



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098651  
(43) 공개일자 2018년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
H01L 51/50 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7021898  
(22) 출원일자(국제) 2016년12월08일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2018년07월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2016/053858  
(87) 국제공개번호 WO 2017/115068  
국제공개일자 2017년07월06일  
(30) 우선권주장  
1523037.8 2015년12월29일 영국(GB)

(71) 출원인  
유니버시티 코트 오브 더 유니버시티 오브 세인트 앤드류스  
영국 케이와이16 9에이제이 파이프 세인트 앤드류스 노쓰 스트리트 컬리지 게이트  
(72) 발명자  
지스만-폴만 에리  
영국 세인트 앤드류스 파이프 케이와이16 9 에스티 노쓰 하우 유니버시티 오브 세인트 앤드류스 스쿨 오브 케미스트리  
웁 마이클 인  
영국 세인트 앤드류스 파이프 케이와이16 9 에스티 노쓰 하우 유니버시티 오브 세인트 앤드류스 스쿨 오브 케미스트리  
(74) 대리인  
황의만, 황성필

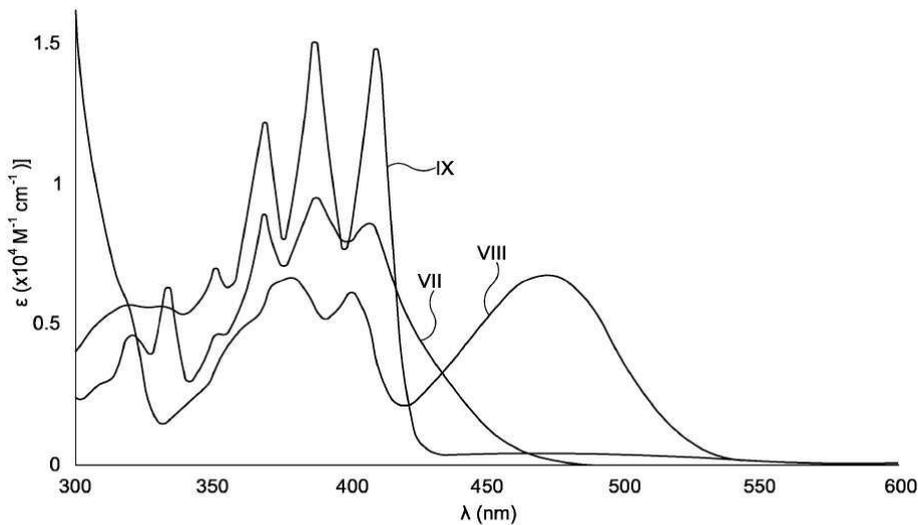
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 발광 화합물

(57) 요약

화학식 I에 따른 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중이 개시되어 있다. 상기 중은 고리 시스템 (Q)에 결합된 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티를 갖는다. Q는 함께 융합된 적어도 2개의 고리를 포함하는 불포화 탄소환식 또는 헤테로환식 고리 시스템이다. 상기 고리 시스템(Q)는 적어도 하나의 고도 불포화 고리, 전형적으로는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리를 포함할 수 있다. 고도 불포화 고리는 적어도 2개의 이중결합을 포함한다. 상기 고리 시스템(Q)은 적어도 하나의 다른 고리에 융합된 적어도 하나의 벤젠 고리를 포함할 수 있다. 상기 고리 시스템(Q)에서 함께 융합된 적어도 2개의 고리 둘 모두는 방향족 및/또는 헤테로 방향족 고리일 수 있다. 상기 고리 시스템(Q)은 어닐레이팅된 벤젠 또는 어닐레이팅된 헤테로아렌 고리 시스템일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C09K 2211/1029* (2013.01)

*C09K 2211/1033* (2013.01)

*C09K 2211/1037* (2013.01)

---

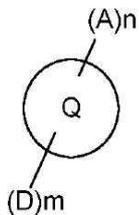
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

화학식 I에 따른 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중:

[화학식 I]



상기 식에서, Q는 함께 융합된 적어도 2개의 고리를 포함하는 불포화 탄소환식 또는 헤테로환식 고리 시스템이고;

A 각각은 수용체 모이어티(acceptor moiety)이고;

D 각각은 공여체 모이어티(donor moiety)이고;

n 및 m은 적어도 1이다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 고리 시스템(Q)은 적어도 하나의 고도 불포화 고리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 고리 시스템(Q)은 적어도 하나의 다른 고리에 융합된 적어도 하나의 벤젠 고리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 고리 시스템(Q)에서 함께 융합된 적어도 2개의 고리 둘 모두는 방향족 및/또는 헤테로 방향족 고리인 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 고리 시스템(Q)은 어닐레이팅(annealing)된 벤젠 또는 어닐레이팅된 헤테로아렌 고리 시스템인 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 상기 고리 시스템(Q)의 동일한 고리 상에 위치하는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 벤젠 고리 상에서 서로에 대해 파라(para)-위치에 위치하는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수용체(A) 모이어티는 시아노(-CN), 케톤, 에스테르류, 아미드류, 알데히드류, 설포닐류, 설포시드류, 산화포스핀, 케톤류, 에스테르류, 아미드류, 알데히드류, 설포닐류, 설포

폭시드류, 산화포스핀류, 및 치환 및 비치환된 피리미딘, 피라진, 1,2,4-트리아졸, 1,3,5-트리아진 및 1,3,4-옥사디아졸 모이어티로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

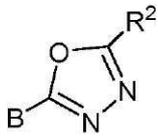
**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 수용체 모이어티는 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IIIa 중 하나에 따르는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중:

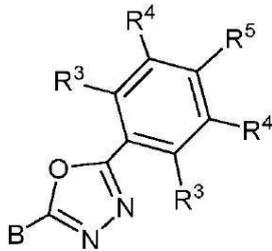
[화학식 II]



[화학식 III]



[화학식 IIIa]



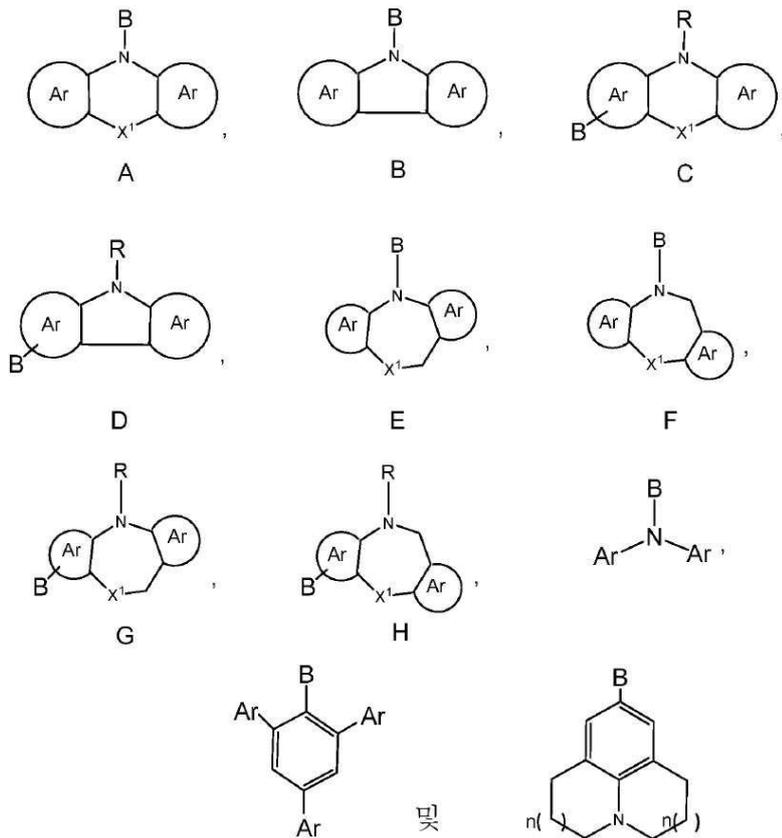
상기 식에서, -B는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내고;

-R<sup>2</sup>는 환형일 수 있고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4)을 나타내고;

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기는 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설폰아미도, 카바메이트, 산화포스핀 및 황화포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공여체(D) 모이어티는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중:



상기 식에서, -B는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내며, 화학식 C, 화학식 D, 화학식 G 및 화학식 H의 구조 내에서는 질소에 대해 파라-위치에 있고;

$X^1$ 은 O, S, NR, SiR<sub>2</sub>, PR 및 CR<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R 각각은 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10 알킬)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

Ar 각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;



