

부피가 큰 치환체를 포함하는 카바졸과 결합한 안트라센 화합물의 합성

안상원 · 윤구영* · 이승희†

†홍익대학교 세종캠퍼스 바이오화학공학과

*홍익대학교 세종캠퍼스 기계정보공학과

(2013년 3월 9일 접수; 2013년 3월 22일 수정; 2013년 3월 24일 채택)

Synthesis of Anthracene Derivative Combined with Cabazole Containing Bulky Substituent

Sang-Won Ahn · Koo-Young Yoon* · Seung-Hee Lee†

† *Department of Bio-Chemical Engineering, Hong-Ik Univeristy, Sejong*

* *Department of Mechanical & Design Engineering, Hong-Ik Univeristy, Sejong*

(Received March 9, 2013 ; Revised March 22, 2013 ; Accepted March 24, 2013)

요약 : 유기전기발광 소자에서 천연색을 구현하기 위해서는 적색, 녹색, 청색 발광물질이 필요하다. 그러나 적색과 녹색의 발광 물질에 대한 연구는 매우 활발하나 청색의 물질에 대한 연구가 미흡한 것은 높은 발광 에너지 때문으로 보인다. 본 연구는 발광 효율이 높으며 열적 안정성이 좋은 화합물을 합성 하려는 것으로 carbazole로 치환된 anthracene 화합물 합성에 관한 것이다. *Tert*-butyl 기로 치환된 carbazole에 전기 발광 성질과 열적 안정도가 좋은 anthracene을 직접 결합시킴으로써 정공전달 특성을 갖는 작용기와 전자전달 특성을 갖는 작용기 간의 거리에 대한 연구를 시작하고자 하였다.

주제어 : 카바졸, 안트라센, 청색 발광, 유기전기발광, 합성

Abstract : In order to express the natural color in organic light emitting diode(OLED), red, green, and blue luminescent materials are needed. While lots of red and green emitters are searched actively, not many useful blue emitters are found yet. It is due to the high energy gap for the blue emission. This research is about a synthesis of the blue emitting compound with high emission efficiency and thermal stability, which starts with carbazole and anthracene. Carbazole with bulky substituent, *tert*-butyl group, is connected directly to electroluminescent and thermally stable anthracene. The distance between the hole transporting group and the electron transporting group are studied for the relevance to the luminescence.

Keywords : carbazole, anthracene, blue fluorescence, organic light-emitting, synthesis

†주저자 (E-mail : shleee@hongik.ac.kr)

1. 서론

평판 디스플레이(FPD)기술은 크게 외부 빛이 있어야 동작하는 수광형과 자체적으로 빛을 내는 발광형으로 분류 된다. 현재 가장 크게 보편적으로 사용되는 TFT-LCD가 가장 대표적인 수광형 디스플레이 제품이고, 전광판 등에 많이 사용되는 발광다이오드(LED)가 발광형 제품인데, 유기전기 발광 소자(OLED)는 자체 발광기능을 가진 적색(Red)과 녹색(Green), 청색(Blue) 등 세 가지의 형광체 유기화합물을 사용한다.

하지만 RGB 각각 소자의 수명이 크게 차이가 나고, 특히 청색 소자의 수명은 다른 소자의 절반 정도로, 매우 빠르게 수명이 감소한다. 따라서 색표현을 제대로 맞추어도 시간에 따라 빠르게 변화하여 정상적인 색표현을 기대하기가 힘들다. 현재 적색과 녹색의 발광 물질들은 매우 우수한 수준의 화합물들이 합성되어 있다. 그러나 파란색의 발광 물질은 그 발광색의 에너지 특성상 높은 효율의 화합물이 아직 구현되지 못하였다. 따라서 많은 합성 화학자들이 높은 효율의 안정한 파란색의 발광을 보이는 화합물 합성에 주력하고 있다.

