



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0009984
(43) 공개일자 2012년02월02일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0071335

(22) 출원일자 2010년07월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

룸엔드하스전자재료코리아유한회사

충남 천안시 백석동 736

(72) 발명자

김영길

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12, 104동
303호 (평촌동, 초원아파트)

김치식

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 태영테시앙아파
트 105동 1104호 (창전동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 정공수송재료 또는 정공주입재료로 이용한 유기 발광소자는 기존 재료에 비
해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을
유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

조영준

서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트
101-1111 (돈암동)

권혁주

서울특별시 광진구 광나루로56길 32, 현대2차 아파
트 206동 701호 (구의동)

김봉옥

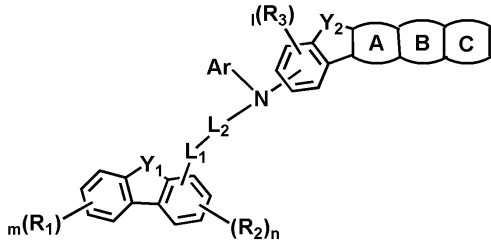
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호
(삼성동, 삼성동 힐스테이트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

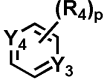
[화학식 1]




[상기 화학식 1에서,

Y_1 는 $-O-$, $-S-$, $-C(R_{11}R_{12})-$ 또는 $-Si(R_{13}R_{14})-$ 이며;

Y_2 는 $-O-$, $-S-$, $-C(R_{11}R_{12})-$, $-Si(R_{13}R_{14})-$ 또는 $-N(R_{15})$ 이고;

A고리 및 C고리는 각각 독립적으로  이며;

B고리는  이고;

Y_3 및 Y_4 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

Y_5 및 Y_6 는 각각 독립적으로 화학결합, $-O-$, $-S-$, $-C(R_{11}R_{12})-$, $-Si(R_{13}R_{14})-$ 또는 $-N(R_{15})-$ 이고, 단 Y_5 및 Y_6 가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, $-N(R_{16}R_{17})$, $-Si(R_{18}R_{19}R_{20})$, $-SR_{21}$, $-OR_{22}$, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고, R_1 내지 R_4 가 복수인 경우 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌이거나 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고, 인접한 L_1 및 L_2 는 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수 있으며, 단 L_1 및 L_2 가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

Ar은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

R_{11} 내지 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

l, m, n 및 p는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, l, m, n 또는 p가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁, R₂, R₃ 및 R₄은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

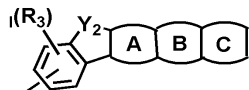
청구항 2

제 1항에 있어서,

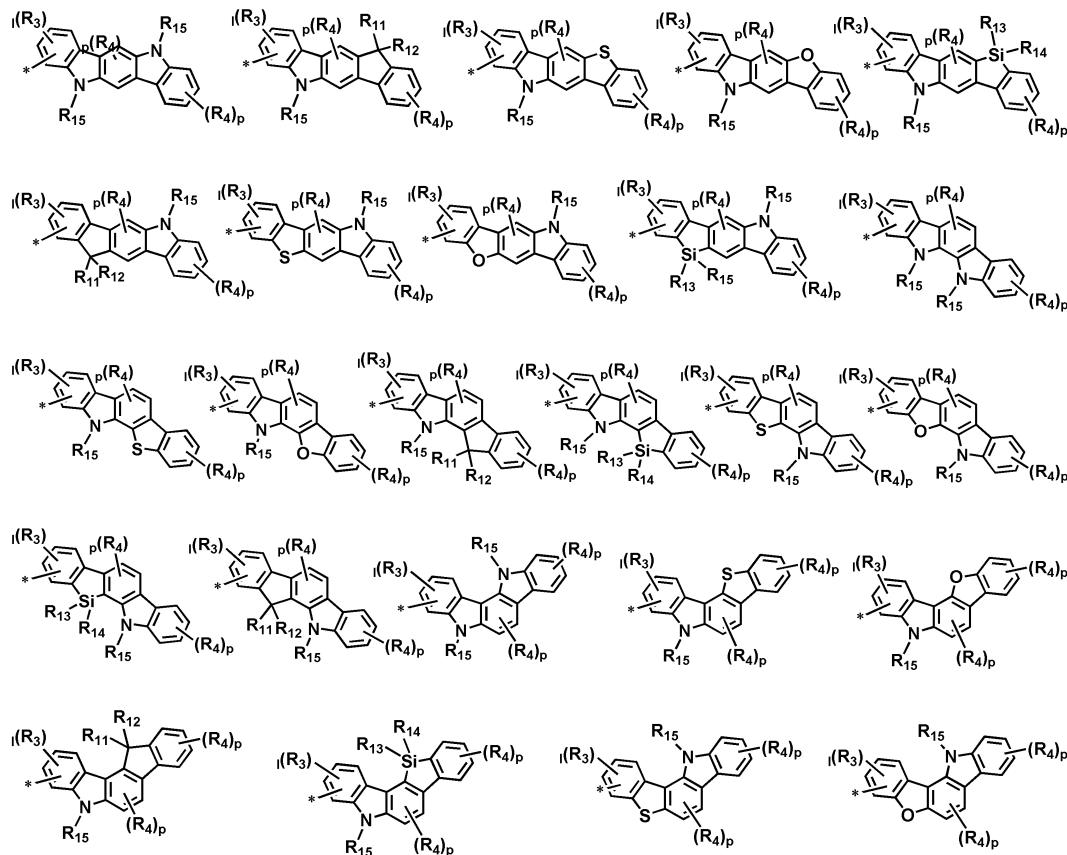
상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 내지 R₂₂, L₁, L₂ 및 Ar에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R₃₁R₃₂R₃₃Si-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, -NR₃₄R₃₅, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R₃₆S-, R₃₇O-, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R₃₁ 내지 R₃₇은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

