(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2004-0090385
(43) 공개일자 2004년10월22일

(21) 출원번호 10-2003-0102338
(22) 출원일자 2003년12월31일

(30) 우선권주장 1020030024190 2003년04월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인 김환규
대전 대덕구 오정동 133

(72) 발명자 김환규
대전 대덕구 오정동 133

오재범
대전광역시대덕구오정동133한남대학교신기능성집광소재연구단고분자공학과

백남섭
대전광역시대덕구오정동133한남대학교신기능성집광소재연구단고분자공학과

노수균
대전광역시대덕구오정동133한남대학교신기능성집광소재연구단고분자공학과

나민국
대전광역시대덕구오정동133한남대학교신기능성집광소재연구단고분자공학과

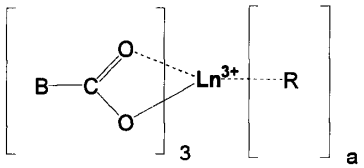
(74) 대리인 권오식

심사청구 : 있음

(54) 집광효과를 나타내는 어븀 이온 함유 새로운 덴드리머형유기발광 착화합물과 그의 제조방법

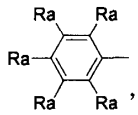
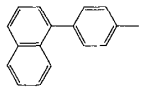
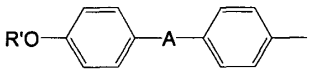
요약

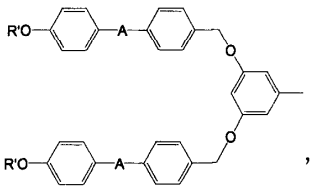
본 발명은 희토류 금속 이온을 포함하는 다음 일반식의 구조를 갖는 유기발광착염형 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

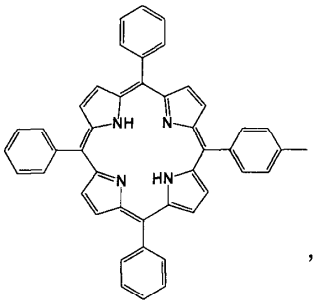
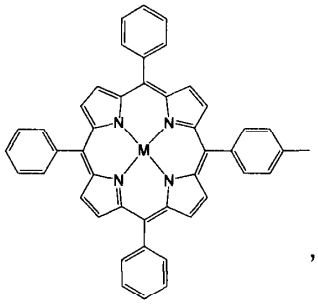


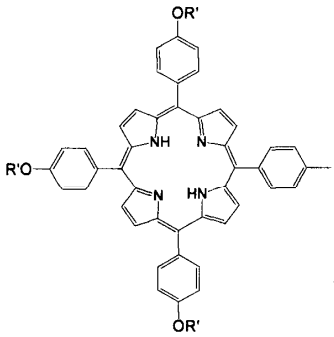
(일반식)

(상기 화학식에서, Ln 은 Er 이고, a = 0, 1 또는 2이며

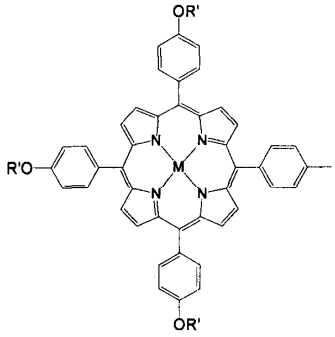
B =  ,  ,  ,

 ,

 ,  ,

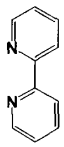


또는

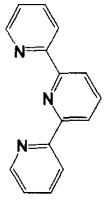


이고,

R 은

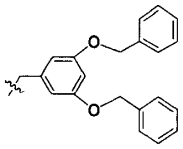


또는

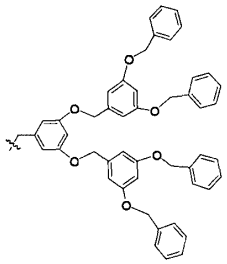


이며,

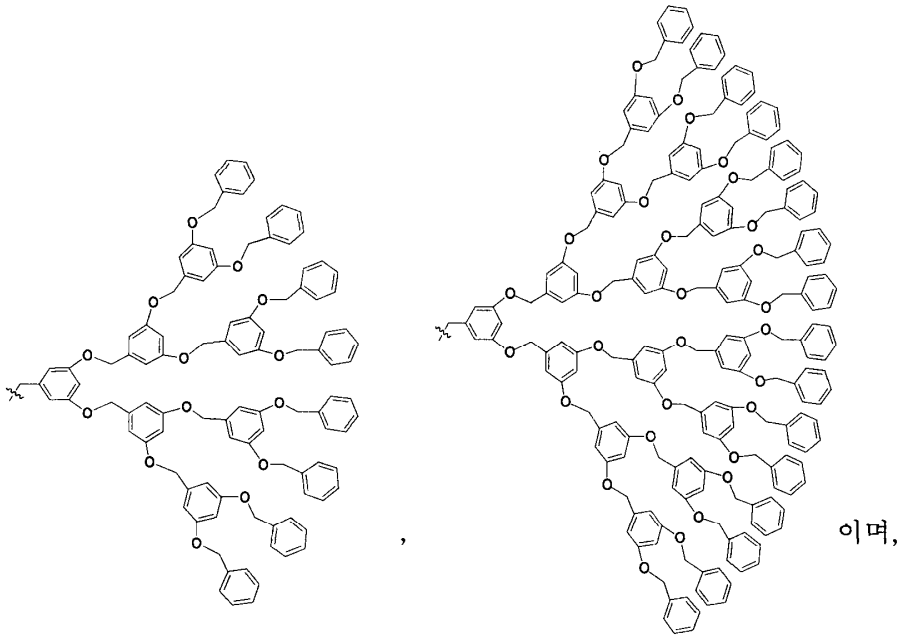
R' 은 CH_3 ,



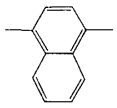
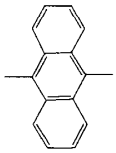
,



,



이며,

A 는  또는  이며,

M은 Zn 또는 Pt 이고, R_a는 H 또는 F이다.)

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 금속착물에 따른 발광세기 비교 그래프.

도2는 덴드론이 치환된 착염형 화합물의 발광세기 그래프.

도3은 Naphthalene의 dendron 효과 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 희토류 금속 이온을 포함하는 유기발광 착염형 화합물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 분자 구조의 설계를 통하여 고분자 매질 하에서 용해도를 향상시켜 고분자 매질에 보다 효율적으로 도핑하고, 광자 에너지(또는 빛)를 흡수하여 복합체 중심계로 에너지를 전달하여 집광 효과(light harvesting effect)를 나타내는 자연계에 존재하는 광합

성 안테나 복합체들의 원리를 이용하여 인공적인 빛을 포집하고 전달하는 과정에 의해 광물리적 특성을 극대화시킨 새로운 유기발광 소재인 하기의 일반식에서 표현되는 화합물과 그의 제조 방법에 관한 것이다. 이 화합물들은 희토류 금속간의 상호작용을 방지하기 위해 희토류 금속 이온을 효율적 으로 유기 리간드 유도체로 캡슐화한 구조이다.

본 발명은 용해도와 에너지 전달 능력이 향상된 새로운 평면도파로형 광증폭용 물질에 관한 것이다. 이는 광정보 고분자 소재가 지니고 있는 근본적인 문제점인 광세기 감소를 보상하기 위한 것이다.

기존의 광섬유 실리카에 도핑 되는 Er^{+3} 농도는 100-1000 ppm 정도이며, 그 이상이 되면 Er^{+3} 이온간의 상호작용에 의해 비발광 프로세스가 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어지게 된다. 이러한 이유로 실리카 광섬유에 Er^{+3} 을 도핑 시키는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하고 따라서 평면도파로형 광집적 회로 형태로 30 dB 정도의 광증폭을 기대하기가 어렵다. 이와 같은 문제를 해결하고 평면도파로형 광증폭 소자를 구현하기 위한 새로운 물질로서 고분자에 희토류 이온을 도핑 시킨 물질이 주목을 받고 있다. 광증폭 고분자 소재는 현재 일본, 미국, 유럽 등의 선진 각국에서 고분자 소재에 희토류 이온 착화합물을 고분자 매질에 도핑시킨 평면도파로형 광증폭 소재의 개발에 대한 연구를 하고 있다. 고분자 증폭 소자는 1993년에 일본 Keio 대학에 의해 처음으로 발표된 PMMA계 고분자 광섬유 코아 매질에 유기 염료를 1 ppm 정도의 농도로 도핑한 광섬유 증폭 소자이며, 광소자의 길이는 50 ㎝로 비교적 길며, 30 dB 정도로 아주 우수한 증폭 특성을 보였다. 그러나 이는 발광 과정이 자발적인 발광에 의한 것이어서 광증폭 시간이 짧기 때문에 평면도파로형 광증폭 소자에는 활용할 수 없다. 이를 극복하기 위해, 이 연구팀은 PMMA계 고분자 광섬유에 증폭 효과가 있는 희토류 금속을 도핑하여 광증폭 고분자 소자를 발표하였다.

최근에 미국의 Texas (Austin) 대학의 Kuzyk 연구팀은 수용성 고분자인 photolime gel에 Nd^{+3} 을 도핑하여 스핀 코팅 법으로 2.2 ㎝의 매우 짧은 광증폭 소자를 제작 발표하였으며, 증폭 파장은 1.06 ㎛이며, 증폭 이득은 8.5 dB로 비교적 우수하였다. 네덜란드 Philips 사에서는 테프론 모세관에 MA 계통인 라울릴 메타크릴레이트 단량체를 채우고 난 다음, 여기에 희토류 금속인 Eu^{+3} 을 도핑한 후 중합하여 1.5 ㎝ 정도의 매우 짧은 고분자 광섬유 형태의 광증폭 소자를 개발하였는데, 증폭 이득은 4.1 dB로 보고하였다.

최근 들어 일본의 NTT 광전자연구팀, 미국의 여러 대학(Colorado대학, Arizona대학) 및 기업연구소 (Bellcore, Corning), 및 캐나다의 McGill대학 등에서 저온 졸-겔 화학을 이용해서 희토류 금속을 균일하게 무기 고분자 매질 (SiO_2)에 주입한 손님-주인 계의 광증폭 재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 1996년도에는 이 방법으로 평면도파로형 광증폭 소자와 WDM과의 집적화된 광증폭 소자 개발이 보고되었다. 그러나 이 계의 문제로는 희토류 금속들의 용해도가 낮아서 도핑 농도가 제한되어 광증폭 효과가 낮다는 점과 희토류 이온-실리카 간의 상 분리 문제점으로 광증폭 효과가 아주 낮다는 단점이 있다.

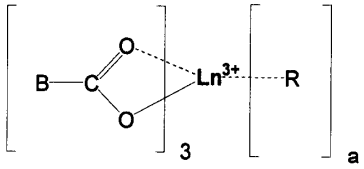
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 고분자에 희토류 이온을 도핑 시키는 기존의 방법과는 달리, 분자공학을 이용하여 자연광합성의 원리인 집 광 효과를 나타내고, 고분자 매질에 우수한 용해도를 가지며, 희토류 금속의 뭉침이 없어서 이온-이온간의 상호작용이 없는 희토류 이온을 포함하는 착염형 유기 리간드 화합물과 그의 착화합물의 제조방법을 제공하는 것이 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제인 것이다

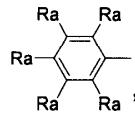
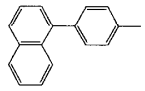
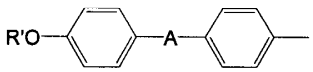
발명의 구성 및 작용

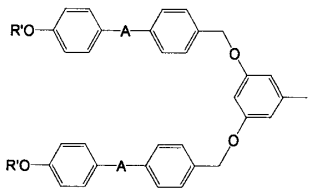
상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 희토류 금속 이온을 포함하는 다음 일반식의 구조를 가지는 착염형 화합물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

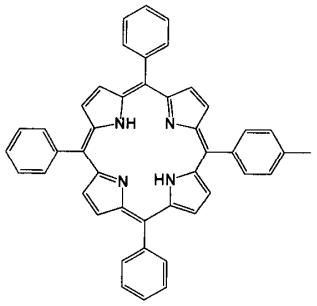
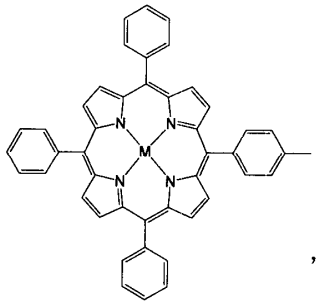
(일반식)

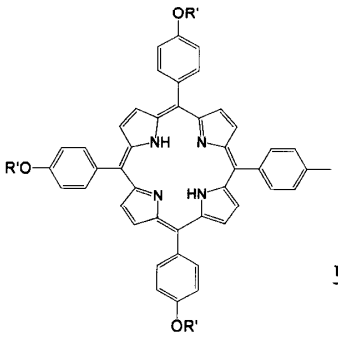
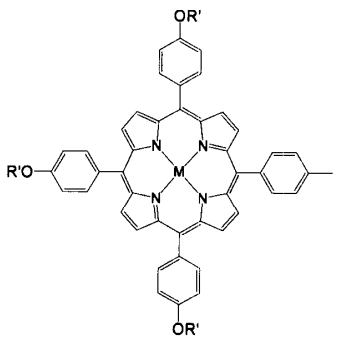


(상기 화학식에서, Ln 은 Er 이고 a = 0, 1 또는 2 이며,

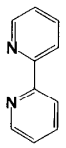
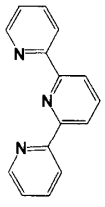
B =  ,  ,  ,

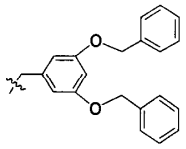
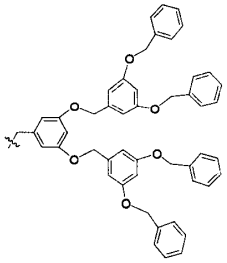


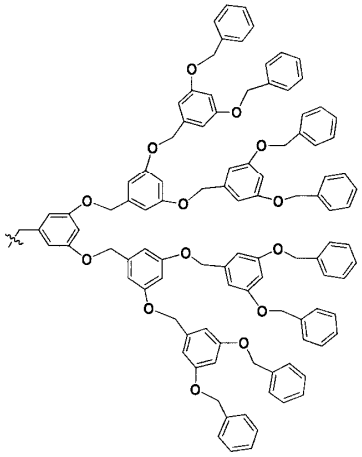
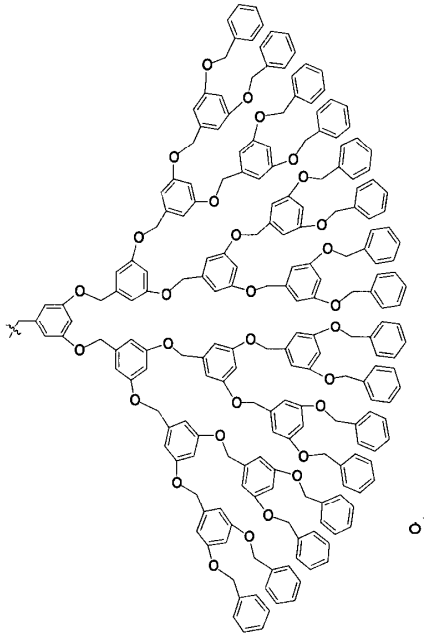
 ,  ,

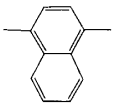
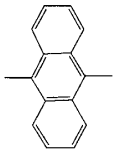
 또는  이고,

R 은

 또는  이며,

R' 은 CH_3 ,  ,  ,

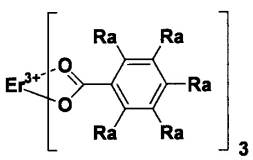
 ,  이며,

A 는  또는  이며,

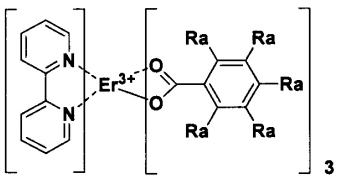
M은 Zn 또는 Pt 이고, R_a는 H 또는 F이다.)

위 일반식을 구체적인 화합물의 화학식을 표시하면 아래와 같다.

[화학식 1] [화학식 2]

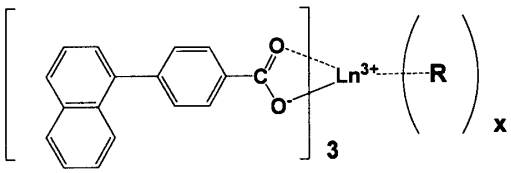


Ra = H 또는 F 이다.

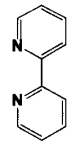
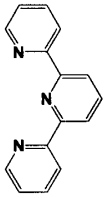


Ra = H 또는 F 이다.

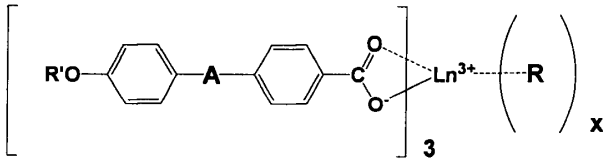
[화학식 3]



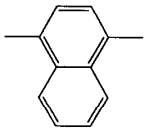
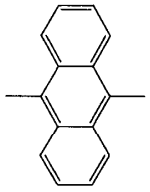
Ln은 Er 이고,

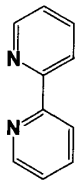
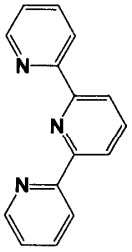
R =  ,  이며, x = 1 또는 2 이다.

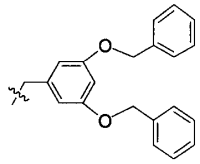
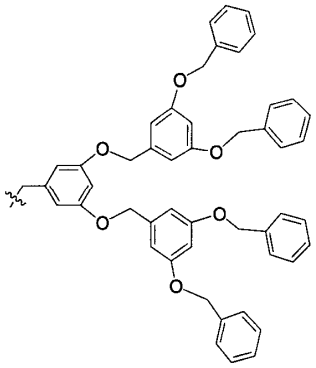
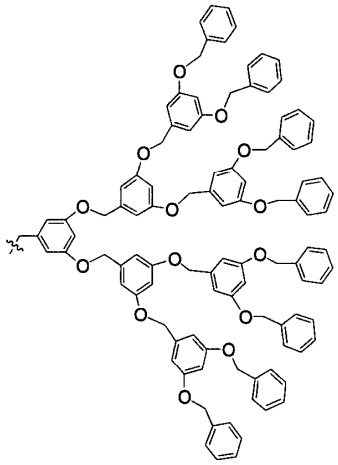
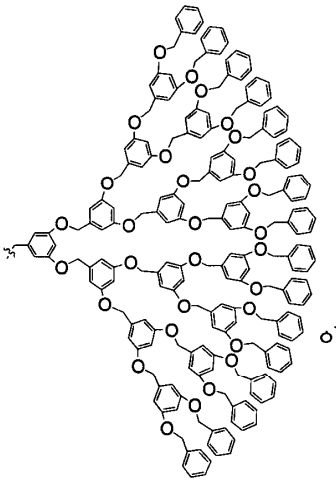
[화학식 4]



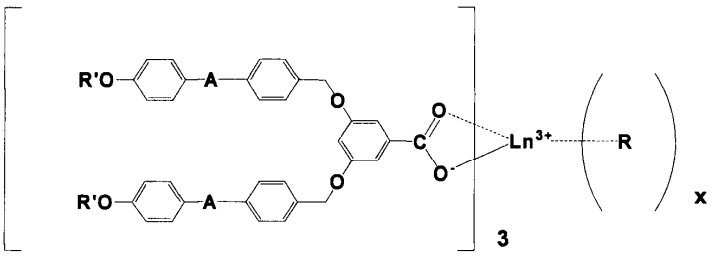
Ln은 Er 이고,

A =  ,  이며,

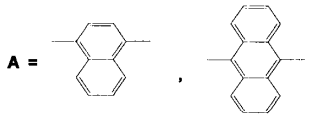
R =  ,  이다. x = 1 또는 2 이다.

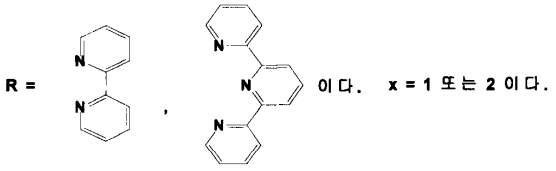
R' =  ,  ,  ,  이다.

[화학식 5]

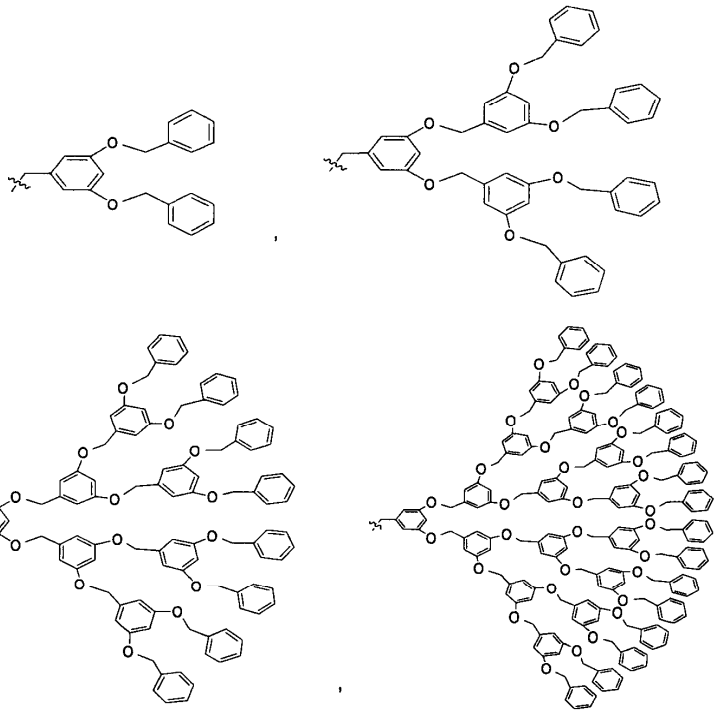


Ln은 Er 이고,



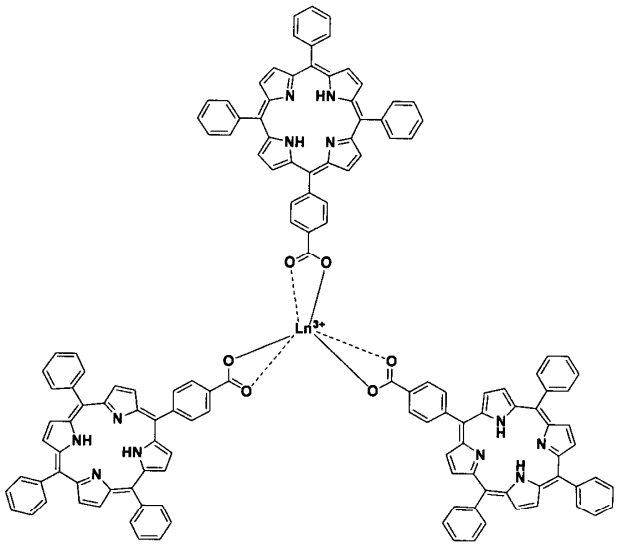


R' =



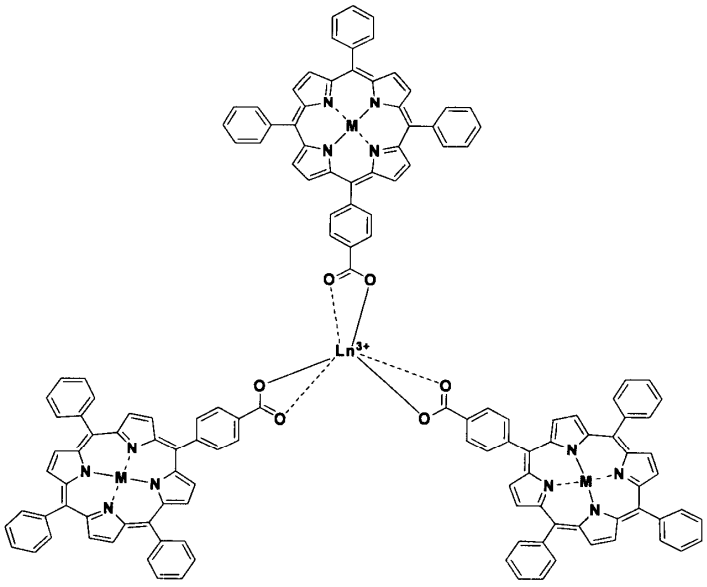
이다.

