



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0103641
(43) 공개일자 2017년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 311/06 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 311/06 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0021736
(22) 출원일자 2017년02월17일
심사청구일자 2017년02월21일
(30) 우선권주장
1020160025918 2016년03월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
유영민
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 120동 2401호 (신천동, 파크리오)
전병학
충청남도 천안시 서북구 백석로 136, 109동 205호 (백석동, 백석현대아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

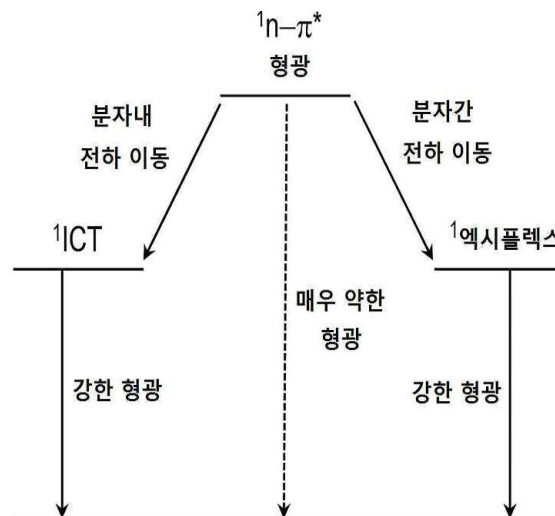
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 쿠마린계 유도체 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 형광 조성물

(57) 요약

쿠마린계 유도체 화합물, 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법, 및 상기 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는 형광 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0034 (2013.01)

H01L 51/0065 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

C09K 2211/14 (2013.01)

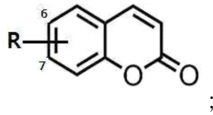
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는 쿠마린계 유도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R은 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아릴기를 포함함.

청구항 2

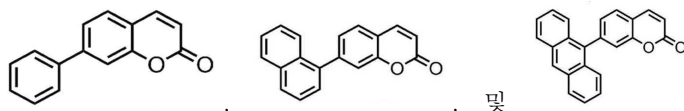
제1항에서,

상기 아릴기는 페닐기, 안트릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 인덴기, 아줄렌기, 플루오레닐기, 테트라센기, 트리페닐렌기, 피렌기, 크리센기, 펜타센기, 테트라페닐렌기, 헥사펜기, 루비센기, 코로넨기, 트리나프틸렌기, 피란트렌기, 플로란센기, 벤조플로란센기, 나프타센기, 및 코로닐기 중 적어도 하나를 포함하는 쿠마린계 유도체 화합물.

청구항 3

제1항에서,

상기 쿠마린계 유도체 화합물은,

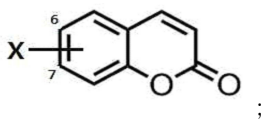


중 적어도 하나를 포함하는 쿠마린계 유도체 화합물.

청구항 4

하기 화학식 2로서 표시되는 쿠마린계 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 C₆₋₅₀ 아릴 보론산과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X 는 상기 화학식 2의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 할로젠임.

청구항 5

제 4 항에서,

상기 아릴기는 페닐기, 안트릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 인덴기, 아줄렌기, 플루오레닐기, 테트라센기, 트리페닐렌기, 피렌기, 크리센기, 펜타센기, 테트라페닐렌기, 헥사펜기, 루비센기, 코로넨기, 트리나프틸렌기, 피란트렌기, 플로란센기, 벤조플로란센기, 나프타센기, 및 코로닐기 중 적어도 하나를 포함하는 제1항에 따른 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는 형광 조성물.

청구항 7

제6항에서,

상기 형광 조성물은 반도체성 고분자를 더 포함하는 형광 조성물.

청구항 8

제7항에서,

상기 형광 조성물은 전자 공여 도핑 물질을 더 포함하는 형광 조성물.

청구항 9

제7항에서,

상기 반도체성 고분자는 폴리비닐카바졸계 고분자, 폴리아닐린계 고분자, 폴리피롤계 고분자, 및 폴리티오펜계 고분자 중 적어도 하나를 포함하는 형광 조성물.

청구항 10

제6항에서,

상기 쿠마린계 유도체 화합물에 포함된 아릴기의 탄소수의 증가에 따라 π 컨쥬게이션 길이가 증가하고 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태의 에너지 준위가 커지는 형광 조성물.

청구항 11

제6항에서,

상기 쿠마린계 유도체 화합물의 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태의 레벨은 ICT 싱글렛 상태 및 엑시플렉스 싱글렛 상태 중 적어도 어느 하나보다 높은 형광 조성물.

청구항 12

제11항에서,

상기 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태에서 상기 ICT 싱글렛 상태로의 전이를 통해 형광을 방출하는 형광 조성물.

청구항 13

제12항에서,

상기 쿠마린계 유도체 화합물의 산화 포텐셜 값과 환원 포텐셜 값 사이의 차이는 방출되는 형광의 에너지 보다 큰 형광 조성물.

청구항 14

제7항에서,

상기 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태에서 엑시플렉스 상태를 통해 형광을 방출하는 형광 조성물.

청구항 15

제14항에서,

방출되는 상기 형광의 피크 에너지는 상기 반도체성 고분자의 산화 포텐셜(E_{ox}) 값과 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 환원 포텐셜(E_{red}) 값의 차이에 비례하는 형광 조성물.

청구항 16

제14항에서,

상기 반도체성 고분자의 산화 포텐셜이 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 산화 포텐셜보다 작은 형광 조성물.

청구항 17

제6항에서,

상기 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태에서는,

상기 ICT 싱글렛 상태 및 상기 엑시플렉스 싱글렛 상태에서 방출되는 형광 보다 약한 형광이 방출되는 형광 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은 쿠마린계 유도체 화합물, 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법, 및 상기 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는 형광 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

다양한 형광 화합물들이 1-벤조피란-2-원(benzopyran-2-one, 쿠마린) 플랫폼을 기반으로 개발되어왔다. 이러한 플랫폼은 비-형광성이며 사이클로헥세인에서 0.001 이하의 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum

yield, PLQY)을 제공한다. 쿠마린의 비-방출 특성은 카르보닐 부위(moiety)의 존재로부터 기인된다. 카르보닐 그룹이 형광 방출을 소멸시키는 광물리 메커니즘(photophysical mechanism)은 집중적인 연구 대상으로 남아있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

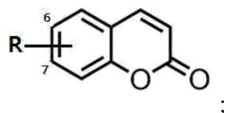
[0003] 본원은 쿠마린계 유도체 화합물, 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법, 및 상기 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는 형광 조성물을 제공하고자 한다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본원의 제1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 쿠마린계 유도체 화합물을 제공한다:

[0006] [화학식 1]

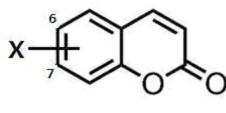


[0007] ;

[0008] 상기 화학식 1에서, R은 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아릴기를 포함하는 것임.

[0009] 본원의 제2 측면은, 화학식 2로서 표시되는 쿠마린계 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 C₆₋₅₀ 아릴 보론산과 반응시키는 것을 포함하는, 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0010] [화학식 2]



[0011] ;

[0012] 상기 화학식 2에서, X는 상기 화학식 2의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 할로젠임.

[0013] 본원의 제3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는, 형광 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 쿠마린계 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에 C₆₋₅₀ 아릴 보론산과 반응시킴으로써, 강한 형광 방출 특성을 나타내는 신규한 쿠마린계 화합물을 제조할 수 있다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따른 쿠마린계 화합물은, 반도체성 고분자에 도핑됨으로써 양자 수율이 증가되거나 또는 형광 발광 색상 또는 파장이 변화될 수 있으며, 이에 따라 형광 염료 등에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 비-형광성 n- π^* 형광단으로부터 강한 형광 방출을 달성하기 위한 2 개의 분자적 전략을 나타낸 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 구현예에 있어서, 쿠마린 화합물의 합성 및 형광 방출 특성을 나타낸 모식도이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 쿠마린 화합물의 싱글렛(S) 및 트리플렛(T) 여기 상태의 계산된 [CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p):CPCM(THF)] 에너지를 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유체[사이클로헥세인 중 10 μ M(흑색)] 또는 고체[PMMA(청색) 및

PVK(적색) 중 10 wt% 용액에서 쿠마린 화합물의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유체[2-MeTHF(흑색 실선) 중 10 μ M] 또는 고체[PMMA(회색 점선) 또는 PVK(흑색 대시점) 중 10 wt% 용액에서 측정된 C의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 377 nm(펄스 기간= 8 ns)에서 피코초 펄스 레이저 여기 이후 NC의 광발광 감쇠 트레이스를 나타낸 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 377 nm에서 피코초 펄스 레이저 여기 이후 10 wt% PC(a) 및 10 wt% AC(b)로 도핑된 PVK 필름에 대한 시간-분해 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 10 wt% C 및 30 wt% 전자 공여체로 도핑된 PVK 필름의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이며, 도 8의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 형광 피크 파장 에너지 및 전자 공여체 [E_{ox} (공여체)]의 기저-상태 산화 포텐셜과 C[E_{red} (C)]의 기저-상태 환원 포텐셜 사이의 차이의 플롯을 나타낸 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 구현예에 있어서, AC의 ICT 형광(a) 및 광여기에 따른 PC에 의해 도핑된 PVK 필름에서 엑시플렉스의 생성 및 이완(b)에 대한 가능한 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 10의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, AC의 틸루엔 용액의 펄스 레이저 플래시 광분해(350 nm에서 O.D. = 0.2)중, 350 nm에서 광여기 이후 2,100 ps 및 3,000 ps에서 기록된 전이 흡수 스펙트럼(a), 620 nm에서 전이 흡수의 상승 트레이스 및 비선형 최소 제곱 피팅(b), 및 650 nm에서 전이 흡수의 감쇠 트레이스 및 비선형 최소 제곱 피팅(c)를 나타낸 것이다.