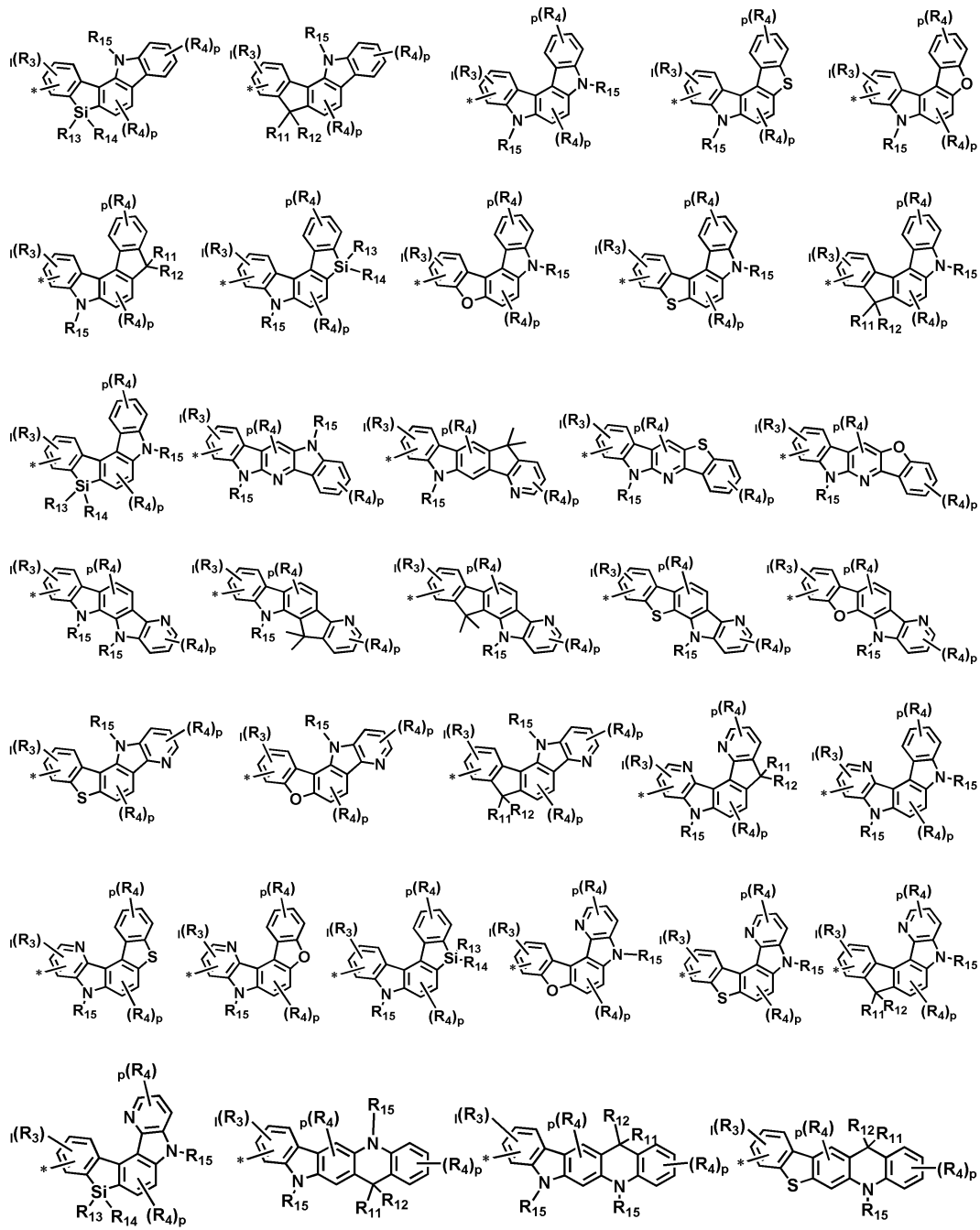
청구항 3

제 1항에 있어서,



상기 화학식 1의 *은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



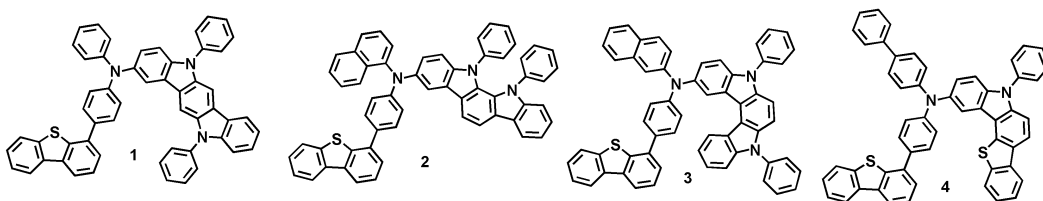


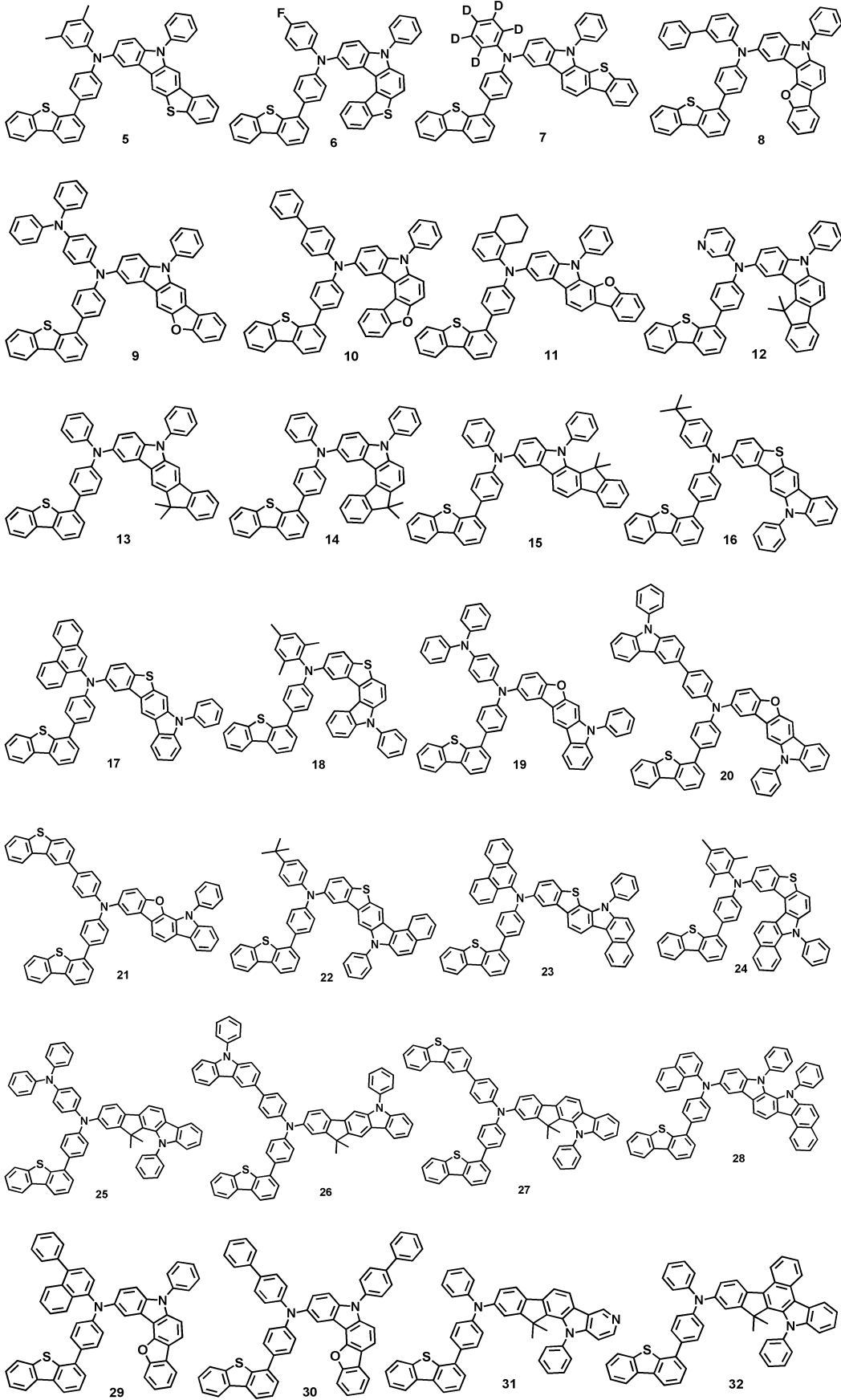
[R₃, R₄, R₁₁ 내지 R₁₅, 1 및 p은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

