碩士學位 請求論文

指導敎授 慶 錫 憲

Spiro 화합물을 이용한 유기발광소자(OLED)의 합성 및 응용

Synthesis and Application of Organic Light-Emitting Diode(OLED) Using Spiro Compounds

建國大學校 大學院

農 化 學 科

姜 恩 景

姜恩景의

農學 碩士學位 請求論文을 認准함.

審 査 委 員

委員長 印

委 員 印

委 員 印

2000 年 11 月 日

建國大學校 大學院

Spiro 화합물을 이용한
유기발광소자(OLED)의 합성 및 응용

建國大學校 大學院 農化學科 碩士學位 課程

姜 恩 景

Synthesis and Application of Organic Light-Emitting Diode(OLED) Using Spiro Compounds

Kang, Eun Kyoung

Master's Program in Agricultural Chemistry
Graduate School of Konkuk University

목 차

Ⅲ. 결과 및 고찰

List of Figures

List of table

List of Abbreviations

CRT	:	Cathode Ray Tube
FPD	:	Flat Panel Display
LCD	:	Liquid Crystal Display
OEL	:	Organic Electroluminescence
OLED	:	Organic Light Emitting Diode
ETL	:	Electron Transport Layer
HTL	:	Hole Transport Layer
EIL	:	Electron Injecting Layer
HIL	:	Hole Injecting Layer
Alq_3	:	Aluminum(**III**) complex of 8-hydroxyquinoline
TPD	:	*N*,*N*′-Diphenyl-*N*,*N*′-bis(3-methylphenyl)-(1,1′-biphenyl))-4,4′-diamine
ITO	:	Indium tin oxide
LUMO	:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	:	Highest Occupied Molecular Orbital
Spiro-TAD	:	2,2′,7,7′-Tetrakis-(diphenylamino)-9,9′-spirobifluorene
PPV	:	Poly(1,4-phenylene vinylene)
MEH-PPV	:	Poly(2-methoxy-5-(2′-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene)
DPVBi	:	4,4′-Bis(2,2′-diphenylvinyl)-1,1′-biphenyl
DCM	:	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(*p*-dimethyl-aminostyryl)-4H-pyran
Coumarine 6	:	3-(2-Benzo thiazoyl)-7-(diethylamino)coumrin
NPD	:	4,4′-Bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl
CuPc	:	Copper (**II**) phthalocyanine

Abstract

In organic light emitting diodes(OLEDs), spiro-linkage is used to modify the steric demand of low molecular organic compounds to improving their processability and morphologic stability with retaining their electronic properties. Based on these spiro-compounds blue electroluminescence devices with high color purity, high brightness, light weight, and low turn-on voltage are presented.

In this study, we synthesized 9,9'-spirobifluorene derivatives of triphenylsilyl, phenylethynyl, naphthylene vinylene group from 9,9'-spirobifluorene and synthesized monomer and polymer of naphthalene vinylene from 2,2'-spirobiindanone.

9,9'-Spirobifluorene derivatives showed maximum absorption from 300 to 410nm and emitted colorless, blue violet, jade green with solvent by UV lamp. Also 2,2'-spirobiindanone derivatives showed maximum absorption from 280 to 330nm and emitted colorless, violet with solvent by UV lamp.

Ⅰ. 서 론

21 세기에 들어서 고도의 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제한 없이 주고받을 수 있는 정보표시장치에 대한 중요성이 급격히 증대하고 있다.

현재는 CRT(Cathode Ray Tube)가 표시장치의 주류를 형성하고 있으나 인간공학적, 환경친화적, 고기능화 등에 부합할 수 있는 FPD(Flat Panel Display: 평판 디스플레이)로 점차 비중이 옮겨가고 있다. 이러한 평판 디스플레이로는 주로 LCD(Liquid Crystal Display)를 사용하고 있으나 밝기, 대비(contrast), 시야각, 그리고 대면적화 등 기술적 한계가 있다. 따라서 그 단점을 극복할 수 있는 유기 EL(Organic Electroluminescence) 디스플레이는 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 실용화, 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.

유기물질의 전계 발광현상 (electroluminescence)은 1965 년에 단결정 안트라센(antracene)에서 최초로 발견되었지만 제한된 크기, 단결정 형성의 어려움 및 매우 높은 구동전압 (~ 1000V) 때문에 20 여년간 이 분야는 발전하지 못했다. 이후 1987 년 Tang[1)]에 의해 개발된, 진공 증착에 의한 다층박막 및 높은 양자효율의 개발

로 인해 새로운 전기를 맞게 되었다. 이는 박막두께가 1000Å, 10V 정도의 낮은 전압에서 구동될 수 있는 소자를 개발했기 때문이다.

이때부터 단분자의 증착법에 의한 OLED (Organic Light Emitting Diode)의 개발에 전세계가 광범위한 노력을 기울였고 단색의 OLED 디스플레이는 현실적으로 상업화의 길을 접어들었다.

OLED 는 현재의 전통적인 평판 디스플레이보다 낮은 구동전압과 소비전력, 자체발광(고휘도), 빠른 응답속도(수 μs), 넓은 시야각, 경량, 박형, 저생산비용 등의 장점을 가지고 있다.

일반적으로 OLED 구조[2),3)]는 Anode(ITO), 유기박막, Cathode Layer의 구조를 가지고 있고, 유기박막은 ETL(Electron Transport Layer), HTL(Hole Transport Layer)와 발광층(Emitting Layer)으로 구성되어 있으며 때로는 별도의 EIL(Electron Injecting Layer)와 HIL(Hole Injecting Layer)을 구성할 수 있다[4)]. (Figure 1)

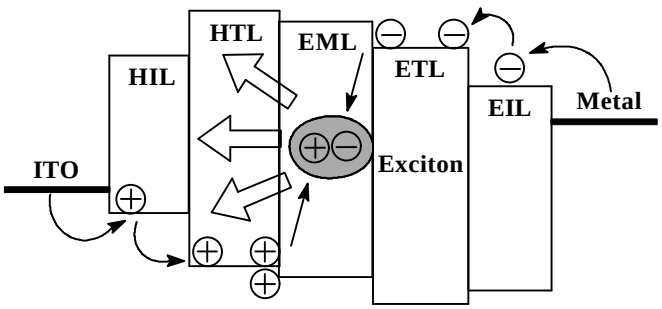


Figure 1. Structure of the double-layered organic electroluminescence device

유기박막에 사용되는 ETL 물질로는 Alq_3 (aluminum(III) complex of 8-hydroxyquinoline)이고, HTL 물질로는 주로 TPD [*N*,*N*′-diphenyl-*N*,*N*′-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl))-4,4'-diamine]가 대표적인 예이다 [5),6),7)]. (Figure 2)

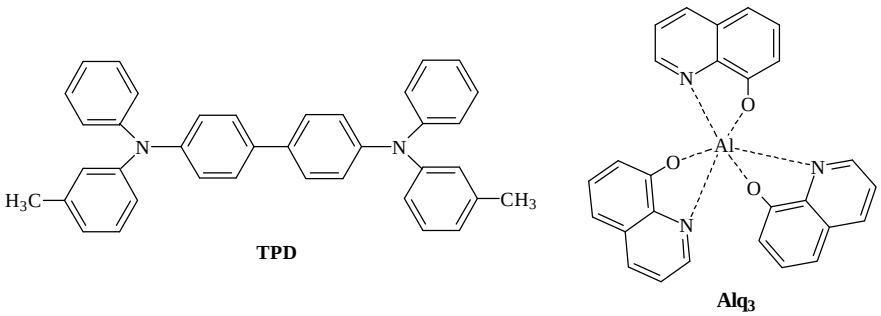


Figure 2. Molecular structure of TPD and Alq_3

다중층 장치(multi layer device)의 핵심은 양극과 음극전극에서 유기 층으로의 운반체(전자와 정공)가 주입되는 것으로 정공(h^+)은 Indium-tin oxide(ITO) 또는 다른 음이온과 전자(e^-)는 알루미늄 양이온으로 주입된다. 주입된 운반체(carrier)의 양극과 음극으로의 이동이 되면서 운반체의 재결합에 의한 여기자(exciton)가 생성이 된다. 생성된 여기자의 이동 및 확산이 일어나고 이런 여기자에 의해서 발광이 이루어진다 [8)].

여기서 사용되는 유기 재료들은 반절연성을 띄어 유기 막내에서 화학적으로 라디칼 음이온(전자)과 라디칼 양이온(정공)의 주입이

가능해야 한다. 따라서 음극과 유기층계면에서는 전자를 환원시키는 라디칼 음이온, 양극과 유기층계면에서는 전자를 산화시키는 라디칼 양이온이 형성되어야 하는데, 이것은 라디칼 음이온의 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전자를 주입하거나 라디칼 양이온의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)로부터 전자를 이탈시킴으로써 가능하게 된다 [9),10)].

여기자는 일중항(singlet)과 삼중항(triplet) 형태로 존재하게 되는데 유기재료의 경우 일반적으로 상온의 삼중항 상태에서는 발광하지 않는다고 한다. 이 메커니즘에서는 일중항 여기자와 삼중항 여기자가 존재하는 비율이 1:3 으로 내부 양자효율은 최고 25%에 이른다는 것을 나타낸다 [8),11)]. (Figure 3)

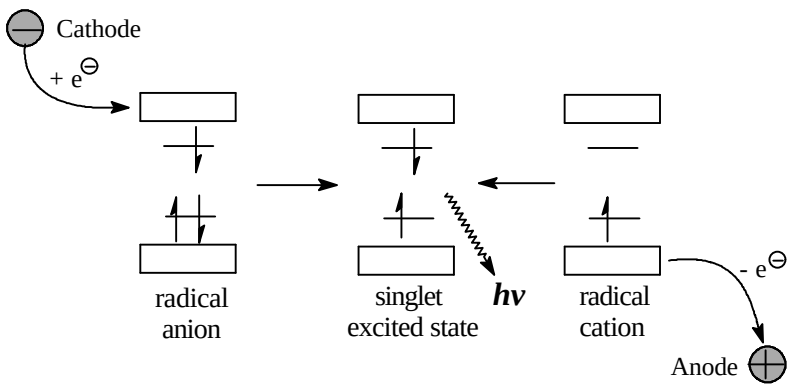


Figure 3. Irradiation of a fluorescent polymer excites an electron from HOMO to LUMO

발광효율을 개선하고 원하는 색을 얻기 위해 보통 발광층에 수

퍼센트의 유기물질을 도포한다. 이것은 투명전극(ITO)가 유리기판 위에 증착되고 빛이 이 기판을 통해서 적색, 녹색, 청색의 full color 로 발광하게 된다.

LED 의 전기특성은 극성, 일정 이상의 순전압을 가하지 않으면 발광하지 않으며 발광하기 위해서는 최적 약 1.8~2.0V 정도의 전압이 필요로 하며, 전류에 제한이 있어 최대전류는 25~35mA 정도이다. 마지막으로 역전압은 3~4V 를 가진다.

LED 디스플레이의 장점은 첫째로 약 100,000 시간으로 수명이 길고 (백열전구 약 4,000 시간) , 램프 당 15~20Watt 로 저전압, 저전류로 연속 발광이 가능(백열전구 100Watt)하며, 고효율의 발광소자로서 열이 발생하지 않으므로 분진등이 소화하여 발생하게 되는 대기오염물질을 생성하지 않는다. (백열전구 100℃이상이 고열발생)

둘째로는 발광색이 풍부하고 응답속도가 1μs 정도로 빠르므로 평균 30ms 인 TFT LCD 보다 30 만배 이상 빠른 고화질 영상을 자연스럽게 처리가능하며, 반사판을 사용하지 않고 신호를 제작할 수 있으므로 태양직사광선에 의해 발생하는 팬텀현상 (phantom effect)이 발생하지 않는다.

