

저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명 확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 <u>이용허락규약(Legal Code)</u>을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer -





2008年 2月 碩士學位論文

안트라피라졸 고분자의 합성 및 형광 특성

Synthesis and Fluorescent properties of Anthrapyrazole Polymer

안트라피라졸 고분자의 합성 및 형광 특성

Synthesis and Fluorescent properties of Anthrapyrazole Polymer

2007년 10월 일

안트라피라졸 고분자의 합성 및 형광 특성

指導教授 柳 志 江

이 論文을 工學 碩士學位申請 論文으로 提出함.

2007년 10월 일

朝鮮大學校大學院
高分子工學科
奇 乘 範

奇乘範의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 洪 稹 厚 印

委員 朝鮮大學校 教授金俊學印

委員 朝鮮大學校 教授 柳志江 印

2007 年 11 月 日 朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES LIST OF FIGURES ABSTRACT

제 1 장 서 론	1
제1절 JNK(c-Jun N-terminal kinase) 소개	1
제2절 전기 발광 디스플레이 등장	2
제3절 유기EL(Organic Electroluminescence)	4
제4절 유기전계발광소자(organiclight-emittingdie	ode)6
제5절 유기전계발광소자(organiclight-emittingdi	ode)
의 mechanism 과 재료	9
1. 전기 발광 원리	9
2. 발광 재료	12
3. OLED 기술동향 과 활용분야	13
제 2 장 실 험	15
제1절 시약 및 기기	15
제2절 단위체의 합성	16

제 <i>3</i> 절 중합체의 합성	37
제 3 장 결과 및 고찰	41
제1절 단위체 및 중합체 합성 확인	41
제2절 단위체 및 중합체 특성 확인	44
1. 단위체 및 중합체의 일반적인성질	44
2. 중합체의 형광특성	46
제3절 결론	51

참고문헌

LIST OF TABLES

Table 1. 유기EL의 특징

Table 2. 발광재료에 따른 종류

Table 3. Properties of polymers

LIST OF FIGURES

- figure 1. OLED소자의 기본 구조
- figure 2. OLED 발광원리
- figure 3. OLED 활용분야
- figure 4. 1. ¹H-NMR spectra of the 1-Hydrazinoanthra-9,10-quinone.
 - 2. ¹H-NMR spectra of the Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one.
- figure 5. FT-IR spectra of the compound 1, 2 (KBr).
- figure 6. ¹H-NMR spectra of the 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone
- figure 7. FT-IR spectra of the compound 2, 3 (KBr).
- figure 8. ¹³C-NMR spectra of DHAP.
- figure 9. ¹H-NMR spectra of the 5-chloro-2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone
- figure 10. ¹H-NMR spectra of the DHAP.
- figure 11. Cosy NMR spectra of dihydroxy anthrapyrazolone monomer.
- figure 12. FT-IR spectra of 5-CHEAP, DHAP.
- figure 13. ¹H-NMR spectra of the APEA.
- figure 14. ¹H-NMR spectra of the DAPEA
- figure 15. FT-IR spectra of APEA, DAPEA.
- figure 16. FT-IR spectra of poly(DHAP sebacate).
- figure 17. FT-NMR spectra of poly(DHAP sebacate).
- figure 18. FT-IR spectra of poly(APEA-co-MMA).
- figure 19. FT-NMR spectra of poly(APEA-co-MMA).
- figure 20. FT-IR spectra of poly(APEA-co-Styrene).
- figure 21. FT-IR spectra of poly(APEA).
- figure 22. FT-NMR spectra of poly(APEA).
- figure 23. DSC thermograms of poly(APEA-co-MMA).
- figure 24. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA).
- figure 25. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA) thin film.
- figure 26. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(DHAP sebacate).
- figure 27. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA co-MMA).
- figure 28. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA-co-Styrene).

ABSTRACT

Synthesis and Fluorescent properties of Anthrapyrazole Polymer

Kee, Seung Beom

Advisor: Prof. Yoo, Ji kang

Department of Polymer Sci.& Engr.

Graduate School of Chosun University

Activation of the JNK pathway has been documented in a number of disease setting, providing the rationale for targeting this pathway for discovery.

In addition, molecular genetic approaches have validated the pathogenic role of this pathway in several diseases.

Anthrapyrazolone compounds have been used as a drug for treatment of the disease relating to the Jun N-terminal Kinase pathway such as autoimmune and inflammatory disease. They include rheumatoid arthritis, asthma, inflammatory, bowel disease, multiple sclerosis, cardiovascular disease etc.

The Jun N-terminal Kinase(JNK) pathway is activated by exposure of cells to environmental stress or by treatment of cells with pro-inflammatory cytokines. argets of the jnk pathway include the transcription factors c-jun and ATF2. hese transcription factors are members of the basic leucine zipper group that bind as homo and hetro-dimeric complexes to AP-1 and AP-1-like sites in the

promoters of many genes.

In this study the polymerization of anthrapyrazolone-containing monomer is proposed to reduce the toxicity of the drug. also its luminescence characteristics has beech studied since it has conjugated structure and large cross section of chromophore.

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 목적

최근 고분자 분야는 전자재료, 바이오재료, 금속, 무기재료 분야로 연구와 산업영역을 넓혀가고 있으며, 반대로 IT, BT, 금속, 무기 재료 전공자들은 고분자 유기재료로의 연구 분야 확대에도 크게 관심을 나타내고 있다. 그 중에서도 유기 소재의 반도체 성질을 이용한 다양한 응용 연구들이 진행되어 왔다. 그 응용분야로는 유기 EL 디스플레이, 유기 박막 트랜지스터, 태양 전지 등이 있다. 특히 유기EL 은스스로 빛을 내는 특성을 이용하기 때문에 시야각이 넓고 응답속도가 빠르며 얇은 박막 형태로 제조가 가능하여 차세대 디스플레이로 각광을 받고 있다. 특히 고분자를 이용한 유기EL의 경우 저가젹으로 제조할 수 있다는 장점이 있어서 많은 연구가 진행되고 있다. 유기 EL은 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 발현하는 물질을이용하여 소자를 제조하고 풀컬러를 구현하기 때문에 삼원색에 해당하는 물질을 개발하는 것이 무엇보다 더 중요하다 고분자 유기EL의 경우 적색과 녹색 물질은효율과 안정성측면에서 많은 발전이 거듭되어 소형 디스플레이에 적용 가능할 수준까지 개발되었으나, 청색 물질은 아직 성능이 만족 되지 않는 상황이다. 따라서높은 효율을 지니면서, 색 안정성이 우수한 청색 고분자소재를 개발하는 것이 당면과제이다.

본 연구실에서는 광 발광(photoluminescence) 효율이 높을 것으로 예상된 jnk inhibitor(Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one) 물질을 합성하였다 실제로 이 화합물의 PL은 청색을 발현하였으며 그 유도체들 또한 이러한 광 발광 효율이 높을 것으로 판단하고 고분자 유기EL로서 활용도를 기대하며 연구를 시작하였다.

또한 jnk inhibitor의 단백질 활성 억제제로써의 효능은 생명공학, 의학, 약학, 등당 분야에서도 꾸준한 연구가 진행되고 있으며 jnk inhibtor유도체 또한 응용이 가능하리라 판단한다.

본 논문의 서론에서는 JNK(c-Jun N-terminal kinase) 단백질 활성 억제제로 서의 기능을 소개 하고 유기EL의 전반적인 소개와 유기EL의 기술 동향과 활용분야에 대해서 간략하게 소개 하고자 한다.

제 2 절 JNK(c-Jun N-terminal kinase) 소개

일반적으로 JNK(sterss-activated protein kinase, SAPK라고도 함) 는 mitogen-activated protein kinase(일명 MAPK)family의 하나로, 상위의 kinase들 (JNK1/MMK4/SEK1 or JNKK2/MKK7)의 인산화에 의해 활성화가 이루어지며, 주로 세포 사멸에 관여한다고 알려져 있다.

Jun N-말단키나아제(JNK)의 활성경로는 세포를 외부적 스트레스에 노출시키거나 또는 전(pro)염증성 사이토카인으로 세포를 처리함으로써 활성화된다. JNK경로의 목표는 전사인자인 c-jun 및 ATF2를 포함한다. 이들 전사인자는 많은 유전자의 프로모터에서 AP-1 과 AP-1류의 부위에 동종 및 이종-이량 복합체체로서 결합하 는 염기성 류신 지퍼(bZIP)그룹의 일원이다. JNK는 c-jun과 ATF2의 말단 부위에 결합하고 각각의 전사인자 활성화 영역 내에 있는 두 부위를 인산화 시킨다. 3종의 JNK 효소는 별갱의 유전자 생성물로서 동정되어졌고, 10종의 서로 다른 JNK이성 체 형택 동정되었다. 이는 JNK1,JNK2,JNK3의 세가지 유전자의 복식(alternative) RNA스프라이싱 형태임을 나타낸다. JNK1과 JNK2는 인체조직의 도처에서 발현되 는데 반하여, JNK3는 뇌, 심장 및 고환에서 선택적으로 발현된다. 유전자 전사체는 복식 스플라이싱되어서 4종의 JNK1 이성형, 4종의 JNK2 이성형 및 2종의 JNK3 이성형을 만든다. JNK1과 JNK2는 포유동물 조직에서 널리 발현되지만, JNK3는 뇌에서만 발현된다. JNK 신호전달의 선택성은, JNK 경로서 이루어진다. JIP-1은 MARK 모듈,MLK⇒JNKK⇒JNK12,13과 선택적으로 결합하며,MARK의 연속단계 에 있는 다른 효소와는 결합 친화력이 없다. 다른 골격 단백질들은 기질 특이성을 유지할 목적으로, 다른 연속적 MARK신호전달단계를 위해 존재하는 것으로 보인 다. JNK들은 Thr-183과 Tyr-185의 이중 인산화에 의해 활성화된다. 2종의 MARK K 수준의 효소인 JNKK1(MKK4로도 알려진)과 JNKK2(MKK7)는 세포에서 JNK 의 활성화를 매개할 수 있다.