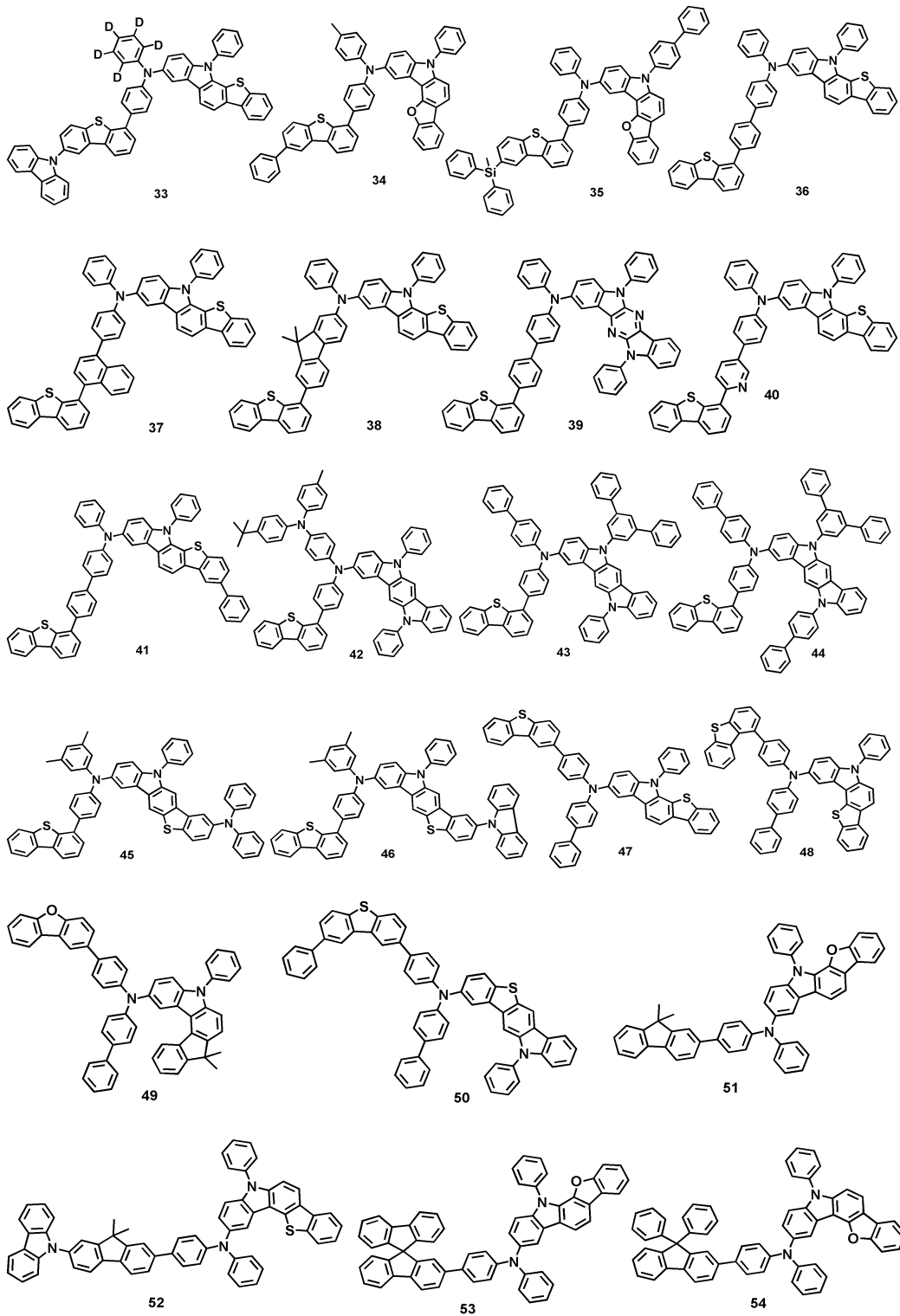
청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.







청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 발광 화합물은 정공주입 또는 정공수송재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 정공수송재료 또는 정공주입재료로서 사용되는 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 가장 널리 사용되고 있는 액정표시장치(LCD)는 비발광형 표시소자로 소비전력이 적고 가볍긴 하지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서, 최근에 차세대 평판 디스플레이(Flat panel display)로 주목받고 있는 유기전기발광소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0004] 유기 EL 소자의 발광 매커니즘은 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 방출한다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0005] 유기 EL 소자에서 유기재료는 크게 발광재료와 전하수송재료로 나눌수 있다. 발광재료는 발광색 및 발광효율에 직접적으로 관계가 있는데, 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.

[0006] 한편, 정공 주입 및 수송 재료로는 구리 프탈로시아닌(CuPc), NPB, TPD, MTDATA(4, 4', 4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등이 있다. 이러한 물질들 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는

효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.

[0007] 유기 EL소자의 내구성을 높이기 위해서는 박막 안정성이 양호한 화합물과 비결정성이 높은 화합물일수록 박막 안정성이 높다고 보고되어 있다. 이때 비결정성의 지표로서 유리전이점(Tg)이 사용된다. 기존의 MTDATA의 유리 전이온도는 76℃로서 비결정성이 높다고는 할 수 없다. 이러한 재료들은 유기 EL 소자의 내구성면에서, 또한 정공주입, 수송의 특성에 기인하는 발광효율에서도 만족스러운 특성을 얻지 못하였다.

발명의 내용

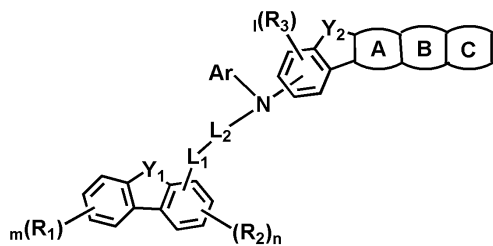
해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 정공주입 또는 정공전달 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋은 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 신규한 유기 발광 화합물을 정공 주입층 또는 정공전달층에 채용하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

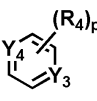
과제의 해결 수단


[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 또는 정공전달층에 포함되어 소자의 구동전압을 낮추면서 발광효율을 개선시킬 수 있다.