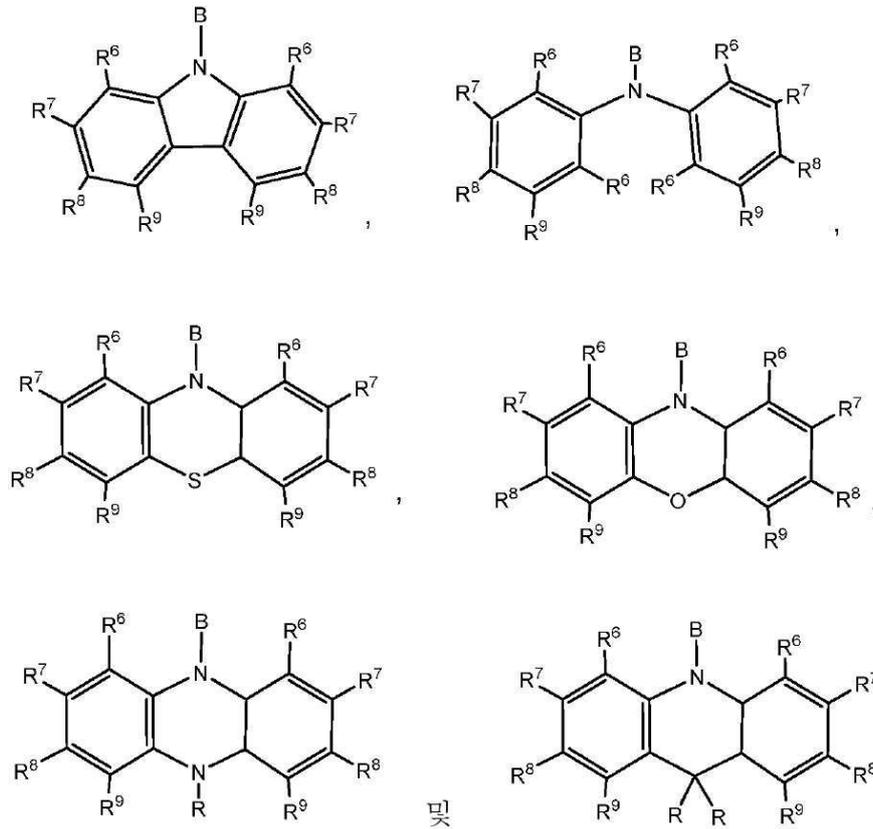
은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 화학식 A, 화학식 B, 화학식 C, 화학식 D, 화학식 E 또는 화학식 F의 구조의 중심 고리에 융합된 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 고리; 예를 들어, 5원 또는 6원의 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 나타내고;

n( )는 상기 벤젠 고리에 어닐레이팅된 고리 내의 포화된 -CH<sub>2</sub>- 기의 선택적 존재를 나타내고;

n은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 0, 1 또는 2이다.

### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공여체(D) 모이어티는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중:



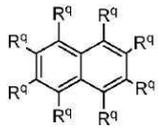
상기 식에서, -B는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내고;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$  기 각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴,  $-CF_3$ ,  $-OMe$ ,  $-SF_5$ ,  $-NO_2$ , 할로(예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), 아릴, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설펜아미도, 카바메이트, 산화포스핀 및 황화포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

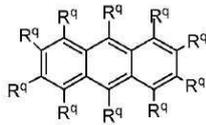
R 각각은 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10 알킬)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

**청구항 12**

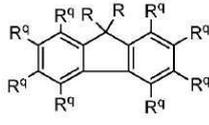
제 1 항에 있어서, 상기 고리 시스템(Q)은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중:



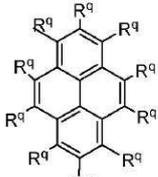
나프탈렌



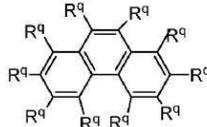
안트라센



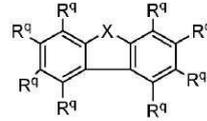
플루오렌



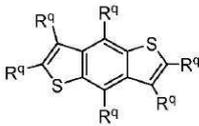
페렌



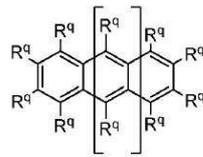
페난트렌



X = O, S, Se  
 디벤조푸란  
 디벤조티오펜  
 디벤조셀레노펜



벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜



n = 1, 2, 3 등

아센

상기 식에서, R<sup>q</sup> 치환기들 중 적어도 하나는 공여체(D) 모이어티이고, R<sup>q</sup> 치환기들 중 적어도 하나는 수용체(A) 모이어티이고;

나머지 R<sup>q</sup> 치환기는 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 불포화될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로, 아릴, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르미, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설포아미도, 카바메이트, 산화포스핀 및 황화포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

n은 1 이상이다.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 n은 1 내지 10의 범위인 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

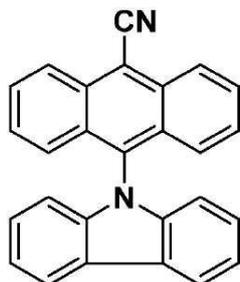
**청구항 14**

제 12 항에 있어서, 상기 플루오렌 상의 R 치환기는 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

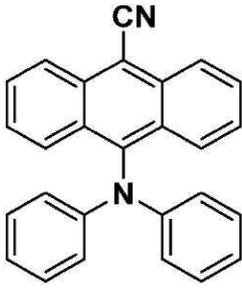
**청구항 15**

제 1 항에 있어서, 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중.

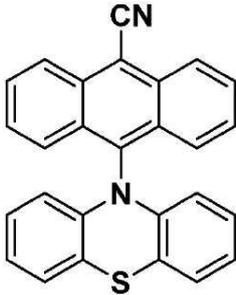
[화학식 VII]



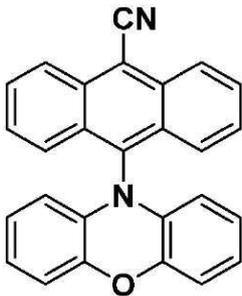
[화학식 VIII]



[화학식 IX]



[화학식 X]



**청구항 16**

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 층을 에미터 물질(emitter material)로서 포함하는 발광 장치.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 상기 발광 장치는 유기 발광 다이오드(OLED)인 것을 특징으로 하는 발광 장치.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서, 상기 발광 장치는 발광 전기화학 전지(LEEC)인 것을 특징으로 하는 발광 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 층에 관한 것이다. 이들은 유기 발광 다이오드(OLED) 및 발광 전기 화학 전지(LEEC)와 같은 발광 장치에서 에미터 물질(emitter material)로서의 용도를 발견할 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 표시장치 기술에서 최첨단 기술로서 간주되며, 이들은 산업계 및 학계 둘 모두로부터 집중 연구 관심을 받아왔거나 계속해서 받고 있다. 또한 OLED는 이들의 효율 및 낮은 전력 소비로 인해 확산 성 조명 기술(diffuse lighting technology)에서 상당한 잠재성을 갖는다. 이러한 후자의 논점은, 조명 전류가

2012년도에 전 세계적으로 1,900Mt의 등가 CO<sub>2</sub> 방출량에 상응하는 전기 소비의 대략 20%를 차지함에 따라 특히 밀접한 관련이 있다. 이러한 맥락에서, 고도로 효율적인 저렴한 OLED가 요구된다.

[0003] 전계발광 장치에서, 전하 재결합(charge recombination)에 의해 단일항 여기자(singlet exciton) 및 삼중항 여기자(triplet exciton) 둘 모두는 1:3의 비율로 생성된다. 후자는 형광 에미터가 OLED에 사용되는 경우 이들의 상당히 긴 인광 수명으로 인해 열로서 소실된다. 유기 금속성 인광 에미터는 비효율적인 전하 재결합이라는 안전을 제기하기 위해 21세기의 전환기에 도입되었다.

[0004] 이들 에미터 내 이들의 금속 중심은 강력한 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling; SOC)을 조장하고, 따라서 효율적인 계간 교차(intersystem crossing; ISC)를 조장하여 인광 수명을 사용 가능한 마이크로초 범주까지 유의하게 감소시킨다. 따라서 단일항 및 삼중항 여기자 둘 모두로부터의 방출은 이들 물질에서 허용 가능하다. 이들 사용에서의 주요 단점은 이리듐 및 백금과 같이 사용된 금속의 비용 및 희귀성이다.

[0005] 부가적으로, 적색 및 녹색 인광 에미터의 성능이 산업적 요건을 충족시킬지라도 청색 인광 OLED의 안정성 및 휘도는 여전히 문제로 남아있다.

[0006] 최근, 아다치(Adachi) 및 동료들은 열 활성화 지연 형광(TADF)으로 지칭되는 메커니즘(mechanism)으로부터 방출이 일어나는 OLED에서 소분자 유기 에미터를 성공적으로 이용하였다(인용문헌 1). 통상적인 형광 에미터와는 달리, TADF 에미터는 OLED에서 단일항 및 삼중항 여기자 둘 모두를 모을 수 있다. 이는, 이들 화합물이 매우 작은 교환 에너지( $\Delta E_{ST}$ )를 보유하고 있기 때문에 가능하며, 여기서 이러한 교환 에너지( $\Delta E_{ST}$ )는 단일항 여기자가 삼중항 여기자로부터 생성되는 역계간 교차(reverse intersystem crossing; RISC)를 조장한다.

**발명의 내용**

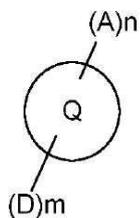
**해결하려는 과제**

[0007]  $\Delta E_{ST}$ 를 최소화하기 위해, TADF 에미터의 분자 설계에서는 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital; HOMO)가 최저 비점유 분자 궤도(lowest unoccupied molecular orbital; LUMO)로부터 공간적으로 충분히 분리되어야 한다는 것이 요구된다. 이를 성취하기 위한 하나의 방법은 분자 내에서 공여체(HOMO)와 수용체(LUMO) 모이어티 사이에 큰 비틀림(torsion)을 부여하는 것이다. 대부분의 TADF 에미터 설계에서, 페닐기(벤젠 고리)는 공여체 단위와 수용체 단위 사이의 가교(bridge)로서 작용한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 제 1 양태에 따르면, 본 발명은 화학식 I에 따른 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중을 제공한다:

[0009] [화학식 I]



[0010] 상기 식에서, Q는 함께 융합된 적어도 2개의 고리를 포함하는 불포화 탄소환식 또는 헤테로환식 고리 시스템이고;

[0011] A 각각은 수용체 모이어티(acceptor moiety)이고;

[0012] D 각각은 공여체 모이어티(donor moiety)이고;

[0013] n 및 m은 적어도 1이다.

[0014] 제 2 양태에 따르면, 본 발명은 또한 상기 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중을 에미터 물질로서 포함하는 발광 장치를 제공한다. 상기 발광 장치는 OLED 또는 LEEC(발광 전기화학 전지)일 수 있다.