셋째로는 단색광을 발하는 소자이므로 백색광을 발하는 백열전구에 비해 시인성이 우수하다. 스스로 빛을 내는 자기 발광형 디스플레이이기 때문에 시야각에 제한이 따르는 TFT 액정패널과 달

리 어느 각도에서나 똑같은 영상을 볼 수 있다. 게다가 백라이트가 필요 없기 때문에 두께가 2mm 정도로 얇게 할 수 있다.

OLED 에 사용되어질 물질의 디자인은 첫째로는 증착(vapor phase deposition) 방법을 사용하므로 분자량이 적당해야 하고, 둘째로는 화합물은 열적으로 안정해야 하며, 셋째로는 높은 담체유동성과 높은 발광 효율성이다 [12].

자주 사용되었던 무기 EL 이 가지는 full-color 디스플레이 실현의 어려움이나, 고분자 유기 EL 의 단점인 산화에 대한 낮은 안정성, blue color 발현의 어려움 및 낮은 발광효율 등을 개선한 저 분자 유기 EL 발광소자를 개발하기 시작했다.

Aviram 등 [13]은 spiro 화합물의 전자기 소자를 제안했는데 이는 비콘쥬게이션된 σ-결합의 네트워크로 전도하는 사슬을 함유하는 90 ° 각으로 고정된 것을 말한다.

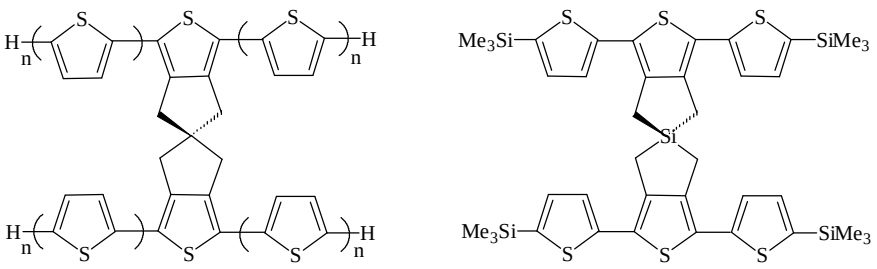
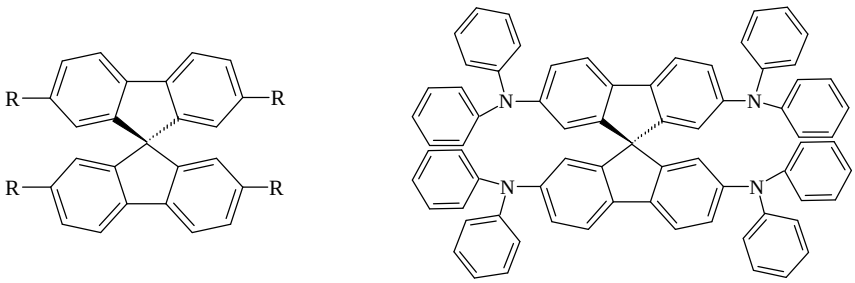


Figure 4. Structures of poly spiro compounds

Spiro-화합물 [14]치환체는 ~50Å 사슬의 길이를 가지며 molecular

scale electronic 장치에서 내부연결에 대해 적당하다. 이런 장치는 메모리, 논리, 계산능력 확대에 사용되고있다[15),16)]. (Figure 4)

이런 spiro-화합물의 합성 관점은 첫째로 σ-결합된 네트워크를 경유하여 90° 각을 유지하기 위해서, 중심에서 사면체로 결합된 원자를 가지는 잠재적으로 두개로 전도되는 사슬로 분리되어지는 spiro-융합된 교차점이 있어야 한다. 90° 각은 본질적으로 spiro-bridge 를 통해 최초 에너지에 도달하기 이전의 두개의 가지들 사이에 cross-communication 의 기회를 최소화하는 것이다. 둘째로는 중심의 부분으로부터 시작하는 4 개로 전도되는 사슬은 두개의 가지들이 상쇄(degenerate)되기 때문에 길이는 동일해야 한다[17)]. (Figure 5)



SPIRO-TAD

Figure 5. Derivatives of spirobifluorene and spiro-TAD

Spirobifluorene[17),18),19)]의 예로 Salbeck 의 spiro-TAD[(2,2',7,7'-tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene)][20)]는 TPD 와 유사한 구조로

TPD 에 비해 높은 유리 전이온도 (133℃)에 의해 형태적인 안정도가 증진된다. 이는 403nm 에서 청색으로 방출되는 저분자 유기화합물이다.

한편 현재 고분자 물질로 사용되고 있는 것은 Wessling 과 Zimmerman[21]에 의한 PPV(poly(1,4-phenylene vinylene))와 Fred Wudl[22]에 의한 MEH-PPV(poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-*p*-phenylene vinylene)이다. (Figure 6)

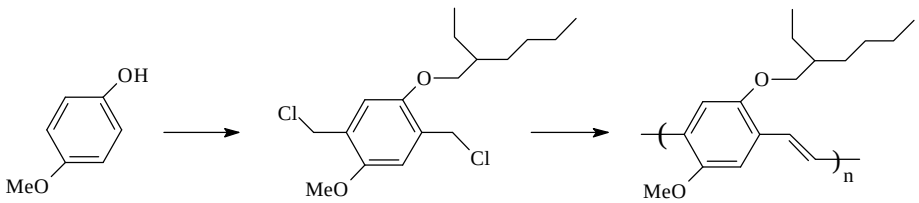


Figure 6. Mechanism of MEH-PPV synthesis

MEH-PPV 는 *p*-Methoxyphenol 을 chloromethylation 과 polymerization 을 통해 합성된다. 이것은 밝은 red-orange 의 색을 가진다.

최근에 사용되는 정공 주입층, 정공 수송층의 물질과 적색, 녹색, 청색의 물질은 다음과 같다 [23),24),25)].

DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl)[26),5)] 는 청색을 방출하는 물질이며, 적색은 Alq_3 를 주로 사용하나 이는 적색이라기보다는 오렌지색에 가까워 발광 촉진제(emitting assist) DCM (4-

(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)[27] 이 사용되며, 녹색의 발광 촉진제로는 coumarine 6 (3-(2-benzo thiazoyl) -7-(diethylamino)coumrin)][27] 이 쓰인다.

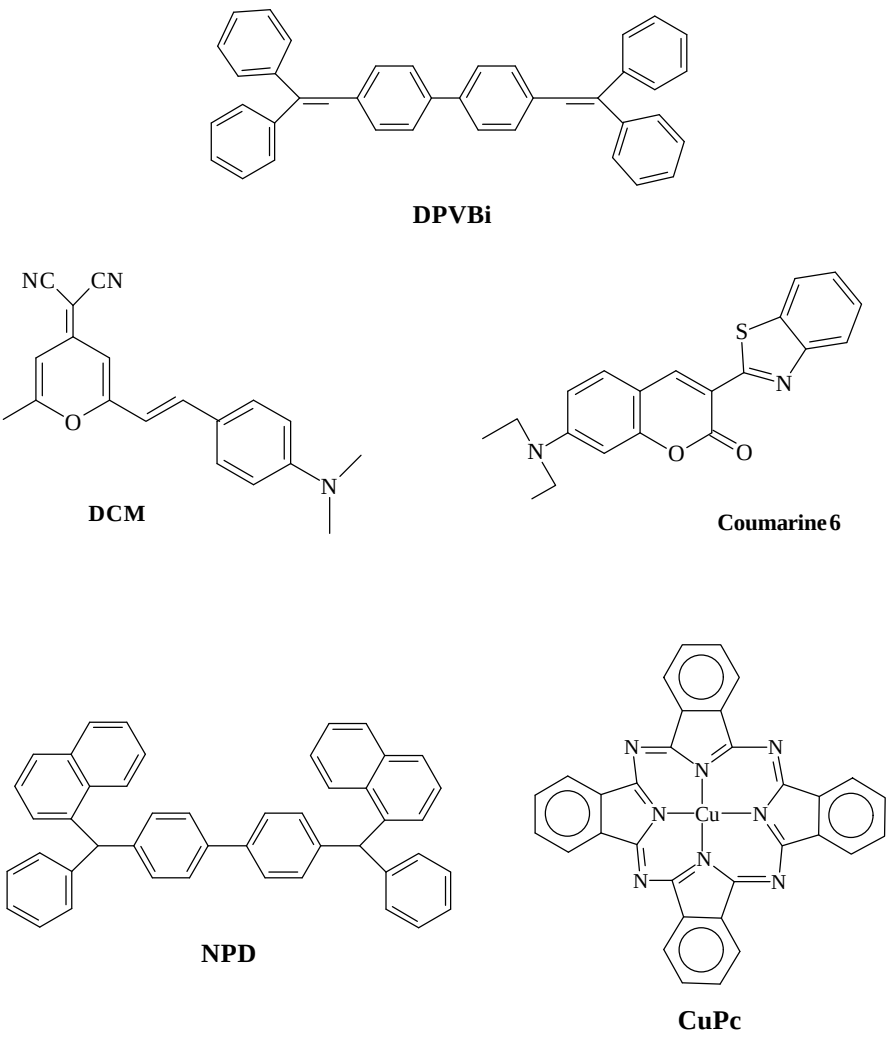


Figure 7. Structures of OLE materials reported in 1999

정공 수송층의 물질로는 NPD [(4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl)][6], 전자 주입층의 물질로 CuPc (copper (Ⅱ) phthalocyanine)[23]이 사용되고 있다. (Figure 7)

본 실험에서는 저 분자 유기발광 소자가 가지는 장점인 우수한 휘도, 증착효과 및 광범위한 형태의 평면과 곡면에서 적용되고 인장강도가 높은 점을 유지하면서 이들의 단점인 결정형성과 수명을 획기적으로 개선한 청색소자의 분자설계를 하고자 하였다.

