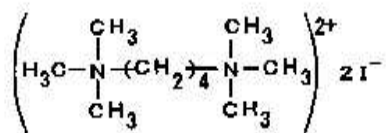


Example of Ammonium Compound (III)

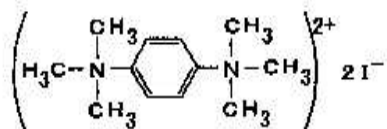
보다 구체적으로는, 하기의 암모늄 화합물 1-13을 들 수 있다.



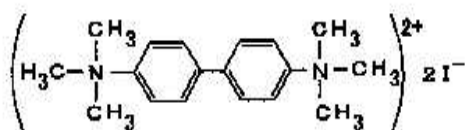
Ammonium Compound 1



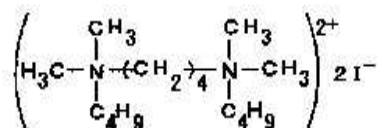
Ammonium Compound 2



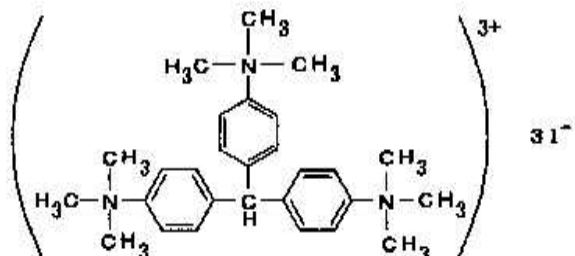
Ammonium Compound 3



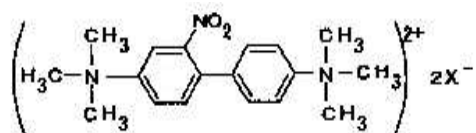
Ammonium Compound 4



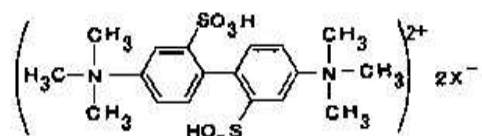
Ammonium Compound 5



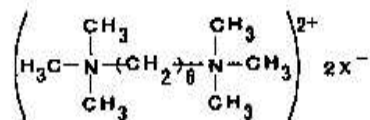
Ammonium Compound 6



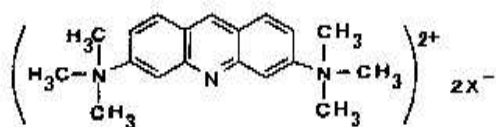
Ammonium Compound 7



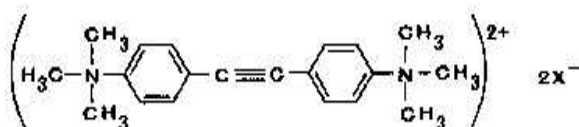
Ammonium Compound 8



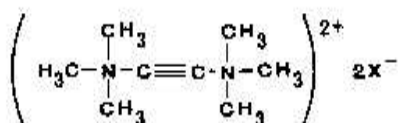
Ammonium Compound 9



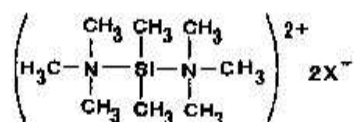
Ammonium Compound 10



Ammonium Compound 11

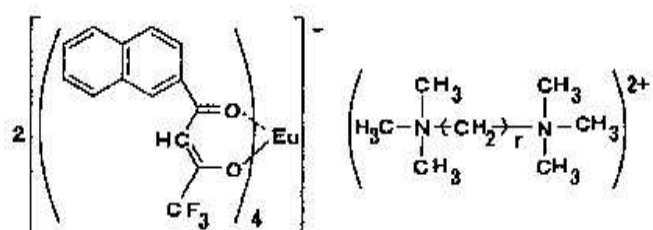


Ammonium Compound 12

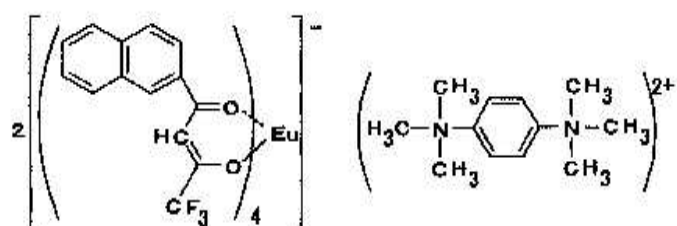


Ammonium Compound 13

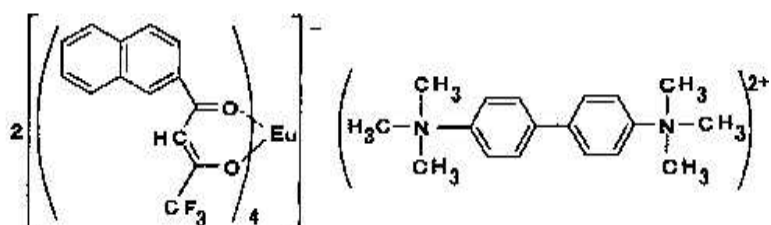
상기식 (1) 로 표시되는 발광성 유기화합물은, 상기의 1, 3-부탄디온 유도체 (2) 와, 상기의 금속 착체 중간체 (3) 과, 암모늄기를 복수 갖고 있는 4급 암모늄 화합물 (4) 와의 임의의 조합에 의해 합성된 복핵형의 착화합물이다. 구체적으로는, 하기의 발광성 유기화합물 1-9를 들 수 있다.



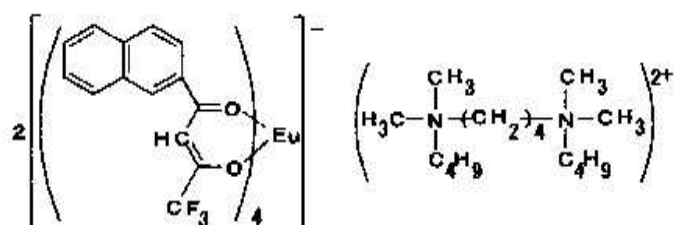
Luminous Organic Compound 1 (r=2)
Luminous Organic Compound 2 (r=4)
Luminous Organic Compound 3 (r=6)



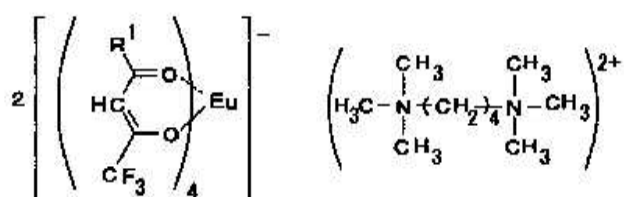
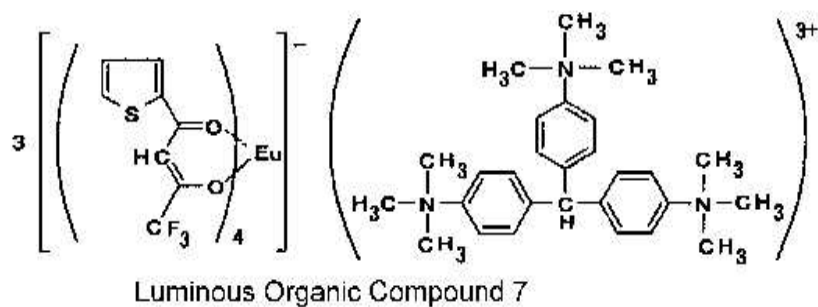
Luminous Organic Compound 4



Luminous Organic Compound 5

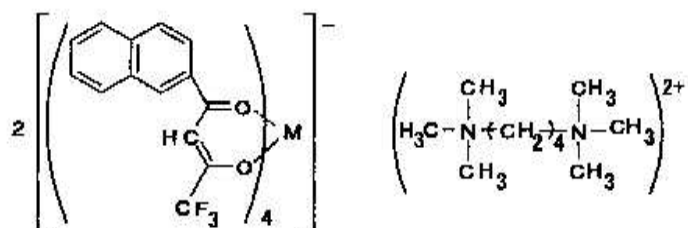


Luminous Organic Compound 6



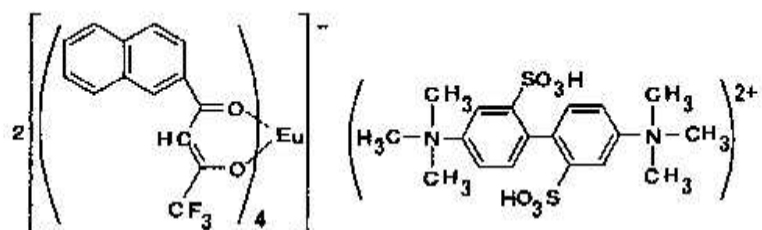
Luminous Organic Compound 8 (R¹-: )

Luminous Organic Compound 9 (R¹-: )

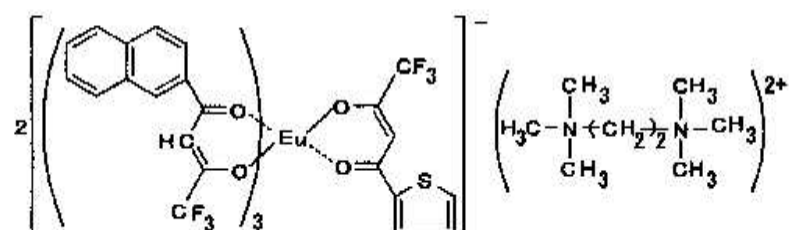


Luminous Organic Compound 10 (M=Tb)

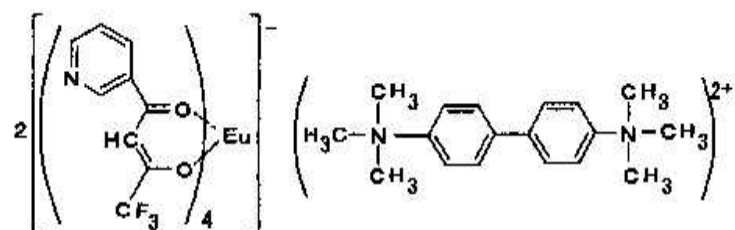
Luminous Organic Compound 11 (M=Al)



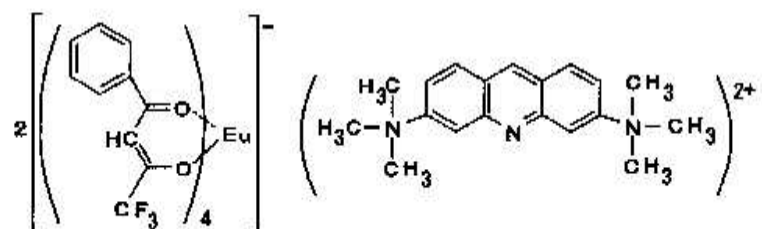
Luminous Organic Compound 12



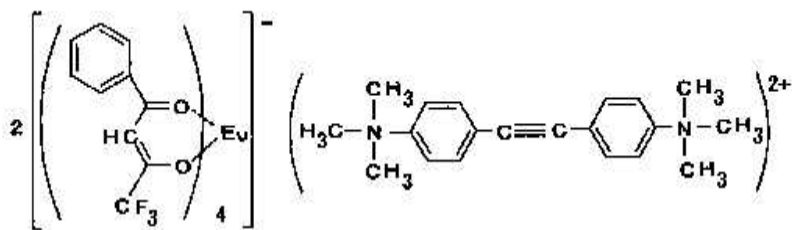
Luminous Organic Compound 13



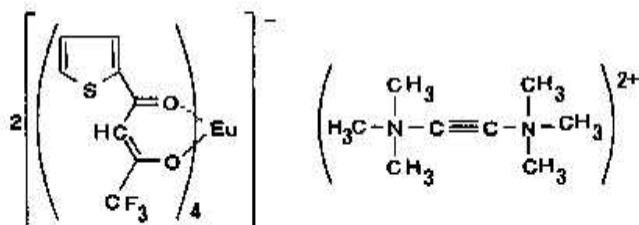
Luminous Organic Compound 14



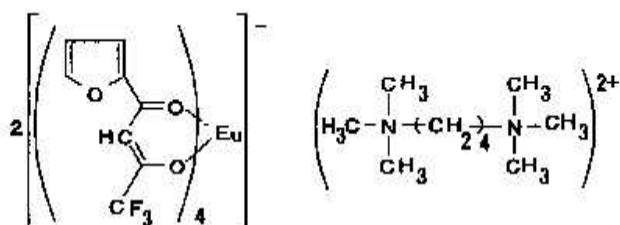
Luminous Organic Compound 15



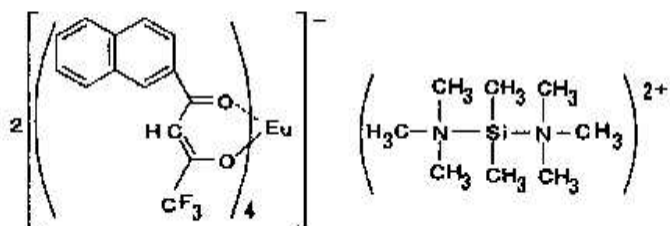
Luminous Organic Compound 16



Luminous Organic Compound 17



Luminous Organic Compound 18



Luminous Organic Compound 19

이러한 발광성 유기화합물은, 무색분말이고형광 발광제로서 잉크 조성물에 함유시켜서 사용되는 것이다.

다음으로 본 발명의 잉크 조성물에 관하여 상세히 설명한다.

잉크 조성물은, 이 발광성 유기화합물을 용매에 용해 또는 미세 분산시키고, 필요에 따라 바인더 수지, 각종 계면활성제 등과 같은 통상 함유되어 있는 잉크 조성물 성분과 혼합한 것이다.

잉크 조성물 중의 발광성 유기화합물의 농도는, 0.01-5 중량%, 바람직하게는 0.1-3 중량%이다. 이 농도가 0.01 중량% 미만이면 발광량이 적어져서 발광한 인자 정보의 판독이 어려워지고, 한편, 5 중량%를 넘는다면 자기 흡수가 생겨서 발광 강도가 작아지는 우려가 있다.

잉크 조성물에 사용된 용매로서, 예를들면 메틸알코올, 에틸알코올, 프로판올, 이소프로판올 등의 알코올계 용제; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 글리콜의 모노에테르계 용제; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜계 용제; 1,2-헥산디올, 2,4,6-헥산트리올 등의 폴리올계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 4-메톡시-4-메틸펜타논 등의 케톤계 용제; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 탄화수소계 용제; 초산에틸, 초산 n-프로필 등의 에스테르계 용제; 디메틸설폭사이드; N-메틸-2-피롤리돈, γ-부틸로락톤; 톨루엔, 크실렌과 같은 고비등점 석유계 용제를 사용할 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 복수종을 혼합하고 사용될 수 있다.

용제는, 잉크 조성물 중의 발광성 유기화합물의 발광 강도가 최대로 되도록, 비교적 고농도인 동시에 안정하게 발광성 유기 화합물을 용해시키는 것이 가능한 케톤계 용제, 초산에틸과 같은 에스테르계 용제 및 알코올계 용제 중의 복수 혼합물인 것이 바람직하다.

