

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월17일 10-0561699 2006년03월09일
--	---	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0025469 2003년04월22일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0091851 2004년11월02일
------------------------	--------------------------------	----------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자
조현남
서울특별시양천구신정동312목동신시가지아파트925동1501호

정성현
서울특별시강북구미아동258-401층1호

박석진
서울특별시용산구서빙고동신동아아파트6동501호

(74) 대리인
박장원

심사관 : 이태영

(54) 폴리아릴렌계 화합물과 그 중합체 및 이들을 이용한 EL 소자

요약

유기 및 고분자계 전기발광(Electroluminescence) 소자 및/또는 기타 광학 소자를 위한 핵심재료로 사용될 수 있는, 폴리아릴렌계 화합물과 그 중합체, 이들의 제조방법 및 이들을 발광재료로 사용한 EL 소자에 관한 것이다.

대표도

도 5

색인어

시클로펜타디엔온, 아세틸렌, 디엘스-알더, 폴리아릴렌, 전기발광, 발광재료, EL 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 29의 단량체 M-29의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 29의 단량체 M-29의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 41의 중합체 P-10의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 41의 중합체 P-10의 UV-Vis 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다.

도 5는 폴리비닐카바졸과 블렌딩(PVK/P-10: 8/2)된 실시예 41의 중합체 P-10의 EL 스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 고분자 반도체 및 광 전자재료, 특히 전기발광(Electroluminescence, 이하 "EL"이라 한다.) 재료로 사용될 수 있는, 폴리페닐렌을 갖는 새로운 아릴렌계 화합물과 그 중합체, 이들의 제조방법 및 이들을 이용한 EL 소자에 관한 것이다.

유기 고분자 반도체 및 광 전자재료(*Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, (Edited by G. Hadzioannou and P. F. van Hutton) WILEY-VCH (2000) 참조)나 고분자 발광 재료(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, p402 (1998), *Nature*, 397, p121(1999), *Prog. Polym. Sci.*, 25, p1089 (2000) 및 *Adv. Mater.*, 12, p1737 (2000) 참조)로서 대표적으로 알려진 것은 폴리페닐렌비닐렌(Poly(phenylene vinylene), 이하 "PPV"라 한다), 폴리티오펜(Polythiophene, 이하 "PTh"라 한다) 및 폴리페닐렌계 고분자들이다(*Synth. Met.*, 50(1-3), p491 (1992), *Adv. Mater.*, 4, p36 (1992), *Adv. Mater.*, 6, p190 (1994) 및 *Chem. Rev.*, 99, p1747(1999) 참조). 현재까지는 주로 이러한 고분자 재료들에 대한 연구가 이루어져 왔으나, 이들은 최종 물질이 유기 용매에 용해되지 않는다는 단점을 갖는다. 이들에 적당한 치환기를 도입하여 가공성을 향상시킨, 청색, 녹색 및 적색의 다양한 빛을 내는 PPV 또는 PTh 유도체(*Synth. Met.*, 62, p35 (1994), *Adv. Mater.*, 4, p36 (1992), 및 *Macromolecules*, 28, p7525 (1995) 참조)들도 알려져 있으며, 이들의 일부는 분자량이 크면서도 유기 용매에 잘 용해되므로 가공성이 우수한 것으로 알려져 있다(*Adv. Mater.*, 10, p1340 (1998) 참조). 또한 다양한 발광재료로서 플로렌계 고분자도 최근 들어 많이 보고되고 있다(*Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, pL1941 (1991), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 31, p2465(1993), *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7416 (1996), *Adv. Mater.*, 9, p326 (1997), *Adv. Mater.*, 10, p993 (1998), *Macromolecules*, 32, p1476 (1999), *Nature*, 405, p661 (2000), *Syn. Met.*, 111-112, p397 (2000) *Syn. Met.*, 122, p79 (2001) 및 *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 946 (2001) 참조). 그 이외에, 특허로서는 단일 결합을 갖는 플로렌계 중합체에 관한 미국특허 제 5,621,131 호, 미국특허 제 5,708,130 호 및 미국특허 제 5,900,327 호 등과 공액 이중결합을 갖는 EL 소자용 발광재료로서의 플로렌계 교대 공중합체에 관한 미국특허 제 5,807,974 호 등이 있다.

한편, 아세틸렌기를 갖는 고분자들도 유기 고분자 반도체 및 광 전자재료로서 발표되고 있는데(*Makromol. Chem.*, 191, p857 (1990), *Macromolecules*, 27, p562 (1994), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p1433 (1995), 및 *Macromolecules*, 29, p5157 (1996) 참조), 이들은 주로 비선형광학 재료나 광전도성 및 광 발광(Photoluminescence, 이하 "PL"이라 한다.) 등에 대한 것이며, EL 재료로서 사용한 예로는 *Syn. Met.*, 102, p933 (1999)이 있고, 기타의 응용에 관한 연구가 보고되었다(*Science*, 279, p835 (1998) 참조). 또한 디아세틸렌(diacetylene)기를 갖는 중합체들도 발표되었는데(*Prog. Polym. Sci.*, 20, p943 (1995), *CHEMTECH*, October, p32 (1993), *Macromolecules*, 29, p2885 (1996), *Syn. Met.*, 111-112, p429 (2000) 및 *Syn. Met.*, 119, p105 (2001) 참조), 이들은 상기의 아세틸렌계 고분자와 같이 열이나 빛에 민감하여 쉽게 가교반응을 일으키므로, 안정한 가교된 중합체를 얻을 수 있다. 아세틸렌기 또는 디아세틸렌기를 갖는 고분자를 EL 재료로 응용한 것은 본 발명자들에 의해서도 특허화(미국특허 제5,876,864호 및 일본특허 제 3,046,814호)된 바 있다. 이들 또한 발광재료 뿐 아니라, 주로 비선형 광학 재료, 내열성 고분자, 편광 PL 고분자, 및 전기 또는 광학활성 고분자로서 응용이 가능하다.

한편, 비스-아세틸렌[bis-acetylene 또는 디에티닐(diethynyl)]기를 갖는 화합물과 비스-시클로펜타디엔온(bis-cyclopentadienone)기를 갖는 화합물(*J. Org. Chem.*, 28, p2725 (1963), *Chem. Rev.*, 65, p261 (1965), *J. Org. Chem.*, 30, p3354 (1965) 및 미국특허 제 4,400,540호 참조)의 디엘스-알더 반응을 통하여, 폐닐기가 다수 치환된 폴리페닐렌계 중합체(*J. Polym. Sci.*, Part B, 4, p791 (1966), *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 5, p2721 (1967), *J. Polym. Sci.*,

Part B, 7, p519 (1969), *Macromolecules*, 5, p49 (1972), *Macromolecules*, 28, p124 (1995), *Macromolecules*, 33, p3525 (2000) 참조)를 얻을 수 있다. 이 중합반응은 일산화탄소가 제거되면서 분자량이 증가되는 반응이다. 이 경우 일반적인 중합조건은 100-400°C의 온도 범위에서, 용매 없이, 또는 툴루엔, 디페닐 에테르, o-디클로로벤젠 및 시클로헥실벤젠 등의 용매 중에서 선택되는 용매를 사용하게 되며, 80% 이상의 높은 수율로 중합체가 얻어진다. 생성된 중합체는 페닐기가 많이 치환되기 때문에 일반적으로 안정하고 높은 분자량을 가지면서도 유기용매에 잘 녹는 특성을 갖는다. 따라서, 이러한 중합체는 광흡수체(photoreceptor) (미국특허 제 5,882,829 호 참조) 또는 마이크로 전자(microelectronics) 산업, 특히 집적회로(integrated circuits) 분야에서 유전체(미국특허 제 5,965,679 호 참조)로도 응용될 수 있다. 또한 디엘스-알더(Diels-Alder) 중합 반응으로 비스-시클로펜타디엔온 대신에 비스-알파-피론(bis- α -pyrone)이나 비스-티오펜 디옥사이드(bis-thiophene dioxides)와의 반응을 통하여 폴리페닐렌계 중합체가 얻어진다(*J. Chem. Soc. perkin Trans 1* p355(1994), 미국특허 제 2,971,944 호 및 제 2,890,207 호 참조).

그러나, 상기와 같은 단량체들 즉, 비스-아세틸렌 화합물 또는 비스-시클로펜타디엔온 화합물의 제조 단가가 비싸거나, 제조과정이 까다롭기 때문에 다양한 종류의 단량체(monomer)가 제조되지 못하고 있는 실정이다. 특히, 비스-시클로펜타디엔온의 경우, 그 종류가 극히 한정되어 있어 다양한 특성 및 구조를 갖는 폴리아릴렌계 중합체를 제조하는 데에는 한계가 있다.

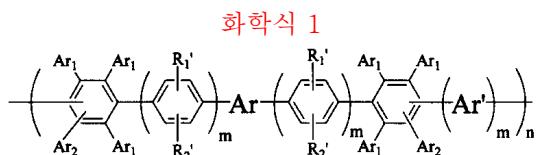
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 다양한 아세틸렌계 화합물 및 플로렌계 비스-시클로펜타디엔온 단량체로부터, 구조 확인이 가능하고, 유기 용매에 잘 용해되며, EL 재료 및 기타의 광 전자재료로 응용 가능한, 폴리페닐렌을 갖는 다양한 구조의 신규한 아릴렌계 화합물과 그 중합체 및 이들을 발광재료로 사용한 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상술한 것과 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 부단히 노력한 결과 본 발명에 도달하게 되었다. 즉, 본 발명은 다양한 아세틸렌계 화합물 및 아릴렌계 비스-시클로펜타디엔온 단량체를 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응시켜 여기서 생성되는 다양한 아릴렌계 화합물과 그 중합체 및 이들의 발광재료로서의 응용 예를 제공한다.

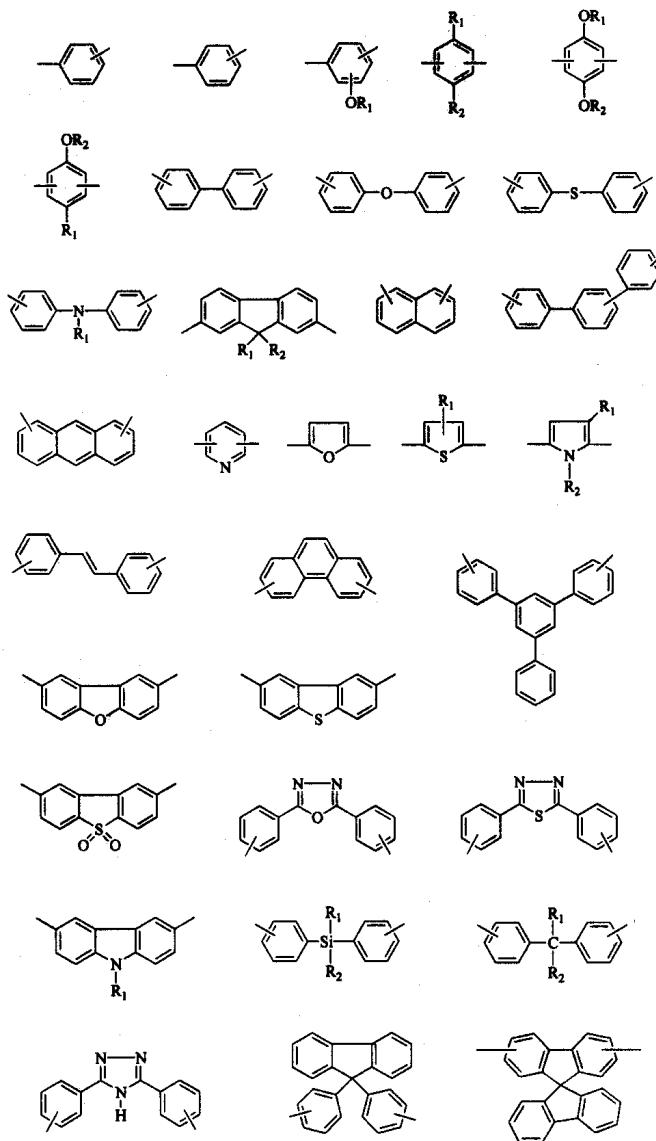
본 발명의 플로렌계 화합물 및 그 중합체는 다음과 같은 화학식 (1)로 표시될 수 있다.



상기 화학식 (1)에 있어서, R_1' 및 R_2' 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 이들은 각각 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족이나 치환족 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6 내지 18개의 아릴이나 아릴옥시기 등을 나타낸다. 구체적으로는, 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 햅틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸, 안트라세닐 또는 그 유도체 등일 수 있다. 이들에는 또한 실리콘, 주석, 게르마늄 등의 알킬이나 아릴 유도체, 또는 할로겐 원자도 포함될 수 있다. 이러한 예로는 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸틴, 트리에틸게르마늄 등과 같은 치환기, 및 요오드, 브롬 및 염소 등의 할로겐 원자를 들 수 있다.

상기 화학식 (1)에 있어서, Ar_1 과 Ar_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 이들은 상기의 R_1' 및 R_2' 의 경우와 같이, 각각 수소, 트리메틸실릴, 브롬 및/또는 알킬기를 포함할 수 있으나, 주로 페닐, 나프틸 또는 그 유도체와 같은, 탄소수 6 내지 18개의 방향족기를 나타낸다.

상기 화학식 (1)에 있어서, Ar 과 Ar' 는 각각 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 플로렌, 티오펜, 피롤, 피리딘, 아릴옥사디아졸, 트리아졸, 카바졸, 아릴아민, 아릴실란 및 그 유도체 등과 같은 방향족 또는 헤테로 고리기이지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 특히 바람직한 Ar 과 Ar' 의 예에는 다음과 같은 치환기가 포함된다.