[화학식 6]



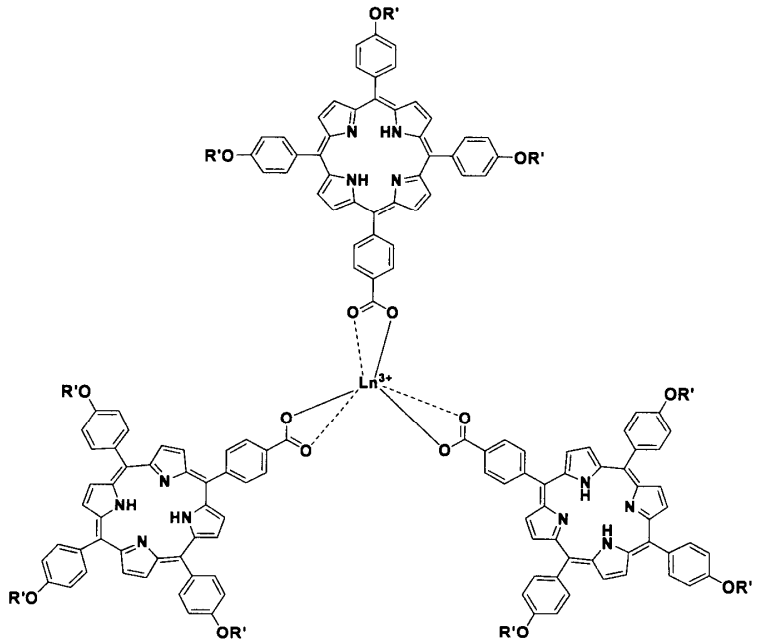
Ln은 Er 이다.

[화학식 7]



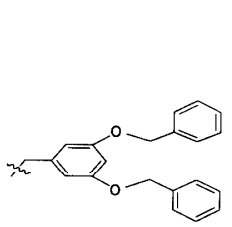
Ln은 Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이다.

[화학식 8]

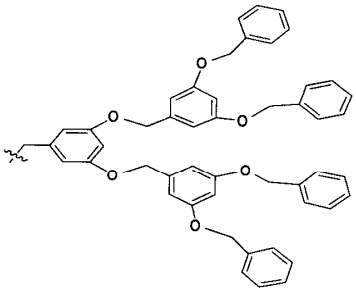


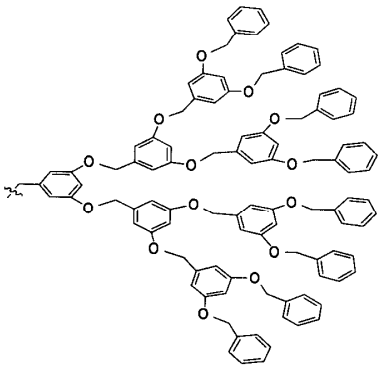
Ln은 Er 이고,

R' =

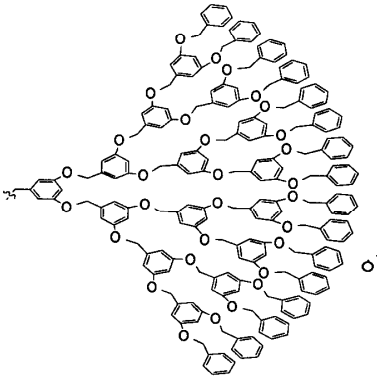


,



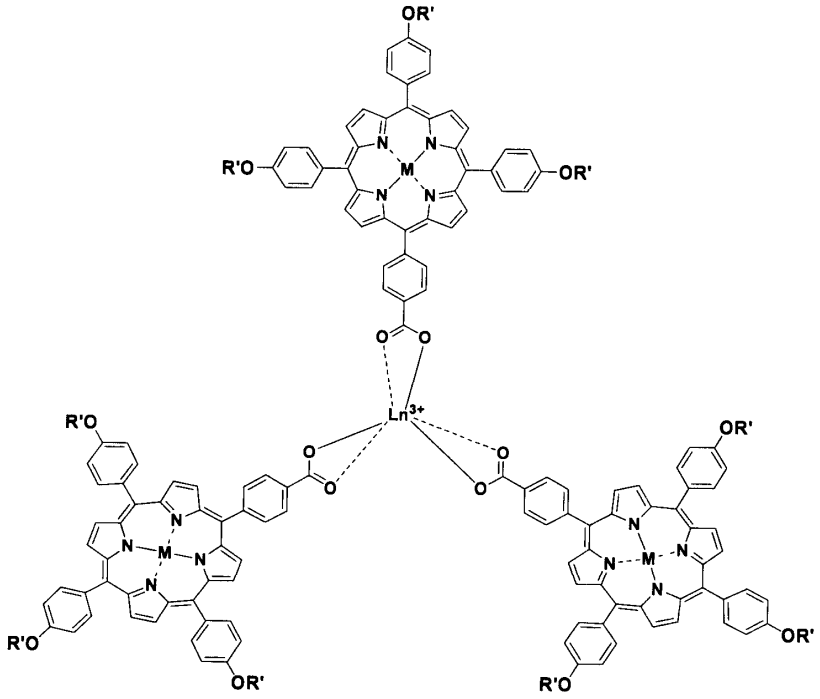


,

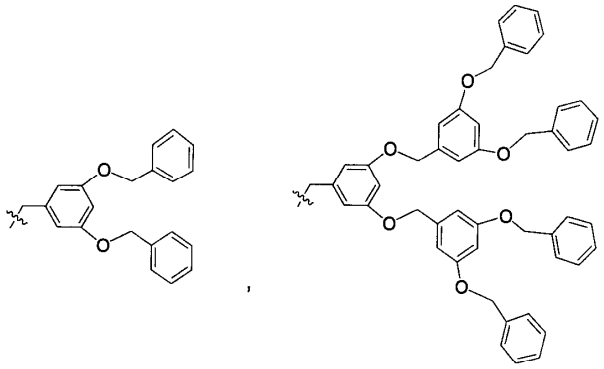


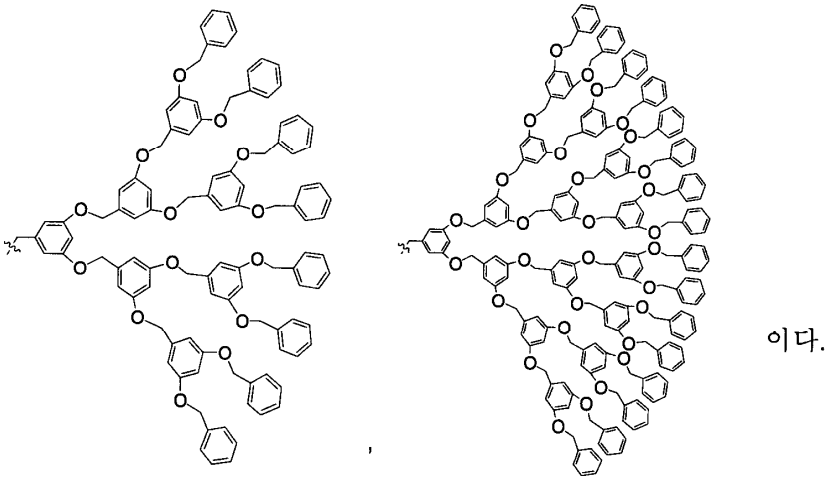
이다.

[화학식 9]



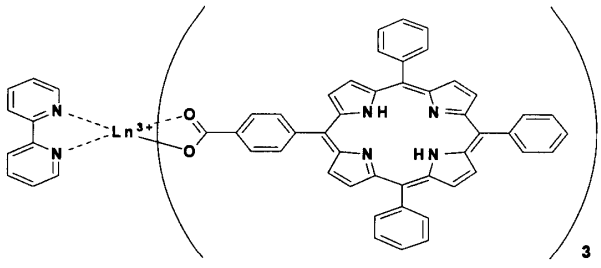
Ln은 Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이며,

R' = 



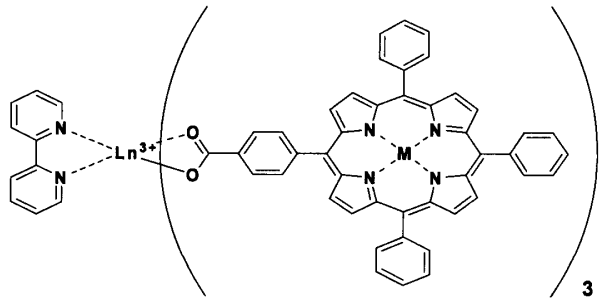
이다.

[화학식 10]



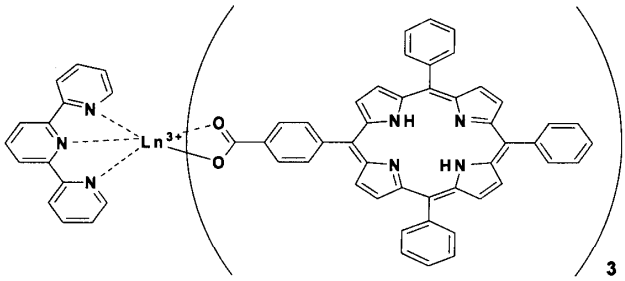
Ln은 Er 이다.

[화학식 11]



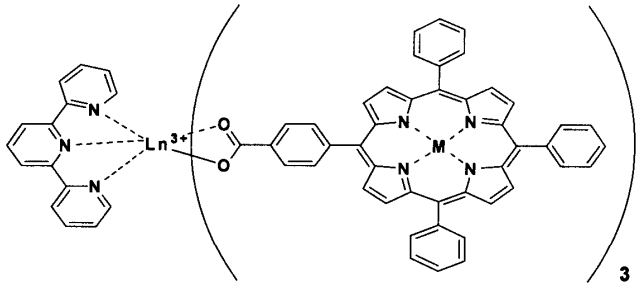
Ln은 Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이다.

[화학식 12]



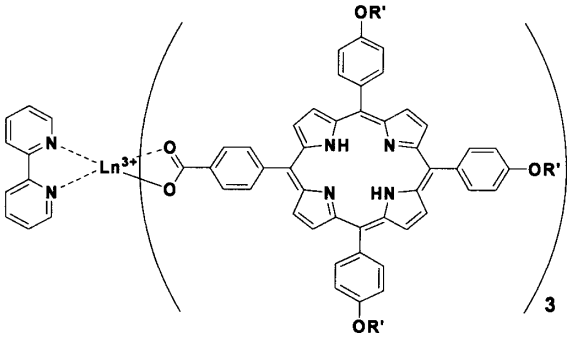
Ln은 Er 이다.

[화학식 13]



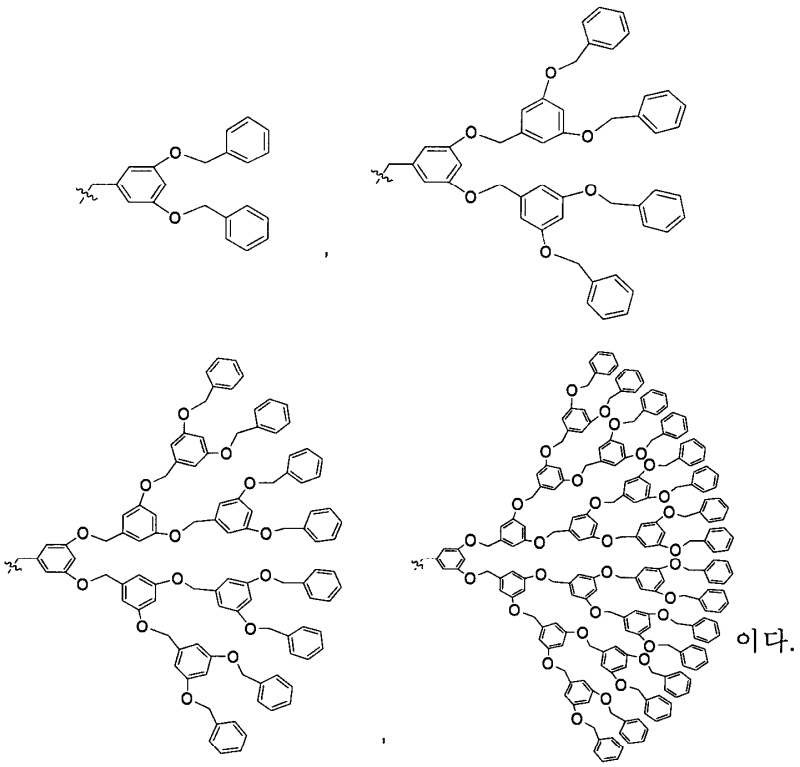
Ln은 Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이다.

[화학식 14]



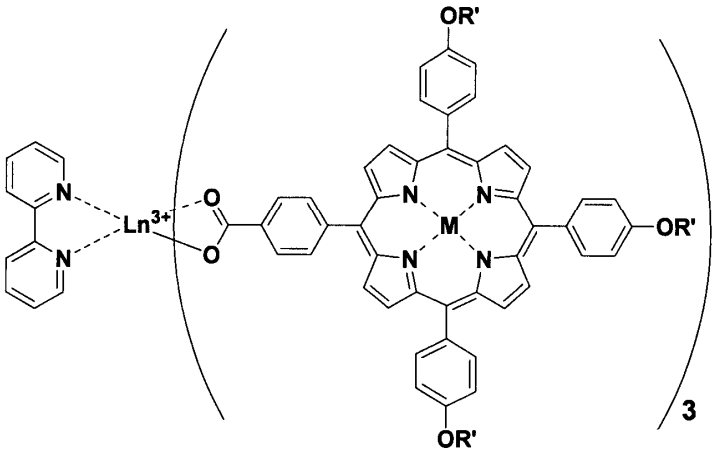
Ln은 Er 이고,

R' =

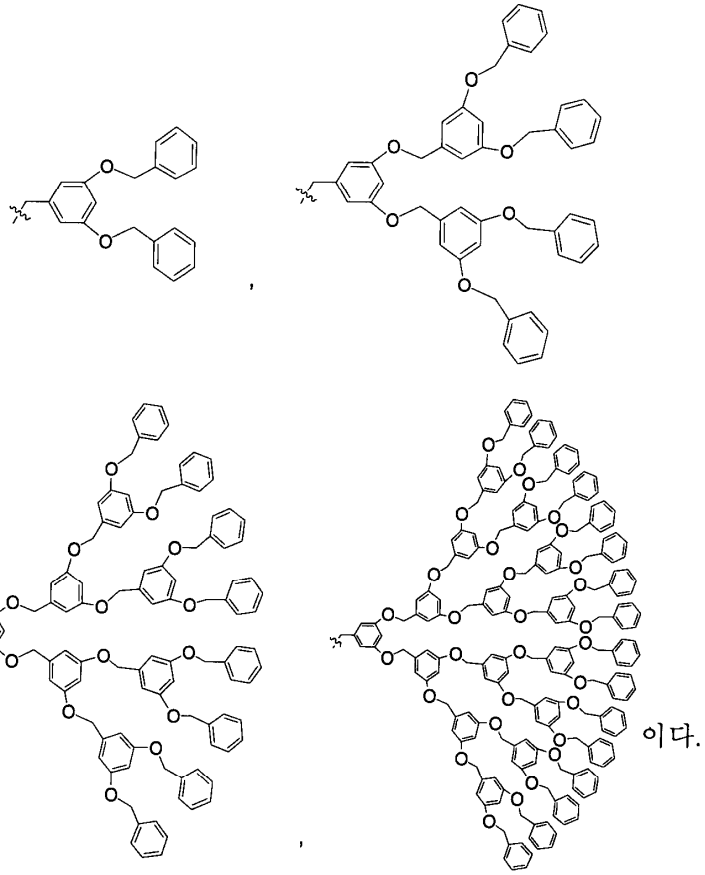


이다.

[화학식 15]

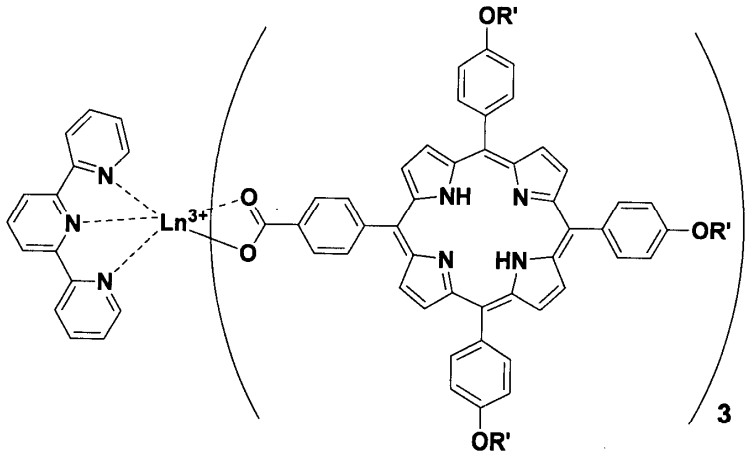


Ln Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이며,

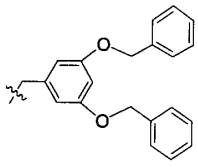
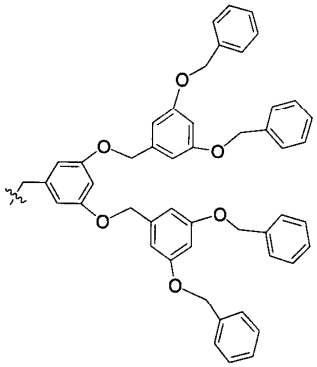
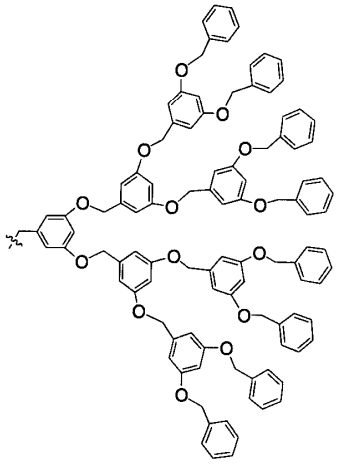
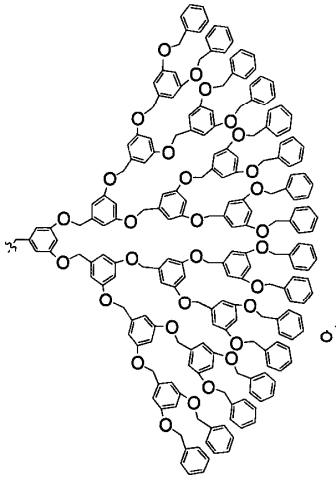
R' = 

이다.

[화학식 16]

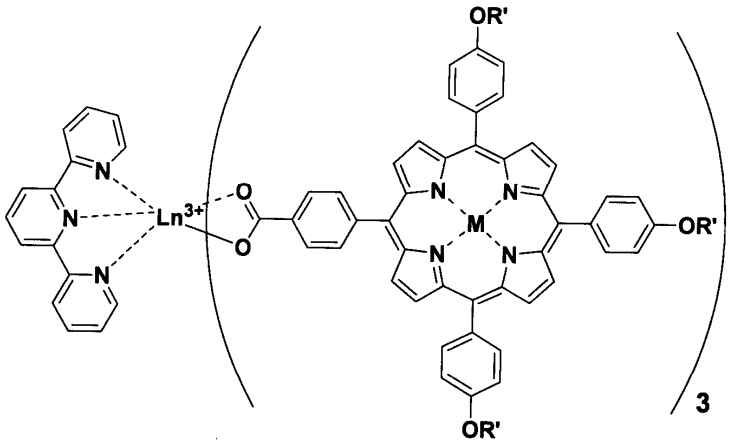


Ln은 Er 이고,

R' =  ,  ,  , 

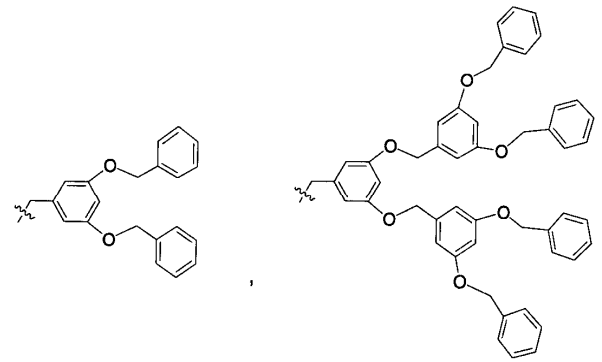
이다.

[화학식 17]

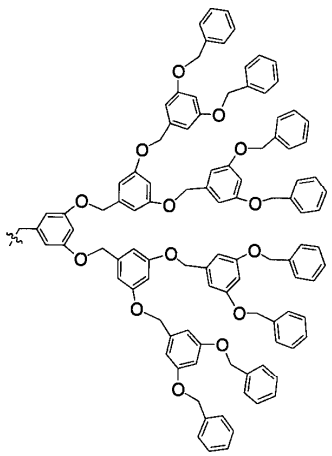


Ln은 Er 이고, M = Zn 또는 Pt 이며,

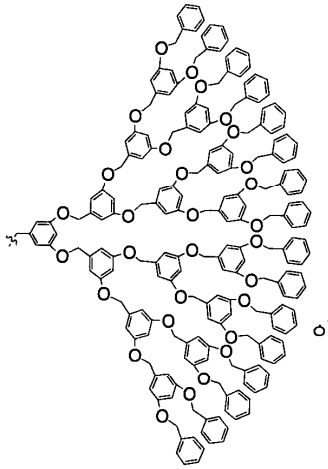
R' =



,



,



이다.

이하 본 발명을 중간체의 합성예 및 희토류함유 발광 착화합물의 제조를 위한 실시예를 통하여 상세히 설명하기로 하며, 본원발명은 당업자에게 그 실시예의 범위에 국한되는 것이 아니다.

본 발명의 화합물 제조에 필요한 시약은 광유에 보관되는 KH, 피롤(pyrrole), 벤즈알데히드, 4-하이드록시벤즈알데히드, 삼불화아세트산(trifluoroacetic acid (TFA)), $BF_3 \cdot OEt_2$, 2,2'-디피리딜(2,2'-dipyridyl), 2,2':6',2''-터피리딘(2,2':6',2''-terphyridine), 염화아연(zinc chloride)은 Aldrich사 제품, 펜타플루오로벤조산(pentafluorobenzoic acid)은 TCI사제품, 메틸-4-포밀벤조에이트(methyl-4-formylbenzoate)는 Fluka사 제품, 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(2,3-dichloro-5,6-dicyano- 1,4-benzoquinone (DDQ))은 Acros사 제품, 벤조산은 Janssen사 제품, 무수 $ErCl_3$ 은 Stem사 제품, 무수 에탄올과 메탄올은(absolute ethanol and methanol)은 J. T. Baker사 제품, THF, 헥산, 톨루엔, 클로로벤젠, 디클로로메탄, 에탄올, 아세톤, HCl, KOH, $MgSO_4$ 는 삼전화학 제품을 사용하였다. 이중 THF, 헥산, 톨루엔,은 Na/벤조페논 하에서, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 은 CaH_2 및 P_2O_5 하에서 새롭게 정제하여 바로 사용하였고, 그 외의 시약들은 별다른 정제과정 없이 사용하였으며, 제조한 화합물은 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 그리고 FT-IR 분광학적인 방법으로 구조를 확인하였다. ^1H NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 TMS(tetramethyl silane)에 대해 ppm단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer 분광계를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 발광 스펙트럼은 Edinburgh사 FS920으로 고체상으로

측정하였다.

이하는 본 발명에 따른 화합물을 제조하는 중간체 및 본 발명의 화합물의 합성방법에 관한 합성예와 본 발명의 착화합물의 실시예를 기재한 것이며 또한 본 발명의 실시예에 따라 제조된 화합물을 불소치환되거나 치환되지 않는 폴리스티렌, 폴리이미드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리에스테르 등의 고분자물질과 블렌딩하는 블렌딩 물의 제조하는 방법과 그에 따른 발광효율에 대한 실시예를 기재한 것이며, 본 발명은 하기의 실시예에 국한 되지 않는 것임을 당업자라면 당연히 알 수 있는 것이다.

중간체의 합성

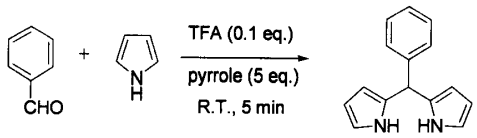
합성예 1.

5-페닐디피로메탄(5-Phenyldipyrromethane)의 제조 (반응식 1) :

둥근 플라스크에 피롤 (31.61 g, 471.16 mmol)과 벤즈알데히드 (10 g, 94.23 mmol)를 넣고 실온에서 5분간 교반한 후, 삼불화아세트산(TFA; 726 μL, 9.42 mmol)를 넣은 다음, 실온에서 5분간 교반한 후, 반응용기에 0.1N NaOH 수용액을 25 mL를 넣어 반응을 중단시켰다. 디클로로메탄으로 추출한 후 유기용매와 피롤을 모두 증발시켰다. 쿠겔로(Kugelrohr)를 이용하여 진공 증류하여 노란색의 화합물을 받아냈다. 증류하여 얻은 노란색 화합물을 에탄올에 녹이고, 소량의 물을 가해 재결정하여 흰색 결정을 얻었다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 5.47 (s, 1H, meso-H), 5.91 (m, 2H, pyrrole-H), 6.15 (q, 2H, 피롤-H), 6.69 (q, 2H, 피롤-H), 7.19-7.35 (m, 5H, Ar-H), 7.89 (br s, 2H, NH)

[반응식 1]



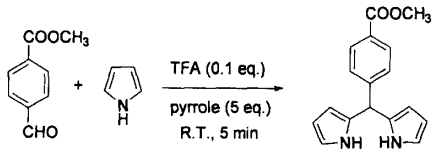
합성예 2 .