잉크 조성물에 사용된 바인더 수지는, 발광성 유기화합물을 피기록체 표면에 단단히 정착시키기 위한 것이고, 상기의 용매에 대한 용해성이 높고, 잉크 조성물의 점도를 적당하게 조절할 수 있는 것이 바람직하다. 바인더 수지로서, 구체적으로는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈-초산비닐 공중합체등과 같은 폴리비닐계 수지; 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 폴리에틸렌아민 등과 같은 폴리아민계 수지; 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리에틸 아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐 메타크릴레이트 등과 같은 폴리아크릴레이트계 수지; 아미노 수지; 알키도 수지; 에폭시 수지; 페놀 수지; 폴리에스테르 이미드 수지; 폴리아미드 수지; 폴리아미드 이미드 수지; 실리콘 수지; 케톤 수지; 로진; 페놀, 말레산, 푸마르산 수지등과 같은 로진 변성 수지; 석유 수지; 에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 등과 같은 셀룰로오스계 수지; 아라비아 고무, 젤라틴 등과 같은 천연 수지를 들 수 있다.

바인더 수지는, 필기구용 잉크, 잉크젯 잉크, 또는 인쇄 잉크에 범용되고 있는 폴리비닐계 수지, 폴리아크릴레이트계 수지, 폴리아민계 수지이면 바람직하다.

잉크 조성물 중의 바인더 수지의 농도는, 0-30 중량%, 바람직한 것은 1-20 중량%이다. 이 농도가 0.5 중량%보다도 적으면, 특히 비침투성의 피기록체에 대해서 발광성 유기 화합물을 충분히 정착시킬 수 없다. 30 중량%보다도 많으면, 잉크조성물의 토출 안정성을 저하시키거나, 발광성 유기화합물 분자의 주위를 바인더 층이 두껍게 덮게 되어 발광성 유기 화합물의 발광 강도의 저하를 초래하거나, 바인더 수지 자체에 기인하는 발광에 의한 발광성 유기 화합물의 발광의 장애를 일으킬 우려가 있다.

잉크 조성물은 물, 또는 수용성 유기 용제와 물로 이루어지는 수성 용제를 사용하고 있는 경우는, 계면활성제, 분산제, 시클로텍스트린(CD), 소포제 등과 같은 첨가제를 포함하고 있어도 좋다. 계면활성제는, 예를 들면, 알킬황산 에스테르, 인산에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 알킬아민염 등과 같은 음이온성, 비이온성, 양이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제; 불소계 계면활성제; 아세틸렌글리콜계 계면활성제를 들 수 있다. 분산제는, 예를 들면, 로진산 비누, 스테아린산 비누, 올레인산 비누, Na-디-β-나프틸메탄디설페이트, Na-라우릴설페이트, Na-디에틸헥실설페이트를 예로 들 수 있다. 시클로텍스트린(CD)은, 예를 들면, β-CD, 디메틸-β-CD, 메틸-β-CD, 히드록시에틸-β-CD, 히드록시프로필-β-CD를 예로 들 수 있다. 잉크 조성물 중의 이러한 첨가제의 농도는, 0.1-5 중량%, 바람직하게는 1-3 중량%이다.

잉크 조성물 중의 발광성 유기 화합물은, 상기 용매나 바인더 수지 등에 대한 우수한 용해성 또는 분산성을 갖고 있다.

이 잉크 조성물로 인자된 은닉해야 할 정보는, 가시광하에서는 시인할 수 없다. 그러나, 예를 들면, 이 인자 부분에, 블랙라이트 램프와 같은 자외선 램프에 의해 약 365 nm의 자외광을 조사하면, 발광성 유기 화합물이 여기되고, 가시 영역에서의 발광을 한 결과, 정보를 시인할 수 있다. 이 잉크 조성물은, 시큐어리티잉크로서 유용하다.

다음으로 본 발명의 발광 유기 화합물을 발광층에 함유한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 관하여 상세히 설명한다.

적층형의 유기 일렉트로루미네센스 소자는, 일반적으로투명한 절연성 기판상에 양극 / 정공주입 수송층 / 발광층 / 전자 주입 수송층 / 음극으로 이루어진 구성으로 형성된 것이다. 기판의 재료로서, 유리, 수지 등이 이용된다. 양극의 재료로서, Au등의 금속, 인듐주석산화물(ITO) 등의 투명 전극이 사용된다. 발광층에는, 발광 색소가 함유되어 있다. 정공주입 수송층의 재료로서, 전하를 효과적에 수송할 수 있는 히드라진 계나 트리아릴아민 계의 화합물이 사용된다. 전자 주입 수송층의 재료로서, 전자를 발광층에 효율적으로 수송할 수 있는 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq), 옥사디아졸 유도체, 페릴렌 유도체 등이 사용된다. 음극의 재료로서 Mg/Ag, Mg/Au, Al/Li 등이 사용된다.

양극과 음극과의 사이에 설치된 발광층에 함유된 발광 색소는, β-디케톤 형의 금속 착체로 예시되는 상기식(1)의 발광성 유기 화합물이다. 발광층 중의 발광 색소는, 발광 소자로 된 상기 발광성 유기 화합물과, 별도의 발광 소자로 이루어진 청발광의 디스티릴벤젠 유도체나 녹발광의 트리스(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq)이, 매트릭스를 형성한 것이어도 좋다. 발광성 유기 화합물과 같은 발광 색소는, 양극이나 정공 주입층으로부터의 정공과 음극이나 전자 주입층으로부터의 전자와의 재결합에 의하고 발광하는 것이다.

발광층은, 상기의 발광성 유기 화합물을 포함한 재료로 형성한다. 발광층의 형성 방법에는, 발광성 화합물을 양극이나 정공 수송층의 표면에 증착하는 방법이나, 발광성 유기 화합물을 적량 (예를 들면 1-10 중량%) 포함하는 수지 용액을 양극이나 정공 수송층의 표면에 도포 건조시키는 방법 등이 있다.

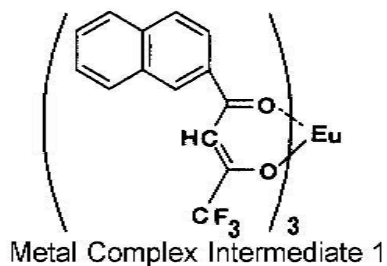
또한, 유기 일렉트로루미네센스의 발광 효율을 향상시키고, 풀 (full) 컬러 (color) 표시를 가능하게 하기 위하여, 발광층 중에 다른 형광성 유기 재료가 도프되어 있어도 좋다. 형광성 유기 재료로서는, 예를 들면, 스티벤계 색소, 코말린계 색소, 키산텐계 색소, 퀴나크리돈계 색소, 유로피움 착체, 아연 폴피린 유도체등과 같은 도프 색소 재료를 예로 들 수 있다.

이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

우선, 1, 3-부탄디온 유도체의 3 분자가 금속 화합물 유래의 금속 M의 1 원자에 배위하고 있는 상기식 (3) 으로 표시된 금속 착체 중간체에 관하여, 합성 예 1-5에서 설명한다.

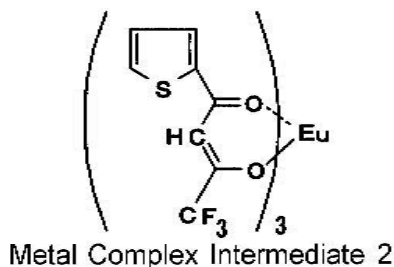
합성예 1 (금속 착체 중간체 1의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [39.9 g (0.15 mol) (도쿄 화학 사제)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [18.3 g (0.05 mol) (와코 순약사제)] 및 1N의 수산화나트륨 150 ml를, 에탄올 1000 ml 중에 혼합하고, 약 60℃로 약 3 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 1, 3-부탄디온 유도체 유로피움 착체인 금속 착체 중간체 1을 46.4 g (수율 98%) 얻었다.



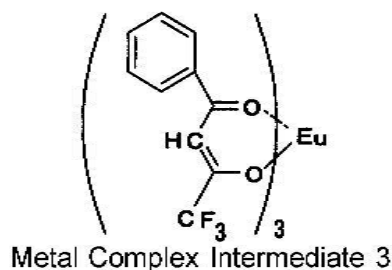
합성예 2 (금속 착체 중간체 2의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-티에닐)-1, 3-부탄디온 [33.3 g (0.15 mol) (도쿄 화학 사제)], 염화 유로피움 (III) 옥수화물 [18.3 g (0.05 mol) (와코 순약사제)] 및 1N의 수산화나트륨 150 ml를, 에탄올 1000 ml 중에 혼합하고, 약 60℃로 약 3 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 1, 3-부탄디온 유도체 유로피움 착체인 금속 착체 중간체 2를 46.4 g (수율 98%) 얻었다.



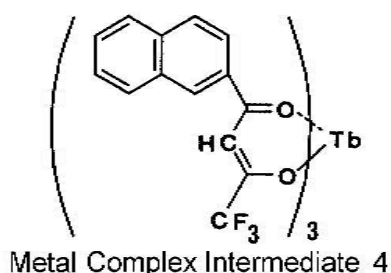
합성예 3 (금속 착체 중간체 3의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-페닐-1, 3-부탄디온 [3.24 g (0.015 mol) (도쿄 화학 사제)], 염화 유로피움 (III) 옥수화물 [1.83 g (0.005 mol) (와코 순약사제)] 및 1N의 수산화나트륨 15 ml를, 에탄올 100 ml 중에 혼합, 약 60℃로 약 3 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 1, 3-부탄디온 유도체 유로피움 착체인 금속 착체 중간체 3을 3.91 g (수율 98%) 얻었다.



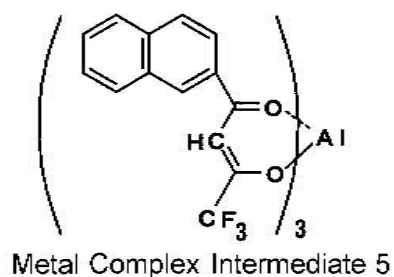
합성에 (금속 착체 중간체 4의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [13.3 g (0.05 mol) (도쿄 화성 사제)], 염화테르븀(III) 육수화물 [6.22 g (0.0167 mol) (와코 순약사제)] 및 1N의 수산화나트륨 50 ml 를, 에탄올 500 ml 중에 혼합하고, 약 60℃로 약 3 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 1, 3-부탄디온 유도체 테르븀 착체인 금속 착체 중간체 4를 15.3 g (수율 96%) 얻었다.



합성에 5 (금속 착체 중간체 5의 합성)

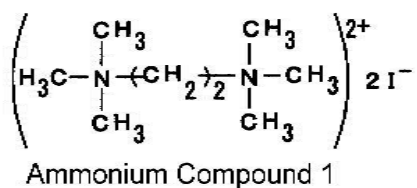
4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [13.3 g (0.05 mol) (도쿄 화성 사제)], 염화알루미늄(III) 육수화물 [4.02 g (0.0167 mol)] 및 1N의 수산화나트륨 50 ml 를, 에탄올 500 ml 중에 혼합하고, 약 60℃로 약 3 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 1, 3-부탄디온 유도체 알루미늄 착체인 금속 착체 중간체 5를 11.7 g (수율 85.2%) 를 얻었다.



다음으로, 상기식 (4) 에서 나타난 암모늄기를 복수개 가지는 4급 암모늄화합물 예에 관하여, 합성에 6-11에서 설명한다.

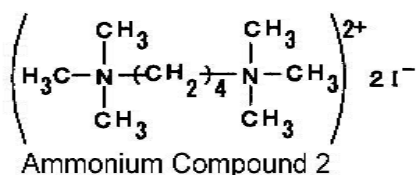
합성에 6 (암모늄 화합물 1의 합성)

N, N, N', N'-테트라메틸 에틸렌디아민 [4.64 g (0.04 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드메탄 [17.0 g (0.12 mol) (와코 순약사제)] 를 에탄올 50 ml 중에 혼합하고, 40℃로 약 5 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 N, N, N', N', N', N'-헥사메틸에틸렌디아민 디아이오다이드인 암모늄 화합물 1을 15.81 g (수율 99%) 얻었다.



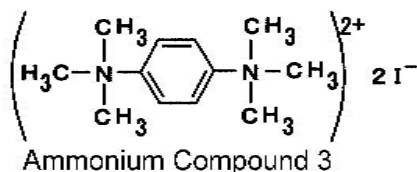
합성예 7 (암모늄 화합물 2의 합성)

N, N, N', N'-테트라메틸-1, 4-디아미노부탄 [5.77 g (0.04 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드메탄 [17.0 g (0.12 mol) (와코 순약사제)] 를 에탄올 50 ml 중에 혼합하고, 40℃로 약 5 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 N, N, N, N', N', N'-헥사메틸부틸렌디아민디아이드인 암모늄 화합물 2를 16.82 g (수율 98%) 얻었다.



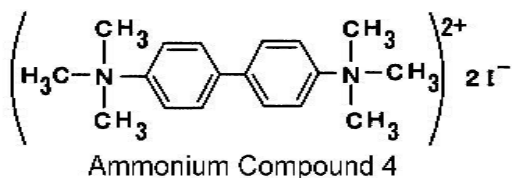
합성예 8 (암모늄 화합물 3의 합성)

N, N, N', N'-테트라메틸-p-페닐렌디아민 [6.56 g (0.04 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드메탄 [14.2 g (0.12 mol) (와코 순약사제)] 를 DMF 600 ml 중에 혼합하고, 40℃로 약 40 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 N, N, N, N', N', N'-헥사메틸-p-페닐렌디아민디아이드인 암모늄 화합물 3을 17.6 g (수율 98%) 얻었다.



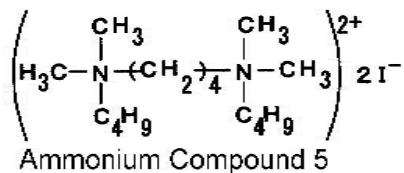
합성예 9 (암모늄 화합물 4의 합성)

N, N, N', N'-테트라메틸벤지딘 [12.0 g (0.05 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드메탄 [35.5 g (0.25 mol) (와코 순약사제)] 를 DMF 500 ml 중에 혼합하고, 실온하에서 약 40 시간 반응시킴으로서, 하기 화학식에서 보여지는 N, N, N, N', N', N'-헥사메틸벤지딘디아이드인 암모늄 화합물 4를 25.2 g (수율 96%) 얻었다.



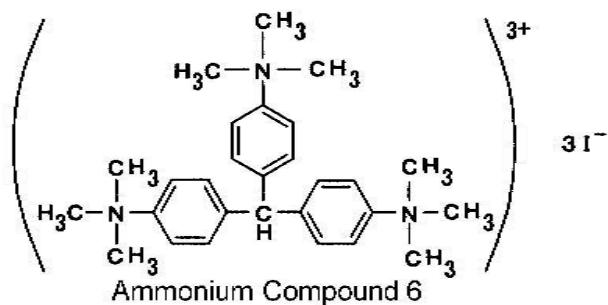
합성예 10 (암모늄 화합물 5의 합성)

N, N, N', N'-테트라메틸-1, 4-디아미노부탄 [2.88 g (0.02 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드부탄 [11 g (0.06 mol) (와코 순약사제)] 을 에탄올 50 ml 중에 혼합하고, 60℃로 약 10 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 암모늄 화합물 5를 9.99 g (수율 97%) 얻었다.