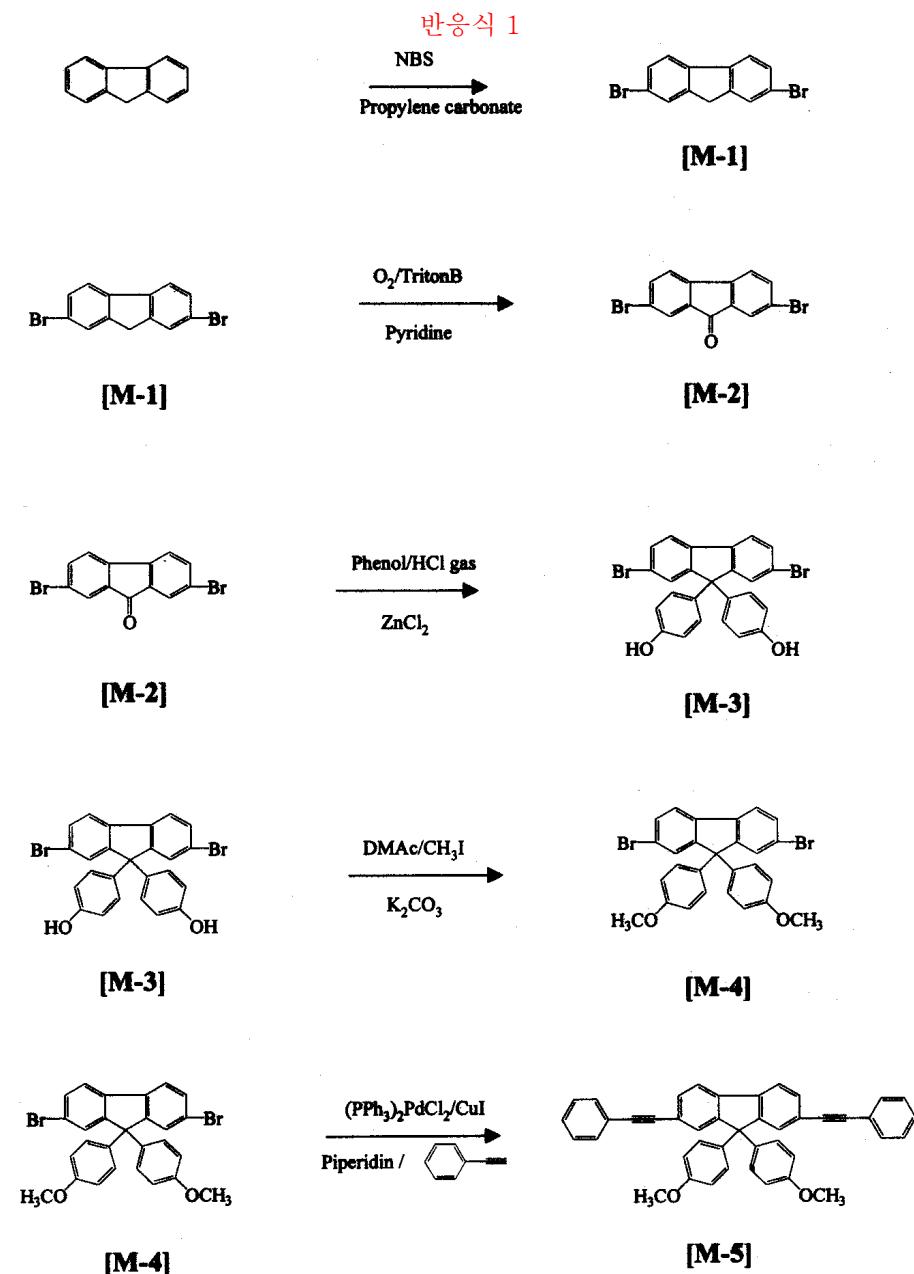


상기 화학식 (1)에 있어서, m은 0 또는 1 이상의 정수이고, n은 1 이상의 정수를 나타내는 것이며, Ar 및 Ar'의 예에 있어서 R₁과 R₂는 상기 화학식 (1)의 R₁' 및 R₂'와 동일한 것이다.

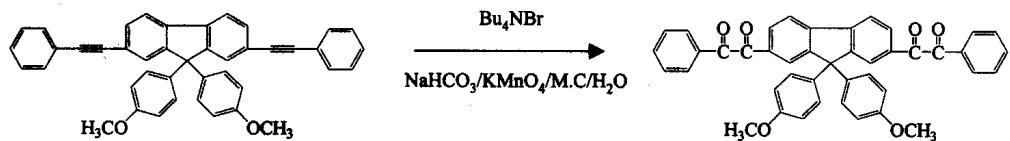
본 발명에 의한 아릴렌계 화합물 및 그 중합체는 동일한 아릴렌계 화합물 사이의 반응 또는 중합 생성물(동종중합체), 서로 다른 본 발명의 아릴렌계 화합물 사이의 반응 또는 중합 생성물(공중합체), 및 본 발명에 의한 아릴렌계 화합물과 다른 유기 화합물의 반응 또는 중합 생성물을 포함한다.

본 발명에 의한 화합물 및 그 중합체의 종류는 특별히 제한되지는 않으며, 제조가 용이하고 EL 특성이 우수하면 어떤 것이라도 가능하다.

본 발명에 의한 아릴렌계 화합물 및 이들의 중합체는 다음의 반응식과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

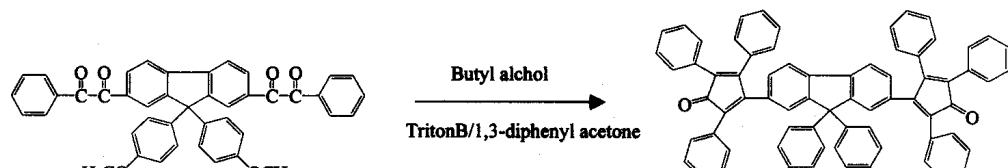


반응식 2



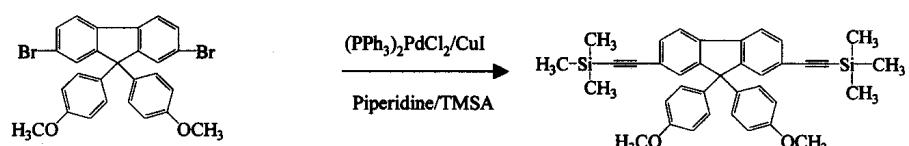
[M-5]

[M-6]



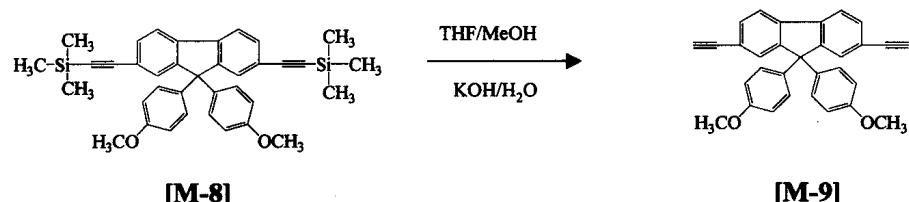
[M-6]

[M-7]



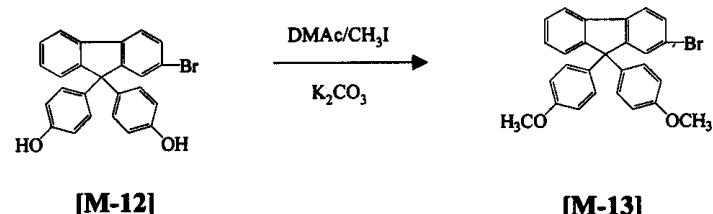
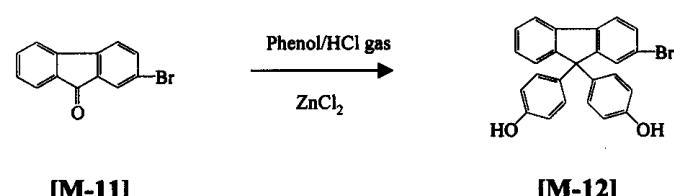
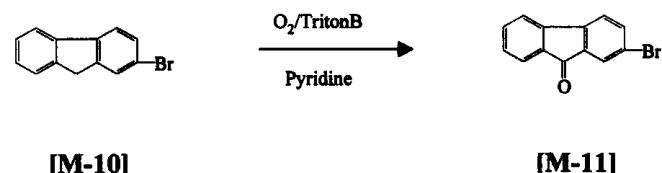
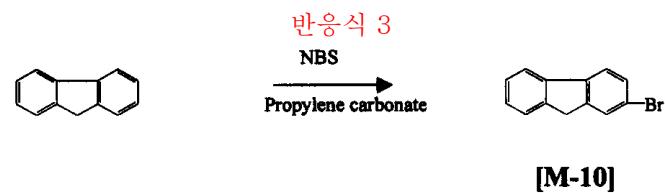
[M-4]

[M-8]

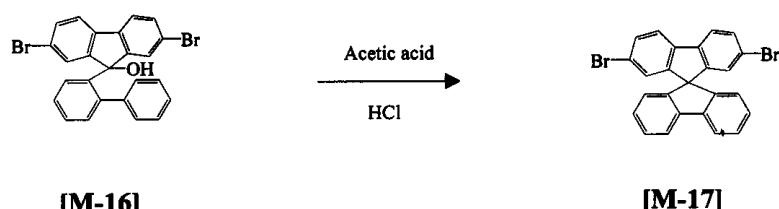
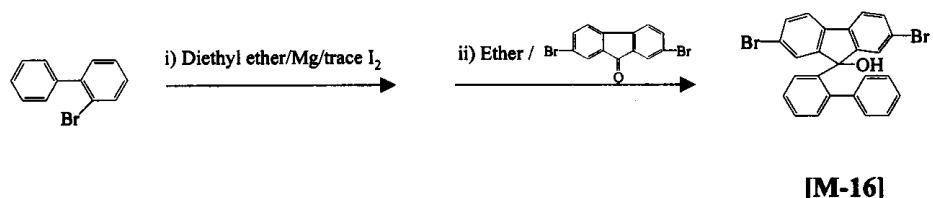
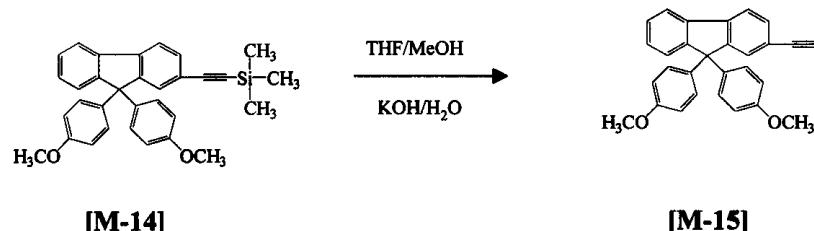
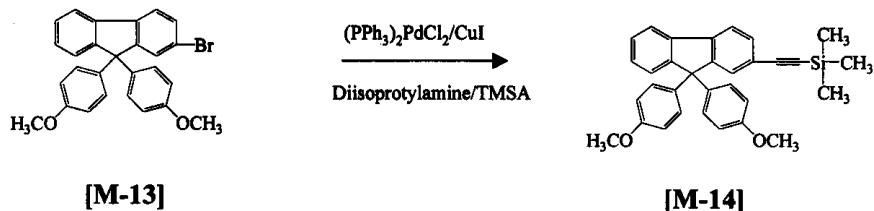


[M-8]

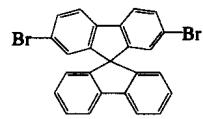
[M-9]



반응식 4



반응식 5



[M-17]

$$\xrightarrow{(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2/\text{CuI}} \\ \xrightarrow{\text{Piperidine/TMSA}}$$

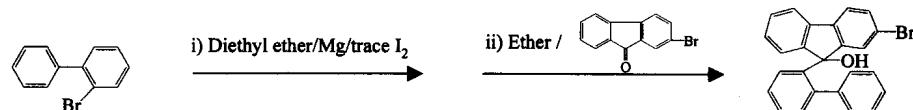

[M-18]



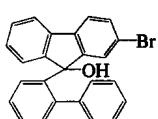
[M-18]

$$\xrightarrow{\text{THF/MeOH}} \\ \xrightarrow{\text{KOH/H}_2\text{O}}$$

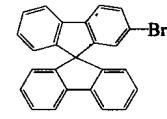

[M-19]



[M-20]

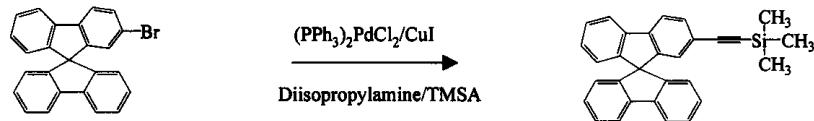


[M-20]

$$\xrightarrow{\text{Acetic acid}} \\ \xrightarrow{\text{HCl}}$$


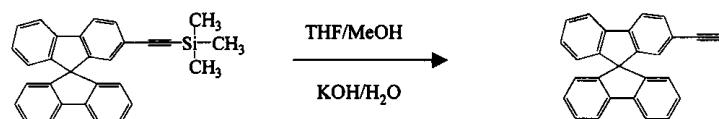
[M-21]

반응식 6



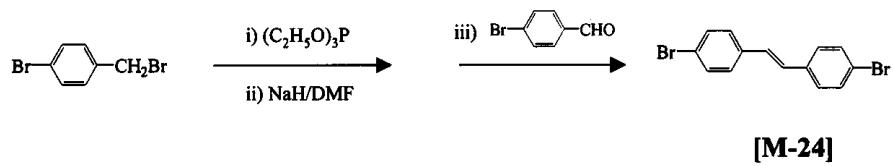
[M-21]

[M-22]

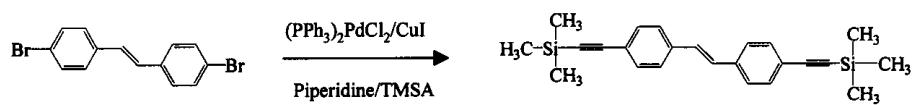


[M-22]

[M-23]