[0015] Q는 함께 융합된 적어도 2개의 고리를 포함하는 불포화 탄소환식 또는 헤테로환식 고리 시스템이다. 상기 고리 시스템(Q)은 적어도 하나의 고도 불포화 고리, 전형적으로는 방향족 또는 헤테로 방향족 고리를 포함할 수

있다. 고도 불포화 고리는 적어도 2개의 이중결합을 포함한다. 상기 고리 시스템(Q)은 적어도 하나의 다른 고리에 융합된 적어도 하나의 벤젠 고리를 포함할 수 있다. 상기 고리 시스템(Q)에서 함께 융합된 적어도 2개의 고리 둘 모두는 방향족 및/또는 헤테로 방향족 고리일 수 있다. 상기 고리 시스템(Q)은 어닐레이팅(annelating)된 벤젠 또는 어닐레이팅된 헤테로아렌 고리 시스템일 수 있다.

[0017] 상기 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 가교용 고리 시스템(Q)에 결합되어 있다. 이들은 연결되어 있지만, 상기 가교용 고리 시스템(Q)에 의해 서로에 대해 이격되어 있다. 광 물리학적 거동(photophysical behaviour)을 조절하기 위해 D 및 A 기의 개수는 동일할 수 있거나( $m = n$ ) 서로 상이할 수 있다( $m \neq n$ ).  $m$  및  $n$  둘 모두는 적어도 1이다. 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티의 개수에 대한 특정 상한은 존재하지 않지만, 각각은 전형적으로는 1 내지 5의 범위 또는 심지어는 1 내지 3의 범위로 이용될 수 있다. 적어도 2개의 융합된 고리를 포함하는 융합된 고리 시스템을 이용함으로써 다수의 이점을 얻을 수 있다. 상기 사용된 고리 시스템에는 광 물리학적 거동을 조절하기 위해 상이한 불포화 및/또는 헤테로원자가 제공될 수 있다. 상기 고리 시스템 상에 공여체 및 수용체 모이어티의 배치는 페닐 고리만이 사용되는 경우보다 용이하게 분자의 광 물리학적 거동을 변경하기 위해 조절될 수 있다. 필요한 경우, 적어도 2개의 고리의 존재는 또한 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티 둘 모두 등과 같은 치환기의 배치를 위한 추가의 여지를 허용한다.

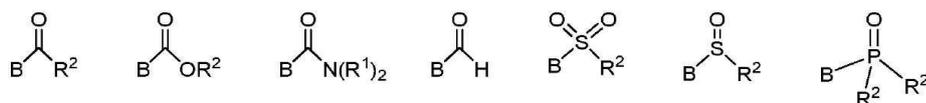
[0018] 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 동일한 고리 상에 배치될 수 있으며, 예를 들어 벤젠 고리 상의 파라-위치에 배치될 수 있다. 대안적으로는, 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 상이한 고리 상에 배치될 수 있으며, 예를 들어 고리 시스템(Q)의 상이한 벤젠 고리 상에 배치될 수 있다. 하나 초과와 공여체 모이어티가 이용되는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 하나 초과와 수용체 모이어티가 이용되는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다.

[0019] 공여체(D) 및 수용체(A) 모이어티는 통상적인 TADF 분자에서 이미 이용되고 있는 유형일 수 있다.

[0020] 수용체 모이어티는 시아노(-CN), 케톤, 에스테르류, 아미드류, 알데히드류, 설펜류, 설펜시드류, 산화포스핀, 케톤류, 에스테르류, 아미드류, 알데히드류, 설펜류, 설펜시드류, 산화포스핀, 치환 및 비치환된 1,3,5-트리아진 및 1,3,4-옥사디아졸 모이어티로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 수용체 모이어티의 기타 예로는 치환 또는 비치환된 피리딘, 피리미딘, 피라진 및 1,2,4-트리아졸을 들 수 있다. 일반적으로, 전자-빈약 헤테로사이클(electron poor heterocycle), 예를 들어, 전자-빈약 5원 및 6원 헤테로사이클은 수용체 모이어티로서의 용도를 발견할 수 있다.

[0021] 예를 들어, 케톤, 에스테르, 아미드, 알데히드, 설펜, 설펜시드 및 산화포스핀은 하기 반응식 1에 나타나 있는 바와 같이 고리 시스템(Q)에 부착될 수 있다. -B는 이들 수용체 모이어티의 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타낸다.

[0022] [반응식 1]



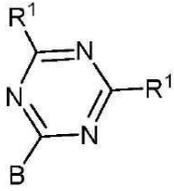
[0023]

[0024] 상기 반응식 1에서,  $-R^2$  각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 반응식 1에서, 아미드 질소 상의  $R^1$  기 각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐) 등으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0025] 기타 헤테로사이클은 치환된 피롤 및 푸란(탄소를 경유하여 상기 고리 시스템(Q)에 부착됨)과 같은 수용체(A) 모이어티로서 이용될 수 있다.

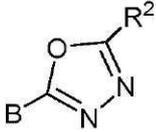
[0026] 1,3,5-트리아진 모이어티 및 1,3,4-옥사디아졸 모이어티의 예로는 화학식 II, 화학식 III 및 화학식 IIIa의 모이어티를 들 수 있다.

[0027] [화학식 II]



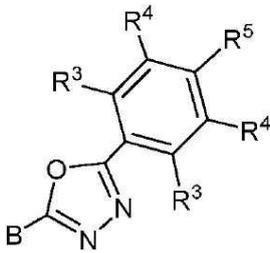
[0028]

[0029] [화학식 III]



[0030]

[0031] [화학식 IIIa]



[0032]

[0033] 상기 식에서, -B는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내고;

[0034] -R<sup>2</sup>는 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4)을 나타내고;

[0035] R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기는 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로(예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설펜아미도, 카바메이트, 산화포스핀 및 황화포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0036] 편리하게도, 1,3,4 옥사디아졸 수용체 모이어티는 니트릴 함유 TADF 중의 반응에 의해 형성될 수 있다. 아지드와의 반응은 테트라졸을 생성하며, 이는 이어 적절한 산 염화물과 반응하여 옥사디아졸을 제공한다. 보다 일반적으로, 수용체 모이어티로서의 헤테로사이클은 교차 결합 반응 또는 기타 유형의 치환 반응에 의해 고리 시스템(Q)에 부착될 수 있으며, 목적하는 최종 산물을 수득하기 위해 추가의 조작을 포함할 수 있다. 축합 반응과 같은 기타 공지된 절차는 수용체 모이어티의 헤테로환식 고리를 구축하기 위해 사용될 수 있다.

[0037] 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기(또는 본원에서 토의된 구조 내에 제공되는 임의의 기타 기)가 치환되어 있는 것처럼 개시되어 있을지라도 이들은 각각의 경우에 대해 독립적으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 1회, 2회 또는 3회, 예를 들어 1회, 즉 정상적으로는 하나 이상의 수소 원자를 할로(예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), -SF<sub>5</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -NO<sub>2</sub>, 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설펜아미도, 카바메이트, 산화포스핀, 황화포스핀 등과 같은 치환기로 치환한다. 상기 치환기가 아미노인 경우, 이는 NH<sub>2</sub>, NHR 또는 NR<sub>2</sub>일 수 있으며, 여기서 질소 상의 R 치환기는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10)일 수 있다.

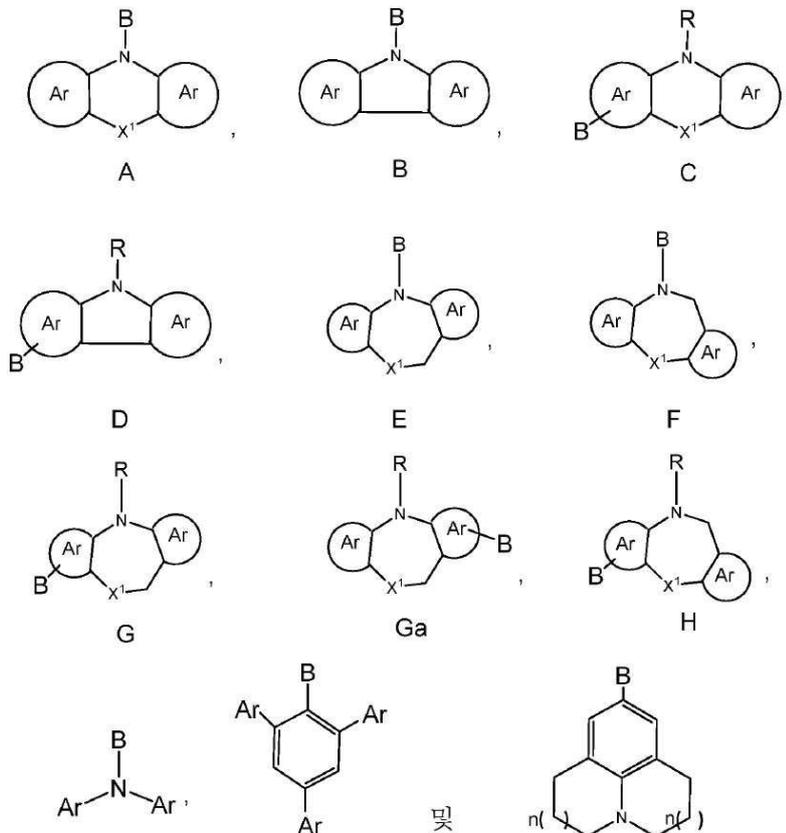
[0038] 본원에서 아릴은 방향족 화합물로부터 수소 원자의 추출에 의해 정상적으로 형성된 라디칼(radical)을 의미한다. 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이, 헤테로아릴 모이어티는 하나 이상의 탄소 원자 및 여기에 부착된 임의의 수소 원자 대신에 하나 이상의 헤테로원자, 전형적으로는 O, N 또는 S를 포함하는 아릴 모

이어티의 하위 세트이다. 예시적인 아릴 치환기로는, 예를 들어 치환 가능한 페닐 또는 나프틸을 들 수 있다. 예시적인 헤테로아릴 치환기로는, 예를 들어 피리딘일, 푸란일, 피롤릴 및 피리미딘일을 들 수 있다.