[0010] [화학식 1]



[0011] [상기 화학식 1에서,
 [0012] Y₁는 -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)- 또는 -Si(R₁₃R₁₄)-이며;
 [0013] Y₂는 -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)-, -Si(R₁₃R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)이고;

[0014] A고리 및 C고리는 각각 독립적으로  이며;

[0015] B고리는  이고;

[0016] Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

[0017] Y₅ 및 Y₆는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)-, -Si(R₁₃R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이고, 단 Y₅ 및 Y₆가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

[0018] R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하

나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, $-N(R_{16}R_{17})$, $-Si(R_{18}R_{19}R_{20})$, $-SR_{21}$, $-OR_{22}$, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고, R_1 내지 R_4 가 복수인 경우 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수도 있으며;

[0020] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌이거나 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고, 인접한 L_1 및 L_2 는 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수 있으며, 단 L_1 및 L_2 가 동시에 화학결합인 경우는 제외하며;

[0021] Ar은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

[0022] R_{11} 내지 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환측 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환측 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0023] l , m , n 및 p 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, l , m , n 또는 p 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

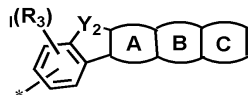
[0024] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0025] 본 발명에 기재된 ‘알킬’ 및 그 외 ‘알킬’ 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, ‘시클로알킬’은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 ‘아릴’은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴일(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 ‘헤테로아릴’은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P, P(=O), Si 및 Se로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포함될 수도 있다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라자닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨릴, 벤조티에닐, 이소벤조퓨릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리디닐, 벤조디옥솔릴, 나프틸리딘닐, 다이벤조퓨릴, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

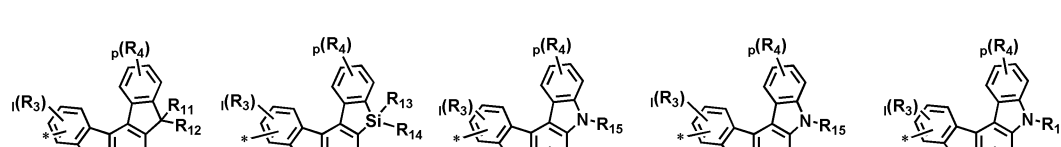
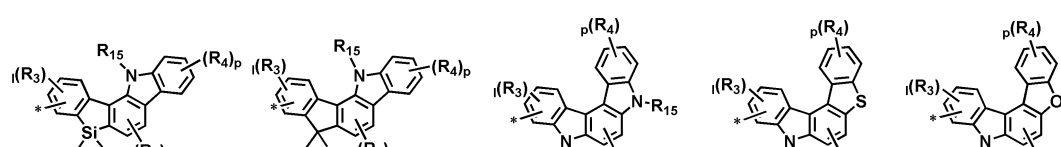
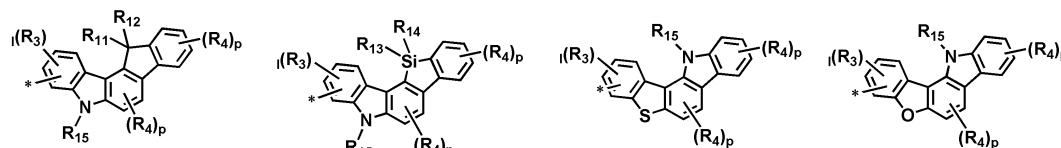
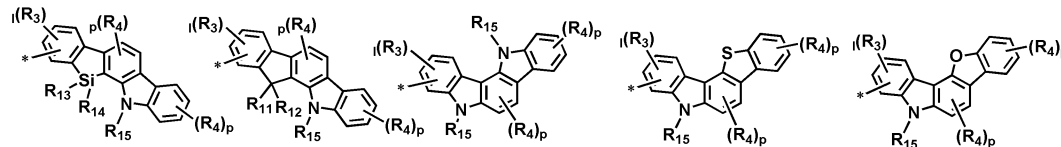
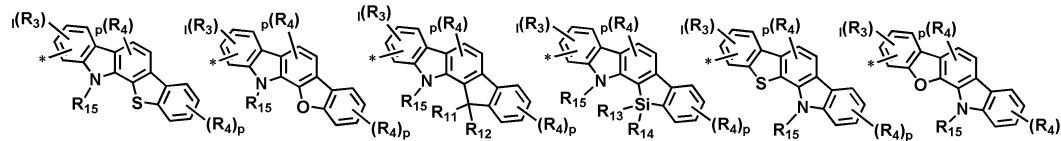
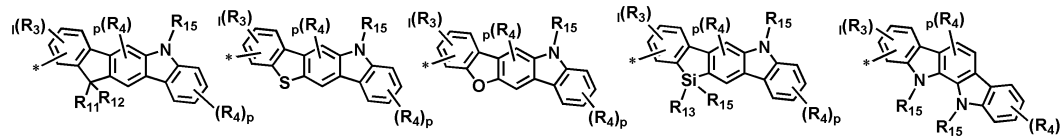
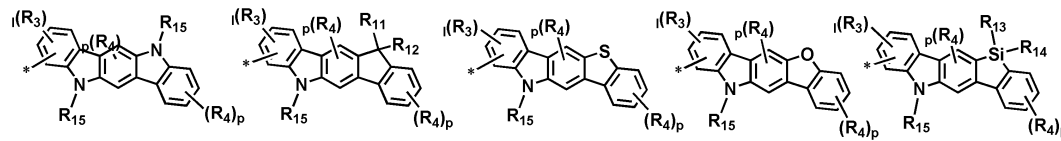
[0026] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬'기의 알킬은 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, '(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬'기의 아릴은 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. '(C3-C30)헤테로아릴'기는 (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴을 포함하고, '(C3-C30)시클로알킬'기는 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다. '(C3-C30)알킬렌 또는 알케닐렌'기는 (C3-C20)알킬렌 또는 알케닐렌, (C3-C10)알킬렌 또는 알케닐렌을 포함한다.

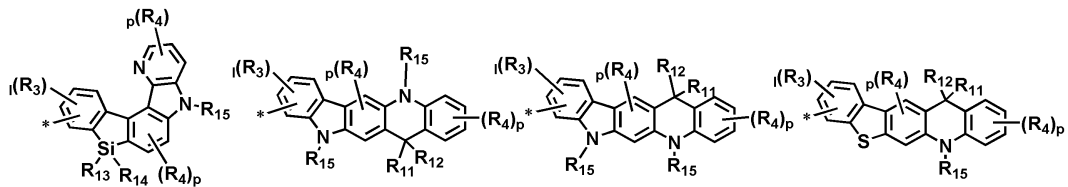
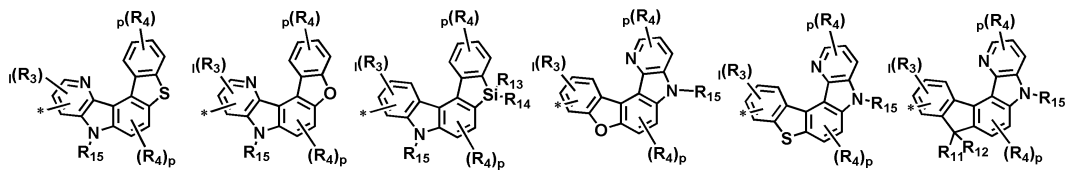
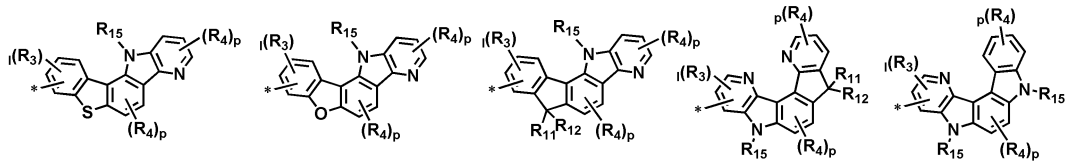
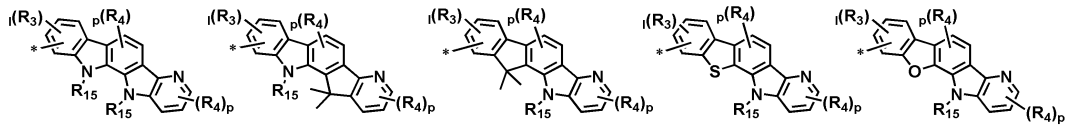
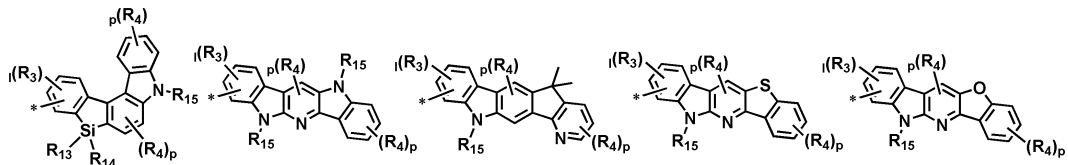
[0027] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 비치환된 치환기에 더 치환되