5-(4-Methoxycarbonylphenyl)dipyrromethane의 제조 (반응식 2) :

4-포밀-(메틸벤조에이트)(4-Methyl 4-formylbenzoate)를 벤즈알데히드 대신으로 사용한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 조건으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 3.90 (s, 3H, CH_3), 5.47 (s, 1H, meso-H), 5.89 (m, 2H, 피롤-H), 6.16 (q, 2H, 피롤-H), 6.71 (q, 2H, 피롤-H), 7.96 (m, 4H, Ar-H and NH)

[반응식 2]



합성예 3.

5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린

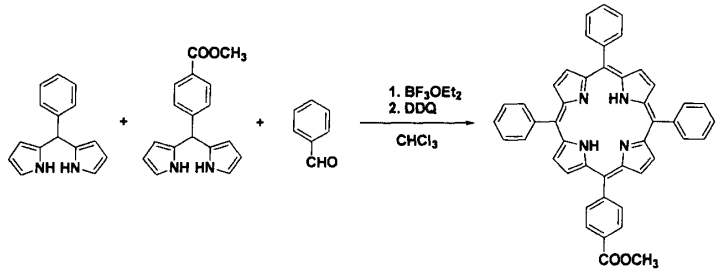
(5,10,15-triphenyl-20-(4-methoxy-carbonylphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 3) :

5-페닐디피로메탄(1.76g, 7.92mmol), 5-(4-메톡시카르보닐페닐)디피로메탄 (5-(4-methoxy-carbonylphenyl)dipyrromethane(2.22 g, 7.92 mmol), 벤즈알데히드(1.68 g, 1.84 mmol), $CHCl_3$ (792 mL, 10^{-2} M)를 넣고 상온에서 10분 동안 교반한다. $BF_3 \cdot OEt_2$ (502 μL, 3.96 mmol)를 첨가하고 상온에서 30분 동안 교반한 후, DDQ (5

.39 g, 23.76 mmol)를 넣고 1시간 동안 교반한다. TLC 확인 후, 감압 하에서 여과한다. 얻어진 용액을 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피 (실리카, $CHCl_3$)로 분리한 후, 차가운 에탄올로 세척하여 제조하였다.

^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.95-8.97 (d, 6H, β-pyrrole), 8.88-8.89 (d, 2H, β-pyrrole) 8.52-8.55 (d, 2H, Ar-H), 8.39-8.42 (d, 2H, Ar-H), 8.31-8.33 (m, 6H, Ar-H), 7.83-7.84 (m, 9H, Ar-H), 4.11 (s, 3H , -OCH_3), -2.68 (s, 2H, NH)

[반응식 3]



합성예 4.

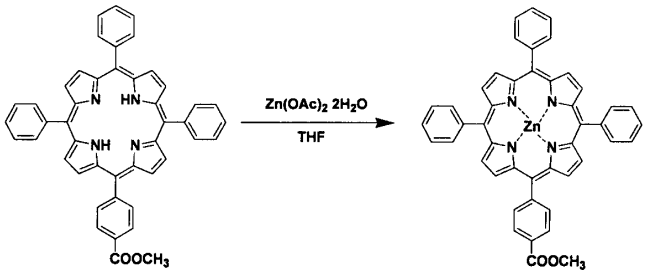
(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)아연

([5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 4) :

5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린(0.88 g, 1.31 mmol), 아연아세테이트 이수물(zinc acetate dihydrate)(1.44 g, 6.55 mmol), THF 50 mL를 넣고 하루동안 환류, 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 식힌 후, $CHCl_3$로 추출하고 소듐바이카보네이트(sodium bicarbonate)수용액과 물로 수회 세척한다. 유기층을 무수 소듐설페이트로 건조하고, 감압 하에서 용매를 제거한다. 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 제조하였다.

^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.86 (s, 6H, β-피롤), 8.80 (d, 2H, β-피롤), 8.48 (d, 2H, Ar-H), 8.32 (d, 2H, Ar-H), 8.22 (d, 6H, Ar-H), 7.77 (m, 9H, Ar-H). 4.11 (s, 3H , -OCH_3)

[반응식 4]



합성예 5.

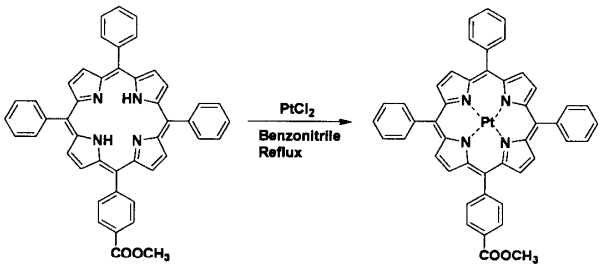
(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)플라티늄

([5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 5) :

5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린(0.311 g, 0.462 mmol), 플라티늄(II) 클로리드(0.246 g, 0.924 mmol), 벤조니트릴(benzonitrile) 25 mL를 넣고 30h 동안 환류, 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 식힌다. CH_2Cl_2로 희석한 후, 용매를 감압하에서 완전히 제거하고 관 크로마토그래피로 (실리카, MC) 분리하여 제조하였다.

^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.76 (s, 6H, β-pyrrole), 8.69 (d, 2H, β-pyrrole), 8.50 (d, 2H, Ar-H), 8.30 (d, 2H, Ar-H), 8.27 (d, 6H, Ar-H), 7.75 (m, 9H, Ar-H). 4.11 (s, 3H , -OCH_3)

[반응식 5]



합성예 6.

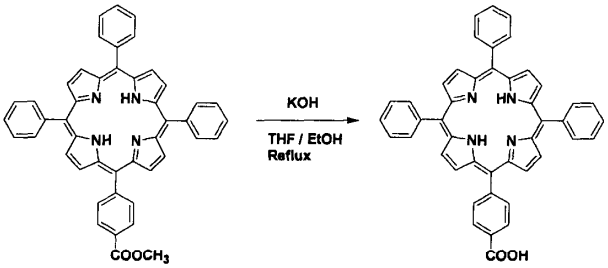
5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린

(5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 6) :

5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린(0.94 g, 1.39 mmol), KOH (0.78 g, 13.97 mmol), THF-에탄올 (1:1), 증류수를 넣고 하루동안 환류, 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 내리고, 진한 염산을 첨가하여 용액의 pH 2에 맞춘다. 이를 $CHCl_3$로 추출하고, 유기층을 sodium bicarbonate 수용액과 물로 수회 세척하고, 무수 sodium sulfate으로 건조한다. 감압 하에서 용매를 제거하고, 속성 관 크로마토그래피 (실리카, $CHCl_3$: MeOH = 9 : 1)로 분리한다. 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조하여 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.86 (s, 6H, β-pyrrole), 8.80 (d, 2H, β-pyrrole), 8.48 (d, 2H, Ar-H), 8.32 (d, 2H, Ar-H), 8.22 (d, 6H, Ar-H), 7.77 (m, 9H, Ar-H), -2.65 (s, 2H, NH)

[반응식 6]



합성예 7.

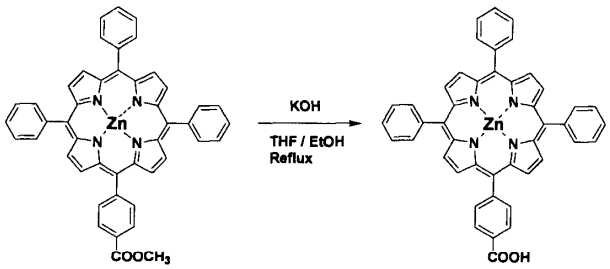
(5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린)아연

([5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 7) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]아연을 5,10,15-트리페닐-20- (4-메톡시카보닐페닐)폴피린 대신으로 사용한 것 이외에는 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.86 (s, 6H, β-pyrrole), 8.80 (d, 2H, β-pyrrole), 8.48 (d, 2H, Ar-H), 8.32 (d, 2H, Ar-H), 8.22 (d, 6H, Ar-H), 7.77 (m, 9H, Ar-H)

[반응식 7]



합성예 8.

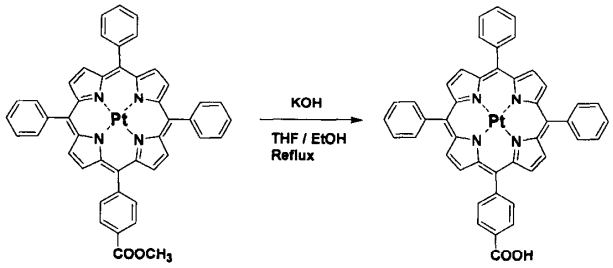
[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄

([5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 8) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]플라트늄을 5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린 대신으로 사용한 것 이외에는 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 8.76 (s, 6H, β-pyrrole), 8.69 (d, 2H, β-pyrrole), 8.50 (d, 2H, Ar-H), 8.30 (d, 2H, Ar-H), 8.27 (d, 6H, Ar-H), 7.75 (m, 9H, Ar-H)

[반응식 8]



합성예 9.

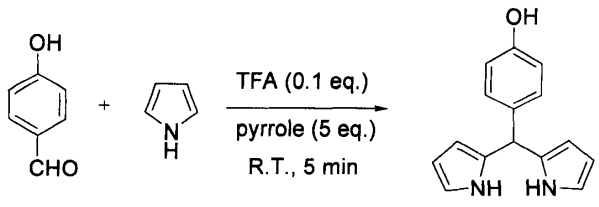
5-(4-히드록시페닐)디피로메탄

(5-(4-hydroxyphenyl)dipyrromethane)의 제조 (반응식 9) :

둥근 플라스크에 피롤 (27.47 g, 409.43 mmol)과 4-히드록시벤즈알데히드 (10 g, 81.88 mmol)를 넣고 실온에서 5분간 교반한 후, 삼불화아세트산(TFA; 630.85 μL, 8.19 mmol)를 넣은 다음, 실온에서 5분간 교반한 후, 반응용기에 0.1N NaOH 수용액을 25 mL를 넣어 반응을 중단시켰다. 디클로로메탄으로 추출한 후 유기용매와 피롤을 모두 증발시켰다. 얻어진 혼합물을 관 크로마토그래피 (실리카, MC/EA=4:1)로 분리하여 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 5.25 (s, 1H, meso-H), 5.91 (s, 1H, OH), 6.17 (m, 2H, 피롤-H), 6.67 (m, 2H, 피롤-H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 7.94 (br s, 2H, NH)

[반응식 9]



합성예 10.

[G-1]-알데히드 ([G-1]-aldehyde)의 제조 (반응식 10) :

플라스크에 4-히드록시벤즈알데히드 (0.3 g, 2.45 mmol), [G-1]-Br (1.98 g, 2.45 mmol), K_2CO_3 (1.70 g, 12.28 mmol) 아세톤 100 mL, 소량의 물을 넣고 24시간 동안 환류, 교반한다. 반응이 종결되면 상온으로 내리고, 감압하에서 용매를 제거하고 반응물을 MC로 추출한다. 무수 황산 마그네슘 ($MgSO_4$)으로 건조하고 감압 하에서 용매를 제거한 후, 관 크로마토그래피 (실리카, MC)로 분리하여 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 5.04 (s, 4H), 5.08 (s, 2H), 6.52 (t, 1H), 6.66 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 7.40-7.35 (m, 10H), 7.82 (d, 2H), 9.88 (s, 1H)

합성예 11.

[G-2]-알데히드 ([G-2]-aldehyde)의 제조 (반응식 10) :

[G-1]-Br 대신에 [G-2]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.92 (s, 4H), 4.97 (s, 8H), 4.99 (s, 2H), 6.54 (t, 1H), 6.62 (d, 2H), 6.65 (d, 4H), 7.04 (d, 2H), 7.20-7.38 (m, 20H), 7.76 (d, 2H), 9.79 (s, 1H)

합성예 12.

[G-3]-알데히드 ([G-3]-aldehyde)의 제조 (반응식 10) :

[G-1]-Br 대신에 [G-3]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.95 (s, 24H), 4.98 (s, 4H), 5.16 (s, 2H), 6.52 (t, 4H), 6.55 (t, 2H), 6.62 (t, 1H), 6.65 (d, 8H), 6.71 (d, 4H), 6.87 (d, 2H), 7.21-7.38 (m, 42H), 8.08 (d, 2H), 9.80 (s, 1H)

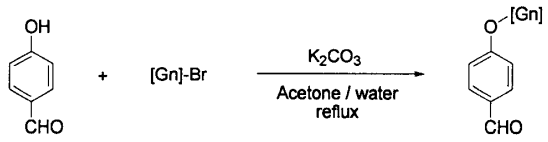
합성예 13.

[G-4]-알데히드 ([G-4]-aldehyde)의 제조 (반응식 10) :

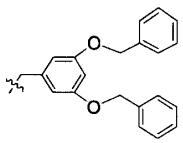
[G-1]-Br 대신에 [G-4]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.75-4.69 (s, 56H), 4.91 (s, 4H), 5.06 (s, 2H), 6.48 (t, 8H), 6.52 (t, 4H), 6.55 (t, 2H), 6.60 (t, 1H), 6.62 (d, 16H), 6.65 (d, 8H), 6.71 (d, 4H), 6.87 (d, 2H), 7.21-7.38 (m, 82H), 7.98 (d, 2H), 9.82 (s, 1H)

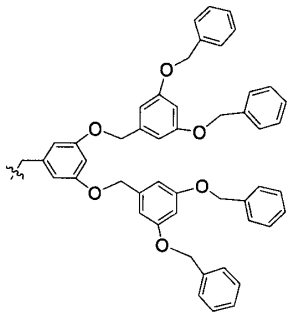
[반응식 10]

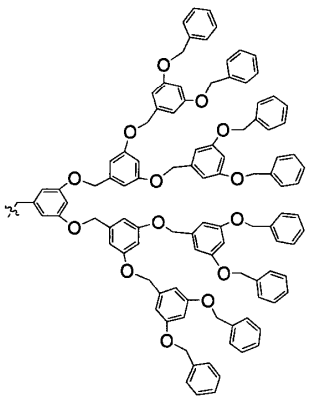


[Gn] =

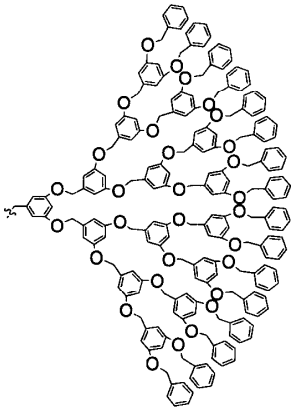


,





,



이다.

(상기에서 G_1, G_2, G_3 그리고 G_4 는 좌측에서 우측으로 그리고 위에서 아래의 순서로 Gn을 번호화 한 것이다.)

합성예 14.

[G-1]-5-(4-히드록시페닐)디피로메탄

([G-1]-5-(4-hydroxyphenyl)dipyrromethane) 제조 (반응식 11) :

4-히드록시벤즈알데히드 대신에 5-(4-히드록시페닐)디피로메탄을 사용한 것 외에는 합성예 10과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 5.04 (s, 4H), 5.08 (s, 2H), 5.25 (s, 1H, meso-H), 6.17 (m, 2H, 피롤-H), 6.52 (t, 1H), 6.66 (d, 2H), 6.67 (m, 2H, 피롤-H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 7.40-7.35 (m, 10H), 7.94 (br s, 2H, NH)

합성예 15.

[G-2]-5-(4-히드록시페닐)디피로메탄

([G-2]-5-(4-hydroxyphenyl)dipyrromethane) 제조 (반응식 11) :

[G-1]-Br 대신에 [G-2]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 14과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.92 (s, 4H), 4.97 (s, 8H), 4.99 (s, 2H), 5.25 (s, 1H, meso-H), 6.17 (m, 2H, 피롤-H), 6.54 (t, 1H), 6.62 (d, 2H), 6.65 (d, 2H), 6.67 (m, 2H, 피롤-H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 7.20-7.38 (m, 20H), 7.94 (br s, 2H, NH)

합성예 16.

[G-3]-5-(4-히드록시페닐)디피로메탄

([G-3]-5-(4-hydroxyphenyl)dipyrromethane) 제조 (반응식 11) :

[G-1]-Br 대신에 [G-3]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 14과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.95 (s, 24H), 4.98 (s, 4H), 5.16 (s, 2H), 5.25 (s, 1H, meso-H), 6.17 (m, 2H, 피롤-H), 6.52 (t, 4H), 6.55 (t, 2H), 6.62 (t, 1H), 6.65 (d, 8H), 6.67 (m, 2H, 피롤-H), 6.71 (d, 4H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 2H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 7.20-7.38 (m, 42H), 8.80 (d, 2H), 7.94 (br s, 2H, NH)

합성예 17.

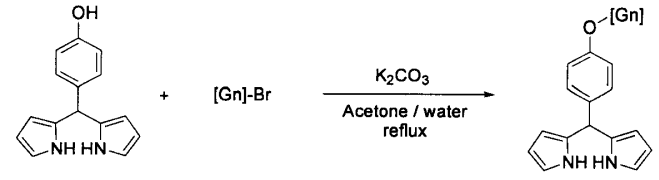
[G-4]-5-(4-히드록시페닐)디피로메탄

([G-4]-5-(4-hydroxyphenyl)dipyrromethane) 제조 (반응식 11) :

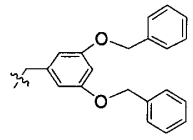
[G-1]-Br 대신에 [G-4]-Br을 사용한 것 외에는 합성예 14과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 4.75-4.69 (s, 56H), 4.91 (s, 4H), 5.06 (s, 2H), 5.25 (s, 1H, meso-H), 6.17 (m, 2H, 피롤-H), 6.48 (t, 8H), 6.52 (t, 4H), 6.55 (t, 2H), 6.60 (t, 1H), 6.62 (d, 16H), 6.65 (d, 8H), 6.67 (m, 2H, 피롤-H), 6.71 (d, 4H), 6.73 (d, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 2H), 7.06 (d, 2H, Ar-H), 7.21-7.38 (m, 82H), 7.98 (d, 2H), 7.94 (br s, 2H, NH)

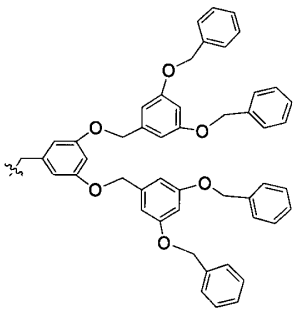
[반응식 11]



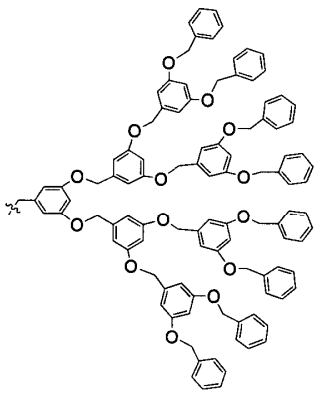
[Gn] =



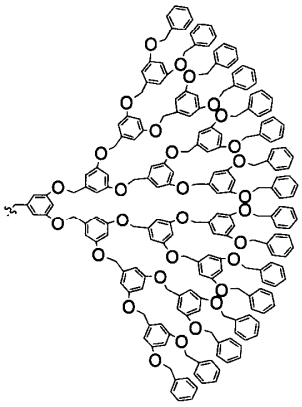
,



,



,



이다.

합성예 18.

[G-1] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린

([G-1] $_3$ -5,10,15-triphenyl-20-(4-methoxy-carbonylphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 12) :

[G-1]-5-페닐디피로메탄, 5-(4-메톡시카르보닐페닐)디피로메탄 (5-(4- methoxy-carbonylphenyl)dipyrromethane, [G-1]-벤즈알데히드를 사용하여 합성예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : δ -2.68 (s, 2H), 4.11 (s, 3H), 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 19.

[G-2] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린

([G-2] $_3$ -5,10,15-triphenyl-20-(4-methoxy-carbonylphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 12) :

[G-2]-5-페닐디피로메탄, 5-(4-메톡시카르보닐페닐)디피로메탄 (5-(4-meth- oxy-carbonylphenyl)dipyrromethane, [G-2]-벤즈알데히드를 사용하여 합성예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : δ -2.69 (s, 2H), 4.12 (s, 3H), 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 20.

[G-3] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린

([G-3] $_3$ -5,10,15-triphenyl-20-(4-methoxy-carbonylphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 12) :

[G-3]-5-페닐디피로메탄, 5-(4-메톡시카르보닐페닐)디피로메탄 (5-(4-methoxy-carbonylphenyl)dipyrromethane, [G-3]-벤즈알데히드를 사용하여 합성예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.72 (s, 2H), 4.12 (s, 3H), 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 21.

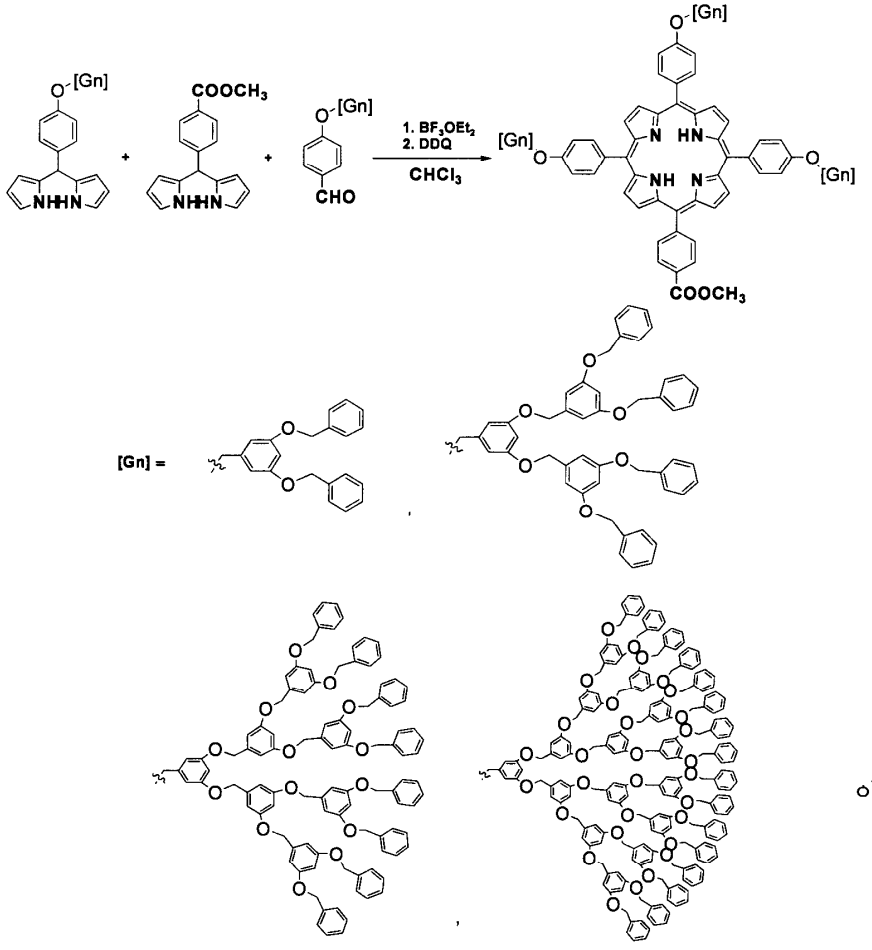
[G-4] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린

([G-4] $_3$ -5,10,15-triphenyl-20-(4-methoxy-carbonylphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 12) :

[G-4]-5-페닐디피로메탄, 5-(4-메톡시카르보닐페닐)디피로메탄 (5-(4-methoxy-carbonylphenyl)dipyrromethane, [G-4]-벤즈알데히드를 사용하여 합성예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.72 (s, 2H), 4.12 (s, 3H), 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 12]



이다.

합성예 22.

[G-1] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)아연([G-1] $_3$ - [5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 13) :

[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 4와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.11 (s, 3H), 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 23.

[G-2]$_3$-(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)아연([G-2]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 13) :

[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 4와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 24.