따라서 청색 유기 EL 소자로 많이 개발되고 있는 9,9'-spirobi-fluorene 를 기본골격으로, 9,9'-spirobifluorene 화합물의 2,2',7,7'-위치에 silyl 기, ethynyl 기, ethenyl 등의 치환기를 합성하여 설계하고자 하였다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1-1. 시 약

2-Aminobiphenyl	: Aldrich Chemical Co., Inc. 97%
Hydrochloric acid (HCl)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 35%
Sodium nitrite ($NaNO_2$)	: Showa Chemicals Inc. 97%
Potassium iodide (KI)	: Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 99.5%
tert-Butyllithium	: Aldrich Chemical Co., Inc. (1.7M in pentane)
9-Fluorenone	: Acros organics 99+%
Sodium chloride (NaCl)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 99%
Magnesium sulfate Anhydrous($MgSO_4$)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 99%
Acetic acid	: Showa Chemicals Inc. 99%
Bromine (Br_2)	: Junsei Chemical Co., Ltd. 99%
Ferric chloride ($FeCl_3$) (Anhydrous)	: Duksan Pure Chemical Co., Ltd. 97%
Sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)	: 서울化成株式會社 99.5%
Triphenylsilyl chloride	: Acros organics 95%
Phenyl acetylene	: Aldrich Chemical Co., Inc. 98%
Triethyl amine (TEA)	: Sigma Chemical Co., Inc. 99%
Pyridine	: Duksan Pure Chemical Co., Ltd. 95%

Copper (**I**) iodide (CuI)	: Aldrich Chemical Co., Inc. 98%
Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium (**II**)	: Aldrich Chemical Co., Inc. 98%
Sodium hydride (NaH)	: Kanto Chemical Co., Inc. 60%
Diethyl malonate	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 99%
Benzyl chloride	: Duksan Pure Chemical Co., Ltd. 98%
Sodium sulfate (Na_2SO_4) Anhydrous	: Duksan Pure Chemical Co., Ltd. 99%
Potassium hydroxide (KOH)	: Duksan Pure Chemical Co., Ltd. 98%
Phosphorus pentachloride (PCl_5)	: Fluka Chemika > 98%
Tin (**IV**) chloride ($SnCl_4$)	: Aldrich Chemical Co., Inc. 99%
Dichloromethyl methyl Ether	: Aldrich Chemical Co., Inc. 98%
Titanium (**IV**) chloride ($TiCl_4$)	: Yakuri Pure Chemical Co., Ltd. 98%
N-Formylpiperidine	: Aldrich Chemical Co., Inc. 99%
n-Butyllithium	: Aldrich Chemical Co., Inc. (1..6M in hexane)
1-(Chloromethyl) naphthalene	: Aldrich Chemical Co., Inc. 90%
Triphenylphosphine (PPh_3)	: Fluka Chemika ~97%(HPLC)
N,*N*-Dimethylforamide (DMF)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 99%
Sodium (purum)	: Fluka Chemika
Ethyl acetate (EtoAc)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 95%
Ethyl alcohol (EtOH)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd. 95%

Hexane	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Methyl alcohol (MeOH)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Diethyl ether	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Methylene chloride (CH_2Cl_2)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Tetrahydrofuran (THF)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Toluene	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%
Chloroform ($CHCl_3$)	: Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd.	95%

사용한 시약은 액체인 경우 재증류를, 고체인 경우 재결정을 하여 사용하였다. 반응용매의 경우 수분과 산소를 제거한 다음 이용하였다.

1-2. 분석기기

1) FT-NMR

^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR 은 BRUKER DPX-400(9.4T) spectrometer (400MHz), Dual 5mm probe 를 사용하였으며, 용매는 $CDCl_3$, DMSO-d_6 를 사용하였고 모든 실험은 298K 에서 수행하였다.

2) PL(Photoluminescence)

PL spectra 는 Shimadzu Spectrofluorophotometer (RF-540)를 사용하였으며, 인하대학교에 의뢰하여 효율성 시험을 수행하였다.

3) FT-IR spectrometer

FT-IR spectroscopy 는 Perkin Elmer 사의 Paragon 1000 을 사용하였으며 펠렛(pellet) 제조는 KBr (Aldrich chemical Co., Ltd. >99%)을 사용하였다.

4) UV-Lamp

UV-Lamp 는 LONGLIFE™ FILTER 사의 Spectroline 을 사용하였으며 단파장은 254nm, 장파장은 365nm 이다.

5) UV

흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-Vis Spectrophotometer 를 사용하였으며, 인하대학교에 의뢰하여 효율성 시험을 수행하였다.

6) 원소분석기(Elemental Analyzer)

원소분석기는 CE Instruments 사의 EA1110 CHNS-O mode 를 사용하였으며, TCD detector, autosampler, electronic microbalance(1ug)로 수행하였다.

7) GC-질량분석기 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer)

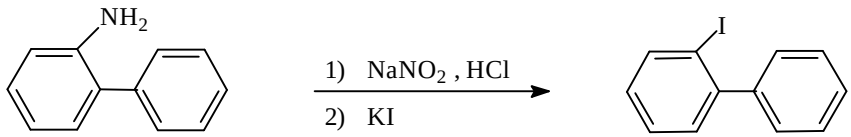
Gas Chromatography-Mass Spectrometer 는 JEOL JMS-AX505WA 및 HP 5890 Series II 으로 사용하였다. 서울대학교에 의뢰하여 Ionization Mode: Fast atom bombardment (FAB), Low resolution mode 로 수행하였다.

8) Melting Point Apparatus

Melting Point Apparatus 는 IA 9100 Electrothermal 를 사용하였다. Temp. Range 는 45-400℃, Resolution 은 0.1℃, Accuracy 는 +/-0.5℃이다.

2. 실험방법

2-1. 2-Iodobiphenyl(2)의 합성 [16)]



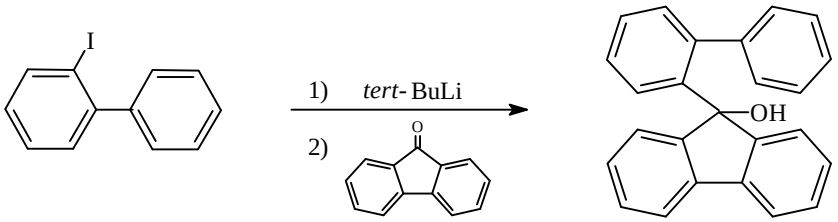
(1) (2)

Scheme 1

환류 냉각기가 연결된 250ml 이구 플라스크에 2-aminobiphenyl(1) 8.43g(50mmol)을 진한 염산 10ml, 물 33ml 에 녹인 후 0℃로 냉각하였다. 반응물질 안에 얼음 15g 을 넣고 sodium nitrite 4.59g (66.5 mmol)을 물 19ml 에 녹인 것을 천천히 첨가하였다. 갈색 용액을 0℃에서 45 분간 반응시킨 후 여과하였다.

요도 칼륨 16.6g(100mmol)을 물 169ml 에 녹인 용액에 여과액을 몇 번에 나눠 첨가했다. 이를 하루동안 교반시킨 후 에테르로 추출하였고 sodium thiosulfate 포화용액, 3N HCl 용액, 중탄산나트륨 포화용액, 염화나트륨 포화용액 순으로 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하여 85%의 갈색 액체 2-iodobiphenyl(2)를 얻었다. (Scheme 1)

2-2. 9-(2'-Biphenyl)-9-fluorenol (3)의 합성 [16)]



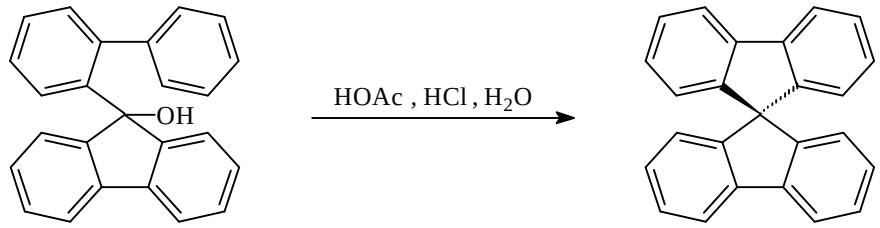
(2) (3)

Scheme 2

아르곤 기체하에서 환류 냉각기가 연결된 500ml 삼구 플라스크에 2-iodobiphenyl(2) 22g(78.5mmol)을 에테르 90ml에 녹였다. –78℃에서 *tert*-BuLi 100.7ml(171mmol)를 30분 동안 첨가한 후 같은 온도(-78℃)에서 한 시간동안 교반하였다.

Ice bath를 제거하고 반응물질에 9-fluorenone 14.15g(78.5mmol)을 에테르 80ml에 녹인 것을 30분 동안 첨가하였다. 상온에서 30분간 반응시킨 후 반응용기에 물을 첨가하고 에테르로 추출하였다. 이를 염화나트륨 포화용액으로 씻어준 후 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하여 갈색 고체 9-(2'-biphenyl)-9-fluorenol (3)를 얻었다. 에탄올로 재결정하여 수율 86%의 흰색 고체를 얻었다. (Scheme 2)

2-3. 9,9'-Spirobifluorene (4)의 합성 [17)]



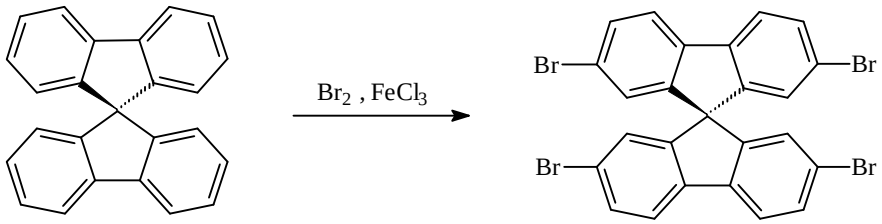
(3) (4)

Scheme 3

환류 냉각기가 연결된 250ml 이구 플라스크에 9-(2'-biphenyl)-9-fluorenol(3) 11.8g(35.3mmol), 아세트산 100ml 을 넣고 90℃정도에서 반응하였다.

반응용기에 진한 염산 0.1ml 를 첨가한 후 20 분 동안 같은 온도를 유지하면서 교반하였다. 반응물질을 0℃로 냉각시키고 50ml 의 물을 첨가하였더니 고체가 생성되었다. 이를 여과하면서 물로 씻어주어 수율 98%인 흰색의 고체 9,9'-spirobifluorene (4)를 얻었다. (Scheme 3)

2-4. 2,2'7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluorene (5)의 합성 [17)]



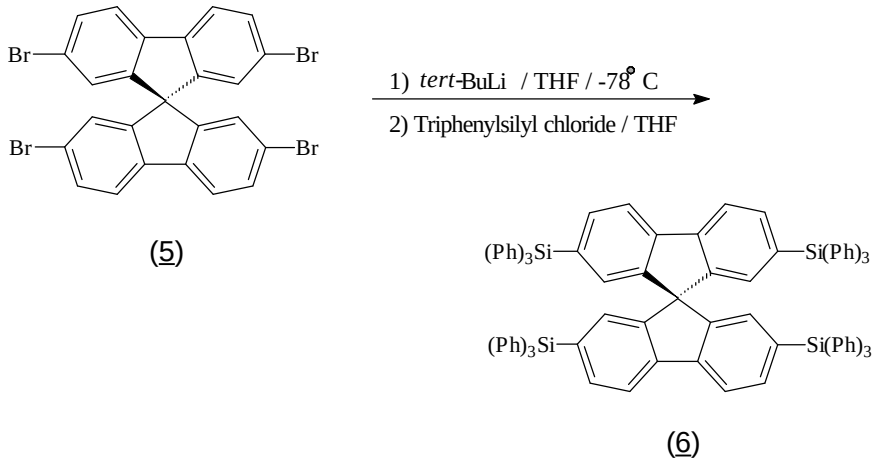
(4) (5)

Scheme 4

환류 냉각기와 gas trap 장치를 한 250ml two-neck 플라스크에 9,9'-spirobifluorene(4) 9.48g(30mmol)를 넣고 클로로포름 45ml 에 녹인 후 0℃로 냉각시켰다.

