

Pyrazoline 유도체의 합성과 분광특성

이문학, 강동은, 유정이, 이태훈, *김성빈, *손세모
부경대학교 대학원 인쇄공학과, * 부경대학교 공과대학 화상정보공학부

Synthesis and Photoluminescence of Pyrazoline Derivative

*Mun-Hag Lee, Dong-Eun Kang, Jung-Yi Yu, Tae-Hoon Lee,
*Sung-Bin Kim, *Se-Mo Son*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School of Pukyong National University,
* Division of Image & Information, Collage of Engineering, Pukyong National University

Abstract

We synthesised 1,3-Diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(DPP) and investigated its optical properties. The structure of DPP was confirmed by GC-Mass and elemental analysis. The absorption and photoluminescent spectra of DPP were measured at both hydrophobic and hydrophilic solvents and by the stokes shifts of DPP Lippert's equation could be applied . The results showed linear relation between $[(\epsilon - 1/2 \epsilon + 1) - (n^2 - 1/2n^2 + 1)]$ and $(\mu_g - \mu_e)^2$.

1. 서 론

새로운 디스플레이 소자에 대한 연구가 많이 진행되어 오면서 여러 가지 디스플레이 용 물질들이 많이 개발되었다. 특히 유기 EL (Electroluminescence)은 자연에 가까운 색상을 나타낼 수 있고, 다양한 형태로 소자를 제작할 수 있어 많은 주목을 받아 왔다. 그러나 수명이 비교적 짧고, 풀 컬러 재현을 위한 패턴 작업의 어려움 등의 문제점들이 지

적되고 있다. 이러한 문제점을 개선하고, 좀더 나은 EL 소자를 만들기 위해서 EL 소자의 효율과 안정성을 향상시키고, 발광 파장 영역을 넓히는 등의 연구가 진행되어 왔으며,¹⁾ 정공 수송층과 전자 수송층을 도입한 적층구조 소자를 만드는 방법과 낮은 일함수 값을 가지는 금속을 음극으로 사용하는 방법이 최근의 경향이다.²⁾

기존의 무기 EL 재료로는 GaN, ZnS, SiC 등이 있고, 이들을 이용한 소자는 견고하다는 장점이 있지만 구동 전압이 높다는 문제점이 있다. 이에 반해 유기 EL 소자에는 단분자형과 고분자형이 있으며, 단분자 EL 재료로는 anthracene, alq3, cyclophentadiene 유도체들이 주종을 이루고, 얇은 박막 필름을 만들 수 있다는 장점이 있지만 열적 안정성이 낮다는 단점이 있다. 고분자 EL 재료로는 PPP, PPV 등 여러 가지가 있는데, 일반적으로 구동 전압이 낮고 제조 공정이 간단하다는 장점이 있지만 적절한 청색 발광 물질이 없다는 등의 문제점이 있다.^{3, 4)}

본 논문에서는 높은 형광 수율을 가지고 청색 발광 특성으로 인해 섬유 산업에서 널리 사용되어온 pyrazoline 화합물을 합성하여 그것의 분광학적 특성을 연구함으로써 EL 소자로서의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 1,3-Diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(DPP)합성

실험에 사용된 시약은 Aldrich 사의 특급 및 일급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며 용매로 사용한 에탄올은 Junsei chemical 사의 특급시약을 사용하였다.

DPP의 합성 과정은 scheme 1에 나타내었다. DPP 중간체는 Aldol reaction을 통해서 합성하였고, DPP는 hydrazine 첨가 반응을 통해 합성하였다.

DPP는 융점측정(IA9100, electrothermal engineering社), 원소분석(EA 1110/EA1108, FISIONS社), GC-Mass(shimadzu社)을 통하여 합성물의 구조 및 특성을 확인하였다.