[G-3]$_3$-(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)아연([G-3]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 13) :

[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 4와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

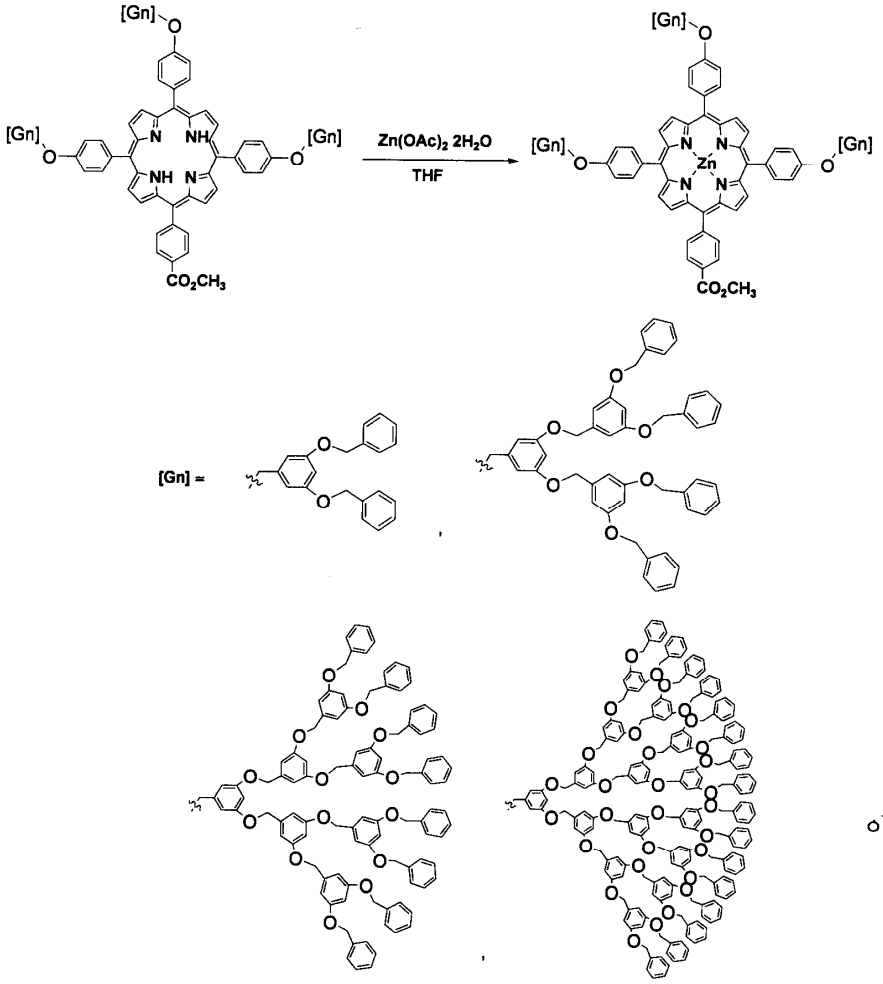
합성예 25.

[G-4]$_3$-(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)아연([G-4]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 13) :

[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 4와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 13]



이다.

합성예 26.

[G-1] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)플라티늄 ([G-1] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)-

porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 14) :

[G-1] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR (CDCl $_3$, ppm) : δ 4.11 (s, 3H), 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 27.

[G-2] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)플라티늄 ([G-2] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)-

porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 14) :

[G-2] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR (CDCl $_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 28.

[G-3] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)플라티늄 ([G-3] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)-

porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 14) :

[G-3] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1} H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 29.

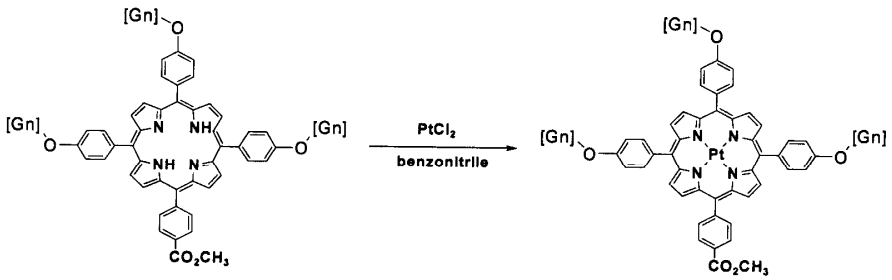
[G-4] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린)플라티늄 ([G-4] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-methoxycarbonylphenyl)-

porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 14) :

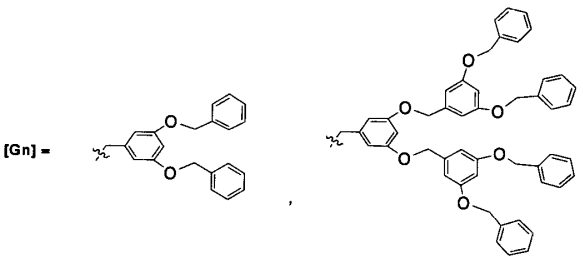
[G-4] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

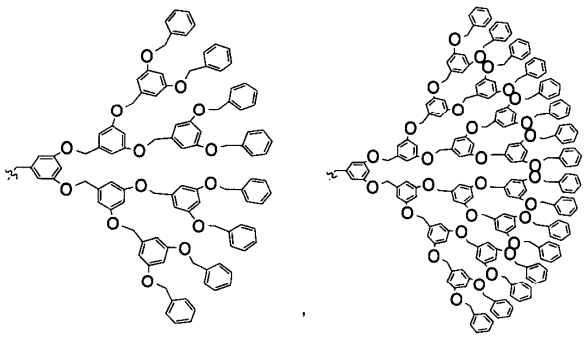
^{1} H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.12 (s, 3H), 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 14]



[Gn] =





이다.

합성예 30.

[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린([G-1]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 15) :

[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.68 (s, 2H), 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 31.

[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린([G-2]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 15) :

[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.69 (s, 2H), 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 32.

[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린([G-3]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 15) :

[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.72 (s, 2H), 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

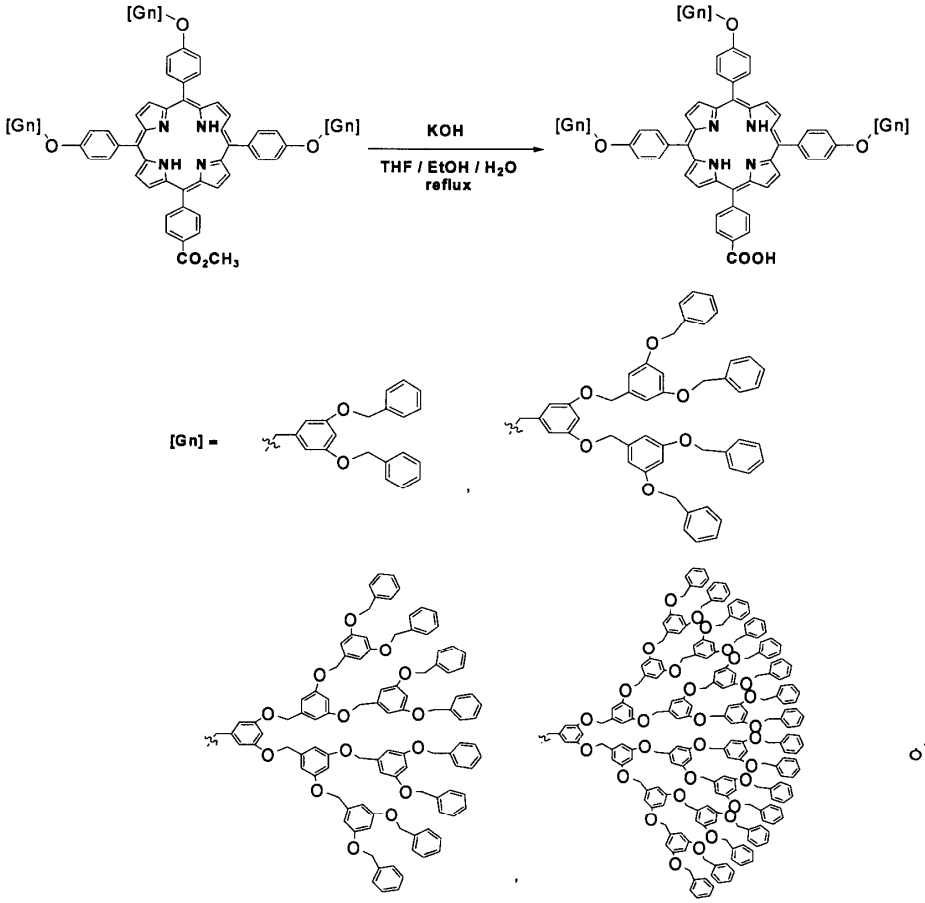
합성예 33.

[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린([G-4]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin)의 제조 (반응식 15) :

[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카보닐페닐)폴피린을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ -2.72 (s, 2H), 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 15]



이다.

합성예 34.

[G-1] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린)아연([G-1] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 16) :

[G-1] $_3$ -[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]아연을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 35.

[G-2] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린)아연([G-2] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 16) :

[G-2] $_3$ -[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]아연을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 36.

[G-3] $_3$ -(5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린)아연([G-3] $_3$ -[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 16) :

[G-3] $_3$ -[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]아연을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

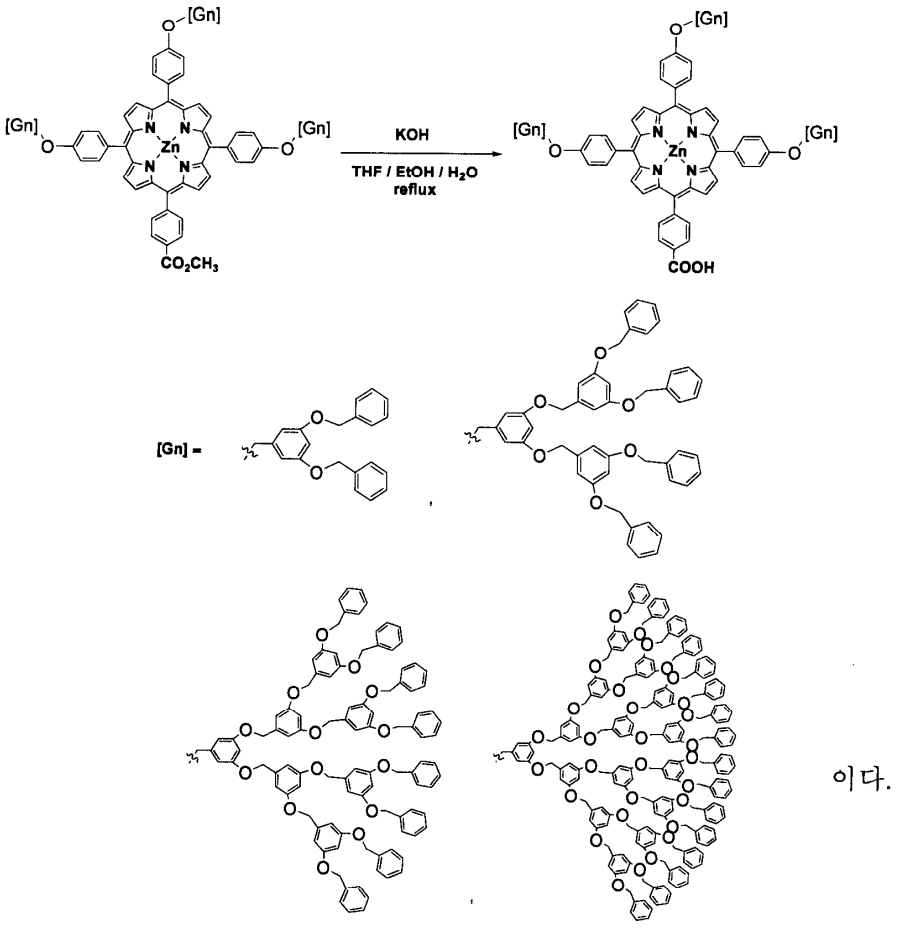
합성예 37.

[G-4]$_3$-(5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린)아연([G-4]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]zinc)의 제조 (반응식 16) :

[G-4]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]아연을 이용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 16]



이다.

합성예 38.

[G-1]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄([G-1]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 17) :

[G-1]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]플라트늄을 사 용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 5.11 (s, 12H), 5.23 (s, 6H), 6.68 (t, 3H), 6.87 (d, 6H), 7.30-7.46 (m, 36H), 8.31 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 39.

[G-2]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄([G-2]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 17) :

[G-2]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]플라트늄을 사용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 5.03 (s, 24H), 5.05 (s, 12H), 5.25 (s, 6H), 6.58 (t, 6H), 6.63 (t, 3H), 6.73 (d, 12H), 6.86 (d, 6H), 7.23-7.40 (m, 66H), 8.10 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

합성예 40.

[G-3]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄([G-3]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 17) :

[G-3]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]플라트늄을 사용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.95 (s, 72H), 5.02 (s, 12H), 5.22 (s, 6H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.21-7.38 (m, 126H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

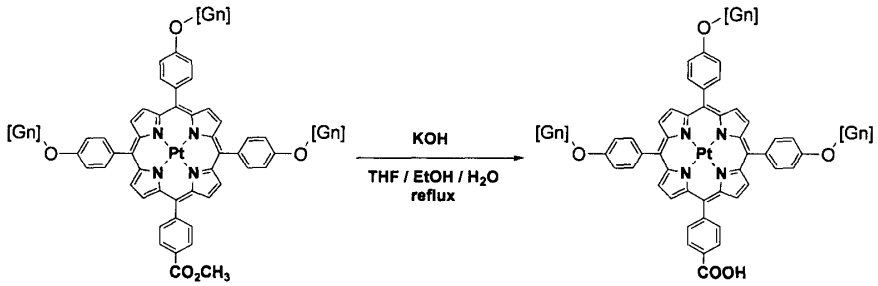
합성예 41.

[G-4]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄([G-4]$_3$-[5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)의 제조 (반응식 17) :

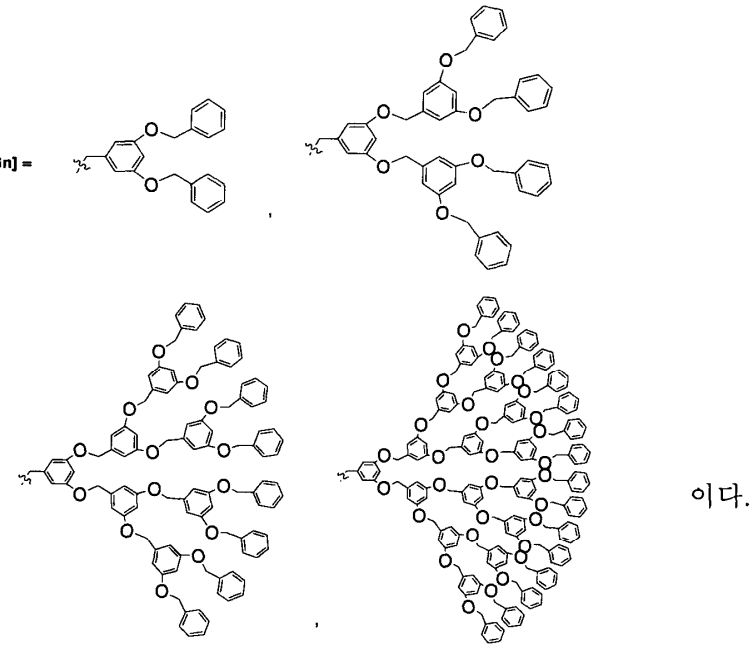
[G-4]$_3$-[5,10,15-트리페닐-20-(4-메톡시카르보닐페닐)폴피린]플라트늄을 사용하여 합성예 6과 동일한 방법으로 제조하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) : δ 4.75-4.69 (s, 168H), 4.91 (s, 12H), 5.06 (s, 6H), 6.48 (t, 24H), 6.52 (t, 12H), 6.55 (t, 6H), 6.62 (t, 3H), 6.62 (d, 48H), 6.65 (d, 24H), 6.71 (d, 12H), 6.87 (d, 6H), 7.19-7.38 (m, 252H), 8.08 (m, 6H), 8.39 (d, 2H), 8.52 (d, 2H), 8.95 (d, 6H), 8.88 (d, 2H)

[반응식 17]



[Gn] =



이다.

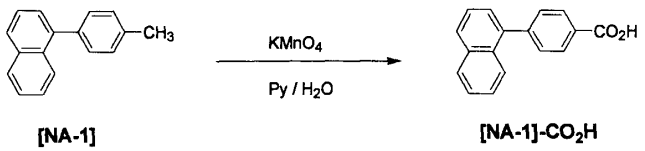
합성예 42.

1-(4-카르복시페닐)-나프탈렌 [1-(4-Carboxyphenyl)-naphthalene]의 제조 (반응식9) (반응식 18) :

1-(4-메틸페닐)-나프탈렌 [NA-1] (1.00 g, 4.58 mmol), 과망간산칼륨(1.16 g, 7.33 mmol)를 피리딘과 물 (7:3) 혼합용액 40 mL에 녹인 후 120 ℃에서 24시간 동안 교반시킨 후, 온도를 상온으로 내린다. 부생성물인 MnO_2를 여과하고 반응물에 염산을 첨가하여 pH를 1이 되게 한다. 형성된 고체를 물로 수회 세척한 후 1-(4-카르복시페닐)-나프탈렌([NA-1]-CO_2H)를 얻었다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3400-2200 (broad), 1683, 1607, 1419, 1293, 1111, 778. ^1H NMR (DMSO-d_6, ppm) : 8.10 (d, 2H), 8.02 (t, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.58-7.45 (m, 6H). EI-Mass calcd. for $C_{17}H_{12}O_2$: 248.08. Found: 248

[반응식 18]



[NA-1] [NA-1]-CO_2H

합성예 43.

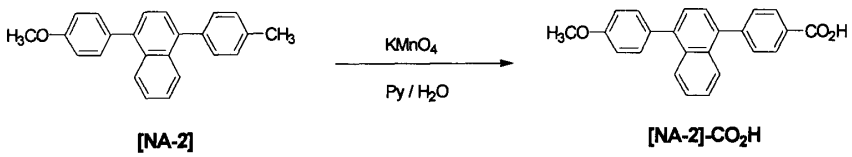
1-(4-카르복시페닐)-4-(4-메톡시페닐)나프탈렌

[1-(4-Carboxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)naphthalene]의 제조 (반응식19) :

1-(4-메틸페닐)-나프탈렌 [NA-1] 대신에 1-(4-메틸페닐)-4-(4-메톡시페닐)나프탈렌 [NA-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2200 (very broad), 2928, 1682, 1436, 1247, 1119, 824, 722. ^{1}H NMR (DMSO-d $_{6}$, ppm) : 8.16 (d, 2H), 7.87 (t, 2H), 7.51-7.42 (m, 8H), 7.12 (d, 2H), 3.85 (s, 3H); EI-Mass calcd. for C $_{24}$ H $_{18}$ O $_{3}$: 354.13. Found: 354

[반응식 19]



[NA-2] [NA-2]-CO_2H

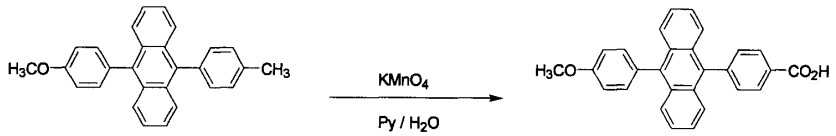
합성예 44.

9-(4-카르보닐페닐)-10-(4-메톡시페닐)안트라센의 제조 (반응식20) :

1-(4-메틸페닐)-나프탈렌 [NA-1] 대신에 1-(4-메틸페닐)-4-(4-메톡시페닐)안트라센 [AN-1]을 사용한 것 이외에는 합성예 42와 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2200 (very broad), 2925, 1683, 1600, 1508, 1238, 1119, 825, 724. ^{1}H NMR (DMSO-d $_{6}$, ppm) : 7.93 (d, 2H), 7.78 (m, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.54 (m, 2H), 7.40-7.34 (m, 6H), 7.16 (d, 2H), 3.97 (s, 3H) EI-Mass calcd. for C $_{28}$ H $_{20}$ O $_{3}$: 404.14. Found: 404

[반응식 20]



[AN-1] [AN-1]-CO_2H

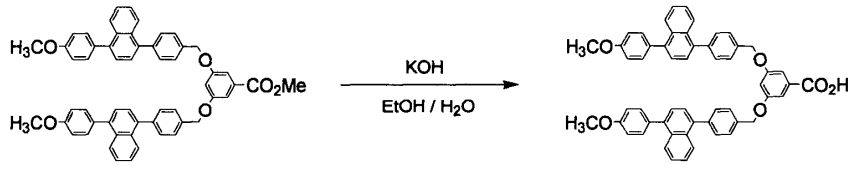
합성예 45.

[NA-3] $_{2}$-CO $_{2}$H의 제조 (반응식 21) :

반응식 21에서와 같이 [NA-3] $_{2}$-CO $_{2}$Me (1.90 g, 2.34 mmol), KOH (1.05 g, 18.70 mmol)를 에탄올과 물 (10:3) 혼합용액 26 mL에 녹인 후 120 ℃에서 4시간동안 교반시킨 후, 온도를 상온으로 내린다. 반응물에 염산을 첨가하여 pH를 1이 되게 한다. 형성된 고체를 물로 수회 세척하여 [NA-3] $_{2}$-CO $_{2}$H를 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2100 (very broad), 1690, 1510, 1250, 1160, 830, 760. ^{1}H NMR (DMSO-d $_{6}$, ppm) : 7.91 (m, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.56-7.42 (m, 16H), 7.27 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.07 (t, 1H), 5.30 (s, 4H), 3.85 (s, 6H). EI-Mass calcd. for C $_{55}$ H $_{42}$ O $_{6}$: 798.30. Found: 798.

[반응식 21]



$[NA-3]_2$-CO_2Me $[NA-3]_2$-CO_2H

합성예 46.

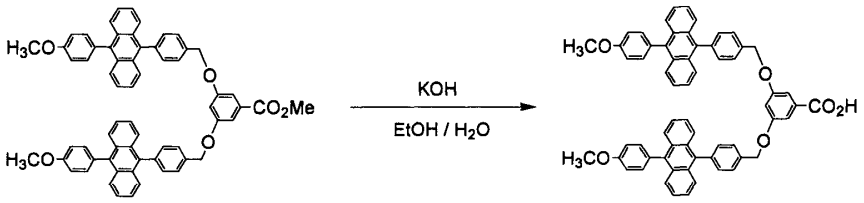
[AN-2] $_{2}$-CO $_{2}$H의 제조 (반응식 22) :

반응식 22에서와 같이 [NA-3] $_2$-CO $_2$Me 대신에 [AN-2] $_2$-CO $_2$Me를 사용한 것 이외에는 합성예 45과 동일한 방법으로 합성하여 [AN-2] $_2$-CO $_2$H를 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300, 1690 ($\nu_{C=O}$), 1246 (ν_{C-O})

^{1}H NMR (DMSO-d $_6$, ppm) : 8.05 (m, 4H), 7.53-7.45 (m, 26H), 7.12 (d, 4H), 7.03 (m, 1H), 5.22 (s, 4H), 3.91 (s, 6H)

[반응식 22]



[AN-2]$_2$-CO$_2$Me **[AN-2]$_2$-CO$_2$H**

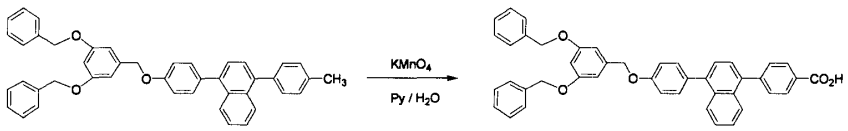
합성예 47.

[G-1]-[NA-2]-CO $_2$H의 제조 (반응식 23) :

[NA-1] 대신에 [G-1]-[NA-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2200 (very broad), 3028, 2922, 1692, 1595, 1448, 1166, 1030, 741. ^{1}H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 8.10 (m, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.48-7.33 (m, 17H), 7.12 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.68 (t, 1H), 5.10 (s, 2H), 5.04 (s, 4H); EI-Mass calcd. for C $_{44}$H $_{34}$O $_5$: 642.24. Found: 642

[반응식 23]



[G-1]-[NA-2] **[G-1]-[NA-2]-CO$_2$H**

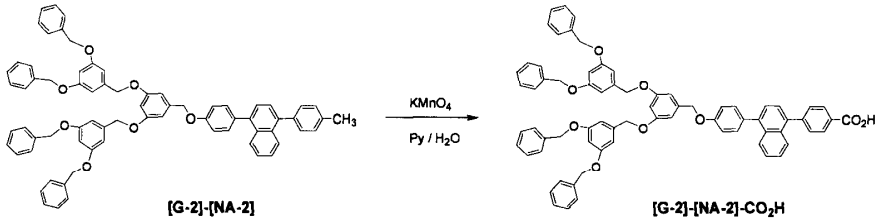
합성예 48.