도 11의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 10 wt% PC로 도핑된 PVK 필름의 펄스 레이저 플래시 광분해 중, 350 nm에서 광여기 이후 1, 25, 100 및 1,000 ps에서 기록된 전이 흡수 스펙트럼(a), 및 765 nm에서 전이 흡수의 감쇠 트레이스 및 비선형 최소 제곱(b)를 나타낸 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 라디칼 이온쌍[$k_{decay}(RIP)$]의 감쇠에 대한 속도 상수의 함수로서 상기 쿠마린 화합물의 기저[- $\text{fluor}_{BeT}(G)$] 및 트리플렛[- $\text{fluor}_{BeT}(T)$] 상태에 대한 상기 라디칼 이온쌍[$PC^{\bullet} \cdot PVK^{\bullet+}$] 내부로의 구동력 전하 재조합의 플롯을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

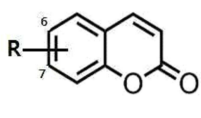
- [0017] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)" 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 "아릴"이라는 용어는, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를

들어, 나프틸, 페난트레닐 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미한다. 이에, 아틸기는 적어도 6 개의 원자를 갖는 적어도 1 개의 고리를 함유하며, 5 개 이하의 상기 고리는 50 개 이하의 원자를 함유하며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)한다. 아틸기는 할로젠, 알킬, 알콕시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 트리플루오로메틸, 아미노, 시클로알킬, 시아노, 알킬 S(O) m (m = 0, 1, 2) 또는 티올을 포함하나, 이에 제한되지 않는 기 중 1 개 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, 본원 명세서 전체에서 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀ 아틸기는, 벤젠 고리, 톨루엔 고리, 나프탈렌고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 펜타렌 고리, 인덴 고리, 비페닐렌 고리, 페날렌 고리, 아줄렌 고리, 헵타렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 플루오렌 고리, 테트라센 고리, 트리페닐렌 고리, 피렌 고리, 크리센 고리, 에틸-크리센 고리, 피센 고리, 페틸렌 고리, 펜타펜 고리, 펜타센 고리, 테트라페닐렌 고리, 헥사펜 고리, 헥사센고리, 루비센 고리, 코로넨 고리, 트리나프틸렌 고리, 헵타펜 고리, 헵타센 고리, 피란트렌 고리, 오바렌 고리, 플로란센 고리, 벤조플로란센 고리, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기 및 코로닐기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원 명세서 전체에서 "아틸"은 C₆₋₅₀ 아틸기로서, 페닐기, 벤질기, 안트릴기, 나프틸기, 또는 페난트릴기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 제1 측면은, 하기 화학식 1 로서 표시되는, 쿠마린계 유도체 화합물을 제공한다:

[0026] [화학식 1]



[0027] ;

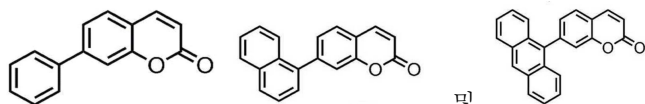
[0028] 상기 화학식 1에서, R은, 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아틸기를 포함하는 것이다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, "아틸"은, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를 들어, 나프틸, 페난트레닐 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미할 수 있으며, 상기 "아틸"은 C₆₋₅₀ 아틸기로서, 페닐기, 벤질기, 안트릴기, 나프틸기, 또는 페난트릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 R은, 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아틸기, C₆₋₄₀ 아틸기, C₆₋₃₀ 아틸기, 또는 C₆₋₂₀ 아틸기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아틸기는 페닐기, 안트릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 인덴기, 아줄렌기, 플루오레닐기, 테트라센기, 트리페닐렌기, 피렌기, 크리센기, 펜타센기, 테트라페닐렌기, 헥사펜기, 루비센기, 코로넨기, 트리나프틸렌기, 피란트렌기, 플로란센기, 벤조플로란센기, 나프타센기, 및 코로닐기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

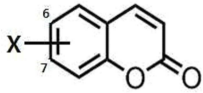
[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쿠마린계 유도체 화합물은,



[0033] , 및 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 쿠마린계 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 C₆₋₅₀ 아틸 보론산과 반응시키는 것을 포함하는, 쿠마린계 유도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0035] [화학식 2]



[0036]

[0037]

[0038]

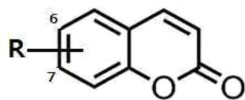
[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]



[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

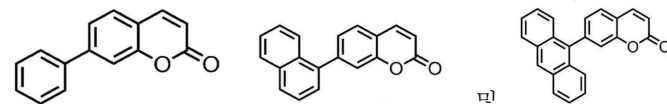
[0050]

[0051]

상기 화학식 2에서, X 는 상기 화학식 2의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 할로겐이다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아릴기는 페닐기, 안트릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 인덴기, 아줄렌기, 플루오레닐기, 테트라센기, 트리페닐렌기, 피렌기, 크리센기, 펜타센기, 테트라페닐렌기, 헥사센기, 루비센기, 코로넨기, 트리나프틸렌기, 피란트렌기, 플로란센기, 벤조플로란센기, 나프타센기, 및 코로닐기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쿠마린계 유도체 화합물은,



중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 1측면에 따른 쿠마린계 유도체 화합물을 포함하는, 형광 조성물을 제공한다. 본원의 제 3 측면에 따른 형광 조성물에 대하여, 본원의 제 1측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쿠마린계 유도체 화합물은 하기 화학식 1 로서 표시되는 것일 수 있다:

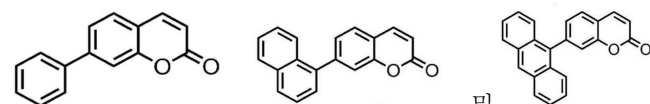
[화학식 1]

상기 화학식 1에서, R은, 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아릴기를 포함하는 것임.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 R은, 상기 화학식 1의 쿠마린 고리의 6-위치 또는 7-위치에 위치하는 치환기로서 C₆₋₅₀ 아릴기, C₆₋₄₀ 아릴기, C₆₋₃₀ 아릴기, 또는 C₆₋₂₀ 아릴기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아릴기는 페닐기, 안트릴기, 나프틸기, 페난트릴기, 인덴기, 아줄렌기, 플루오레닐기, 테트라센기, 트리페닐렌기, 피렌기, 크리센기, 펜타센기, 테트라페닐렌기, 헥사센기, 루비센기, 코로넨기, 트리나프틸렌기, 피란트렌기, 플로란센기, 벤조플로란센기, 나프타센기, 및 코로닐기 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쿠마린계 유도체 화합물은,



중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광 조성물은 반도체성 고분자를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 형광 조성물은 상기 반도체성 고분자에 상기 쿠마린계 유도체 화합물이 도핑됨으로써 제조된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체성 고분자는 폴리비닐카바졸(PVK)계 고분자, 폴리아닐린(polyaniline)계 고분자, 폴리피롤(polypyrrole)계 고분자, 및 폴리티오펜(polythiophene)계 고분자 중 적어도 하나를 포함할

수 있으며, 정공(hole) 이동 특성을 갖는 어떠한 고분자를 포함할 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광 조성물은 전자 공여 도핑 물질을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전자 공여 도핑 물질은 1,2-다이메틸인돌(1,2-dimethylindole, DMI), N,N-다이메틸아닐린(N,N-dimethylaniline, DMA), 및 N,N-다이메틸-p-톨루이딘(N,N-dimethyl-p-toluidine, DM T)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쿠마린계 유도체 화합물에 포함된 아릴기 고리의 탄소수의 증가에 따라 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 양자 수율 증가 또는 형광 발광 색상 또는 파장이 변화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 쿠마린계 유도체 화합물에 포함된 상기 아릴기 고리의 탄소수가 증가됨 에 따라, 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 광발광 양자 수율이 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체성 고분자에 상기 쿠마린계 유도체 화합물이 도핑됨으로써 상기 쿠마린 계 유도체 화합물의 형광 발광 색상 또는 파장이 변화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 반도체성 고분자에 상기 쿠마린계 유도체 화합물이 도핑됨으로써 상기 쿠마린계 유도체 화합물의 광 발광 양자 수율이 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원에서, 쿠마린 유도체들의 형광을 발생시키기 위한 근원적 전략의 실행이 보고된다. 도 1은, 비-형광성 $n-\pi^*$ 형광단으로부터 강한 형광 방출을 달성하기 위한 2 개의 분자적 전략을 나타내는 모식도이다.

[0056] 강한 형광 방출은 아릴기를 포함하는 쿠마린계 유도체 화합물을 제공함으로써 달성될 수 있다. 이러한 화합물은 강한 전하 분리를 용이하게 하며, 방출성 분자내 전하-전달(ICT) 상태를 생성한다.

[0057] 상기 방향족 유닛의 산화 포텐셜에 따라 ICT 싱글렛 상태는 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태 이하에 위치될 수 있다. 낮은 밴 드 갭 에너지를 갖는 방향족 유닛은 이러한 방사 프로세스(radiative process)를 가능하게 하도록 쿠마린 레벨 을 효과적으로 정렬할 수 있다. 확장된 π 컨쥬게이션(conjugation)을 갖는 방향족 탄화수소는 ICT 전이를 촉진 하는 광여기(photoexcitation)에 따라 전자를 전자-결핍 쿠마린에 제공할 수 있다.

[0058] 이에 따른 ICT 형광은 아미노 또는 하이드록실 그룹을 포함하는 다른 쿠마린 유도체에 의해 생성된 형광에 비하 여 유리하다. 상기 ICT 싱글렛 상태는 방향족 성분 내에서 허용된 $\pi-\pi^*$ 전이를 포함하기 때문에, 상기 형광 전이 확률이 향상될 수 있다. 또한, 상기 전략은 비공유-전자쌍(lone-pair)을 갖는 헤테로원자의 사용에 의존하 지 않으므로, 이것은 상기 용매 매질에서 형광 방출의 의존성을 미연에 방지한다. 촉진된 ICT 형광은 주의깊게 조절된 산화 포텐셜과 $\pi-\pi^*$ 전이 에너지들을 갖는 방향족 유닛들을 도입함으로써 가능할 수 있다.

[0059] 또한 본원 발명은 비-방출성 쿠마린 기본 골격의 형광 방출을 조절하기 위해 엑시플렉스(exciplex) 싱글렛 상태 를 가능하게 할 수 있다. 일 실시예에 따른 엑시플렉스는 여기-상태 전자 전달 동안 형성된 여기-상태 이분자 복합체이다. 전자 공여체(일 예로 반도체성 고분자) 및 전자 수용체(일 예로, 쿠마린계 유도체 화합물)의 전기 화학적 포텐셜 사이의 차이에 의해 정의될 수 있는데, 일 실시예에 따르면 전자-결핍 쿠마린이 폴리(N-비닐카바 졸)(PVK)과 같은, 전자-풍부 중합체에 혼입(embed)될 때 엑시플렉스를 형성할 수 있다. 실제로, 0.66 eV 만큼 큰 양성 구동력이 PVK로부터 쿠마린의 가장 낮은 싱글렛(singlet) 여기 상태로의 전자 전달에 대하여 계산되었 다.

[0060] 광유도된 전하 전달이, 강한 형광 방출을 수득하기 위해, 쿠마린 및 방향족 탄화수소류를 포함하는 이중발색단 다이애드 뿐만 아니라, 일련의 쿠마린에 의해 분자적으로 도핑된 PVK 필름에서 활용될 수 있다. 증가되는 π 컨 쥬게이션 길이의 아릴 고리를 갖는 일련의 쿠마린 화합물들을 통해 그들의 ICT 및 엑시플렉스 형광 거동이 가능 할 수 있다. 0.80만큼 높은 광발광 양자 수율은 ICT 접근을 이용하여 수득되었으며, 엑시플렉스 형광 거동은 강 하고 색상-조절된 형광 방출을 가능하게 하였다.

[0061] 이하에서는 시간-의존적 밀도 함수 이론(time-dependent density functional theory)에 기반한 펄스 레이저 플래시 광분해 실험 및 양자 화학 계산을 포함하는 동력학적 실험예들을 설명한다. 실험예들은 분자내 및 분자 간 전하-전달 형광을 지배하는 구조-특성 관계를 특성 분석하기 위해 수행되었다.