는 경우를 뜻하며, 상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 내지 R₂₂, L₁, L₂ 및 Ar에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R₃₁R₃₂R₃₃Si-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, -NR₃₄R₃₅, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R₃₆S-, R₃₇O-, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R₃₁ 내지 R₃₇은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 또는 (C3-C30)시클로알킬인 것을 의미한다.



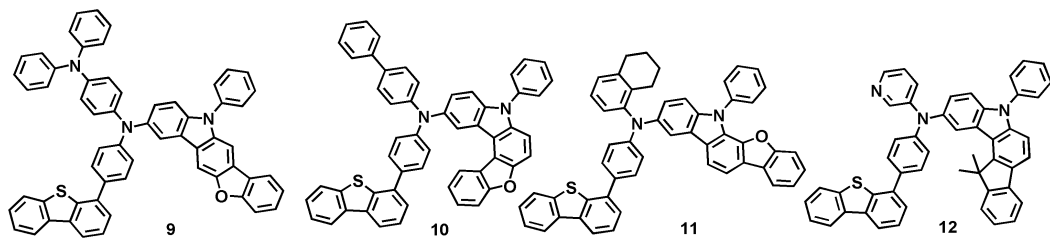
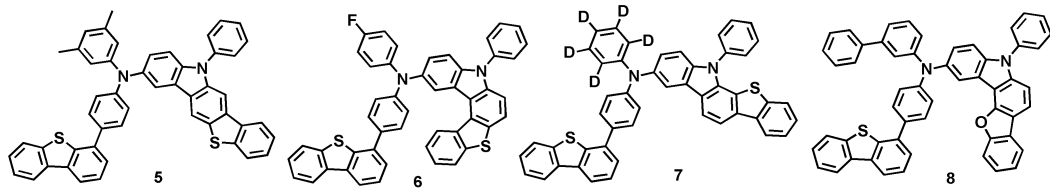
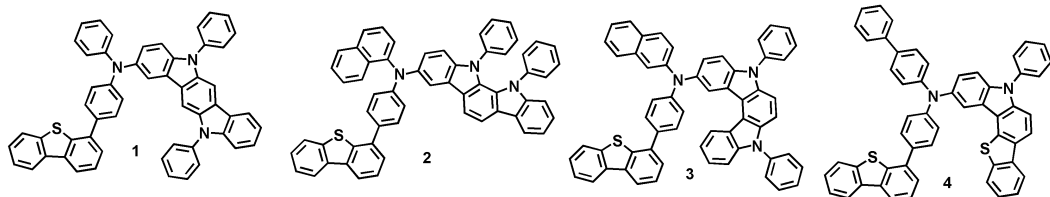
또한 상기 화학식 1의 *은 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.

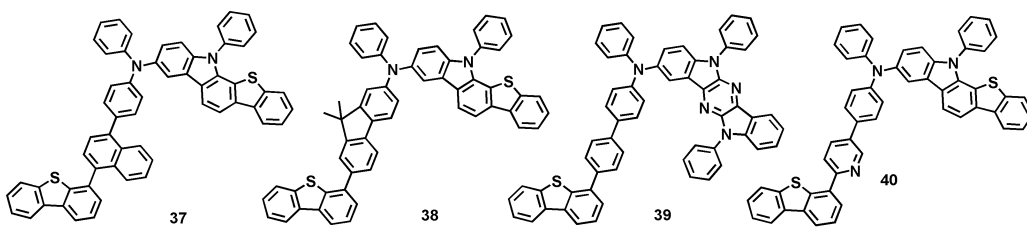
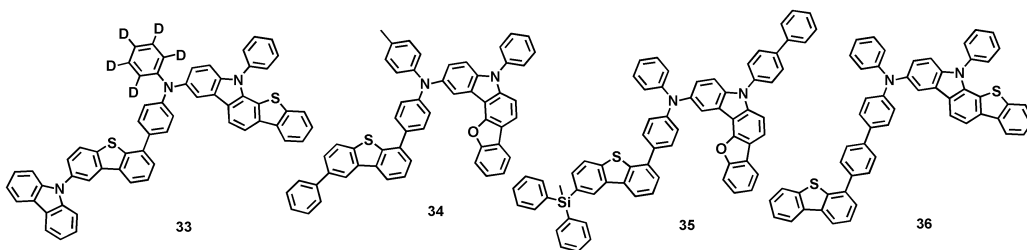
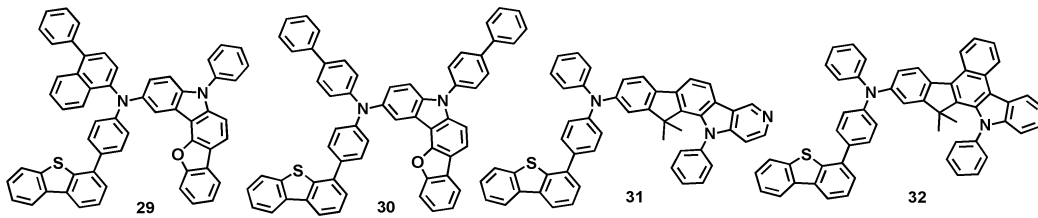
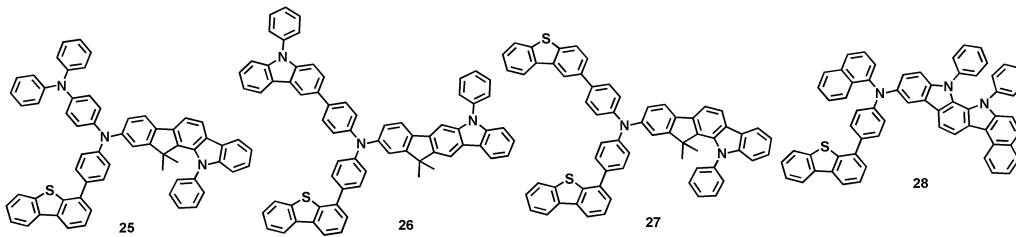
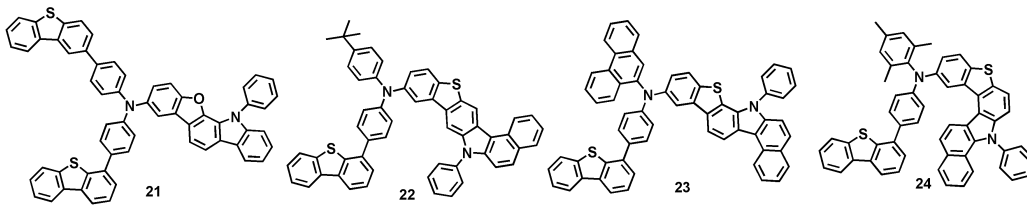
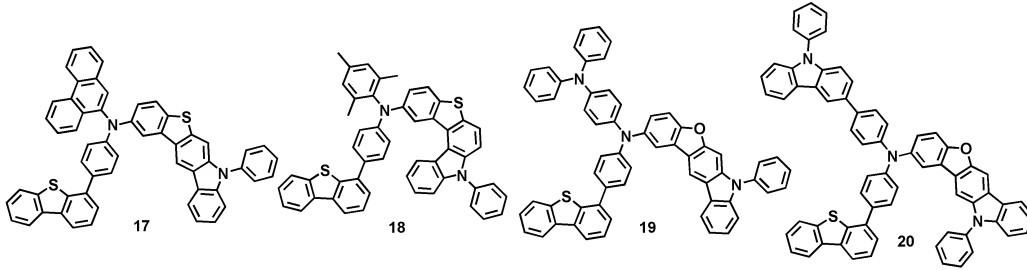
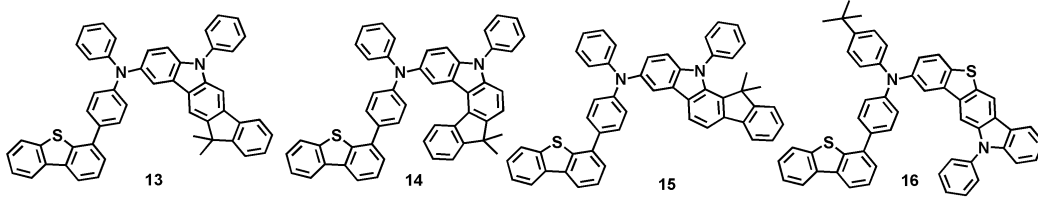