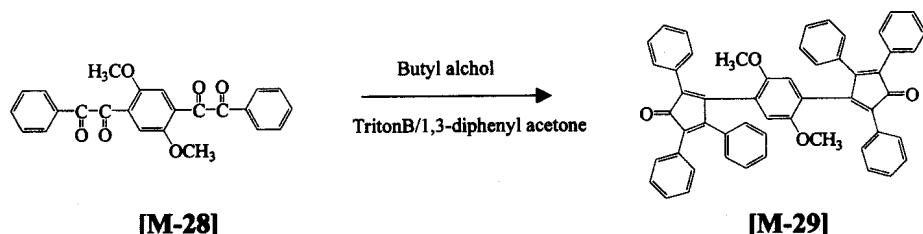
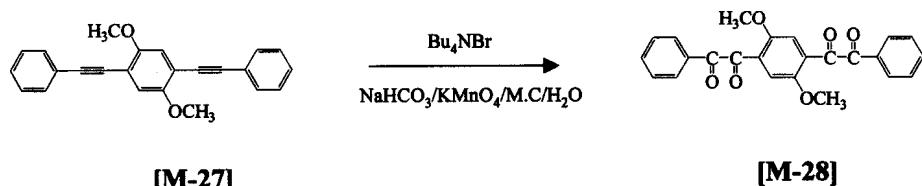
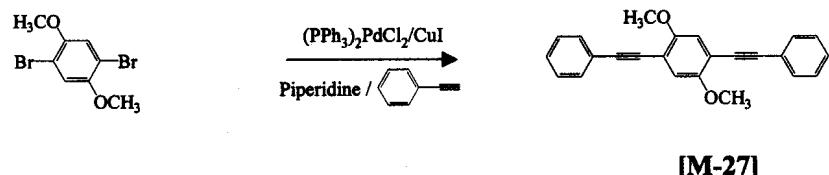
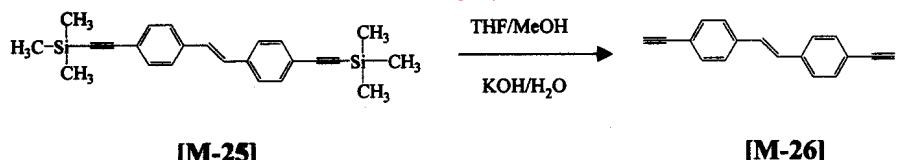
[M-24]



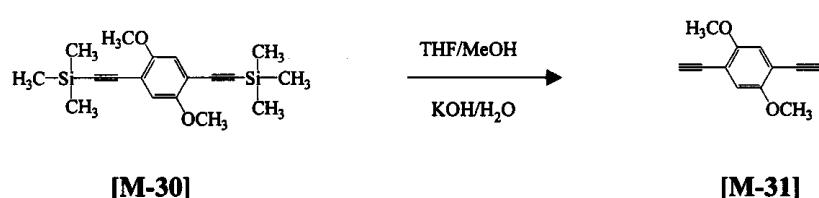
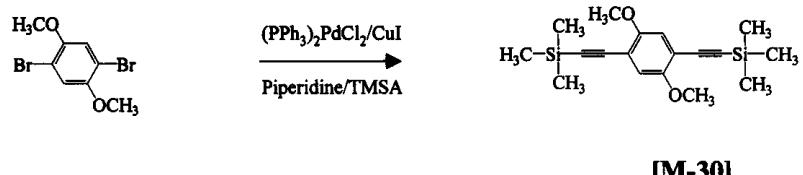
[M-24]

[M-25]

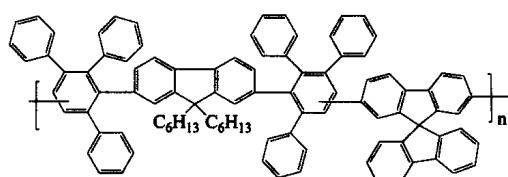
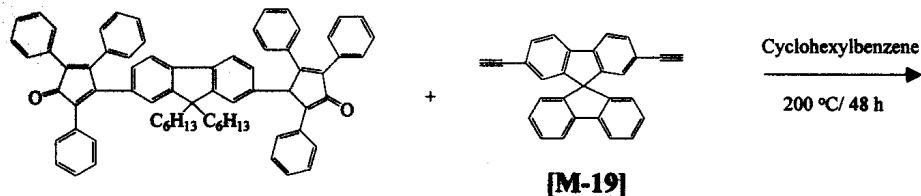
반응식 7



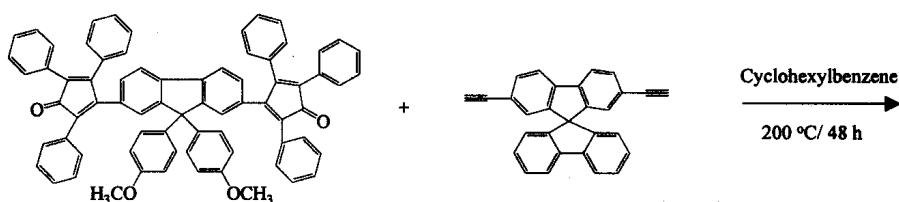
반응식 8



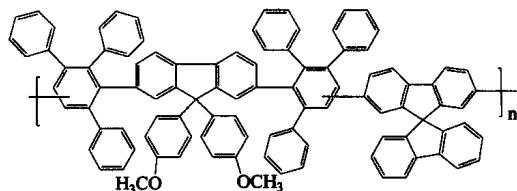
반응식 9



[P-1]

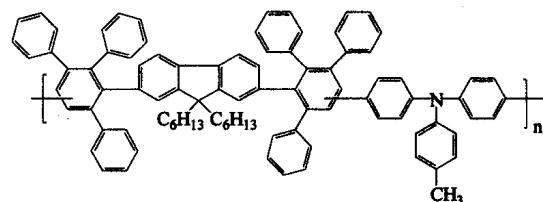
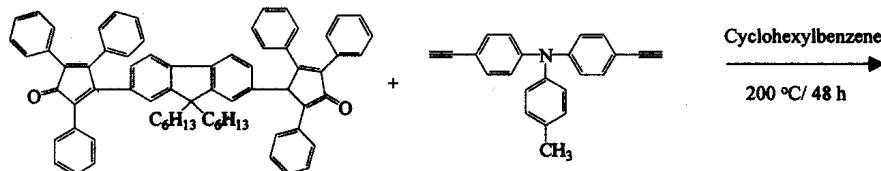


[M-7]

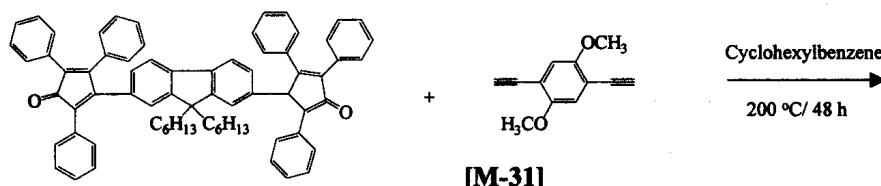


[P-2]

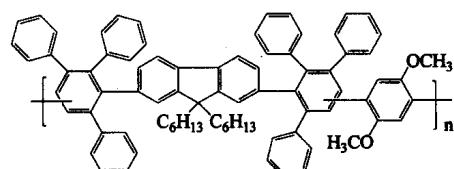
반응식 10



[P-3]

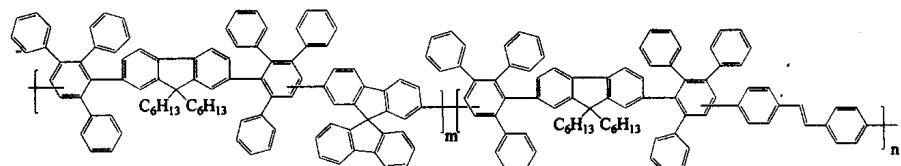
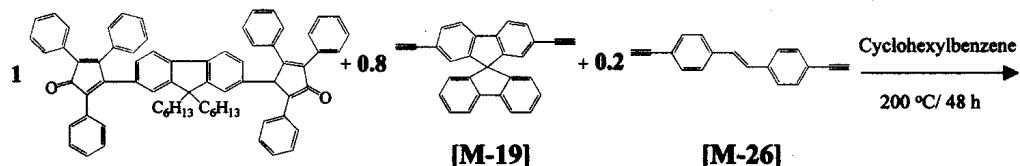
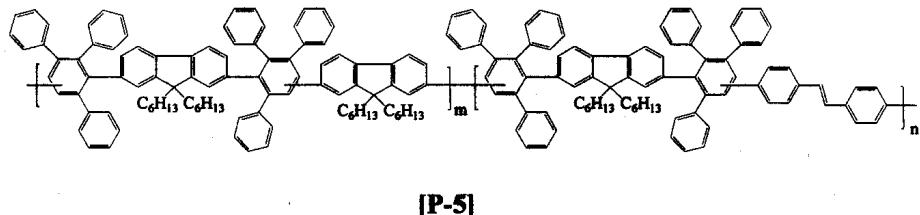
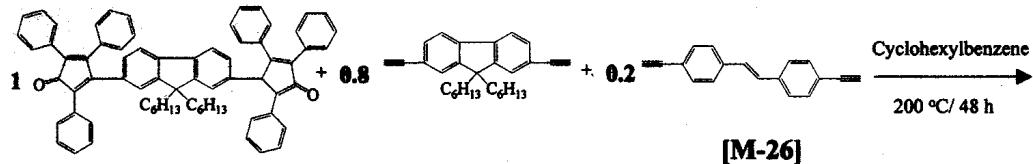


[M-31]



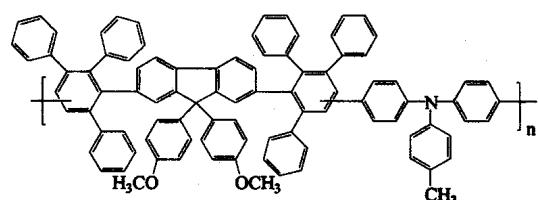
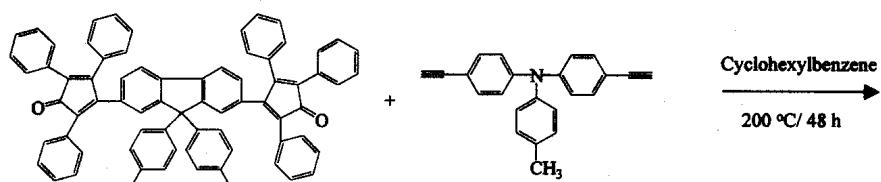
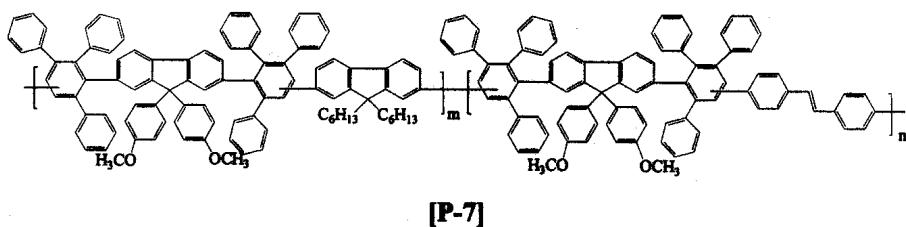
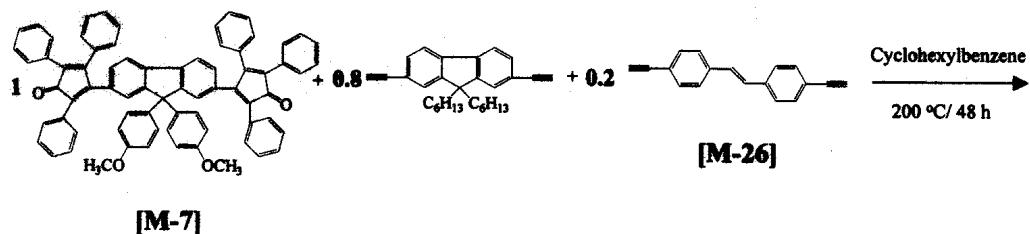
[P-4]

반응식 11

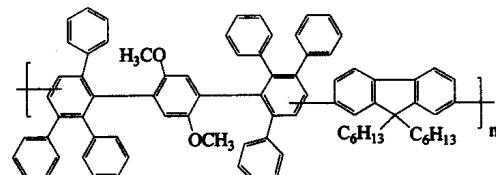
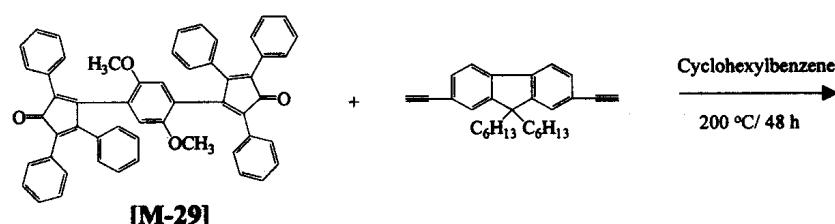
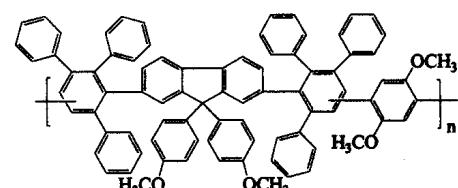
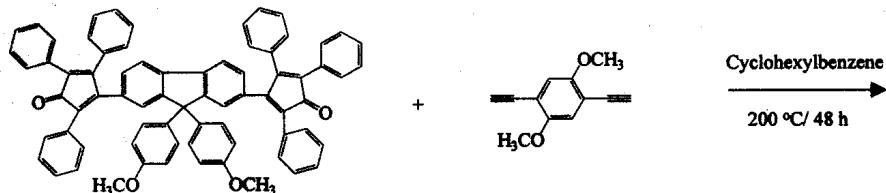


[P-6]