합성에 11 (암모늄 화합물 6의 합성)

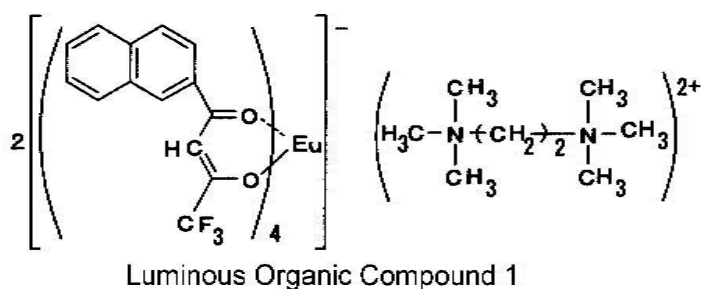
류코크리스탈 바이올렛 [1.87 g (0.005 mol) (도쿄 화성 사제)], 요오드메탄 [21.3 g (0.15 mol) (와코 순약사제)]를 DMF 100ml 중에 혼합하고, 60℃로 약 5 시간 가열 교반함으로서, 하기 화학식에서 보여지는 암모늄 화합물 6을 3.91 g (수율 98%) 얻었다.



다음으로 본 발명을 적용하는 발광성 유기 화합물을 합성한 예를 실시 합성 예 1-11에서 나타낸다.

실시합성예 1 (발광성 유기 화합물 1의 합성)

합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4,4,4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1,3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해시키고, 이 1,3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 합성에 6에서 얻은 암모늄화합물 1 [0.50 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 1을 2.69 g (수율 83.9%) 얻었다.

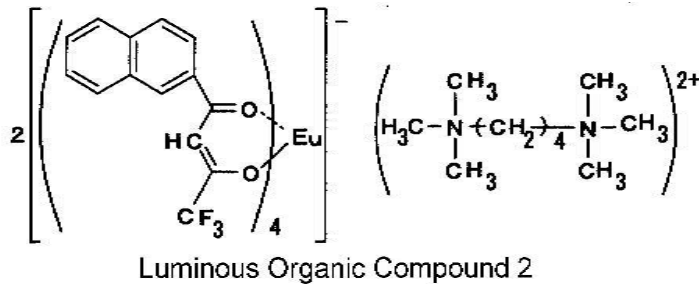


이 발광성 유기 화합물 1에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 1에 나타내었다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 1이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 2 (발광성 유기 화합물 2의 합성)

합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4,4,4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1,3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해하고, 이 1,3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온하에

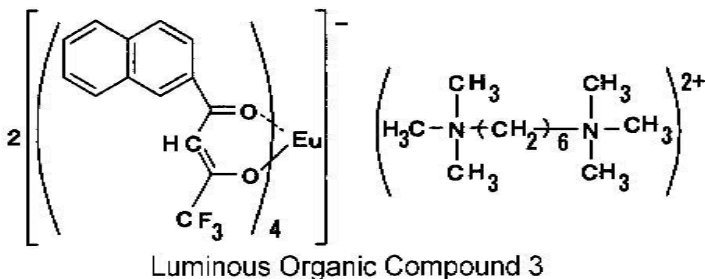
서 반응시킨 후, 합성에 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0.50 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 2를 2.86 g (수율 88.0%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 2에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 2에 나타내었다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 2가 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성에 3 (발광성 유기 화합물 3의 합성)

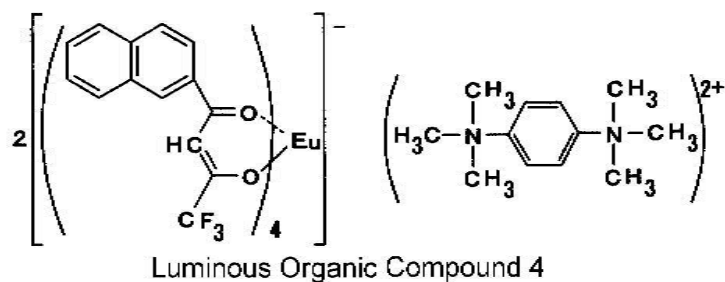
합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 더하고, 30분간 실온하에서 반응시킨 후, 헥사메토늄클로라이드 [0.386 g (0.00125 mol) (도쿄 화성 사제)]를 가하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 3을 2.93 g (수율 89.4%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 3에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 3에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 3이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성에 4 (발광성 유기 화합물 4의 합성)

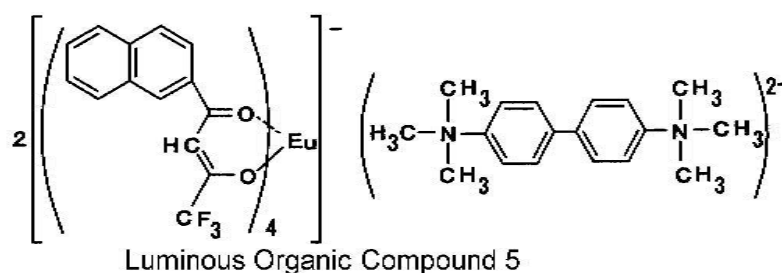
합성 예 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄 (butane) 디온 (dione) 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 가하여, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 합성에 8에서 얻은 암모늄 화합물 3 [0.560 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 4를 2.92 g (수율 89.0%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 4에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정을 한 결과를 도 4에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 4가 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성에 5 (발광성 유기 화합물 5의 합성)

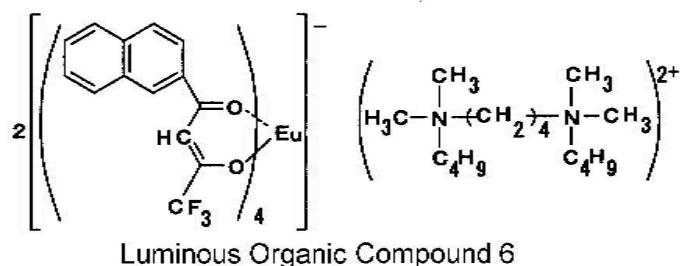
합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4,4,4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1,3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1,3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 더하고, 30분간 실온하에서 반응시킨 후, 합성에 9에서 얻은 암모늄 화합물 4 [0.655 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 5를 3.02 g (수율 89.1%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 5에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정을 한 결과를 도 5에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 5가 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성에 6 (발광성 유기 화합물 6의 합성)

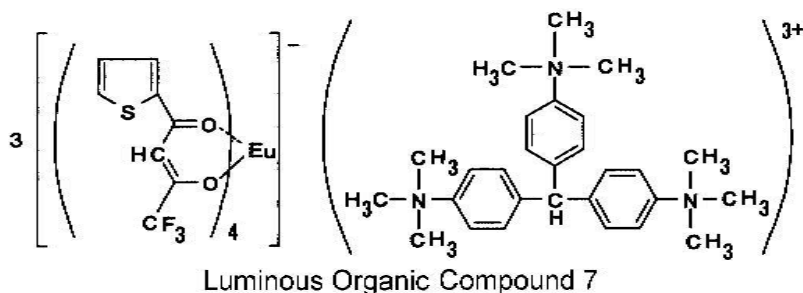
합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4,4,4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1,3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1,3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 더하고, 30분간 실온하에서 반응시킨 후, 합성에 10에서 얻은 암모늄 화합물 5 [0.640 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2 단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 6을 3.01 g (수율 90.0%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 6에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 6에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 6이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 7 (발광성 유기 화합물 7의 합성)

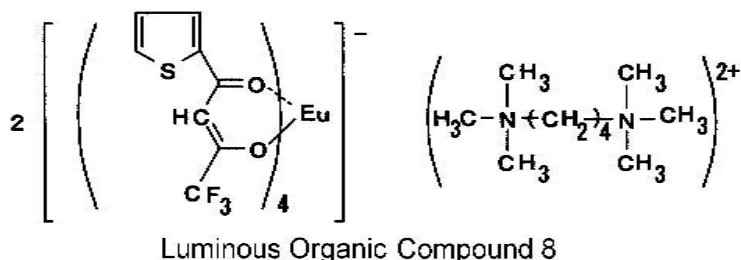
합성예 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37 g (0.0025 mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-티에닐)-1, 3-부탄디온 [0.665 g (0.0025 mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 합성예 11에서 얻은 암모늄 화합물 6 [0.666 g (0.000833 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 7을 2.96 g (수율 87.5%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 7에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 7에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 7이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 8 (발광성 유기 화합물 8의 합성)

합성예 2에서 얻은 금속 착체 중간체 2 [2.04 g (0.0025 mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-티에닐)-1, 3-부탄디온 [0.555 g (0.0025 mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5 ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 합성예 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0.535 g (0.00125 mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 8을 2.45 g (수율 87.1%) 얻었다.

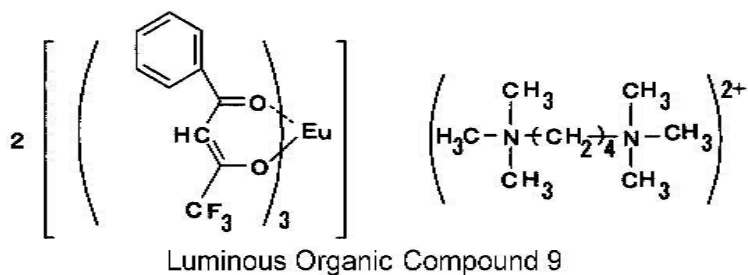


이 발광성 유기 화합물 8에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 측정을 한 결과를 도 8에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 8이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 9 (발광성 유기 화합물 9의 합성)

합성예 3에서 얻은 금속 착체 중간체 3 [1.99 g (0.0025 mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-페닐-1, 3-부탄디온 [0.540 g (0.0025 mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하

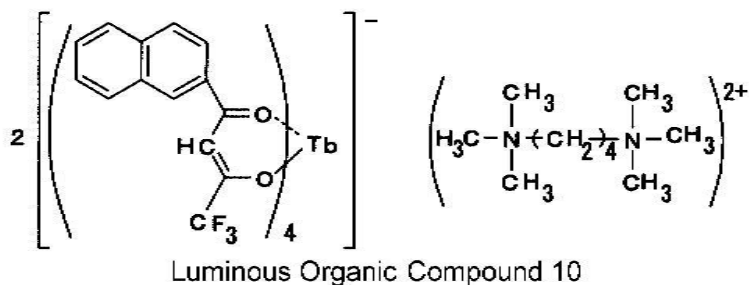
고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 합성예 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0.535g (0.00125mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 9를 2.37g (수율 86.0%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 9에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타내고, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정을 한 결과를 도 9에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 9가 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 10 (발광성 유기 화합물 10의 합성)

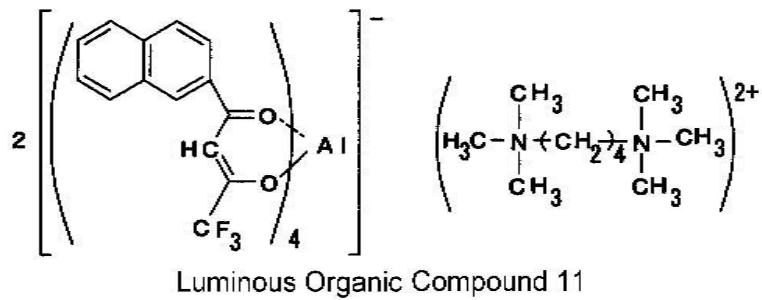
합성예 4에서 얻은 금속 착체 중간체 4 [2.39g (0.0025mol)], 4, 4, 4-트리플루오로-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [0.665g (0.0025mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해 후, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온하에서 반응시킨 후, 합성예 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0.535g (0.00125mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 10을 2.85g (수율 87.2%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 10에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표 1에 나타낸다. 이 결과는, 발광성 유기 화합물 10이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

실시합성예 11 (발광성 유기 화합물 11의 합성)

합성예 5에서 얻은 금속 착체 중간체 5 [2.03g (0.0025mol)], 4, 4, 4-트리플루오로-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [0.665g (0.0025mol) (도쿄 화학 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온하에서 반응시킨 후, 합성예 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0.535g (0.00125mol)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하는 2단계 합성법에 의해서, 하기 화학식에서 보여지는 발광성 유기 화합물 11을 2.52g (수율 85.8%) 얻었다.



이 발광성 유기 화합물 11에 관하여, 원자 흡광 분석 및 원소 분석을 행한 결과를 표1에 나타내고, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR의 측정을 한 결과도 표10에 나타낸다. 이들 결과는, 발광성 유기 화합물 11이 상기 화학식의 구조인 것을 지지한다.

<표 1>

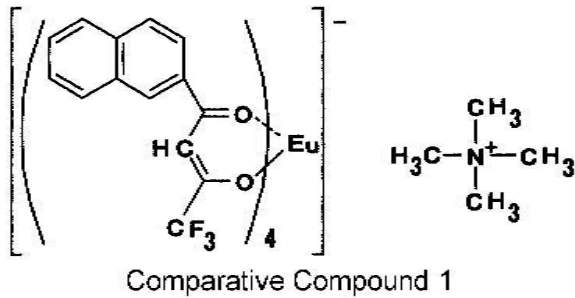
실시 합성에			합성법	원자흡광분석		원소분석		생성물	생성물의 수율 (%)	
				금속 M	상단 : 실측치 (%) 하단 : 이론치 (%)					
					M	C	H			N
발 광 성 유 기 화 합 물 의 실 시 합 성 예	1	2단계 합성법	Eu	10.7	55.6	3.45	1.02	발광성 유기 화합물1	83.9	
				11.8	56.0	3.37	1.09			
	2	2단계 합성법	Eu	10.5	56.1	3.65	1.02	발광성 유기 화합물2	88.6	
				11.7	56.4	3.49	1.08			
	3	2단계 합성법	Eu	10.5	56.0	3.70	1.04	발광성 유기 화합물3	89.4	
				11.6	56.7	3.61	1.07			
	4	2단계 합성법	Eu	10.9	56.5	3.46	1.03	발광성 유기 화합물4	89.0	
				11.8	56.0	3.37	1.09			
	5	2단계 합성법	Eu	10.4	58.0	3.36	0.98	발광성 유기 화합물5	89.1	
				11.3	57.9	3.36	1.04			
	6	2단계 합성법	Eu	11.2	57.9	3.75	1.10	발광성 유기 화합물6	89.0	
				11.3	57.3	3.83	1.04			
7	2단계 합성법	Eu	10.7	57.9	3.27	0.97	발광성 유기 화합물7	87.5		
			11.2	58.0	3.38	1.04				
8	2단계 합성법	Eu	12.9	39.6	2.54	1.27	발광성 유기 화합물8	87.1		
			13.5	39.5	2.60	1.25				
9	2단계 합성법	Eu	12.4	49.5	3.26	1.31	발광성 유기 화합물9	86.0		
			13.8	49.2	3.39	1.27				
10	2단계 합성법	Tb	12.12	56.1	3.32	1.09	발광성 유기 화합물10	87.2		
			12.17	56.1	3.47	1.07				
11	2단계 합성법	Al	2.30	62.35	3.86	1.19	발광성 유기 화합물11	85.8		
			2.27	62.33	3.87	1.21				

다음으로, 본 발명을 적용 외의 발광성 유기 화합물 및 그 제조 방법에 의해서 합성한 예를 비교합성에 1-9에 나타낸다.