이제까지 합성된 청색의 발광물질들은 di(styryl)arene, anthracene, tetra(phenyl)pyrene, spirotruxene, oligofluorene, phenylquinoline 등을 포함하고 있다. 이 중 치환된 carbazole을 포함한 anthracene의 발광 효율이 매우 높게 나타난 것이 보고된 바 있다. Anthracene의 치환체는 발광 특성도 좋고, 전기발광 효율도 높으며, 열적 안정도 또한 우수하여 훌륭한 전기발광 소재로 부각되고 있다. Anthracene의 9와 10의 위치에 전자 주개나 전자 받개의 치환체를 두는 경우 발광의 특성 이외에 정공전달 또는 전자전달의 특성을 보이는 것으로 보고된 바 있다. 이것은 9와 10의 위치에서 전자를 받거나 줌으로써 anthracene의 전자 밀도에 변화를 주고 결과적으로 anthracene의 비편재 결합 거리에 영향을 주게 되기 때문으로 해석된다. 또한 anthracene에 부피가 큰 치환체를 붙이는 경우 고체상에서 있을 수 있는 자체 분자 간 상호작용을 막음으로써 자체소광(self-quenching)을 줄일 수 있으며 결과적으로 발광 효율이 높아짐을 보이고 있다.

Anthracene은 전자를 전달할 뿐 만 아니라 전자를 주기도 하는데, 여기에 전자 받개나 정공전달 물질을 치환하여 발광 효율이 높아지는 것

이 보고된 바 있다. 2-*Tert*-butyl 기가 치환된 anthracene에 4-(9-carbazolyl)phenyl carbazole 과 3,6-di-*tert*-butyl 기가 치환된 carbazole을 치환한 합성 논문이 보고되었고 이들의 청색 발광 특성과 정공 전달 특성이 보고된 바 있다. 또한 carbazole을 포함하는 경우 유리질 상태의 안정성과 열적 안정성이 확보되었다.

본 연구에서는 우수한 특성의 carbazole과 anthracene을 하나의 분자에 포함시켜 보다 우수한 특성을 보이는 화합물 합성에 초점을 두었다. 기존에 carbazole과 anthracene의 결합은 phenyl 기나 diphenyl 기를 두 작용기 사이에 두어 합성의 편리성을 추구하였다. 전자전달 작용기와 정공전달 작용기의 거리에 따른 특성 변화를 보고자 본 연구에서는 carbazole과 anthracene을 바로 결합시키고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

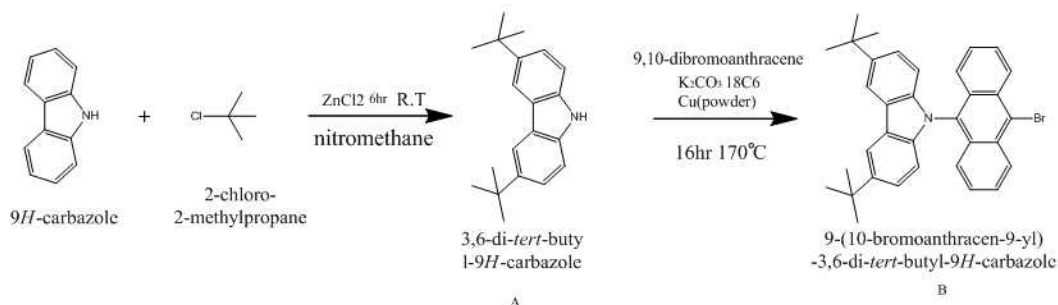
Carbazole와 2-chloro-2-methylpropane을 출발물질로 하여, ZnCl₂, 9,10-dibromo anthracene, K₂CO₃, Cu powder, [18]Crown-6(18C6), benzoquinone, *n*-butyl lithium, KI, sodium hypophosphite mono-hydrate를 사용하였으며, 용매로는 Acetic acid, nitromethane, THF, *o*-dichloro-benzene(*o*-DCB)를 사용하였다. 모든 시약을 Sigma-Aldrich에서 구입하였고 구입한 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

Tert-butylcarbazole과 anthracene을 결합은 Scheme 1에서 나타내듯이 2단계로 이루어졌다.