JNK경로의 활성화가 많은 질환에서 보고되어졌으며, 약물 개발을 위하여 이 경로를 목표로 하게 되었다. 게다가, 분자 유전학적 연구로 여러 질환에서 이 경로의병리학적 역할을 입증하였다. 예를 들면, 자기면역과 염증성 질환은 면역체계의 과활성화로 야기 된다. 활성화된 면역세포는 시아토카인, 성장인자, 세포표면 수용체, 세포 부착 분자 및 분해효소를 포함하는 염증성 분자를 코딩하는 많은 유전자를

발현시킨다. 많은 이러한 유전자들은, TNFa, IL-2, E-셀렉틴 및 콜라게나제-1과 같은 세포간질 메탈로프로테인아제를 포함하는 AP-1 및 ATF-2 전사인자들의 활성화를 통하여 JNK 경로에 의하여 조절된다.

$$R_1$$

 $(R_1 \text{ 과 } R_2$ 는 약제학적으로 허용 가능한 염을 포함한다.)

상위의 구조를 갖는 안트라피라졸온 유도체들은 JNK억제제를 함유하는 약제학적 조성물로 제형화 될 수 있으며, 치료될 수 있는 증상들은 류마티스 관절염, 류마티스성 척추염, 골관절염, 통풍, 천식, 기관지염, 낭포성 섬유증, 염증성 장질환, 과민성 대장증후군, 점액성대장염, 궤양성 대장염, 크론병, 위염, 식도염, 간염, 다발성경화증, 아테롬성 동맥졍화증, 심근경색증, 발작, 심장, 간 및 뇌의 허혈성 손상, 장이식거부, 내독소 쇼크, 건선, 습진, 피부염, 간질, 알쯔하이머병, 말초신경병증, 척추상 손상, 파킨스 병 및 암이 포함되는 다양한 질환에 예방 또는 치료에 유용하리라 판단된다.

제 3 절 전기 발광 디스플레이 등장

우리는 급속도로 변화해 가는 정보화 사회를 살고 있다. 지금도 엄청나게 쏟아져나오는 방대한 양의 정보를 받아들이면서 살아가고 있다. 예전에는 신문이나 잡지등의 대중 매체를 통한 정보의 습득이 대부분을 차지하였으나 정보 통신 분야의발달로 정보의 종류도 다양해지고 많은 양의 정보도 빠르게 전달될 수 있게 되었다.

반도체의 개발과 신소재들의 등장으로 눈부시게 발전하게 된 정보통신분야는 인간 과 인간, 인간과 기기 사이의 시각화 된 정보를 전달하기 위하여 빠르고 간편한 디스플레이(Display)를 사용하게 되었다. 이러한 전자 디스플레이를 이용한 정보전달은 생활과 산업의 전 분야에서 가장 보편적으로 널리 사용되어져 왔을 뿐 만아니라 다양해져 가는 정보화 사회의 요구에 부합되는 새로운 기능을 가진 전자디스플레이를 필요로 한다.

전자 디스플레이는 일반적으로 여러 종류의 신호 정보를 전기 신호로 변환하고 이를 다시 광신호로 변환하여 2차원 평면 공간에 숫자, 문자, 도형, 화상, 동영상 등을 형상화하고, 패턴화 된 정보로 표시하여 전달하게 된다. 이 때 광신호가 발광에 의해서 표시하는 경우를 발광형 디스플레이 또는 능동형 디스플레이라고 하며 표시하는 과정에 반사, 산란, 간섭현상 등에 의한 광원의 제어 및 증폭 등의 광변조로 표시하는 경우를 수광형 디스플레이(Non-emissive display) 또는 수동형 디스플레이 (Passive display)라 부른다.

과거 디스플레이를 주도 해왔던 CRT(Cathode Ray Tube)디스플레이는 이미 대형화가 이루어 졌고 수십만 화소와 천연색, 동영상 표시가 우수하나 부피가 크고 대형화에 따른 중량이 많이 나가면서 전력 소모가 많다는 단점들이 있다. 또, 인간의시력 저하의 가장 큰 원인으로 대두되면서, 새로운 종류의 디스플레이 장치, 즉 평판화 되어 부피와 무게를 줄이고 전력 소모가 적고 화질이 우수하면서 가격이 저렴한 디스플레이로의 대체가 요구되었다.

LCD(Liquid Crystal Display)는 1960년대 후반부터 1970년대 초반에 싹트기 시작한 세그먼트 표시방식과 도트 디스플레이가 개발 된 이후 지속적으로 연구 발전하여 1980년대에 와서는 직접회로기술, 반도체기술, 박막형성기술, 액정재료합성기술등의 도움으로 현재 각광을 받으며 상업화에 성공한 대표적인 전자 디스플레이 장치이

다. LCD는 새로운 형태의 전자 디스플레이로 벽걸이 평판 디스플레이의 시대를 열었으나 표시 콘트라스트의 시야각 제한, 비발광 소자의 특성인 어두운 곳에서의 휘도 감소, 저온에서의 응답속도 저하, 대형화에 따른 제작 단가 상승등의 단점들이었다. 하지만 이러한 단점들을 보완하여 TN(Twisted Nematic)-LCD, STN(Super Twisted Nematic)-LCD, MIM(Metal Insulator Metal)-LCD, THF(Thin Film Transistor)-LCD등이 등장하게 되었다.

LCD와 함께 주목받고 있는 평판 디스플레이로 PDP(Plasma Display Panel)와 ELD(Electro-Luminescent Display)가 있다. 이들은 발광형 디스플레이로 수광형 디스플레이와는 달리 응답 속도가 빠르고, 직접 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다 는 장점들을 가지고 있다. PDP의 경우 기체 방전 현상을 이용한 표시소자로 40인 치 이상의 대형화와 컬러화가 용이하고 넓은 시야각을 갖고 있어 고선명 벽걸이용 TV, TV와 PC 모니터의 기능이 복합된 멀티미디어용 표시장치로서 이미 상업화가 이루어 졌다. 그러나 소형 디스플레이로의 제작이 어렵고 제작 공정 단계에서 무기 물 형광체를 ppm 단위의 불순물까지도 제어하여 고 순도로 혼합하여야하는 어려 움이 있고, 게다가 고온의 공정 제어가 필요하여 낮은 단가로 제작이 어렵다는 단 점등을 가지고 있다. ELD는 발광의 기본 소자이니 발광 다이오드(Light Emission Diode ; LED)에 일절 전류를 흘려줌으로써 발광현상을 유도하는 소자를 이용한 전 자디스플레이 장치로, 이미 여러 발광 소자에 대한 연구가 많이 이루어져 있는 상 태이다. 무기물을 이용한 LED의 경우 무기물 반도체 소자로 ZnSe, ZnS, GaM, SiC들을 이용하는데 교류220V 이상의 높은 구동전압과 제작 공정 방법으로 인한 대형화의 어려움을 가지고 있고, 응답속도가 유기물에 비해 느리고, 빛의 삼원색 중 청색발광이 어렵고 가격이 비싸다는 단점이 있다. 반면에, 유기물을 이용한 LED의 경우 유기물의 합성 경로가 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나 므로 전색화가 가능하다. 우기 LED 중에서 단분자 LED는 기계적 강도가 낮고 열 에 의한 결정화가 일어나며, 진공 증착을 해야 하는 까다로운 제작 방법 등의 단점 들이 있다. 이러한 유기 단분자 LED가 가지고 있는 단점들을 보완하기 위하여 고 분자가 도입되었다. 고분자 LED는 고분자 자체가 가지고 있는 제작 공정의 단조로 움으로 가격이 저렴하고, 박막화가 우수하고, 이에 따른 대형화가 용이하며, 휘어질 수 있는 평판 디스플레이 제작이 가능하다는 장점들이 있지만, 청색의 발광 효율이 낮고 수명이 짧다는 단점들이 있다. 최근 고분자 유기발광 소자(Organic Light Emission Diode; OLED)를 이용한 소형 디스플레이가 상업화되어 차세대 디스플레이로 각광을 받고 있으며 성장률 또한 매우 급속도로 오르고 있다.

최근 정보기술(IT) 산업의 발달과 전자제품의 디지털화가 진행되면서 성장성과 수익성을 모두 갖춘 디스플레이 산업이 새로운 부흥기를 맞고 있다. 특히 국내 업체의 세계 점유율 1위인 DRAM이 형성하고 있는 세계시장 규모의 3~4배에 다다를 것으로 보고 있으며 국내 업체들의 기술 수준이 세계 초고에 이르고 있어 추자가활발히 이루어지길 기대하고 있을 뿐만 아니라, 환경 친화적인 부가가치 산업중의하나이다.

제 4 절 유기EL(Organic Electroluminescence)

21세기에 들어서면서 정보화 사회로의 움직임이 가속화되어 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소에 제약 없이 주고 받을 수 있는 정보표시장치에 대한 중요성이급격히 증대하고 있다. 이러한 요구로서 최근 수년 동안 디스플레이에 대한 연구가활발히 진행 되어 왔으며, 그 중 가장 주목 받고 있는 분야 중 하나가 유기 전기발광소자(Organic Electroluminescence Device: OELD) 또는 유기발광 다이오드 (organic light-emitting diode: OLED) 이다.

유기EL(Organic Electroluminescence)은 유기물 저분자 또는 고분자 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공에 재결합 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생되는 현상으로 1963년 Pope 등에의해 고체상태의 유기재료인 anthracene 단결정에 처음 발견되었다. 이러한 연구로부터 유기물에서의 전하주입, 재결합, 여기자의 생성, 발광 등의 기초적인 메커니즘을 이해할 수 있었으나, 소자의 효율이나 수명이 낮았다.

그 후 1987년에 미국Eastman Kodak사의 Tang등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq₃와 TPD라는 이중층 단분자 유기 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광소자를 제작하여 불과 10V 이하의 직류 전압 인가로 1000cd/m²이상의 발광을 실현하였고 Carrier 주입효율을 높이기 위해, 전자적 성질이 다른 2종류의 박막의 조합과 적절한 전극의 선택, 또 발광효율을 높이기 위해 미량의 유기색소를 Doping 처리하여 사용한다는 Host dopantsystem 아이디어에 의해, 기초연구 밖에

없었던 유기 EL을 표시소자로의 적용 가능성을 실제적으로 증명하였다.