[0039] 헤테로 방향족 고리의 추가적인 예로는 피리다진일(여기서 2개의 질소 원자는 방향족 6원 고리 내에서 서로 인접함); 피라진일(여기서 2개의 질소는 6원 방향족 고리에서 1,4-위치에 배열됨); 피리미딘일(여기서 2개의 질소 원자는 6원 방향족 고리에서 1,3-위치에 배열됨); 또는 1,3,5-트리아진일(여기서 3개의 질소 원자는 6원 방향족 고리에서 1,3,5-위치에 배열됨)을 들 수 있다.

[0040] 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup> 기(또는 본원에서 토의된 구조 내에 제공되는 임의의 기타 기)가 하나 이상의 고리를 포함하는 경우, 이들은 사이클로알킬일 수 있다. 이들은, 예를 들어 사이클로헥실 또는 사이클로펜틸 고리일 수 있다. 상기 사이클로헥실기 또는 사이클로펜틸기는 존재하는 경우에 치환 또는 비치환될 수 있으며, 상술한 바와 같이 치환될 수 있다.

[0041] 공여체(D) 모이어티는 하기 화합물로부터 선택될 수 있다:



[0042] 상기 식에서, -B는 화학식 C, 화학식 D, 화학식 G, 화학식 Ga 및 화학식 H의 구조 내의 질소에 대해 para-위치에 있는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내고;

[0044] X<sup>1</sup>은 O, S, NR, SiR<sub>2</sub>, PR 및 CR<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0045] R 각각은 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10 알킬)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0046] Ar 각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0047]  은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 화학식 A, 화학식 B, 화학식 C, 화학식 D, 화학식 E, 화학식 F, 화학식 G, 화학식 Ga 또는 화학식 H의 구조의 중심 고리에 융합된 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 고리; 예를 들어, 5원 또는 6원의 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 나타내고;

[0048] n( )는 상기 벤젠 고리에 어닐레이팅된 고리 내의 포화된 -CH<sub>2</sub>- 기의 선택적 존재를 나타내고;

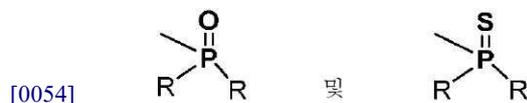
[0049] n은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 0, 1 또는 2이다.

[0050]  상의 치환기는 존재하는 경우에 공여체 물성을 조정하기 위해 산화포스핀 또는 황화포스핀을 포함할 수 있다.

[0051] 산화포스핀 또는 황화포스핀은 본원에서 개시된 TADF 화합물과 같은 TADF 분자의 구조 내에서 수용체 모이어티로서 또는 수용체 모이어티의 일부(수용체 모이어티 상의 치환기)로서 사용될 수 있다.

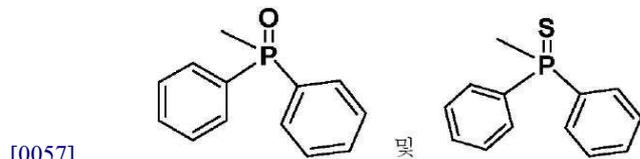
[0052] 본원에서 개시된 바와 같이 공여체(D) 모이어티 상의 치환기로서 사용되는 경우, 산화포스핀 또는 황화포스핀은 공여체의 특징을 조정하는 작용을 하며, 따라서 TADF 화합물의 광 물리학적 거동을 변경할 수 있으며, 예를 들어 이는 방출 색깔 및 세기의 변화를 초래할 수 있다.

[0053] 본원에서 개시된 치환기가 산화포스핀 또는 황화포스핀인 경우, 이는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

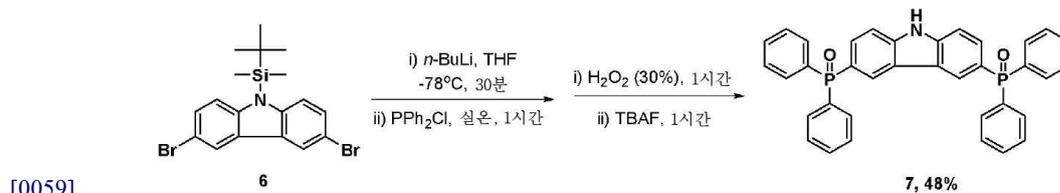
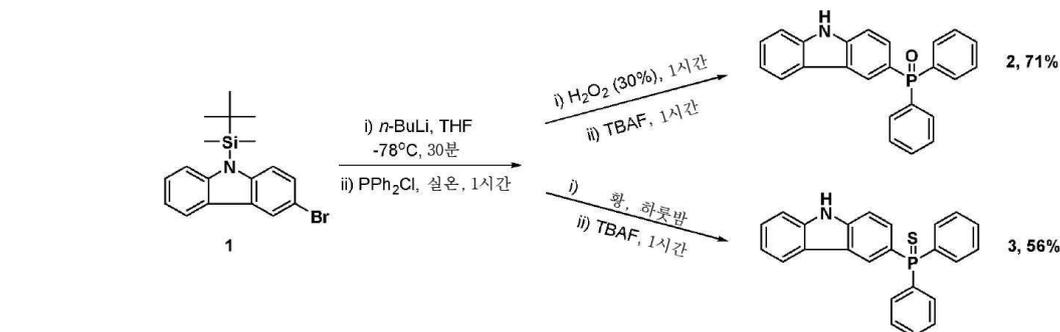


[0055] 상기 식에서, 인 상의 R 치환기는 치환 또는 비치환된 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10)일 수 있다.

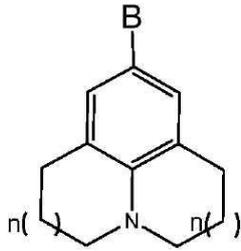
[0056] 따라서 하기 치환기, 또는 하나 또는 2개의 페닐기 모두가 치환되어 있는 치환기가 수용체 및 공여체 모이어티 둘 모두에 대해서 고려되고 있다.



[0058] 산화포스핀 및 황화포스핀 치환기는, 예를 들어 하기 반응식에 따라 도입될 수 있으며, 하기 반응식에서는 전형적인 공여체 모이어티인 카바졸 상의 치환이 예시되어 있다.

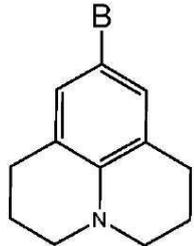


[0060] 하기 구조 내 벤젠 고리에 어닐레이팅된 포화 고리는 5원, 6원 또는 7원 고리일 수 있다:



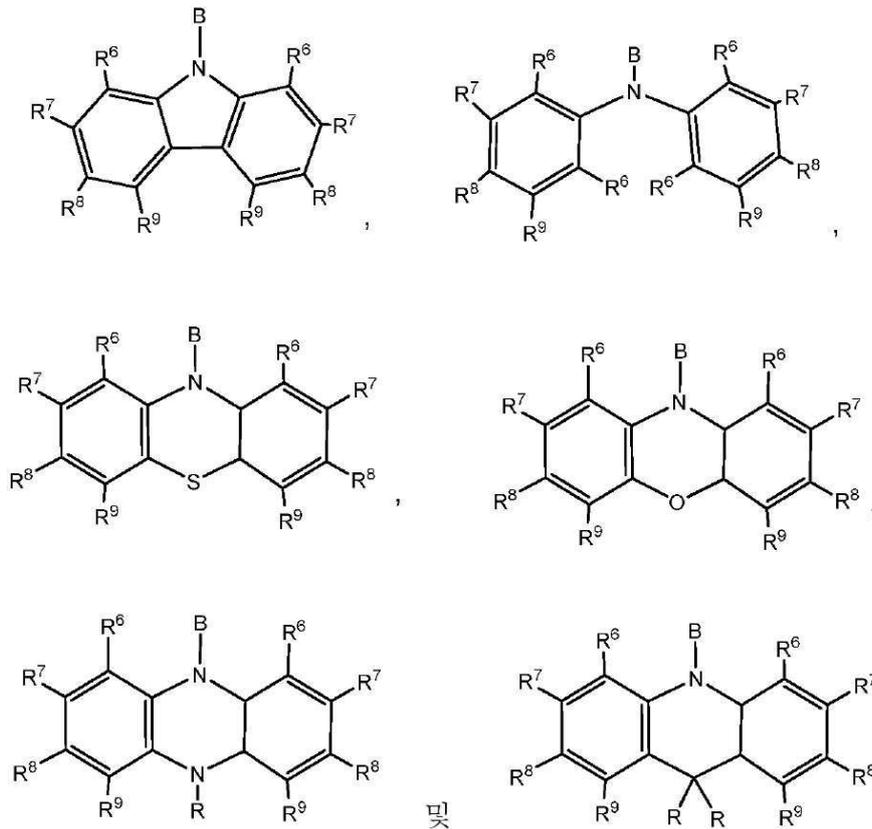
[0061]

[0062] 전형적으로는, 이들은 6원, 즉 n이 1인 줄리올리딘(julolidine) 구조일 수 있다.



[0063]

[0064] 따라서 공여체 모이어티는 치환 및 비치환된 카바졸, 디페닐아민, 페노티아진, 페녹사진, 페나진 및 디하이드로 아크리딘 모이어티으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 공여체 모이어티에서, 상기 고리 시스템 상의 치환기는 모두 H일 수 있다. 상기 공여체 모이어티는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:



[0065]

[0066] 상기 식에서, -B는 고리 시스템(Q)에 대한 결합 위치를 나타내고;

[0067] R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup> 기 각각은 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로(예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), 아릴, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설펜아미도, 카바메이트, 산화포스핀, 황화포스핀 등으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0068] R 각각은 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10 알킬)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다.