2.2.1 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole의 합성

Friedel-Crafts 알킬화 반응으로, 9H-carbazole과 2-chloro-2-methylpropane, nitromethane, ZnCl₂를 반응 용기에 넣고 상온에서 6시간 동안 교반한다. 그 후 ethylacetate와 물로 추출한 후 유기층을 분리하여 MgSO₄로 처리한 후 감압건조 시킨다. MeOH로 처리한 후 여과하여 건조시켜, 생성물인 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole을 얻었다(60%). ¹H-nmr(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 8.08(d, 2H), 7.87(s, 1H), 7.45(d, 2H), 7.36(d, 2H), 1.45(s, 18H).

Scheme 1. Synthetic routs of 9-(10-Bromoanthracen-9-yl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole

2.2.2 9-(10-Bromoanthracen-9-yl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole의 합성

3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole과 9,10-di-bromoanthracene, K_2CO_3 , Cu powder, 18C6, *o*-DCB을 반응 용기에 넣은 후 한시간 동안 질소 환경을 만든다. 그 후 16시간 동안 170°C에서 교반시킨 후 상온으로 식힌다. 생성물을 여과하고 CH_2Cl_2 로 씻은 후, 컬럼을 하여 생성물인 9-(10-bromoanthracen-9-yl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole을 얻었다(10%). 1H -nmr(200MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.08(d, 4H), 7.77(d, 2H), 7.48(m, 4H), 7.31(m, 4H), 1.45(s, 18H).

2.3 기기분석

1H -nmr은 Varian 200MHz, $CDCl_3$ 용매를 사용하였으며, 형광 스펙트럼은 Varian CARY Eclipse, solid film을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3,6-Di-*tert*-butyl-9H-carbazole(A)과 9-(10-bromoanthracen-9-yl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole(B)는 Scheme 1과 같은 방법으로 합성하였으며, 각 화합물의 1H -nmr은 Fig. 1과 같다. 본 실험 결과 합성된 물질들과 기존에 보고된 cabazole에 anthracene을 포함하는 화합물들의 발광 밴드를 비교한 결과는 Table 1. 과 같다.

Thin film으로 측정한 결과이므로 유사한 조건이라 가정하고, *tert*-butyl기로 치환된

carbazole(A)의 발광 밴드가 444nm로 cabazole과 anthracene 사이에 phenyl이나 diphenyl이 존재하는 화합물들의 발광 밴드와 유사함을 보였다. 본 연구에 합성된 carbazole과 anthracene이 직접 결합된 화합물(B)의 경우는 431nm의 밴드를 보여 blue shift 하고 있음을 보이고 있다. 이 결과는 청색 발광 물질인 anthracene($\lambda_{em}=440nm$)과 carbazole 간의 거리가 phenyl ring 하나 정도 이상 멀어지면 anthracene의 발광 영향이 강하나, 두 작용기 간의 거리가 매우 가까운 경우 HOMO와 LUMO 간의 거리가 다소 멀어져 blue shift 하는 것으로 이해된다. 이러한 결과를 이용하면보다 순수한 청색 발광 소자 개발이 가능할 것으로 예측된다. 그러나 합성 수득율의 문제는 해결되어야 할 과제로 보인다.

4. 결론

유기전기발광 소자에 필요한 발광 물질 중 청색 발광 물질은 적색이나 녹색에 비해 수명과 효율이 낮아 현재도 많은 연구가 진행되고 있다. 이 중 정공전달 물질로 자주 이용되는 carbazole과 청색 발광 물질인 anthracene을 하나의 분자에 결합시켜 좋은 청색 발광을 얻은 예들이 많이 보고되고 있다. 본 연구에서는 두 개의 작용기를 가까이 결합시킴으로 얻을 수 있는 발광 특성과 물성에 대한 연구를 하였으며, 두 작용기가 다리 결합을 하는 다른 유기물, 즉 phenyl이나 diphenyl 등이 없을 때 청색(431nm)으로 발광 밴드가 이동함을 관찰하였다.