그 결과 단색광 유기 EL 표시소자가 시판중인 기기 등의 표시 부품으로 사용되기 시작했으며 유기물로 제작된 EL소자는 유기물의 합성 경로가 다양하고 합성된 분자의 성질을 그대로 나타내어 청색 발광이 용이하기에 Full-color화가 가능하다. 그러나 유기물을 이용한 발광 소자는 기계적 강도가 낮고, 열에 의해 결정화가 일어나는 단점이 있어 이를 보완하고자 고분자를 이용하게 되었다. 고분자는 저분자유기물에 비해 기계적 강도가 좋고, 열안정성이 높으며 유기물과 같이 합성 경로가다양하여 활발히 연구 되었다. 1990년 영국의 Cambridge 대학의 Friend 교수 팀에의해 π-공액 고분자인PPV[poly(p-phenylene vinylene)]를 발광체로 사용한 박막 소자로부터 EL특성을 발견 고분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려 연구가시작 되었다.

Table 1. 유기EL의 특징

장 점	단 점
자체발광(backlight 불필요) 높은 대조비(contrast) 경량 & 박형 광시야각 빠른 응답속도 높은 해상도 유연성 있는 기판의 구현 가능성 저생산비용	제한된 수명 실외 일광에 직접 노출시 판독성 문제 소비전력 개선 필요 대면적화의 어렴움 Image sticking

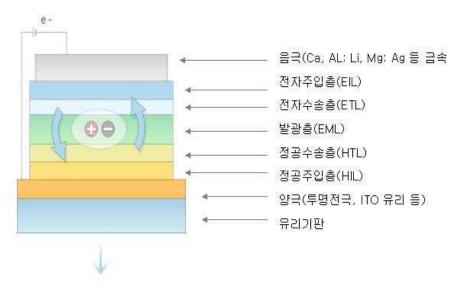
제 5 절 유기전계발광소자(organic light-emitting diode) 의 mechanism과 재료

1. 전기 발광 원리

유기EL(Organic Electro Luminescence Display), OLED란 유기 기판에 적, 녹, 청색 등의 빛을 내는 유기화합물을 사용하여 자체 발광시키는 디스플레이이다. 유기물을 발광층으로 사용하며, 소자의 전기적 특성이 다이오드의 전기적 특성과 유사하여 유기발광다이오드라고도 한다.

OLED는 유기물 층과 음극과 양극으로 구성되어 있다. 유기물 박막(저분자 혹은 고분자)에서 음극(Cathode)과 양극(Anode)을 통해 주입된 전자(Electron)와 정공(Hole)이 재결합되고 이때 생성된 여기자(Exciton)가 바닥상태(Ground state)로 되돌아가면서 특정 파장의 빛을 발광하는 현상을 이용한 것이다.

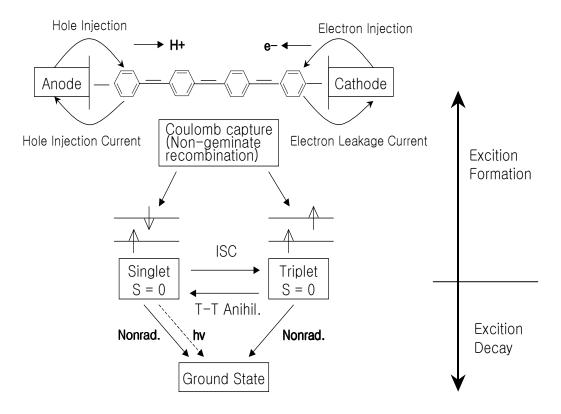
OLED는 디스플레이의 백발광 특성으로 인해 시야각을 갖지 않으며 시인성이 우수하고 액정(Liquid Crystal)을 사용하지 않기 때문에 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며 소비전력이 작고, 자체발광 등의 장점을 가지고 있기 때문에 백라이트가 필요 없어 경량, 박형으로 제작이 가능하다.



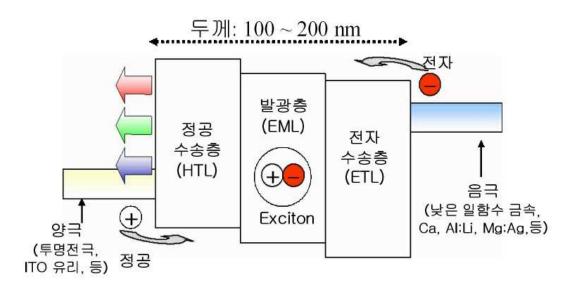
(자료: 삼성SDI 홈페이지)

figure 1. OLED소자의 기본 구조

Schematic Diagram of EL Process



OLED의 여기 과정을 단계별로 살펴보면, 양극과 음극 전극에서 유기층으로 Carrier(전자, 정공)주입, 주입된 Carrier의 양극과 음극으로의 이동, Carrier의 재결합에 의한 여기자(exciton) 생성, 여기자의 이동 및 확산, 그리고 여기자에서의 발광 등의 단계로 이루어져있다. 이 때, 사용되는 유기 재료들은 반절연성을 띠어 유기 박막 내에서 화학적 라디칼 음이온과 라디칼 양이온의 주입이 가능해야 한다. 따라서 음극과 유기층 계면에서는 전자를 환원시키는 라디칼 음이온, 양극과 유기층 계면에서는 전자를 산화 시키는 라디칼 양이온이 생성되어야 하며, 이것은 유기물의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전자를 주입하거나, 유기물의 HOMO(Highest occupied Molecular Orbital)로부터 전자를 이탈시킴으로써 가능하다고 할 수 있다. 한편 여기자는 일중항(singlet)과 삼중항(triplet) 형태로 존재하게 되는데, 일반적인 유기물의 경우, 상온의 삼중항 상태에서는 발광하지 않는 것으로 알려져 있다.



(자료: 전자정보센터, 특허정보분석)

figure 2. OLED 발광원리

2. 발광재료

발광재료에 따라 OLED는 저분자와 고분자로 나뉘며 이에 따라 제조 공정이 달라 진다. 저분자(Small Molecule)는 일반적으로 진공 증착을 통하여 박막 형태로 코팅하며, 고분자(Polymer Molecule)는 스핀 코팅 혹은 잉크젯 프린팅 등의 용액코팅 방법을 사용하여 박막을 입힌다. 저분자는 효율이 좋고 수명이 길며, color 구현이 용이하고 신뢰성이 높은 반면 매우 고가라는 단점이 있으며 고분자는 수명이상대적으로 짧으며, 소재 및 소자기술 향상 속도가 느리지만 저가라는 장점이 있다.

Table 2. 발광재료에 따른 종류

구분	저분자	고분자
제조공정	■ 진공증착	■ 스핀코팅 ■ 잉크젯 프린팅 등의 용액 코팅
장점	■ 조기 양산 가능 ■ 효율 좋음, 수명 김, color구현 용이, 신뢰성 높음	■ 저가
단점	■ 고가	■ 상대적으로 짧은 수명 ■ 소재 및 소자기술 향상 속도가 느림

OLED는 발광방식에 따라 인광과 형광재료로 나누어지며 최근에는 인광 방식이 각광을 받고 있다. 인광은 재결합에 의해 형성된 여기자를 모두 발광에 이용할 수 있기 때문에 내부양자효율(Internal Quantum Efficiency)이 100%이며, 외부양자효율(External Quantum Efficiency)는 20%로 고효율 유기EL이 제작 가능한 반면 형광은 재결합에 의해 형성된 여기자의 내부양자효율이 20%, 외부양자효율은 5%로효율이 크게 차이난다. 발광재료는 박막층 구성을 기준으로 호스트 재료와 도판트재료 로도 구분 할 수 있으며 대체로 모든 저분자 재료를 이용한 발광층은 호스트

재료와 도판트 재료가 동시에 증착되어 있는 도핑 시스템을 채택하고 있으며, 발광색 기준으로 적색 및 녹색은 인광 재료를 선택하는 경향이 다수이다. 패널의 대형화 추세에 따라, 백색 발광 재료 및 공정이 가능한 재료에 대한 연구가 증가하는 상황이다.

3. OLED기술동향 과 활용분야

OLED는 1960년대 안트라센의 발광으로부터 시작해 1987년 Eastman Kodak의 C.W. Tang일행이 전하 주입기능을 분리(정공(正孔)주입층, 전자주입층)한 적층형 녹색 발광 디바이스를 개발한 것에서 시작되었다. 이 디바이스는 10V이하의 직류 전압을 인가해 1,000nit 이상의 발광을 달성하여 이 후 국내외 연구기관에서 OLED 디바이스를 본격적으로 개발하기 시작하였다.

PM OLED를 시작으로 모노컬러, 멀티컬러의 PM OLED가 상품화 되었다. 해상도와 디스플레이 사이즈에 제약이 없고 저전압 구동이 가능해 소비전력 면에서 유리한 이점을 가지고 있는 AM OLED의 개발도 활발히 진행되고 있으며 국내 기업으로는 삼성SDI와 LG전자가 올해 양산에 들어갈 예정이다.

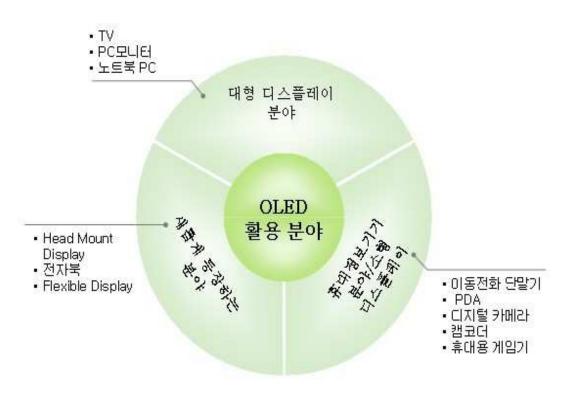
OLED는 수동형과 능동형의 특성상 PM OLED는 소형 디스플레이에 주로 적용되어 조명으로 발전할 것이며 AM OLED는 대형화가 가능한 만큼 TV 디스플레이업체들과의 경쟁을 통해 TV 디스플레이에 진입하기 위해 노력할 것이다. OLED는 꿈의 디스플레이로 불릴 만큼 다양한 장점을 가지고 있지만 LCD의 성능도 크게발전한 만큼 앞으로 치열한 경쟁을 통해 대표적인 디스플레이인 TV산업에 진출할 것으로 보인다.