2-1-1. DPP 중간체 합성

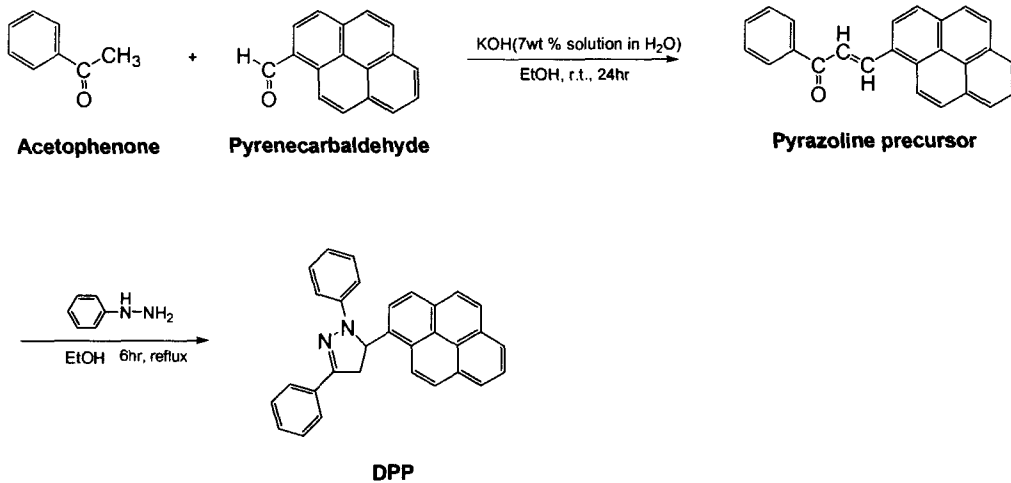
Acetophenone 1.44g(12mmol)과 pyrenecarbaldehyde 2.76g(10mmol)을 에탄올 15ml과 함께 50ml 삼각플라스크에 넣는다. 이 혼합 용액 속에 증류수 6ml에 완전히 녹인 Potassium hydroxide 0.85g(12mmol)을 넣고 24시간 동안 실온에서 교반한다.

반응종료 후 실온에서 냉각시킨 뒤 필터를 하여 고체 결정을 얻어냈다. 그리고 이 고체 결정을 에탄올을 이용하여 재결정하여 2.4g의 pyrazoline 중간체를 60%의 수율로 얻었다. m.p 200°C, anal. calcd: C₂₅H₁₆O C, 90.33, H,4.85, found: C, 90.41,H, 4.82

2-1-2. DPP 합성

Pyrazoline 중간체 1g(3mmol)과 phenyl hydrazine 0.7g(6.5mmol)을 에탄올 5ml과 함께 50ml 둥근 바닥 플라스크에 넣어 6시간 동안 reflux 시킨다.

반응 종료 후 실온에서 냉각시킨 뒤 필터를 하여 고체 결정을 얻어냈으며 이 고체 결정은 에탄올을 이용하여 재결정하여 0.746g의 1,3-diphenyl-5-pyren-2-yl-4,5-dihydro-1H-pyrazole(DPP)을 59%의 수율로 얻었다. m.p 240°C anal. calcd: C₃₁H₂₂N₂ C, 88.12, H, 5.25 N, 6.63 found: C, 88.31, H, 5.62, N, 6.62



Scheme 1. Synthetic schme of DPP.

2-2. DPP의 분광특성

DPP의 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 UV/vis spectroscopy[shimadzu. uv-2101/3101 pc]를 사용하였고, 발광 스펙트럼을 측정하기 위해 Fluorescent Spectrophotometer[Hitachi, F-4500] 를 이용하였다. 측정시 소수성 용매로 hexane, toluene, chlorobenzene, chloroform, ethylacetate, dichloromethane등을 사용하였으며, 친수성 용매로 tetrahydrofuran, acetone, acetonitrile, methanol등을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. DPP의 분광특성

Fig.1은 소수성 용매에 따른 DPP의 흡수 스펙트럼(a)과 발광 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다. 발광 스펙트럼 측정 시 340nm 부근의 파장을 여기파장으로 하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 350nm 부근에서 1차 흡수가 나타났고, 270nm 부근에서 2차 흡수가 일

어났다. 이것은 DPP 내의 두 개의 발색단인 pyrene과 pyrazoline의 각각의 흡수피크로 생각된다. 용매에 따라 발광 스펙트럼의 최대 피크는 차이가 있었지만 400nm 부근에서 최대 피크가 나타났고, 500nm 부근에서 또 다른 피크가 완만하게 나타났다. 이것은 pyrazoline 유도체들의 판상 구조로 인해 dimer가 형성되어 나타난 피크라고 생각된다. Fig.2는 친수성 용매에 따른 DPP의 흡수스펙트럼(a)과 발광 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다.