[0062] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0063] [실시예 1]

[0064] **일반적인 합성 방법**

[0065] 상업적으로 구입 가능한 화학물질은 구입된 대로 사용되었다. 모든 유리 기구, 주사기, 및 자석 교반 바(bar)는 컨백션 오븐에서 완전히 건조되었다. 반응은 상용의 TLC 플레이트(실리카 겔 60 F254, Merck Co.)를 이용하여 박막 크로마토그래피(thin layer chromatography, TLC)를 이용하여 모니터링되었다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피는 실리카겔 60(입자 크기 0.063-0.200 mm, Merck Co.)을 이용하여 수행되었다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker, Ultrashield 300, 400, 및 500 NMR 분광기를 이용하여 수집되었으며 TMS에 참고되었다. 고해상도 질량 스펙트럼은 JEOL, JMS-600W/JMS-700GC와 Applied Biosystems, Tempo Nano HPLC/QSTAR Elite 분광기를 이용하여 취득되었다. 원소 분석은 CE Instrument, EA1110 instrument를 이용하여 수행되었다.

[0066] **7-브로모쿠마린(7-bromocoumarin)의 합성**

[0067] 0 도($^{\circ}\text{C}$)에서 3-브로모페놀(3-bromophenol, 5.00 g, 28.9 mmol) 및 DL-말레산(DL-malic acid, 2.60 g, 19.4 mmol)의 혼합물에 98% H_2SO_4 (6.5 mL)이 적가되었다. 생성된 용액은 120 도($^{\circ}\text{C}$)에서 6 시간 동안 가열되었다. 상기 반응 혼합물은 분쇄된 얼음에 부어졌으며, 침전된 고체는 여과에 의하여 수집되었다. 필터 케이크(filter cake)는 잔여 H_2SO_4 를 제거하기 위해 물로 완전히 세척되었다. 상기 고체는 CH_2Cl_2 에서 용해되었으며, 무수 MgSO_4 으로 건조되었고, 진공 하에 농축되었다. CH_2Cl_2 :n-헥세인=1:1(v/v)의 실리카 겔 컬럼 정제에 의하여 34% 수율의 백색 분말을 수득하였다.

[0068] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.44 (d, J = 9.6 Hz, ^1H), 7.33-7.43 (m, ^2H), 7.52 (d, J = 2.0 Hz, ^1H), 7.66 (d, J = 9.6 Hz, ^1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 117.01, 117.90, 120.29, 125.93, 128.02, 128.97, 142.92, 154.40, 160.01.

[0069] **페닐기-도입 쿠마린(PC)의 합성**

[0070] 7-브로모쿠마린(7-bromocoumarin, 0.300 g, 1.33 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid, 0.195 g, 1.60 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) [tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)] (0.077 g, 0.07 mmol)이 100 mL 둥근바닥 플라스크에 첨가되었다. 상기 반응 혼합물은 THF:2 N K_2CO_3 (수용액)(2:1, v/v) 중에 용해되었으며 2 일 동안 환류되었다. 냉각된 상기 반응 혼합물이 물에 부어졌으며, CH_2Cl_2 (100 mL $\times$ 4 회)로 추출되었다. 유기 층은 무수 MgSO_4 으로 건조되고 농축되었다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피는 CH_2Cl_2 :n-헥세인=1:2(v/v)에서 CH_2Cl_2 :n-헥세인=1:1(v/v)으로 용리제(eluents)의 극성을 증가시키면서 수행되었으며 52% 수율로 황색 분말을 수득하였다.

[0071] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.44 (d, J = 9.5 Hz, ^1H), 7.42-7.56 (m, 6H), 7.62—7.65 (m, 2H), 7.75 (d, J = 9.5 Hz, ^1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 115.26, 116.54, 118.02, 123.53, 127.43, 128.33, 128.75, 129.29, 139.38, 143.25, 145.29, 154.73, 161.01. HR MS (FAB $^+$, *m*-NBA): Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 223.0759; found, 223.0765. Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 81.07; H, 4.54. Found: C, 81.02; H, 4.51.

[0072] [실시예 2]

[0073] **1-나프틸기 도입-쿠마린(NC)의 합성**

[0074] 페닐보론산 대신 1-나프틸보론산(1-naphthylboronic acid)을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 수행되었다. 백색 고체(85%)의 NC를 수득하였다.

[0075] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.48 (d, J = 9.6 Hz, ^1H), 7.43-7.57 (m, 6H), 7.60 (d, J = 8.0 Hz, ^1H), 7.80 (d, J = 9.6 Hz, ^1H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, ^1H), 7.93 (t, J = 6.4 Hz, ^2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 116.78, 118.07, 118.43, 125.53, 126.30, 126.67, 126.76, 127.29, 127.79, 128.70, 128.85, 131.27, 134.03, 138.39, 143.34, 145.14, 154.27, 160.97. HR MS (FAB $^+$, *m*-NBA): Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$),

273.0916; found, 273.0914. Anal. Calcd for $C_{19}H_{12}O_2$: C, 83.81; H, 4.44. Found: C, 83.81; H, 4.44.

[0076] [실시예 3]

[0077] **9-안트릴기 도입-쿠마린(AC)의 합성**

[0078] 페닐보론산 대신 9-안트릴보론산(9-anthrylboronic acid)을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행되었다. 황색 분말(28%)의 AC를 수득하였다.

[0079] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.55 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.35-7.41 (m, 3H), 7.46-7.51 (m, 3H), 7.59-7.62 (m, 2H), 7.70 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.56 (s, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 117.00, 118.31, 119.79, 125.43, 126.12, 126.17, 127.68, 127.93, 128.69, 129.96, 131.40, 134.62, 143.40, 143.44, 154.29, 160.87. HR MS (FAB $^+$, *m*-NBA): Calcd for $C_{26}H_{14}O_2$ ($[M+H]^+$), 323.1072; found, 323.1072. Anal. Calcd for $C_{26}H_{14}O_2$: C, 85.70; H, 4.38. Found: C, 85.70; H, 4.40.

[0080] [실험예 1]

[0081] **정상-상태 UV-vis 흡수 측정**

[0082] UV-vis 흡수 스펙트럼은 Agilent, Cary 300 분광광도계를 이용하여 298K에서 측정되었다. 10 μM 또는 50 μM 용액은 측정치를 수집하기에 앞서 바로 제조되었다. 중합체 필름은 EPLEX, SPIN-1200D 스핀 코팅기를 이용하여 1 cm $\times$ 1 cm의 퀴즈 플레이트상에 스핀-코팅되었다. 10 wt% PVK 또는 PMMA 및 쿠마린 화합물 (중합체에 대하여 10 wt%)을 함유하는 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane) 용액은 30 분 이상 동안 초음파 처리되었다. 상기 중합체 용액은 불용성 미립자를 제거하기 위해 멤브레인 필터(공극 크기= 8.0 μm)에 통과되었다.

[0083] [실험예 2]

[0084] **정상-상태 광발광 측정**

[0085] 광발광 스펙트럼은 PTI, Quanta Master 400 스캐닝 분광기를 이용하여 298K에서 측정되었다. 10 wt% 도펀트를 함유하는 상기 10 μM 용액 또는 상기 중합체 필름이 측정을 위해 사용되었다. 상기 용액의 상대적인 광발광 양자 수율은 다음과 같은 표준 식에 따라 결정되었다: $PLQY = PLQY_{ref} \times (I/I_{ref}) \times (A_{ref}/A) \times (n/n_{ref})^2$, 여기서 A, I, 및 n은 각각, 용매의 여기 파장에서의 흡광도, 통합된 광발광 강도, 및 굴절률이다. 톨루엔 용액 중 9,10-다이페닐안트라센이 외부 기준($PLQY_{ref} = 1.00$)으로서 사용되었다. 상기 중합체 필름의 PLQY 값은 제조사의 프로토콜에 따라, 구(PTI)를 적분함으로써 결정되었다.

[0086] [실험예 3]

[0087] **광발광 수명 측정**

[0088] Ar-포화된 사이클로헥세인 중 50 μM 용액 및 10 wt% 쿠마린 화합물로 도핑된 중합체 필름이 상기 쿠마린 화합물의 광발광 수명을 결정하기 위해 사용되었다. 광발광 감쇠 트레이스(decay trace)는 피코초 펄스 레이저 여기 이후 PicoQuant, FluoTime 200 instrument를 이용하는 시간-상관 단광자 계수(time-correlated single-photon-counting, TCSPC) 기술을 이용하여 획득되었다. 377 nm 다이오드 레이저(PicoQuant, Germany)가 여기 소스로서 사용되었다. 광발광 신호는 자동 동력 단색화장치(automated motorized monochromator)를 통해 수집되었다. 광발광 감쇠 프로파일은 단일 또는 다중 지수 감쇠 모델을 이용하여 분석되었다(OriginPro 8.0, OriginLab).

[0089] [실험예 4]

[0090] **순환 전압전류법(cyclic voltammetry)**

[0091] 2.0 mM 쿠마린 화합물 및 0.10 M TBAPF $_6$ 서포팅 전해질을 함유하는 탈기된 CH_3CN 용액(3 mL)의 순환 전압전류 곡선(cyclic voltammograms)은 298K에서 CHI630B instrument(CH Instruments)을 이용하여 수집되었다. 전형적인 3-전극 전지는 백금 작동 전극 및 상대 전극으로 백금 와이어를 이용하여 사용되었다. 포텐셜은 유사 기준 전극(pseudo reference electrode) Ag/AgNO $_3$ (0.010 M)에 대하여 기록되었으며 0.29 V를 추가함으로써 SCE에 대해 해당되는 값으로 조정되었다. 스캔 속도는 0.10 V/s이었다.

[0092] [실험예 5]

[0093] **미분 펄스 전압전류법(differential pulse voltammetry)**

[0094] 2.0 mM 쿠마린 화합물 및 0.10 M TBAPF₆ 서포팅 전해질을 함유하는 탈기된 CH₃CN 용액(3 mL)에 대한 미분 펄스 전압전류는 298K에서 CHI630B instrument (CH Instruments)를 이용하여 측정되었다. 전형적인 3-전극 전지는 백금 작동 전극 및 상대 전극으로 백금 와이어를 이용하여 사용되었다. 포텐셜은 유사 기준 전극 Ag/AgNO₃ (0.010 M)에 대하여 기록되었으며 0.29 V를 추가함으로써 SCE에 대해 해당되는 값으로 조정되었다. 스캔 속도는 4.0 mV/s이었다.

[0095] [실험예 6]

[0096] **DFT/TD-DFT 계산**

[0097] 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)에 기반한 양자 화학 계산이 가우시안 09 프로그램(Gaussian 09 program)을 이용하여 수행되었다. 모델 구조의 기하학 최적화(Geometry optimization) 및 단일점 계산이 쿨롱-감쇠 방법(Coulomb-attenuating method, CAM-B3LYP) 및 6-311+G(d,p) 바탕 집합(basis set)을 이용하여 B3LYP의 원거리 수정된 버전을 이용하여 수행되었다. THF에 대해 파라미터화된, 분극성 연속 모델(polarizable continuum model, CPCM)이 기하학 최적화 단계 동안 적용되었다. 주파수 계산은 수렴(convergence)의 안정성을 평가하기 위해 수행되었다. TD-DFT 계산은 상기 기하학 최적화에 사용되었던 동일한 함수(functional) 및 바탕 집합을 이용하여 최적화된 기하학에 적용되었다. THF에 대해 파라미터화된 분극성 연속 모델(CPCM)은 용매화 효과(solvation effects)를 설명하기 위해 적용되었다. 20 개의 가장 낮은 싱글렛(singlet) 및 트리플렛(triplet) 상태가 계산되고 분석되었다.