비교합성에 1 (비교 화합물 1의 합성)

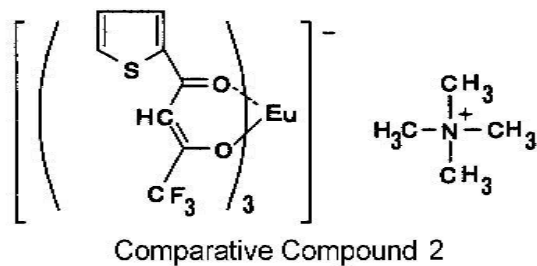
합성에 1에서 얻은 금속 착체 중간체 1 [2.37g (0.0025mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1,3-부탄디온 [0.665g (0.0025mol) (도쿄 화학 사제)] 를 에탄올 100ml 중에

혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 테트라메틸암모늄 클로라이드 [0.275g (0.0025mol) (와코 순약사제)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반하면, 하기 화학식에서 보여지는 비교화합물 1을 2.81g (수율 87.4%) 얻었다.



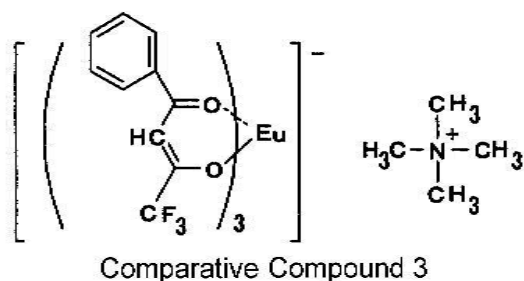
비교합성에 2 (비교 화합물 2의 합성)

합성에 2에서 얻은 금속 착체 중간체 2 [2.04g (0.0025mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-티에닐)-1, 3-부탄디온 [0.555g (0.0025mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해 후, 1N-NaOH 2.5ml (1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량)을 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 테트라메틸암모늄 클로라이드 [0.275g (0.0025mol) (와코 순약사제)]를 더하고, 가열 교반 (60℃로 약 5시간) 하여, 하기 화학식에서 보여지는 비교화합물 2를 2.11g (수율 65.0%) 얻었다.



비교합성에 3 (비교 화합물 3의 합성)

합성에 3에서 얻은 금속 착체 중간체 3 [1.99g (0.0025mol)], 4, 4, 4-트리플루오르-1-페닐-1, 3-부탄디온 [0.540g (0.0025mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해 하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N-NaOH 2.5ml를 더하고, 30분간 실온 하에서 반응시킨 후, 테트라메틸암모늄 클로라이드 [0.275g (0.0025mol) (와코 순약사제)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시킨 바, 하기 화학식에서 보여지는 비교화합물 3을 2.25g (수율 82.5%) 얻었다.



비교합성에 4 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 1의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [2.66g (0.010mol) (도쿄 화성 사제)]를 에탄올 100ml 중에 혼합 용해 후, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N의 NaOH 10.0ml를 더하고, 합성에 6로 얻은 암모늄 화합물 1 [0.500g (0.00125mol)], 염화 유로피움 (III) 옥수화물 [0.915g, 0.0025mol(와코 순약사제)]를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시킨

바, 발광성 유기 화합물 1 과 그 밖의 불순물을 함유한 착체 혼합물이 수확량 2. 38 g (수율 74. 1% : 순도 100%라고 가정한 때의 환산치) 로 얻어졌다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정을 한 결과를 도 11에 나타낸다.

비교합성에 5 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 2의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [2. 66 g (0. 010 mol) (도쿄 화성 사제)] 를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N의 NaOH 10. 0 ml 를 더하고, 합성에 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0. 535 g (0. 00125 mol)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [0. 915 g, 0. 0025 mol (와코 순약사제)] 를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시킨 바, 발광성 유기 화합물 2와 그 밖의 불순물을 함유한 착체 혼합물이 수확량 2. 65 g (수율 81. 4% : 순도 100%라고 가정한 때의 환산치) 로 얻어졌다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정된 결과를 도 12에 나타낸다.

비교합성에 6 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 6의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [2. 66 g (0. 010 mol) (도쿄 화성 사제)] 를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N의 NaOH 10. 0 ml 를 더하고, 합성에 10에서 얻은 암모늄 화합물 5 [0. 666 g (0. 00125 mol)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [0. 915 g, 0. 0025 mol (와코 순약사제)] 를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시켰다. 얻어진 생성물은, NMR을 측정한 바, 발광성 유기 화합물 6과 그 밖의 불순물을 함유한 착체 혼합물인 것으로 밝혀지고, 그 수확량이 2. 34 g (수율 69. 7% : 순도 100%라고 가정한 때의 환산치) 이었다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정된 결과를 도 13에 나타낸다.

비교합성에 7 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 7의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-나프틸)-1, 3-부탄디온 [2. 66 g (0. 010 mol) (도쿄 화성 사제)] 를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N의 NaOH 10. 0 ml 를 더하고, 합성에 11에서 얻은 암모늄 화합물 6 [0. 666 g (0. 000833 mol)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [0. 915 g, 0. 0025 mol (와코 순약사제)] 를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시켰다. 얻어진 생성물은, NMR을 측정한 바, 발광성 유기 화합물 7과 그 밖의 불순물을 함유한 착체 혼합물인 것이 밝혀지고, 그 수확량이 1. 00 g (수율 29. 5% : 순도 100%라고 가정한 때의 환산치) 로 얻어졌다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정된 결과를 도 14에 나타낸다.

비교합성에 8 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 8의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-(2-티에닐)-1, 3-부탄디온 [2. 22 g (0. 010 mol) (도쿄 화성 사제)] 를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 이 1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량인 1N의 NaOH 10. 0 ml 를 더하고, 합성에 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0. 535 g (0. 00125 mol)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [0. 915 g, 0. 0025 mol (와코 순약사제)] 를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시켰다. 얻어진 생성물은, NMR을 측정한 바, 발광성 유기 화합물 8과 그 밖의 불순물을 함유한 착체 혼합물인 것이 밝혀졌고, 그 수확량이 1. 34 g (수율 47. 7% : 순도 100%라고 가정한 때의 환산치) 로 얻어졌다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 측정된 결과를 도 15에 나타낸다.

비교합성에 9 (1 단계 합성법에 의한 발광성 유기 화합물 9의 합성)

4, 4, 4-트리플루오르-1-페닐-1, 3-부탄디온 [2. 16 g (0. 010 mol) (도쿄 화성 사제)] 를 에탄올 100 ml 중에 혼합 용해하고, 1N의 NaOH 10. 0 ml (1, 3-부탄디온 유도체에 대해 1 당량) 을 더하고, 합성에 7에서 얻은 암모늄 화합물 2 [0. 535 g (0. 00125 mol)], 염화유로피움 (III) 옥수화물 [0. 915 g, 0. 0025 mol (와코 순약사제)] 를 더하고, 60℃로 약 5시간 가열 교반시킨 바, 발광성 유기 화합물 9가 수확량 1. 68 g (수율 61. 0%) 로 얻었다. 이것의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 측정을 한 결과를 도 16에 나타낸다.

비교합성에 1-9의 실험 결과를 표 2에 정리하였다.

<표 2>

비교 합성에	합성법	생성물	생성물의 수율 (%)
발 광 성 유 기 화 합 물 의 비 교 합 성 에	1	2단계합성법	비교화합물1
	2	2단계합성법	비교화합물2
	3	2단계합성법	비교화합물3
	4	1단계합성법	발광성 유기화합물1 (불순물착체와의 혼합물)
	5	1단계합성법	발광성 유기화합물2 (불순물착체와의 혼합물)
	6	1단계합성법	발광성 유기화합물6 (불순물착체와의 혼합물)
	7	1단계합성법	발광성 유기화합물7 (불순물착체와의 혼합물)
	8	1단계합성법	발광성 유기화합물8 (불순물착체와의 혼합물)
	9	1단계합성법	발광성 유기화합물9 (불순물착체와의 혼합물)

표 1으로부터 알 수 있듯이, 제 1 공정 및 제 2 공정에서 이루어진 2 단계 합성법인 발광성 유기 화합물 제조 방법의 실시합성에 1-11에서는, 목적물인 발광성 유기 화합물이 고수율로 생성되고 있고, 그 원자흡광분석 결과 및 원소 분석 결과가 거의 이론치와 일치하고 있기 때문에 순도가 높은 것이었다. 이와 같이, 2 단계 합성법인 발광성 유기 화합물 제조 방법이, 순도나 수율의 면에서 유리하다. 이에 반하여, 표 2부터 밝혀진 바와 같이, 1 단계 합성법인 비교합성에 4-9에서는, 목적으로 하는 발광성 유기 화합물이 불순물을 포함하고 있는 낮은 순도로 생성되거나, 목적으로 하는 발광성 유기 화합물이 순도가 높게 생성되더라도 낮은 수율로 밖에 얻어지지 않았다.

다음으로, NMR 측정 결과에 관하여, 상세히 검토한다. 실시합성에 1-9로 합성한 발광성 유기 화합물 1-9의 NMR 스펙트럼인 도 1-9와, 비교합성에 4-9로 각각 합성한 발광성 유기 화합물 1, 2, 6, 7, 8, 9의 NMR 스펙트럼인 도 11-16을 비교하고 검토한 바, 이하에 관한 것이 밝혀졌다.

NMR의 분석 결과 1 : 실시 합성에 1-9로 합성한 발광성 유기 화합물 1-9의 NMR 스펙트럼의 도 1-9로부터 명확한 바와 같이, 이러한 화합물은, 1, 3-부탄디온 유도체가, 희토류 금속 E u 일 것인 금속에 대해 등가하게 배위한 착체이고, 불순물을 포함하고 있지 않다고 인정됐다.

NMR 분석 결과 2 : 실시 합성 예 1과 비교 합성 예 4에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 1 NMR 스펙트럼인 도 1과 도 11을 비교한다. 도 1과 비교하면, 도 11에 나타난 바와 같이 비교 합성 예 4에서 얻어진 발광성 유기 화합물 1은, 수종류의 카르보닐기의 피크가 관측된 것에 의해 1, 3-부탄디온 유도체가 희토류 금속 E u에 등가로 배위하고 있지 않고, 불완전하게 배위하고 있다고 인정되고, 또, 미반응의 1, 3-부탄디온 유도체를 포함한다고 관측됐다.

NMR 분석 결과 3 : 실시 합성에 2와 비교합성에 5에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 2의 NMR 스펙트럼인 도 2와 도 12를 비교한다. 도 2와 비교하면, 도 12에 나타난 바와 같이 비교 합성에 5로 얻어진 발광성 유기 화합물 2는, 수종류의 카르보닐기의 피크가 관측된 것에 의해, 1, 3-부탄디온 유도체가 희토류 금속 E u에 대하고 완전하게는 등가로 배위하고 있지 않다고 인정됐다.

NMR 분석 결과 4 : 실시합성에 6 과 비교합성에 6 에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 6 의 NMR 스펙트럼인 도 6 과 도 13 을 비교한다. 도 6 과 비교하면, 도 13 에 나타내도록 비교합성에 6 로 얻어진 발광성 유기 화합물 6 은, 수중류의 카르보닐기의 피크가 관측된 것에 의해, 1, 3 -부탄디온 유도체가 희토류 금속 E u 에 대해서 완전하게 등가로 배위하고 있지 않는 것이 관측됐다.

NMR 분석 결과 5 : 실시합성에 7 과 비교합성에 7 에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 7 의 NMR 스펙트럼인 도 7 과 도 14 를 비교한다. 도 7 과 비교하면, 도 14 에 나타내도록 비교합성에 7 로 얻어진 발광성 유기 화합물 7 은, 수중류의 카르보닐기의 피크가 관측된 것에 의해, 1, 3 -부탄디온 유도체가 희토류 금속 E u 에 등가로 배위하고 있지 않고, 불완전하게 배위하고 있다고 인정되며, 또, 미반응의 1, 3 -부탄디온 유도체를 포함한다고 관측됐다.

NMR 분석 결과 6 : 실시합성에 8 과 비교합성에 8 에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 8 의 NMR 스펙트럼인 도 8 과 도 15 를 비교한다. 도 8 과 비교하면, 도 15 에 나타내도록 비교합성에 8 로 얻어진 발광성 유기 화합물 8 은, 수중류의 카르보닐기의 피크가 관측된 것에 의해, 1, 3 -부탄디온 유도체가 희토류 금속 E u 에 대해서 완전하게 등가로 배위하고 있지 않는 것이 관측됐다.

NMR 분석 결과 7 : 실시합성에 9 와 비교합성에 9 에서 각각 합성한 발광성 유기 화합물 9 의 NMR 스펙트럼인 도 9 와 도 16 을 비교하면, 양 착체 모두 1, 3 -부탄디온 유도체가 희토류 금속에 대해서 등가로 배위한 착체이라고 관측됐다.

이와 같은 NMR 분석 결과로부터도, 발광성 유기 화합물은, 제 1 공정 및 제 2 공정으로 된 2 단계의 제조 방법으로 합성된 쪽이, 1 단계의 제조 방법으로 합성된 것보다도 고순도로 얻어진다고 말한 것이 확인됐다.

다음으로, 얻어진 각 화합물에 관하여, 형광 강도를 측정하고, 형광 특성 평가를 행했다.

평가의 방법은, 100ml 의 에탄올에 각각의 발광성 유기 화합물 25mg 를 용해시키고, 형광 분광 광도계 (시마즈 제작소 사제의 RF-5300PC) 를 사용해서 형광 강도 (photo luminescence 강도) 를 측정하라고 하는 것이다. 발광성 유기 화합물 1-9, 11, 비교 화합물 1-3 및 금속 착체 중간체 1-3 의 각각에 관하여 측정한 결과를, 표 3 에 나타낸다. 형광 강도의 상대치 (1) 는, 비교 화합물 3 의 형광 강도를 1.00 으로 했을 때의 형광 강도의 상대 값이다. 또, 형광 강도의 상대치 (2) 는, 금속 착체 중간체 3 의 형광 강도를 1.00 으로 했을 때의 형광 강도의 상대 치이다.