반응물질에 무수의 $FeCl_3$ 0.244g (1.5mmol)을 첨가하였고 0℃에서 브롬수 14.84 ml(144mmol)를 2 시간에 걸쳐 첨가한 후 10 시간 반응시켰다. 반응용기에 물을 첨가하고 염화 메틸렌으로 추출한 후 $Na_2S_2O_3$ 포화용액, 염화나트륨 포화용액 순으로 씻어 주었다. 이를 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 용매를 제거하여 100%에 가까운 흰색의 고체 2,2'7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobifluorene(5)를 얻었다. (Scheme 4)

2-5. 2,2',7,7'-Tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene(6)의 합성 [28)]



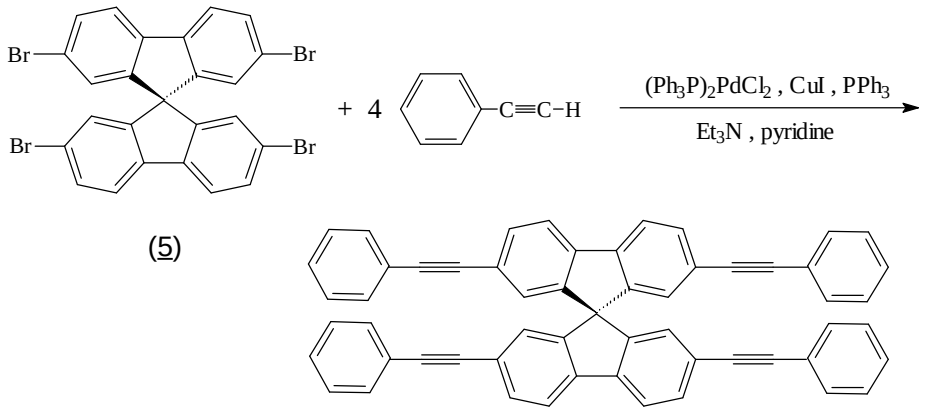
(5) (6)

Scheme 5

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 2,2'7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobifluorene(5) 0.632g(1mmol)를 넣고 THF 40ml 를 녹였고 -78℃로 냉각시킨 후 *tert* - BuLi 6.12ml(6.12mmol)를 천천히 첨가했다. 상온에서 30 분간 반응시키고 triphenylsilyl chloride 1.18g(4mmol), THF 5ml 를 10 분간 첨가한 후 하루동안 교반하였다. 여기에 물을 첨가하고 에테르로 추출한 후 염화나트륨 포화용액으로 씻어주었다. 이를 무수 황산마그네슘으로 건조하고 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼을 사용하여 수율 55%의 흰색 고체 2,2',7,7'-tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene(6)를 얻었다.

(Scheme 5)

2-6. 2,2',7,7'-Tetra (phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene (7)의 합성 [29),30)]



(5)

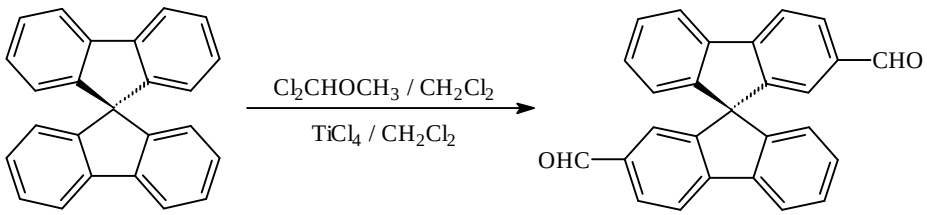
(7)

Scheme 6

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml **삼구 플라스크에** phenylacetylene 0.53ml (4.8mmol), triethylamine 5.57ml (40mmol), 2,2'7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobifluorene(5) 0.632g(1mmol), pyridine 3.24 ml(40mmol)**를 넣고** 0℃**로 냉각시킨 후 교반하였다. 반응물질에** $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 28.1mg(0.04mmol), CuI 26.6mg(0.14 mmol), PPh_3 56.4mg (0.215mmol)**를 첨가하고** 70℃**에서 하루동안 반응한 후 물을 첨가하였더니 고체가 생성되었다. 이를 염화 메틸렌과 에탄올으로 재결정하여 수율** 63%**의 엷은 회색 고체** 2,2',7,7'-tetra(phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene (7)**를 얻었다**. (Scheme 6)

2-7. 2,7-Bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene(10)의 합성

2-7-1. 2,7-Diformyl-9,9'-spirobifluorene (8)의 합성 [31)]

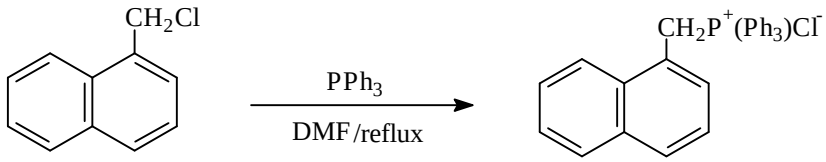


(4) (8)

Scheme 7

아르곤 기체하에서 환류 냉각기가 연결된 250ml 삼구 플라스크에 9,9'-spirobifluorene (4) 3.16g(10mmol)을 염화 메틸렌 120ml 로 녹이고 dichloromethyl methyl ether 4.9ml(54mmol)를 첨가했다. 반응용기를 0℃로 냉각시킨 후 $TiCl_4$ 4.58ml(41.8mmol)를 염화 메틸렌 15ml 에 녹인 것을 천천히 첨가했다. 동일한 온도에서 10 분간 교반시키고 상온에서 하루동안 반응하였다. 용기에 차가운 물을 첨가하여 반응종결을 하였고 이를 염화 메틸렌으로 추출하였다. 유기층을 물로 씻어 준 다음 무수 황산나트륨으로 건조하고 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼을 이용하여 수율 53%의 노란색 고체인 2,7-diformyl-9,9'-spirobifluorene (8)을 얻었다. (Scheme 7)

2-7-2. 1-Triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride(10)의 합성 [32)]



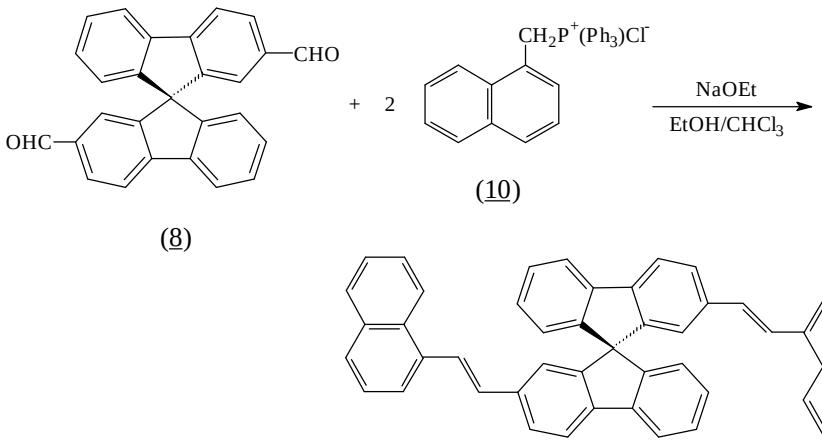
(9) (10)

Scheme 8

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 250ml 삼구 플라스크에 1-(chloromethyl)naphthalene(9) 4.5ml(30mmol)와 triphenylphosphine 8.197g(31.25mmol)를 넣고 무수의 DMF 60ml 로 녹였다. 이를 3 시간동안 환류 시킨 후 천천히 상온으로 온도를 올려 점차적으로 결정이 생성되도록 하였다.

이를 여과하고 DMF 와 에테르로 씻어준 후 메탄올로 재결정하여 75%의 흰색 고체인 1-triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride (10)를 얻었다. (Scheme 8)

2-7-3. 2,7-Bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene(11)의 합성 [32),33)]



(8) (10) (11)

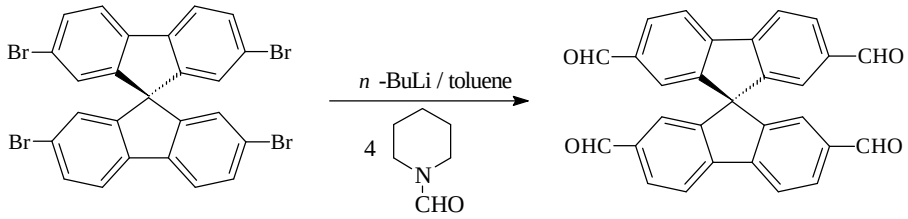
Scheme 9

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 1-triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride(10) 0.878g(2mmol), 2,7-diformyl-9,9'-spirobifluorene(8) 0.372g(1mmol)를 넣고 무수 에탄올 12ml와 무수 클로로포름 12ml로 녹였다.

상온에서 sodium ethoxide 0.27g (4mmol)를 무수 에탄올 10ml에 녹인 것을 천천히 첨가하였는데 즉시 침전물이 생성되었다. 이를 50℃에서 10 시간 교반시킨 후 침전물을 여과하여 메탄올로 재결정하였다. 수율 87%의 흰색 고체인 2,7-bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene(11)를 얻었다. (Scheme 9)

2-8.2,2',7,7'-Tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene (13)의 합성

2-8-1. 2,2',7,7'-Tetraformyl-9,9'-spirobifluorene(12)의 합성 [34),35)]



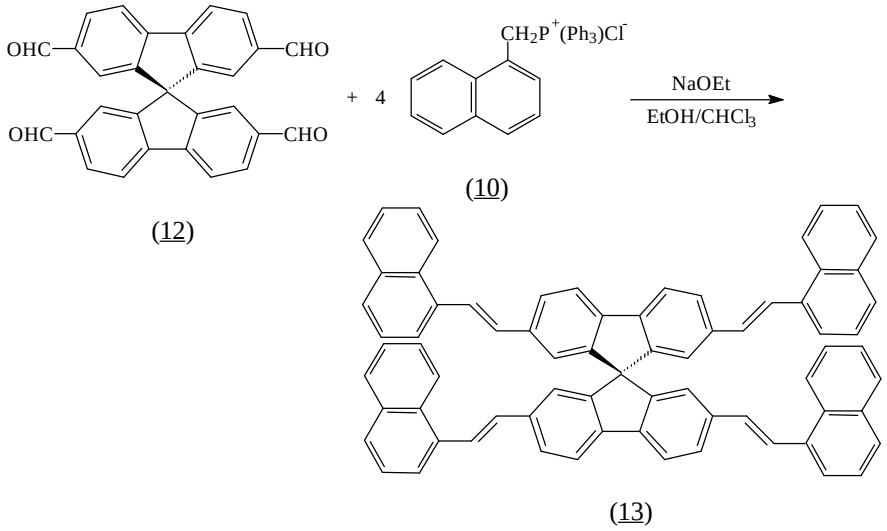
(4) (12)

Scheme 10

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 250ml 삼구 플라스크에 2,2'7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobifluorene(4) 1.263g(2mmol) 넣고 톨루엔 100ml 으로 3 시간동안 교반하였다. 상온에서 *n*-BuLi 16.08ml (25.78mmol)를 첨가하고 0℃로 냉각한 후 *N*-formylpiperidine 4.8ml (43.43mmol), 톨루엔 10ml 를 천천히 첨가하였다. 상온으로 올린 다음 희석한 염산을 첨가하고 5 시간동안 교반하였다.