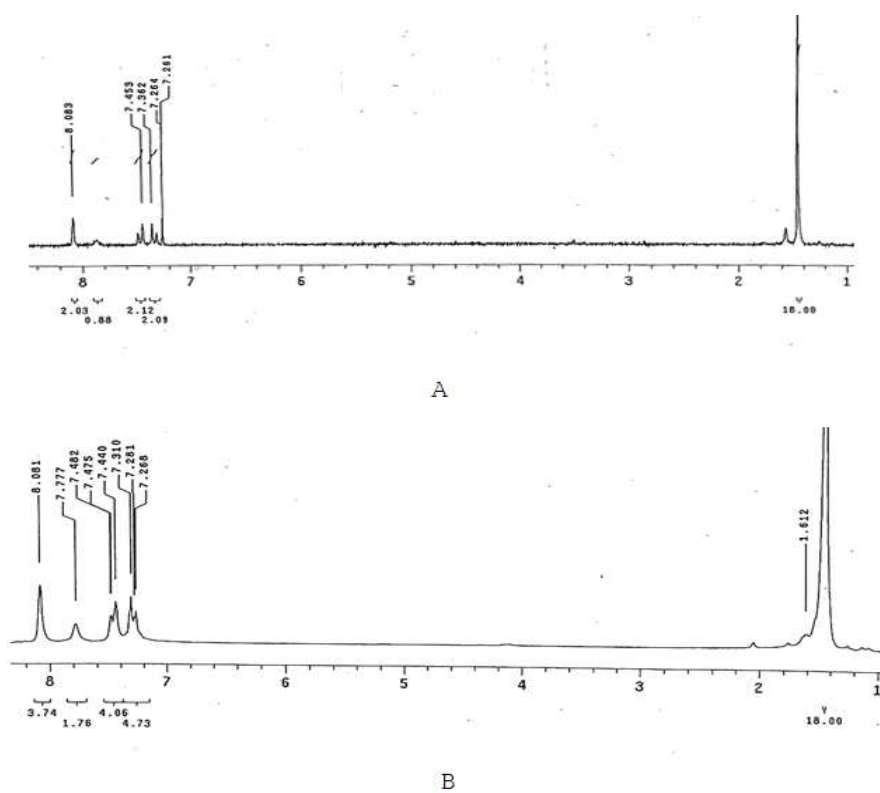


Fig. 1 ^1H -nmr spectra of 3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole(A) and 9-(10-Bromanthracen-9-yl)-3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole(B)

Table 1. Photoluminescence of carbazole compounds(thin film)

| compound | $\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$ (nm) ^d | ref |
|---|--|-----------|
| A. tCz | 444 | this work |
| B. tCz ⁹ Ant | 431 | this work |
| C. tCz ⁹ PhAnt | 444 | 18 |
| D. tCz ⁹ Ph ₂ Ant | 448 | 18 |
| E. Cz ⁹ PhAntNap | 449 | 14 |
| F. Cz ⁹ Ph ₂ AntNap | 440 | 14 |