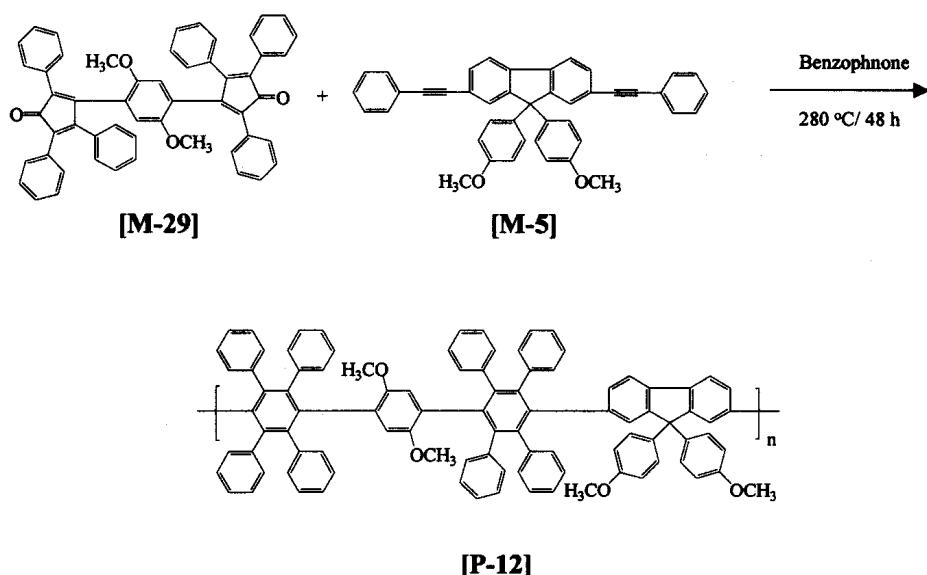
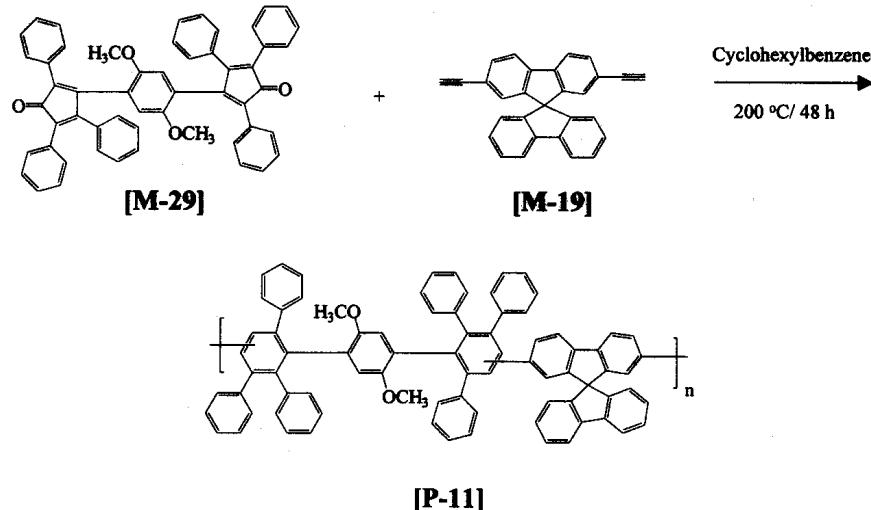
반응식 12



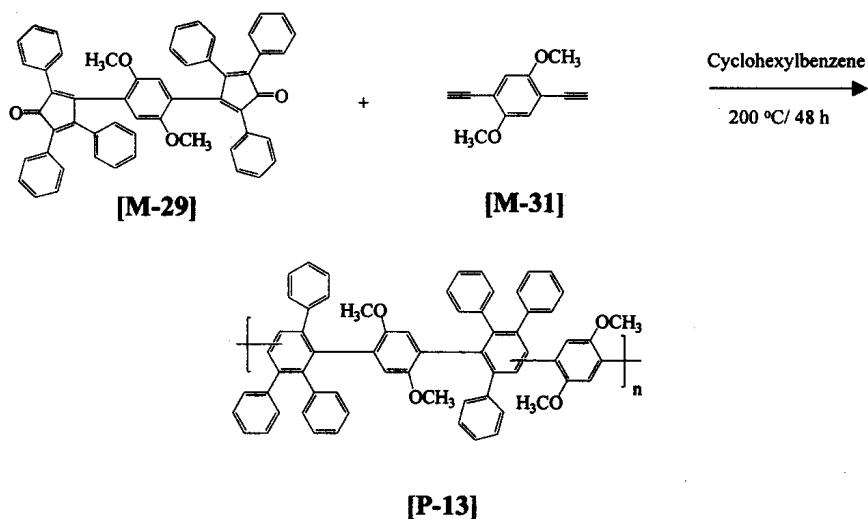
반응식 13



반응식 14



반응식 15



그러나, 본 발명의 아릴렌계 화합물 또는 이들의 중합체의 제조에는 상기의 방법 이외에도, 최종 물질의 구조가 같다면, 공지의 어떠한 방법을 사용하여도 무방하다. 즉, 본 발명의 아릴렌계 화합물 또는 중합체의 제조를 위한 용매, 반응 온도, 농도 또는 축매 등을 특별히 한정할 필요는 없으며, 제조 수율에도 무방하다.

본 발명에 의한 유기 및 고분자계 EL 소자 또는 기타 광학 소자는 상기 반응식 (1) 내지 반응식 (15)에 나타나 있는 것과 같은 다양한 구조, 특히 폴리페닐렌을 갖는 아릴렌계 화합물 및 그 중합체를 핵심 재료로 사용하여 제조한다.

본 발명의 아릴렌계 화합물 및/또는 그 중합체를, 진공증착, 스픈코팅, 롤 코팅, 바 코팅 또는 잉크젯 코팅 등의 공지된 방법에 의하여 박막화하여, 직접 EL 재료로 사용할 수 있다. EL 소자의 구성은 발광층 재료를 양극과 음극 사이에 두는 통상의 방식 즉, 양극/발광 층/음극의 가장 전형적인 소자의 형태는 물론, 정공전달 층이나 전자전달 층 재료(일본 공개특허 제2-135361호, 제3-152184호 및 제6-207170호)를 함께 사용하여 구성하는, 즉 양극/정공전달 층/발광 층/전자전달 층/음극의 형태의 구성을 모두 포함하며, 구성 방식에 특별한 제한이 없다.

양극으로는 유리, 투명 플라스틱 또는 석영 등의 투명한 지지기판에 인듐-틴옥사이드(Indium-Tin Oxide, 이하 "ITO"), 금, 구리, 산화주석 및 산화아연과 같은 금속 또는 금속산화물이나 폴리페롤, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜과 같은 유기 반도체 화합물을 보통 10nm 내지 1 μ m 두께로 입힌 재료를 전극물질로 사용할 수 있다. 음극으로는 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 알루미늄, 인듐, 은, 금 또는 구리 등과 같은 금속물질, 또는 이들의 합금을 사용할 수 있다. 정공전달 층의 예로는 폴리비닐 카바졸, 2,5-비스(4'-디에틸아미노페닐)-1,3,4-옥사디아졸 또는 N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(TPD) 등을, 전자전달 층의 예로는 트리스(8-히드록시크놀리네이토)알루미늄, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-옥사디아졸 또는 2,4,7-트리니트로-9-플로레논 등과 같은 공지의 화합물을 들 수 있으며, 이들 화합물을 진공증착법, 스픈코팅, 캐스팅 또는 LB법 등 공지의 박막형성 방법을 이용하여 도포시켜 사용한다.

본 발명의 발광재료를, 상기의 정공전달 층이나 전자전달 층, 본 발명에 의한 서로 다른 중합체 또는 가용성의 PPV나 PTh 유도체와 같은 기존의 발광 중합체들과 블렌딩하여 사용할 수 있다. 즉, 폴리비닐카바졸, 폴리(1,4-헥실옥시-2,5-페닐렌비닐렌) 또는 폴리(3-헥실티오펜) 등과 본 발명에 의한 중합체를 클로로포름과 같은 유기용매에 함께 용해시킨 다음, 이를 스픈코팅이나 캐스팅방법 등으로 도포시켜 사용할 수 있다. 특별히 한정할 필요는 없지만, 농도는 본 발명의 발광 중합체를 폴리비닐카바졸에 대하여 0.001 내지 99중량%, 좋게는 0.1 내지 50%가 되도록 하고, 박막 두께는 5nm 내지 5 μ m, 좋게는 50nm 내지 1 μ m가 되도록 할 수 있다.

또한 본 발명에 의한 발광재료를, 일반적인 유기용매에 용해시켜 박막을 형성할 수 있는 고분자들과 상기의 농도 및 두께 범위로 블랜딩하여 사용하는 것도 가능하다. 이때 사용 가능한 고분자의 예에는 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐파롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부틸알, 폴리비닐아민, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, ABS, 폴리설폰 또는 폴리비닐플로라이드와 같은 열가소성 플라스틱이나, 아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 알카드, 우레아, 퓨란, 나일론, 멜라민, 페놀, 실리콘 및 에폭시와 같은 범용 수지 등이 포함된다.

실시예

이하 본 발명은 실시예에 의하여 보다 상세히 설명되지만, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

단량체 합성

실시예 1

2,7-디브로모 플로렌의 합성 [M-1]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 둥근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 프로필렌카보네이트 320 ml와 플로렌 40 g (0.24 mol)을 넣고, 80°C로 가열하여 완전히 용해시켰다. 이 반응물에 N-브로모숙신이미드 87.8 g (0.493 mol)을 조금씩 나누어 넣어준 다음, 80°C에서 10시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키면 흰색

의 고체가 석출되는데, 이것을 여과하고, 메탄올로 철저히 세정하여 건조시킨 후 에틸 아세테이트로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 49 g (63% 수율) 이었으며, 녹는점은 165-166°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ= 3.81(s, 2H, CH₂), 7.45-7.63(m, 6H, 방향족)

실시예 2

2.7-디브로모-9-플로렌의 합성 [M-2]

교반기가 장치된 1 L 3구 등근바닥 플라스크에서 [M-1] 47 g (0.145 mol)을 피리딘 600 ml에 용해시킨 다음, 트리톤 B 3.6 ml를 가하였다. 이 혼합물에 산소를 가하면서 4시간 동안 교반 시키면 고체가 생성된다. 반응이 종결되면 아세트산을 소량 넣어 준 다음 피리딘을 소량만 남기고 제거하였다. 물 2 L에 반응물을 천천히 부으면 노란색의 고체가 석출되는데, 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음, 차가운 메탄올로 다시 3회 세정하였다. 노란색 고체를 건조 한 후 에틸 아세테이트로 재결정하여 노란색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 40 g (81.6% 수율) 이었으며, 녹는점은 203-205°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 7.39-7.42(d, 2H, 방향족), 7.62-7.69(d, 2H, 방향족), 7.78(s, 2H, 방향족)

실시예 3

2.7-디브로모-9,9'-비스(4-하이드옥시페닐)플로렌의 합성 [M-3]

교반기가 장치된 1 L 3구 등근바닥 플라스크에 [M-2] 70 g (0.207 mol), 폐놀 156 g (1.656 mol) 및 ZnCl₂ 6.48 g (47.6 mmol)을 넣은 다음, 60°C로 가열하였다. 이 반응물에 염화수소 기체를 불어넣어 주면서 4시간 동안 교반시키면 고체가 생성된다. 온도를 상온으로 내린 다음, 반응 혼합물을 2 L의 뜨거운 물에 서서히 부으면 흰색의 고체가 석출되는데,, 이 고체를 여과하고, 뜨거운 물로 철저히 세정한 다음, 건조시켰다. 건조된 고체를 아세톤/톨루엔 혼합 용매로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 86 g (81.7% 수율) 이었으며, 녹는점은 298-299°C 이었다.

¹H-NMR (DMSO), δ = 6.63-6.67(d, 4H, 방향족), 6.86-6.90(d, 4H, 방향족), 7.48-7.58(t, 4H, 방향족), 7.86-7.90(d, 2H, 방향족), 9.41(s, 2H, -OH)

실시예 4

2.7-디브로모-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-4]

아르곤 분위기 하에서, 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 등근바닥 플라스크에 DMAc 300 ml, [M-3] 23 g (0.045 mol), 요오도메탄 25.7 g (0.181 mol) 및 포타슘카보네이트 18.76 g (0.135 mol)을 넣은 다음, 120°C에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결 되면 상온으로 온도를 내리고 DMAc를 소량만 남기고 제거하였다. 반응 혼합물을 1 L의 물에 천천히 부으면 흰색의 고체가 석출된다. 이 고체를 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음, 차가운 메탄올로 3회 세정하고 건조시켰다. 건조된 고체를 아세톤/톨루엔 혼합 용매에 재결정시키면 흰색의 고체가 얻어지는데, 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 22 g (90.7% 수율) 이었으며, 녹는점은 202-204°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.77(s, 6H, -OCH₃), 6.75-6.80(d, 4H, 방향족), 7.04-7.10(d, 4H, 방향족), 7.44-7.58(m, 6H, 방향족)

실시예 5

2.7-비스(페닐에티닐)-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-5]

아르곤 분위기 하에서, 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크 내에서 [M-4] 20 g (0.037 mol), 비스 트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 0.78 g (1.1 mmol) 및 요오드화동 0.21 g (1.1 mmol)을 피페리딘 500 ml에 녹인 후, 상온에서 페닐아세틸렌 8.38 g (82 mmol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 반응 온도를 80°C로 서서히 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하면 고체가 얻어지는데, 이것을 클로로포름/에탄올 혼합용매로 재결정하여 얇은 노란색 결정을 얻었다. 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 19 g (88.1% 수율) 이었으며, 녹는점은 195-197°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.73(s, 6H, -OCH₃), 6.74-6.80(d, 4H, 방향족), 7.10-7.16(d, 4H, 방향족), 7.30-7.33(t, 6H, 방향족), 7.48-7.53(m, 8H, 방향족), 7.68-7.71(d, 2H, 방향족)