[G-2]-[NA-2]-CO $_2$H의 제조 (반응식 24) :

[NA-1] 대신에 [G-2]-[NA-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2200 (very broad), 3032, 2920, 1692, 1596, 1448, 1162, 1030, 740. ^{1}H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 8.14 (m, 1H), 7.82 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.48-7.31 (m, 27H), 7.12 (d, 2H), 6.74 (d, 2H), 6.70 (d, 4H), 6.58 (t, 3H), 5.09 (s, 2H), 5.04 (s, 8H), 5.00 (s, 4H); FAB-Mass calcd. for C $_{72}$H $_{58}$O $_9$: 1066.41. Found: 1066

[반응식 24]



[G-2]-[NA-2] **[G-2]-[NA-2]-CO$_2$H**

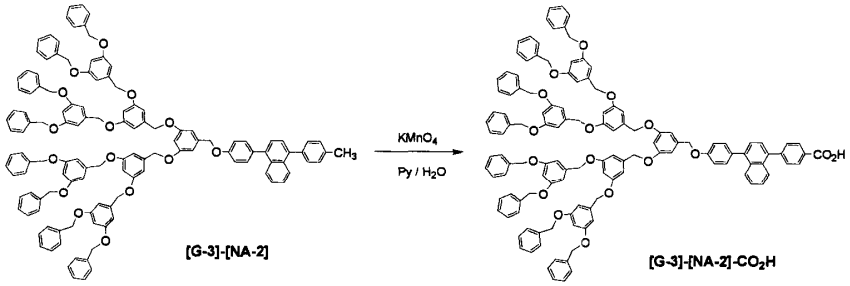
합성예 49.

[G-3]-[NA-2]-CO_2H의 제조 (반응식 25) :

[NA-1] 대신에 [G-2]-[NA-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2200 (very broad), 3032, 2920, 1692, 1596, 1448, 1162, 1030, 742. ^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 8.14 (m, 1H), 7.82 (m, 2H), 7.65 (m, 2H), 7.52-7.31 (m, 47H), 7.12 (d, 2H), 6.85 (d, 4H), 6.78 (d, 8H), 6.74 (m, 6H), 6.62 (t, 3H), 5.07 (s, 2H), 5.02 (s, 16H), 4.96 (s, 12H); FAB-Mass calcd. for $C_{128}H_{106}O_{17}$: 1914.74. Found: 1914

[반응식 25]



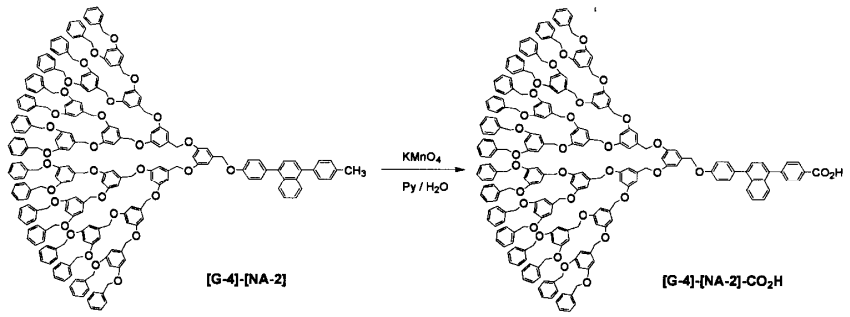
합성예 50.

[G-3]-[NA-2]-CO_2H의 제조 (반응식 26) :

[NA-1] 대신에 [G-3]-[NA-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2200 (very broad), 3028, 2925, 1693, 1593, 1452, 1165, 1031, 740. ^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 8.12 (m, 1H), 7.83 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.52-7.31 (m, 87H), 7.11 (d, 2H), 6.86 (d, 8H), 6.78 (d, 16H), 6.76 (m, 18H), 6.65 (t, 3H), 5.09 (s, 2H), 5.04 (s, 32H), 4.97 (s, 28H); FAB-Mass calcd. for $C_{240}H_{202}O_{33}$: 3611.41. Found: 3611

[반응식 26]



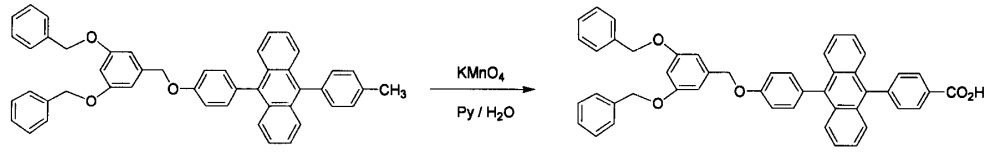
합성예 51.

[G-1]-[AN-1]-CO_2H의 제조 (반응식 27) :

[NA-1] 대신에 [G-1]-[AN-1]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2200 (very broad), 3025, 2920, 1693, 1592, 1447, 1162, 1032, 742. ^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (d, 2H), 7.98 (dd, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.54 (dd, 2H), 7.48-7.33 (m, 16H), 7.16 (d, 2H), 6.76 (d, 2H), 6.58 (t, 1H), 5.09 (s, 2H), 5.02 (s, 4H); EI-Mass calcd. for $C_{48}H_{36}O_5$: 692.26. Found: 692

[반응식 27]



[G-1]-[AN-1] [G-1]-[AN-1]-CO_2H

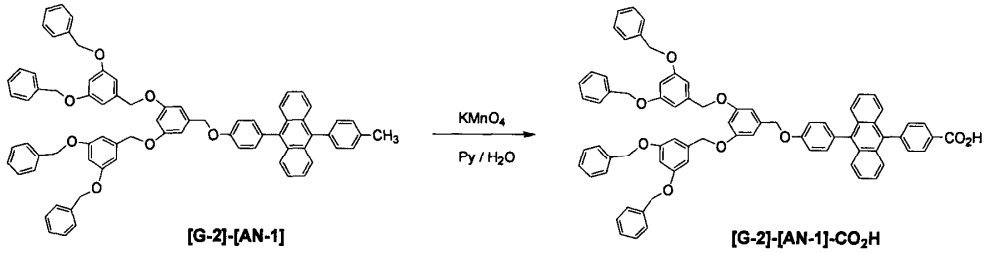
합성예 52.

[G-2]-[AN-1]-CO_2H의 제조 (반응식 28) :

[NA-1] 대신에 [G-2]-[AN-1]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2200 (very broad), 3032, 2920, 1692, 1596, 1448, 1162, 1030, 740. ^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (d, 2H), 7.79 (dd, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.54 (dd, 2H), 7.48-7.32 (m, 26H), 7.16 (d, 2H), 6.77 (d, 2H), 6.71 (d, 4H), 6.59 (t, 3H), 5.13 (s, 2H), 5.04 (s, 8H), 5.02 (s, 4H); EI-Mass calcd. for $C_{76}H_{60}O_9$: 1116.42. Found: 1116

[반응식 28]



[G-2]-[AN-1] [G-2]-[AN-1]-CO_2H

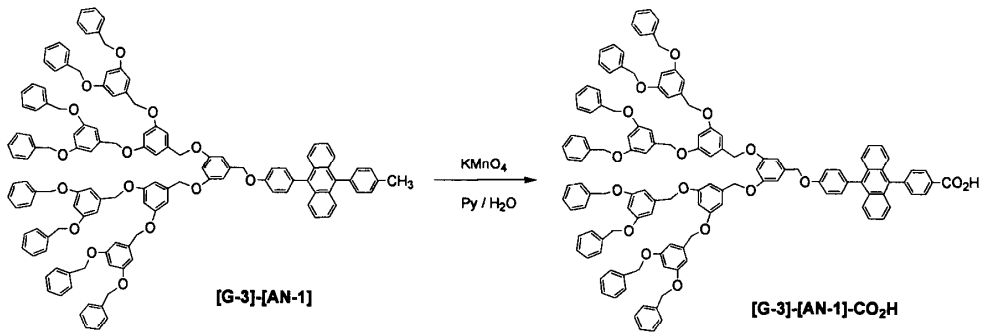
합성예 53.

[G-3]-[AN-1]-CO_2H의 제조 (반응식 29) :

[NA-1] 대신에 [G-3]-[AN-1]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3300-2200 (very broad), 3032, 2920, 1692, 1596, 1448, 1162, 1030, 740. ^1H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (d, 2H), 7.80 (dd, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.53 (dd, 2H), 7.48-7.32 (m, 46H), 7.16 (d, 2H), 6.85 (d, 4H), 6.77 (d, 8H), 6.72 (m, 6H), 6.62 (t, 3H), 5.09 (s, 2H), 5.04 (s, 16H), 4.97 (s, 12H); FAB-Mass calcd. for $C_{132}H_{108}O_{17}$: 1964.76. Found: 1964

[반응식 29]



[G-3]-[AN-1] [G-3]-[AN-1]-CO_2H

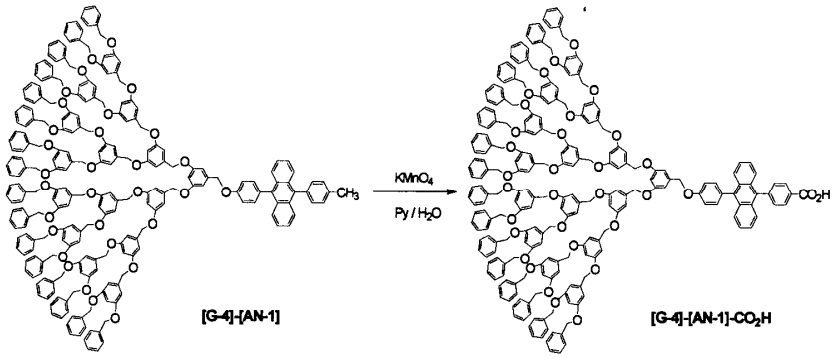
합성예 54.

[G-4]-[NA-2]-CO_2H의 제조 (반응식 30) :

[NA-1] 대신에 [G-4]-[AN-1]을 사용한 것 이외에는 합성예 42과 동일한 방법 으로 합성하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3300-2200 (very broad), 3032, 2921, 1694, 1594, 1447, 1160, 1033, 743. ^{1} H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (d, 2H), 7.79 (dd, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.52 (dd, 2H), 7.48-7.30 (m, 86H), 7.14 (d, 2H), 6.86 (d, 8H), 6.78 (d, 16H), 6.76 (m, 18H), 6.65 (t, 3H), 5.09 (s, 2H), 5.04 (s, 32H), 4.97 (s, 28H); FAB-Mass calcd. for $C_{244}H_{204}O_{33}$: 3661.43 Found: 3661

[반응식 30]



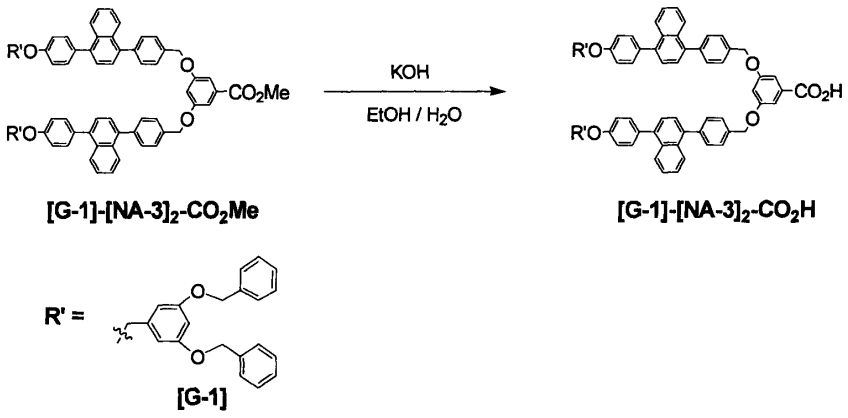
합성예 55.

[G-1]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H의 제조 (반응식 31) :

[NA-3] $_2$ -CO2Me 대신에 [G-1]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 45과 동일한 방법으로 합성하였다.

^{1} H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (m, 4H), 7.62 (d, 4H), 7.56-7.32 (m, 36H), 7.26 (d, 2H), 7.12 (d, 4H), 7.07 (t, 1H), 6.76 (d, 4H), 6.58 (t, 2H), 5.30 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 5.02 (s, 8H)

[반응식 31]



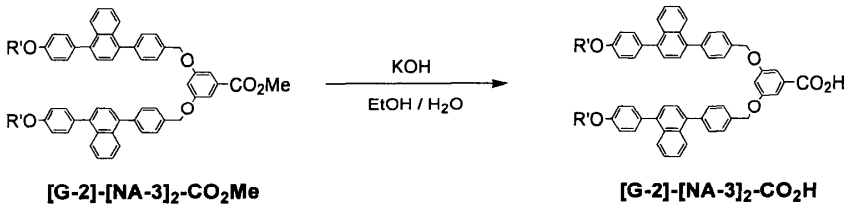
합성예 56.

[G-2]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H의 제조 (반응식 32) :

[NA-3] $_2$ -CO2Me 대신에 [G-2]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 45과 동일한 방법으로 합성하였다.

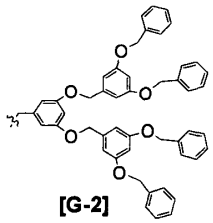
^{1} H NMR ($CDCl_3$, ppm) : 7.92 (m, 4H), 7.62 (d, 4H), 7.52-7.32 (m, 56H), 7.24 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.08 (t, 1H), 6.74 (d, 4H), 6.70 (d, 8H), 6.58 (t, 6H), 5.31 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 5.04 (s, 16H), 4.98 (s, 8H)

[반응식 32]



[G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2Me　　[G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2H

R' =



[G-2]

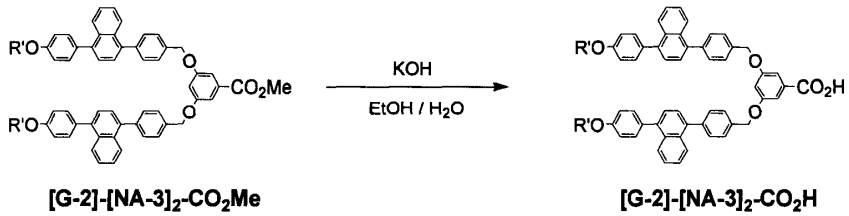
합성예 57.

[G-3]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H의 제조 (반응식 33) :

[NA-3] $_2$ -CO2Me 대신에 [G-3]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 45과 동일한 방법으로 합성하였다.

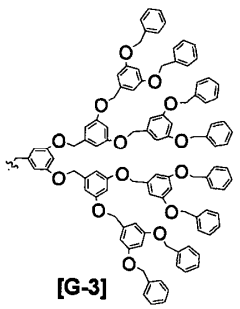
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.92 (m, 4H), 7.62 (d, 4H), 7.52-7.32 (m, 96H), 7.24 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.08 (t, 1H), 6.87 (d, 8H), 6.79 (d, 16H), 6.71 (m, 12H), 6.63 (t, 6H), 5.30 (s, 4H), 5.10 (s, 4H), 5.03 (s, 32H), 4.99 (s, 24H)

[반응식 33]



[G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2Me　　[G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2H

R' =



[G-3]

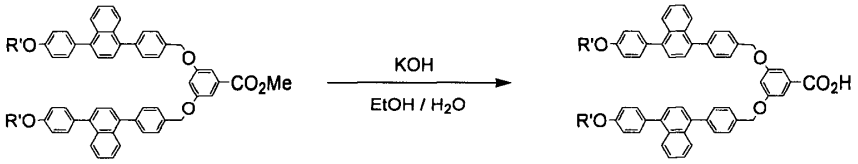
합성예 58.

[G-4]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H의 제조 (반응식 34) :

[NA-3] $_2$ -CO2Me 대신에 [G-4]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 45과 동일한 방법으로 합성하였다.

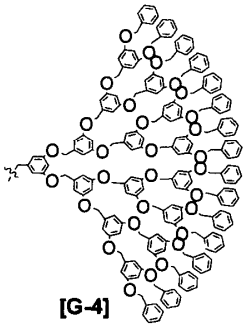
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.92 (m, 4H), 7.62 (d, 4H), 7.52-7.32 (m, 176H), 7.24 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.08 (t, 1H), 6.85 (d, 16H), 6.79 (d, 32H), 6.73 (m, 36H), 6.62 (t, 6H), 5.30 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 5.04 (s, 64H), 4.97 (s, 56H)

[반응식 34]



[G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2Me [G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2H

R' =



[G-4]

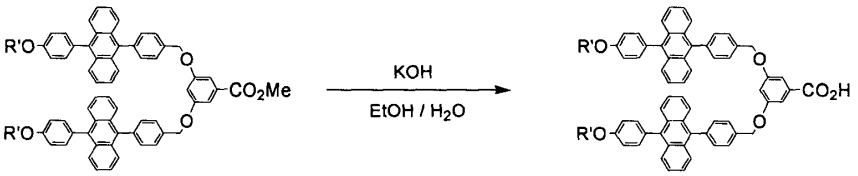
합성예 59.

[G-1]-[AN-2]-CO $_2$ H의 제조 (반응식 35) :

[AN-2] $_2$ -CO $_2$ Me 대신에 [G-1]-[AN-2]을 사용한 것 이외에는 합성예 46와 동일한 방법으로 합성하였다.

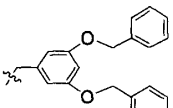
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.95 (d, 4H), 7.98 (dd, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.54 (dd, 4H), 7.52-7.32 (m, 36H), 7.26 (d, 2H), 7.12 (d, 4H), 7.07 (t, 1H), 6.74 (d, 4H), 6.53 (t, 2H), 5.22 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 5.02 (s, 8H)

[반응식 35]



[G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2Me [G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2H

R' =



[G-1]

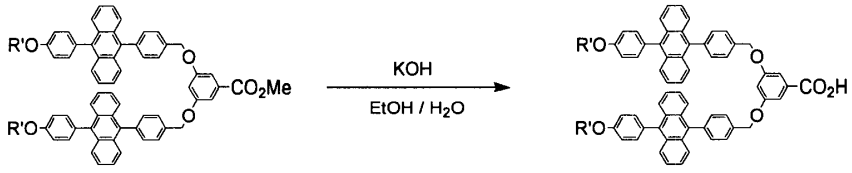
합성예 60.

[G-2]-[AN-2]-CO $_2$ H의 제조 (반응식 36) :

[AN-2] $_2$ -CO $_2$ Me 대신에 [G-2]-[AN-2]-CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 46와 동일한 방법으로 합성하였다.

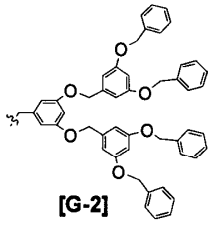
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.95 (d, 4H), 7.96 (dd, 4H), 7.65 (d, 4H), 7.54 (dd, 4H), 7.49-7.30 (m, 56H), 7.26 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.08 (t, 1H), 6.77 (d, 4H), 6.69 (d, 8H), 6.55 (t, 6H), 5.31 (s, 4H), 5.11 (s, 4H), 5.06 (s, 1 6H), 4.97 (s, 8H)

[반응식 36]



[G-2]-[NA-3]$_2$-CO$_2$Me **[G-2]-[NA-3]$_2$-CO$_2$H**

R' =



[G-2]

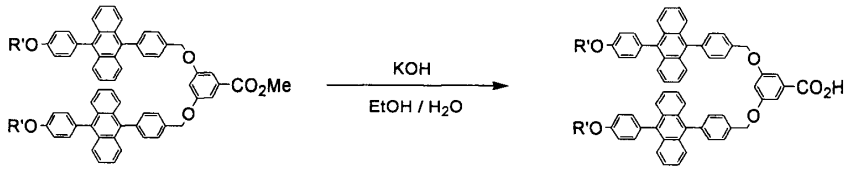
합성예 61.

[G-3]-[AN-2]-CO $_2$ H의 제조 (반응식 37) :

[AN-2] $_2$ -CO $_2$ Me 대신에 [G-3]-[AN-2]-CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 46와 동일한 방법으로 합성하였다.

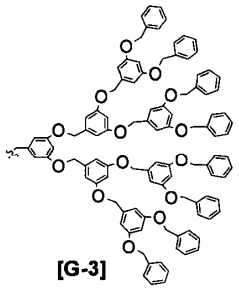
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.97 (d, 4H), 7.95 (dd, 4H), 7.66 (d, 4H), 7.54 (dd, 4H), 7.50-7.30 (m, 96H), 7.26 (d, 2H), 7.10 (d, 4H), 7.09 (t, 1H), 6.87 (d, 8H), 6.79 (d, 16H), 6.72 (m, 12H), 6.63 (t, 6H), 5.32 (s, 4H), 5.11 (s, 4H), 5.05 (s, 32H), 4.98 (s, 24H)

[반응식 37]



[G-2]-[AN-2]$_2$-CO$_2$Me **[G-2]-[AN-2]$_2$-CO$_2$H**

R' =



[G-3]

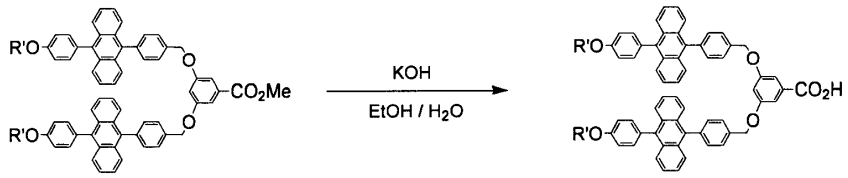
합성예 62.

[G-4]-[AN-2]-CO $_2$ H의 제조 (반응식 38) :

[AN-2] $_2$ -CO $_2$ Me 대신에 [G-3]-[AN-2]-CO $_2$ Me을 사용한 것 이외에는 합성예 46와 동일한 방법으로 합성하였다.

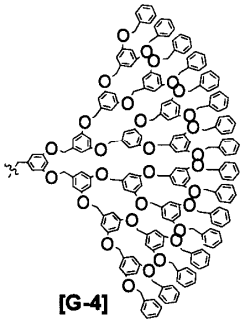
^{1} H NMR (CDCl $_3$, ppm) : 7.99 (d, 4H), 7.94 (dd, 4H), 7.65 (d, 4H), 7.54 (dd, 4H), 7.50-7.30 (m, 176H), 7.26 (d, 2H), 7.10 (d, 4H), 7.09 (t, 1H), 6.85 (d, 16H), 6.79 (d, 32H), 6.73 (m, 36H), 6.62 (t, 6H), 5.30 (s, 4H), 5.10 (s, 4H), 5.07 (s, 64H), 4.99 (s, 56H)

[반응식 38]



[G-4]-[AN-2]$_2$-CO_2Me [G-4]-[AN-2]$_2$-CO_2H

R' =



[G-4]

실시예 1.

Er^{3+}-($C_6H_5COO^-$)$_3$ 의 제조 (반응식 39) :

진공 하에서 충분히 건조시킨 플라스크에 질소기류 하에서 KH (108 mg, 2.7 mmol)를 첨가한다. 다른 플라스크에 벤조산 (300 mg, 2.46 mmol)을 넣고, THF (25mL)에 용해시킨다. 이 용액을 케뉼라를 이용하여 KH가 들어있는 플라스크에 첨가하고, 수소 가스가 나오지 않을 때까지 교반한다. 무수의 $ErCl_3$ (229 mg, 0.82 mmol)에 THF (5mL)와 소량의 EtOH (5mL)을 첨가한다. 이 용액을 케뉼라를 이용하여 칼륨염이 들어있는 혼합물에 첨가하고 하루 동안 교반한다. 진공 하에서 용매를 제거하고 건조한 후, hexane을 이용하여 수회 세척하고 진공 건조하여 제조하였다. Nd^{3+}-($C_6H_5COO^-$)$_3$ 도 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1604, 1418.

Er^{3+}-($C_6H_5COO^-$)$_3$: λ_{em} = 1540 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

실시예 2.

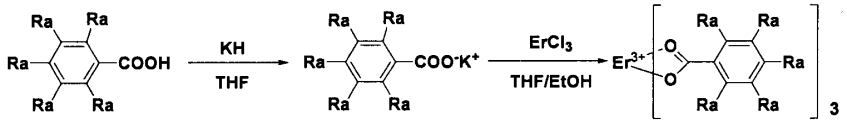
Er^{3+}-($C_6F_5COO^-$)$_3$ 의 제조 (반응식 39) :

펜타플루오로벤조산(Pentafluorobenzoic acid)을 벤조산(Benzonic Acid) 대신에 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1617, 1409.

Er^{3+}-($C_6F_5COO^-$)$_3$: λ_{em} = 1540 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 39]



Ra = H 또는 F 이다.

실시예 3.

Er^{3+}-($C_6H_5COO^-$)$_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 40) :

벤조산을 사용하고, 무수의 $ErCl_3$ 와 bipyridine (128 mg, 0.82 mmol)을 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 1600, 1412.

Er^{3+}-($C_6H_5COO^-$)$_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

실시예 4.

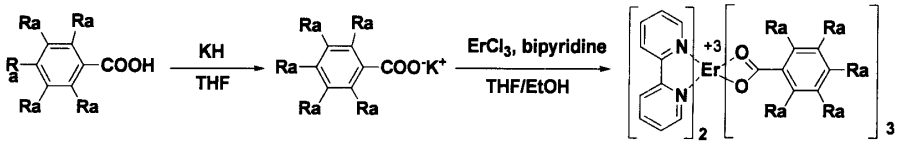
Er^{3+}-($C_6F_5COO^-$)$_3$ (bipyridine)$_2$ 의 제조 (반응식 40) :

펜타플루오로벤조산을 벤조산 대신에 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 1587, 1395.