<표 3>

		화합물	형광강도 (발광중심 파장)	형광강도의 상대치(1) (비교화합물3에 대한값)	형광강도의 상대치(2) (금속착체 중간체 3에 대한값)
실 시 합 성 예	1	발광성유기 화합물1	662 (613nm)	1.31	1.34
	2	발광성유기 화합물2	744 (613nm)	1.48	1.50
	3	발광성유기 화합물3	822 (613nm)	1.63	1.66
	4	발광성유기 화합물4	766 (613nm)	1.52	1.55
	5	발광성유기 화합물5	644 (612m)	1.28	1.30
	6	발광성유기 화합물6	758 (613nm)	1.51	1.53
	7	발광성유기 화합물7	835 (613nm)	1.66	1.69
	8	발광성유기 화합물8	510 (613nm)	1.02	1.03
	9	발광성유기 화합물9	502 (612nm)	1.00	1.02
	11	발광성유기 화합물11	262 (455nm)	0.52	0.53
비 교 합 성 예	1	비교화합물1	727 (613nm)	1.45	1.47
	2	비교화합물2	471 (613nm)	0.94	0.95
	3	비교화합물3	502 (612nm)	(1.00)	1.02
합 성 예	1	금속착체 중간체 1	665 (613nm)	1.32	1.35
	2	금속착체 중간체 2	566 (613nm)	1.13	1.15
	3	금속착체 중간체 3	493 (613nm)	0.98	(1.00)

표 3 으로부터 밝혀진 대로, 실시합성예의 발광성 유기 화합물 1-9, 11 은, 대이온으로서 단일의 암모늄기와의 착체인 비교 화합물 1-3 및 대이온를 갖지 않는 금속 착체 중간체 1-3 과 비교하여, 형광 강도에 우수한 것이었다.

발광성 유기 화합물 1-11 및 비교 화합물 1-3 에 대해서, 메틸에틸케톤, 초산에틸, 에틸알콜, 크실렌, 톨루엔에 대한 용해도에 대해서 측정한 결과를 표 4 에 나타낸다. 용해도의 측정은, 각 용매에 소정량의 착체를 투입한 후, 초음파에 1 시간,탕속중에서 가열을 1 시간 행하고, 실온하에서 하룻밤 방치한 후, 여과하고, 잔사를 건조하고, 그 불용량을 구하고, 용해도 (W / V %) 를 산출한 것이다.

<표 4>

화합물	용해도 (W/V%)				
	메틸 에틸케톤	초산에틸	에탄올	크실렌	톨루엔
발광성유기화합물1	10.0 이상	10.0 이상	0.20	0.10	0.52
발광성유기화합물2	10.0 이상	1.54	0.19	0.10	0.24
발광성유기화합물3	10.0 이상	9.01	0.14	0.18	0.31
발광성유기화합물4	10.0 이상	10.0 이상	0.08	0.22	0.23
발광성유기화합물5	10.0 이상	3.46	0.37	0.52	0.30
발광성유기화합물6	10.0 이상	10.0 이상	0.14	3.22	3.86
발광성유기화합물7	10.0 이상	10.0	0.16	0.16	0.14
발광성유기화합물8	10.0 이상	0.88	0.15	0.10	0.18
발광성유기화합물9	10.0 이상	3.55	0.11	0.12	0.30
발광성유기화합물10	10.0 이상	1.21	0.062	0.32	0.43
발광성유기화합물11	10.0 이상	1.60	0.21	0.10	0.25
비교화합물1	10.0 이상	10.0 이상	0.13	0.19	0.38
비교화합물2	9.91	9.90	0.31	0.09	0.21
비교화합물3	10.0 이상	9.01	0.35	0.21	0.19

표 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시합성예의 발광성 유기 화합물 1-11은, 비교화합물 1-3과 비교해서, 특히 유성 잉크나 인쇄 잉크로 사용되는 케톤계 용제나 초산에틸에 대한 용해성이 뛰어났다. 또, 스페이서로서의 대이온 중의 제 4급 암모늄기를 비대칭으로 함으로서, 크실렌이나 톨루엔에 대한 용해성이 향상하고 있다.

다음으로, 실시합성예의 발광성 유기 화합물을 사용해서, 잉크 조성물을 조제한 예를, 실시예 A-E에 나타낸다.

실시예 A (잉크 조성물 A의 조제)

90 g의 메틸에틸케톤과 5 g의 초산에틸과의 용액에, 발광성 유기 화합물 1의 1 g를 용해하고, 이것에 4 g의 폴리비닐 피롤리돈 [IPS사제의 PVP K-15 (상품명)]를 더하고 잉크 조성물 A를 조제했다. 잉크젯 기록 장치 [엡슨사제]를 사용하고, 보통지에 바코드 인쇄하고, 이것에 블랙라이트 램프에 의해서 자외광 (약 365 nm)을 조사한 바, 선명한 적색에 발광했다.

실시예 B (잉크 조성물 B의 조제)

90 g의 메틸에틸케톤과 5 g의 초산에틸과의 용액에, 발광성 유기 화합물 3의 1 g를 용해하고, 이것에 4 g의 폴리비닐 부티랄 [세키스이 화학 공업(주) 사제의 에스펙 BL-1]를 더하고 잉크 조성물 B를 조제했다. 잉크젯 기록 장치 [엡슨사제]를 사용하고, 보통지에 바코드 인쇄하고, 이것에 블랙라이트 램프에 의해서 자외광 (약 365 nm)을 조사한 바, 선명한 적색에 발광했다.

실시예 C (잉크 조성물 C의 조제)

90 g의 메틸에틸케톤과 5 g의 초산 에틸과의 용액에, 발광성 유기 화합물 5의 1 g를 용해하고, 이것에 4 g의 폴리 아크릴레이트계 수지 [Avecia사제의 NeoCryl B-814 (상품명)]를 더하고 잉크 조성물 C를 조제했다. 잉크젯 기록 장치 [엡슨사 제]를 사용하고, 보통지에 바코드 인쇄하고, 이것에 블랙라이트 램프에 의해서 자외광 (약 365 nm)을 조사한 바, 선명한 적색에 발광했다.

실시에 D (잉크 조성물 D의 조제)

80 g의 메틸에틸케톤과 5 g의 초산에틸과의 용액에 발광성 유기 화합물 7의 1 g를 용해하고, 이것에 15 g의 폴리 알릴아민 [닛토 방직 사제의 중량 평균분자량 약 1만의 20% 수용액 PAA-L (상품명)]를 더하고 잉크 조성물 D를 조제했다. 잉크젯 기록 장치 [엡슨사 제]를 사용하고, 보통지에 바코드 인쇄하고, 이것에 블랙라이트 램프에 의해서 자외광 (약 365 nm)을 조사한 바, 선명한 적색에 강하게 발광했다.

실시에 E (잉크 조성물 E의 조제)

90 g의 메틸에틸케톤과 5 g의 초산 에틸과의 용액에, 발광성 유기 화합물 11의 1 g를 용해하고, 이것에 4 g의 폴리 비닐 피롤리돈 [IPS사제의 PVP K-15 (상품명)]를 더하고 잉크 조성물 E를 조제했다. 잉크젯 기록 장치 [엡슨사 제]를 사용하고, 보통지에 바코드 인쇄하고, 이것에 블랙 라이트 램프에 의해서 자외광 (약 365 nm)을 조사한 바, 선명한 청색에 발광했다.

다음으로, 실시합성에 4의 발광성 유기 화합물 4를 이용하고, 트리아릴아민다이머 (TPD)를 정공수송재료 (HTM)로서 사용한 적층형 일렉트로루미네센스 소자를 제작한 예를, 실시예 F에 나타낸다.

실시에 F (일렉트로루미네센스 소자의 제작)

투명 전극으로서 이소프로필 알코올로 충분히 세정한 막두께 100 nm의 ITO 유리 기판상에, 정공주입 수송층으로서, 특개 2000-256276호의 기재에 따라 합성한 트리페닐아민 다이머를 막두께 80 nm, 발광층으로서 발광성 유기 화합물 4를 막두께 80 nm, 순차적으로 진공 증착에 의해서 형성했다. 또한 기판상에 음극으로서 Mg:Ag = 10:1로 혼합한 합금으로 막두께 150 nm의 전극을 형성하고 EL 소자를 작성했다. 15 V의 직류 전압을 인가 하였을 때, 형광휘도가 높은 적색 발광이 확인되었다.

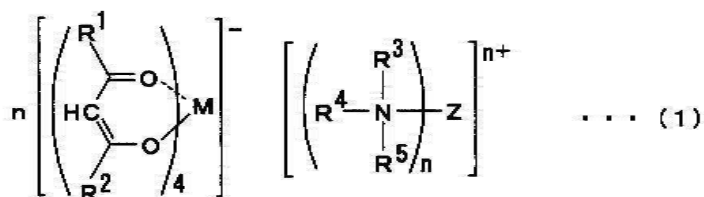
발명의 효과

본 발명에 의하면 잉크 용해성, 잉크 견뢰성, 내광성, 발광효율, 발광휘도가 충분하고, 기계적, 화학적 내구성, 발광 성능이 뛰어난 발광성 유기 화합물 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광성 유기 화합물.



이 때, 상기 식 (1) 중,

n은 2 이상의 수 ;

R^1- 및 R^2- 는, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기, 2-후라닐기, 3-피리딜기 또는 불소함유 알킬기;

M은, Eu, Tb 또는 Al의 3 개의 금속 ;

R^3- , R^4- , 및 R^5- 은, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기 ;

$-Z$ 는, n 개의 공유 결합성기이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

R^1- 은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기 또는 2-후라닐기인 것을 특징으로 하는 발광성 유기화합물.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 식 (1) 중의 R^2- 는, 탄소수 1-20인 불소함유 알킬기인 것을 특징으로 하는 발광성 유기화합물.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 식 (1) 중의 $-Z$ 는, 2개, 3개, 또는 4개의 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 발광성 유기화합물.

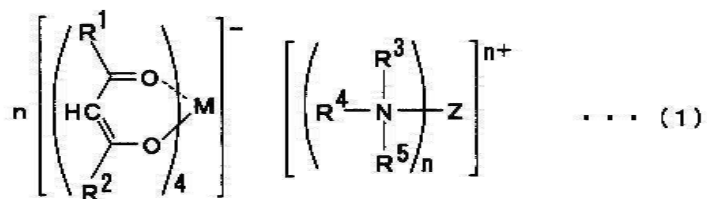
청구항 6.

제 5항에 있어서,

상기식 (1) 중의 $-Z$ 가, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알릴렌기, 헤테로 알릴렌기 및 규소 함유기의 적어도 어느 하나를 포함하고 있는 치환기를 갖고 있는 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 발광성 유기화합물.

청구항 7.

하기 식 (1)로 표시되는 발광성 유기 화합물 제조 방법에 있어서,



[상기 식 (1) 중,

n 은 2 이상의 수 ;

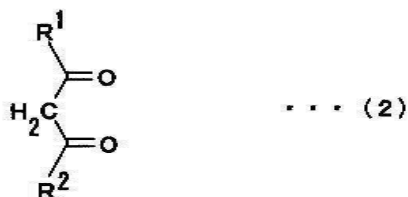
R¹- 및 R²-는, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기, 2-후라닐기, 3-피리딜기 또는 불소함유 알킬기;

M은, Eu, Tb 또는 Al의 3 개의 금속 ;

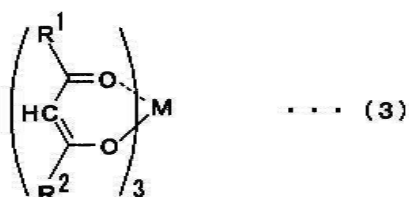
R³-, R⁴-, 및 R⁵-은, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기 ;

- Z는, n 개의 공유 결합성기이다.]

하기 식 (2) 로 나타나는 1, 3 -부탄디온 유도체와, 3개의 금속 M을 함유하는 금속 화합물을 반응시켜 하기 식 (3) 로 나타나는 금속 착체 중간체를 조제하는 제 1 공정과;

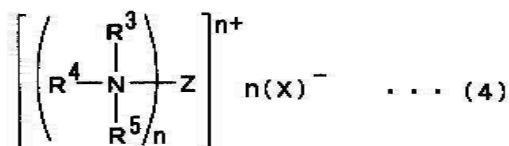


[식 (2) 중, R¹-, 및 R²-는, 상기와 동일]



[식 (3) 중, R¹-, R²- 및 M은 상기와 동일]

상기 금속 착체 중간체와, 상기 식 (2) 로 나타나는 동일 또는 다른 1, 3 -부탄디온 유도체와, 하기 식 (4) 로 나타나고 암모늄기를 복수개 갖고 있는 4 급 암모늄 화합물을 반응시키는 제 2 공정;

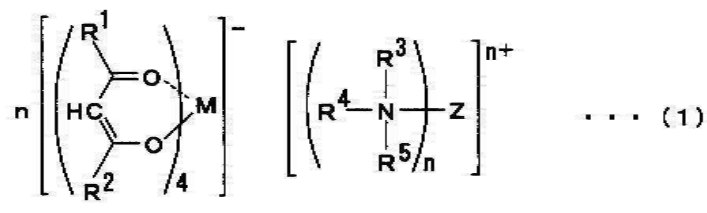


[식 (4) 중, R³-, R⁴-, R⁵-, - Z 및 n은 상기와 동일하며, (X)⁻는 대이온]

을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광성 유기 화합물 제조 방법.

청구항 8.

하기 식 (1) 로 표시되는 발광성 유기화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.



이 때, 상기 식 (1) 중,

n 은 2 이상의 수 ;

R¹- 및 R²-는, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기, 2-후라닐기, 3-피리딜기 또는 불소함유 알킬기;

M은, Eu, Tb 또는 Al의 3 개의 금속 ;

R³-, R⁴-, 및 R⁵-은, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬기, 아랄킬기, 또는 아릴기 ;

- Z는, n 개의 공유 결합성기이다.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

R¹-은, 2 -나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기 또는 2 -후라닐기인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

청구항 10.

제 8항에 있어서,

상기식 (1) 중의 R²-는, 탄소수 1 - 20인 불소함유 알킬기인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

청구항 11.

삭제

청구항 12.

제 8항에 있어서,

상기식 (1) 중의 - Z는, 2가, 3가, 또는 4개의 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

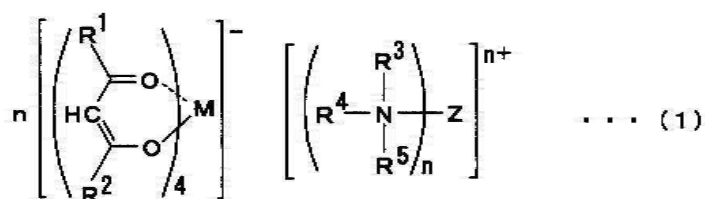
청구항 13.

제 12 항에 있어서,

상기식 (1) 중의 - Z 가, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알릴렌기, 헤테로 알릴렌기 및 규소 함유기의 적어도 어느 하나를 포함하고 있는 치환기를 갖고 있는 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 잉크 조성물.

청구항 14.

하기식 (1) 로 표시되는 발광성 유기화합물을 발광층에 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 (electro-luminescence) 소자.