| | NH | N | Br |
|---|----|---|----|
| A | | | B |
| | N | N | N |
| C | | | D |
| | N | N | |
| E | | | F |

감사의 글

이 논문은 홍익대학교 학술진흥연구비에 의해 진행되었음

참고문헌

1. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, "Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant", *Appl. Phys. Lett.* 67, 3853 (1995).
2. Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. D. Chae, and S. K. Kwon, "Novel Blue Emitting Material with High Color Purity", *Adv. Mater.* 13, 1690 (2001).
3. K. C. Wu, P. J. Ku, C. S. Lin, H. T. Shih, F. I. Wu, M. J. Huang, J. J. Lin, I. C. Chen, and C. H. Cheng, "The Photophysical Properties of Dipyrnylbenzenes and Their Application as Exceedingly Efficient Blue Emitters for Electroluminescent Devices", *Adv. Funct. Mater.* 18, 67 (2008).
4. J. Luo, Y. Zhou, Z.-Q. Niu, Q.-F. Zhou, Y. Ma, and J. Pei, "Three-Dimensional Architectures for Highly Stable Pure Blue Emission", *J. Am. Chem. Soc.* 129, 11314 (2007).
5. Z. Q. Gao, Z. H. Li, P. F. Xia, M. S. Wong, K. W. Cheah, and C. H. Chen, "Efficient Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes: Arylamino-Substituted Oligofluorenes†", *Adv. Funct. Mater.* 17, 3194 (2007).
6. C. J. Tonzola, A. P. Kulkarni, A. P. Gifford, W. Kamonsky, and S. A. Jenekhe, "Blue-Light-Emitting Oligoquinolines: Synthesis, Properties, and High-Efficiency Blue-Light-Emitting Diodes", *Adv. Funct. Mater.* 17, 863 (2007).
7. S. J. Lee, J. S. Park, K. J. Yoon, Y. I. Kim, S. H. Jin, S. K. Kang, Y. S. Gal, S. W. Kang, J. Y. Lee, J. W. Kang, S. H. Lee, H. D. Park, and J. J. Kim, "High-Efficiency Deep-Blue Light-Emitting Diodes Based on Phenylquinoline/Carbazole-Based Compounds", *Adv. Funct. Mater.* 18, 3922 (2008).
8. K. Danel, T. H. Huang, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, "Blue-Emitting Anthracenes with End-Capping Diarylamines", *Chem. Mater.* 14, 3860 (2002).
9. J. Shi, and C. W. Tang, "Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices", *Appl. Phys. Lett.* 80, 3201 (2002).
10. M. A. Reddy, A. Thomas, K. Srinivas, V. J. Rao, K. Bhanuprakash, B. Sridhar, A. Kumar, M. N. Kamalasanan, and R. Srivastava, "Synthesis and characterization of 9, 10-bis (2-phenyl-1, 3, 4-oxadiazole) derivatives of anthracene: Efficient n-type emitter for organic light-emitting diodes", *J. Mater. Chem.* 19, 6172 (2009).
11. Y. J. Pu, A. Kamiya, K. I. Nakayama, and J. Kido, "Arylamino-9,10-diphenylanthracenes for organic light emitting devices", *Org. Electron.* 11, 479 (2010).
12. S. K. Kim, B. Yang, Y. I. Park, Y. Ma, J. Y. Lee, H. J. Kim, and J. Park, "Synthesis and electroluminescent properties of highly efficient anthracene derivatives with bulky side groups", *Org. Electron.* 10, 822 (2009).
13. J. K. Park, K. H. Lee, S. Kang, J. Y. Lee, J. S. Park, J. H. Seo, Y. K. Kim, and S. S. Yoon, "Highly efficient blue-emitting materials based on 10-naphthylanthracene derivatives for OLEDs", *Org. Electron.* 11, 905 (2010).
14. C. J. Zheng, W. M. Zhao, Z. Q. Wang, D. Huang, J. Ye, X. M. Ou, X. H. Zhang, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives", *J. Mater. Chem.* 20, 1560 (2010).

15. C. H. Wu, C. H. Chien, F. M. Hsu, P. I. Shih, and C. F. Shu, "Efficient non-doped blue-light-emitting diodes incorporating an anthracene derivative end-capped with fluorene groups", *J. Mater. Chem.* 19, 1464 (2009).
16. W. J. Kuo, S. I. Lin, S. D. Chen, C. P. Chang, R. H. Lee, and R. J. Jeng, "Efficient and bright non-doped blue light-emitting diodes based on glassy styrylcarbazoles", *Thin Solid Films* 516, 4145 (2008).
17. Y.-H. Chen, S.-L. Lin, Y.-C. Chang, Y.-C. Chen, J.-T. Lin, R.-H. Lee, W.-J. Kuo, and R.-J. Jeng, "Efficient non-doped blue light emitting diodes based on novel carbazole-substituted anthracene derivatives", *Org. Electron.* 13, 43 (2012).