[0098] [실험예 7]

[0099] **펨토초 레이저 플래시 광분해(femtosecond laser flash photolysis)**

[0100] 펨토초 전이 흡수 분광분석(femtosecond transient absorption spectroscopy) 실험은 초고속 소스, 인테그라-C(Quantronix Corp.), 광 파라메트릭 증폭기(optical parametric amplifier), TOPAS (Light Conversion Ltd.), 및 상업적으로 이용가능한 광 검출 시스템, Ultrafast Systems LLC에 의하여 제공된 Helios를 이용하여 수행되었다. 펌프와 프로브 펄스의 소스는 1 kHz의 반복율(repetition rate)에서 인테그라-C(780 nm, 2 mJ/pulse 및 FWHM = 130 fs)의 기본 출력이었다. 상기 레이저의 기본 출력의 75% 부분이 TOPAS로 도입되었으며, 이는 285-1660 nm 범위 이상의 출력을 조정할 수 있는 광 주파수 혼합기를 포함한다. 출력의 나머지 부분은 백색광을 생성하기 위해 사용되었다. 프로브 연속체(continuum) 생성에 앞서, 가변 ND 필터(neutral density filter)가 안정한 연속체를 획득하기 위해 경로에 삽입되었고, 상기 레이저 펄스는 7 fs의 최대 단계 분해능을 갖는 3.2 ns의 실험 기간 윈도우를 제공하는 지연 라인에 공급되었다. 상기 TOPAS 출력에서 350 nm의 여기 파장이 펌프 빔으로서 선택되었다. 이러한 TOPAS 출력이 원하는 파장뿐만 아니라 다른 불필요한 파장으로 이루어져 있기 때문에, 상기 불필요한 파장은 18°의 쉐기각을 갖는 웨지 프리즘(wedge prism)을 이용하여 편향되었다. 상기 원하는 빔은 1 mm 직경의 스팟 크기를 갖는 샘플 필름을 방사선 조사하기 위해 사용되었다. 상기 빔은 작은 각도(< 10°)에서 백색 프로브 펄스와 병합되었다. 상기 필름을 통과한 후, 상기 프로브 빔은 시간-분해 스펙트럼(470-800 nm)을 기록하기 위해 CCD 분광기에 연결된 파이버 광 케이블에 집중되었다. 전형적으로, 3000 여기 펄스는 설정된 지연 시간에서 전이 스펙트럼을 획득하기 위해 3 초 이상으로 평균되었다. 적절한 파장에서의 동역학 트레이스(kinetic trace)는 시간-분해 스펙트럼 데이터로부터 집합되었다. 모든 측정은 실온, 298K에서 수행되었다.

[0101] **분자적 설계 및 합성**

[0102] 도 2는, 본원에서 조사된 쿠마린 분자들의 화학 구조를 도시한다. 일련의 쿠마린 화합물은 증가되는 π 컨쥬게이션 길이를 갖는 아릴 고리를 포함시키기 위하여 설계되었다. 페닐(PC), 1-나프틸(NC), 및 9-안티틸(AC) 부위가 1-벤조피란-2-원(C)의 7-위치에 도입되었다. 구조적 조절이 수득된 이중발색단 쿠마린의 전기화학적 포텐셜을 정밀하게 조정하기 위해 사용되었다. 구체적으로, 상기 아릴 그룹에서의 변화가 상기 쿠마린 유도체들의 기저-상태 환원 포텐셜(E_{red})을 현저하게 변화시키지 않고, 다음과 같은 순서로 기저-상태 산화 포텐셜(E_{ox})을 감소시켰다: C > PC > NC > AC. 결과적으로, $E_{ox}-E_{red}$ 에 기반하여 주로 추정된, ICT 전이 상태 에너지가 PC에서 AC로 갈수록 감소하였다. 이러한 에너지 시프트는 결국 ICT 전이 상태를 비-형광성 $n-\pi^*$ 전이 상태 아래로 위치시켰

으며, 이에 의하여 형광 채널을 활성화시킨다. 즉, 전술한 바와 같이 방향족 유닛의 산화 포텐셜에 따라 ICT 싱글렛 상태는 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태 이하에 위치될 수 있으며 이를 통해 형광 채널을 활성화 시킨다. 확장된 π 컨쥬게이션(conjugation)을 갖는 방향족 탄화수소는 ICT 전이를 촉진할 수 있다.

[0103] 여기 상태에 대한 합성적 제어는 시간-의존적 밀도 함수 이론[TD-DFT, CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p):CPCM(THF)]을 이용한 양자 화학적 계산을 기반으로 설계되었다. 20 개의 싱글렛 및 트리플렛 상태가 모델링되었으며, 이들의 전자 에너지는 도 3에 도시되어있다. 도 3은, 쿠마린 화합물의 싱글렛(S) 및 트리플렛(T) 여기 상태의 계산된 [CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)//TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p):CPCM(THF)] 에너지를 나타낸 것이다. 도 3에서, 적색과 청색 막대는 각각, $n-\pi^*$ 및 ICT 전이를 나타낸다. 가장 낮은 싱글렛 상태(S_1)는 AC를 제외하고는, $\pi-\pi^*$ 특성을 우세하게 소유하는 것으로 예측되었으며, 이는 극성 THF에 대해 파라미터화된 도체-유사 편광 연속체 모델(conductor-like polarizable continuum model, CPCM)의 사용 때문이다. 아릴 고리 및 쿠마린 평면의 직각 배치는 전체 분자에 걸친 컨쥬게이션을 방해하였으며 상기 쿠마린 부위 내 $\pi-\pi^*$ 전이를 국소화하였다. 홍미롭게도, 아릴 고리에서의 증가된 π 컨쥬게이션은 싱글렛 $n-\pi^*$ 전이 에너지를 향상시켰으며, 이는 카르보닐 그룹의 비-결합 오비탈의 안정화 때문일 것이다. 대조적으로, ICT 전이 에너지는 상기 컨쥬게이션 길이에 따라 감소되었다. 이러한 거동은 상기 일련의 쿠마린에 걸쳐 지속되었으며, 결국, AC에서의 가장 낮은 싱글렛 상태는 본질적으로 우세한 ICT였다.

[0104] 아릴 그룹에 대한 조절은 상기 엑시플렉스의 형성과 밀접하게 연결되었다. 여기-상태 환원 포텐셜(E^*_{red})이 E_{red} -밴드갭 에너지로서 계산되기 때문에, 페닐(PC)에서 9-안트릴(AC)로의 아릴 그룹의 변형은 E^*_{red} 에서 캐소딕(cathodic) 시프트로 이어졌다. PVK에서 여기-상태 쿠마린 화합물($-\Delta G_{ET}$)로의 전자 전달에 대한 구동력은 $-\Delta G_{ET} = e \cdot [E_{ox}(PVK) - E^*_{red}(\text{쿠마린})]$ 을 이용하여 계산되었다. 따라서, 가장 큰 밴드갭 에너지를 갖는 C(즉, 가장 큰 E^*_{red})는, 엑시플렉스 형성을 선호한 반면, 가장 작은 E^*_{red} 에 의하여 특성화된, AC는 엑시플렉스를 가장 적게 선호하는 것으로 예상되었다.

[0105] 상기 분자들은 m-브로모페놀(*m*-bromophenol) 및 말레산(malic acid)의 Pechmann 축합 후에, 구매 가능한 아릴 보론산(aryl boronic acid)을 이용하여 Pd(0)-촉매화된 Suzuki Miyaura 커플링을 포함하는 2-단계 과정을 통하여 합성되었다. 정제된 화합물은 다중-핵 NMR 분광 분석, 고-해상도 질량 분석, 및 원소 분석에 의하여 특성 분석되었다. 상기 특성 분석 데이터는 제안된 구조와 완전히 일치하였다.

[0106] 분자내 전자 전달에 의한 형광 턴-온(turn-on)

[0107] AC를 제외하고, 상기 쿠마린 유도체들은 298K에서 사이클로헥세인(cyclohexane) 용액에서 최소의 형광을 나타내었다. 이러한 관찰은 계산된 예측 및 이전 연구들과 일치하였으며, 이는 비-방사 $n-\pi^*$ 전이가 비-극성 용매에서 여기-상태 이완에 대한 우세한 채널을 제공함을 제안한다. 실제로, 광발광 양자 수율(PLQY, 9,10-다이페닐안트라센 기준)은 C에 대하여 0.005만큼 낮았다. 상기 PLQY 값은 상기 아릴 고리의 컨쥬게이션 길이에 비례하여 증가하였다(표 1). 또한 쿠마린계 유도체 화합물의 산화 포텐셜(E_{ox}) 값과 환원 포텐셜(E_{red}) 값 사이의 차이는 방출되는 형광의 에너지(E_{ems}) 보다 큼을 확인하였다. 이러한 에너지 관계에 따르면 비-방출성 $n-\pi^*$ 싱글렛 상태에서 ICT 전이가 관찰됨을 알 수 있다. 또한 표 1은 유체 및 고체 용액 상태에서 쿠마린 화합물로부터 수득된 광물리 및 전기화학적 데이터를 나타낸다. 동일한 거동이 377 nm에서 피코초 펄스 광여기(picosecond pulsed photoexcitation) 이후 광발광 피크 파장에서 기록된 광발광 수명(t_{obs})에서 나타났다(표 1). t_{obs} 는 C에 대하여 0.098 ns에서 AC에 대하여 2.8 ns로 증가하였다. 이러한 증가는, 상기 TD-DFT 계산에서 예측된 것과 같이, 비-방출성 $n-\pi^*$ 전이의 감소된 영향에 기인된다. 상기 비-방사 속도[k_{nr} , $k_{nr} = (1-PLQY)/t_{obs}$]는 상기 아릴 그룹에서 용합된 페닐 고리의 수가 증가함에 따라 감소하였다: C, $1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; PC, $8.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; NC, $2.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; AC, $7.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

[0108] AC의 형광 특성은 다른 쿠마린 화합물들의 형광 특성과는 크게 다르다. 광발광 방출 스펙트럼은 다른 쿠마린 화합물들의 스펙트럼과 비교하여 큰 2300 cm^{-1} 장파발색단(bathochromic) 시프트를 나타냈다(도 4). 도 4는, 유체 [사이클로헥세인 중 $10 \mu\text{M}$ (흑색)] 또는 고체[PMMA(청색) 및 PVK(적색) 중 $10 \text{ wt}\%$] 용액에서 쿠마린 화합물의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프를 나타내는 것으로 9,10-다이페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)의 광 스펙트럼은 비교를 위해 표시된다(흑색 점선 곡선). AC의 스펙트럼 프로파일은 9, 10-다이페닐안트라센(9,10-

diphenylanthracene)의 진동-전자(vibronically) 분해된 형광 스펙트럼과는 달리 넓었다. 이러한 특성은 ICT 전이가 AC의 관찰된 형광의 원인임을 제안하였다. Lippert-Mataga 플롯에 의해 입증된 것과 같은, 강한 용매화 발색(solvatochromism)이 이러한 가설을 뒷받침하였다. 순환 및 미분 펄스 전압전류 측정은 다른 쿠마린 화합물들(표 1)의 E_{ox} 값(1.60–2.27 V vs SCE)에 비례하여 AC의 산화 포텐셜($E_{ox} = 1.24$ V vs SCE)에서 캐소딕 시프트를 드러냈으며, 이는 ICT 형광의 존재를 더 지지할 수 있다. 상기 ICT 형광은 매우 밝았으며, 0.80만큼 높은 PLQY를 가졌다. 실제로, 상기 k_{nr} 값($7.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)은 다른 쿠마린들에 대하여 수득된 값보다 두 자릿수 작았다. 종합하면, 이러한 결과들은 상기 안트라센의 혼입이 ICT 전이를 활성화함으로써 형광 강도를 부스팅한다는 것을 입증했다.