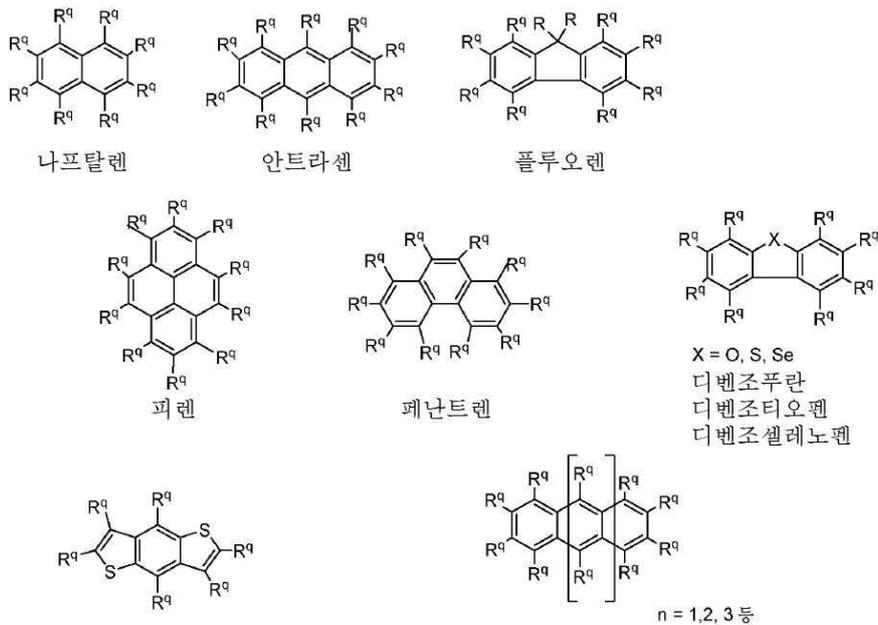
[0069] 상기 고리 시스템(Q)은 공여체와 수용체 모이어티 사이를 가교하도록 작용한다. 상기 고리 시스템(Q)은 함께 융합된 적어도 2개의 고리를 포함한다. 상기 적어도 2개의 함께 융합된 고리는 6원 및/또는 5원 고리일 수 있다.

[0070] 5원 및 6원 고리 둘 모두를 갖는 고리 시스템(Q)의 예로는 치환 및 비치환된 플루오렌, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 디벤조셀레노펜 및 벤조[1,2-b:4,5-b'] 디티오펜 고리 시스템을 들 수 있다.

[0071] 6원 고리를 갖는 고리 시스템(Q)의 예로는 융합된 벤젠 고리를 갖는 치환 및 비치환된 방향족 탄화수소를 들 수 있다. 이 같은 고리 시스템(Q)은 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 피렌 고리 시스템을 포함할 수 있다. 융합된 벤젠 고리를 갖는 기타 다환식 방향족 고리 시스템이 고려된다. 예를 들어, 안트라센 및 치환 및 비치환된 아센기(융합된 벤젠 고리를 직선 배열(rectilinear arrangement)로 갖는 다환식 방향족 탄화수소)의 추가적인 멤버가 고려된다.

[0072] 하기 반응식 2에는 이 같은 고리 시스템(Q)의 예가 나타나 있으며, 여기서 모체 고리 시스템의 명칭은 각각의 구조 아래에 기재되어 있다. 각각의 경우에, R<sup>q</sup> 치환기들 중 적어도 하나는 공여체(D) 모이어티일 것이고, R<sup>q</sup> 치환기들 중 적어도 하나는 수용체(A) 모이어티일 것이다. 나머지 R<sup>q</sup> 치환기는 H일 수 있다.

[0073] [반응식 2]



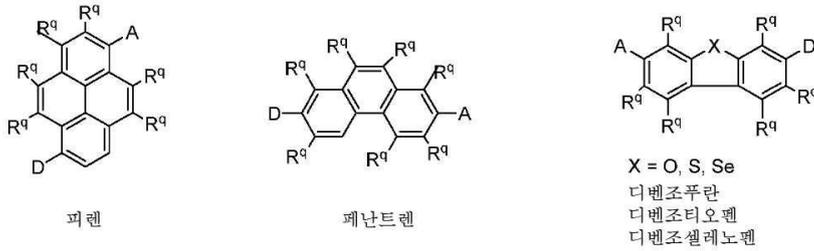
[0074] 벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜                      아센

[0075] 나머지 R<sup>q</sup> 치환기는 각각의 경우에 대해 독립적으로는 -H, 환형일 수 있고 비치환될 수 있는 치환 또는 비치환된 1차, 2차 또는 3차 알킬(예를 들어, C1-C10 또는 심지어는 C1-C4); 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴, -CF<sub>3</sub>, -OMe, -SF<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, 할로(예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도), 아릴, 아릴 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬티오, 카르복시, 시아노, 티오, 포르밀, 에스테르, 아실, 티오아실, 아미도, 설펜아미도, 카바메이트, 산화포스핀, 황화포스핀 등으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 아센 실시예에 있어서, n은 1 이상, 예를 들어, 1 내지 10의 범위이다. n이 1인 경우, Q 기는 안트라센이다.

[0076] 플루오렌 상의 R 치환기는 -H, 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴(예를 들어, 치환 또는 비치환된 C1-C20 또는 심지어는 C1-C10)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 R 치환기는 공여체 또는 수용체 모이어티일 수 있으며, 단 이들은 TADF 효과를 구현하기 위해 사용된 D 및 A 모이어티보다 약하다.

[0077] 공여체(D) 및 수용체(A) 기의 배치에 대한 예는 하기 반응식 3에 나타나 있다.

[0078] [반응식 3]



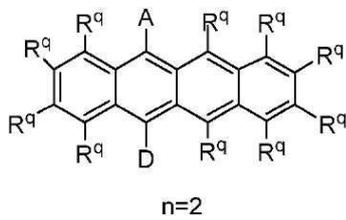
[0079]

[0080]

상기 아센 실시예에 있어서, 반응식 3에 나타나 있는 안트라센 실시예의 경우와 같이 공여체 및 수용체 기들 중 각각 하나만이 제공될 수 있다. n이 2, 3 등인 경우에 존재하는 기타 고리(들)은 상기에서 토의된 바와 같이 기타 R<sup>q</sup> 치환기를 가질 수 있다. 따라서, 예를 들어 A 및 D가 상이한 고리 상에 있고/있거나 각각의 A 및/또는 D 모이어티 중 하나 이상이 제공되는 구조가 고려될뿐만 아니라, 화학식 IV, 화학식 IVa, 화학식 V, 화학식 Va 및 화학식 VI의 구조(하기)는 n = 2 및 n = 3인 경우에 고려된다.

[0081]

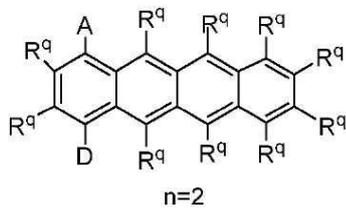
[화학식 IV]



[0082]

[0083]

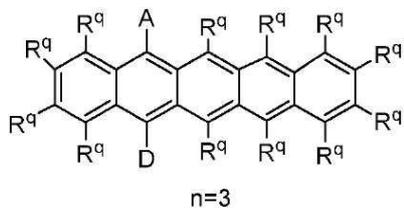
[화학식 IVa]



[0084]

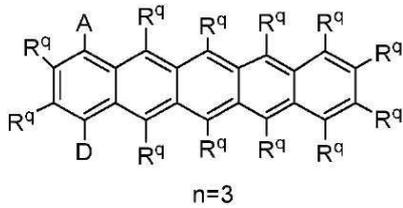
[0085]

[화학식 V]



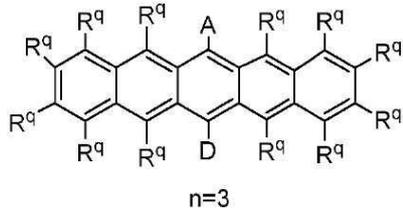
[0086]

[0087] [화학식 Va]



[0088]

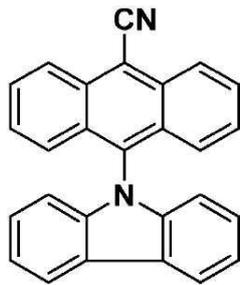
[0089] [화학식 VI]



[0090]

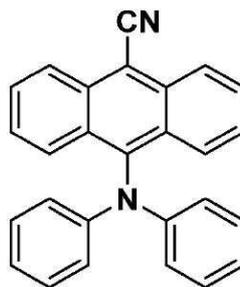
[0091] 화학식 I에 따른 예시적인 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중으로는 수용체 모이어티로서 -CN을 이용하고, 상기 고리 시스템(Q)으로서 안트라센을 이용하고, 공여체 모이어티로서 카바졸, 디페닐아민, 페노티아진 및 페녹사진을 이용하는 화학식 VII, 화학식 VIII, 화학식 IX 및 화학식 X의 구조(하기)를 들 수 있다.

[0092] [화학식 VII]



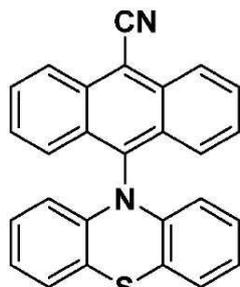
[0093]

[0094] [화학식 VIII]



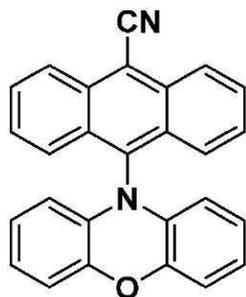
[0095]

[0096] [화학식 IX]



[0097]

[0098] [화학식 X]



[0099]

[0100] 상기 화학식 I에 따른 유기 열 활성화 지연 형광(TADF) 중은 필요한 공여체 및 수용체 기 및 상기 고리 시스템 (Q) 상에서의 이들의 필요한 위치에 따라 다양한 방식으로 만들어질 수 있다. 전형적으로는, 당업계의 숙련자에게 널리 공지된 바와 같이 치환기를 목적하는 생성물로 변형하기 위한 추가의 조작과 더불어 친핵성 방향족 치환 반응과 같은 친핵성 치환 반응이 이용될 수 있다.