실시예 6

2,7-비스(페닐글리옥살일)-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-6]

교반기가 장치된 500 ml 2구 등근바닥 플라스크 내에서 [M-5] 6 g (0.01 mol)을 메틸렌클로라이드 50 ml에 녹인 후 물 100 ml를 가하였다. 이 혼합물에 테트라부틸암모늄브로마이드 518 mg, 소디움바이카보네이트 2.1 g 및 포타슘페망간네이트 10.36 g을 첨가하고, 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 열음 중탕을 설치하고, 소디움바이술파이트 15 g과 염산 8 ml를 서서히 넣어 준 후 30분 동안 교반하였다. 이 반응물을 여과한 다음, 여과액을 메틸렌클로라이드 용매로 추출한 후 물로 여러 차례 세정하였다. 추출한 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음 용매를 제거하면 노란색의 액체가 얻어지는데, 이것을 톨루엔/에탄올 혼합용매로 재결정하여 노란색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 5.5 g (83.3% 수율) 이었으며, 녹는점은 160-162°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.76(s, 6H, -OCH₃), 6.74-6.80(d, 4H, 방향족), 7.08-7.12(d, 4H, 방향족), 7.46-7.54(t, 4H, 방향족), 7.62-7.66(t, 2H, 방향족), 7.90-7.98(d, 8H, 방향족), 8.15(s, 2H, 방향족)

실시예 7

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-7]

아르곤 분위기 하에서, 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 250 ml 2구 플라스크에 [M-6] 2 g (3.11 mmol)을 넣고, 부탄올 70 ml를 가하고 140°C까지 가열하여 용해시킨 다음, 120°C로 온도를 내리고 여기에 1,3-다이페닐아세톤 1.63 g (7.77 mmol)과 40% 트리톤 B (메탄올 혼합액) 0.72 ml를 가하였다. 이 반응물을 120°C에서 2시간 동안 반응시킨 다음, 다시 40% 트리톤 B (메탄올 혼합액) 0.72 ml를 첨가하고, 4시간 더 반응시켰다. 반응이 종결된 다음 온도를 서서히 0°C로 냉각시키면 갈색의 고체가 얻어지는데, 이것을 여과하고, 차가운 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 다시 부탄올에 녹여 재결정시키면 갈색의 고체가 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 2 g (66.6% 수율) 이었으며, 녹는점은 141-143°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.81(s, 6H, -OCH₃), 6.43-7.51(m, 44H, 방향족)

실시예 8

2,7-비스(트리메틸실릴에티닐)-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-8]

아르곤 분위기 하에서, 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 플라스크에 [M-4] 9.5 g (0.017 mol), 비스 트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 0.5 g (0.7 mmol), 요오드화동 0.21 g (0.7 mmol)을 넣고, 피페리딘 200 ml를 가하여 용해시킨 다음, 상온에서 트리메틸실릴아세틸렌 6.96 g (0.07 mol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 반응 온도를 80°C로 서서히 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨

다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고, 고체를 클로로포름/에탄올 혼합용매로 재결정하여 얇은 노란색 결정을 얻었다. 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 8 g(79.1% 수율) 이었으며, 녹는점은 243-244°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 0.22(s, 18H, -SiCH₃), 3.75(s, 6H, -OCH₃), 6.73-6.78(d, 4H, 방향족), 7.05-7.09(d, 4H, 방향족), 7.43-7.47(d, 4H, 방향족), 7.62-7.66(d, 2H, 방향족)

실시예 9

2.7-디에티닐-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-9]

교반기가 장치된 500 ml의 둑근 바닥 플라스크에서 [M-8] 6 g (0.01 mol)을 150 ml의 THF와 150 ml의 메탄올에 용해시켰다. 이 반응물에 1M 수산화칼륨 40 ml를 넣어 준 다음 상온에서 12시간 교반시키면 흰색의 고체가 생성된다. 반응이 종결되었을 때 감압 하에서 THF와 메탄올을 제거하고, 반응 혼합물을 메틸렌클로라이드에 용해시키고, 물로 여러 차례 세정하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거 하면 고체가 얻어지는데, 이것을 헥산/에틸 아세테이트 혼합 용매로 재결정하여 연한 미색 고체를 얻었다. 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 3 g(70.4% 수율) 이었으며, 녹는점은 236-238°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.09(s, 2H, 아세틸렌), 3.75(s, 6H, -OCH₃), 6.74-6.80(d, 4H, 방향족), 7.06-7.12(d, 4H, 방향족), 7.50(s, 4H, 방향족), 7.66-7.71(d, 2H, 방향족)

실시예 10

2-브로모 플로렌의 합성 [M-10]

아르곤 분위기 하에서, 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 2 L 3구 둑근바닥 플라스크에 프로필렌카보네이트 1.2 L 와 플로렌 160 g (0.96 mol)을 넣고, 80°C로 가열하여 완전히 용해시켰다. 이 반응물에 N-브로모숙신이미드 179.9 g (1.01 mol)을 조금씩 나누어 넣어준 다음, 80°C에서 10시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키면 흰색의 고체가 석출되는데, 이것을 여과하고, 메탄올로 철저히 세정하여 건조시킨 후 에탄올로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 160 g (68% 수율) 이었으며, 녹는점은 102-103°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.87(s, 2H, CH₂), 7.31-7.76(m, 7H, 방향족)

실시예 11

2-브로모-9-플로레논의 합성 [M-11]

교반기가 장치된 2 L 3구 둑근바닥 플라스크에 [M-10] 150 g (0.612 mol)을 넣고, 피리딘 1 L에 용해시킨 다음, 트리톤 B(40% 수용액) 15.24 ml를 가하였다. 이 혼합물에 산소를 가하면서 4시간 동안 교반시키면 고체가 생성된다. 반응이 종결되면 아세트산을 소량 넣어 준 다음, 피리딘을 소량만 남기고 제거하였다. 물 2 L에 반응물을 천천히 부으면 노란색의 고체가 석출되는데, 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음, 차가운 메탄올로 다시 3회 세정하였다. 노란색 고체를 건조시키고 에탄올에 재결정시키면 노란색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 147 g (92.7% 수율) 이었으며, 녹는점은 124-126°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 7.30-7.80(m, 7H, 방향족)

실시예 12

2-브로모-9,9'-비스(4-하이드록시페닐)플로렌의 합성 [M-12]

교반기가 장치된 500 ml 3구 동근바닥 플라스크에 [M-11] 20 g (0.077 mol), 페놀 43.6 g (0.463 mol) 그리고 $ZnCl_2$ 2.4 g (0.017 mol)을 넣은 다음 60°C로 가열하였다. 이 반응물에 염화수소 기체를 가하여 주면서 4시간 동안 교반시키면 고체가 생성된다. 온도를 상온으로 내린 다음 반응물을 2 L의 뜨거운 물에 서서히 부으면 흰색의 고체가 석출되는데, 이 고체를 여과하고, 뜨거운 물로 철저히 세정한 다음, 건조시켰다. 건조된 고체를 헥산/에틸 아세테이트 혼합 용매로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 28 g (84.5% 수율)이었으며, 녹는점은 250–252°C이었다.

1H -NMR (DMSO), δ = 6.63–6.67(d, 4H, 방향족), 6.86–6.90(d, 4H, 방향족), 7.48–7.58(m, 5H, 방향족), 7.86–7.90(d, 2H, 방향족), 9.41(s, 2H, -OH)

실시예 13

2-브로모-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-13]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 동근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, DMAc 300 ml에 [M-12] 27 g (0.062 mol), 요오드메탄 35.6 g (0.251 mol), 포타슘카보네이트 26 g (0.188 mol)을 넣은 다음 120°C에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 DMAc를 소량만 남기고 제거하였다. 반응물을 1 L의 물에 천천히 부으면 흰색의 고체가 석출된다. 이 고체를 여과하고, 물로 철저히 세정하고 건조시켰다. 이것을 헥산/에틸 아세테이트 (2:1) 혼합용매를 사용하여 실리카겔 결럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색의 고체를 얻었으며, 무게를 측정한 결과 25 g (87.1% 수율)이었고, 녹는점은 75–77°C이었다.

1H -NMR (CDCl₃), δ = 3.79(s, 6H, -OCH₃), 6.77–6.81(d, 4H, 방향족), 7.09–7.11(d, 4H, 방향족), 7.31–7.75(m, 7H, 방향족)

실시예 14

2-트리메틸실릴에티닐-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-14]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-13] 23 g (0.05 mol), 비스 트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 0.52 g (0.749 mmol) 및 요오드화동 0.14 g (0.734 mmol)을 넣고, 디이소프로필아민 500 ml을 가하여 용해시키고, 상온에서 트리메틸실릴아세틸렌 9.87 g (0.1 mol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 반응 온도를 80°C로 서서히 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하면 고체가 얻어지는데, 이것을 헥산/에틸 아세테이트 (3:1) 혼합용매를 사용하여 실리카겔 결럼 크로마토그래피로 정제하여 흰색의 고체를 얻었으며, 무게를 측정한 결과 20 g (83.8% 수율)이었고, 녹는점은 104–106°C이었다.

1H -NMR (CDCl₃), δ = 0.26(s, 9H, -SiCH₃), 3.80(s, 6H, -OCH₃), 6.78–6.81(d, 4H, 방향족), 7.11–7.13(d, 4H, 방향족), 7.31–7.76(m, 7H, 방향족)

실시예 15

2-에티닐-9,9'-비스(4-메톡시페닐)플로렌의 합성 [M-15]

교반기가 장치된 1 L의 동근 바닥 플라스크에 [M-14] 24 g (0.05 mol)을 넣고, 200 ml의 THF와 300 ml의 메탄올을 가하여 용해시켰다. 이 반응물에 1M 수산화칼륨 100 ml를 가한 다음 상온에서 12시간 교반시키면 흰색의 고체가 생성된다. 반응이 종결되었을 때 감압 하에서 THF와 메탄올을 제거하고, 메틸렌클로라이드로 반응물을 추출한 후 물로 여러 차례 세정하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하면 점성의 액체가 얻어지는데, 이것을 메틸렌클로라이드를 용리액으로 사용하여 실리카겔 결럼 크로마토그래피 정제하여 흰색의 고체를 얻었으며, 무게를 측정한 결과 17.8 g (88.6% 수율)이었으며, 녹는점은 관찰되지 않았다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.06(s, 1H, -아세틸렌), 3.75(s, 6H, -OCH₃), 6.74-6.78(d, 4H, 방향족), 7.07-7.11(d, 4H, 방향족), 7.31-7.76(m, 7H, 방향족)

실시예 16

2,7-디브로모-9-(2'바이페닐)-9'-하이드옥시플로렌의 합성 [M-16]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 2-브로모바이페닐 30 g (0.128 mol)과 마그네슘 투닝 6.25 g (0.257 mol)을 넣고, 300 ml 무수 에테르에 가한 다음, 소량의 요오딘을 가하였다. 이 반응물의 온도를 50°C로 올려 4시간 동안 환류시켜 그리나드 시약을 만들었다. 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-2] 39.1 g을 300 ml의 무수 에테르에 넣고 50°C로 온도를 올려 환류시키고, 여기에 위에서 만들어진 그리나드 시약을 서서히 적하시키고, 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되고 난 후 온도를 상온으로 내리면 고체가 석출되는데, 이것을 여과하고, 에테르로 철저히 세정한 다음, 포화암모늄클로라이드 용액에 넣고 10시간 동안 교반하면 연한 노란색 고체가 얻어진다. 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음 건조시키고, 에탄올에 재결정시키면 연한 노란색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 46 g (72.6% 수율) 이었으며, 녹는점은 213-215°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 6.06-6.09(d, 2H, 방향족), 6.63-6.70(t, 2H, 방향족), 6.80-6.99(m, 3H, 방향족), 7.29-7.38(m, 6H, 방향족), 7.48-7.58(t, 2H, 방향족), 8.36-8.41(d, 1H, -OH)

실시예 17

2,7-디브로모-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-17]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크에 [M-16] 45 g [0.091몰]을 700 ml 아세트산에 넣은 다음, 온도를 120°C로 올려 용해시켰다. 여기에 진한 염산 2 ml를 넣고 4시간 동안 환류시킨 후, 상온으로 온도를 내리면 고체가 석출된다. 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음, 건조시켜 클로로포름/에탄올 혼합용매에 재결정시키면 연한 노란색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 35 g (80.8% 수율) 이었으며, 녹는점은 340-341°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 6.68-6.72(d, 2H, 방향족), 6.81-6.82(d, 2H, 방향족), 7.09-7.16(m, 2H, 방향족), 7.34-7.49(m, 4H, 방향족), 7.62-7.67(d, 2H, 방향족), 7.81-7.84(d, 2H, 방향족)

실시예 18

2,7-비스(트리메틸실릴에티닐)-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-18]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 둥근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-17] 10 g (20.4 mmol), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 0.43 g (0.625 mmol), 요오드화동 0.12 g (0.625 mmol)을 넣고, 피페리딘 300 ml를 가하여 용해시킨 다음, 상온에서 트리메틸실릴아세틸렌 8 g (81.6 mmol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 반응 온도를 80°C로 서서히 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고, 클로로포름/에탄올 혼합용매로 재결정하여 연한 노란색 결정을 얻었다. 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 7.2 g (67.2% 수율) 이었으며, 녹는점은 267-269°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 0.15(s, 18H, -SiCH₃), 6.67-6.71(d, 2H, 방향족), 6.82(s, 2H, 방향족), 7.11-7.12(t, 2H, 방향족), 7.38-7.50(m, 4H, 방향족), 7.72-7.76(d, 2H, 방향족), 7.83-7.86(d, 2H, 방향족)

실시예 19

2,7-디에티닐-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-19]