Er^{3+}-($C_6F_5COO^-$)$_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1517 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 40]



Ra = H 또는 F 이다.

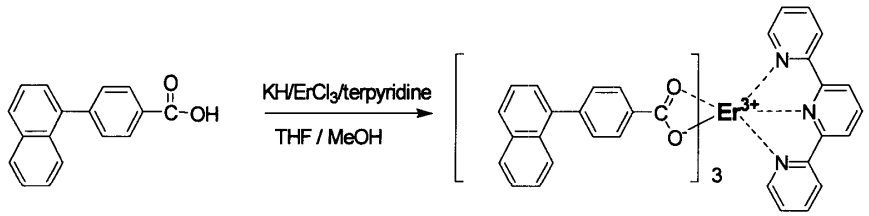
실시예 5.

Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine)의 제조 (반응식 41):

진공 하에서 건조시킨 플라스크에 질소기류 하에서 KH (56 mg, 1.40 mmol), [NA-1]-CO_2H (300 mg, 1.21 mmol) 및 terpyridine (100 mg, 0.42mmol)을 첨가한다. 반응물에 THF 100 mL를 넣어 용해시키고, 수소 가스가 나오지 않을 때까지 교반한다. 다른 플라스크에 무수의 $ErCl_3$ (113 mg, 0.40 mmol)에 소량의 메탄올을 첨가한다. 이 용액을 케뉼라를 이용하여 칼륨염이 들어있는 혼합물에 첨가하고 하루동안 교반한다. 진공 하에서 용매를 제거하고 건조한 후, 디에틸에테르를 이용하여 수회 세척하고 진공 건조하여 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 41]



[NA-1]-CO_2H **Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)**

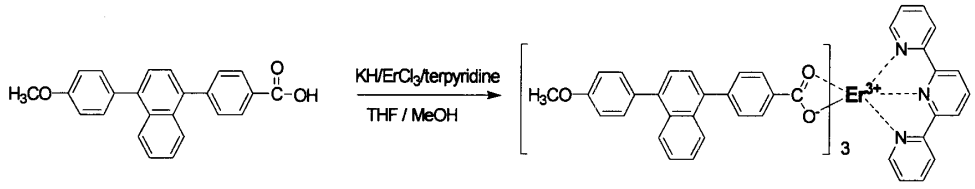
실시예 6.

Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 42):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [NA-2]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방 법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 42]



[NA-2]-CO_2H Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

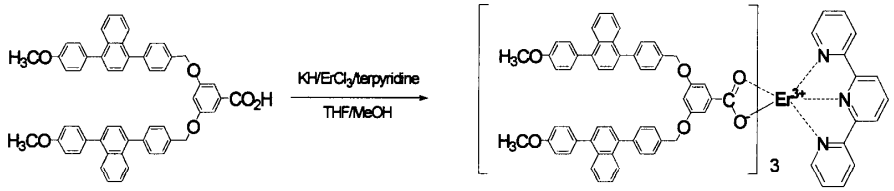
실시예 7.

Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 43) :

[NA-1]-CO_2H 대신에 ([NA-3])$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 43]



[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

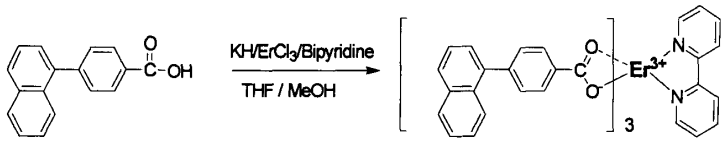
실시예 8.

Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 44) :

Terpyridine 대신에 bipyridine을 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 44]



[NA-1]-CO_2H Er^{3+}-([NA-1]-CO_2^-)$_3$(Bipyridine)

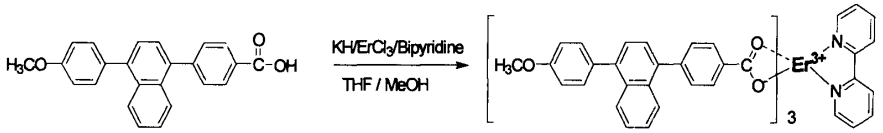
실시예 9.

Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 45) :

Terpyridine 대신에 bipyridine을 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 45]



[NA-2]-CO_2H Er^{3+}-([NA-2]-CO_2^-)$_3$(Bipyridine)

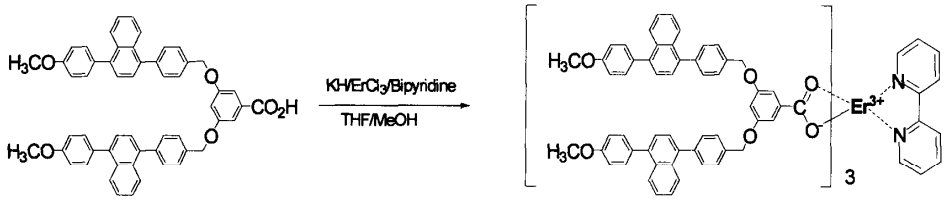
실시예 10.

Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 46) :

Terpyridine 대신에 bipyridine을 사용하여 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1532 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 46]



[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(Bipyridine)

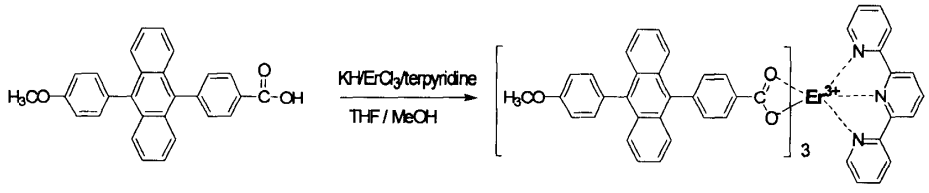
실시예 11.

Er^{3+}-([AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 47) :

[NA-1]-CO_2H대신에 [AN-1]-CO_2H를 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 47]



[AN-1]-CO_2H Er^{3+}-([AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

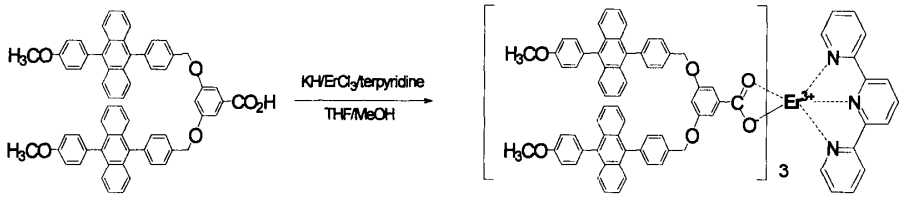
실시예 12.

Er^{3+}-([AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 48) :

[AN-1]$_2$-CO_2H대신에 [AN-2]$_2$-CO_2H를 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 48]



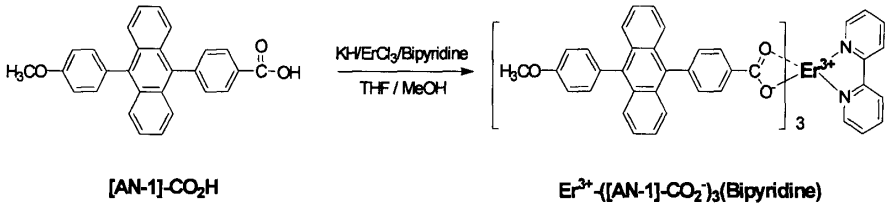
실시예 13.

Er $^{3+}$ -([AN-1]-CO $_2$ $^-$) $_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 49) :

[NA-1]-CO $_2$ H대신에 [AN-1]-CO $_2$ H를 사용하고 terpyridine 대신에 bipyridine을 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er $^{3+}$ -([AN-1]-CO $_2$ $^-$) $_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 49]



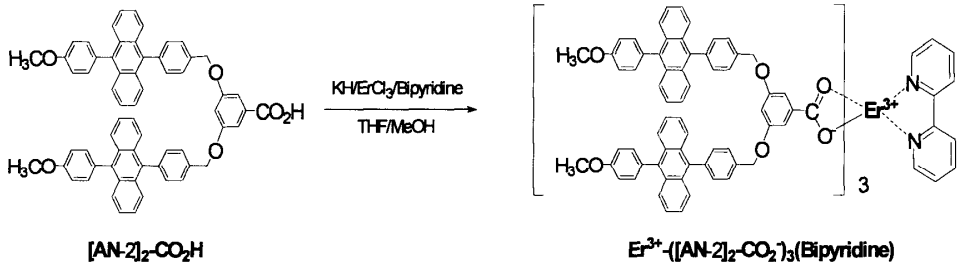
실시예 14.

Er $^{3+}$ -([AN-2] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 50) :

[AN-1] $_2$ -CO $_2$ H대신에 [AN-2] $_2$ -CO $_2$ H를 사용하고 Terpyridine 대신에 bipyridine을 사용하여 실시예 5과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er $^{3+}$ -([AN-2] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 50]



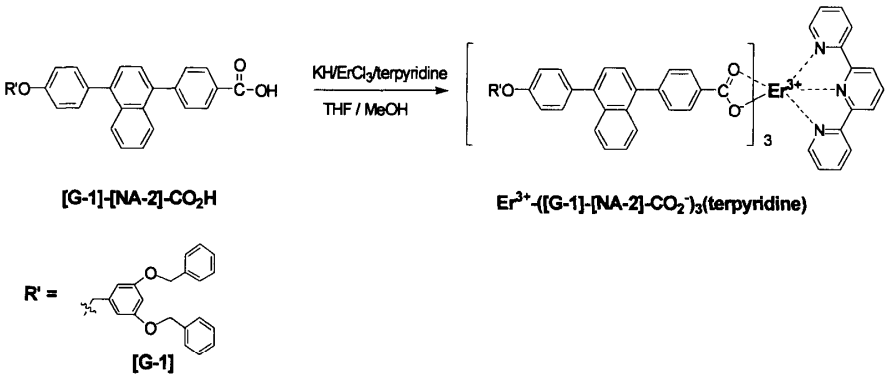
실시예 15.

Er $^{3+}$ -([G-1]-[NA-2]-CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 51):

[NA-1]-CO $_2$ H 대신에 [G-1]-[NA-2]-CO $_2$ H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er $^{3+}$ -([G-1]-[NA-2]-CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 51]



[G-1]-[NA-2]-CO_2H

Er^{3+}-([G-1]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

[G-1]

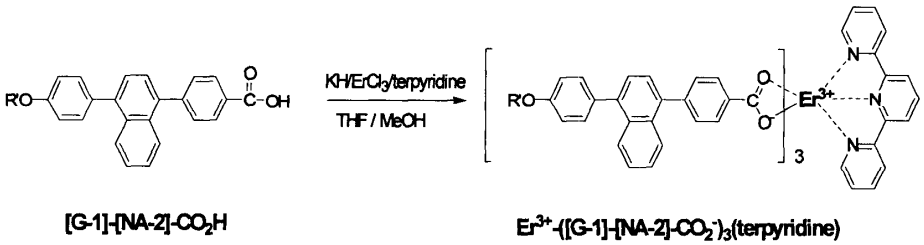
실시예 16.

Er^{3+}-([G-2]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 52):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-2]-[NA-2]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

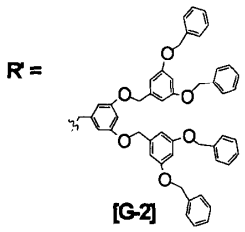
Er^{3+}-([G-2]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 52]



[G-1]-[NA-2]-CO_2H

Er^{3+}-([G-1]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)



[G-2]

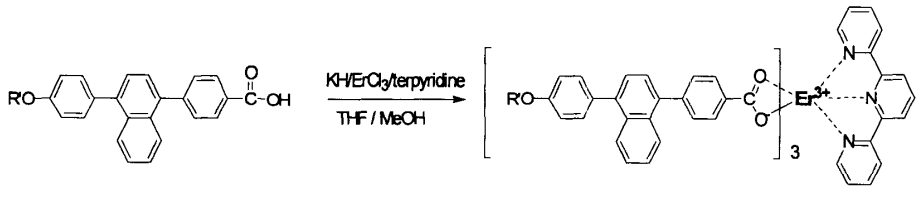
실시예 17.

Er^{3+}-([G-3]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 53):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-3]-[NA-2]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

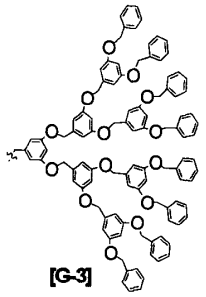
Er^{3+}-([G-3]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 53]



[G-3]-[NA-2]-CO_2H Er^{3+}-([G-3]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-3]

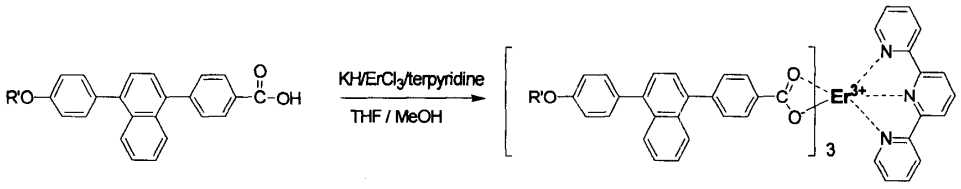
실시예 18.

Er^{3+}-([G-4]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 54):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-4]-[NA-2]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

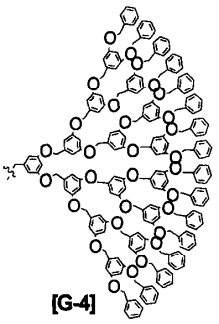
Er^{3+}-([G-4]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 54]



[G-4]-[NA-2]-CO_2H Er^{3+}-([G-4]-[NA-2]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-4]

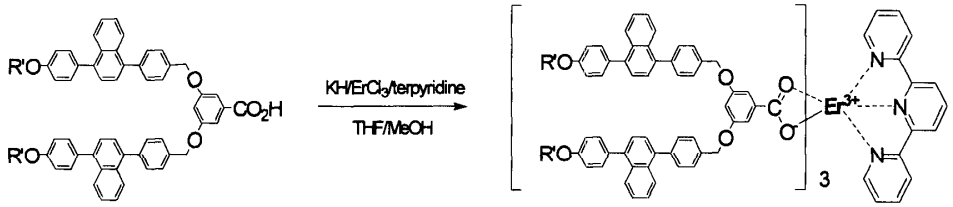
실시예 19.

Er^{3+}-([G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 55):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

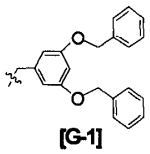
Er^{3+}-([G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1532 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 55]



[G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([G-1]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-1]

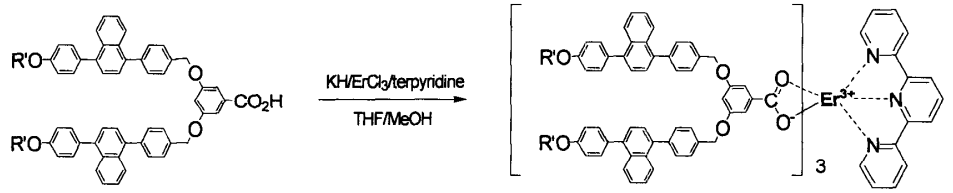
실시예 20.

Er $^{3+}$ -([G-2]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 56):

[NA-1]-CO $_2$ H 대신에 [G-2]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

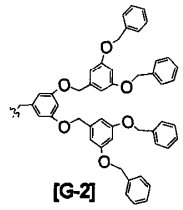
Er $^{3+}$ -([G-2]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1532 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 56]



[G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([G-2]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-2]

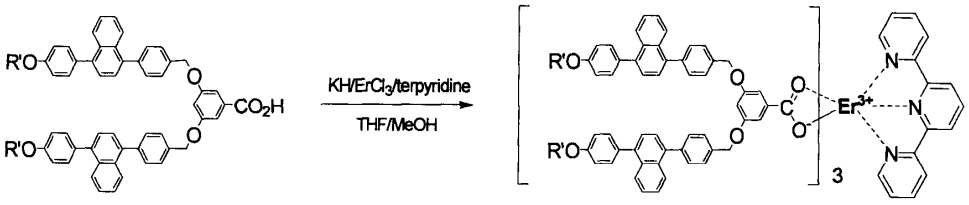
실시예 21.

Er $^{3+}$ -([G-3]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 57):

[NA-1]-CO $_2$ H 대신에 [G-3]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

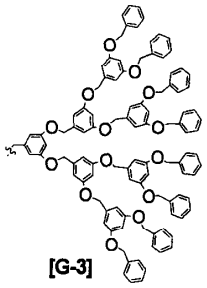
Er $^{3+}$ -([G-3]-[NA-3] $_2$ -CO $_2$ $^-$) $_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1532 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 57]



[G-3]-[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([G-3]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-3]

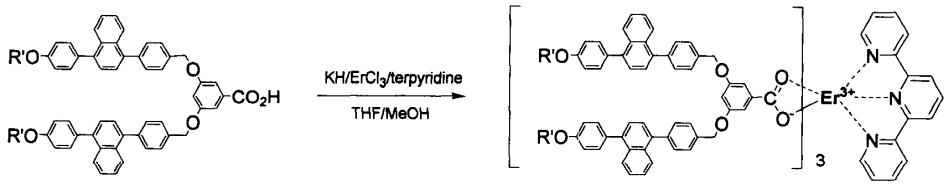
실시예 22.

Er^{3+}-([G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 58):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

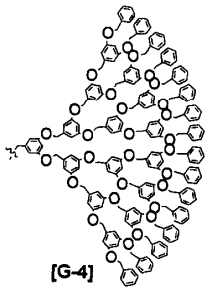
Er^{3+}-([G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 325 nm, solid state)

[반응식 58]



[G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2H Er^{3+}-([G-4]-[NA-3]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-4]

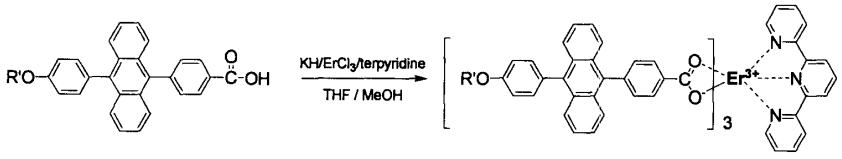
실시예 23.

Er^{3+}-([G-1]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 59):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-1]-[AN-1]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

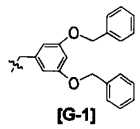
Er^{3+}-([G-1]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 59]



[G-1]-[AN-1]-CO_2H Er^{3+}-([G-1]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-1]

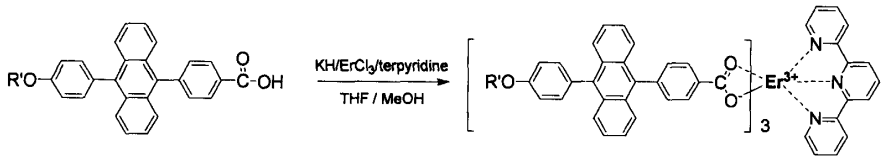
실시예 24.

Er^{3+}-([G-1]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 60):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-2]-[AN-1]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

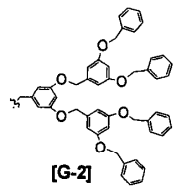
Er^{3+}-([G-2]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 60]



[G-2]-[AN-1]-CO_2H Er^{3+}-([G-2]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-2]

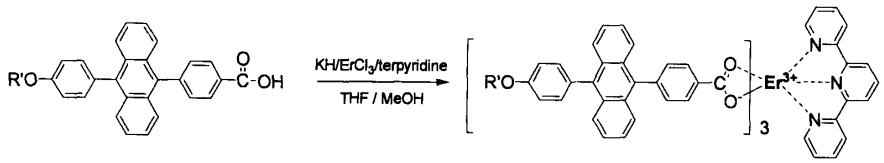
실시예 25.

Er^{3+}-([G-3]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 61):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-3]-[AN-1]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

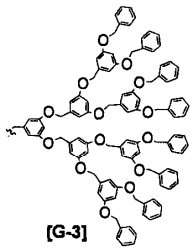
Er^{3+}-([G-3]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$ (terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 61]



[G-3]-[AN-1]-CO_2H Er^{3+}-([G-3]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)

R' =



[G-3]

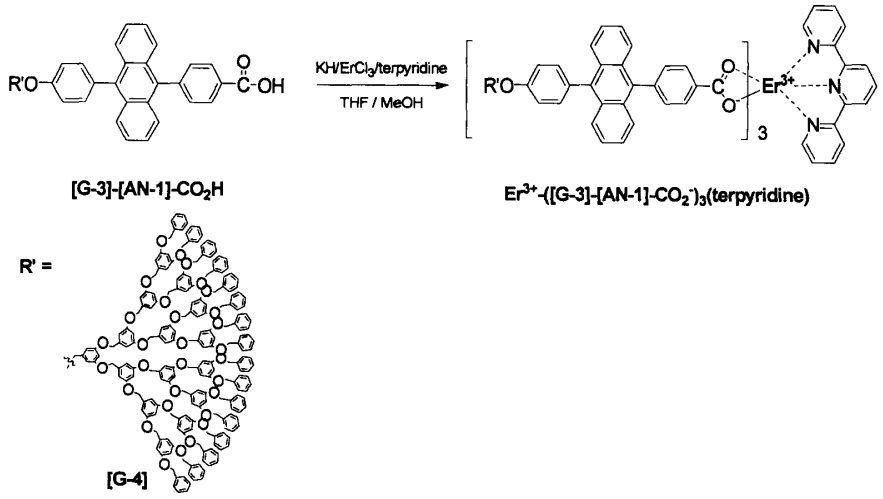
실시예 26.

Er^{3+}-([G-4]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 62):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-4]-[AN-1]-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([G-4]-[AN-1]-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1530 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 62]



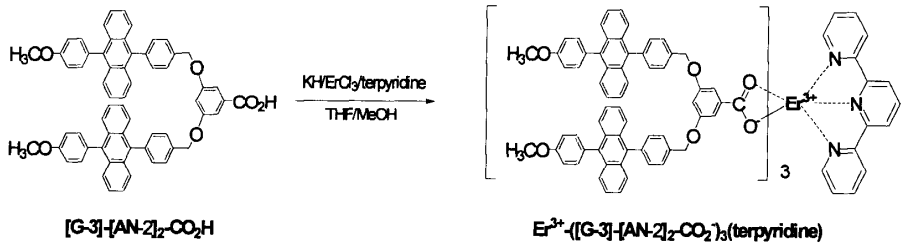
실시예 27.

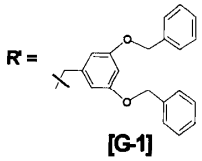
Er^{3+}-([G-1]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 63):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-1]-[AN-2]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([G-1]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 63]





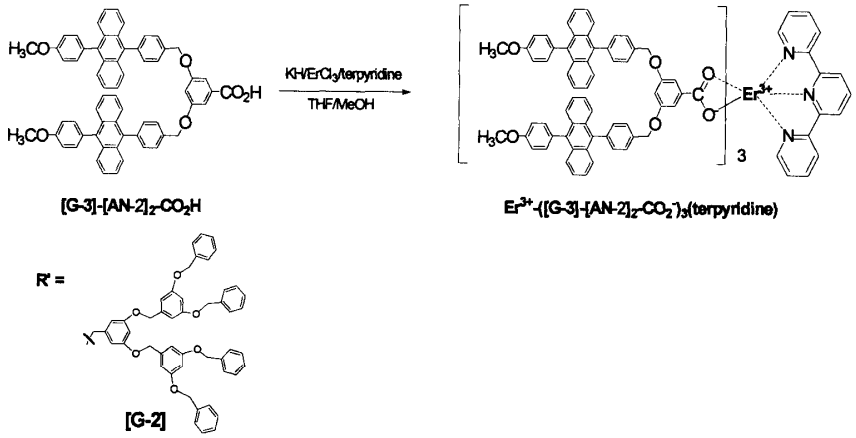
실시예 28.

Er^{3+}-([G-2]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 64):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-2]-[AN-2]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([G-2]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 64]



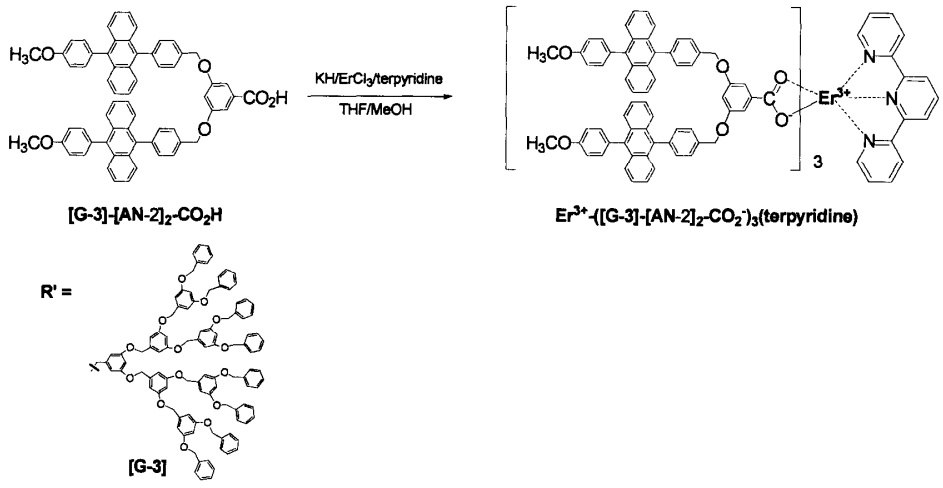
실시예 29.