[0101] 예를 들어, 하기 실시예를 참고하여 개시된 바와 같이, 안트라센 고리 시스템(Q)이 사용되는 경우에 시아노를 수용체 기로서 포함하는 본 발명의 TADF 중에 접근하기 위해 공지된 9,10-디브로모안트라센을 출발 물질로 이용할 수 있다. 상기 시아노기 자체는 조작되어 옥사디아졸 수용체 기를 제공할 수 있다.

[0102] 고리 시스템, 특히 방향족 고리 시스템에 기를 구축하거나 기를 부착하는 기타 수단은 당업계의 숙련자에게 널리 공지되어 있다. 유사하게도, 공여체(D) 모이어티를 부착하기 위한 방법은 당업계의 숙련자가 이용 가능하다. (예를 들어, 문헌{Name reactions in heterocyclic chemistry 2005 - Jie Jack Li, editor; Wiley; and Strategic Applications of Organic Named Reactions in Organic Synthesis 2005 - by Laslo Kurti and Barbara Czako; Academic Press}을 참조한다. 이들 문헌의 전문은 본원에서 참고로 인용된다).

**도면의 간단한 설명**

- [0103] 도 1은 TADF 중의 TADF 중의 흡수 스펙트럼을 나타내고;
- 도 2는 TADF 중의 순환 전압곡선(cyclic voltammogram)을 나타내고;
- 도 3a는 TADF 중의 방출 스펙트럼을 나타내고;
- 도 3b는 TADF 중의 방출 스펙트럼을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

일반적인 합성 절차

[0105] 상업적으로 이용 가능한 화학물질 및 시약 등급의 용매가 접수된 바와 같이 사용하였다. 공기-민감성 반응은 질소 분위기 하에 표준 슈렌크 기법(Schlenk technique)을 이용하여 수행되었다. 새롭게 증류된 무수 THF는 Pure Solv™ 용매 정제 시스템(이노베이트브 테크놀로지스(Innovative Technologies))으로부터 취득하였다. 플래시 칼럼 크로마토그래피는 실리카 겔(실리사이클(Silicycle)사의 Silia-P, 60Å, 40 내지 63µm)을 이용하여 수행되었다. 분석용 박층 크로마토그래피(TLC)는 알루미늄 지지대(backing; 250µm로 F-254 지시기가 구비됨)가 구비된 실리카 플레이트를 이용하여 수행되었다. TLC 시각화(TLC visualization)는 254/365nm UV 램프에 의해 구현되었다. <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 브루커 어드밴스(Bruker Advance) AVANCE II 400 분광계 상에 기록되었다. 융점(melting point)은 전열 융점 장치 IA9200 상에서 개방-말단 모세관(open-ended capillary)을 이용하여 측정되었으며, 보정하지는 않았다. 고해상도 질량 분광 분석법(HRMS)은 스완지(Swansea) 대학교의 EPSRC 국립 질량 분광 분석 서비스 센터(NMSSC)에 의해 수행되었다. 원소 분석은 런던 메트로폴리탄(London Metropolitan) 대학교의 스티븐 보이어(Stephen Boyer)에 의해 수행되었다.

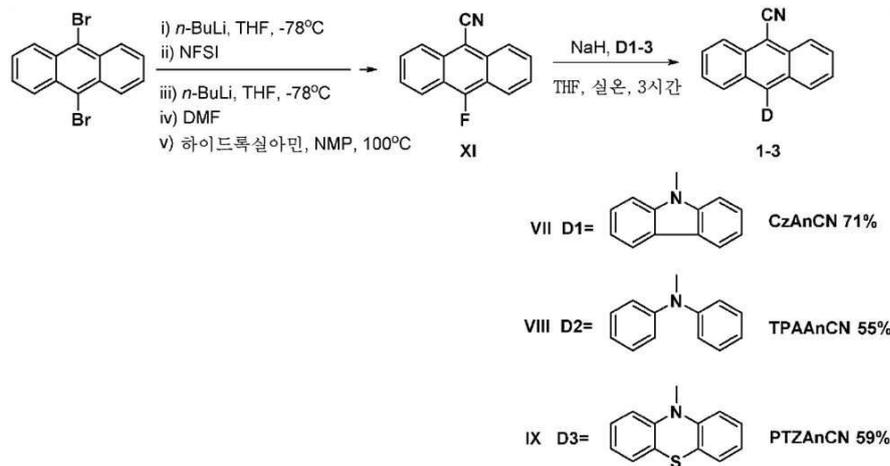
9-시아노-10-플루오로안트라센(화학식 XI)의 제조(하기 반응식 4)

[0107] -78℃로 냉각된 건조 THF(20ml) 중의 9,10-디브로모안트라센(1.0g, 3.0 mmol, 1.0당량)의 용액에 1.6M *n*-BuLi 용액(2.2ml, 3.6mmol, 1.2당량)을 적가하였다. 반응 혼합물을 이 온도에서 15분 동안 교반하였다. *N*-플루오로벤젠설포니미드(0.77g, 3.0mmol, 1.0당량)를 첨가하고, 혼합물을 실온까지 승온한 후, 1시간 동안 교반하였다. 상

기 혼합물을 물(25ml)에 첨가하고, DCM(3 x 20ml)으로 추출하였다. 농축된 유기층은 헥산을 용리액으로서 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 수득된 황색 고체(0.57g)를 -78°C로 냉각된 건식 THF(10ml) 중에 용해하였다. 1.6M *n*-BuLi 용액(1.6ml, 2.5mmol, 1.2당량)을 적가하고, 혼합물을 이 온도에서 15분 동안 교반하였다. 건식 DMF(0.8ml, 10mmol, 5당량)를 첨가하고, 상기 혼합물을 실온까지 승온한 후, 1시간 동안 추가로 교반하였다. 상기 혼합물을 10% HCl(수성)(15ml)에 첨가하고, DCM(3 x 20ml)으로 추출하였다. 상기 농축된 유기층은 EtOAc:헥산(1:8(부피/부피))을 용리액으로서 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 수득된 황색 고체(0.30g)는 NMP(10ml) 중의 하이드록실아민 염산염(0.28g, 4.1mmol, 3.0당량)과 혼합하고, 120°C에서 6시간 동안 가열하였다. 상기 혼합물을 물(50ml)에 첨가하고, 여과하여 표제 화합물(0.29g, 총 44%)을 얻었으며, 이는 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0108] 안트라센계 에미터를 합성하기 위한 일반적인 절차

[0109] [반응식 4]

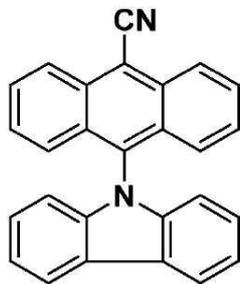


[0110]

[0111] 건식 THF(2ml)에 용해된 상응하는 공여체 아민(D1 내지 D3)(1.2당량)에 NaH(광유 중의 60%, 2.4당량)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하도록 하였다.

[0112] 9-시아노-10-플루오로안트라센(1.0당량)을 첨가하고, 상기 혼합물을 3시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 물(10ml)에 첨가하고, DCM(3 x 10ml)으로 추출하였다. 상기 농축된 유기층은 클로로포름:헥산(1:4(부피/부피))을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 수득된 고체는 DCM/헥산 혼합물로부터 추가로 재결정화되었다.

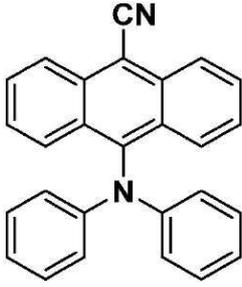
[0113] 9-(*N*-카바졸릴)-10-시아노안트라센(CZAnCN)(화학식 VII)



[0114]

[0115] 녹색 고체. 수율: 71%. Mp: 252°C.  $R_f$ : 0.47 (DCM:헥산류 = 1:1, 실리카).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm): 8.64 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 8.35 (dd,  $J$  = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.84-7.80 (m, 2H), 7.49-7.45 (m, 2H), 7.41-7.31 (m, 6H), 6.73 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm): 142.5, 135.0, 133.9, 129.4, 129.3, 127.9, 126.4, 125.9, 124.3, 123.4, 120.6, 120.5, 116.7, 110.0, 107.5. HR-MS (ESI):  $[\text{M} + \text{H}]^+$  계산 값: ( $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_2$ ) 369.1386; 실제 값: 369.1389.  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2$ 에 대한 분석 계산 값: C, 88.02; H, 4.38; N, 7.60. 실제 값: C, 87.90; H, 4.26; N, 7.60.

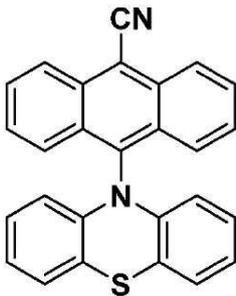
[0116] 9-시아노-10-디페닐아미노안트라센(TPAAnCN)(화학식 VIII)



[0117]

[0118] 오렌지색 고체. 수율: 55%. Mp: 233°C.  $R_f$ : 0.48 (EtOAc:헥산류 = 1:8, 실리카).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.52 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 8.22 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.73-7.68 (m, 2H), 7.53-7.47 (m, 2H), 7.24-7.18 (m, 4H), 7.07-7.04 (m, 4H), 6.99-6.93 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 147.5, 143.5, 134.7, 130.1, 129.5, 128.9, 127.5, 126.1, 125.4, 122.1, 120.7, 117.3, 105.5. HR-MS (ESI):  $[\text{M} + \text{H}]^+$  계산 값: ( $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_2$ ) 371.1543; 실제 값: 371.1540.  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2$ 에 대한 분석 계산 값: C, 87.54; H, 4.90; N, 7.56. 실제 값: C, 87.44; H, 5.03; N, 7.45.