발광재료에 따라 고분자와 저분자로, 구동방식에 따라 수동형과 능동형으로, 발광 방식에 따라 인광과 형광, 발광 방향에 따라 상부발광과 하면발광으로 ,컬러패터닝 방식에 따라 삼색 발광법, 백색법, 색변화법, 잉크젯 프린팅, LITI로 나뉜다.

OLED는 대형화에 한계가 있어 주로 소형 디스플레이에 사용되는 PM OLED(수동형)와 대형과가 가능한 AM OLED(능동형)가 있다. 현재는 주로 PM OLED를 위주로 카오디오, 휴대폰 외부창, 디지털카메라 표시창, 카네비게이션, PDA와 같은

소형 디스플레이를 중심으로 활용되고 있으며 점차 AM OLED의 기술 발전에 따라 데스크탑 PC모니터, 노트북모니터 등과 같은 중대형 디스플레이와 TV같은 대형 디스플레이 영역으로 확장해 나갈 것으로 보인다.

Sanyo, Kodak, Pioneer, SNMD등의 기업들은 이미 2~5인치 급 OLED 제품을 발표하여 실용화 단계에 이르고 있으며 핸드폰, 카네비게이션, Hand PC등의 제품은 이미 채용되어 특히 핸드폰 외부창에서 OLED를 쉽게 찾아볼 수 있다.



(자료: 알앤디비즈)

figure 3. OLED 활용분야

제 2 장 실 험

제1절 시약 및 기기

1. 시 약

1-Chloroanthraquinone (98%), 1,5-dichloroanthraquinone (96%), hydrazine monohydrate(98%) 는 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 2-hydroxyethylhydrazine (98%)은 Fluka사의 제품을, 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)(99+%)는 Sigma의 제품을 정제 없이 사용하였다.

Dimethylacetamide(DMAc), dimethylformamide(DMF), pyridine, thionyl chloride, acetone, tetrahydrofuran 는 CaH₂, K₂CO₃, MgSO₄, triphenyl phosphite를 이용하여 문헌에 나와 있는 방법으로 정제하여 사용하였다. 실리카 젤 컬럼 분리에 사용된 n-hexane, ethyl acetate, methanol은 정제 없이 Junsei사의 것을 사용하였다. Acryloyl chloride 와 sebacoyl chloride는 각각 acrylic acid, sebacic acid를 SOCL₂로 chlorination하여 사용하였다. 중합에 사용된 MMA 와 St 단량체는 Junsei 사의 것을 문헌에 나와 있는 방법으로 정제 하여 사용하였다.

2. 7] 7]

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL Co. JNM-LA300

FT-IR spectrometer : Thermo Co. Nicolet6700

UV-visible spectrophotometer : Mecasys Co. 2120UV

Spectrofluorophotometer : Shimadzu Co. RF-5301PC

DSC : TA Co. DSC 2010

Melting point apparatus : Fisher-Johns Co.

제2절 단위체의 합성

본 연구에서 합성하는 Anthrapyrazolone 과 그 유도체들의 합성 경로는 다음과 같다.

Scheme 1

1. 1-Hydrazinoanthra-9,10-quinone의 합성

1-Chloroanthraquinone 10g(0.04 mol)을 pyridine 250ml에 40℃로 가열하여 용해시킨 후에 hydrazine monohydrate 29.9ml(0.61mol)를 서서히 첨가하여 140℃에서 16시간 동안 환류 시켰다. 이렇게 얻어진 반응용액을 에탄올/증류수=1/4(v/v) 1000ml에 떨어뜨려 노란색 침전물을 얻었다.

침전물을 여과하여 모은 후 증류수로 수회 세척하고 메탄올로 재결정하여, 60℃ 진공 오븐에 하루 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 화합물은 Fisher-Johns사의 Melting point 측정 장치로 관찰 하였고 녹는점은 265℃이고 수득율은 78%(7.65g)였다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 4, 5 에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼 (KBr): 3247 cm⁻¹ (N-H stretching, NH)

3147, 3344 cm⁻¹ (N-H stretching. NH₂)

1658 cm⁻¹ (C=O stretching)

1380 cm⁻¹ (C-N stretching, CN)

¹H-NMR 스펙트럼(DMSO-d₆): 13.84 ppm (1H, s, -N*H*NH₂)

7.54, 7.4 ppm (2H, s, $-NHNH_2$)

8.33~7.59 ppm (7H, m, aromatic)

2. Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성

1-Hydrazinoanthra-9,10-quinone 3g(0.012mol)을 50℃의 6N HCl 염산수용액에 넣고 7-8시간 동안 반응 하고 반응용액을 실온에서 식혀 여과하였으며 증류수로 수회 세척한 후 아세톤으로 재결정하여 진공 건조 시켰다. 이렇게 얻어진 화합물을 다시 실리카 겔 관 크로마토그래피 이용하여 분리하였다.

화합물의 녹는점은 283℃이고 수득율은 6.89%(0.18g)였다. 이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 4, 5 에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼 (KBr): 3159 cm⁻¹ (N-H stretching. N

1666 cm⁻¹ (C=O stretching)

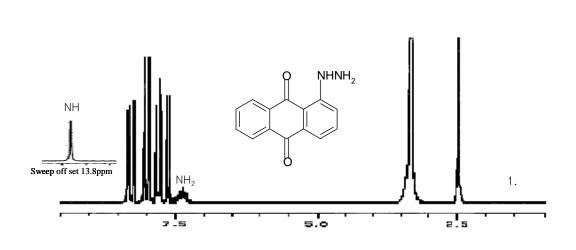
1380 cm⁻¹ (C-N stretching. CN)

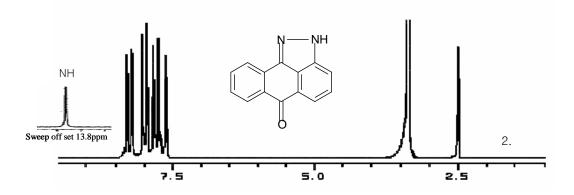
¹H-NMR 스펙트럼(DMSO-d₆): 13.79 ppm (1H, s, -N*H*)

8.34~7.58 ppm (7H, m, aromatic)

figure 4. 1. ¹H-NMR spectra of the 1-Hydrazinoanthra-9,10-quinone

2. $^{1}\mathrm{H-NMR}$ spectra of the Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one





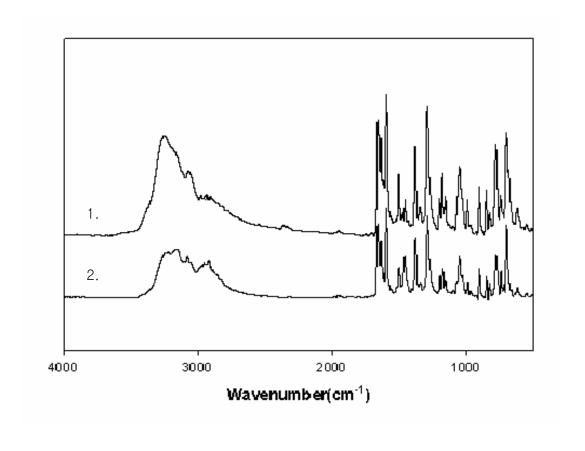


figure 5. FT-IR spectra of the compound 1, 2 (KBr).

3. 2-Hydroxyethyl-Anthrapyrazolone의 합성

1-Chloroanthraquinone 5g(0.021mol)을 pyridine 120ml에 넣고 40℃로 가열하여 용해시킨 후에 2-hydroxyethylhydrazine 4.794g(0.063mol)를 서서히 첨가하여 14 0℃에서 16시간 동안 환류 시켰다. 회전 증발기 장치를 이용하여 pyridine을 제거하고, 제거 되지 않고 남아있는 여분의 pyridine용매를 제거 하기위해 증류수에 세척하고 여과 하여 진한노랑색침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 수회 증류수에 세척한 후 메탄올에 재결정하여 50℃, 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 주황색 결정의 화합물을 얻었다. 이렇게 얻어진 화합물은 녹는점이 100℃이고 수득율은

78%(3.8g)이였다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 6, 7 에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼 (KBr) : 3426 cm^{-1} (O-H stretching)

 $2921~\mathrm{cm}^{-1}$ (C-H stretching)

1667 cm⁻¹ (C=O stretching)

 $1380~\mathrm{cm}^{-1}$ (C-N stretching)

¹H-NMR 스펙트럼(DMSO-d₆): 7.70~8.10ppm (7H, m, aromatic)

4.62~4.66ppm (1H, t, OH)

 $4.94 \sim 4.98 \text{ppm}$ (2H, q, CH₂)

 $3.87 \sim 3.93$ ppm (2H, t, CH₂)

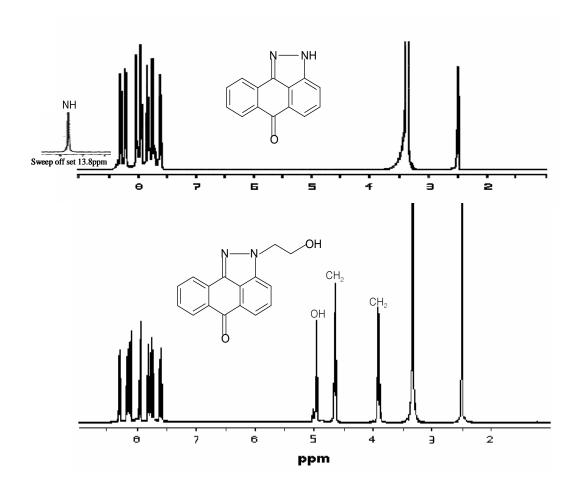


figure 6. $^{1}\mathrm{H-NMR}$ spectra of the 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone.

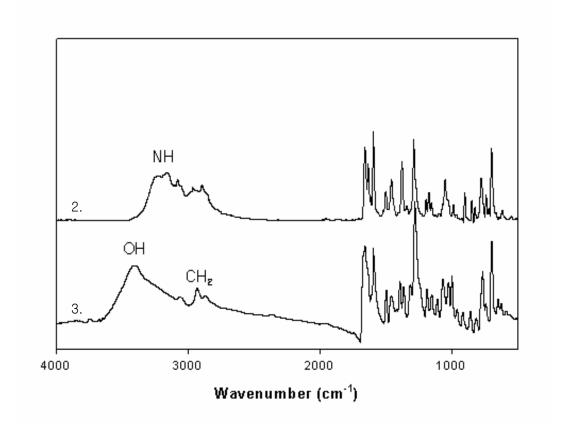


figure 7. FT-IR spectra of the compound 2, 3 (KBr).