[표 1]

	유체 용액								고체 용액 ^a		
	λ_{abs} (nm; ϵ , 10^4 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^b	ΔE_T (eV)	E_{ox} (eV, V vs SCE) ^c	E_{red} (eV, V vs SCE) ^c	λ_{ems} (nm) ^b	E_{ems} (eV)	PLQY ^d %	τ_{obs} (ns) ^g	λ_{ems} (nm)	PLQY ^h	τ_{avg} (ns)
C	311(0.53)	2.73 ^c	2.27	-1.75	388	3.19	0.005	0.098	458	0.06±0.002	23
PC	327(1.57)	2.55 ^d	1.86	-1.66	396	3.13	0.012	0.12	469	0.05±0.002	24
NC	327(1.50)	2.55 ^d	1.60	-1.68	402	3.08	0.081	0.36	468	0.04±0.01	24
AC	385(0.61)	N.A	1.24	-1.67	444	2.79	0.80	2.8	457	0.18±0.006	3.1

^a PVK 중 10 wt%, 298K. ^b 사이클로헥세인 용액 중 10 mM, 298K. ^c 2-MeTHF 중 50 mM, 78K. ^d 아이오도에탄 중 50 mM, 78K. ^e 0.10 M TBAPF₆을 함유하는 2.0 mM CH₃CN 용액을 이용한 순환 및 미분 펄스 전압전류법에 의해 결정된 것임. Pt 작동 및 상대 전극, 및 Ag/AgNO₃ 유사 기준 전극이 사용되었음. 스캔 속도=0.10 V s⁻¹ (순환 전압전류법) 및 4.0 mV s⁻¹ (미분 펄스 전압전류법). ^f 광발광 양자 수율은 9,10-다이페닐안트라센 기준(용매, PLQY = 1.00)의 것과 비교하여 측정됨. ^g Ar-포화된 톨루엔 용액 중 50 μ M 쿠마린 또는 10 wt% 쿠마린 화합물로 도핑된 PVK 필름에 대한 광발광 감쇠 트레이스는 377 nm에서 피코초 펄스 레이저 여기 이후 최대 방출에서 모니터링되었음. ^h 비선형 최소-제곱을 통해 결정된 광발광 수명(t_{obs}) 값은 1 차 엑스포넨셜(사이클로헥세인 용액) 또는 3 차 엑스포넨셜(PVK 필름) 감쇠 모델들에 적합함. 상기 3 차 엑스포넨셜 감쇠 트레이스의 중량 평균 수명(t_{avg})은 $t_{avg} = (\sum a_i \cdot t_i^2) / (\sum a_i \cdot t_i)$ ($i=1-3$)을 이용하여 계산되었으며, 여기서 a_i 및 t_i 는 각각, 프리-엑스포넨셜(pre-exponential) 요소 및 시간 상수임. ⁱ 광발광 양자 수율은 구(sphere)를 적분함으로써 전적으로 결정됨. 상기 측정들은 삼중으로 수행되었음.

엑시플렉스 형성에 의한 형광 턴-온

- [0113] 비-형광성 쿠마린 화합물, C, PC, 및 NC는, 그들이 10 wt%에서 PVK 내부로 도핑되었을 때 방출성이 확인되었다 (도 2). 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 형광 피크 파장(I_{em})은 상기 용액 스펙트럼과 비교하여 $3500\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ 의 장파발색단(bathochromic) 시프트를 나타냈다. $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ 의 더 작은 장파발색단 시프트가 동일한 도핑 농도(10 wt%)에서 C, PC, 또는 NC로 도핑된 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 필름에서 발견되었기 때문에 상기 시프트는 고체 상태에서 π 시스템의 평탄화(planarization)에 기인하지 않았다. 구(sphere)를 적분함으로써 완전히 결정된 상기 PLQY 값은 C, PC, 및 NC에 대하여 각각, 0.02, 0.05, 및 0.04였다. 이러한 값들은 사이클로헥세인 용액에서 획득된 PLQY 값보다 한 자릿수 더 컸다. 대조적으로, 10 wt% 쿠마린 화합물을 함유하는 PMMA 필름의 PLQY 값은 상대적으로 낮았으며: C, 0; PC, 0.019; NC, 0.027, 이는 고체화가 상기 PVK 필름에서 발견된 형광에 유의하게 기여하지 않았음을 나타낸다.
- [0114] 상기 PVK 필름으로부터 획득된 I_{em} 및 PLQY 값은 사이클로헥세인 용액 및 상기 PMMA 필름으로부터 획득된 값과 비교되었으며, 상기 형광 방출이 상기 쿠마린 화합물에서 엑시톤 상태($\pi\text{--}\pi^*$ 전이 상태 또는 ICT 전이 상태)로부터 기인된 것이 아님을 나타내었다. 상기 광발광 피크 파장은 상기 쿠마린 유도체들의 $E_{\text{ox}}(\text{PVK})(1.18\text{ V vs SCE})$ 와 기저-상태 환원 포텐셜(E_{red} ; C, -1.75 V ; PC, -1.66 V ; NC, -1.68 V vs SCE) 사이의 차이와 연속적으로 변화하였다(표 1). 2-MeTHF 용액(10 μM) 중 C의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 상기 쿠마린 유도체들과 PVK 사이의 기저-상태 전하-전달 상관관계의 부재를 밝히기 위해 PMMA(10 wt%) 및 PVK(10 wt%) 고체 용액으로부터 획득된 스펙트럼과 비교되었다(도 5). 도 5는, 유체[2-MeTHF(흑색 실선) 중 10 μM] 또는 고체[PMMA(회색 점선) 또는 PVK(흑색 대시점) 중 10 wt%] 용액에서 측정된 C의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프로서, PVK(회색 대시점)의 흡수 스펙트럼은 비교를 위해 포함되었다.
- [0115] 상기 형광 방출의 본질에 대한 추가 정보를 획득하기 위해, 광발광 감쇠가 377 nm에서의 피코초 펄스 레이저 광 여기 이후 방출 피크 파장에서 쿠마린-도핑된(10 wt%) PVK 필름에 대하여 모니터링되었다. NC를 함유하는 PVK 필름의 상기 감쇠 트레이스는 2 차 엑스포넨셜(biexponential) 감쇠 거동을 나타냈다(도 6). 도 6은, 377 nm(펄스 기간= 8 ns)에서 피코초 펄스 레이저 여기 이후 NC의 광발광 감쇠 트레이스로서, 트레이스 중 흑색은 Ar-포화된 톨루엔 용액 중 50 μM 을, 청색은 PMMA 필름 중 10 wt%을, 적색은 PVK 필름 중 10 wt%을 나타낸다. 상기 회색 곡선은 1 차 엑스포넨셜(흑색 또는 청색) 및 2 차 엑스포넨셜(적색) 감쇠 모델에 들어맞는 비-선형의 최소 제곱이다. 이러한 다면적인(multiphasic) 감쇠는, 서브나노초(subnanosecond) 범위에서 t_{obs} 값을 갖는 1 차 엑스포넨셜(monoexponential) 감쇠 모델을 고수하는 유체 용액(Ar-포화된 톨루엔 중 50 μM)과 PMMA 필름(10 wt%)에서 NC의 감쇠와는 확연히 달랐다. NC의 PVK 필름의 중량 평균 광발광 수명은 21 ns 이었으며, 상기 용액의 수명보다 두 자릿수 더 길었다(0.36 ns; 표 1). 상기 전이(transient) 광물리 특성은 엑시플렉스 형광의 이진 관찰과 일치하였다. 상기 엑시플렉스 형광은 몇몇의 특유한 특성을 나타낼 수 있다: 1) 방출 상태의 연장된 수명, 및 2) 개별 성분(즉, 쿠마린 및 PVK)의 전기화학적 포텐셜의 상대적인 위치에 의해 결정된 방출 색상. 표 1에 따르면, 상기 유체 용액의 t_{obs} 값은 상기 아릴 고리의 π 컨주게이션 길이에 따라 증가되었다(C, 0.098 ns; PC, 0.12 ns; NC, 0.36 ns; AC, 2.8 ns). 이러한 관찰은 앞서 설명된 바와 같이, π -확장된 고리를 갖는 상기 쿠마린 화합물에 대해 $n\text{--}\pi^*$ 전이의 기여 감소에 근거하여 설명될 수 있다. 방출 엑시플렉스 중(species)이 여기-상태 이완에 대하여 가장 낮은 에너지 경로를 제공하기 때문에, 상기 형광 퀸칭 $n\text{--}\pi^*$ 전이의 영향은 PVK에서 억제되었다. 실제로, 이러한 비-방사 조절이 PLQY(PVK)/PLQY(사이클로헥세인)의 비율에서 관찰된 거동을 산출하였다. 예를 들어, 유체 용액에서 $n\text{--}\pi^*$ 전이에 의하여 강한 퀸칭 기여를 갖는 C는 PLQY(PVK)/PLQY(사이클로헥세인)의 비율(12)에 대하여 가장 높은 값을 나타냈다. 상기 비율은 아릴 고리의 컨주게이션 길이에 따라 감소되었다: PC, 4.2; NC, 0.49. AC의 경우, 형광 특성은 PVK에 의해 영향 받지 않았다. 상기 PVK 필름의 방출 피크 파장(10 wt% 도핑율, 457 nm)은 사이클로헥세인 용액의 파장(444 nm)으로부터 유의한 장파발색단 시프트를 나타내지 않았다. 마찬가지로, 상기 t_{obs} 값(3.1 ns)은 상기 사이클로헥세인 용액에서 획득된 값(2.8 ns)과 거의 동일하였다. 10 wt% PC 또는 10 wt% AC 중 하나로 도핑된 PVK 필름의 시간-분해 광발광(time-resolved photoluminescence) 스펙트럼은 대조적인 거동을 나타냈다(도 7). 상기 형광 특성의 유지는 AC에서 엑시플렉스 채널의 부재를 나타내는 것일 수 있다.
- [0116] 상기 쿠마린 화합물들의 엑시플렉스의 형광 유용성은 방출 색상 조절에 의하여 입증되었다. 10 wt% C를 함유하는 PVK 필름은 PVK의 값보다 더 작은 E_{ox} 값을 갖는 몇몇의 전자 공여체(30 wt%)에 의하여 추가적으로 도핑되었다: 1,2-다이메틸인돌(1,2-dimethylindole, DMI), 1.06 V; N,N-다이메틸아닐린(N,N-dimethylaniline, DMA), 0.77 V; N,N-다이메틸-p-톨루이딘(N,N-dimethyl-p-toluidine, DMT), 0.72 V (모든 포텐셜은 SCE에 대한 것임).