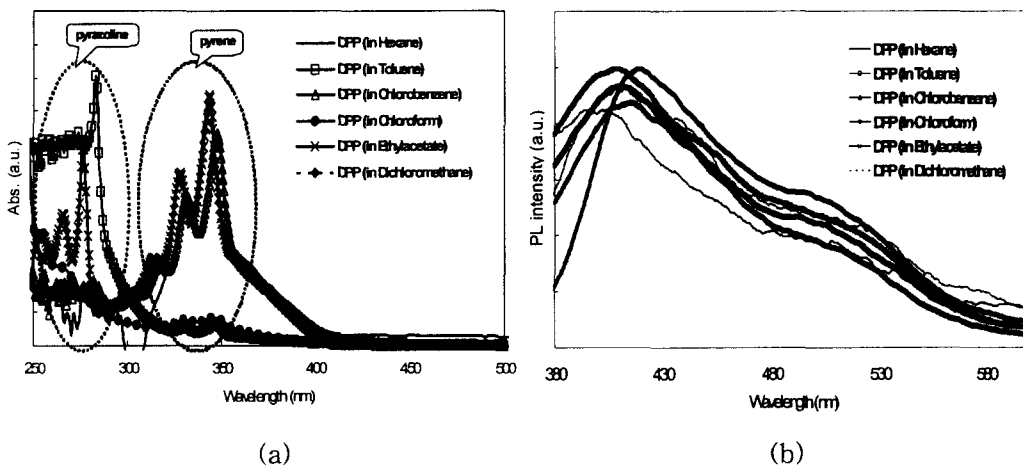


Fig. 1. Absorption(a) and Photoluminescence(b) spectra in hydrophobic solutions of DPP.

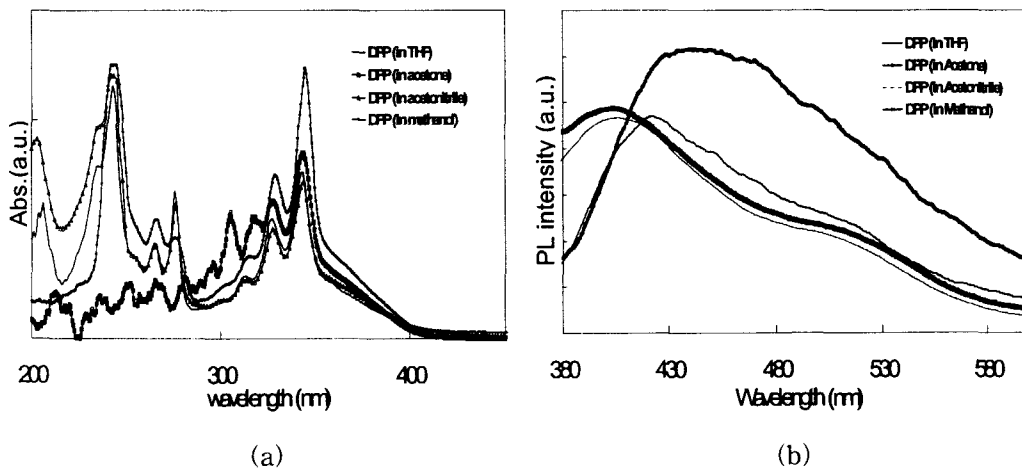


Fig. 2. Absorption(a) and Photoluminescence(b) spectra in hydrophilic solutions of DPP.

3-2. Solvatochromic method를 이용한 분광특성 해석

바닥상태에서의 쌍극자 모멘트(μ_g)에 대한 여기상태에서의 쌍극자 모멘트 값(μ_e)은 형광의 효율을 알 수 있는 지표가 될 수 있다. 어떤 분자가 큰 $\mu_g - \mu_e$ 값을 가진다는 것은 여기 상태가 되었을 때 에너지의 이동이 크다는 것을 의미한다. 이러한 에너지 이동의 증가는 amorphous 상태인 물질의 형광 효율을 높여준다. 즉, $\mu_g - \mu_e$ 값을 구한다면 amorphous 상태에서의 에너지 이동 정도를 유추할 수 있고 이로써 형광의 효율도 유추 가능하다. solvatochromic method를 이용한 쌍극자 모멘트를 구하는 방법은 쉽고, 별도의 장비가 필요없이 형광효율을 유추할 수 있는 방법 중의 하나이다.