DHAP의 합성 경로는 다음과 같다.

Scheme 2

$4.\,\,5$ -chloro-2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone

1,5-dichloroanthraquione 3g(0.0108mol)을 pyridine 100ml에 넣고 가열하여 용해시 킨 후에 2-hydroxyethylhydrazine 2.462g(0.032mol)를 서서히 첨가하여 140℃에서 20시간 동안 환류 시켰다. 회전 증발기 장치를 이용하여 pyridine을 제거 하고, 이 렇게 얻어진 생성물을 추출하기 위해 증류수에 떨어드려 진한노랑색 침전물을 얻었다. 침전물을 증류수로 수회 세척한 후 THF로 재결정 하였다. 이렇게 얻어진 화합물의 수득율은 80%(2.3g) 이였다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 9, 12 에 나타내었다.

```
3426 \text{ cm}^{-1}
FT-IR 스펙트럼 (KBr):
                                                                       ( O-H stretching )
                                          2921 \text{ cm}^{-1}
                                                                       ( C-H stretching )
                                          1667 \text{ cm}^{-1}
                                                                       ( C=O stretching )
                                          1380 cm<sup>-1</sup>
                                                                       ( C-N stretching )
<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼(DMSO-d<sub>6</sub>): 7.70~8.10ppm
                                                                   (7H, m, aromatic)
                                                                        (1H, t, OH
                                          4.62 \sim 4.66ppm
                                                                       (2H, q, CH<sub>2</sub>)
                                          4.94 \sim 4.98 \text{ppm}
                                                                                              )
                                          3.87 \sim 3.93 \text{ppm}
                                                                        (2H, t, CH<sub>2</sub>
                                                                                             )
```

5. Arapyrazolonely의 dihydroxy 유도체의 합성(DHAP)

5-chloro-2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone. 2.3g을 pyridine 70ml에 녹인 후에 2-hydroxyethylhydrazine. 1.74g(0.023mol)를 첨가한 후 140℃에서 10시간 동안 환류 하였다. 이렇게 얻어진 화합물을 관 크로마토그래피로 분리 하였다. 얻어진 화합물의 수득율은 35%(1.2g)이였다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 8, 10, 11, 12에 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼 (KBr):	$3425\mathrm{cm}^{-1}$	(O-H stretching)
	$2931 {\rm cm}^{-1}$	(C-H stretching)
	$1650 {\rm cm}^{-1}$	(C=N bending)
	$1367 \mathrm{cm}^{-1}$	(C-N bending)
¹ H-NMR 스펙트럼(DMSO-d ₆)	$7.41 \sim 7.52$ ppm	(6H, m, aromatic)
	$4.46 \sim 4.49 \text{ppm}$	(2H, t, CH ₂)

```
3.85 \sim 3.89 \text{ppm}
                                                                           (2H, q. CH<sub>2</sub>
                                                                           (1H, t, OH
                                                  4.92 \sim 4.95 \text{ppm}
                                                                                                 )
<sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼(DMSO-d<sub>6</sub>)
                                                                       ( CH<sub>2</sub>, hydroxy ethyl )
                                                  53.8ppm
                                                  61.9ppm
                                                                       ( CH<sub>2</sub>, hydroxy ethyl )
                                                                        ( C-N, pyrazole )
                                                  110.1ppm
                                                  112.2ppm
                                                                        ( C=N, pyrazole )
                                                  124.3 , 124.7, 128.5, 129.5
                                                  140.3 ppm
                                                                        ( 5C
                                                                                 aromatic ring )
```

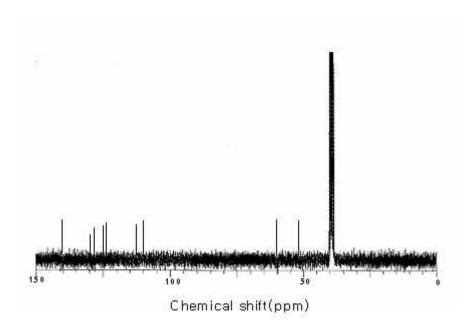


figure 8. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of DHAP.

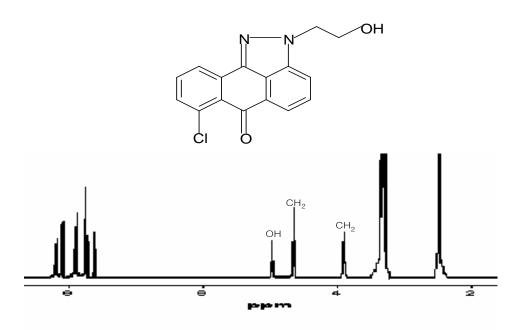


figure 9. $^{1}\mathrm{H-NMR}$ spectra of the 5-chloro-2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone

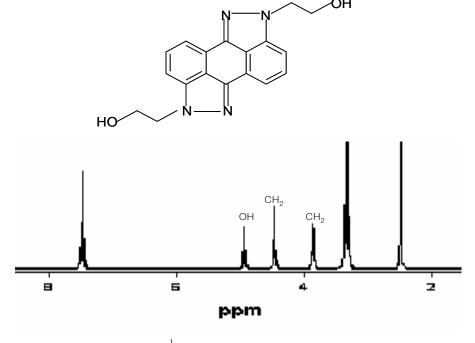


figure 10. $^{1}\mathrm{H-NMR}$ spectra of the DHAP.

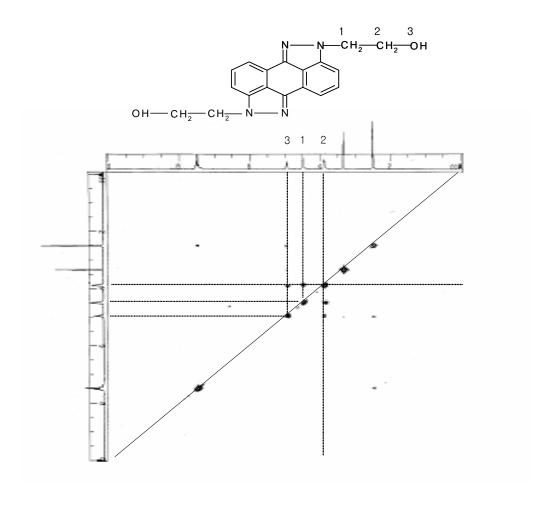


figure 11. Cosy NMR spectra of dihydroxy anthrapyrazolone monomer

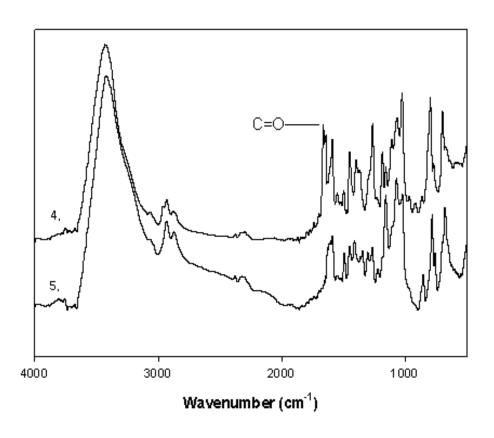


figure 12. FT-IR spectra of 5-CHEAP, DHAP

Scheme 3

6. 2-Anthrapyrazolone ethyl acrylate 합성(APEA)

2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone 1g(0.0037mol)을 질소 분위기하에서 용매NMP 20ml에 녹였다. 이를 얼음 중탕으로 옮겨 저온을 유지 하였다. 여기에 acryloyl chloride 0.6g(0.006mol)를 서서히 떨어뜨리고, 저온을 유지 하면서 10시간 동안 반응하고, 상온에서 5시간 반응시킨 후 반응용액을 메탄올과 증류수 혼합 용매에 떨어 뜨려 연두색 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 수 회 증류수로 세척한다음 진공오븐에 48시간 동안 건조하여 최종 생성물을 얻었다. 수득율은 90%(0.88g)이였다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 13, 15 에 나타내었다.

```
FT-IR 스펙트럼 (KBr): 2999, 2952cm<sup>-1</sup> ( CH,CH<sub>2</sub> stretching ) 
1732cm<sup>-1</sup> ( C=O, stretching ) 
1148cm<sup>-1</sup> ( C-O, stretching ) 
1662cm<sup>-1</sup> ( C=N, bending ) 
1243cm<sup>-1</sup> ( C-N, bending )
```

```
<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼(CDCL<sub>3</sub>-d): 8.86, 8.84, 8.23, 8.21, 8.06, 8.04ppm 7.30~7.71ppm (7H, m aromatic ring) 5.77~5.80, 6.25~6.31ppm (2H, d CH<sub>2</sub>=CH) 5.96~6.05ppm (1H, dd CH<sub>2</sub>=CH) 4.81~4.84ppm (2H, t, CH<sub>2</sub>) 4.67~4.71ppm (2H, t, CH<sub>2</sub>)
```

7. Dianthrapyrazolone ethyl acrylate 합성(DAPEA)

DHAP1g(0.0031mol)을 질소 분위기하에서 용매 NMP 20ml에 녹였다. 이를 얼음 중탕으로 옮겨 저온을 유지 하였다. 여기에 acryloyl chloride 0.9g(0.009mol)를 서서히 떨어뜨리고, 저온을 유지 하면서 10시간 동안 반응하고, 상온에서 10시간 반응시킨 후 반응용액을 메탄올과 증류수 혼합 용매에 떨어 뜨려 연갈색 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 침전물을 수 회 증류수로 세척한 다음 진공오븐에 48시간 동안 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

이 화합물의 FT-NMR 과 FT-IR 스펙트럼을 각각 figure 14, 15 에 나타내었다.

```
FT-IR 스펙트럼 (KBr): 2999, 2952cm<sup>-1</sup> ( CH,CH2 stretching )
1732cm<sup>-1</sup> ( C=O, stretching )
1148cm<sup>-1</sup> ( C-O, stretching )
1662cm<sup>-1</sup> ( C=N, bending )
1243cm<sup>-1</sup> ( C-N, bending )
```

```
<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼(CDCL<sub>3</sub>-d): 7.3~7.7ppm (6H, m aromatic ring)
5.77~5.80, 6.25~6.31ppm (2H, d CH<sub>2</sub>=CH)
5.96~6.05ppm (1H, dd CH<sub>2</sub>=CH)
4.70~4.72ppm (2H, t, CH<sub>2</sub>)
4.64~4.67ppm (2H, t, CH<sub>2</sub>)
```

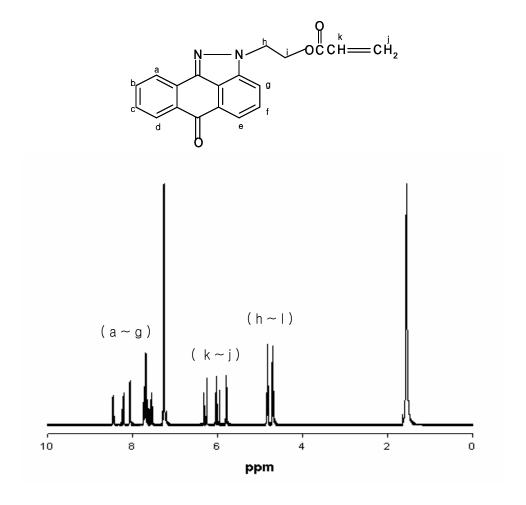


figure 13. $^{1}\text{H-NMR}$ spectra of the APEA.