Er^{3+}-([G-3]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 65):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-3]-[AN-2]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([G-3]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 65]



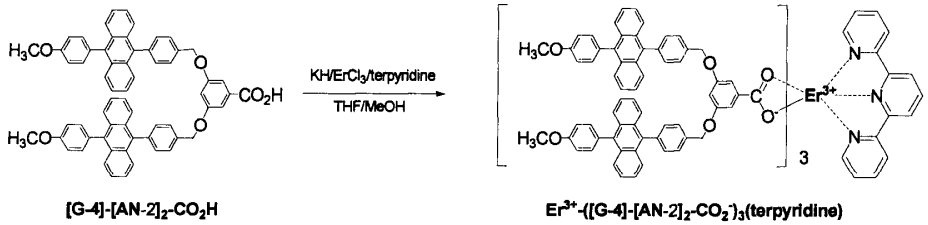
실시예 30.

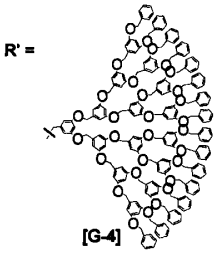
Er^{3+}-([G-4]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine)의 제조방법의 제조 (반응식 66):

[NA-1]-CO_2H 대신에 [G-4]-[AN-2]$_2$-CO_2H를 사용한 것 이외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-([G-4]-[AN-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1531 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 66]





실시예 31.

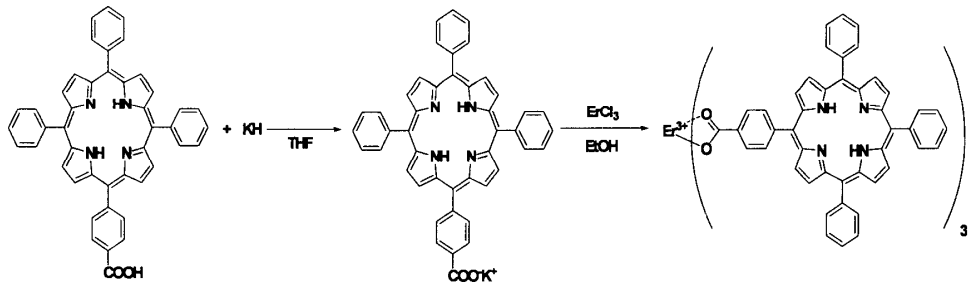
Er $^{3+}$ -[Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO $^-$)] $_3$ 의 제조 (반응식 67) :

5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 3316, 1596, 1402.

Er $^{3+}$ -[Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO $^-$)] $_3$: λ_{em} = 1455 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 67]



실시예 32.

Er $^{3+}$ -[Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO $^-$)zinc] $_3$ 의 제조 (반응식 68) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 31와 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 1596, 1410

Er $^{3+}$ -[Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO $^-$)zinc] $_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 33.

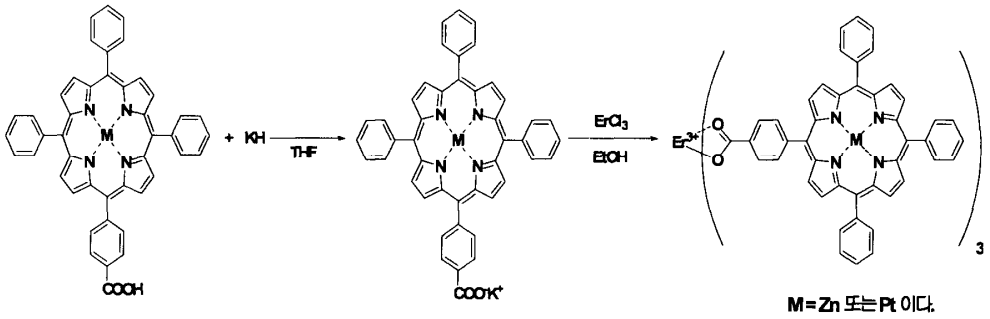
Er $^{3+}$ -[Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO $^-$)platinum] $_3$ 의 제조 (반응식 68) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm $^{-1}$) : 1599, 1417.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 68]



실시예 34.

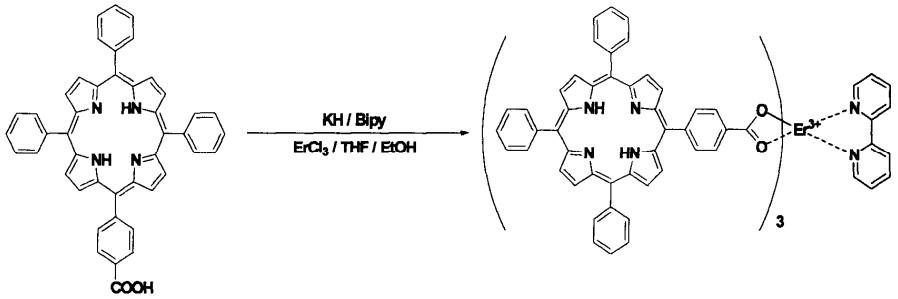
Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 69) :

5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin를 사용하고, 무수의 $ErCl_3$와 bipyridine을 첨가하여 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3310, 1599, 1400.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 69]



실시예 35.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 70) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1600, 1401.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1522 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 36.

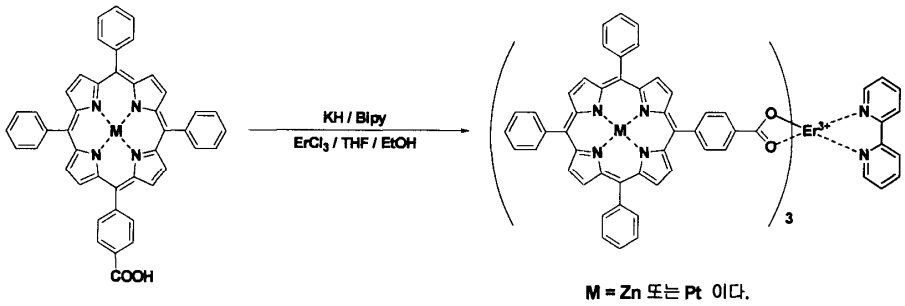
Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 70) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1599, 1410.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 70]



실시예 37.

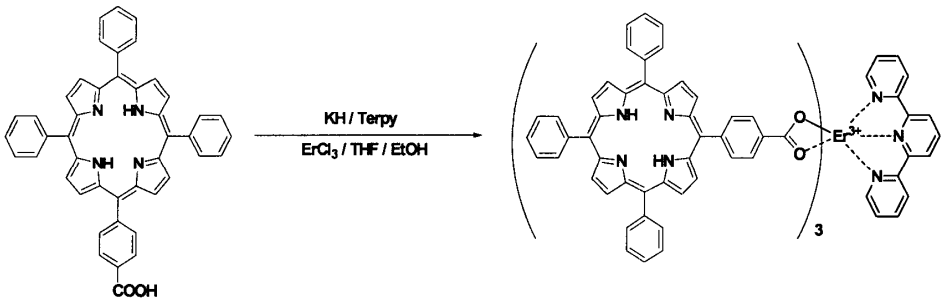
Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 71) :

비피리딘 대신에 터피리딘을 사용한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3314, 1604, 1405.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1428 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 71]



실시예 38 :

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 72) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신에 [5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1600, 1402.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 39 :

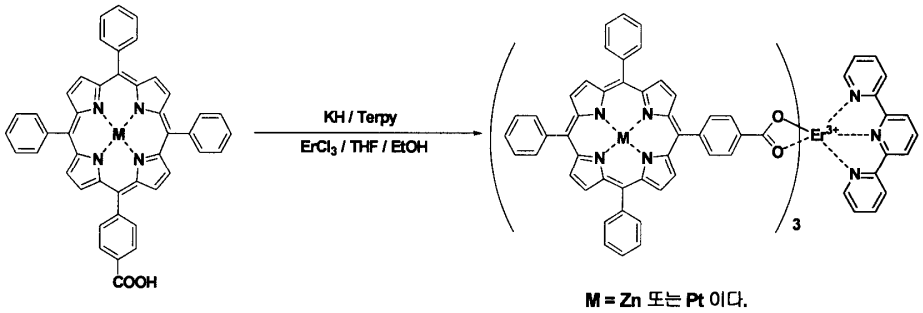
Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 72) :

[5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린 대신에 [5,10,15-트리페닐- 20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄([5,10,15-Triphenyl-20- (4-carboxyphenyl)porphyrin]platinum)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 1598, 1408.

Er^{3+}-[Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 72]



M = Zn 또는 Pt 이다.

실시예 40 :

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$의 제조 (반응식 73) :

[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$: λ_{em} = 1455 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 41 :

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$의 제조 (반응식 73) :

[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$: λ_{em} = 1455 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 42 :

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$의 제조 (반응식 73) :

[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$: λ_{em} = 1455 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

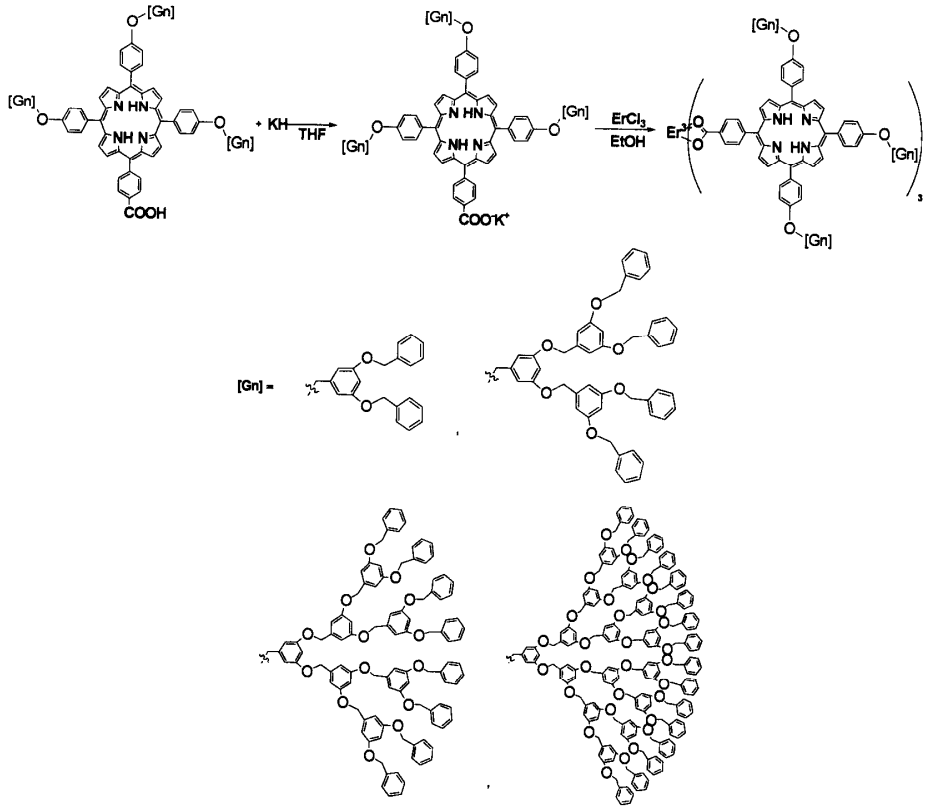
실시예 43 :

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$의 제조 (반응식 73) :

[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$: λ_{em} = 1455 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 73]



실시예 44.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$의 제조 (반응식 74) :

[[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시 예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 45.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$의 제조 (반응식 74) :

[[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 46.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$의 제조 (반응식 74) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 47.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$의 제조 (반응식 74) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였

다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 48.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$ 의 제조 (반응식 74) :

[[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 49.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$ 의 제조 (반응식 74) :

[[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 50.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$ 의 제조 (반응식 74) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

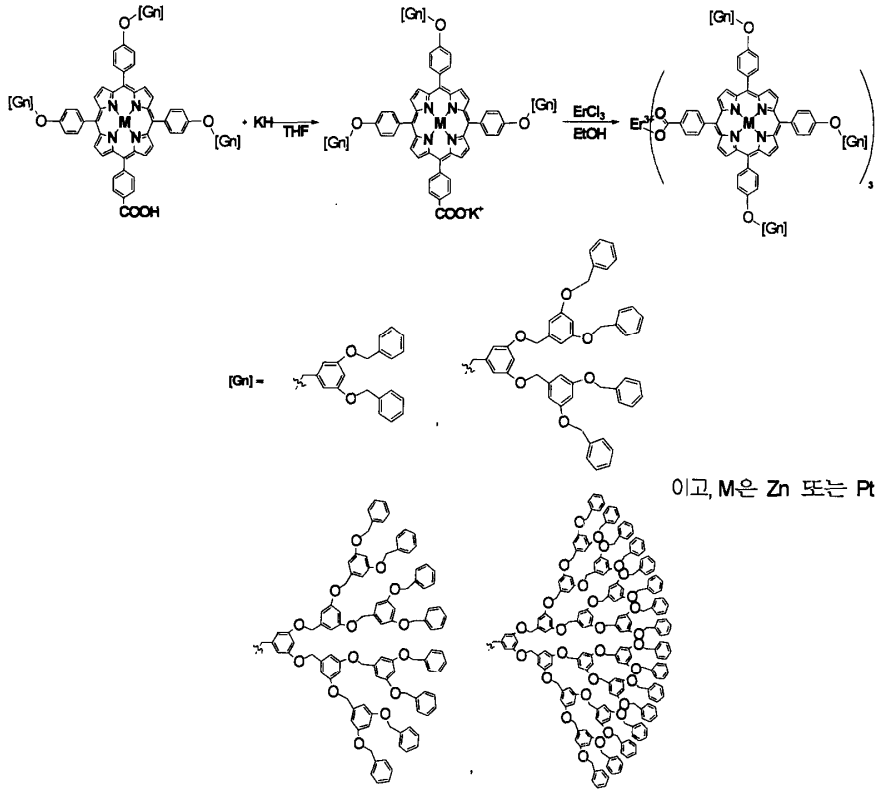
실시예 51.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$ 의 제조 (반응식 74) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$: λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 74]



이고, M은 Zn 또는 Pt 이다.

실시예 52 :

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 75) :

[G-1]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin를 사용하고, 무수의 $ErCl_3$와 bipyridine을 첨가하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 53 :

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 75) :

[G-2]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin를 사용하고, 무수의 $ErCl_3$와 bipyridine을 첨가하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 54 :

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 75) :

[G-3]$_3$-5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin를 사용하고, 무수의 $ErCl_3$와 bipyridine을 첨가하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

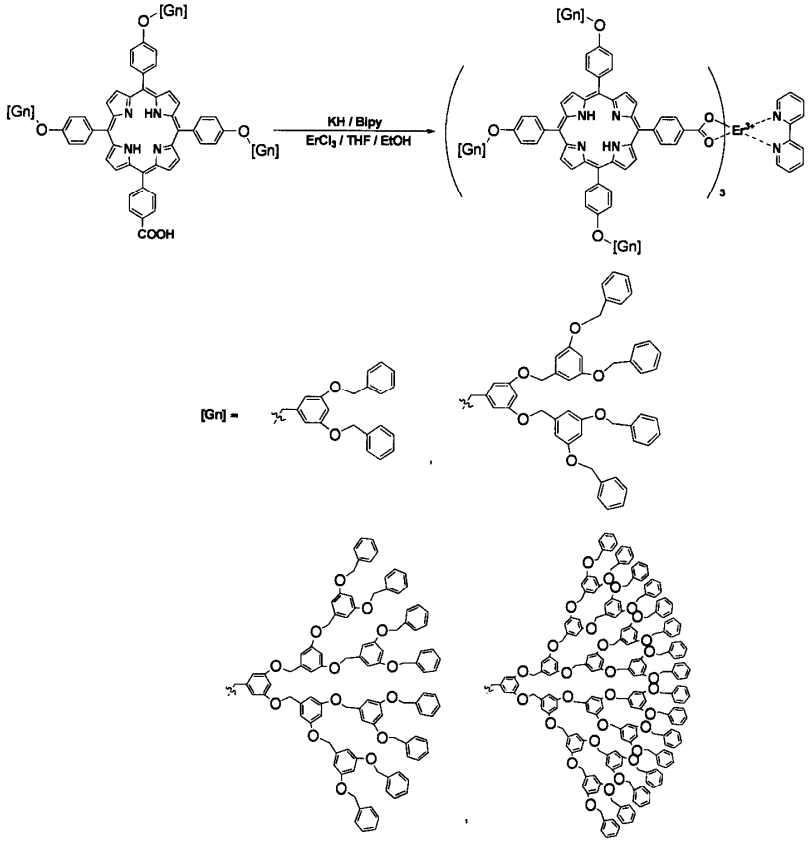
실시예 55:

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 75) :

[G-4] $_3$ -5,10,15-Triphenyl-20-(4-carboxyphenyl)porphyrin를 사용하고, 무수 의 $ErCl_3$ 와 bipyridine을 첨가하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+} -[[G-4] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)] $_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 75]



실시예 56:

Er^{3+} -[[G-1] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)zinc] $_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-1] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+} -[[G-1] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)zinc] $_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1522 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 57:

Er^{3+} -[[G-2] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)zinc] $_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-2] $_3$ -5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+} -[[G-2] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)zinc] $_3$ (bipyridine) : λ_{em} = 1522 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 58:

Er^{3+} -[[G-3] $_3$ -Porphyrin(phenyl) $_3$ (COO^-)zinc] $_3$ (bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시 예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1522 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 59:

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1522 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 60.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 61.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 62.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

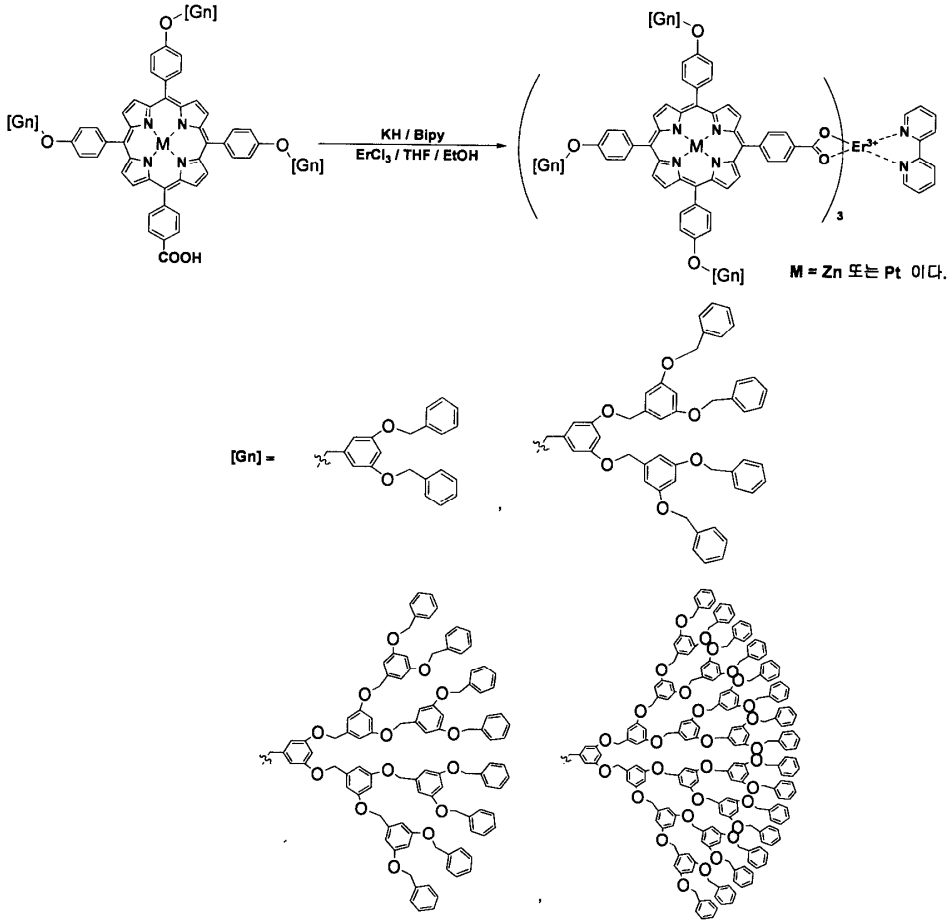
실시예 63.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine)의 제조 (반응식 76) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(bipyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 76]



실시예 64:

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 77) :

비피리딘 대신에 터피리딘을 사용한 것 이외에는 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1428 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 65:

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 77) :

비피리딘 대신에 터피리딘을 사용한 것 이외에는 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1428 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 66:

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 77) :

비피리딘 대신에 터피리딘을 사용한 것 이외에는 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1428 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

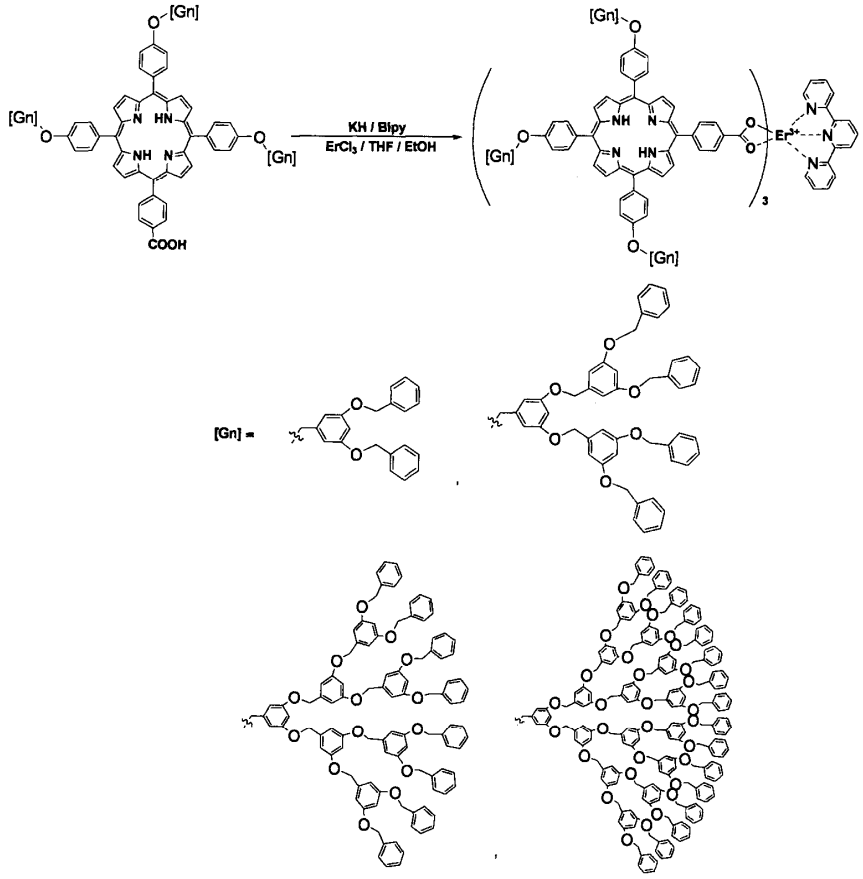
실시예 67:

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 77) :

비피리딘 대신에 터피리딘을 사용한 것 이외에는 실시예 3와 동일한 방법으 로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1428 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 77]



실시예 68 :

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 69 :

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 70 :

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시 예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 71 :

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]아연을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)zinc]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1520 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 72:

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-1]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-1]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 73:

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-2]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

실시예 74:

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-3]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-3]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

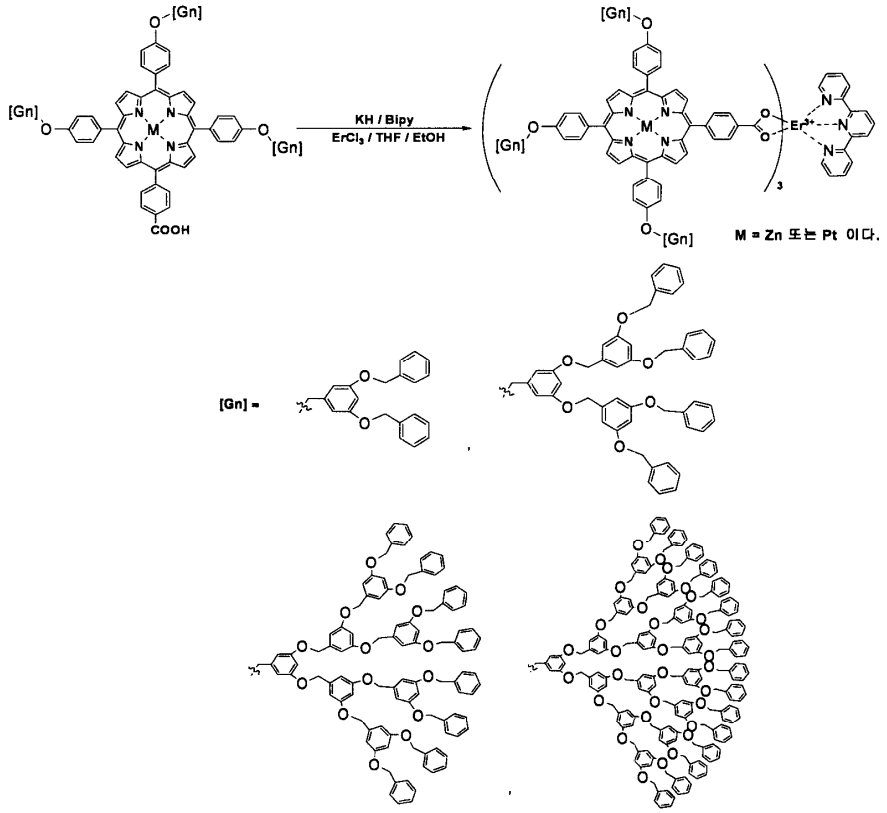
실시예 75:

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)의 제조 (반응식 78) :

[[G-4]$_3$-5,10,15-트리페닐-20-(4-카르복시페닐)폴피린]플라티늄을 사용하여 실시예 3와 동일한 방법으로 제조하였다.