이를 염화 메틸렌으로 추출하고 용매를 제거한 후 실리카겔 컬럼을 이용하여 수율 30%의 노란 고체인 2,2',7,7'-tetraformyl-9,9'-spirobifluorene(12)를얻었다. (Scheme 10)

2-8. 2,2',7,7'-Tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene (13)의 합성 [32),33)]



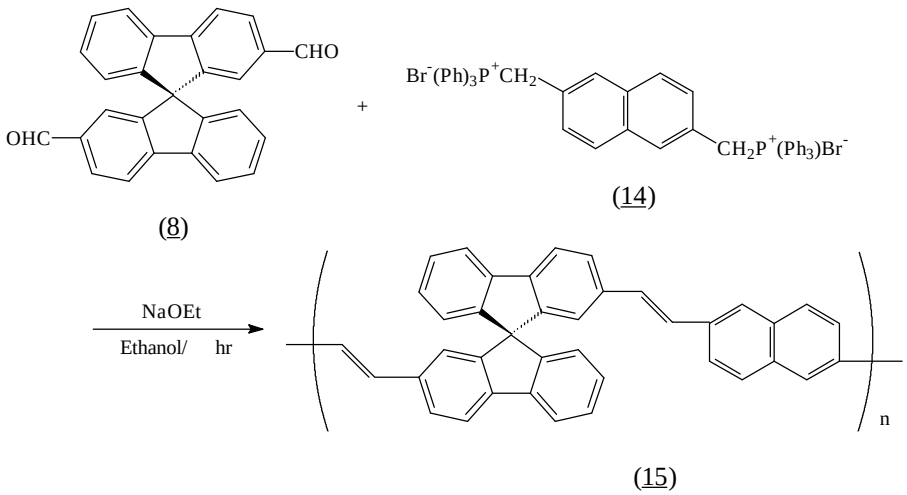
(12) (10) (13)

Scheme 11

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 1-triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride(10) 1.93g(4.4mmol), 2,2',7,7'-tetraformyl-9,9'-spirobifluorene(12) 0.5g(1.1mmol)를 넣고 무수 에탄올 15ml와 무수 클로로포름 15ml로 녹였다. 상온에서 sodium ethoxide 0.59g (8.8mmol)를 무수 에탄올 15ml에 녹인 것을 천천히 첨가하였더니 즉시 침전물이 생성되었다.

이를 10시간 교반시킨 후 침전물을 여과하여 메탄올로 재결정하여 수율 76%의 노란 고체인 2,2',7,7'-tetrakis (1-naphthylene vinylene) -9,9'-spirobifluorene (13) 를 얻었다. (Scheme 11)

2-9. Poly(2,7-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalenylene-vinylene)(15)의 합성 [32),33)]



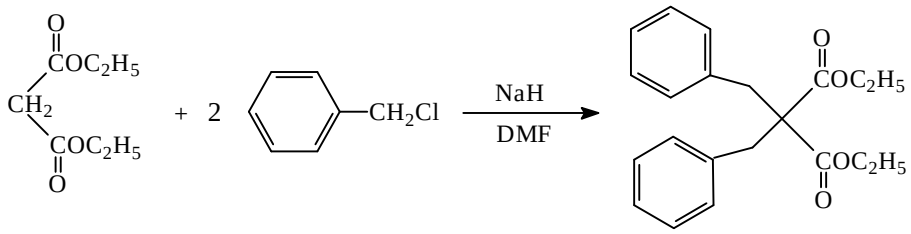
(8) (14) (15)

Scheme 12

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 2,6-bis[(triphenylphophonium)methyl]naphthalene dibromide(14) 0.419 g (0.5mmol), 2,7-diformyl-9,9'-spirobifluorene(8) 0.186g(0.5mmol)를 넣고 무수 에탄올 7ml와 무수 클로로포름 7ml로 녹였다. 상온에서 sodium ethoxide 0.136g(2mmol)를 무수 에탄올 10ml에 녹인 것을 천천히 첨가해주었다. 첨가하는 즉시 침전물이 생성되고 이를 50℃로 10 시간동안 교반하였다. 여기에 200ml의 메탄올을 첨가한 후 여과,건조하여 수율 48%의 노란 고체 poly(2,7-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalenylene- vinylene)(15)를 얻었다. (Scheme 12)

2-10. Poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)vinylene-2,6-naphthalenylene-vinylene)(22)의 합성

2-10-1. 2,2-Dibenzyl-diethylmalonate (18)의 합성 [36)]



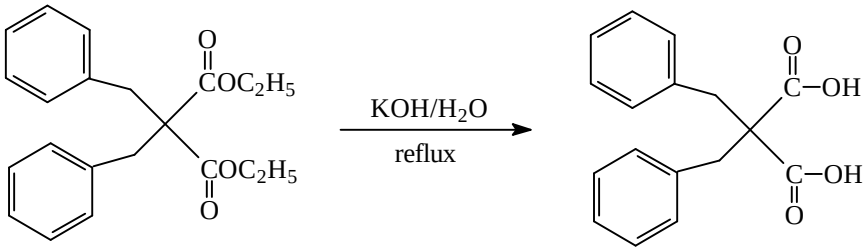
(16) (17) (18)

Scheme 13

1L 이구 플라스크에 60% NaH 26g(0.65mol), DMF 600ml 를 넣고 20 분간 교반시킨 후 diethyl malonate(16) 76ml(0.5mol)를 천천히 첨가했다. 발열반응으로 50℃에서 benzyl chloride(17) 69ml(0.6mol)를 30 분간 첨가한 후 한시간 동안 반응하였다.

여기에 다시 60% NaH 22g(0.55mol)를 천천히 첨가한 후 benzyl chloride 52ml(0.45mol)를 첨가하고 50℃에서 두시간 동안 반응하였다. 용기에 물을 천천히 첨가하고 이를 염화 메틸렌으로 추출한 뒤 추출액을 염화나트륨 포화용액, 물 순으로 씻어주었고 무수 황산마그네슘으로 건조하였다. 용매를 제거하여 63%의 엷은 노란색 액체 2,2-dibenzyl-diethylmalonate(18)를 얻었다.(Scheme 13)

2-10-2. Dibenzylmalonic acid (19)의 합성 [37)]

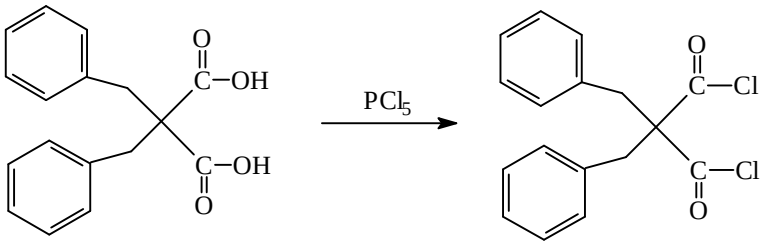


(18) (19)

Scheme 14

환류 냉각기가 연결된 250ml 이구 플라스크에 수산화 칼륨 75g (1.34mol)를 넣고 물 75ml로 녹인 후 dibenzyl malonate (18) 122g (0.36mol)를 천천히 첨가하였다. 모든 첨가한 후 90°C에서 환류시키면서 얇은 막 크로마토그래피로 확인하여 처음 반응물질이 사라지면 반응을 종료시켰다. 상온으로 냉각시키고 물을 첨가한 후 에테르로 추출하여 용매 층을 버리고 물 층을 5M 황산으로 산성화하여 생성된 고체를 여과, 건조하였더니 수율 73%의 흰색 고체인 dibenzylmalonic acid (19)를 얻었다. (Scheme 14)

2-10-3. Dibenzylmalonic acid chloride(20)의 합성 [38)]

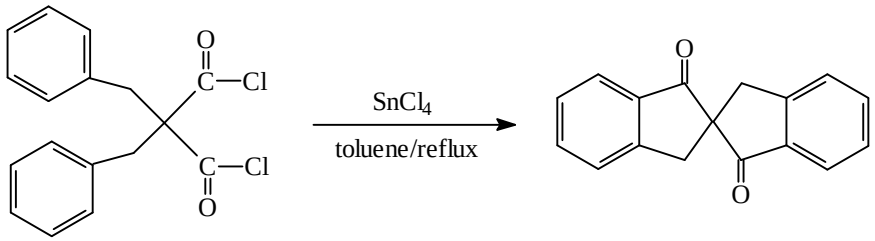


(19) (20)

Scheme 15

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 250ml 삼구 플라스크에 dibenzylmalonic acid(19) 13.5g(47.54mmol), phosphorous pentachloride 20.78g(99.82mmol)를 넣고 혼합 교반하였고 고체상태의 반응물이 액상으로 된 후 70℃에서 두시간 환류시켜 가스를 완전히 제거 후 냉장고에 하룻동안 보관하였다. 용기에는 흰색의 고체와 여액이 생성되었고 여액을 아르곤 기체하에서 제거하고 남은 고체는 hexane으로 세척하여 감압하에서 용매 제거시켜 60%의 흰색 고체 dibenzylmalonic acid chloride(20)를 얻었다. (Scheme 15)

2-10-4. 2,2'-Spirobiinanone (21)의 합성 [38),39)]

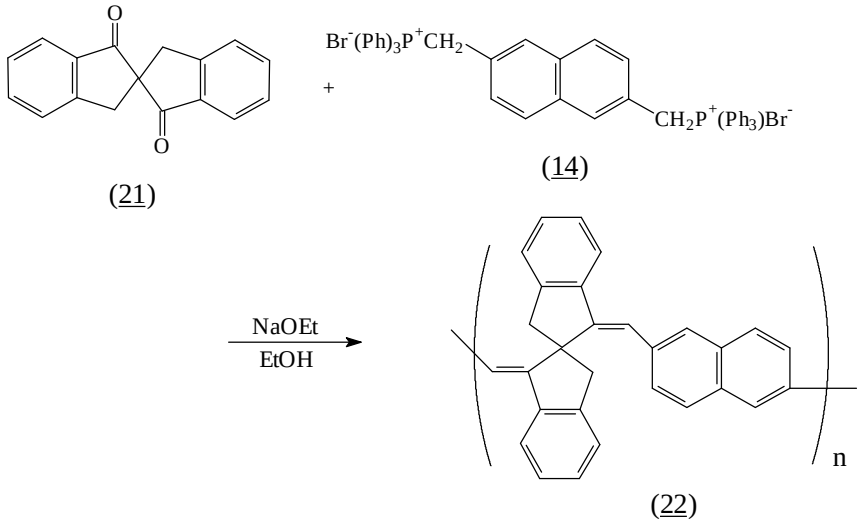


(20) (21)

Scheme 16

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 250ml 삼구 플라스크에 dibenzylmalonic acid chloride(20) 14.4g(47.5mmol)를 넣고 톨루엔 180ml로 녹였다. 이를 0℃로 냉각한 후 tin(Ⅳ) chloride 11.8ml (0.1mol)를 천천히 첨가하였다. 동일한 온도에서 30분간 교반한 후 3시간동안 환류시킨 다음 반응을 종결하였다. 반응물질을 톨루엔으로 추출하고 물로 씻어 준 다음 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼을 이용하여 42%의 엷은 갈색 액체인 2,2'-spirobiinanone (21)를 얻었다. (Scheme 16)

2-10. Poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)vinylene-2,6-naphthalenylene-vinylene)(22)의 합성 [33),34)]

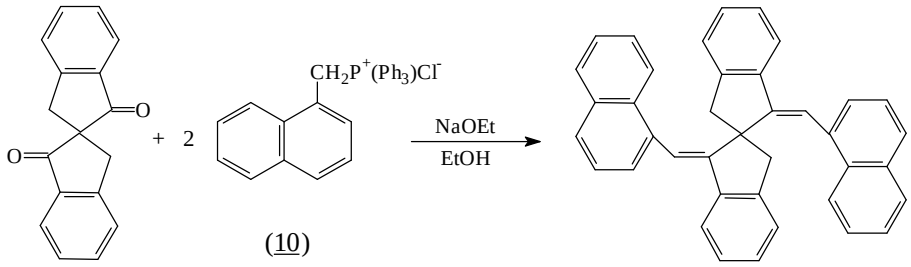


(21) (14) (22)

Scheme 17

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 2,6-bis[(triphenylphophonium)methyl]naphthalene dibromide(14) 0.419 g (0.5mmol), 2,2'-spirobiindanone(21) 0.118g(0..5mmol)를 넣고 무수 에탄올 7ml와 무수 클로로포름 7ml로 녹였다. 상온에서 sodium ethoxide 0.136g(2.0mmol)를 무수 에탄올 10ml에 녹인 것을 천천히 첨가하였다. 첨가하는 즉시 침전물이 생성되고 이를 50℃에서 10시간동안 교반한 후 여기에 200ml의 메탄올을 첨가하고 여과와 건조시켜 흰색 고체인 poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)vinylene-2,6-naphthalenylen-vinylene)(22)를 얻었다. (Scheme 17)

2-11. 1,1'-Bis(1-naphthylene vinylene)-2,2'-spirobiindane (23)의 합성 [33),34)]



(21) (10) (23)

Scheme 18

아르곤 기체하에 환류 냉각기가 연결된 100ml 삼구 플라스크에 1-triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride(10) 1.93g(4.4mmol), 2,2'-spirobiindanone(21) 0.236g(1mmol)를 넣고 무수 에탄올 15ml 와 무수 클로로포름 15ml 로 녹였다. 상온에서 sodium ethoxide 0.27g (4mmol)를 무수 에탄올 10ml 에 녹인 것을 천천히 첨가하였는데 첨가시 바로 침전물이 생성되었다.