도 8의 (a)는, 10 wt% C 및 30 wt% 전자 공여체로 도핑된 PVK 필름의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프로서, 전자 공여체: DMI, 1,2-다이메틸인돌; DMA, N,N-다이메틸아닐린; DMT, N,N-다이메틸-p-톨루이딘이다. 도 8의 (a)의 삽입도는 DMI, DMA, 및 DMT의 존재(왼쪽에서 두 번째부터) 및 부재(가장 왼쪽) 하에서 10 wt% C의 PVK 필름의 형광 방출을 나타낸다. 도 8의 (a)에 나타난 바와 같이, 3 성분 혼합물의 상기 엑시플렉스 형광 방출은 상기 전자 공여체의 E_{ox} 의 감소와 함께 장파발색단으로 시프트되었다. 실제로, 상기 형광 피크 에너지는 반도체성 고분자의 산화 포텐셜(E_{ox} , 공여체) 값과 쿠마린계 화합물의 환원 포텐셜(E_{red}) 값 사이의 차이 값에 대해 선형적 비례를 나타냈다[도 8의 (b)]. 도 8의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 형광 피크 파장 에너지 및 전자 공여체 [E_{ox} (공여체)]의 기저-상태 산화 포텐셜과 C [E_{red} (C)]의 기저-상태 환원 포텐셜 사이의 차이의 플롯을 나타낸 그래프이다. 방출 피크 파장에서 모니터링된 상기 광발광 감쇠 트레이스는 C 및 PVK의 혼합물에 대해 나타난 것과 같이, 3 차 엑스포넨셜(triexponential) 감쇠 모델을 따랐다. 광발광 감쇠의 중량 평균 값은 1,2-다이메틸인돌, N,N-다이메틸아닐린, N,N-다이메틸-p-톨루이딘에 대하여 각각, 8.3 ns, 13.8 ns, 및 9.2 ns이었다. 이러한 결과들은 상기 형광 방출의 기원인 엑시플렉스를 분명하게 입증하였고, 형광 방출을 조정하기 위한 다양한 전략을 제공하였다.

[0117] **여기-상태 프로세스의 광물리학적 모니터링**

[0118] 상기 제시된 ICT 및 엑시플렉스 방출을 통해, 광물리학적 프로세스가 조사되었다. 도 9는 AC(즉, ICT 형광) 및 PC를 함유하는 PVK 필름(즉, 엑시플렉스 형광)에서 광물리학적 프로세스에 대한 가능한 메커니즘을 나타냈다. 두 경우 모두에서, 전하 전달은 $n-\pi^*$ 전이 상태의 여기-상태 에너지를 수확할 수 있는 형광 채널을 제공한다. 전하 전달에 의하여 매개된 새로운 채널 없이, 상기 $n-\pi^*$ 전이 상태가 비-방사적으로 기저 상태로 이완하는 것을 주목해야 한다.

[0119] 상기 정상-상태 및 전이(transient) 광발광 결과는 AC의 형광 방출에 대한 원인이 되는 상기 ICT 전이 상태를 나타냈다. 상기 ICT 프로세스를 직접 조사하기 위해, 펄스 레이저 플래시 광분해 실험이 수행되었다. AC의 톨루엔 용액의 전이 흡수 스펙트럼(350 nm에서 O.D. = 0.2)은 350 nm에서 펄스 레이저 광여기 이후 수득되었다. 도 10의 (a)에 나타난 바와 같이, 630 nm에서 강한 흡수 밴드가 0.78 ps의 상승 시간에서 나타났으며, 1.2 ns의 시간 상수로 감쇠되었다. 상기 630 nm 밴드는 안트라센의 라디칼 양이온의 분자내 생성을 나타냈다. 상기 상승(0.78 ps) 및 감쇠(1.2 ns) 시간은 각각, 가장 낮은 ICT 전이 및 기저 상태로의 이완에 대하여 요구된 시간에 해당할 수 있다. 후자인 상기 시간 상수는 사이클로헥세인에서 기록된 AC의 광발광 수명(2.8 ns)과 구분되지 않았으며, 이는 이러한 개념을 더욱 지지한다. 대조적으로, 다른 쿠마린 화합물들의 상기 전이 흡수 스펙트럼은 AC의 스펙트럼과는 상이했으며, 550 nm에서의 전이 흡수 밴드를 포함했다. 상기 550 nm 흡수 밴드는 수명이 길었으며 3,000 ps까지 눈에 띄게 감쇠되지 않았다.

[0120] UV 자외선 조사(365 nm) 하에 광여기는 PC(PC*) 및 PVK(PVK*) 모두에서 여기 상태를 생성했다; 그러나, 0.62 eV의 양성 구동력으로 인하여 전자 전달은 PVK의 기저 상태로부터 PC*까지만 허용되었으며, 이는 PC의 E_{red}^* 및 PVK의 E_{ox} 사이의 차이에 의하여 결정되었다. 다른 쿠마린 유도체들 또한 PVK로의 광유도된 환원성 전자 전달에 대해 양성 구동력을 나타냈다: 0.66 eV(C), 0.57 eV(NC), 및 0.24 eV(AC). 대조적으로, 상기 쿠마린 유도체로부터 PVK(PVK*)의 여기 상태로의 전자 전달은 음성 구동력(-0.10 eV에서 -0.19 eV)으로 인하여 금지되었다. 상기 광유도된 전자 전달은 1-전자 환원된 PC 중(PC $^{\bullet-}$) 및 1-전자 산화된 PVK 중(PVK $^{\bullet+}$)으로 이루어진 라디칼 이온쌍([PC $^{\bullet-}$ PVK $^{\bullet+}$])을 생성했다. 본 실시예에서, 상기 쿠마린 용액에 N-에틸카바졸(N-ethylcarbazole)을 첨가함으로써 전이 광발광 기술을 이용한 분자간 전자 전달에 대한 속도 상수를 결정하는 것을 시도하였다; 그러나, 상기 실험들은 N-에틸카바졸과 상기 쿠마린 유도체들의 형광 스펙트럼 사이의 상당한 중첩에 의하여 방해되었다. 펄스 레이저 플래시 광분해는 기기의 시간 해상도(temporal resolution) 내부에서 PVK $^{\bullet+}$ 신호의 증가를 나타내었으며, 이것은 초고속 순방향 전자 전달의 존재를 나타냈다. 일단 [PC $^{\bullet-}$ PVK $^{\bullet+}$]가 생성되면, 전하 재결합이 진행되며 PC 및 PVK에서 기저 상태[도 9의 (b)에서 CR] 또는 PC에서 트리플렛 여기 상태[도 9의 (a)에서 CR']를 생성한다. 대안적 경로는 형광 엑시플렉스의 형성을 수반할 수 있다. 비록 제한된 스펙트럼 해상도가 이러한 세가지 프로세스들 간의 구별을 방해함에도 불구하고, 10 wt% PC를 포함하는 PVK 필름에서 350 nm에서 펄스 레이저 광여기 이후 770 nm에서 PVK $^{\bullet+}$ 의 전이 흡수 밴드가 검출되었다[도 11의 (a)]. 490 nm에서 고-에너지 흡수 밴드는 PC에서 트리플렛 전이($T_1 \rightarrow T_n$)와 상응하였다. 이러한 피크 명명은 이전에 보고된 것

들과 일치했다. 상기 PVK^{•+} 종의 관찰은 [PC^{•-}PVK^{•+}]의 감쇠를 추적할 수 있게 한다. 도 11의 (b)에서 나타낸 바와 같이, PVK^{•+}의 상기 전이 흡수는 $2.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 의 중량 평균 속도 [$k_{\text{decay}}(\text{RIP})$]를 갖는 2 차 엑스포넨셜 (biexponential) 감쇠를 나타내었다. 상기 $k_{\text{decay}}(\text{RIP})$ 는 상기 기저 상태[도 9의 (b)에서 k_{R}] 및 상기 트리플렛 상태[도 9의 (b)에서 k_{R}']로의 전하 재조합 및 상기 엑시플렉스의 전환에 대하여 속도 상수의 합과 일치한다. 상기 감쇠 속도는 PC의 상기 엑시플렉스의 방사 [$k_{\text{r}}(\text{exciplex})$, $2.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$] 및 비-방사 감쇠 속도 [$k_{\text{nr}}(\text{exciplex})$, $4.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$]를 각각, 세 자릿수 및 두 자릿수 초과하였으며(표 2), 이는 상기 전하 재조합이 상기 엑시플렉스의 이완보다 더 빨랐음을 나타냈다. 표 2 는, 쿠마린 화합물을 함유하는 PVK 필름에서 광물리 프로세스를 특정화하는 속도 값의 요약을 나타낸다. 마찬가지로, C 및 NC의 상기 $k_{\text{decay}}(\text{RIP})$ 값은 각각, 0.8×10^9 및 3.8×10^9 만큼 컸다(표 2). C, PC, 및 NC 화합물의 상기 전이 흡수 스펙트럼과 다르게, AC의 PVK 필름의 전이 흡수 스펙트럼은 PVK^{•+} 밴드가 결여되었다. 이러한 관찰은 아마도 ICT 전이의 존재로 인하여, 상기 양성 구동력(0.24 eV)에도 불구하고, PVK 및 AC 사이의 분자간 전자 전달이 억제되었음을 나타낸다.

[0121]

상기 감쇠 속도가 기저 상태를 수득하기 위한 라디칼 이온쌍 내에서 역방향 전자 전달(back electron transfer)에 대한 구동력에 비례했음에 주목해야 한다 [$-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{G}): \text{C}$, 2.93 eV; PC, 2.84 eV; NC, 2.86 eV]. 상기 $-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{G})$ 값은 $-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{G}) = e[E_{\text{red}}(\text{쿠마린}) - E_{\text{ox}}(\text{PVK})]$ 관계식을 사용하여 계산되었으며, 여기서 e 는 전자의 전하량이다. 쿠마린의 트리플렛 상태로의 전하 재조합에 대한 구동력 [$-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{T}): \text{C}$, 0.20 eV; PC, 0.29 eV; NC, 0.31 eV]은 상기 쿠마린 화합물들의 $-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{G})$ 및 트리플렛 상태 에너지(DE_{T})의 차이로부터 계산되었다. 상기 DE_{T} 값은 2-MeTHF 중 50 μM C 또는 아이오도에탄(iodoethane) 중 50 μM PC 또는 NC를 함유하는 용액으로부터 수집된 저온(78K) 인광(phosphorescence) 스펙트럼으로부터 측정되었다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 상기 $k_{\text{decay}}(\text{RIP})$ 는 $-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{G})$ 에서 선형적으로 변화하였지만 $-\Delta G_{\text{BeT}}(\text{T})$ 에 대해서는 그렇지 않았다. 종합하면, 이러한 결과들은 전자 전달의 Marcus-normal 영역에서 발생한 기저 상태로 비-방사 전하 재조합이 수반된 광-생성된 라디칼 이온쌍에 대해 선호되는 이완 프로세스를 제한한다.

[0122]

[표 2]

	엑시톤 ^a		엑시플렉스 ^b		$k_{\text{decay}}(\text{RIP})$ (10^9 s^{-1}) ^c
	k_{r} (10^7 s^{-1}) ^d	k_{nr} (10^7 s^{-1}) ^e	k_{r} (10^7 s^{-1}) ^f	k_{nr} (10^7 s^{-1}) ^g	
C	0	14	0.26	4.1	9.8
PC	0.23	12	0.21	4.0	2.6
NC	14	38	0.16	4.6	3.8
AC	24	35	N.A.	N.A.	N.A.