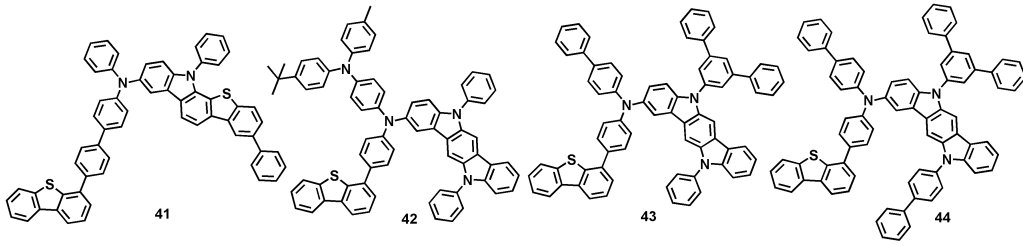


[0041] [R₃, R₄, R₁₁ 내지 R₁₅, 1 및 p은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

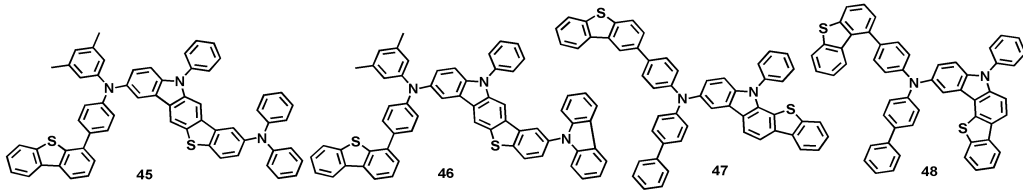
[0042] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



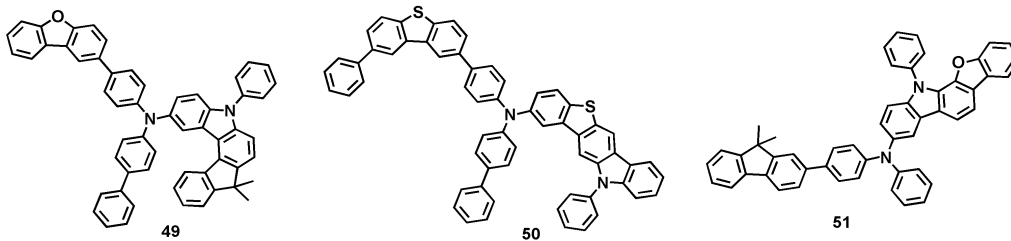




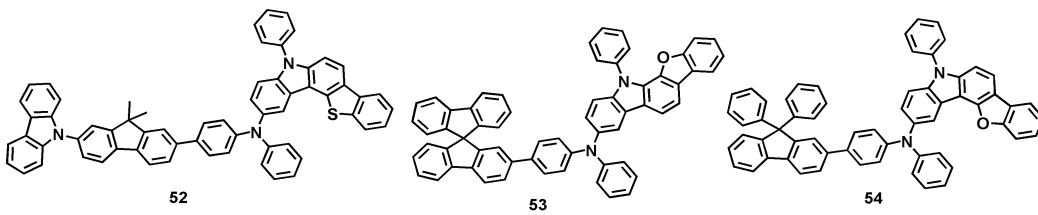
[0053]



[0054]



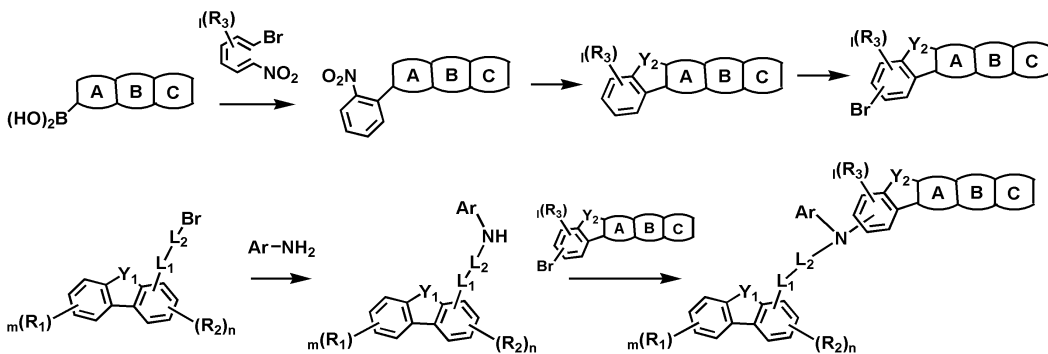
[0055]



[0056]

[0057] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 하기 반응식으로만 한정되는 것은 아니다.

[0058] [반응식 1]



[0059]

[0060] [상기 반응식 1에서 A, B, C, R₁ 내지 R₃, Y₁, Y₂, L₁, L₂, Ar, l, m, n 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0061] 또한 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 정공주입재료 또는 정공 수송재료로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0062] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0063] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물

또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호<212> 내지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 서브픽셀로 하고, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속화합물을 포함하는 서브픽셀 하나 이상을 동시에 병렬로 패터닝한 독립발광방식의 픽셀구조를 가진 유기 전계 발광 소자를 구현할 수도 있다.