이를 50℃에서 10 시간 교반시킨 후 침전물을 여과시켜 62%의 흰색 고체인 1,1'-bis(1-naphthylene vinylene)-2,2'-spirobiindane (23)를 얻었다. (Scheme 18)

III. 결과 및 고찰

본 실험은 유기 발광소자의 개발을 위해 9,9'-spirobifluorene 을 중심으로 하여 단량체와 중합체를 합성하여 유기발광 소자의 효율에 대하여 검토하였다.

1. 합성한 유기발광소자

1-1. 합성한 2-iodobiphenyl(2)

2-Iodobiphenyl 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였다. 형상은 자주색의 액체로 수율은 85%이었다. 1858 년에 Johan Peter Griess 에 의해 발견된 Aryldiazonium 염 ($ArN_2^+Cl^-$) 합성과 1884 년에 Traugott Sandmeyer 에 의한 sandmeyer 반응으로 진행되었다. 실험결과에서 Iodo 가 포함된 생성물로 짙은 자주색을 띄지만 sodium thiosulfate 용액으로 엷은 자주색의 물질을 얻을 수 있었으며, 재결정 과정 없이 액체상태로 다음 단계실험을 하였다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 6.95(tt, 1H), 7.23-7.34(m, 7H),
7.95(dd, 1H)

1-2. 합성한 9-(2'-biphenyl)-9-fluorenol (3)

9-(2'-Biphenyl)-9-fluorenol 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였다. 형상은 흰색의 결정형 고체를 얻었으며, 수율은 86%이었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 2.25(s, 1H, OH), 6.0(d, *J*=7.91Hz, 2H), 6.6(t, *J*=7.5, 7.56Hz, 2H), 6.82(td, *J*= 1.06Hz, 1H), 6.89(d, *J*=7.38Hz, 1H), 7.14-7.22(m, 8H), 7.32(td, *J*= 1.05Hz, 1H), 7.53(td, *J*=1.21Hz, 1H), 8.46 (d, *J*=7.97Hz, 1H)

1-3. 합성한 9,9'-spirobifluorene (4)

9,9'-Spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였다. 형상은 흰색 고체였으며, 수율은 98%이었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 6.76(dd, *J*=0.64, 0.61Hz, 4H), 7.12(td, *J*= 1.05, 1.05, 1.04Hz, 4H), 7.38(td, *J*=1.05, 1.04, 1.02Hz, 4H), 7.86(dd, *J*=0.67, 0.68Hz, 4H)

1-4. 합성한 2,2'7,7'-tetrabromo-9,9'-spirobifluorene (5)

2,2'7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, HRMS 로 확인하였다. 형상은 흰색 결정형 고체였으며, 수율은 100%이었다. 이 반응에서는 브롬수를 2 배로 계산하여 첨가하여야 하며, 브롬수의 자주색은 sodium thiosulfate 용액의 사용으로 흰

색의 결정을 얻을 수 있었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 6.82(d, 4H), 7.52(dd, 4H), 7.68(d, 4H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) ; δ 65.5, 122.1, 122.5, 127.7, 132.1, 139.9,

HRMS (m/z); 631

1-5. 합성한 2,2',7,7'-tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene(6)

2,2',7,7'-Tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 로 확인하였다. 형상은 흰색 고체였으며, 수율은 55%이었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 7.1(d, 4H), 7.17-7.20(m, 24H), 7.29-7.33 (m, 12H), 7.39-7.41(m, 24H), 7.47(dd, 4H), 7.7(dd, 4H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) ; δ 66.23, 120.08, 127.8, 129.4, 131.3, 133.5, 134.2, 135.9, 136.1, 142.8, 148.2

$C_{97}H_{72}Si_4$; C-86.473%, H-5.387% (Theory : C-86.35%, H-5.34%)

녹는점(m.p.) ; 256.4℃

1-6. 합성한 2,2',7,7'-tetra(phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene (7)

2,2',7,7'-Tetra(phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, HRMS 로 확인하였다. 형상은 엷은 노란색 고체였으며,

수율은 63%이었다. 일반적으로 phenylacetylene와 합성을 할 때는 재결정이나 실리카겔 컬럼을 사용하였으나 이 실험에서는 에테르, 염화메틸렌, 물, 에탄올의 용매를 사용하여 세척만으로 단일물질을 얻을 수 있었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 7.0 (d, *J*=1.01Hz, 4H), 7.36-7.39(m, 12H), 7.5-7.55(m, 8H), 7.6(dd, *J*=1.36, 1.41Hz, 4H), 7.9(d, 4H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) ; δ 67, 89.8, 90.7, 120.8, 123.4, 123.5, 127.7, 128.6, 131.9, 132.2, 141.5, 148.6

HRMS ; 716 (m/z), 녹는점(m.p.) ; 258.3℃

1-7 합성한 2,7-bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene (11)

1-7-1. 합성한 2,7-diformyl-9,9'-spirobifluorene (8)

2,7-Diformyl-9,9'-spirobifluorene의 합성은 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR로 확인하였다. 형상은 엷은 노란색 결정형이었으며, 수율은 53%이었다.

Aromatic에 직접으로 formylation 할 경우에는 Vilsmier reaction으로 DMF와 $POCl_3$을 사용하지만 electrodonating group이 있을 경우에만 반응의 활성을 나타내므로 9,9'-spirobifluorene에 적용하기는 어려움이 있었다. 여기에 Friedel-Crafts reaction과 유사한 방법

으로 dichloromethyl methyl ether 와 Lewis acid($TiCl_4$ or $AlCl_3$)를 사용하였다. Lewis acid 로는 $AlCl_3$을 사용할 수 있으나 색이 없어지거나 많은 부반응 때문에 $TiCl_4$를 선택하였다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 6.7(d, 4H), 7.23-7.25(m, 4H), 7.4(td, *J*= 1.04, 1.02, 1.04Hz, 2H), 7.9(m, 4H), 8.0(d, 2H), 9.83(s, 2H, CHO)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) ; δ 65, 120.6, 121.4, 124.2, 124.6, 128.5, 129.7, 131.2, 136.0, 140.2, 148.0, 148.6, 148.9, 191.6

FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 2722.7-3046.8 (aromatic), 1693..9 (CHO)

1-7-2. 합성한 1-triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride (10)

1-Triphenylphosphonium methylnaphthalene chloride 의 합성은 ^{1}H-NMR, FT-IR 로 확인하였고 형상은 흰색 고체이었으며, 수율은 75%이었다. 염(salt) 상태로 나타내므로 추출 없이 반응종결 후 여과한 후 메탄올로 재결정하여 생성물을 얻을 수 있었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 5.84(d, 2H), 6.99(t, 1H), 7.28(m, 2H), 7.35(d, 1H), 7.49-7.51(m, 7H), 7.64-7.69(m, 11H)

FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 2785.4-3049.6 (aromatic), 1436.8, 1109.3

1-7. 합성한 2,7-bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene(11)

2,7-Bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였고 형상은 엷은 노란색의 고체이었으며, 수율은 87% 이었다. 1953 년에 보고된 Wittig 반응은 현재 olefin 화합물 생성에 유용하게 사용되고 있다. 일반적으로 반응 용매는 에탄올을 사용을 하나 ylide 물질의 에탄올 용해도의 문제로 Zhi-Kuan Chen 는 에탄올과 클로로포름을 1:1 로 사용하여 문제를 해결하였다.

^{1}H-NMR(400MHz, CD_3OD) ; δ 6.5 (d, 2H), 6.55 (d, 2H), 6.7 (d, 4H), 6.99 (t, 2H), 7.23 (tt, 4H), 7.28 (m, 6H), 7.4 (td, 2H), 7.65 (m, 4H), 7.9 (td, 4H), 8.0 (d, 2H), 8.11 (d, 2H)

1-8. 합성한 2,2',7,7'-tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobi-fluorene (13)

1-8-1. 합성한 2,2',7,7'-tetraformyl-9,9'-spirobifluorene(12)

2,2',7,7'-Tetraformyl-9,9'-spirobifluorene 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였고 형상은 노란색의 고체이었으며, 수율은 30%이었다.

1976 년에 보고된 Rathke 등에 의한 formylation 은 Grignard, organolithium reagent 과 (dichloromethyl)diisopropoxyborane 을 사용하였으나 이는 한가지 용매로 제한 된다는 것과 낮은 수율을 나타냈다. 1981 년에는 George 에 의해 높은 효율과 간단한 합성법을 제시하였는데, 이는 저렴한 *N*-formylpiperidine 사용으로 에테르나

hydrocarbon 용매와 상온에서 반응할 수 있다는 것이다. 합성한 2,2',7,7'-tetraformyl-9,9'-spirobifluorene(12)은 George 의 방법을 선택하였다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 7.26(t, *J*=0.76, 0.78Hz, 4H), 8.0(dd, *J*= 1.42, 1.4Hz, 4H), 8.13(d, *J*=7.74Hz, 4H), 9.87(s, 4H, CHO)

1-8. 합성한 2,2',7,7'-tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobi-fluorene (13)

2,2',7,7'-Tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene 은 FT-IR 로 확인하였고 형상은 노란색의 고체이었으며, 수율은 76%이었다. 용해도의 문제로 ^{1}H-NMR 로는 확인하지를 못했다.

FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 2875.6-3011.1 (aromatic), 1657.5, 1467.0, 776.4

1-9. 합성한 poly(2,7-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalen-ylene vinylene)(15)

Poly(2,7-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalenylene vinylene)의 합성은 ^{1}H-NMR, FT-IR 로 확인하였고 형상은 연노란색의 고체이었으며, 수율은 48%이었다. Polymer 인 관계로 NMR 에서 뚜렷하게 peak 를 구분하기가 어려웠다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 6.45-7.82 (proton)

FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 3008.5 (aromatic), 1602.9, 1451.0, 903.0, 816.1, 754.7, 731.9

1-10. 합성한 poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)vinylene-2,6-naphthalenylene vinylene)(22)

1-10-1. 합성한 2,2-dibenzyl-diethylmalonate (18)

2,2-Dibenzyl-diethylmalonate 의 합성은 ^{1}H-NMR 로 확인하였고 형상은 엷은 노란색의 액체이었으며, 수율은 63%이었다. 이 반응에서는 두개의 benzyl 기를 붙이는 것으로 sodium hydride 첨가 시 절반씩 첨가해야 했다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 1.15(t, *J*=7.15, 7.18Hz, 6H), 3.22(s, 4H), 4.1(q, *J*=7.13, 7.14, 7.18Hz, 4H), 7.1-7.27(m, 10H)

1-10-2. 합성한 dibenzylmalonic acid (19)

Dibenzylmalonic acid 의 합성은 ^{1}H-NMR, FT-IR 로 확인하였고 형상은 결정형 흰색 고체이었으며, 수율은 73%이었다. 물에 녹아있는 염(salt) 상태에 바로 산을 첨가하는 것이 아니라 반응이 안 간 물질이나 불순물을 일차적으로 에테르를 사용하여 제거하고 난 후 물층에 묽은 황산을 첨가하여 단일 생성물을 얻었다.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 3.18 (s, 4H), 7.19-7.28 (m, 10H)

FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 2942-3006 (aromatic), 2434.1-3006 (-OH),

1731.7 (-C=O-)

1-10-3. **합성한** dibenzylmalonic acid chloride(20)

Dibenzylmalonic acid chloride **의 합성은** FT-IR **로 확인하였고 형상은 결정형 흰색 고체이었으며**, **수율은** 60%**이었다**.