[0123]

[0124]

^a PMMA 필름 중 10 wt%, 298K. ^b PVK 필름 중 10 wt%, 298K. ^c 330 nm(C) 및 350 nm(PC, NC, 및 AC)에서 10 wt% 쿠마린 화합물을 함유하는 PVK 필름의 펄스 레이저 광여기 이후 레이저 플래시 광분해에 의하여 결정된, PVK 및 쿠마린 화합물 종의 라디칼 이온쌍의 감쇠 속도. ^d 방사 속도 상수, $k_{\text{r}} = \text{PLQY}/t_{\text{obs}}$: PLQY = 0(C), 0.019 ± 0.0008 (PC), 0.27 ± 0.007 (NC), 및 0.41 ± 0.002 (AC); $t_{\text{obs}} = 7.4 \text{ ns}$ (C), 8.4 ns (PC), 1.9 ns (NC), 및 1.7 ns (AC). ^e 비-방사 속도 상수, $k_{\text{nr}} = (1-\text{PLQY})/t_{\text{obs}}$. ^f 방사 속도 상수, $k_{\text{r}} = \text{PLQY}/t_{\text{obs}}$: PLQY 및 t_{obs} 값에 대한 것은 표 1을 참조. ^g 비-방사 속도 상수, $k_{\text{nr}} = (1-\text{PLQY})/t_{\text{obs}}$.

[0125]

$n-\pi^*$ 발색단은 그들이 빠른 비-방사 이완을 겪기 때문에, 약한 형광단으로 간주된다. $n-\pi^*$ 형광단의 유용성은 인식되지 않아 왔으며, 이러한 화합물의 성공적인 적용은, 강한 전자 공여체를 포함하는 쿠마린 화합물을 제외

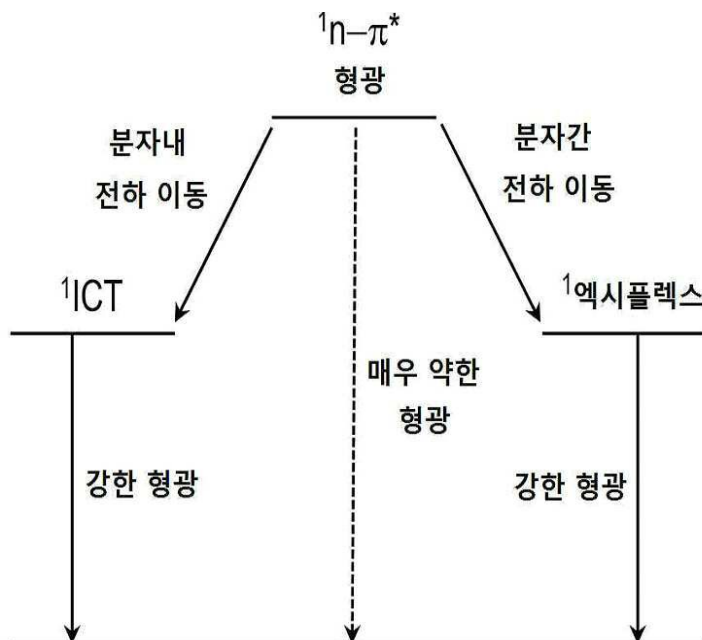
하고는 드물다. 본원에서는, 2 가지의 광물리적 설계 전략을 시행하여 $n-\pi^*$ 형광단의 형광 특성의 향상을 추구하였다. 이러한 전략들은 전자-결핍 $n-\pi^*$ 형광단으로의 분자내- 및 분자간 전하 전달을 촉진하였으며, 둘다 형광인, ICT 전이 상태와 엑시플렉스를 생성하였다. 원형(archetype) 1-벤조피란-2-원(쿠마린)이 모델 플랫폼으로서 선택되었다. 페닐(PC), 1-나프틸(NC), 및 9-안트릴(AC)를 포함하는, 아릴 고리는 쿠마린의 7-위치에 도입되었다. 쿠마린 및 다른 유도체들의 형광 강도는 매우 낮은 반면, AC는 강한 ICT 형광 방출을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 형광에서의 상기 증가는 ICT 전이 상태의 생성 및 $n-\pi^*$ 전이 상태의 불안정화를 통한 전자 상태의 재배열에 기인된 것이다. C, PC, 및 NC의 약한 방출은 PVK 필름에 도핑될 때 강하게 형광되었다. 상기 형광은 동력학적 연구들에 의하여 입증된 바와 같이, 엑시플렉스로부터 유래되었다. 펄스 레이저 플래시 광분해 실험은, 상기 엑시플렉스 탈-여기 프로세스 동안 생성된 전자-전달 종을 직접 식별할 수 있도록 하였다. 상기 전자-전달 속도 및 전자 전달에 대한 구동력 사이의 관계는 유해한 전하 재결합이 지배적인 이완 경로를 제공하는 것을 드러냈다. 이러한 확립은 상기 형광 특성을 더 향상시키는 귀중한 통찰력을 제공하였다. 최근 연구들은 방출 센터(emitting centers)로서 전하-전달 종의 유용성을 설명하였으나 고-효율 엑시플렉스 형광의 기저가 되는 이론이 아직 완전히 확립되지 않았다. 본원의 상기 결과들이 전하-전달 형광의 미래 활용에 유용한 통찰력을 제공하기를 희망한다.

[0126] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

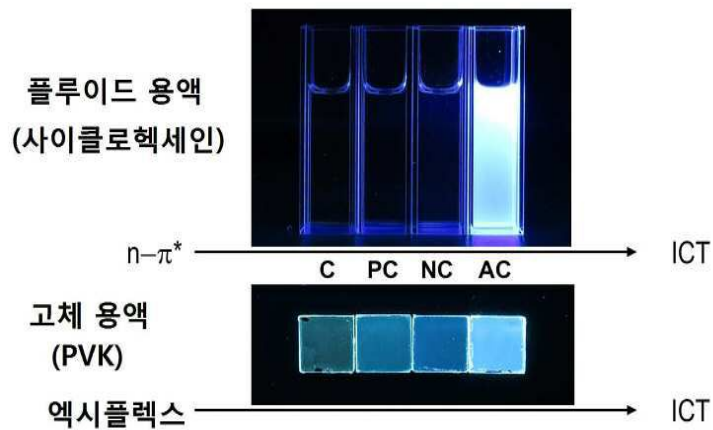
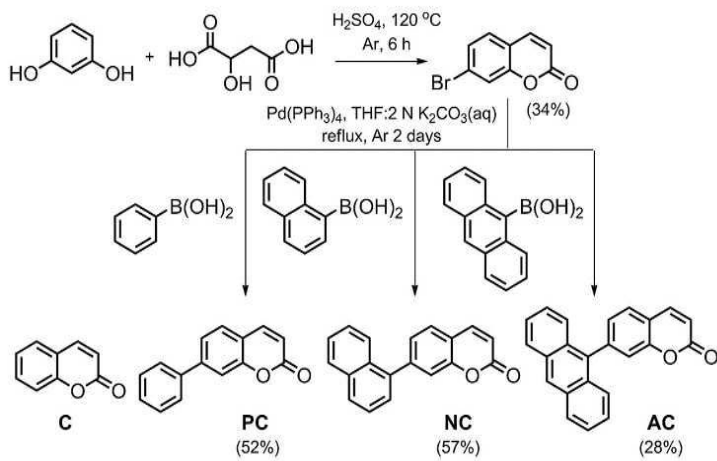
[0127] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