[0066] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0067] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 $SiO_x(1 \leq x \leq 2)$, $AlO_x(1 \leq x \leq 1.5)$, SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속층으로서는 예컨대 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

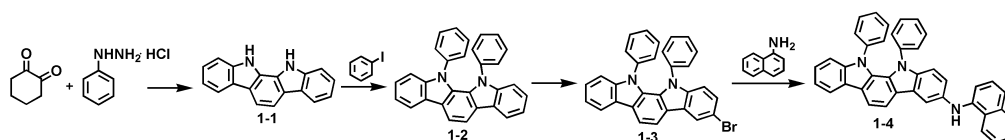
발명의 효과

[0069] 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 정공수송재료 또는 정공주입재료로서 이용한 유기 전계 발광 소자는 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

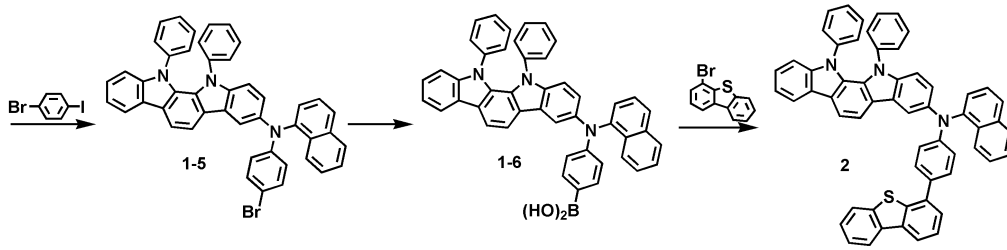
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0071] [제조예 1] 화합물 2의 제조



[0072]



[0073]

[0074] 화합물 1-1의 제조

[0075] 1L의 2구-RBF에 사이클로헥산-1,2-다이올 25g(0.22mol)을 넣고 페닐하이드라진 70.9g(0.49mol), H₂SO₄ 1.18mL(0.02mol), MeOH 720mL(0.3M)를 첨가한 후 100℃로 가열시켜 4시간동안 교반한다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각하고, 생성된 고체를 필터하여 메탄올로 씻어준다. 씻어준 고체를 1L의 2구-RBF 넣고, TFA 60g, AcOH 600mL를 넣고 100℃로 가열시켜 12시간동안 교반한다. 반응이 종결되면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 17g (29%)를 얻었다.

[0076] 화합물 1-2의 제조

[0077] 1L의 2구-RBF에 화합물 1-1 15g(0.058mol)을 넣고 아이오도벤젠 47g(0.23mol), CuI 33g(0.17mol), Cs₂CO₃ 76g(0.23mol), 퀴놀린 650mL를 첨가한 후 190℃로 가열시켜 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류장치를 이용하여 용매를 제거한 후, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2 15g (65%)를 얻었다.

[0078] 화합물 1-3의 제조

[0079] 1L의 2구-RBF에 화합물 1-2 6.6g(0.016mol)을 넣고 NBS 3.3g(0.018mol), THF 300mL를 첨가한 후 실온에서 12시간 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산으로 씻어서 화합물 1-3 7.2g (92%)를 얻었다.

[0080] 화합물 1-4의 제조

[0081] 1000mL 2구-RBF에 화합물 1-3 10g(0.020mol)을 넣고 나프탈렌-1-아민 2.4g(0.026mol), Pd₂(dba)₃ 375mg(0.4mmol), P(cy)₃ 229mg(0.8mmol), Naot-Bu 5.9g(0.06mol)넣고 진공 건조 시킨 뒤 아르곤 가스를 채운다. 톨루엔 300mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켜 12시간 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-4 7.8g(76%)를 얻었다.

[0082] 화합물 1-5의 제조

[0083] 1L 2구-RBF에 화합물 1-4 7.8g (0.015mol)을 넣고 1-브로모-4-아이오도벤젠 6.6g(0.023mol), Pd(oAc)₂ 175mg(0.7mmol), P(t-Bu)₃ 508mg(1.56mmol), Naot-Bu 4.5g(0.046mol)넣고 진공 건조시킨 뒤 질소가스를 채운다. 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켜 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 1-5 6.8g (66%)를 얻었다.

[0084] 화합물 1-6의 제조

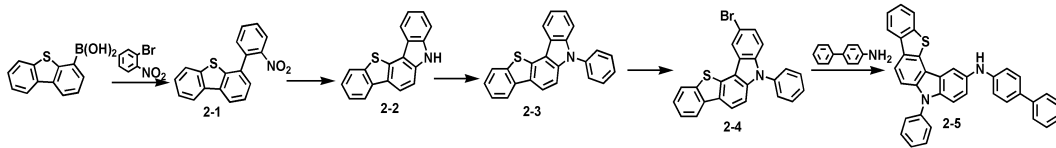
[0085] 500 mL RBF에 화합물 1-5 6.8g(0.010mol)을 넣고 진공 건조시킨 뒤 질소가스를 채운다. THF 100mL를 첨가한 후 -78℃로 냉각시킨다. n-BuLi(2.5M) 6.2mL(0.015mol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 교반한다. -78℃에서 B(OMe)₃ 1.7mL (0.015mmol)을 첨가한 뒤 12시간 교반한다. 반응이 종결되면 1M HCl을 첨가하고 10분 뒤 증류수로 씻어주어 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 정제하여 화합물 1-6 5.2g (81%)를 얻었다.

[0086] 화합물 2의 제조

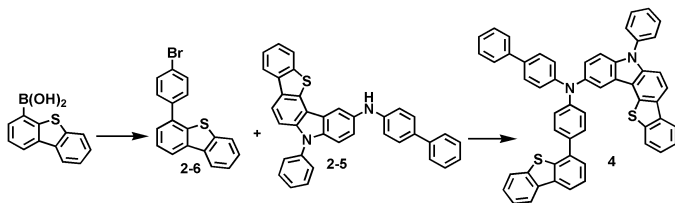
[0087] 100mL 2-구-RBF에 화합물 1-6 1.8g(7.0mmol)을 넣고 4-브로모다이벤조[b,d]사이오펜 5.2g(8.0mmol), Pd(PPh₃)₄ 395mg(0.3mmol), K₂CO₃(2M) 10mL, EtOH 10mL, 넣고, 톨루엔 20mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켜 4시간 동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2 4.5g (88%)를 얻었다.

[0088] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 0.23(1H, m), 5.93(1H, m), 6.69(2H, m), 6.98(1H, m), 7.25(1H, m), 7.33~7.38(2H, m), 7.45~7.53(20H, m), 7.69(1H, m), 7.94~8.12(5H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(2H, m), 8.55(1H, m); MS/FAB found 822, calculated 821.02

[0089] [제조예 2] 화합물 4의 제조



[0090]



[0091]

[0092] 화합물 2-1의 제조

[0093] 4-바이페닐보로닉산 10g(43.84mmol), 브로모니트로벤젠 8.85g(43.84mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 70mL, 톨루엔 200mL, 에탄올 70mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 유기층을 MgSO₄으로 건조하고 감압 증류한 후, 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-1 10g(32.74 mmol, 74.68%)을 얻었다.

[0094] 화합물 2-2의 제조

[0095] 화합물 2-1 10g(32.74mmol)을 트리에틸포스파이트 100mL에 섞고 150℃로 7시간동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 재결정 하여 화합물 2-2 7g(25.60mmol, 78.19%)을 얻었다.