이 반응은 용매를 사용하지 않고 고체만으로 반응하여 생성물인 고체상태의 acid chloride **와 액체 상태인** $POCl_3$ **만이 생성되는 것이다**. **이 방법은** dicarboxylic acid **형태 중에서** malonic acid **나** oxalic acid **같이** acid **사이의 탄소수가 적거나 방향족 고리가 있을 경우에 사용하는 방법인 것이다**.

FT-IR (KBr) ; cm^{-1} 3032-3054 (aromatic), 1797 (-C=O-), 1045

1-10-4. **합성한** 2,2'-spirobiinanone (21)

2,2'-Spirobiinanone **의 합성은** ^{1}H-NMR **로 확인하였고 형상은 갈색의 액체이었으며**, **수율은** 42%**이었다**. **이 합성은** Friedel-crafts **아실화의 방법을 사용하여 고리화**(cyclization)**하였다**. Lewis acid **로** $AlCl_3$ **를 사용할 수 있으나 색의 제거와 불순물의 생성으로** Lewis acid -$SnCl_4$ **를 사용하였다**. **다른 방법으로** acridone **과 같이** six-membered ring **고리화일 경우에는 강산인 황산과 열에 의해 합성**

될 수 있으나, 5-membered ring **고리화이나** 7-membered ring **고리화일 경우에는 합성되기 어렵다**.

한편 acid **에서 고리화을 할 수 있는 방법으로는** PPA(polyphosphoric acid)**를 사용하는 방법도 있다**.

^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$) ; δ 3.14(d, *J*=17.31Hz, 1H), 3.27(d, *J*=14Hz, 1H), 3.47(d, *J*=14Hz, 1H), 3.60(d, *J*=17.32Hz, 1H), 7.12-7.17 (m, 4H), 7.33 (m, 2H), 7.52 (td, *J*=1.19Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=7.7Hz, 1H)

1-10. **합성한** poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)vinylene-2,6-naphthalenylene vinylene)(22)

Poly (1,1'- (2,2'-spirobiindane) vinylene-2,6-naphthalenylene vinylene)**의 합성은** FT-IR **로 확인하였고 형상은 흰색 고체이었으며**, **수율은** 42%**이었다**.

FT-IR (KBr) ; cm^{-1} 2963.9 (aromatic), 1654.6, 1438.4, 1096.3, 1024.5, 802.9

1-11. **합성한** 1,1'-bis(1-naphthylene vinylene)-2,2'-spirobiindane(23)

1,1'-Bis(1-naphthylene vinylene)-2,2'-spirobiindane **의 합성은** ^{1}H-NMR **로 확인하였고 형상은 흰색 고체이었으며**, **수율은** 62%**이었다**.

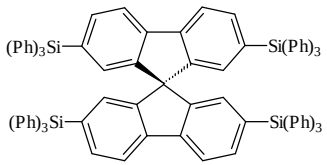
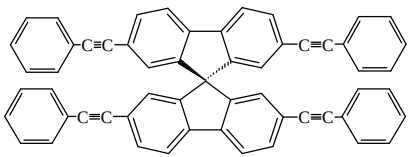
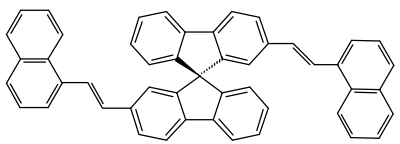
FT-IR(KBr) ; cm^{-1} 2964.2 (aromatic), 1654.3, 1457.5, 1261.9, 1097, 1022.2, 801.7

지금까지 ZnS/Mn, GaBs 와 같은 무기 EL 소자는 견고성이나 사용 수명에 있어 장점을 가지고 있으나 높은 구동전압과 청색발현의 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 한편 유기고분자는 발광효율 [light yield (quantum efficiency)]이 저 분자 유기화합물보다 낮으며, 산화에 대해 안정성이 낮은 것으로 알려져 있다. 한편 저분자 유기물질은 film-forming 성질에 부적당하고 결정화가 되는 경향이 있다. 따라서 유기의 고분자와 저분자의 결점들을 보완할 수 있는 유기 EL 로서는 9,9'-spirobifluorene 의 유도체들이 매우 적당하다고 보고되었다 [40].

본 실험에서는 9,9'-spirobifluorene 을 기본 구조로 하여 triphenylsilyl, phenylethynyl, naphthalene vinyl 기를 합성하였다. 합성물질들은 300-410nm 의 파장을 나타내었으며, UV-lamp 에서 유기 EL 물질은 청 보라색에서 옥색을 나타냈다.

또한 2,2'-Spirobiindanone 을 중심으로 하여 naphthalene vinyl 기로 저분자와 고분자를 합성하였고 콘쥬게이션의 관계로 저분자는 색을 나타내지 않으며, 고분자 물질은 콘쥬게이션이 연속적으로 되므로 UV-lamp 에서 보라색을 나타나는 것으로 판명되었다.

2. 유기 발광물질의 효율성 시험

Structure of products		Maximum absorption	Color	PL
	2,2',7,7'-Tetra(triphenylsilyl) -9,9'-spirobifluorene (6)	< 300nm	-	Solid : 362 Soln. : 361
	2,2',7,7'-Tetra(phenyl -ethynyl)-9,9'-spiro -bifluorene (7)	350nm	Blue violet	Solid : 460 Soln. : 380
	2,7-Bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spiro -bifluorene (11)	350.5nm	Blue violet	Solid : 467 Soln. : 426

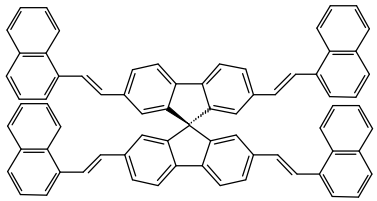
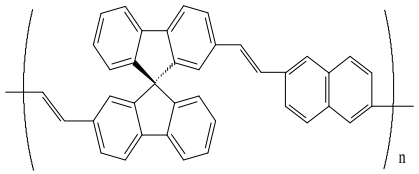
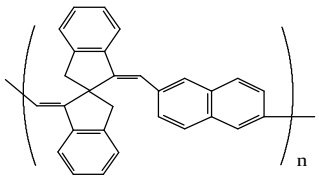
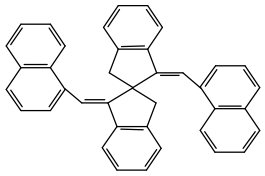
	2,2',7,7'-Tetrakis (1-naphthylene vinylene)-9,9'-spiro -bifluorene(13)	392.5nm	Jade green	Solid : 474 Soln. : 454
	Poly[2,7-(9,9'-spiro -bifluorene)vinylene -2,6-naphthalenylene vinylene](15)	404.5nm	Jade green	Solid : 483 Soln. : 460
	Poly[1,1'-(2,2'-spiro -biindane)vinylene -2,6-naphthalenylene vinylene](22)	322.5nm	violet	Solid : 460
	1,1'-Bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobiindane (23)	285nm	-	Solid : 366

Table 1. Characteristics of spiro derivatives

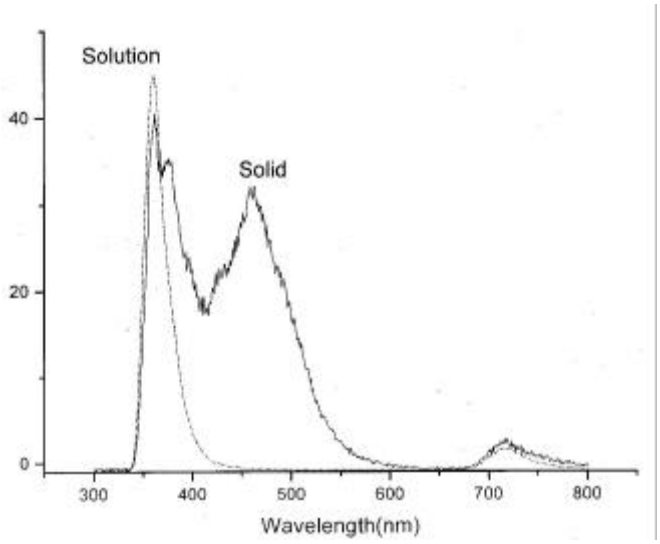


Fig. 8. PL spectra of 2,2',7,7'-tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene

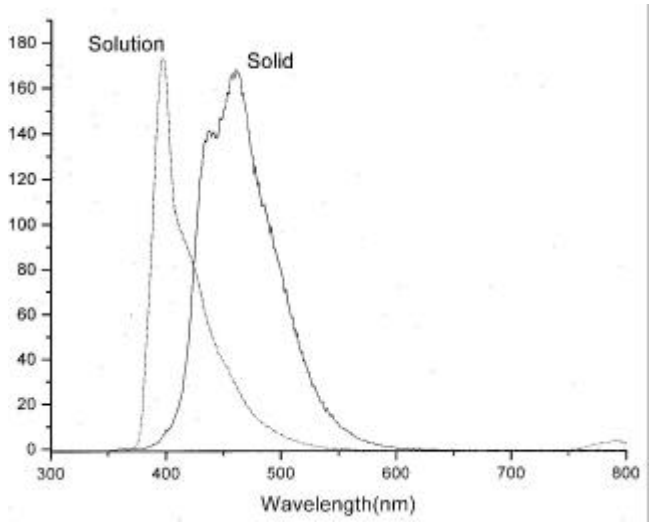


Fig. 9. PL spectra of 2,2',7,7'-tetra(phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene

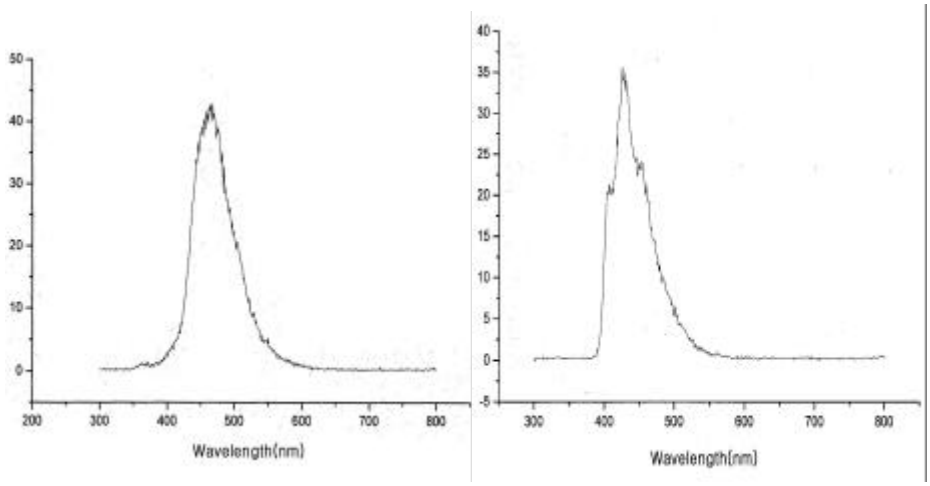


Fig. 10. PL spectra of 2,7-bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-Spirobifluorene (solid, solution)