Solvatochromic method로는 Reichardt's ET 값을 이용한 방법⁵⁻⁶⁾, Taft가 제시한 계산식에 의한 방법⁷⁻⁸⁾, Lippert's equation을 이용한 방법⁹⁻¹¹⁾ 등이 있다. 이 중에서 Lippert's equation은 최대 흡수 피크 파수와 최대 발광 피크 파수의 차인 stokes shifts ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$)와 여기 상태와 바닥 상태에서의 쌍극자 모멘트의 차, 용매의 유전율(ϵ), 용매의 굴절률(n)을 이용하여 나타내면 다음과 같다.(Eq.1)

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e = \frac{2}{hc} (\mu_e - \mu_g)^2 a^{-3} \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] \quad (\text{Eq.1})$$

$\bar{\nu}_a$: 최대흡수 파수, $\bar{\nu}_e$: 최대발광 파수

a : Onsager cavity의 반경, h : Plank constant

c : 빛의 속도, μ_e : 여기상태의 쌍극자 모멘트

μ_g : 바닥상태의 쌍극자 모멘트, ϵ : 용매의 유전율, n : 용매의 굴절률

여기서 $\bar{\nu}_a$ 는 최대흡수 파장의 파수를 나타내고, $\bar{\nu}_e$ 는 최대 발광 파장 파수를 나타내며 a는 Onsager cavity의 반경을 나타내는데 이 값은 분자 형태나 농도가 일정하다면 크게 차이는 없다. 그러므로 $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_e$ ($\Delta\nu$)를 y축 값으로 두고, $[(\epsilon - 1/2\epsilon + 1) - (n^2 - 1/2n^2 + 1)](\Delta f)$ 를 x축 값으로 하여 플로팅 하였을 때 기울기는 $(\mu_g - \mu_e)^2$ 에 비례하므로 여기상태의 쌍극자 모멘트 값을 알 수 있다. 이 식을 이용하여 쌍극자 모멘트 값을 구하기 위해 DPP의 최대 흡수 파장과 PL의 최대 발광 파장을 table 1에 정리하였고, 이때 사용한 용매 각각의 유전율과 굴절율을 Eq.1식 대입하여 그래프화한 결과를 Fig.3에 나타내었다.

Table 1. Exited wavelength and maximum emission wavelength of DPP

	^a λ_{\max}	^p λ_{\max}
Hexane	343	403
Toluene	345	410.2
Chlorobenzene	347.5	410
Chloroform	345	420.8
Ethylacetate	345.5	411.2
Tetrahydrofuran	342.5	423.6
Dichloromethane	348	410.2
Acetone	343	442.4
Acetonitrile	339	406.6
Methanol	341	406

a : The maxima absorption wavelength

p : The maxima photoluminescence wavelength

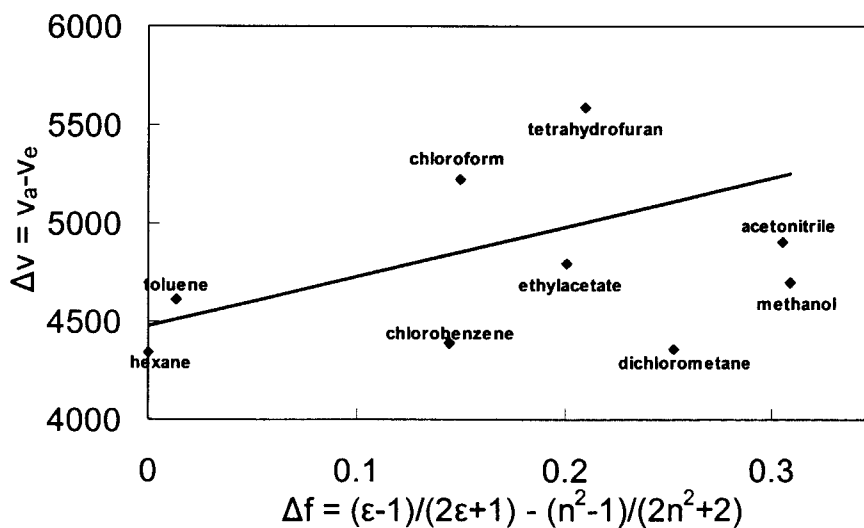


Fig. 3. $\Delta \bar{\nu}$ as function of the solvent polarity parameter Δf for DPP in various solvents.