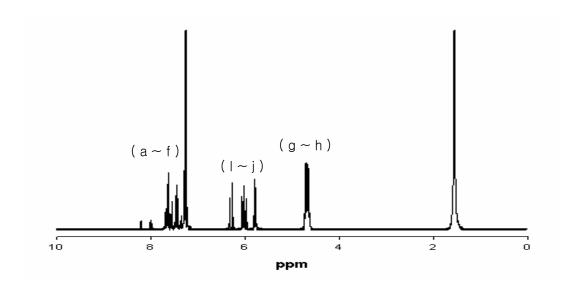


figure 14. ¹H-NMR spectra of the DAPEA.

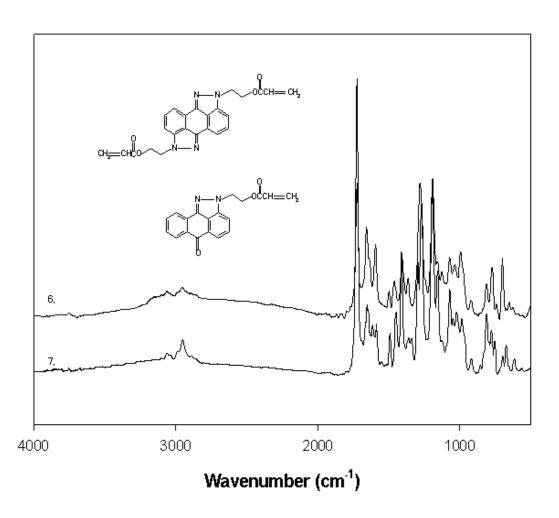


figure 15. FT-IR spectra of APEA, DAPEA.

제3절 중합체의 합성

본 논문에서 합성한 (안트라피라졸을 함유한) acrylic monomer는 질소 분위기 하에서, 용매NMP 5ml/g 에 녹이고 개시제 AIBN을 1× 10⁻³ wt%를 사용하여 75℃에서 6시간동안 자유라디칼 중합 방법으로 만들었다. MMA copolymer는 단량체의비율을 1:1로 하여 6시간동안 자유라디칼 공중합을 하였다.

Styrene copolymer 역시 같은 방법으로 만들었다. 반응 용액을 메탄올에 떨어 뜨려침전물을 얻은 후 그 침전물을 걸러 50℃에서 약 24시간 동안 진공 건조시켰다. 합성된 DHAP1g(0.0031mol)을 sebacoyl chloride 0.74g(0.0031mol) 와 용매NMP 10ml,에 용해하고 질소 분위기하에 140℃에서 20시간 동안 축합 중합 하였다. 이고분자들의 FT-NMR, FT-IR spectra를 figure16~22 나타내었다.

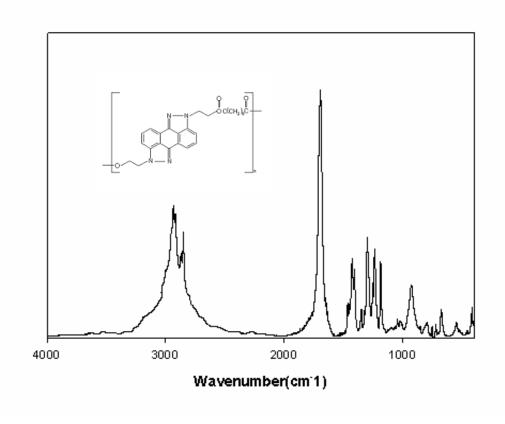


figure 16. FT-IR spectra of poly(DHAP sebacate)

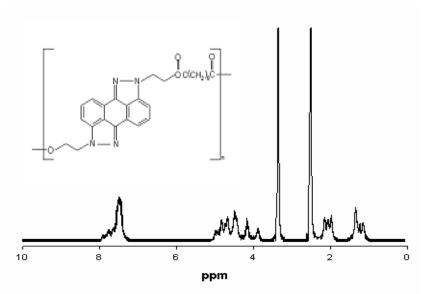


figure 17. FT-NMR spectra of poly(DHAP sebacate).

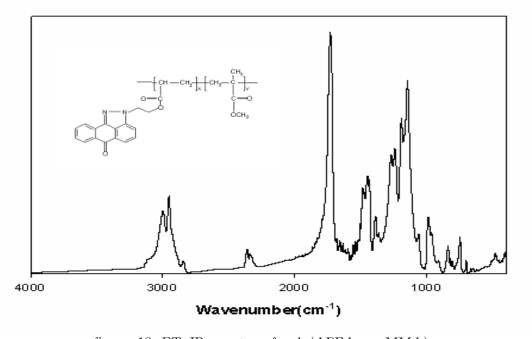


figure 18. FT-IR spectra of poly(APEA-co-MMA)

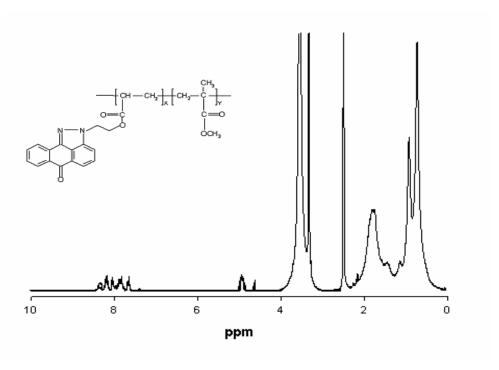
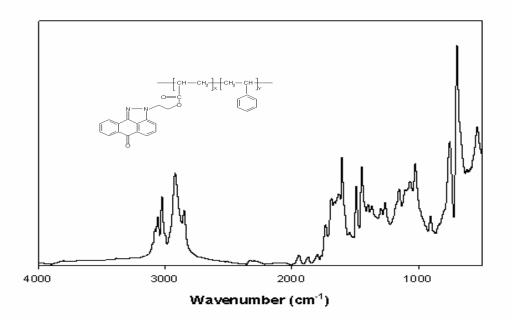


figure 19. FT-NMR spectra of poly(APEA-co-MMA).



 $figure\ 20.\ FT-IR\ spectra\ of\ poly(APEA-co-Styrene)$

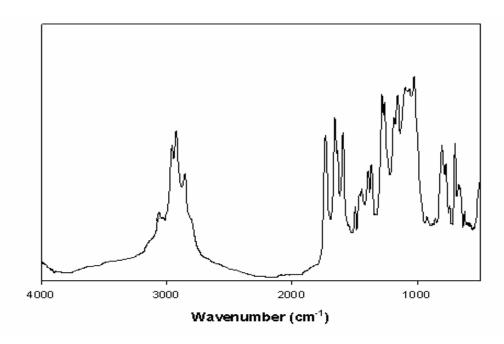


figure 21. FT-IR spectra of poly(APEA).

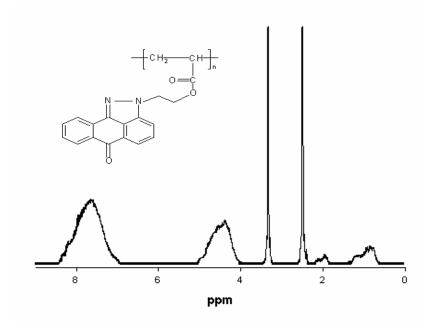


figure 22. FT-NMR spectra of poly(APEA).

제 3 장 결과 및 고찰

제1절 단위체 및 중합체 합성 확인

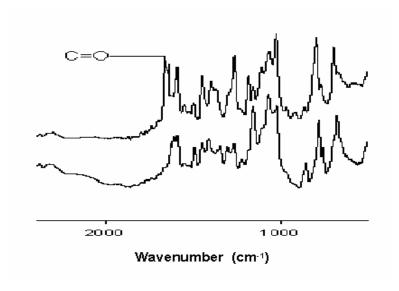
본 실험에서 합성 된 단위체들의 녹는점은 Fisher-John's 녹는점 측정기로 측정하였고, 구조 분석은 JEOL사의 JNM-LA300 FT-NMR과 Thermo. Co. Nicolet 6700 FT-IR 분광기를 사용하여 얻어진 스펙트럼으로부터 구조를 확인하였다.

Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one의 합성은 1-chloroanthraquinone을 hydrazine hydrarate로 hydrazinolysis시켜 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone을 합성하였다. IR 스펙트럼에서 3247cm⁻¹와 3347cm⁻¹에서 나타난 아미노기의 신축진동 흡수띠와 ¹H-NMR스펙트럼에서 7.54ppm과 13.84ppm에서 나타난 아미노기의 양성자 피크로 확인하였다. 1-hydrazinoanthra-9,10-quinone을 6N의 염산수용액에서 반응하여 jnk Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one을 합성하였다, IR 스펙트럼에서 3159cm⁻¹에서 아 미노기를 확인하였고 1666cm⁻¹에서 카르보닐기를 확인하였으며 ¹H NMR 스펙트럼 에서 13.79ppm에서 singlet 아미노기 양성자 피크와 8.34~7.58ppm에서 multiplet으 로 나타난 aromatic ring의 양성자 피크를 확인하였다. 이는 고리화반응이 일어 날 때 중간체인 hydrazone을 거쳐 물분자가 이탈되어 pyrazole고리를 형성하는 것으로 보인다. 하지만 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone 합성의 경우 중간단계를 거치지 않고 2-hydroxyethylhydrazine로부터 물분자와 염산기체가 이탈되어 고리를 형성 하는 것으로 판단된다. 합성된 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone은 IR스펙트럼에 서 $3426 \mathrm{cm}^{-1}$ 과 $2921 \mathrm{cm}^{-1}$ 에서 히드록시기와 에틸기의 신축진동 흡수띠를 확인하였 고 ¹H-NMR 스펙트럼에서 3.83~3.93ppm, 4.94~4.98ppm, 4.62~4.66ppm에서 각각 hydroxyethyl기를 확인하였다.