교반기가 장치된 500 ml의 등근 바닥 플라스크에 [M-18] 7.2 g (13.7 mmol)을 넣고, 100 ml THF와 100 ml 메탄올에 용해시켰다. 이 반응물에 20% 수산화칼륨 20 ml를 넣어 준 다음, 상온에서 12시간 교반시키면 고체가 생성된다. 반응이 종결되면 감압 하에서 THF를 소량만 남기고 제거하고, 여기에 메탄올 100 ml를 더 넣은 다음 고체를 여과하고, 메탄올로 철저히 세정하였다. 이 고체를 클로로포름에 녹여 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하면 연한 노란색의 고체가 얻어지는데, 이것을 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 4.2 g (84% 수율) 이었으며, 녹는점은 관찰되지 않았다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 2.89(s, 2H, 아세틸렌), 6.61–6.65(d, 2H, 방향족), 6.79(s, 2H, 방향족), 7.01–7.08(t, 2H, 방향족), 7.26–7.34(t, 2H, 방향족), 7.41–7.45(d, 2H, 방향족), 7.68–7.79(t, 4H, 방향족)

실시예 20

2-브로모-9-(2'바이페닐)-9'-하이드록시플로렌의 합성 [M-20]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 2-브로모바이페닐 35 g (0.15 mol)과 마그네슘 투닝 5.47 g (0.225 mol)을 300 ml 무수 에테르에 넣은 다음 소량의 요오딘을 가하였다. 이 반응물의 온도를 50°C로 올려 4시간 동안 환류시켜 그리나드 시약을 만들었다. 교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-11] 35 g을 300 ml의 무수 에테르에 넣고 50°C로 온도를 올려 환류시키고, 여기에 위에서 만들어진 그리나드 시약을 서서히 적하한 다음, 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되고 난 후 온도를 상온으로 내리면 고체가 석출되는데 이것을 여과하고, 에테르로 철저히 세정한 다음, 포화암모늄클로라이드 용액에 넣어 10시간 동안 교반시키면 흰색 고체가 얻어진다. 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정하고 건조시켜 에탄올에 재결정시키면 흰색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 51 g (82.2% 수율) 이었으며, 녹는점은 167–168°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 5.92–5.96(d, 1H, 방향족), 6.10–6.13(d, 1H, 방향족), 6.58–6.71(m, 2H, 방향족), 6.79–7.00(m, 3H, 방향족), 7.10–7.37(m, 8H, 방향족), 7.49–7.57(t, 1H, 방향족), 8.40–8.44(d, 1H, -OH)

실시예 21

2-브로모-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-21]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크에 [M-20] 50 g (0.121 mol)과 500 ml 아세트산을 넣고, 온도를 120°C로 올려 용해시킨 다음, 여기에 진한 염산 2 ml를 넣고 4시간 동안 환류시킨 후 상온으로 온도를 내리면 고체가 석출된다. 이것을 여과하고, 물로 철저히 세정한 다음, 건조시켜 클로로포름/에탄올 혼합용매에 재결정시키면 흰색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 30 g (62.8% 수율) 이었으며, 녹는점은 186–188°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 6.70–6.74(d, 3H, 방향족), 6.84(s, 1H, 방향족), 7.08–7.16(t, 3H, 방향족), 7.32–7.50(m, 4H, 방향족), 7.68–7.72(d, 1H, 방향족), 7.78–7.86(t, 3H, 방향족)

실시예 22

2-트리메틸실릴에티닐-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-22]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 등근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-21] 20 g (0.05 mol), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 1.06 g (1.515 mmol), 요오드화동 0.29 g (1.515 mmol)을 디이소프로필아민 400 ml에 가열하여 용해시킨 다음, 80°C에서 트리메틸실릴아세틸렌 7.45 g (75.89 mmol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹인 후, 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을

건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고 클로로포름/헥산 혼합용매에 재결정시키면 흰색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 17 g (81.7% 수율) 이었으며, 녹는점은 205-206°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 0.15(s, 9H, -SiCH₃), 6.69-6.73(d, 3H, 방향족), 6.84(s, 1H, 방향족), 7.10-7.15(t, 3H, 방향족), 7.33-7.42(t, 3H, 방향족), 7.46-7.51(d, 1H, 방향족), 7.74-7.87(m, 4H, 방향족)

실시예 23

2-에티닐-9,9'-스파이로바이플로렌의 합성 [M-23]

교반기가 장치된 500 ml의 등근 바닥 플라스크에 [M-22] 14 g(0.034 mol)을 넣고, 200 ml THF와 200 ml 메탄올에 용해시켰다. 이 반응물에 1M 수산화칼륨 70 ml를 넣어 준 다음 상온에서 12시간 교반하였다. 반응이 종결되면 감압 하에서 THF와 메탄올을 제거하고 클로로포름을 넣어 유기물을 추출한 다음 물로 여러 차례 세정하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고 클로로포름/에탄올 혼합용매에 재결정시키면 연한 노란색 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 7.7 g (69.5% 수율) 이었으며, 녹는점은 169-170°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 2.93(s, 1H, 아세틸렌), 6.68-6.74(q, 3H, 방향족), 6.85(s, 1H, 방향족), 7.05-7.14(t, 3H, 방향족), 7.31-7.39(t, 3H, 방향족), 7.46-7.50(d, 1H, 방향족), 7.75-7.84(t, 4H, 방향족)

실시예 24

4,4'-디브로모스틸벤의 합성 [M-24]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 등근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 4-브로모벤질브로마이드 47 g (0.188 mol)과 트리에틸포스파이트 37.5 g (0.225 mol)을 넣고 150°C에서 4시간 동안 교반한 다음 온도를 상온으로 내리고 무수 DMF 250 ml를 첨가하였다. 열음 중탕을 설치하고, 소디움하이드라이드(60%) 11.28 g (0.282 mol)을 서서히 넣어 준 다음 30분 동안 교반하였다. 여기에 4-브로모벤즈알데하이드 33.7 g (0.182 mol)을 천천히 넣어 주고 열음 중탕을 제거한 다음 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응물을 차가운 물에 부으면 고체가 생성되는데 이것을 여과하고, 물과 메탄올로 철저히 세정한 다음 건조시켰다. 이것을 클로로포름에 재결정시키면 흰색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 40 g (63% 수율) 이었으며, 녹는점은 212-213°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 7.03(s, 2H, 비닐), 7.35-7.39(d, 4H, 방향족), 7.47-7.51(d, 4H, 방향족)

실시예 25

4,4'-비스(트리메틸실릴에티닐)스틸벤의 합성 [M-25]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 3구 등근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-24] 20 g (0.059 mol), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 1.24 g (1.77 mmol), 요오드화동 0.33 g (1.77 mmol)을 피페리딘 300 ml에 넣고 온도를 100°C로 올려 녹인 다음 온도를 80°C로 내리고, 여기에 트리메틸실릴아세틸렌 23.2 g (0.236 mol)을 서서히 적하고, 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 클로로포름에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고 에틸 아세테이트로 세정하여 연한 노란색 결정을 얻었다. 이것을 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 16 g (72.7% 수율) 이었으며, 녹는점은 207-208°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 0.26(s, 18H, -SiCH₃), 7.09(s, 2H, 비닐), 7.45(s, 8H, 방향족)

실시예 26

4,4'-디에티닐스틸벤의 합성 [M-26]

교반기가 장치된 1 L의 등근 바닥 플라스크에 [M-25] 15 g (0.04 mol)을 넣고, 300 ml THF와 600 ml 메탄올에 용해시켰다. 이 반응물에 1M 수산화칼륨 100 ml를 넣어 준 다음 상온에서 12시간 교반시키면 고체가 생성된다. 반응이 종결되면 감압 하에서 THF를 소량만 남기고 제거하고, 여기에 메탄올을 100 ml 더 넣은 다음 고체를 여과하고, 물과 메탄올로 철저히 세정한 다음, 이것을 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 8 g (87.6% 수율) 이었으며, 녹는점은 관찰되지 않았다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.13(s, 2H, 아세틸렌), 7.08(s, 2H, 비닐), 7.46(s, 8H, 방향족)

실시예 27

1,4-비스(페닐에티닐)-2,5-디메톡시벤젠의 합성 [M-27]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 1,4-디브로모-2,5-디메톡시벤젠 50 g (169 mmol), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 3.6 g (0.005 mol) 및 요오드화동 0.97 g (0.005 mol)을 피페리딘 500 ml에 넣고 용해시키고, 상온에서 페닐아세틸렌 43 g (0.422 mol)을 서서히 적하하였다. 적하 후 반응 온도를 80°C로 서서히 올려 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 용매를 제거한 후 메틸렌 클로라이드로 추출한 다음 물로 여러 차례 세정하였다. 추출한 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음 용매를 제거하면 노란색 고체가 얻어지는데, 이것을 에틸 아세테이트로 재결정시키면 노란색 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 41 g (72% 수율) 이었으며, 녹는점은 172~174°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.91(s, 6H, -OCH₃), 7.04(s, 2H, 방향족), 7.25~7.37(d, 6H, 방향족), 7.55~7.58(d, 4H, 방향족)

실시예 28

1,4-비스(페닐글리옥살일)-2,5-디메톡시벤젠의 합성 [M-28]

교반기가 장치된 1 L 3구 등근바닥 플라스크에 [M-27] 11.6 g (0.034 mol)을 넣고, 메틸렌클로라이드 170 ml를 가하여 녹인 후 물 340 ml를 가하였다. 이 혼합물에 테트라부틸암모늄브로마이드 1.7 g, 소디움바이카보네이트 6.8 g 및 포타슘페망간네이트 34 g을 가하고, 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 얼음 중탕을 설치하고, 소디움바이술파이트 51 g과 염산 26 ml를 서서히 넣어 준 후 30분 동안 교반하였다. 이 반응물을 여과한 다음, 여과액을 메틸렌클로라이드 용매로 추출한 후 물로 여러 차례 세정하였다. 추출한 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시킨 다음 용매를 제거하면 노란색의 고체가 얻어지는데, 이것을 에틸 아세테이트 용매에 재결정시키면 노란색의 결정이 얻어진다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 9 g (61% 수율) 이었으며, 녹는점은 209~211°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.61(s, 6H, -OCH₃), 7.50~7.68(m, 8H, 방향족), 7.91~7.95(d, 4H, 방향족)

실시예 29

1,4-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-2,5-디메톡시벤젠의 합성 [M-29]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 500 ml 2구 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, [M-28] 9 g (22.3 mmol)을 부탄올 300 ml에 넣어 120°C까지 가열하여 용해시킨 다음, 여기에 1,3-다이페닐아세톤 11.7 g (56 mmol)과 40% 트리톤 B (메탄올 혼합액) 5.1 ml를 가하였다. 이 반응물을 120°C에서 2시간 동안 반응시킨 다음 다시 40% 트리톤 B (메탄

올 혼합액) 5.1 ml를 더 넣어 준 다음 4시간 더 반응시켰다. 반응이 종결된 다음 온도를 서서히 0°C로 냉각시키면 진한 갈색의고체가 얻어지는데, 이것을 여과하고, 차가운 에탄올로 세정하였다. 이를 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 10 g (60% 수율) 이었으며, 녹는점은 318-321°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 2.81(s, 6H, -OCH₃), 6.33(s, 2H, 방향족), 6.98(br, 4H, 방향족), 7.23-7.26(m, 24H, 방향족)

실시예 30

1,4-비스(트리메틸실릴에티닐)-2,5-디메톡시벤젠의 합성 [M-30]

교반기, 온도계 및 환류 콘덴서가 장치된 1 L 3구 등근바닥 플라스크 내에서, 아르곤 분위기 하에서, 1,4-디브로모-2,5-디메톡시벤젠 100 g (0.338 mol), 비스트리페닐포스핀 팔라듐 디클로라이드 7.12 g (0.01 mol) 및 요오드화동 1.93 g (0.01 mol)을 디이소프로필아민 600 ml에 넣어 용해시키고, 상온에서 트리메틸실릴아세틸렌 99 g (1 mol)을 서서히 적하하고, 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 냉각시켜 생성된 염을 여과하여 제거하고, 용매를 감압하여 제거하였다. 반응물을 클로로포름에 녹인 후 물로 여러 차례 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고 에틸 아세테이트/헥산 혼합용매로 재결정하여 연한 노란색 결정을 얻었다. 이것을 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 81.5 g (73% 수율) 이었으며, 녹는점은 164-15°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 0.25(s, 18H, -SiCH₃), 3.82(s, 6H, -OCH₃), 7.90(s, 2H, 방향족)

실시예 31

1,4-디에닐-2,5-디메톡시벤젠의 합성 [M-31]

교반기가 장치된 1 L의 등근 바닥 플라스크에 [M-30] 35 g (0.1 mol)을 넣고, 500 ml THF와 250 ml 메탄올에 용해시켰다. 이 반응물에 20% 수산화칼륨 100 ml를 넣어 준 다음 상온에서 12시간 교반하였다. 반응이 종결되면 용매를 감압하여 제거하고, 반응물을 메틸렌클로라이드에 녹여 물로 여러 차례 세정하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 건조시킨 다음 여과하여 무수 황산마그네슘을 제거하였다. 용매를 제거하고 톨루엔 용매에 재결정시키면 노란색의 결정이 얻어진다. 이것을 여과하고, 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 13.4 g (72% 수율) 이었으며, 녹는점은 158-160°C 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ = 3.41(s, 2H, 아세틸렌), 3.87(s, 6H, -OCH₃), 6.99(s, 2H, 방향족)

중합체의 합성

실시예 32

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디헥실플로렌과 단량체 [M-19]와의 중합 [P-1]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디노말헥실플로렌 0.6 g (0.633 mmol)과 단량체 [M-19] 0.23 g (0.633 mmol)을 넣은 다음, 사이클로헥실벤젠 3.16 ml (0.4 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 펌프를 사용하여 냉동-해동 반복(freeze-pump-thaw) 기술로 탈기(degassing) 한 후, 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지(end-capping) 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 톨루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.52 g (65.5% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 334 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 386 nm 이었다.