Er^{3+}-[[G-4]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine) : λ_{em} = 1524 nm (λ_{ex} = 442 nm, solid state)

[반응식 78]



실시예 76 :

희토류 착화합물의 발광 특성:

Er^{3+}-([NA-1]$_2$-CO_2^-)$_3$(bipyridine)을 폴리메타아크릴레이트의 고분자 재료에 고분자재료에 대해 3중량%, 5중량%, 10중량%, 15중량%, 18중량%, 20중량%를 전체고형분의 무게의 10배의 무게에 해당하는 클로로포름 용매에 녹여 용액을 만든다. 이 용액을 스핀코우팅 방법으로 석영기판(quartz)에 고분자 박막을 제조하였다. 얻어진 박막에 대해 헬륨-카드늄(He-Cd) 레이저의 325nm 파장의 레이저 빔을 조사해서 어븀이온의 발광 특징인 $^4I_{13/2}$ -> $^4I_{15/2}$ 의 전자전이에 해당하는 1530 nm 파장의 발광세기를 측정하였다. 착화합물의 함량의 증가에 따라 발광의 세기가 증가되었으며, 착화합물의 함량을 15%까지 증가시켰을 때에 어븀이온의 발광 특징인 1530 nm 파장의 발광세기가 40배 증가되었고, Er^{3+}-([NA-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(bipyridine)의 20%가 도핑된 박막의 발광세기는 15%로 도핑된 Er^{3+}-([NA-2]$_2$-CO_2^-)$_3$(bipyridine) 박막의 발광세기의 80%에 해당하는 발광 세기를 나타내어 었다. 희토류 착화합물이 도핑된 고분자 박막들은 어븀이 도핑된 실리카의 발광세기 보다는 30배이상의 높은 발광세기를 나타내어 높은 광증폭효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

실시예 77 :

희토류 착화합물의 발광 특성:

Er^{3+}-[[G-2]$_3$-Porphyrin(phenyl)$_3$(COO^-)platinum]$_3$(terpyridine)을 폴리메타아크릴레이트의 고분자 재료에 고분자재료에 대해 3중량%, 5중량%, 10중량%, 15중량%, 18중량%, 20중량%를 전체고형분의 무게의 10배의 무게에 해당하는 클로로포름 용매에 녹여 용액을 만든다. 이 용액을 스핀코우팅 방법으로 석영기판(quartz)에 고분자 박막을 제조하였다. 얻어진 박막에 대해 헬륨-카드늄(He-Cd) 레이저의 325nm 파장의 레이저 빔을 조사해서 어븀이온의 발광 특징인 $^4I_{13/2}$ -> $^4I_{15/2}$ 의 전자전이에 해당하는 1530 nm 파장의 발광세기를 측정하였다. 착화합물의 함량의 증가에 따라 발광의 세기가 증가되었으며, 착화합물의 함량을 20%까지 증가시켰을 때에 희토류이온의 최대발광파장의 발광세기가 125배로 증가되었다. 희토류 착화합물이 도핑된 고분자 박막들은 희토류이온이 도핑된 실리카의 발광세기 보다는 230배 이상의 높은 발광 세기를 나타내어 높은 광증폭효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의해, 기존의 광섬유 실리카에 도핑 되는 Er^{3+} 농도가 100-1000 ppm 정도로 한정되며, 그 이상이 되면 Er^{+3} 이온간의 상호작용에 의해 비발광 프로세스가 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어지므로, 기존의 실리카 광섬유에 Er^{3+} 을 도핑 하는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하여 평면도파로형 광집적회로 형태로 30 dB 정도의 광증폭을 기대하기가 어려웠고,

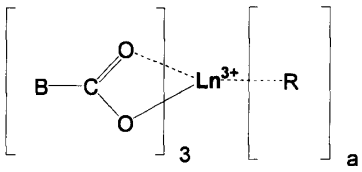
또, 최근까지 고분자 광증폭 소재 개발을 위해, Er^{3+} 희토류 이온이나 킬레이트 착화합물을 무기 또는 고분자 매질에 도핑하는 방식의 광증폭 소재 개발 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 기존 방식인 주인-손님 계에서는 매질에 대한 희토류 금속들의 낮은 용해도 때문에 도핑 농도가 제한되므로 높은 광증폭 효과를 기대할 수 없으며, 고농도로 도입할 경우 이온-이온의 응집은 물론 희토류 이온-실리카 간의 상 분리가 일어나 광증폭 효과를 오히려 저하시키는 문제점이 있었다.

그러나 본원발명은 위와 같은 기존기술의 단점을 해소하여, 그림 1에서 보듯이 집광효과를 나타내고, 고분자 매질에 우수한 용해도를 가지며, 희토류 금속의 뭉침이 없어 희토류 금속이온과 이온간의 상호작용이 없는 희토류 이온을 포함하는 착염형 폴피린 화합물을 제공하며 특히 그림 2 및 3에서 보듯이 덴드론을 가지고 있는 착물의 경우 광증폭효과가 매우 우수한 것을 알 수 있어, 본 발명의 착물화합물은 기존이 어떠한 물질보다도 우수한 광증폭효과를 가지는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

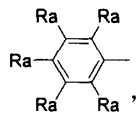
청구항 1.

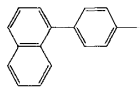
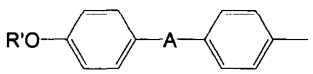
다음 일반식의 구조식을 갖는 희토류이온을 포함하는 착염형 화합물.



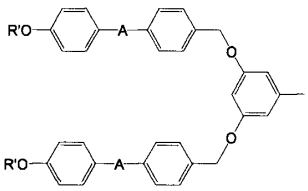
(일반식)

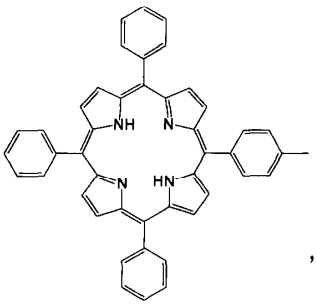
(상기 화학식에서, Ln은 Er이고 a는 0, 1 또는 2 이며,

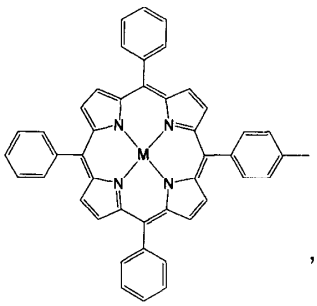
B = 

, 
, 

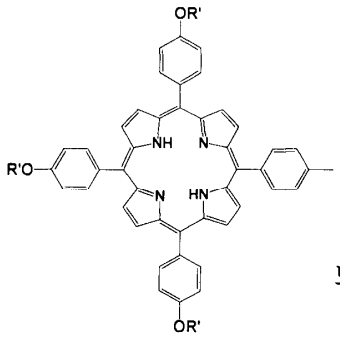
,



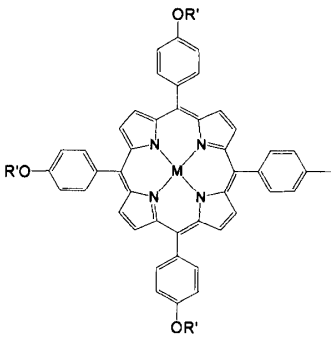


, 

,

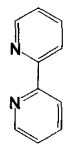


또는

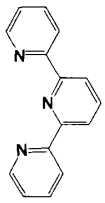


이고.

R 은

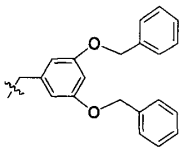


또는

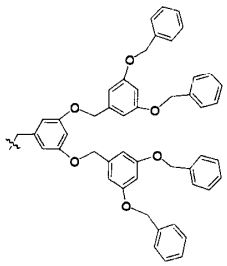


이며,

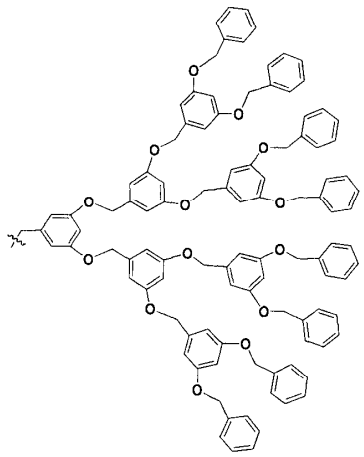
R' 은 CH_3 ,



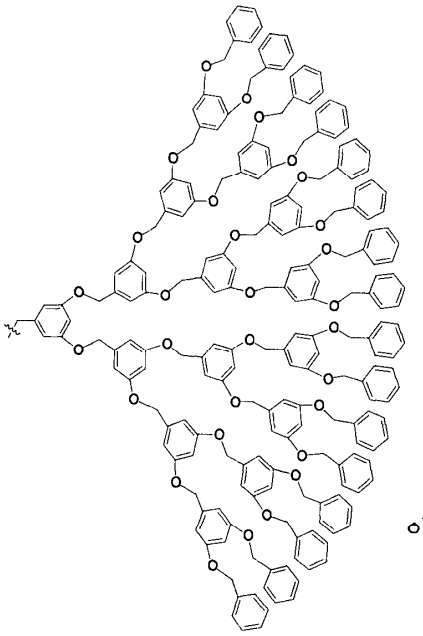
,



,

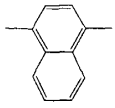


,

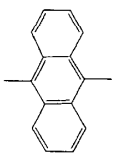


이고,

A 는



또는

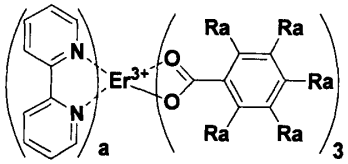


이며,

M은 Zn 또는 Pt 이고, R_a는 H 또는 F이다.)

청구항 2.

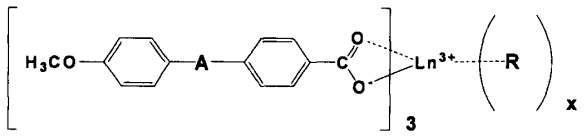
제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하는 착염형 화합물.



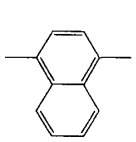
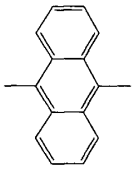
(위에서 a 는 0 또는 1이고, Ra는 H 또는 F 이다.)

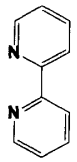
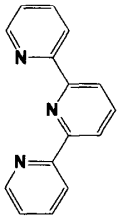
청구항 3.

제1항에 있어서, 위 일반식은 아래의 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하는 착염형 화합물.



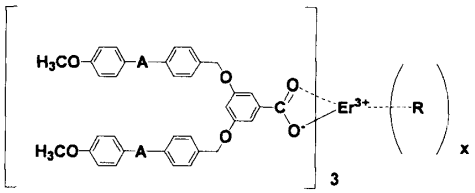
Ln은 Er 이고,

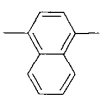
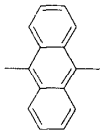
A =  ,  이며,

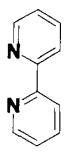
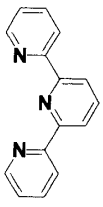
R =  ,  이다. **x = 1 또는 2 이다.**

청구항 4.

제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하 는 착염형 화합물.

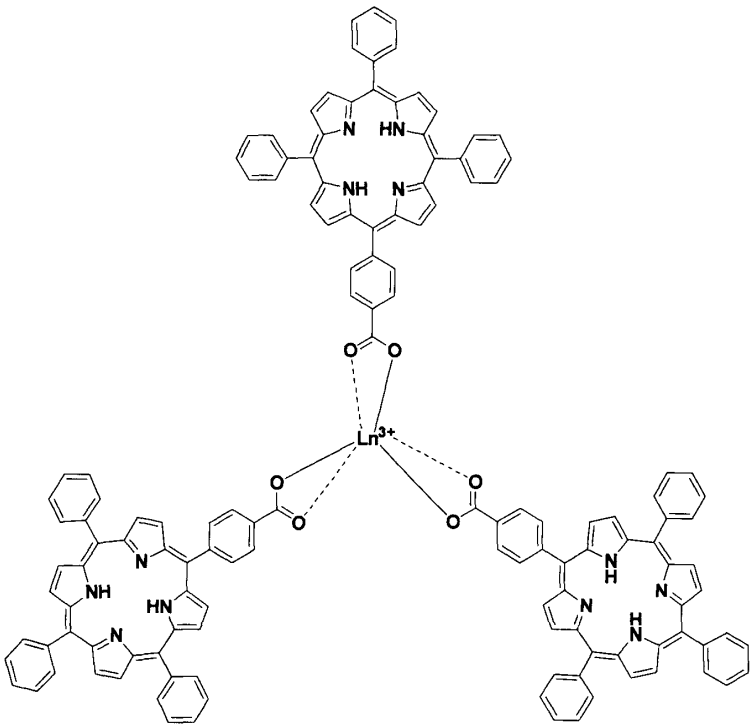


A =  ,  이며

R =  ,  이고, **x = 1 또는 2 이다.**

청구항 5.

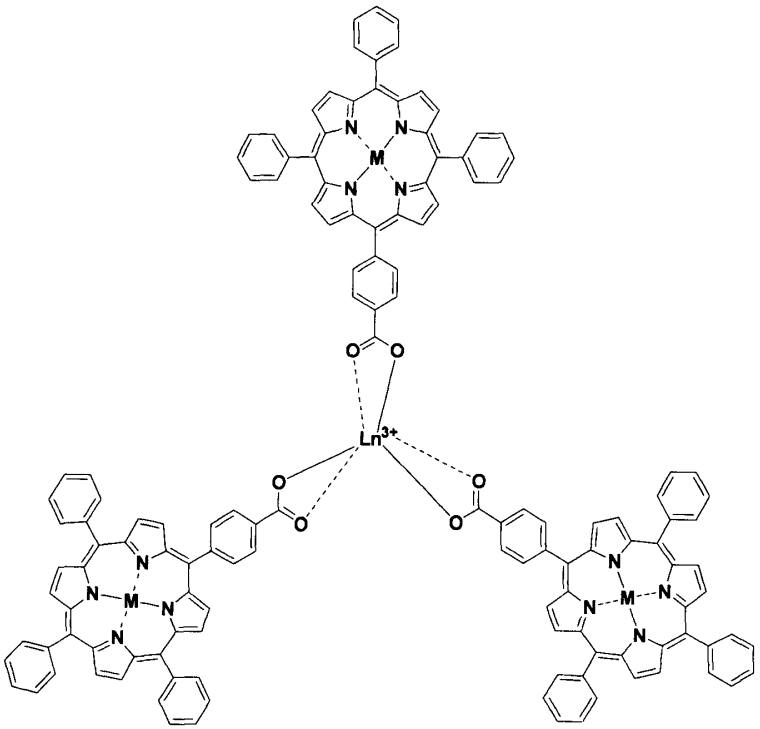
제1항에 있어서, 위 일반식은 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하 는 착염형 화합물.



Ln은 Er 이다.

청구항 6.

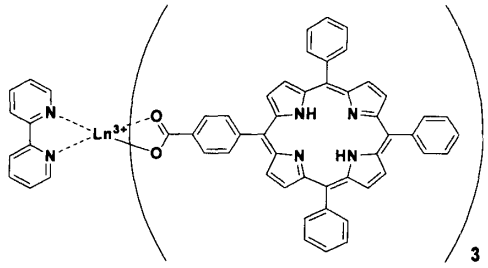
제1항에 있어서, 위 일반식은 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하 는 착염형 화합물.



M = Zn 또는 Pt 이고, Ln은 Er 이다.

청구항 7.

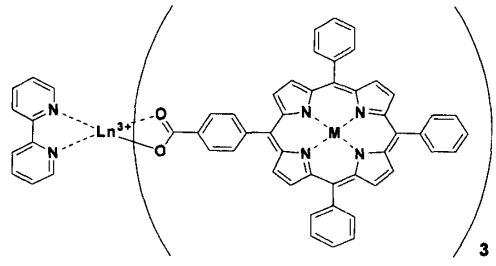
제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하 는 착염형 화합물.



Ln은 Er 이다.

청구항 8.

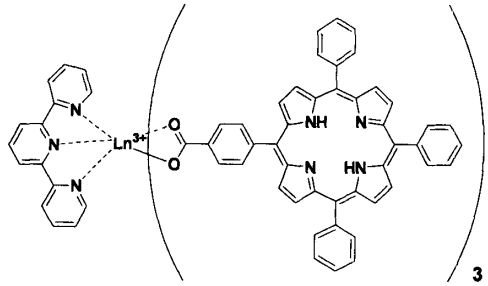
제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하는 착염형 화합물.



M = Zn 또는 Pt 이고, Ln은 Er 이다.

청구항 9.

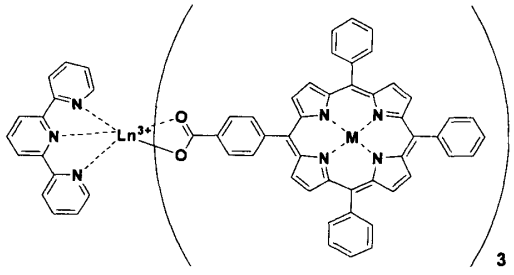
제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하 는 착염형 화합물.



Ln은 Er 이다.

청구항 10.

제1항에 있어서, 위 일반식이 다음 화학구조식을 갖는 희토류 이온을 포함하는 착염형 화합물.



M = Zn 또는 Pt 이고, Ln은 Er 이다.

청구항 11.

진공 하에서 건조시킨 플라스크에 질소기류 하에서 KH, B-CO $_2$ H(B는 위 청구항 1에서 정의한 것도 동일한 치환기를 가짐) 및 터피리딘이나 비피리딘에서 선택된 하나의 성분을 첨가하는 단계,

위 반응물에 유기용매를 넣어 용해시키는 단계,

수소 가스가 나오지 않을 때까지 교반하는 단계를 가지고, 위 플라스크에 무수 ErCl $_3$ 와 소량의 메탄올을 첨가한 용액을 케뉼라를 이용하여 첨가하고 하루동안 교반하는 단계,

진공 하에서 용매를 제거하고 건조하는 단계 및 디에틸에테르를 이용하여 수회 세척하여 진공 건조하는 단계,

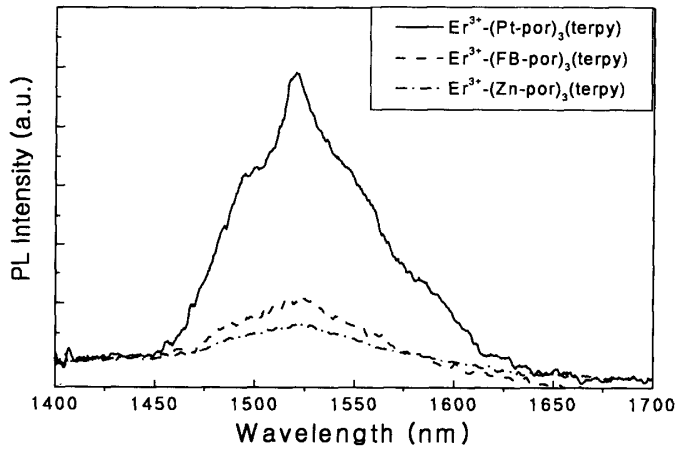
로 이루어지는 상기 제1항의 희토류 이온을 포함하는 착염형 화합물의 제조방법.

청구항 12.

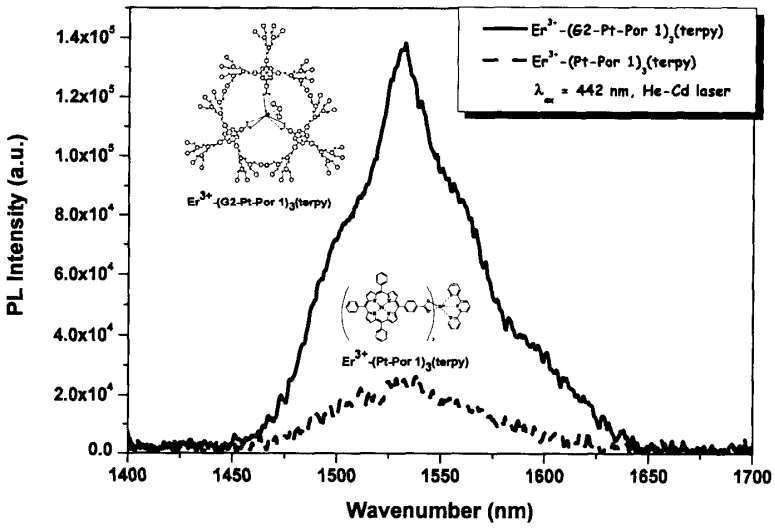
제1항 내지 제10항 중의 어느한 항의 착염형 화합물을 함유하는 우수한 발광세기를 가지는 고분자블렌드물.

도면

도면1

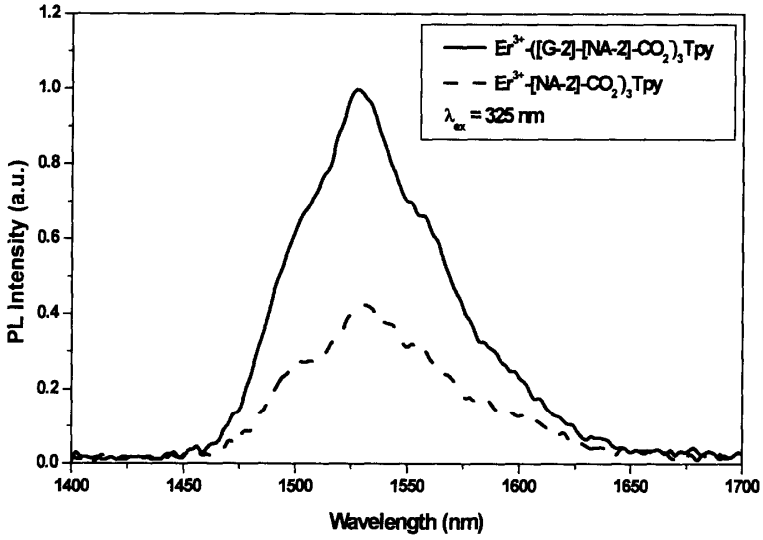


도면2



(Pt-Por 1 은 폴피린(페닐)$_3$(COO$^-$)플라티움 이다.)

도면3


Er^{3+}-([G-2]-[NA-2]-CO_2)$_3$Tpy
Er^{3+}-[NA-2]-CO_2)$_3$Tpy
λ_{ex} = 325 nm
PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1400
1450
1500
1550
1600
1650
1700

专利名称(译)	含有具有聚光效果的铒离子的新树枝状聚合物型有机发光配合物及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020040090385A	公开(公告)日	2004-10-22
申请号	KR1020030102338	申请日	2003-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	金焕KYU 김환규		
申请(专利权)人(译)	김환규		
当前申请(专利权)人(译)	김환규		
[标]发明人	KIM HWAN KYU 김환규 OH JAE BUEM 오재범 BAEK NAM SEOB 백남섭 ROH SOO GYUN 노수균 NAH MIN KOOK 나민국		
发明人	김환규 오재범 백남섭 노수균 나민국		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/182		
优先权	1020030024190 2003-04-16 KR		
其他公开文献	KR100575346B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有通式结构的有机电致发光盐类化合物，包括稀土金属离子及其制备方法。