1-hydrazinoanthra-9,10-quinone은 hydrazide 그룹으로 대체되어 265℃에서 녹는점이 보이고 anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one은 pyrazole고리로 전환 시 견고한 고리의 영향으로 284℃에서 녹는점이 관찰 되었다.

하지만 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone은 hydroxyethyl기의 유연성으로 인해 100℃에서 녹는점이 보였다. DHAP의 합성은 1,5-dichloroanthraquinone을 출발 물질로 하여 과량의 2-hydroxyethylhydrazine을 피리딘 용매에서 reflux하였다. 합성

된 화합물은 부반응이 많아 순도가 높지 않은 상태의 화합물을 얻었다. 실제로 얇 은막 크로마토그래피(TLC)를 이용하여 화합물을 분리 확인 결과 여러 포인트가 관 찰 되었으며 이를 효과적으로 분리하기 위해 실리카 겔 관 크로마토그래피를 이용 하여 분리 하였다. 이렇게 얻어진 화합물의 수득률이 현저하게 낮았으며 목적한 화 합물 이외에 부반응(불순물) 들이 많이 분리 되었다. DHAP의 수득율을 높이기 위 해 출발물질과 2-hydroxyethylhydrazine 의 몰비를 1:3으로 반응하여 중간체인 5-chloro-2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone을 합성하였다. 이 화합물의 'H-NMR 스펙트럼은 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone 와 chemical shift, 적분비가 일치 하 였으며 IR 스펙트럼의 경우 3428cm⁻¹와 1666cm⁻¹ 의 히드록시기와 카르보닐기의 신축진동 흡수띠를 확인하였다. 이렇게 합성된 화합물을 위와 동일한 방법으로 반 응 하여 DHAP을 합성하였다. 합성된 반응물을 실리카 겔이 충진 되어진 관을 이 용하여 용리크로마토그래피법으로 분리 하였다. 이때 이동상(용리액 eluent)은 n-heaxane 과 ethyl acetate를 1:8로 하여 이용하였다. 관 크로마토그래피로 정제한 화합물의 수득율은 35%였고 녹는점은 200℃이다 이는 두 번의 고리화반응이 목적 화합물의 수율을 높이는데 효과적이며, 화합물의 구조상 pvrazole고리의 강직함의 영향이다. 이 화합물의 ¹H-NMR스펙트럼의 aromatic ring : ethyl : hydroxy 적분 비가 3:4:1로 확인 하였으며 carbonyl기의 사라짐은 IR 스펙트럼으로 확인 하였다.



APEA 와 DAPEA의 합성은 각각의 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone 와 오메를 질소 분위기 하에 Acryloyl chloride와 저온 상태에서 반응을 하였다. 각각의 화합 물의¹H-NMR스펙트럼의 chemical shift가 5.77~5.80, 6.25~6.31ppm (CH₂=CH), 5.96~6.05ppm (CH₂=CH), 4.70~4.72ppm (CH₂), 4.64~4.67ppm(CH₂)가 같았으며 IR 스펙트럼은 2999,2852cm⁻¹(CH,CH₂) 1732cm⁻¹에서 카르보닐 신축진동 흡수띠를 확인 하였다.

중합체들은 제2장 3절에 언급 바와 같이 합성 하였다. 이 중합체들의 구조 분석은 FT-IR, FT-NMR을 이용하였다. DHAP 와 sebacoyl chloride의 축합중합체는 2997cm-1 과 2992cm-1 의 ethyl을 확인 하였고, 1732cm-1에서 carbonyl를 확인 하였다. 하지만 MMA 공중합체의 경우 pyrazole 단위체의 피크는 상대적인 조성비의 차이로 인해 확인하기 어려웠지만 FT-NMR에서 고분자의 ¹H 양성자 피크와 적분비가 일치 하는 것을 확인하였다.

제2절 단위체 및 중합체의 특성 확인

1. 단량체 및 중합체의 일반적인 성질

가. 단량체의 성질

본 연구에서 합성한 단량체 및 중합체는 단백질 활성 억제제로 알려진 jnk의 유도체들이다. 합성된 jnk 유도체들은 jnk의 선택적 억제제뿐만 아니라 이들의 제조방법, 이러한 억제제를 함유하는 약제학적 조성물 및 jnk 활성에 반응하는 여러 질환에 대해서 효과적이며 연구할 가치가 있는 물질이라 판단한다. 헤테로고리 화합물 중에서 질소 헤테로고리 화합물인 pyrazole고리 화합물 혹은 유도체들은 항균성, 항염증성, 혈압강하성, 제초성, 항암성 등과 같은 다양한 생리 활성을 가지는 것으로 보고되어 왔다. 본 연구에서 Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one 유도체에 pyrazole고리가 접합된 화합물을 합성 하였다 이 화합물은 일반적으로 자유염기로서 이용 될 수 있으며, 대안으로 산이 부가된 염의 형태로 합성 할 수 있어 약제학적인 이용뿐만 아니라 새로운 농약으로 활용도 가능하리라 판단한다.

나. 중합체의 성질

본 연구에서 합성한 pyrazole고리가 접합된 jnk유도체를 sebacoyl chloride 와 축합 중합 하였고, jnk유도체를 함유하는 아크릴 중합체는 MMA, St와 공중합 하였다. 중합체들은 위의 단량체 성질과 같이 활용이 가능하리라 판단된다. 중합체의용해도는 aprotic극성 용매뿐만 아니라 일반적인 유기용제에도 잘 용해되었으며, MMA, St와 공중합 된 중합체는 PMMA 혹은 PS의 용해도와 비슷한 성질을 나타내었다. 이는 pyrazole 단위체 보다 MMA또는 styrene의 조성비가 상대적으로 커서 MMA, St 의 고유의 용해도가 더 강하게 나타난 것으로 판단된다.

중합체들의 열적 특성은 가열속도를 10℃/min로 하여 시차주사열량계(DSC)로 관찰하였다. pyrazole 고리와 방향족 고리가 접합되어 있는 강직한 구조 자체가 가지

고 있는 열안정성은 우수 할 것으로 보이나 중합체의 주사슬과 곁사슬에 유연격자를 가지고 있어 유리전이 온도를 지난 후에 녹는점은 관찰 되지 않고 350℃부터분해되는 것으로 관찰 되었다.

중합체의 점성도는 DMAc 용매에 0.1g/dl 용액을 만들어 Ubbelohde 점도계를 사용하여 35℃항온조에서 측정 하였다.

firgure 19 에서 중합체들의 DSC thermogram을 나타내었다.

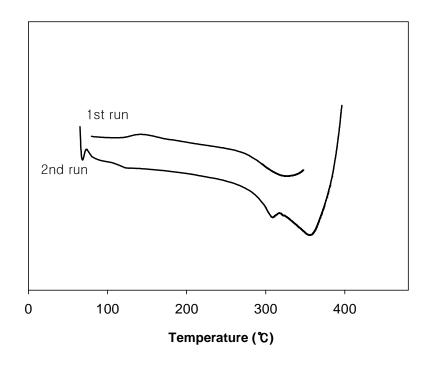


figure 23. DSC thermograms of poly(APEA-co-MMA)

Table 3. Properties of polymers

Properties of polymer							
Polymer	η _{inh} ^a	Tg(℃)	Tm(℃)	Tc(℃)			
poly(DHAP sebacate)	0.36	b	124	b			
poly(APEA-co-MMA)	0.89	112	305	130			
poly(APEA-co-Styrene)	0.92	98	320	b			
poly(APEA)	1.05						

a Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.1g/dl in DMAc

2. 중합체의 광학 특성

단량체 및 중합체의 UV 흡수 영역은 Mecasys Co. Optizen 2120UV로 관찰 하였고 발광 파장은 Shimadzu Co. RF-5301PC 로 관찰하였다. solvent는 THF 99.5% spectro photometric garde를 사용 하였으며, 석영셀을 사용하여 관찰 하였다.UV 흡수 스펙트럼을 측정 할 때 1×10^{-4} wt%로 희석 시켜 관찰 하였고, 발광 특성은 1×10^{-6} wt%로 측정하였다. 출발 물질인 1-chloroanthraquinone 과 1,5-dichloroanthraquinone 의 UV 흡수 스펙트럼은 338nm에서 최대 흡수 피크를 나타내었으며, 발광 파장 또한 369nm에서 최대 발광피크가 관찰 되었다. 합성된 2-hydroxyethyl-Anthrapyrazolone 과 DHAP의 UV 스펙트럼은 410nm에서 흡광도를 보였으며, 발광 스펙트럼은 463nm에서 형광을 보였다. 축합중합체의 경우 UV 흡수 스펙트럼 410nm으로 단량체와 일치하였으며 발광 스펙트럼 또한 466nm로 형광 파장영역이 일치 하였다.

anthrapyrazole를 함유한 acrylic 공중합체 film 상태에서 UV 흡수 스펙트럼 410nm

b Not observed

로 용액상태와 같았으나 발광 스펙트럼의 경우 486, 496, 508nm 으로 장파장 영역의 발광이 증가하였다. 이렇게 용액상태와 필름상태에서의 최대 발광 영역의 차이는 solution 상태에서는 사슬 간의 거리가 있어 발광효율에 영향이 없지만 필름 상태에서는 excimer를 형성하여 장파장 영역이 증가된 것으로 판단된다.

figure $24 \sim 30$ 에서 중합체의 UV 스펙트럼 과 fluorescence emission 스펙트럼을 나타내었다.