실시예 33

단량체 [M-7]과 단량체 [M-19]와의 중합 [P-2]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-7] 0.6 g (0.605 mmol)과 단량체 [M-19] 0.22 g (0.605 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.4 g (50.8% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 328 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 490 nm 이었다.

실시예 34

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디헥실플로렌과 4,4'-디에티닐-(4"-메틸)트리페닐아민과의 중합 [P-3]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디노말헥실플로렌 0.641 g (0.676 mmol)과 4,4'-디에티닐-(4"-메틸)트리페닐아민 0.208 g (0.676 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 2.7 ml (0.5 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기하고, 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.44 g (54.3% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 332 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 421 nm 이었다.

실시예 35

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디헥실플로렌과 단량체 [M-31]과의 중합 [P-4]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디노말헥실플로렌 0.6 g (0.633 mmol)과 단량체 [M-31] 0.118 g (0.633 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 2.53 ml (0.5 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.32 g (46.9% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 332 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 398 nm 이었다.

실시예 36

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디헥실플로렌, 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌 및 단량체 [M-26]과의 공중합 [P-5]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디노말헥실플로렌 0.6 g (0.633 mmol), 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌 0.193 g (0.506 mmol) 및 단량체 [M-26] 28.9 mg (0.126 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4.2 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성

탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.46 g (57.7% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 332 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 403 nm 이었다.

실시예 37

2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디헥실플로렌, 단량체 [M-19] 및 단량체 [M-26]과의 공중합 [P-6]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 2,7-비스(2,4,5-트리페닐사이클로펜타디에논-3-일)-9,9'-디노말헥실플로렌 0.6 g (0.633 mmol), 단량체 [M-19] 0.184 g (0.506 mmol) 및 단량체 [M-26] 28.9 mg (0.126 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4.2 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 톨루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.47 g (59.7% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 334 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 403 nm 이었다.

실시예 38

단량체 [M-7], 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌 및 단량체 [M-26]과의 공중합 [P-7]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-7] 0.6 g (0.605 mmol), 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌 0.185 g (0.484 mmol) 및 단량체 [M-26] 27.6 mg (0.121 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 톨루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.39 g (50.2% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 328 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 492 nm 이었다.

실시예 39

단량체 [M-7]과 4,4'-디에티닐-(4"-메틸)트리페닐아민과의 중합 [P-8]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-7] 0.596 g (0.601 mmol)과 4,4'-디에티닐-(4"-메틸)트리페닐아민 0.185 g (0.601 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 2.4 ml (0.5 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 톨루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.39 g (52.2% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 322 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 490 nm 이었다.

실시예 40

단량체 [M-7]과 단량체 [M-31]과의 중합 [P-9]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-7] 0.6 g (0.605 mmol)과 단량체 [M-31] 0.112 g (0.605 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 2.42 ml (0.5 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기

한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 메탄올에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고, 메탄올에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.45 g (66.3% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 324 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 490 nm 이었다.

실시예 41

단량체 [M-29]와 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌파의 중합 [P-10]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-29] 1 g (1.33 mmol)과 2,7-디에티닐-9,9'-디노말헥실플로렌 0.51 g (1.33 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 3.8 ml (0.7 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 36 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.95 g (63% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 330 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 404 nm 이었다.

실시예 42

단량체 [M-29]와 단량체 [M-19]와의 중합 [P-11]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-29] 0.5 g (0.665 mmol)과 단량체 [M-19] 0.24 g (0.665 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4.44 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 50 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.56 g (75% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 334 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 408 nm 이었다.

실시예 43

단량체 [M-29]와 단량체 [M-5]와의 중합 [P-12]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-29] 0.5 g (0.665 mmol)과 단량체 [M-5] 0.385 g (0.665 mmol)을 넣은 다음 벤조페논 4.44 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기 한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 280°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 50 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 툴루엔을 넣어 희석시킨 후 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.57 g (71% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 330 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 398 nm 이었다.

실시예 44

단량체 [M-29]와 단량체 [M-31]과의 중합 [P-13]

교반기 및 온도계가 장치된 50 ml 엠플 플라스크에 단량체 [M-29] 0.5 g (0.665 mmol)과 단량체 [M-31] 0.124 g (0.665 mmol)을 넣은 다음 사이클로헥실벤젠 4.44 ml (0.3 mol/L)를 가하였다. 이 혼합물을 냉동-해동 반복 기술로 탈기한 후 아르곤을 주입한 다음 밀봉하고, 200°C에서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 엠플을 개봉하여 파라-톨릴아세틸렌 50 mg을 넣은 다음 다시 밀봉하여 170°C에서 5시간 더 반응시켜 말단기 봉지 하였다. 온도를 상온으로 내리고 엠플을 개봉하고, 톨루엔을 넣어 희석시킨 후 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 침전시키면 노란색의 중합체가 얻어진다. 이것을 여과하여 건조시킨 후 다시 클로로포름에 용해시키고, 활성탄을 넣은 다음 5시간 동안 교반 후 여과하여 활성탄을 제거하고 아세톤/헥산 (200ml/600mL)에 재침전시켜 연한 노란색 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 40°C 진공 오븐에서 충분히 건조시켜 무게를 측정한 결과 0.45 g (73% 수율) 이었으며, 클로로포름 용액상태에서 자외선 최대 흡수 파장은 330 nm 이었고, 광발광 최대 파장은 404 nm 이었다.

실시예 45

구조분석, 자외선, 광 발광 및 전계 발광특성

도 1 및 도 3은 실시예 29 및 실시예 41의 단량체 (M-29)와 중합체 (P-10)의 수소 핵자기 공명 스펙트럼을 보여주며, 도 2는 실시예 29의 단량체(M-29)의 자외선(Ultraviolet-Visible, 이하 "UV-Vis"이라 한다.) 스펙트럼을 보여주는 것이다. 도 4는 실시예 41의 중합체 (P-10)의 UV-Vis 및 PL 스펙트럼을 보여주는 것이다.

PL 스펙트럼의 측정방법은 다음과 같다.

중합체 (P-10) 0.1g을 5ml의 클로로포름에 용해시키고, 0.2 미크론의 마이크로 필터를 사용하여 여과한 다음, 박막 두께가 100nm 정도가 되도록 스픈 속도를 제어하면서(보통900-1200rpm) 스픈-코팅하여 고분자 박막을 제조하였다. 코팅된 시료를 상온 건조시킨 다음, 먼저 UV-Vis 스펙트럼을 구하고, 그 다음에 UV-Vis 스펙트럼이 극대 값이 되는 파장을 이용하여 PL 스펙트럼을 구하였다. 이렇게 하여 얻어진 결과를 도 4에 나타내었다.

그 다음으로, 가장 일반적으로 사용되는 ITO/발광층/전극으로 구성되는 EL 소자를 제작하고, 이의 EL 특성을 조사하였다.

발광층은 상기의 실시예에서 제조한 중합체를 그대로 사용하거나, 앞에서 기술한 바 있는 범용 고분자, 예를 들어 폴리비닐카바졸, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌 또는 에폭시 수지 등을 클로로포름 용매 내에서 본 발명의 중합체들과 블렌딩한 것을 사용하였으며, 전극으로는 알루미늄을 선택하였다. EL 소자는 상기의 UV-Vis이나 PL 스펙트럼 측정용 시료의 제조에서와 동일한 방법으로 즉, ITO 유리 기판 위에 100nm로 스픈 코팅된 발광층 위에 알루미늄을 진공 증착시키는 방법으로 제조하였다. 대표적으로 중합체(P-10)의 폴리비닐카바졸과 블렌딩하여 얻은 EL 스펙트럼 결과를 도 5에 나타내었다.

아래의 표 1a 내지 1d는 본 발명의 화합물의 범위에 포함될 수 있는 아릴렌계 단량체 및 그 중합체의 구조와 이들의 발광 특성을 보여주는 것이다.

[豆 1a]

번호	구조	UV(CHCl ₃) 최대(㎚)	PL(CHCl ₃) 최대(㎚)	M.P.(℃)
[M-1]		-	-	165-166
[M-2]		-	-	203-204
[M-3]		-	-	298-299
[M-4]		-	-	202-204
[M-5]		-	-	195-197
[M-6]		-	-	160-162
[M-7]		-	-	
[M-8]		-	-	243-244
[M-9]		-	-	236-238
[M-10]		-	-	102-103
[M-11]		-	-	124-126
[M-12]		-	-	250-252

[표 1b]

번호	구조	UV(CHCl ₃) 최대(㎚)	PL(CHCl ₃) 최대(㎚)	M.P.(℃)
[M-13]		-	-	75-77
[M-14]		-	-	104-106
[M-15]		-	-	-
[M-16]		-	-	213-215
[M-17]		-	-	340-341
[M-18]		-	-	267-269
[M-19]		-	-	-
[M-20]		-	-	167-168
[M-21]		-	-	186-188
[M-22]		-	-	205-206
[M-23]		-	-	-
[M-24]		-	-	212-213

[표 1c]

번호	구조	UV(CHCl ₃) 최대(nm)	PL(CHCl ₃) 최대(nm)	M.P.(°C)
[M-25]		-	-	207-208
[M-26]		-	-	-
[M-27]		-	-	172-174
[M-28]		-	-	209-211
[M-29]		-	-	318-321
[M-30]		-	-	164-165
[M-31]		-	-	157-158
[P-1]		334	386	-
[P-2]		328	490	-
[P-3]		332	421	-
[P-4]		332	398	-

[표 1d]

번호	구조	UV(CHCl ₃) 최대(nm)	PL(CHCl ₃) 최대(nm)	M.P.(°C)
[P-5]		332	403	-
[P-6]		334	403	-
[P-7]		328	492	-
[P-8]		322	490	-
[P-9]		324	490	-
[P-10]		339	404	-
[P-11]		334	408	-
[P-12]		330	398	-
[P-13]		330	404	-

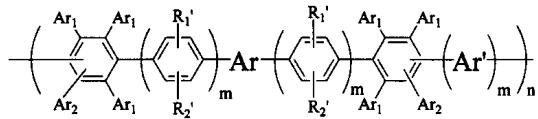
발명의 효과

본 발명에 따라 폴리아릴렌계 화합물과 그 중합체, 및 이들을 이용한 EL 소자가 제공되었다. 상기 폴리아릴렌계 화합물 및 그 중합체는 EL 소자인 LED 등으로 응용될 수 있을 뿐 아니라, 광, 전기 및 자기적 특성을 갖고 있어서 PL 특성, 비선형 광학특성과 광 및 전기 전도성 등을 나타내므로, 이를 이용한 광 스위치, 센서, 모듈, 웨이브가이드, 광 저장 및 광 증폭 재료, 비선형 광학재료, 트랜지스터, 레이저, 광 전도체, 광 흡수체 및 광 굴절재료, 고분자 분리막, 암전 및 자성재료 및 유전체 재료 등으로 응용이 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음의 화학식으로 표시되는 아릴렌계 화합물:



식 중, R_1' 및 R_2' 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 6 내지 18개의 아릴이나 아릴옥시기, 실리콘, 주석 또는 게르마늄의 알킬 및 아릴 유도체, 및 할로겐 원자로 구성된 군에서 선택되는 치환기이고,

Ar_1 과 Ar_2 는 각각 수소, 트리메틸실릴, 브롬 또는 알킬기이거나, 또는 페닐, 나프틸 또는 그 유도체를 포함하는 탄소수 6 내지 18개의 방향족기를 나타내는 것이고,

Ar 과 Ar' 는 각각 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 플로렌, 티오펜, 피롤, 피리딘, 아릴옥사디아졸, 트리아졸, 카바졸, 아릴아민, 아릴실란 및 그 유도체로 구성된 군에서 선택되는 아릴렌기를 나타내는 것이며,

$m = 0$ 또는 1이고, $n = 1$ 이며,

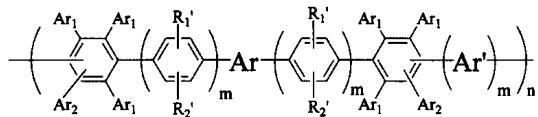
다만 $m=0$ 인 경우, Ar_1 과 Ar_2 는 수소가 아니다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 R_1' 및 R_2' 가 각각 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헬틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸 또는 안트라센 및 그 유도체, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸린, 트리에틸게르마늄, 요오드, 브롬 및 염소로 구성된 군에서 선택되는 아릴렌계 화합물.

청구항 3.

다음의 화학식으로 표시되는 아릴렌계 중합체:



식 중, R_1' 및 R_2' 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 6 내지 18개의 아릴이나 아릴옥시기, 실리콘, 주석 또는 게르마늄의 알킬 및 아릴 유도체, 및 할로겐 원자로 구성된 군에서 선택되는 치환기이고,

Ar_1 과 Ar_2 는 각각 수소, 트리메틸실릴, 브롬 또는 알킬기이거나, 또는 페닐, 나프틸 또는 그 유도체를 포함하는 탄소수 6 내지 18개의 방향족기를 나타내는 것이고,

Ar 과 Ar' 는 각각 페닐렌, 나프탈렌, 안트라센, 플로렌, 티오펜, 피롤, 피리딘, 아릴옥사디아졸, 트리아졸, 카바졸, 아릴아민, 아릴실란 및 그 유도체로 구성된 군에서 선택되는 아릴렌기를 나타내는 것이며,

m 은 0 또는 1 이상의 정수이고, n 은 2 이상의 정수를 나타내며,

다만 $m=0$ 인 경우, Ar_1 과 Ar_2 는 수소가 아니다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 R_1' 및 R_2' 가 각각 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 옥타데실, 도코데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 헥실옥시, 메톡시에톡시에틸, 메톡시에톡시에톡시에틸, 시아노에틸, 카르복시메틸, 페닐, 페녹시, 톨릴, 벤질, 나프틸 또는 안트라센 및 그 유도체, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리부틸틴, 트리에틸계르마늄, 요오드, 브롬 및 염소로 구성된 군에서 선택되는 아릴렌계 중합체.

청구항 5.