이 때, 상기 식 (1) 중,

n 은 2 이상의 수 ;

R¹- 및 R²-는, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기, 2-후라닐기, 3-피리딜기 또는 불소함유 알킬기;

M은, Eu, Tb 또는 Al의 3 개의 금속 ;

R³-, R⁴-, 및 R⁵-은, 서로 동일하거나 다르고, 치환기를 갖고 있어도 좋은, 알킬기, 아릴기, 또는 아릴기 ;

- Z 는, n 개의 공유 결합성기이다.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

R¹-은, 2-나프틸기, 페닐기, 2-티에닐기 또는 2-후라닐기인 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 소자.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

상기식 (1) 중의 R²-는, 탄소수 1-20인 불소함유 알킬기인 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 소자.

청구항 17.

삭제

청구항 18.

제 14 항에 있어서,

상기식 (1) 중의 - Z는, 2가, 3가, 또는 4가의 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 소자.

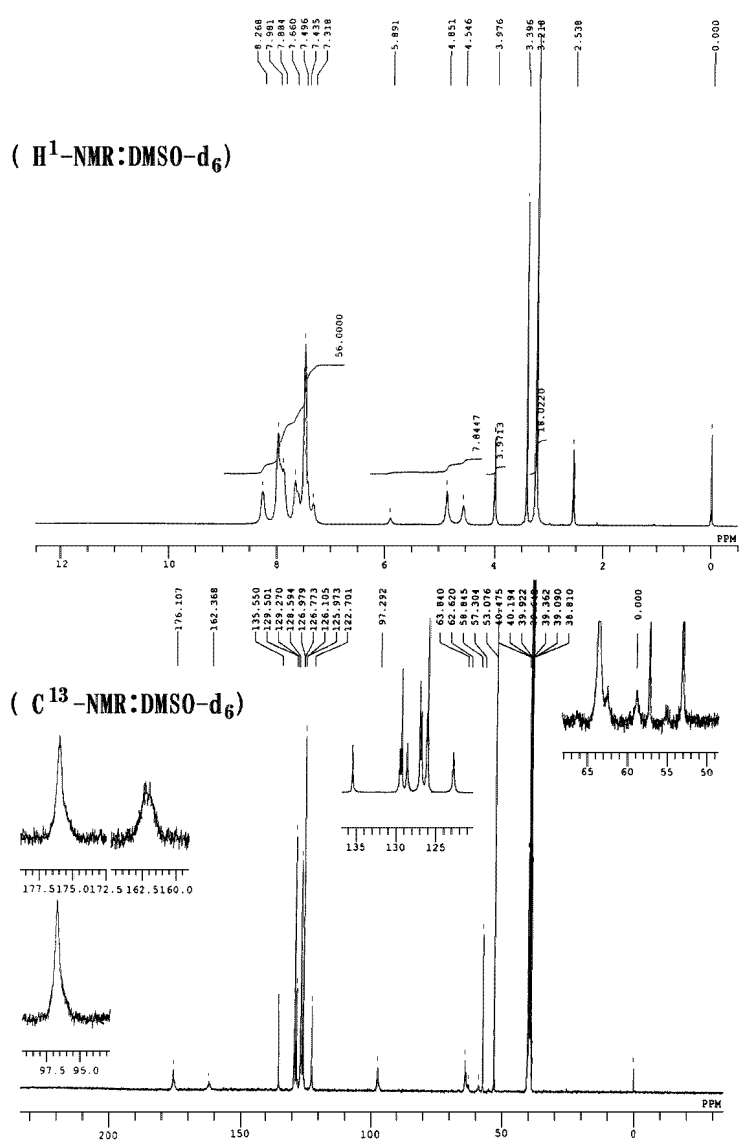
청구항 19.

제 18 항에 있어서,

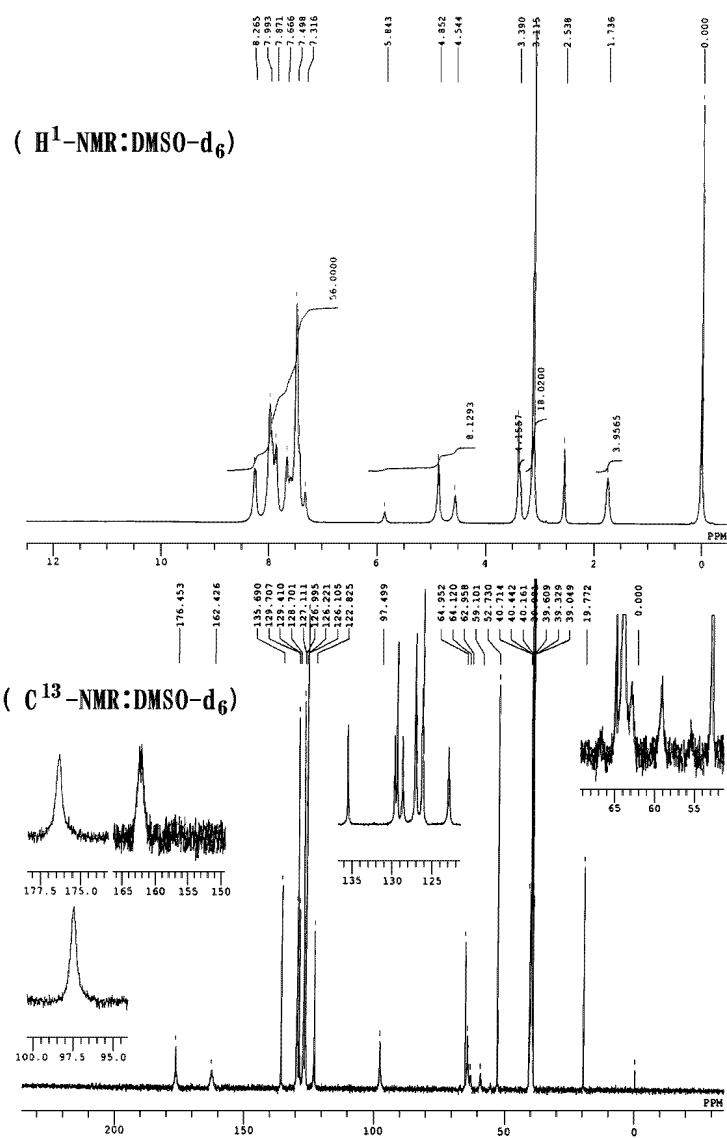
상기식 (1) 중의 - Z가, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 알릴렌기, 헤테로 알릴렌기 및 규소 함유기의 적어도 어느 하나를 포함하고 있는 치환기를 갖고 있는 공유 결합성 기인 것을 특징으로 하는 일렉트로루미네센스 소자.