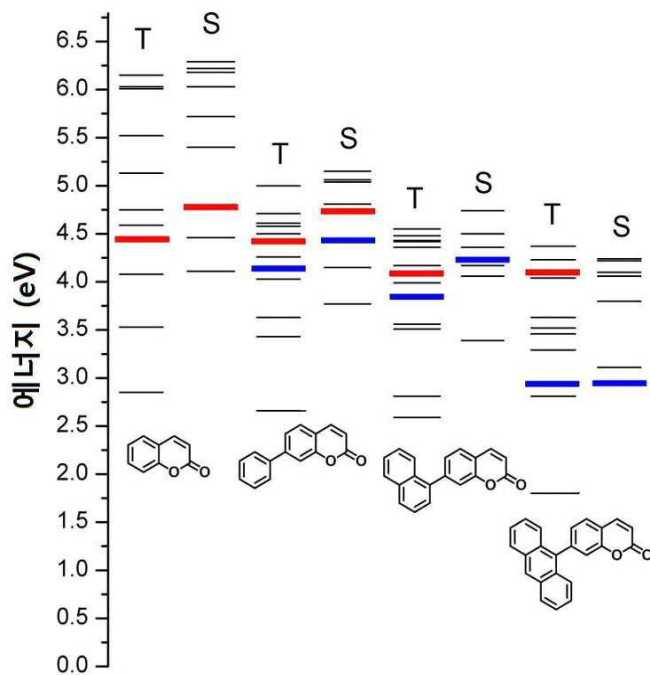
도면1



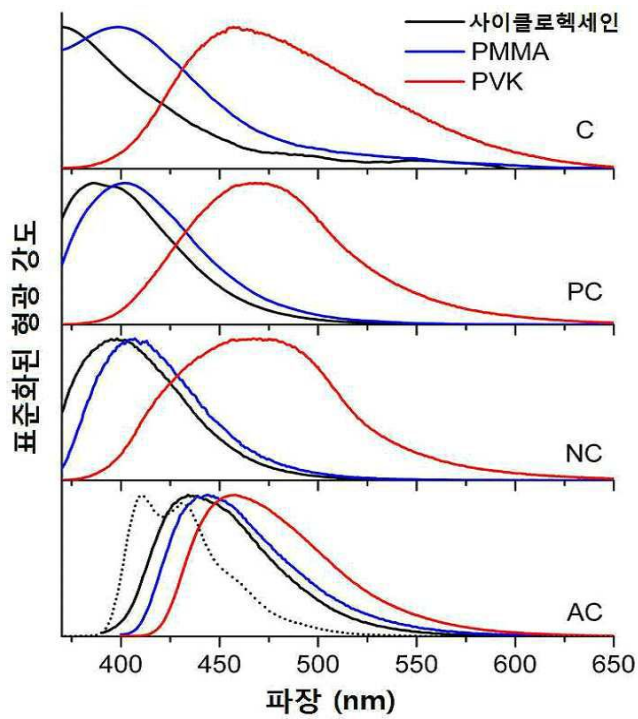
도면2



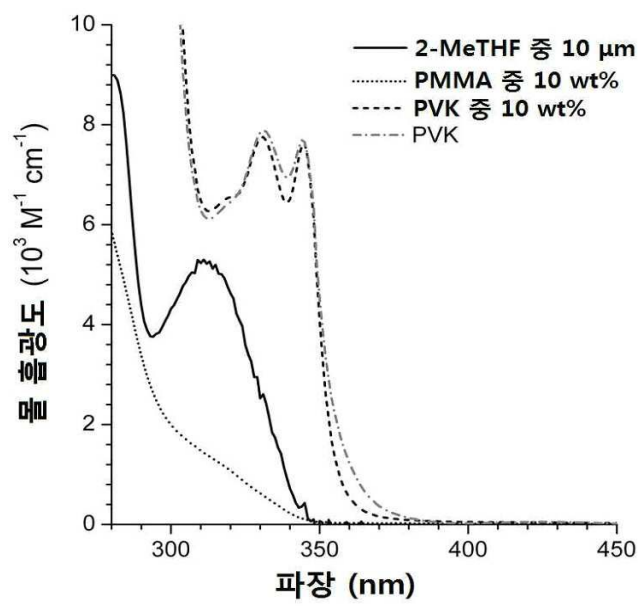
도면3



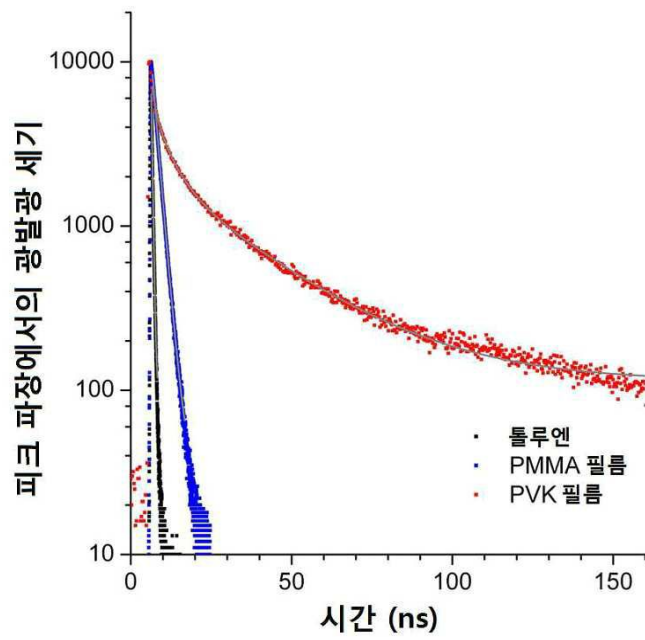
도면4



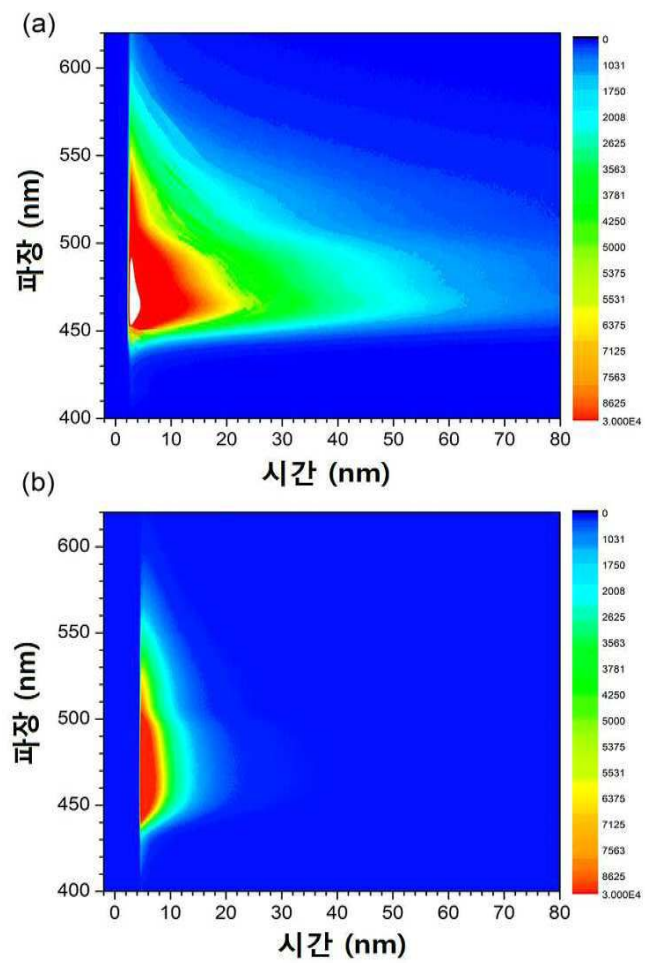
도면5



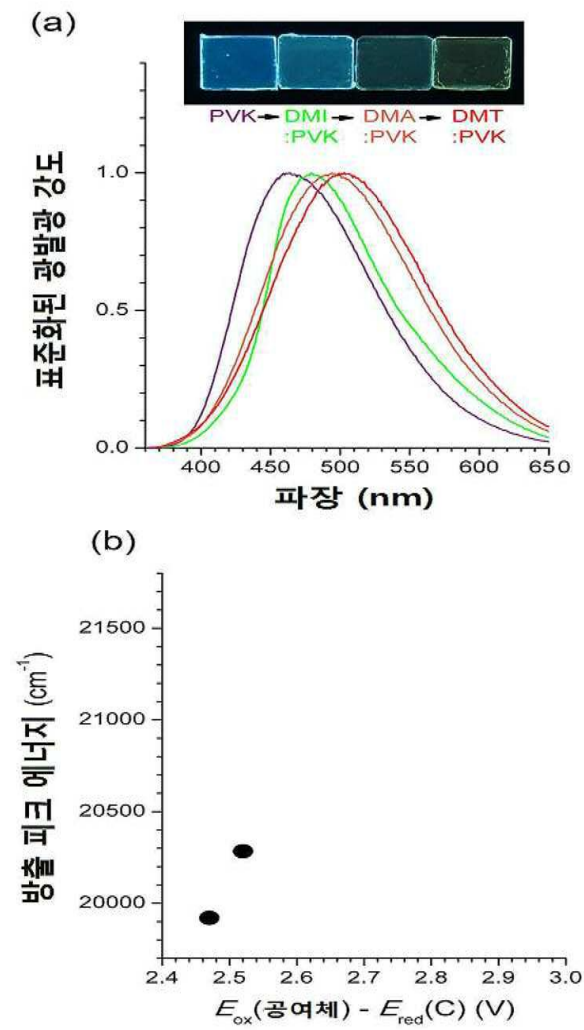
도면6



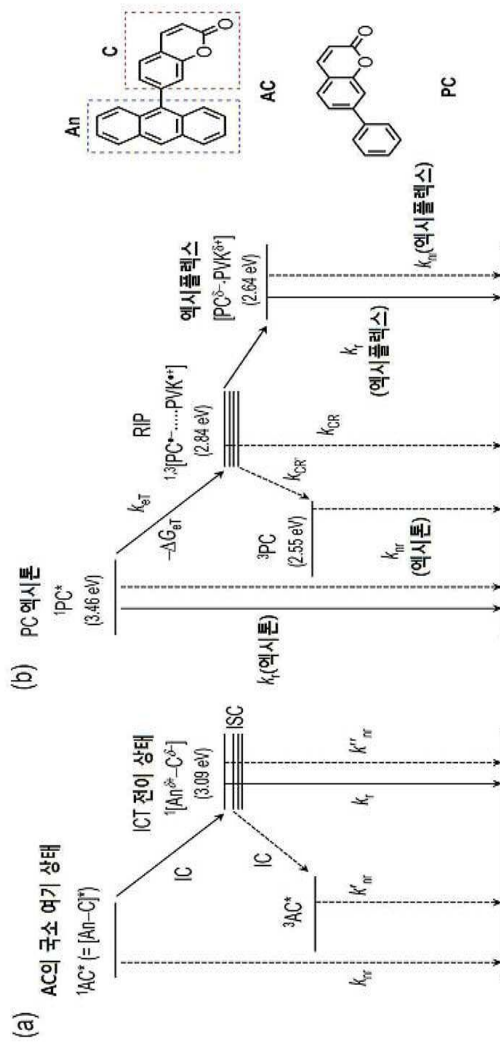
도면7



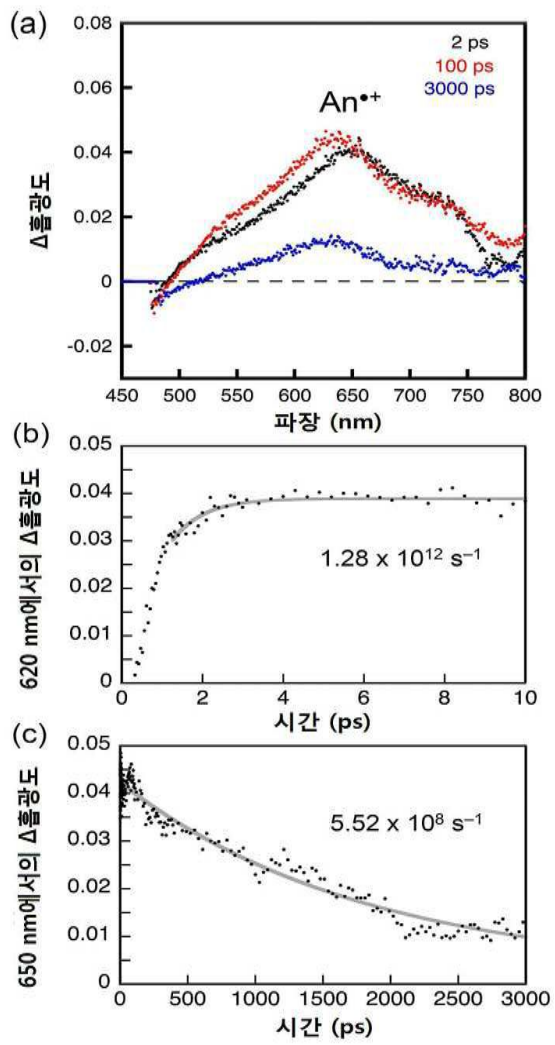
도면8



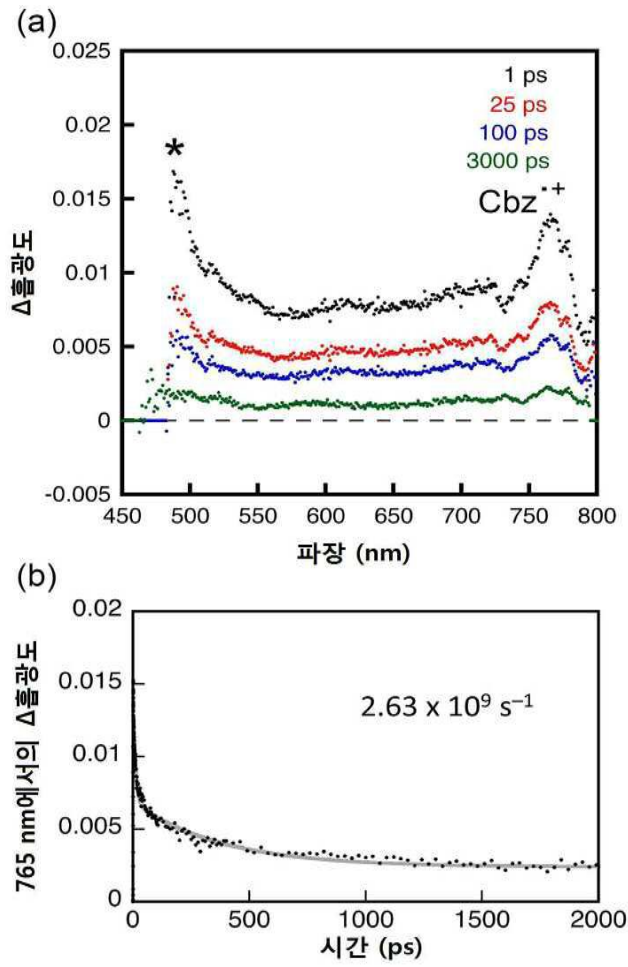
도면9



도면10



도면11



도면12