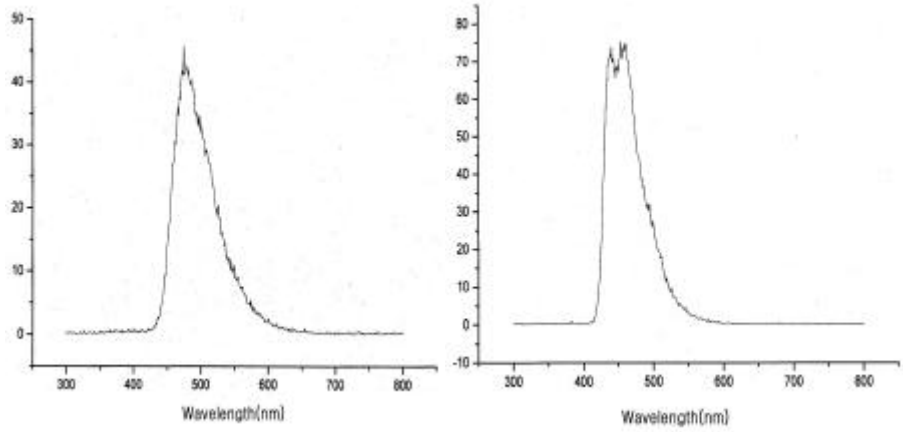


Fig. 11. PL spectra of 2,2',7,7'-tetrakis(1-naphthylenevinylene)-9,9'-spirobifluorene (solid, solution)

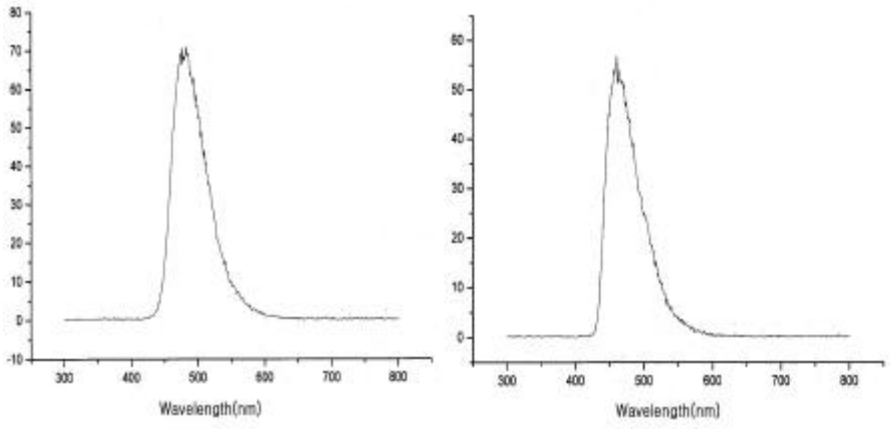


Fig. 12. PL spectra of poly(2,7-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalenylene-vinylene (solid, solution)

Ⅳ. 요 약

본 연구에서는 청색 유기 EL 의 결정형성과 수명을 획기적으로 개선하기 위해 9,9'-spirobifluorene, 2,2'-spirobiindanone 을 기본 물질로 하여 2,2',7,7'-tetra(phenylethynyl)-9,9'-spirobifluorene, 2,7-bis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene, 2,2',7,7'-tetrakis(1-naphthylene vinylene)-9,9'-spirobifluorene, poly(2,2'-spirobifluorene vinylene-2,6-naphthalenylene vinylene), poly(1,1'-(2,2'-spirobiindane)-vinylene-2,6-naphthalenylene-vinylene)를 합성하였다.

9,9'-spirobifluorene 유도체는 300~410nm 에서 최대 흡광도를 나타냈으며, UV-lamp 에서 청 보라색, 청 보라색, 옥색을 각각 나타내었다. 2,2'-spirobifluorene 유도체는 280-330nm 에서 최대 흡광도를 나타내었으며, UV-lamp 에서 보라색을 나타내었다.

그 중에서 2,2',7,7'-tetra(triphenylsilyl)-9,9'-spirobifluorene, 1,1'-Bis(1-naphthylene vinylene)-2,2'-spirobiindane 는 300nm 의 최대 흡광도로 형광색을 나타내지는 않았다.

Ⅴ. 참고문헌

1. Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. (1987) Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett., **51**, 913-915

2. Homer, A., Mike, I. and Edmund P. W. (1998) Blue-green organic light-emitting diodes based on fluorene-oxadiazole compounds, Appl. Phys. Lett., 3055-3057

3. Tokito, S., Tsutsui, T. and Taga, Y. (1999) Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions, J. Appl. Phys., 2407-2411

4. Haskal, E.I. (1997) Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices, Syn. Met. **91**, 187-190

5. Anderson, J. D., McDonald, E. M. and Lee, P. A. (1998) Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence processes of the componenets of aluminum quinolate/triarylamine, and related organic light-emitting diodes, J. Am. Chem. Soc., 9646-9655

6. Kijima, Y., Asai, N. and Tamura, Shin-ichiro (1999) A blue organic light-emitting diode, Jpn. J. Appl. Phys., 5274-5277

7. Kido, J., Kimura, M. and Nagai, K. (1995) Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device, Science, 1332-1334

8. Savvate'ev, V., Friedl, J.H., Zou, L. and Shinar, J. (2000) Nanosecond

transients in the electroluminescence from multilayer blue organic light-emitting devices based on 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vintl)-1,1'-biphenyl, Appl. Phys. Lett., 1501-1503

9. Yakovlev, Y.O. and Zolin, V.F. (1997) Principles of material selection for thin-film organic light emitting diode , Synthetic Metals, 205-206

10. Kowalsky, W., Benstem, T. (1999) Improved lifetime and efficiency of organic light emitting diodes for applications in displays, SPIE, 103-114

11. Kraft, A., Grimsdale, A. C. and Holmes, A. B. (1998) Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light, Angew. Chem. Int. Ed., 402-428

12. Leung, L. M., Lo, W. Y. and So, S. K. (2000) A high-efficiency blue emitter for small molecule-based organic light-emitting diode, J. Am. Chem. Soc., **122**, 5640-5641

13. Aviram, A. (1988) Molecules for memory, logic, and amplification, J. Am. Chem. Soc., **110**, 5687-5690

14. Boo, B. H., Choi, Y. S. and Kim, T. S. (1996) Theoretical and spectroscopic investigations of energetics and structure for low-lying singlets states of fluorene and 9,9'-spirobifluorene, J. Mol. Stru., 129-136

15. Tour, J.M., Wu, R. and Schumm, J.S. (1991) Extended orthogonally

fused conducting oligomers for molecular electronic devices, J. Am. Chem.Soc, **113**, 7064-7066

16. Tour, J. M., Wu, R. and Schumm, J.S. (1991) Compound for use in the synthesis of semiconducting polymers with perpendicularly arranged cores and method of synthesizing said compound, U.S. patent, No. 5,026,894

17. Wu, R., Schumm, J.S., Pearson, D. L. and Tour, J.M. (1996) Convergent synthetic routes to orthogonally fused conjugated oligomers directed toward molecular scale electronic device applications, J. Org. Chem., **61**, 6906-6921

18. Johansson, N., Salbeek, J. and Bauer, J. (1999) Solid state amplified spontaneous emission in some spiro-Type Molecules : A new concept for the design of solid state lasing molecules, Syn. Met., **10**, 405-408

19. Kreuder, W., Lupo, D. and Salbeek, J. (1997) Conjugated polymers having spiro centers and their use as electroluminescence materials, U.S. Patent, No. 5,621,131

20. Salbeek, J., Yu, N. and Bauer, J., Weissortel, F. (1997) Low molecular organic glasses for blue electroluminescence, Syn. Met., **91**, 209-215

21. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C. and Brown, A. R. (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers, Nature, **347**, 539-

541

22. Wudl, F., Barbara, S. and Srdanov, G. (1990) Conducting polymer formed of poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene), U.S. Patent, No. 5189136

23. Hamada, Y., Kanno, H. and Tsujioka, T. (1999) Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant, Appl. Phys. Lett., 1682-1684

24. Itano, K., Ogawa, H. and Shirota, Y. (1998) Exciplex formation at the organic solid-state interface : Yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-quinolinolato)aluminum and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials, J. Appl. Phys. Lett., 636-638

25. Chihaya Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S. (1990) Blue light-emitting organic electroluminescent devices, Appl. Phys. Lett., 799-801

26. Tokailin, H., Higashi, H. and Hosokawa, C. (1992) Mandrel-moving control circuit, and method, U.S. Patent, No. 5130630

27. Kido, J., Hongawa, K. and Okuyama, K. (1994) White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(*N*-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes, Appl. Phys. Lett., 815-817

28. Kawamura, H., Hosokawa, C. (1994) Organic electroluminescence

device containing a silanamine compound, U.S. Patent, No. 5,358,788

29. Joshi, H. S., Jamshidi, R. and Tor, Y. (1999) Conjugated 1,10-phenanthrolines as tunable fluorophores, Angew. Chem. Int. Ed. 2721-2724

30. Jones, K.M. and Keller, T.M. (1995) Synthesis and characterization of multiple phenylethynyl benzenes via cross-coupling with activated palladium catalyst, Polymer, 187-192

31. Yamato, T., Sakane, N. and Matsuo, K. (1997) Selective preparation of polycyclic hydrocarbons, Part 4. New synthetic route to anthracenes from diphenylmethanes using Friedel-Crafts intramolecular cyclization, J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 1193-1199

32. Chen, Z.K., Meng, H. and Huang, W. (1999) Photoluminescent poly(*p*-phenylenevinylene)s with an aromatic oxadiazole moiety as the side chain : Synthesis, electrochemistry, and spectroscopy study, Macromolecules, 4351-4358

33. Campbell, T.W. and Mcdonald, R.N. (1973) *p*-Quinquephenyl, Organic Syntheses Coll. Vol. 5 , 985-988

34. Weber, E., Hecker, M. and Koepp, E. (1988) New trigonal hosts : stoicheiometric crystal inclusions of laterally trisubstituted benzenes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1251-1257

35. Olah, G.A. and Arvanaghi, M. (1981) Aldehydes by formylation of

grignard or organolithium reagents with *N*-formylpiperidine, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 878-879

36. Holy, P., Havanek, M. and Pankova, M. (1997) Solvent and leaving group effects on the mono- vs. dialkylation of alkali salts of diethyl malonate with 1,2-bis-, 1,2,4,5-tetrakis- and 1,2,3,4,5,6-hexakis-(halomethyl)benzenes. A new insight into selectivity control of malonester synthesis, Tetrahedron, 8195-8210

37. Marvel, C. S. (1960) *dl*-Phenylalanine, Organic Syntheses Coll. Vol. 3, 705-708

38.. Olson, C. E, Johnson, G. D. (1963), α-Tetralone , Organic Syntheses Coll. Vol. 4, 898-906

39. Sch nberg, A. und Sidky, M. M. (1974) ber die Bildung von 1,1H-Benzo[*b*]fluoren aus (±)-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion. Zur Kenntnis der Wasserabspaltung aus 1,3-Diolen, Chem. Ber., **107**, 2341-2344

40. Lupo, D. and Schenk, H. (1998) Spiro compounds and their use as electroluminescence materials, U.S. Patent, No. 5,840,217