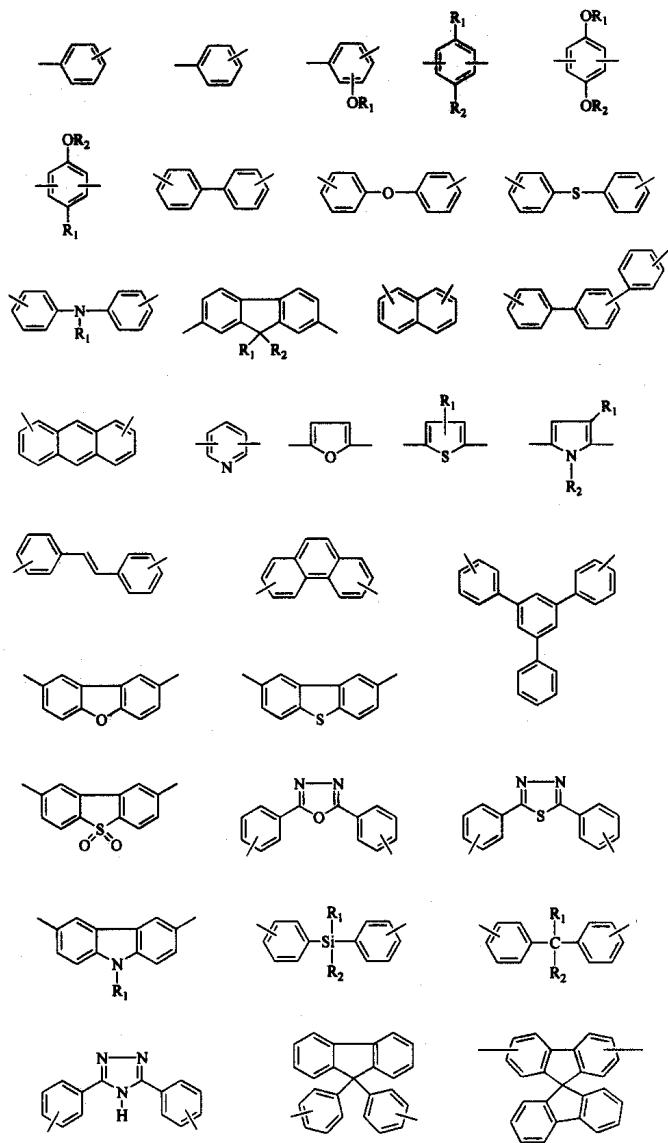
제3항에 있어서, Ar 과 Ar' 가 서로 동일하거나 또는 상이한 플로렌기인 중합체 또는 Ar 은 플로렌기이고, Ar' 는 플로렌기 이외의 아릴렌기인 중합체인 아릴렌계 중합체.

청구항 6.

제 3 항에 있어서, 상기 n 이 정수 2 내지 1000인 것을 특징으로 하는 아릴렌계 중합체.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 상기 Ar 과 Ar' 가 각각 다음과 같은 구조를 갖는 아릴렌기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 아릴렌계 중합체:



식 중에서, R_1 과 R_2 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 22개의 지방족이나 지환족 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 6 내지 18개의 아릴이나 아릴옥시기, 실리콘, 주석 또는 게르마늄의 알킬 및 아릴 유도체, 및 할로겐 원자로 구성된 군에서 선택되는 치환기이다.

청구항 8.

제 3 항에 있어서, 상기 중합체의 단량체 반복 단위가 서로 동일한 동종중합체 또는 서로 상이한 공중합체인 아릴렌계 중합체.

청구항 9.

제 3 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 따른 아릴렌계 중합체를 발광층으로서 함유하는 전기발광 소자.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 전기발광 소자가 양극/발광층/음극, 양극/정공 전달층/발광층/전자 전달층/음극 또는 양극/정공 주입층/정공 전달층/발광층/전자 전달층/전자 주입층/음극으로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

청구항 11.

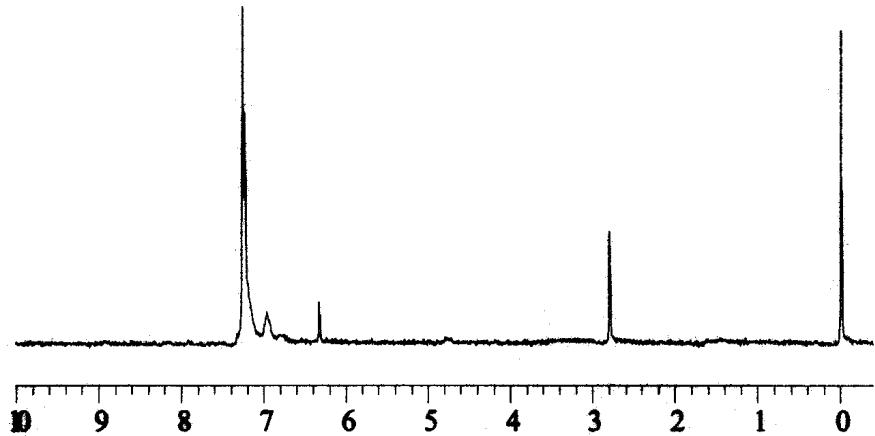
제 10 항에 있어서, 상기 발광층이 플로렌계 중합체를 열 및/또는 빛에 의하여 가교시켜 얻는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

청구항 12.

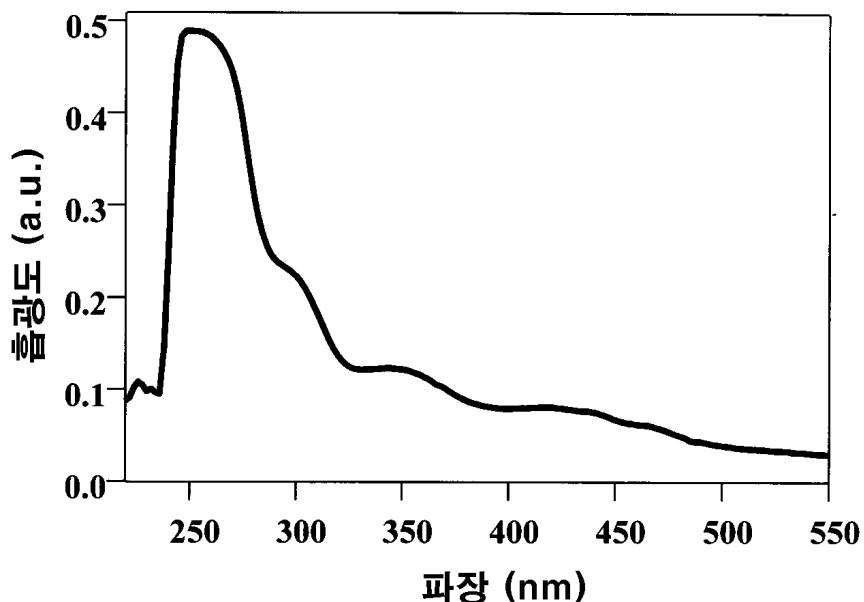
제 10 항에 있어서, 상기 발광층으로서 제 3 항에 따른 플로렌계 중합체를 폴리비닐카바졸, 폴리(1,4-헥실옥시-2,5-페닐렌비닐렌), 폴리(3-헥실티오펜), 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐파롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐부틸알, 폴리비닐아민, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, ABS, 폴리설폰 또는 폴리비닐플로라이드와 같은 열가소성 플라스틱이나, 아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 알키드, 우레아, 퓨란, 나일론, 멜라민, 폐놀, 실리콘 및 에폭시로 구성된 군에서 선택되는 범용 수지와 블렌딩하여 구성하는 것을 특징으로 하는 전기발광 소자.

도면

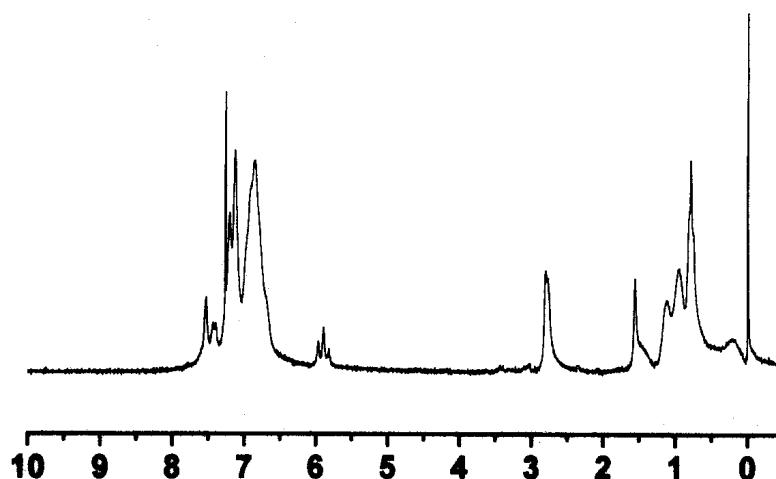
도면1



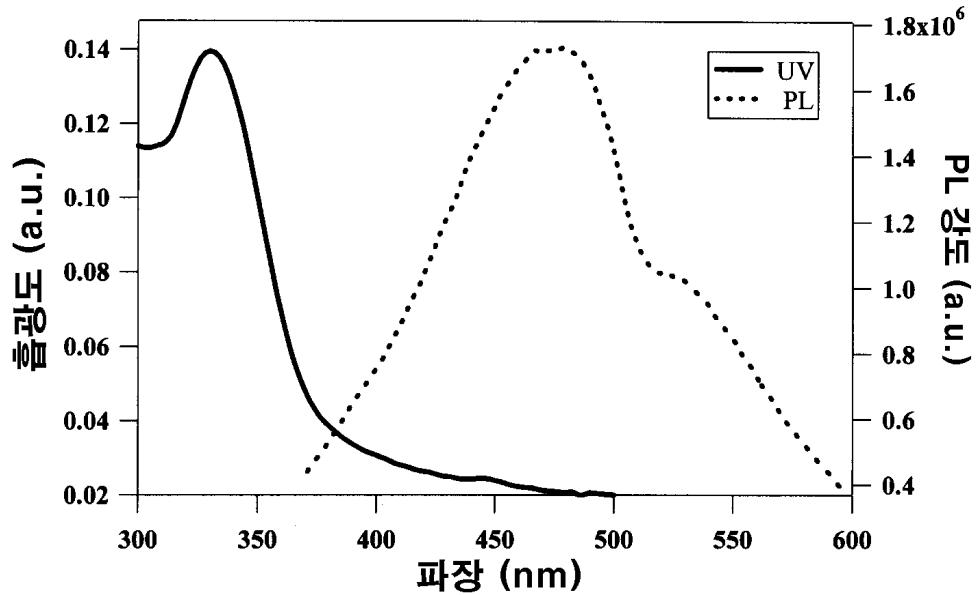
도면2



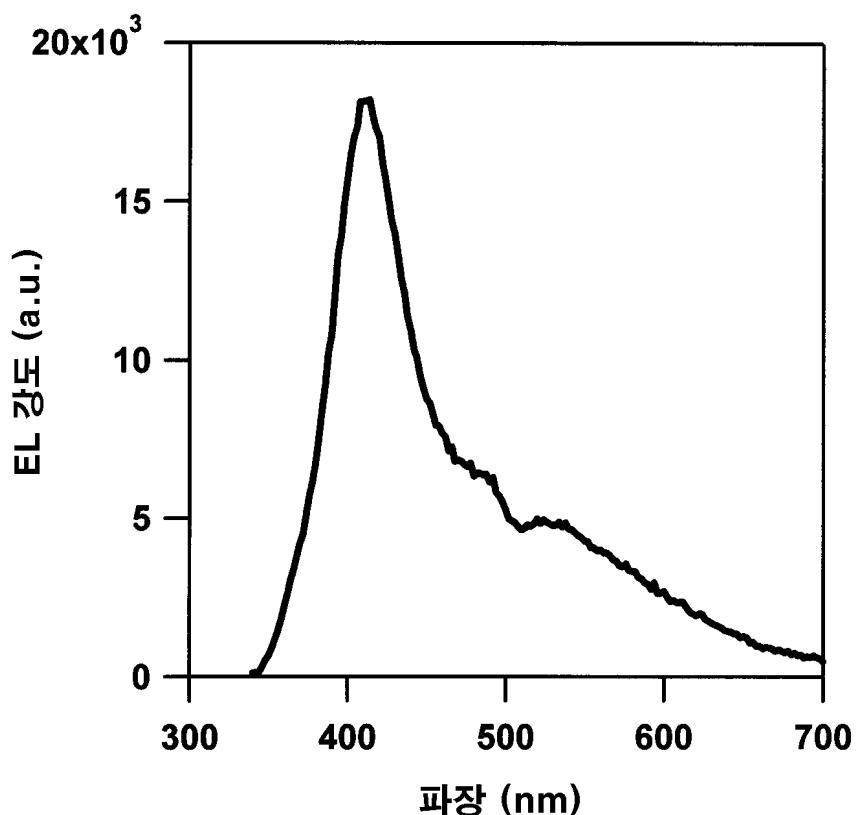
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	聚亚芳基类化合物，其聚合物和使用其的EL器件		
公开(公告)号	KR100561699B1	公开(公告)日	2006-03-17
申请号	KR1020030025469	申请日	2003-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	CHO HYUNNAM 조현남 JUNG SUNGHYUN 정성현 PARK SEOKJIN 박석진		
发明人	조현남 정성현 박석진		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/10 C08G61/12		
CPC分类号	C08G61/123 C08G61/10 C08G61/124 Y10S428/917 C08G61/126 C08G61/12 C08G61/125		
代理人(译)	PARK , JANG WON		
其他公开文献	KR1020040091851A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

它涉及用作有机和高分子系统电致发光(电致发光)器件和/或其它光学元件和聚合物的核心材料的聚亚芳基化合物，它们的制造方法和用于光的这些电致发光单元发射材料。环戊二烯酮，乙炔，Diels-Alder，聚亚芳基，电致发光，发光材料，电致发光电池。