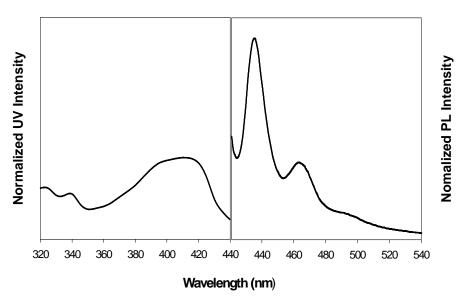


figure 24. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA) λ^{em}_{max} 466nm

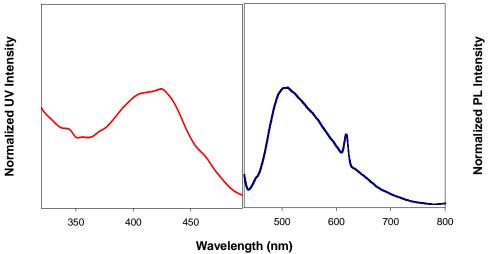


figure 25. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA) thin film $\lambda^{em}_{\ max}508nm.$

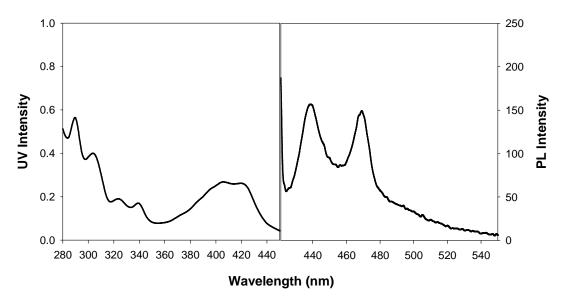


figure 26. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(DHAP sebacate) EX wavelength 410nm, $\lambda^{\rm em}_{\rm max}467\rm nm$

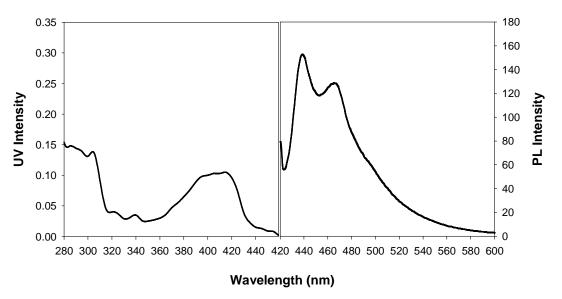


figure 27. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA co-MMA). EX wavelength 410nm, $\lambda^{\rm em}_{\rm max}$ 467nm

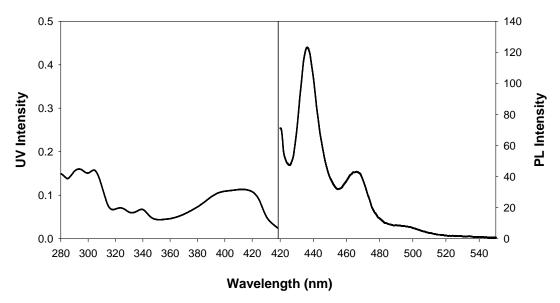


figure 28. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA-co-Styrene). EX wavelength 410nm, $\lambda^{\rm em}_{\rm max}$ 467nm

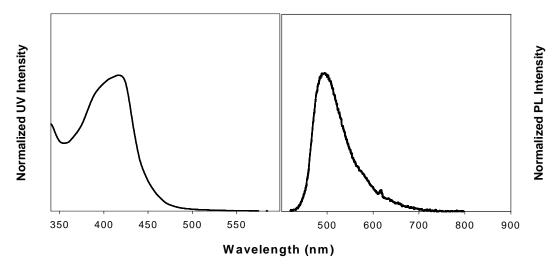


figure 29. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA-co-mma) thin film λ^{em}_{max} 486nm

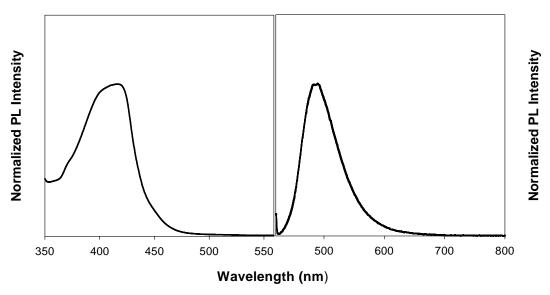


figure 30. UV-vis absorption and photoluminescence of poly(APEA-co-Styrene) thin film $\lambda^{em}_{\ max}$ 496nm

제3절 결론

본 논문에서 합성한 anthrapyrazolone 유도체를 함유한 축합중합체와 acrylic 공중합체의 특성을 조사한 결론은 다음과 같다.

- 1. JNK inhibitor(Anthra[1,9cd]pyrazol-6(2H)-one)은 화학적 고리 탈수화 반응에 의해 pyrazole고리를 만들며 합성 되었다.
- 2. 안트라피라졸 유도체 들인 화합물들은 자유염기로서 이용 될 수 있으며, 산이부가된 염의 형태로 합성할 수 있으며, 이는 jnk 억제제를 함유하는 약제학적 조성물로 제형화가 가능하다.
- 3. JNK inhibitor 유도체인 2-hydroxyethyl anthapyrazolone을 합성하고 anthrapyrazole 고리를 함유한 고분자를 합성하였다.
- 4. 중합체들은 열적/화학적 고리 탈수 반응으로 pyrazole 고리 구조를 갖는 강직한 중합체로 전환되어 열안정성이 우수 할 것으로 보이나 주사슬과 곁사슬의 유연격자 도입으로 인해 유리전이 온도 이후에 350℃에서 분해되었다. 에탄올, 메탄올과 같은 일반적인 유기용매에 우수한 용해도를 보였으며 MMA copolymer와 Styrene copolymer는 aprotic 용매와 몇몇 유기 용매에 용해되었다.
- 5. 중합체들의 UV 흡수 스펙트럼의 경우 $\pi \to \pi^*$ 전이에서 생기는 세 가지 흡수 띠를 보였으며 발광 스펙트럼의 경우 $438 \text{nm} \sim 550 \text{nm}$ 영역에서 형광을 나타내었고 최대 발광 스펙트럼은 $\lambda^{\text{em}}_{\text{max}} = 465 \text{nm}$ 인 청색영역에서 형광을 나타내었다.
- 6. 축합중합체의 경우 film 제작이 어려웠고 공중합체들의 film 상태에서의 UV 흡수 스펙트럼의 경우 410nm 로 solution 상태와 같았으나 발광 스펙트럼은 $\lambda^{\rm em}_{\rm max}$ 489nm, 496nm,508nm로 장파장 영역이 증가 하였으며 청·녹색 영역에서 형광을 나타내었다.

참고문헌

- 1. 이정익 외 5인, "고분자 전기 발광 디스플레이", 한국정보디스플레이학회지, 2(2), 2001. 4.
- 김영규, "유기 전기발광 재료 및 소자", 한국정보디스플레이학회지, 2(2), 2001.
 4
- 3. 권장혁 외 1인, "고분자 유기EL 디스플레이의 현황과 전망", 한국정보디스플레이학회지, 4(1), 2003.
- 5. Nicholas J. Turro "Modern Molecular Photochemistry" Vol. p. 141. 1990
- 6. 유기 EL디스플레이 최신 기술 동향 국제테크노정보연구소
- 7. H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem. 4, 1337 (1996)
- U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Sieger, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, "Aggregate fluorescence in conjugated polymers" Chem.phys. Lett, Vol. 240, p. 373, 1995
- B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, W. A. Field, J. Am. Chem. Soc. 120, 231 (1998)
- 10. H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, Macromolecules 32, 4925 (1999)
- 11. J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R.Brown, R.N. Barks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, Nature 347, 539 (1990)
- 12. H. Spreitzer, H. Becker, e. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo., Adv. Mater. 10, 1340 (1998)
- 13. Barretti P, Soares VA: Acute renal failure : clin-ical outcome and cause of death
- 14. Basnakian A, Kahushal GP Shah SV: Apoptotic pathway of oxidant damage to renal tuburlar epithelial cells.
- 15. Rodger w. Griffin Jr. "Modern Organic Chemistry"
- 16. "Preparative Methods of Polymer Chemistry" Third Edition Vol, 119
- 17. Tong, X, Bazuin, C. G, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phy. 1992, 30, 308
- 18. "Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms, and Structure" Jerry March

감사의 글

4년의 대학생활과 2년이라는 학위 과정동안 훌륭한 지성인으로서 큰 가르침을 주신 유지강 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 늘 지켜보아 주시면서 많은 가르침과 조언을 주신 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 최재곤 교수님, 조훈 교수님, 김현경 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사드립니다. 또한 많은 조언과 충고를 아 끼지 않았던 윤두수 박사님께 감사드립니다.

바쁜 학교생활 속에서도 많은 도움을 주었던 광환, 찬덕, 희선, 창호, 홍선, 종진 기호 학우에게 감사의 말을 전하며 이외에도 대학원 생활동안 많은 조언을 해주신 많은 선후배님들께 감사드립니다. 그리고 힘들 때 마다 항상 버팀목이 되어준 99학 번(황신, 영민, 중규, 진호, 명균, 경환) 친구들과 아낌없는 선배의 사랑을 느끼게 해주었던 송박사 형님께 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서 아낌없는 사랑 과 정성으로 후원해 주신 아버지와 어머니, 누나들 과 매형들께 고개 숙여 감사드립니다. 그리고 저의 절친한 친구인 재욱, 기원, 재명, 영환 등 많은 친구들에도 감사드리며, 사랑하는 부모님, 누님, 사랑하는 주자에게 이 한 편의 논문을 드립니다.

저작물 이용 허락서								
학 과	고분자 공학과	학 번	20067102	과 정	석 사			
성 명	한글: 기 승 범 한문 : 기 승 범 영문 : Kee Seung Beom							
주 소	광주광역시 남구 월산4동 961-18번지							
연락처	E-MAIL : koma717@naver.com							
논문제목	한글 : 안트라피라졸 고분자의 합성 및 형광특성 영어 : Synthesis and Fluorescent properties of Anthrapyrazole Polymer							

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
 2. 위의목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집 · 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장 전송 등은 금지함.
 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가
 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 기개월 이내에 대학에 이를 통보함.
 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
 건국 감해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
 지작물의 현정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대(

> 2007년 12월 일

저작자: 기 승 범 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하