[0119] 9-시아노-10-(N-페노티아진일)안트라센(PTZAnCN)(화학식 IX)



[0120]

[0121] 적색 고체. 수율: 59%. Mp: 320°C.  $R_f$ : 0.43 (EtOAc:헥산류 = 1:8, 실리카).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.60 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 8.44 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 7.84-7.78 (m, 2H), 7.67-7.62 (m, 2H), 7.11 (dd,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 6.82 (dd,  $J$  = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.67-6.61 (m, 2H), 5.70 (dd,  $J$  = 8.3, 1.1 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 142.9, 138.6, 134.4, 130.1, 129.4, 128.3, 127.2, 126.8, 126.3, 125.0, 123.1, 120.1, 116.8, 115.9, 107.1. HR-MS (ESI):  $[\text{M}]^+$  계산 값: ( $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ) 400.1029; 실제 값: 400.1029.  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ 에 대한 분석 계산 값: C, 80.97; H, 4.03; N, 6.99. 실제 값: C, 81.05; H, 4.12; N, 7.05.

[0122] 광 물리학적 측정

[0123] 대략  $10^{-5}$  또는  $10^{-6}$  M의 농도를 갖는 광학적 희석 용액을 흡수 및 방출 분석을 위한 HPLC 등급의 용매에서 제조하였다. 흡수 스펙트럼은 시마즈(Shimadzu) UV-1800 이중선 분광 광도계 상에 실온에서 기록하였다. 몰 흡수율 값(molar absorptivity value)은 적어도 4개의 용액으로부터 결정한 후, 선형 회귀분석을 실시하였다. 통기 용액(aerated solution)을 5분 동안 압축 공기로 버블링(bubbling)하는 반면, 탈기 용액은 사내에서 개조한 형광 큐벳(fluorescence cuvette)(큐벳 자체는 스타나(Starna)로부터 구매함)를 이용하여 방출 분석 이전에 5회의 냉동-펌프-해동 주기를 통해 제조하였다. 안정 상태의 방출 및 여기 스펙트럼 및 시간 분해 방출 스펙트럼은 에딘 버그 인스트루먼트(Edinburgh Instruments) F980 형광계를 이용하여 298K에서 기록하였다. 샘플은 안정 상태 측정을 위해 360nm에서 여기하고, 시간 분해 측정을 위해 378nm에서 여기하였다.

[0124] 용액에 대한 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield)은 360nm에서 흡광도가 약 0.10, 0.080, 0.060 및 0.040인 4개의 샘플 용액을 사용하는 희석 방법을 이용하여 결정되었다. 이들 방출 세기는 절대 방법을 이용하여 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에서의 양자 수율( $\Phi_s$ )이 54.6%인 것으로 알려진 기준물질인 황산퀴닌의 방출 세기와 비교

하였다. 샘플의 양자 수율( $\Phi_s$ )은 하기 식에 의해 결정될 수 있다:  $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)((I_s/I_r)(n_s/n_r))^2$ (여기서, A는 여기 파장( $\lambda_{exc}$ : 360nm)에서의 흡광도를 나타내고, I는 보정된 방출 곡선 하의 적분된 면적이고, n은 용매의 굴절률이며, 이때 "s" 및 "r" 아래첨자는 각각 샘플 및 기준물질을 나타낸다. 적분구(integrating sphere)는 박막 샘플에 대한 양자 수율의 측정을 위해 이용되었다.

[0125] **전기 화학 측정.** 순환 전압 전류(cyclic voltammetry; CV) 분석은 씨에이치 인스트루먼트(CH Instruments)사의 전기 화학적 분석기인 포텐시오스타트 모델 600D(potentiostat model 600D) 상에서 수행되었다. 샘플은 측정 이전에 15분 동안 MeCN-포화 질소 가스로 스파징(sparging)함으로써 탈기된 MeCN 용액으로서 제조되었다. 모든 측정은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트의 0.1M MeCN 용액에서 수행되었다. Ag/Ag<sup>+</sup> 전극을 기준 전극으로서 사용한 반면, 백금 전극 및 백금선을 각각 작업 전극 및 상대 전극으로서 사용하였다. 산화/환원 전위는 내부 표준(SCE 대비 0.38V)으로서 페로세늄/페로센(Fc<sup>+</sup>/Fc) 산화/환원 쌍을 갖는 포화 칼로멜 전극(SCE)에 대비하여 기록된다.

[0126] 용매로서 DCM을 사용하고 보조 용매로서 디에틸에테르를 사용하여 화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 X선 품질 결정은 느린 증기 확산에 의해 성장시켰다. 이들 결정 구조에 따르면 상기 화합물 각각에서 공여체 기와 시아노안트라센 모이어티 사이에는 큰 비틀림 각도가 존재하는 것으로 나타나 있다(화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX에 대해 각각 68.0°, 80.7° 및 85.1°). 이러한 구조적 특징, 즉 공여체와 수용체(이들 실시예의 경우 -CN) 사이의 큰 이면각(dihedral angle)은 HOMO와 LUMO 사이의 교환 적분의 최소화를 조장한다. 이는 교환 에너지를 최소화하는 HOMO 및 LUMO의 충분한 분리를 가능케 하며, 그 결과 TADF 영향을 받아들이고 향상시킨다.

[0127] **흡수 및 전기 화학적 물성**

[0128] 화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 흡수 스펙트럼은 실온에서 DCM 중에서 기록하였으며, 도 1에 나타나 있다. 흡수 최대 및 상응하는 몰 흡수율은 표 1(하기)에 요약되어 있다. 2개의 중요한 스펙트럼 특징이 존재한다. 가장 분명하게는, 상기 에미터 각각은 안트라센의 특징을 나타내는 370nm 내지 412nm 범위에서 한 세트의 고도로 조직화된 흡수 밴드를 갖는다. 낮은 에너지에서, 각각은 공여체-수용체 한 쌍(donor-acceptor dyad)을 대표하는 광범위한 전하 전달(CT) 흡수를 나타낸다. 이러한 특징은 TPAAnCN(화학식 VIII)의 경우에 472nm에서 우세하고, CzAnCN(화학식 VI)의 경우에 435nm에서 존재하지만 약한 솔더(shoulder)로서 청색-시프팅(blue-shifting)되며, PTZAnCN(화학식 IX)의 경우에 480nm에서 매우 약하고 집중되어 있다. 후자의 경우, 이러한 전이(transition)에 대한 작은 흡수율은 PTZ (페노티아진) 단편이 안트라센 배치도에 대해 취해야 하는 근사 직교 배향(nearly orthogonal orientation)으로 기인한다.

[0129] 화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 전기 화학적 거동은 지지 전해질로서 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트를 이용하여 탈기된 아세토니트릴에서 순환 전압 전류법에 의해 연구되었다. 순환 전압곡선(cyclic voltammogram; CV)은 도 2에 나타나 있으며, 상기 데이터는 표 1에 요약되어 있다. 3개의 에미터 모두는 시아노안트라센 모이어티와 연관된 고도로 가역적인 환원파(reduction wave)를 나타낸다. 이들은 시아노안트라센 모이어티의 환원이 고도로 가역적임을 증명하였다.

**표 1**

[0130]

화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 흡수 및 전기 화학적 데이터		
분자	$\lambda_{abs}^a$ (nm) [ $\epsilon$ ( $\times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ ) ]	전기 화학론 <sup>b</sup> (eV)
CzAnCN(화학식 VII)	310 [0.29], 322 [0.45], 334 [0.63], 352 [0.46], 370 [0.87], 390 [0.91], 408 [0.84], 435(sh) [0.31]	HOMO: -5.99 LUMO: -3.15 $\Delta E$ : 2.84
TPAAnCN(화학식 VIII)	343(sh) [0.23], 361(sh) [0.47], 373 [0.62], 381 [0.64], 402 [0.58], 472 [0.64]	HOMO: -5.68 LUMO: -3.20 $\Delta E$ : 2.84
PTZAnCN(화학식 IX)	328(br) [0.58], 353 [0.69], 370 [1.24], 388 [1.53], 411 [1.46], 480 [0.04]	HOMO: -5.19 LUMO: -3.15 $\Delta E$ : 2.04

<sup>a.</sup> 298K에서 DCM 중에서 측정. <sup>b.</sup> 지지 전해질로서 0.1M [nBu<sub>4</sub>N]PF<sub>6</sub>을, 그리고 내부 기준물질(SCE 대비 0.38V)로서 Fc/Fc<sup>+</sup>를 사용하여 MeCN 중에서 측정. HOMO 및 LUMO 에너지는 하기 식을 이용하여 계산되었다:  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -(E_{\text{pa,1}}^{\text{ox}}/E_{\text{PC,1}}^{\text{RED}} + 4.8)\text{eV}^{17}$  (여기서,  $E_{\text{pa}}^{\text{ox}}$  및  $E_{\text{PC}}^{\text{RED}}$ 는 각각 양극 및 음극 피크 전위임).  $\Delta E = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ .

[0131] 광 물리학적 물성

[0132] 도 3a는 용액(헥산, 클로로포름 및 아세토니트릴) 중의 화학식 VII 및 도핑된 필름(PMMA 중의 10중량%)의 방출 스펙트럼을 나타낸다. 도 3b는 용액(헥산, 클로로포름 및 아세토니트릴) 중의 화학식 VIII 및 도핑된 필름(PMMA 중의 10중량%)의 방출 스펙트럼을 나타낸다.  $\lambda_{\text{exc}}$ : 360nm. 화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX에 대한 결과는 하기 표 2에 나타나 있다.

표 2

[0133]

화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 광 물리학 데이터				
		CzAnCN(화학식 VII)	TPAAnCN(화학식 VIII)	PTZAnCN(화학식 IX)
헥산	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ (nm)	452(49)	506(55)	641(105)
	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{b}}$ (%)	63.0(27.8)	69.8(47.2)	n.d.
	$T_{\text{e}}$ (ns)	22.3, 760	26.3, 858	5.3, 1,320
CHCl <sub>3</sub>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ (nm)	518(83)	588(98)	N/A
	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{b}}$ (%)	32.8(14.7)	43.2(37.5)	N/A
	$T_{\text{e}}$ (ns)	38.8, 708	30.1	N/A
MeCN	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ (nm)	581(124)	638(137)	N/A
	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{b}}$ (%)	5.7(2.9)	6.7(6.3)	N/A
	$T_{\text{e}}$ (ns)	13.8, 1,050	8.3	N/A
박막 <sup>c</sup>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a}}$ (nm)	504(78)	580(92)	674(212)
	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{d}}$ (%)	49.2(47.0)	63.4(62.6)	1.4(1.0)
	$T_{\text{e}}$ (ns)	21.6, 416	29.4, 644	8.6, 1,032

<sup>a.</sup> 방출 최대치 및 반치전폭(FWHM)은 탈기 용액에서 보고된다. <sup>b.</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(수성) 중의 0.5M 황산퀴닌은 기준물질 ( $\Phi_{\text{PL}}$ : 54.6%)로서 사용되었다. 인용된 값은 탈기 용액에 대한 것이다. 괄호 한의 값은 통기 용액에 대한 것이다. <sup>c.</sup> 박막은 PMMA에서 10중량%의 도핑된 샘플을 스핀-코팅함으로써 제조되었다. <sup>d.</sup> 값은 적분구를 이용하여 결정된다. 탈기는 N<sub>2</sub> 퍼지(N<sub>2</sub> purge)에 의한 것이다.

[0134]

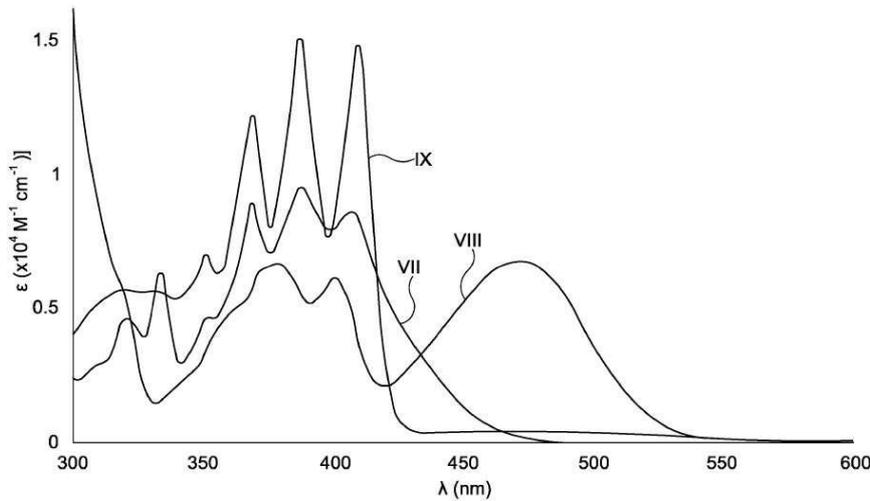
화학식 VII 및 화학식 VIII 둘 모두에는 양의 용매-의존 발색현상(solvatochromism)이 상기 방출의 분자 내 전하 전달 특성과 일치한다는 것이 증명되었다. 화학식 VIII의 방출은 카바졸과 비교하여 디페닐아미노기의 공여체 강도의 증가로 인해 화학식 VII에서 보다 더 적색-시프팅되며, 이는 전기 화학 결과와도 일치한다. 페노티아진이 매우 강력한 공여체이기 때문에 화합물(화학식 IX)은 이러한 시리즈에서 가장 붉은 에미터이다. 그렇지만, 화학식 IX는 낮은 에미터인 것으로 밝혀졌다. 이는 페노티아진 공여체와 시아노안트라센 모이머티 사이의 전자 연통(electronic communication)의 상실로 인한 전이 쌍극자 모멘트(transition dipole moment)의 소실 때문일 수 있으며, 이는 상기에서 토의된 X선 연구에서 발견된 이들 모이머티 사이의 근사 직교성(near orthogonality)에서 유래한다. PTZ(페노티아진) 기의 이러한 견고화(rigidification) 및 보다 큰 뒤틀림(twisting)은 PTZ-함유 TADF 에미터에 대해 이전에 보고된 바와는 다르다. Ref X: 광발광 양자 수율( $\Phi_{\text{PL}}$ )은 화학식 VIII의 경우에 가장 크고, 화학식 VII의 경우에 약간 감소하였다. 상기  $\Phi_{\text{PL}}$  값은 아마도 여기 상태와 바닥 상태 사이의 진자진동 결합(vibronic coupling)의 증가, 즉 에너지 갭 법칙(energy-gap law)으로 인해 용매의 극성이 증가함에 따라 감소한다. 탈기 시, 상기  $\Phi_{\text{PL}}$  값은 화학식 VII 및 화학식 VIII 둘 모두의 경우에 증가했으며, 이는 방출 도중에 삼중항 상태의 연관성을 암시한다. 특히, 탈기 시 CzAnCN(화학식 VII)에 대해  $\Phi_{\text{PL}}$ 에서의 2배의 증가는 유의성이 있으며 각각의 연구된 용매 내에 존재하였다.

[0135] 더욱이, 상기 방출은 이중 지수 동역학(biexponential kinetics)에 의해 쇠퇴하는 것으로 밝혀졌다. 짧은 나노초 성분 및 보다 긴 마이크로초 성분은 각각 즉발성 형광 및 지연 형광에 기인한다. 이는 소분자 유기 에미터에 존재하는 경우에 TADF 현상을 대표한다.

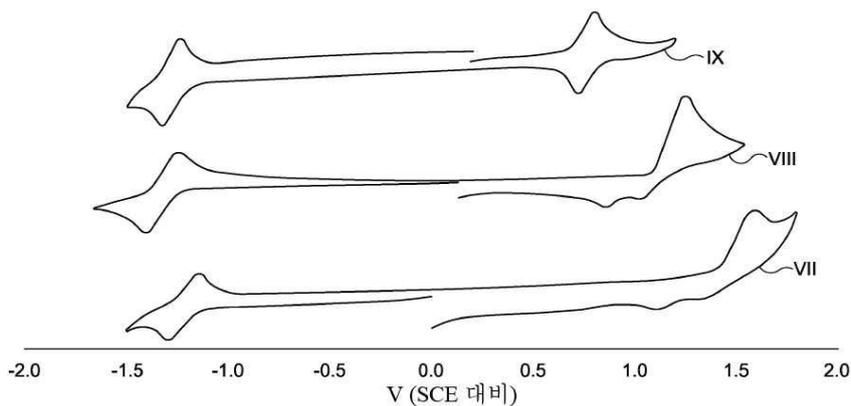
[0136] 화학식 VII, 화학식 VIII 및 화학식 IX의 박막은 DCM 중의 PMMA(10중량%) 내로 상기 에미터를 도핑한 후, 이러한 용액을 석영 기관 상에 스핀-코팅함으로써 제조되었다. PTZAnCN(화학식 IX)는 오직 약 1%의  $\Phi_{PL}$ 에 의해 낮은 방출을 나타내는 것으로 밝혀졌다. CzAnCN(화학식 VII) 및 TPAAnCN(화학식 VIII) 둘 모두는 박막에서 밝게 빛난다. 3개의 에미터 모두는 즉발성 및 지연 형광 둘 모두를 나타냈으며, 이는 TADF가 고체 상태로 존재한다는 것을 암시한다.

도면

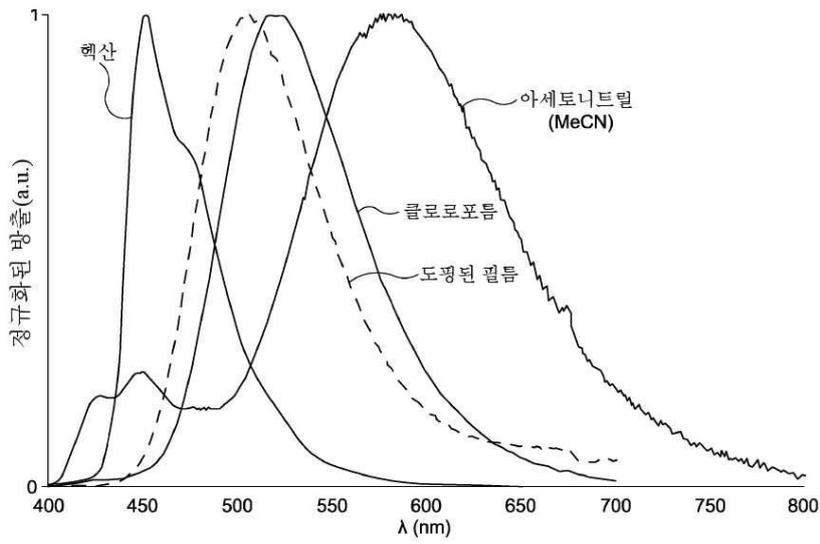
도면1



도면2



도면3a



도면3b