그 결과 stokes shift 값은 용매의 극성과는 비례관계에 있음을 알 수 있으며 이것은 기저상태의 분자보다 극성이 증가한 여기상태의 분자가 용매의 극성이 커질수록 더욱 안정화되어 바닥 상태로 떨어지는 속도가 느려지기 때문에 stokes shift 값도 증가하여 장파장 이동이 일어나게 된다. 즉 Fig.4에 나타내었듯이 용매의 극성이 커질수록 형광성 분자와 용매와의 정전기적 상호작용이 일어나 여기상태의 분자가 안정화가 일어나 장파장 이동이 일어나는 것이다.¹²⁾

이러한 결과는 용매의 극성이 커질수록 DPP의 바닥 상태와 여기 상태의 쌍극자 모멘트 값의 차이도 증가함을 의미하며 Fig.3의 기울기로부터 쌍극자모멘트의 차이를 구할 수 있다.

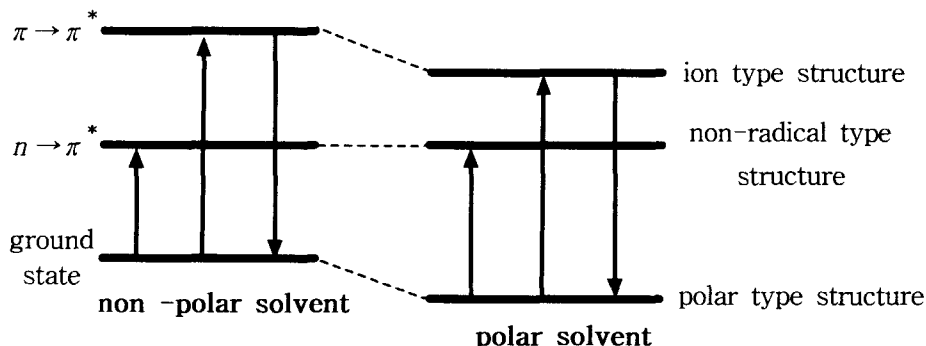


Fig. 4. $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ excitation and solvent effect.

4. 결 론

Aldol reaction과 hydrazine 첨가 반응을 통해 노란색 침상결정의 DPP를 합성하고 원소분석과 질량분석을 통해 DPP구조를 확인하였다.

분광 특성을 확인하기 위해 여러 가지 용매를 이용하여 UV 흡수 및 PL을 측정한 결과를 Lippert's equation에 적용하면 용매의 극성이 증가함에 따라 stokes shift 값이 증가하였고, 이것으로 DPP의 쌍극자 모멘트 값을 간접적으로 유추할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Young-kyoo Kim, Jae-Gyoung Lee "Hole-transporting polyimide for organic

- electroluminescent display", thin solid film, **363** pp. 263 (2000).
- 2) Daoben Zhu, Yunqi Liu, Fenglian Bai "Design and characterization of high performance electroluminescence materials for light-emitting diodes", *thin solid film*, **363**, pp. 51 (2000).
 - 3) X.H.Zhang, S.K.Wu, Z.Q.Gao, C.S.Lee, S.T.Lee, H-L.Kwong "Pyrazoline derivatives for blue color emitter in organic electroluminescent devices", thin solid film, **371**, pp. 40 (2000).
 - 4) Pyung-Jin Chung, Hoi-Deuk Lim, "Synthesis of Hydrazone Derivatives for Organic Electroluminescence", *Journal of Korean Society for Imaging Science & Technology*, **7**, pp. 27 (2001).
 - 5) Mauerer, M. A. Penzkofer, J. Zweck, *J. Photochem. Photobiol. B : Biol.*, **47**, pp. 68, (1998).
 - 6) Giese, A. C. *Photochem. Photobiol. Rev.*, **5**, pp. 229, (1980).
 - 7) Kamlet, M. J., J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, pp. 6027, (1977).
 - 8) Blum, H. F. *Photodynamic Action and Diseases Caused by Light*. Reinhold, 1941
 - 9) Von Lippert, E. Z., *Zeit. Electrochem.*, **61**, pp. 962, (1957).
 - 10) Sandez, M.I., A. Suarez, M. A. Rios, M. C. Balo, F. Fernandez, C. Lopez, *Photochem. Photobiol.*, **61**, pp. 962, (1996).
 - 11) Hana Weitman, Mary Roslaniec, Aryeh A. Frimer, Michal Afri, Dalia Freeman, Yahuda Mazur, Benjamin Ehrenberg, *Photochem. Photobiol.*, **73**, pp. 110, (2001).
 - 12) 西川泰治, 平木敬三, 螢光・りん光分析法, pp. 39, (1984).