도면

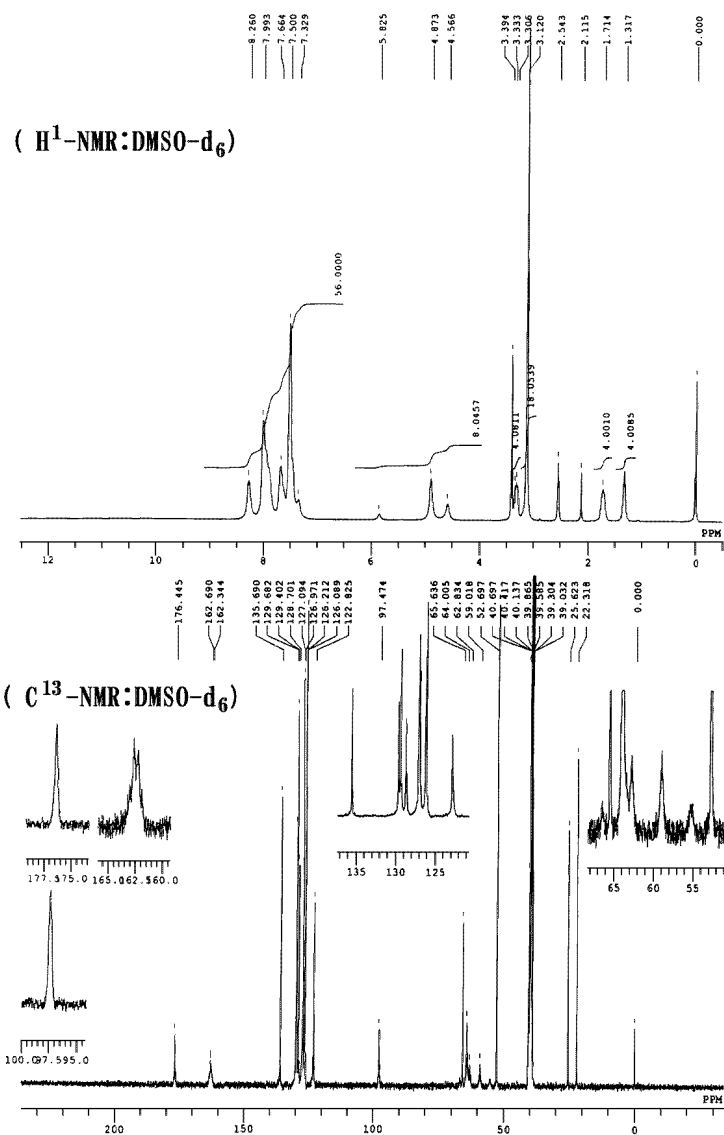
도면1



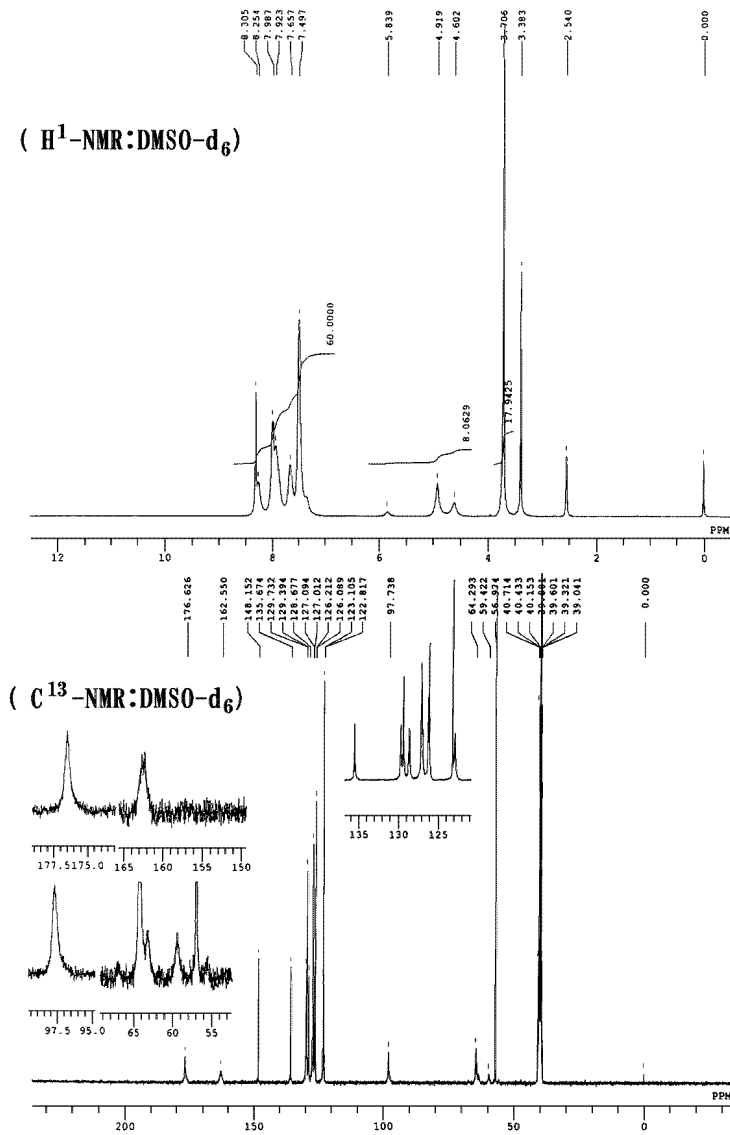
도면2



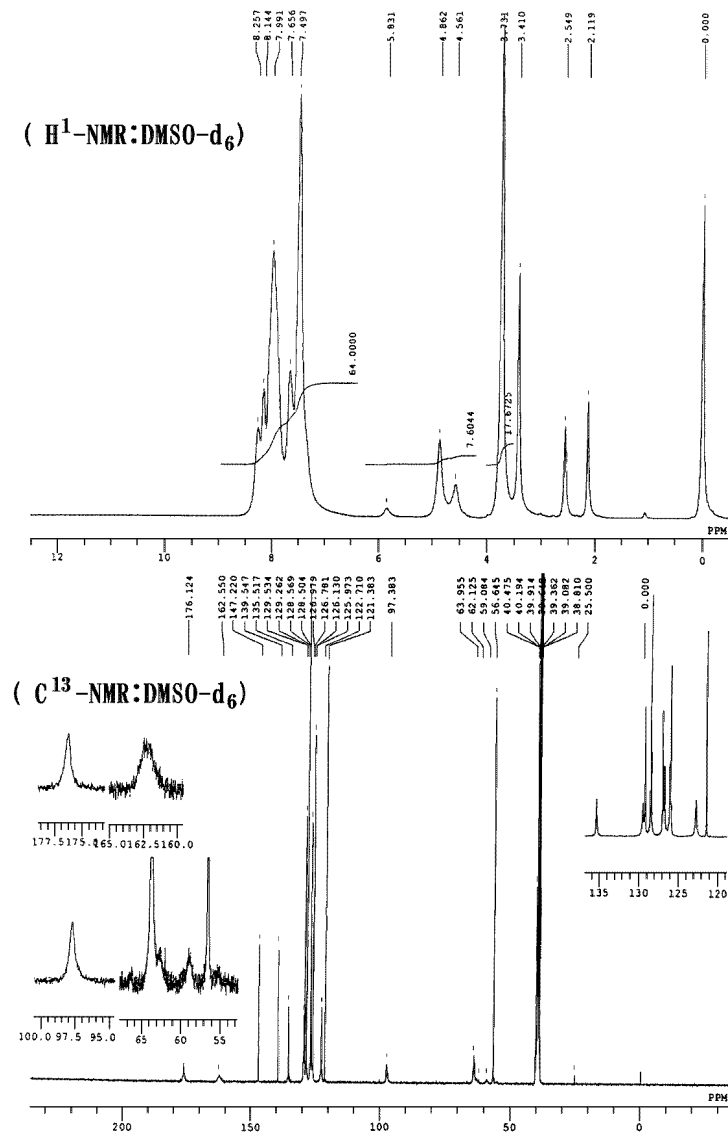
도면3



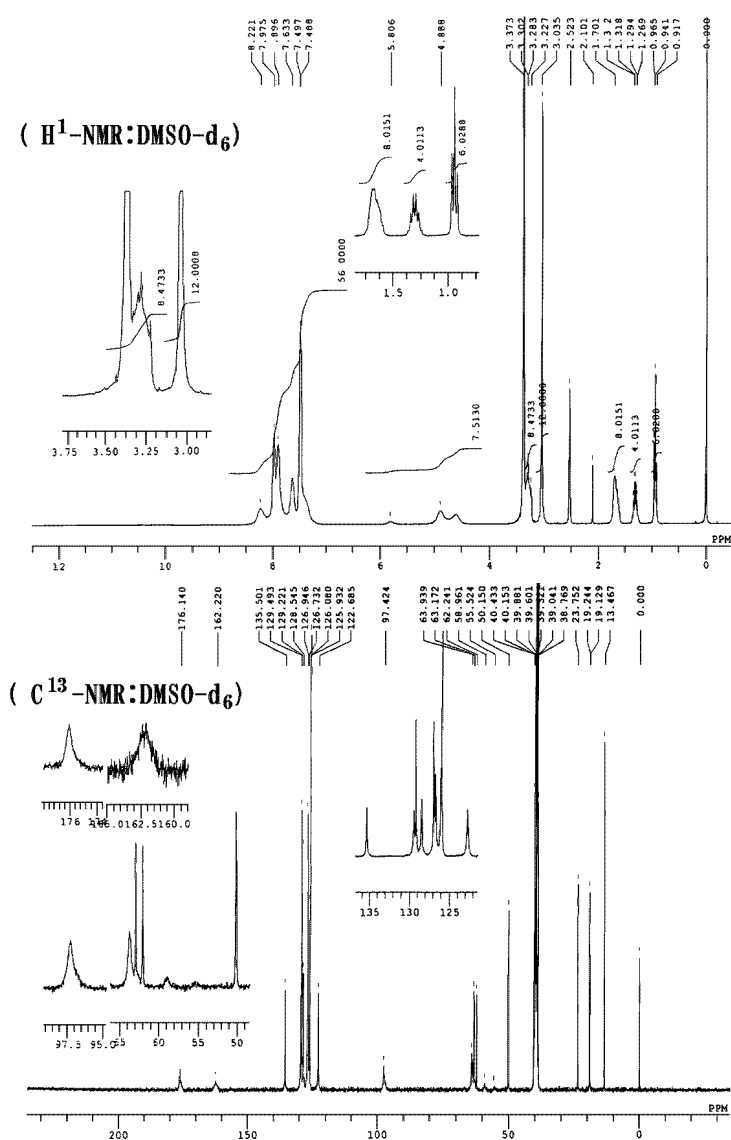
도면4



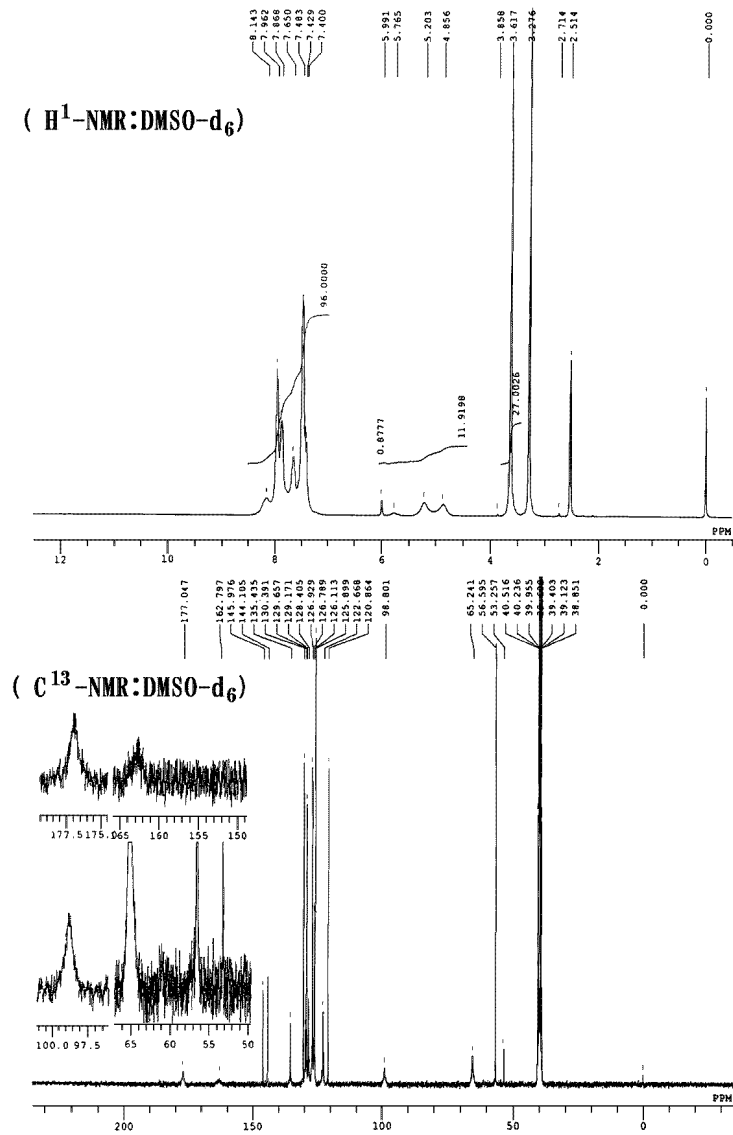
도면5



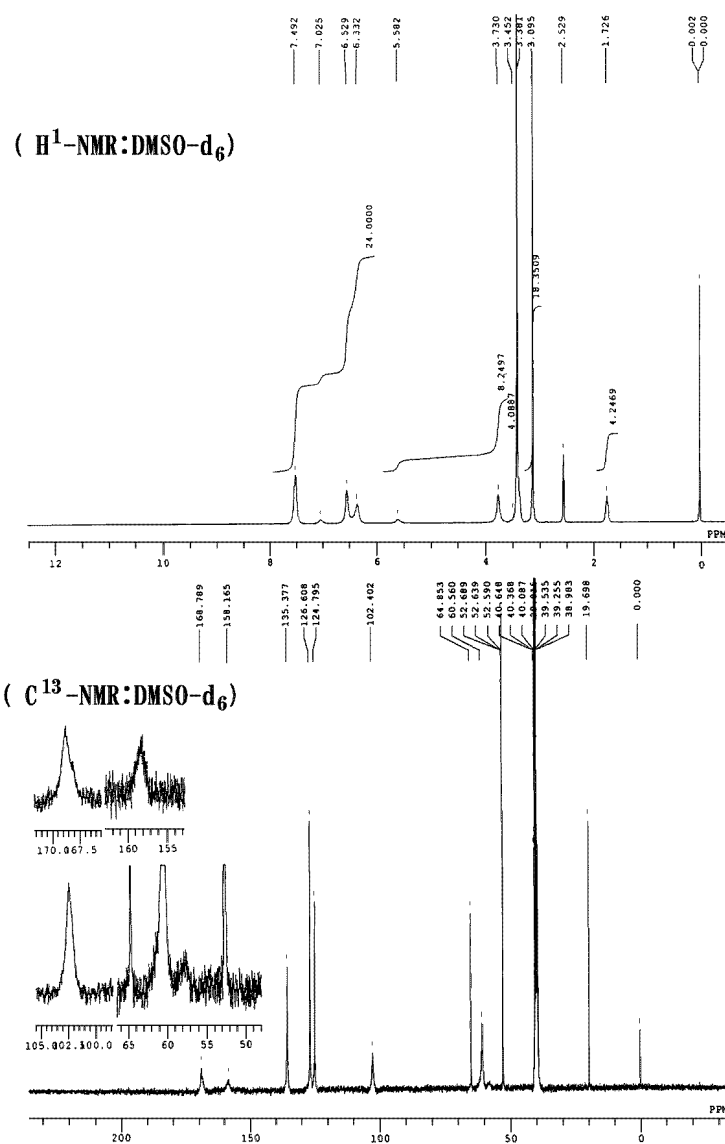
도면6



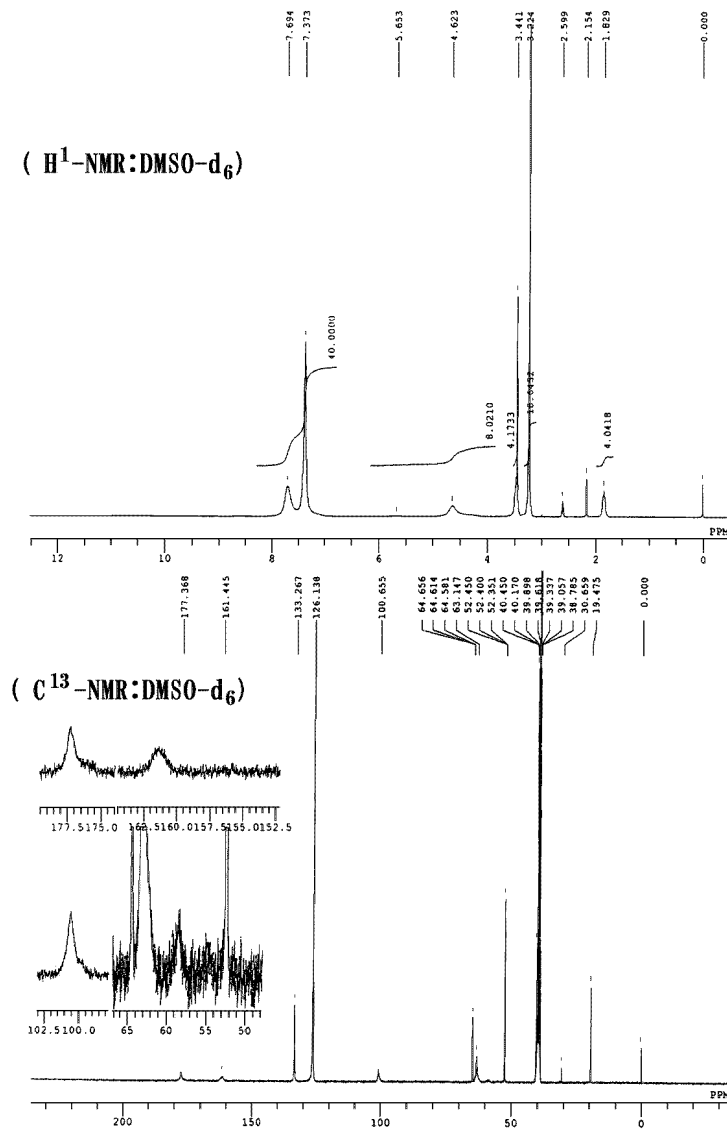
도면7



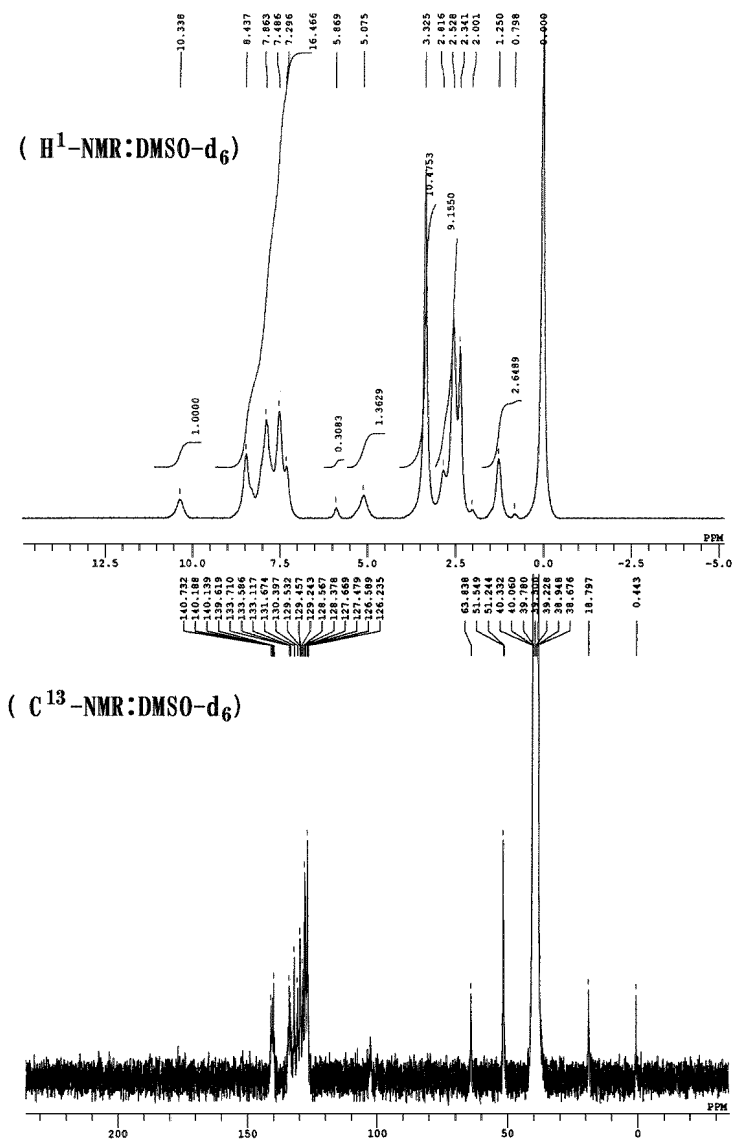
도면8



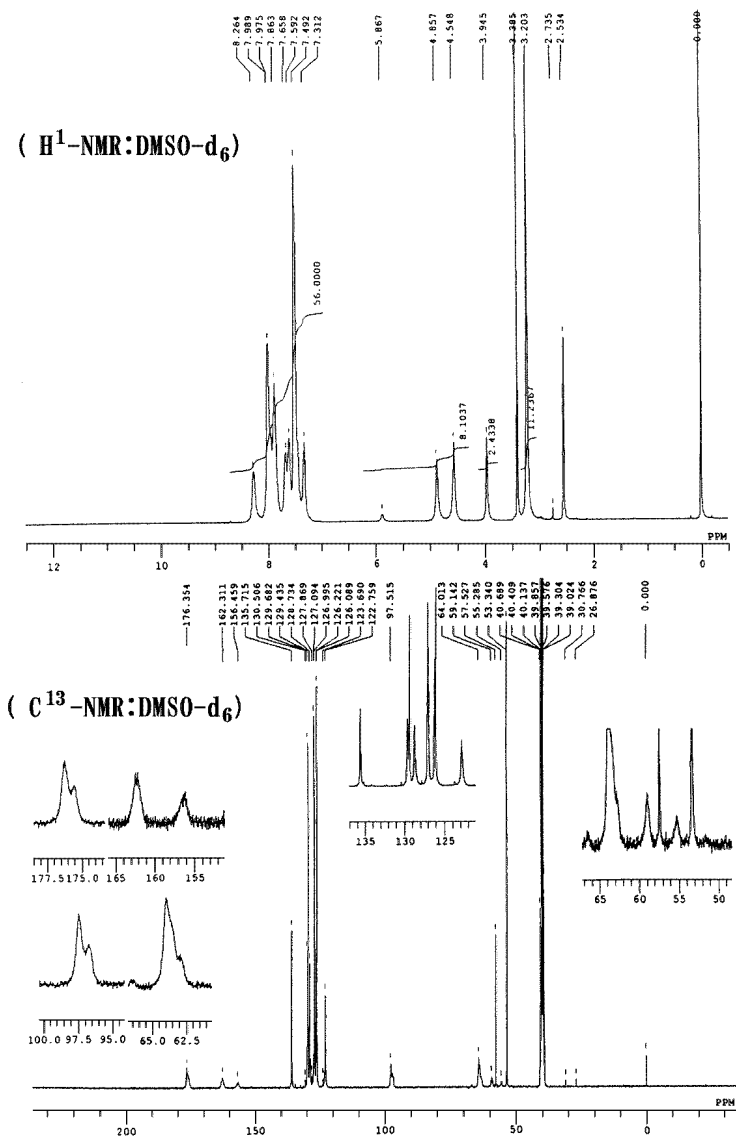
도면9



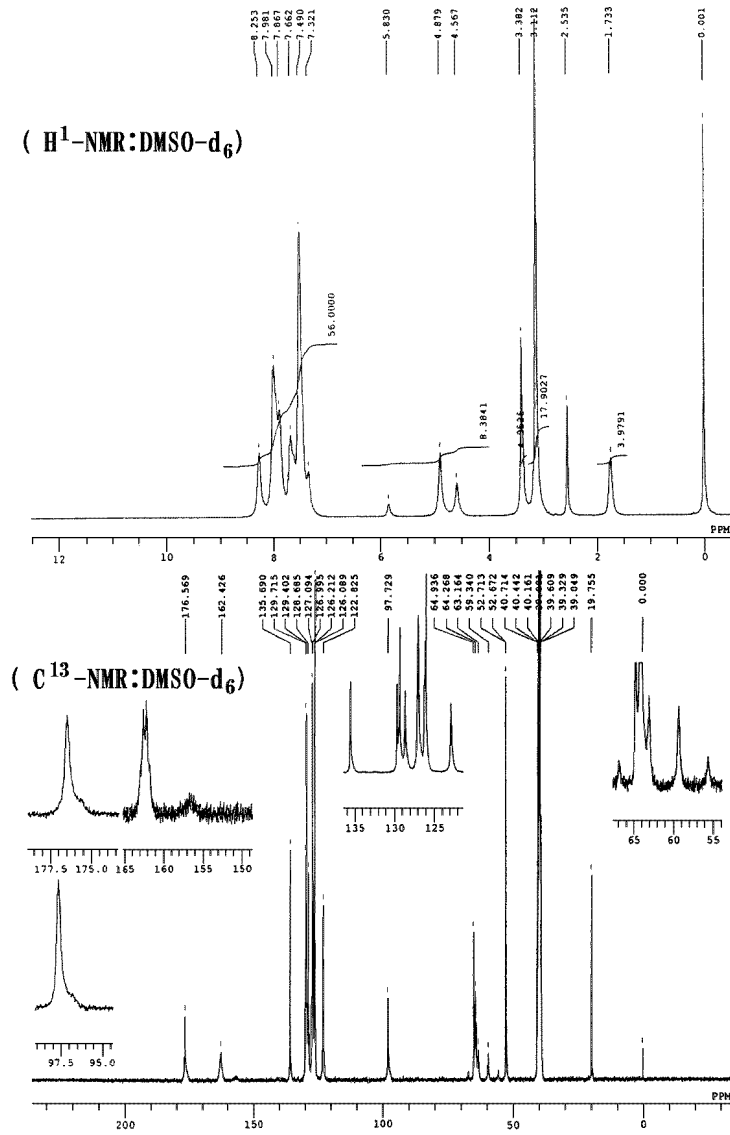
도면10



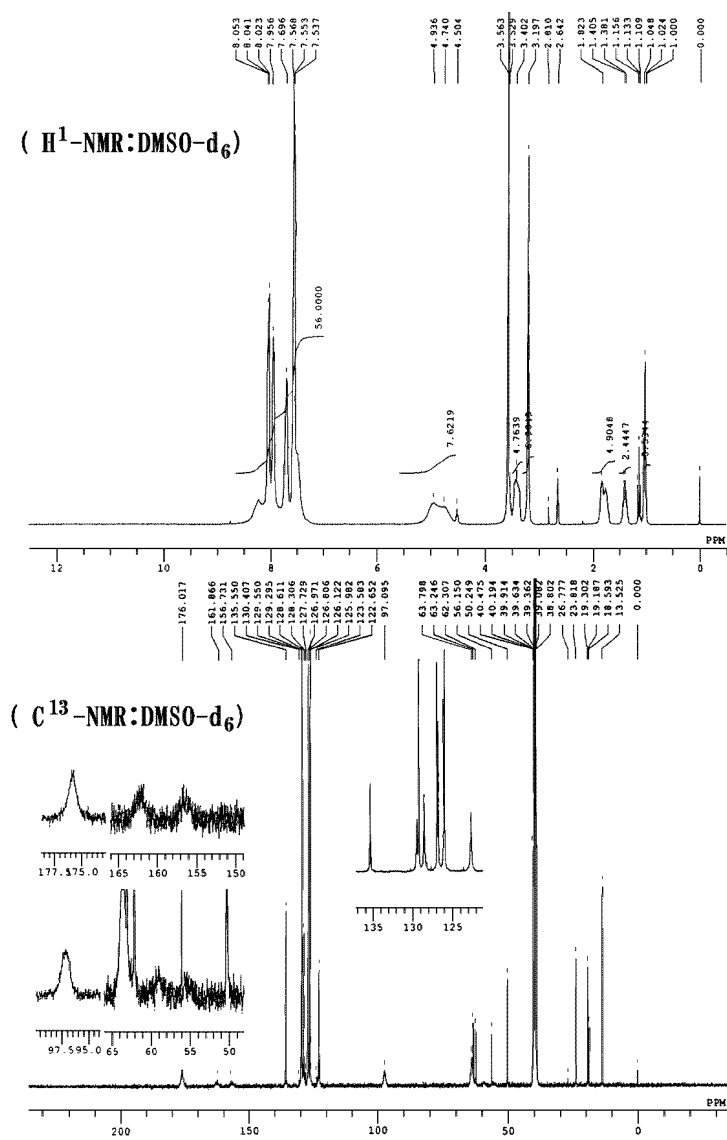
도면11



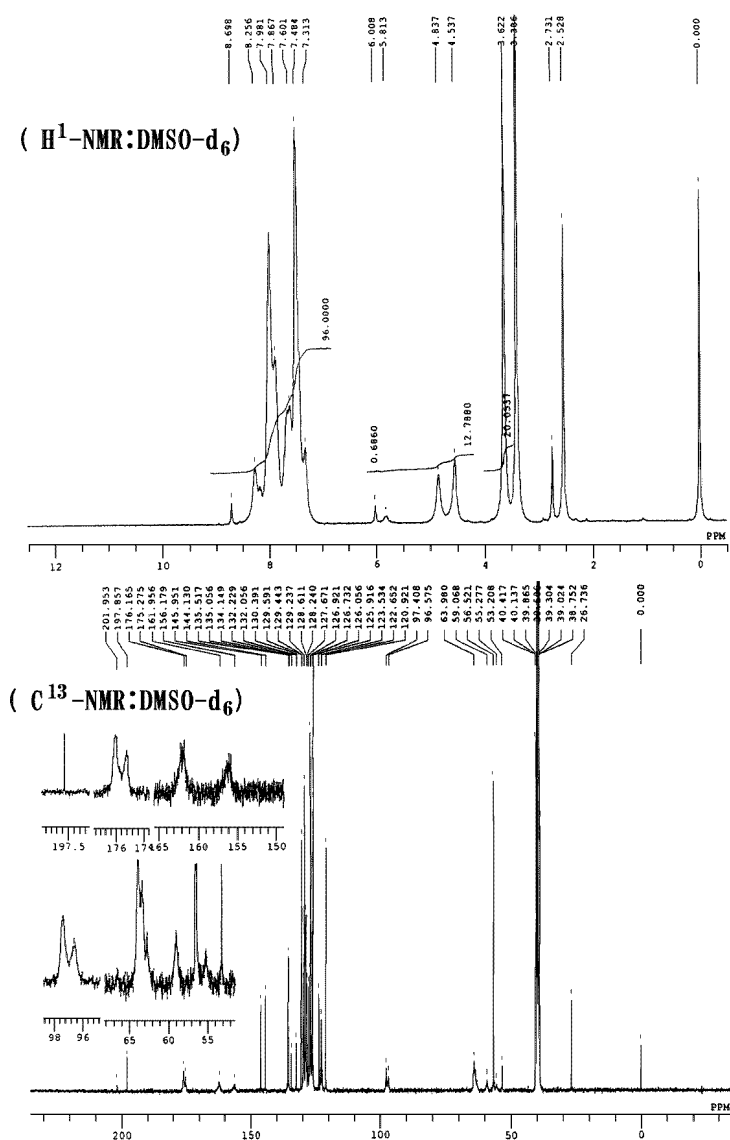
도면12



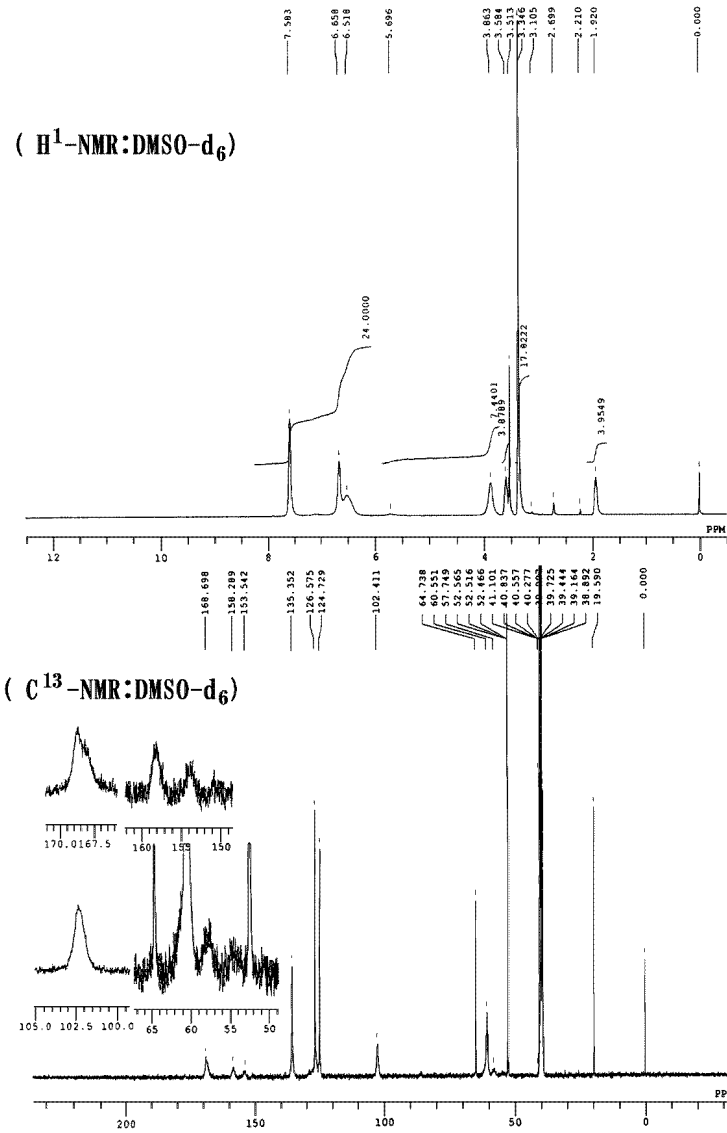
도면13



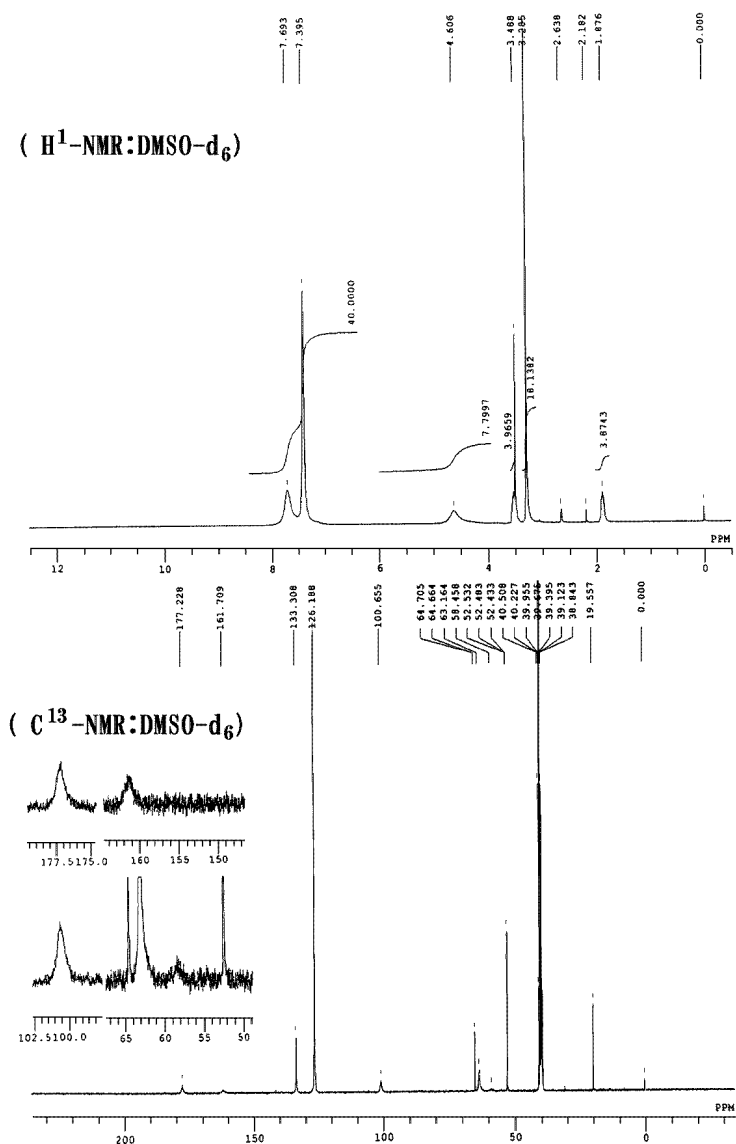
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	发光有机化合物及其制备方法		
公开(公告)号	KR100633115B1	公开(公告)日	2006-10-12
申请号	KR1020040053188	申请日	2004-07-08
[标]申请(专利权)人(译)	东方化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	东方去库高校可否让这个夏		
当前申请(专利权)人(译)	东方去库高校可否让这个夏		
[标]发明人	IMANISHI KEISHI 이마니시케이시 YAMASAKI YASUHIRO 야마사키야스히로		
发明人	이마니시케이시 야마사키야스히로		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/01 C09D5/22 C09D11/02 H05B33/14		
CPC分类号	C09D5/22 C09K2211/1092 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 C09D11/037 C09K2211/186 C09K2211/1088 C09K2211/182		
优先权	2003273761 2003-07-11 JP		
其他公开文献	KR1020050007165A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

发光有机化合物由下式 (1) 表示 它是由表示。该发光有机化合物具有优异的油墨溶解性，油墨坚牢度，耐光性，发光效率和发光亮度，并且机械和化学耐久性和发光性能优异。 1 指数方面 发光有机化合物，油墨组合物，电致发光元件，