[0096] 화합물 2-3의 제조

[0097] 화합물 2-2 7g(25.60mmol), 아이오도벤젠 10.44g(51.21mmol), CuI 2.5g(12.80mmol), K₃PO₄ 16.30g(76.82mmol), 톨루엔 200mL을 넣고 50℃ 가열 후 에틸렌다이아민 1.72mL(25.60mmol)을 넣고, 12시간 동안 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 NaHCO₃수용액으로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-3 8g(22.89mmol, 89.41%)을 얻었다.

[0098] 화합물 2-4의 제조

[0099] 화합물 2-3 8g(22.89mmol), NBS 4.07g(22.89mmol), 클로로포름 200mL에 녹이고 상온에서 12시간 교반하였다. 증류수를 넣고 다이클로로메탄으로 추출하였다. 감압 증류하고 EA로 재결정하여 화합물 2-4 8g(18.67mmol, 81.56%)을 얻었다.

[0100] 화합물 2-5의 제조

[0101] 화합물 2-4 8g(18.67mmol), 4-아미노바이페닐 4.7g(28.01mmol), Pd(OAc)₂ 0.209g(0.933mmol), P(t-bu)₃ 0.92mL(1.867mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 15.21g(46.69mmol), 톨루엔 300mL을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-5 6g(11.61mmol, 62.18%)을 얻었다.

[0102] 화합물 2-6의 제조

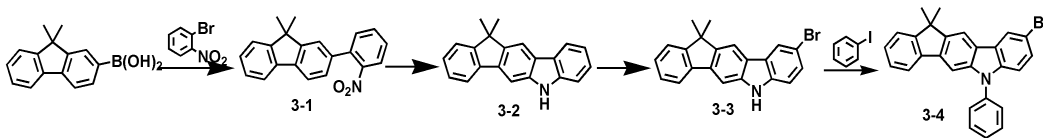
[0103] 4-다이벤조사이오벤보로닉산 10g(43.84mmol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 24.8g(87.69mmol), PdCl₂(PPh₃)₄ 0.61g(0.87mmol), 2M Na₂CO₃ 43mL, 톨루엔 300ml 을 섞고 90℃로 5시간동안 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA 로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-6 5.2g(15.53mmol, 35.42%) 을 얻었다.

[0104] 화합물 4의 제조

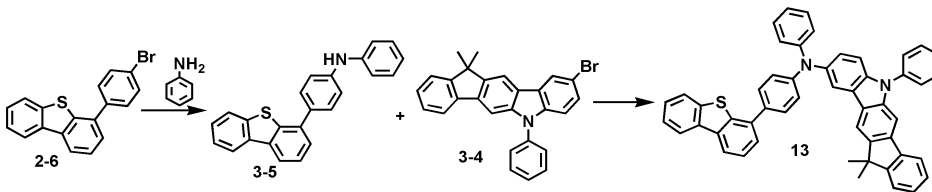
[0105] 화합물 2-5 6g(11.61mmol), 화합물 2-6 3.9g(11.61mmol), Pd(OAc)₂ 0.13g(0.58mmol), P(t-bu)₃ 0.52ml(1.16mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 2.79g(29.03mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 4 4.2g(5.42mmol, 46.68%)을 얻었다.

[0106] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 5.93(1H, m), 6.69(4H, m), 7.33(1H, m), 7.41~7.51(20H, m), 7.69(1H, m), 7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(3H, m) ; MS/FAB found 775, calculated 774.99

[0107] [제조예 3] 화합물 13의 제조



[0108]



[0109]

[0110] 화합물 3-1의 제조

[0111] 1L 2구-RBF에 1-브로모-2-니트로벤젠 15g(0.074mol)을 넣고 9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일보로닉산 23g(0.096mol), Pd(PPh₃)₄ 4.2g(0.003mol), Na₂CO₃(2M) 111mL, EtOH 111mL, 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃로 가열시켜 3시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 3-1 22g (95%)를 얻었다.

[0112] 화합물 3-2의 제조

[0113] 1L 2구-RBF에 화합물 3-1 24g(0.076mol)을 넣고, 트리에틸포스파이트 200mL, 1,2-다이클로로벤젠 200mL를 첨가한 후 140℃로 가열시킨다. 12시간 교반한다. 반응이 끝나면 용매를 증류하고, 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-2 7g (33%)를 얻었다.

[0114] 화합물 3-3의 제조

[0115] 1L 2구-RBF에 화합물 3-2 8.1g(0.028mol)를 넣고, DMF 300mL 를 넣고 0℃에서 10분간 교반한다. NBS 5.08g(0.028mol)를 DMF 300mL에 넣고 녹인 후 반응물에 천천히 첨가한다. 0℃에서 6시간동안 교반한다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-3 9g(87%)를 얻었다.

[0116] 화합물 3-4의 제조

[0117] 3L 2구-RBF에 화합물 3-3 9g(0.024mol)를 넣고, 아이오도벤젠 6g(0.029mol), Pd(OAc)₂ 123mg(0.0005mol), P(t-Bu)₃ 50% 0.5mL(0.002mmol), NaOt-Bu 4.7g(0.049mol)를 넣고 진공 상태로 만든 후 질소 분위기로 만든다. 톨루엔 200mL을 넣고 120℃에서 12시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로

추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 **3-4** 8g(74%)를 얻었다.

[0118] 화합물 3-5의 제조

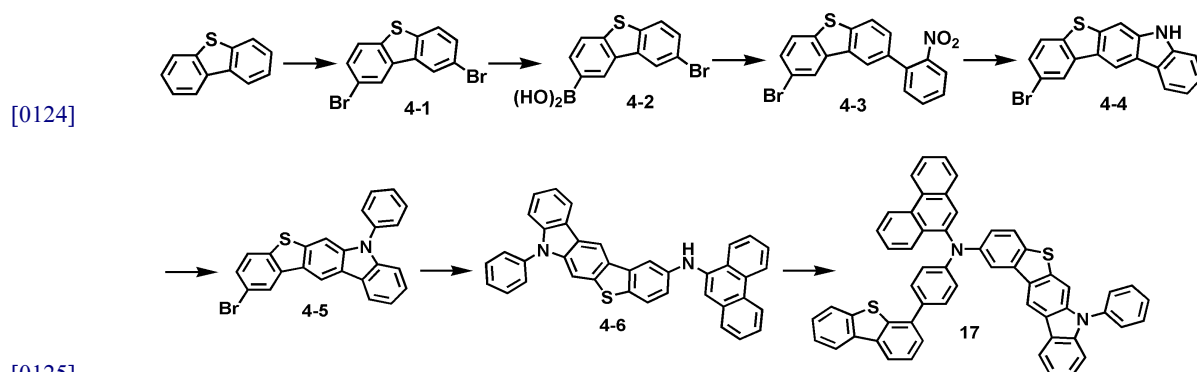
[0119] 500mL 2구-RBF에 화합물 **2-6** 9g(0.026mol)를 넣고 아닐린 2.9g(0.032 mol), Pd(OAc)₂ 179mg(0.0008mol), P(t-Bu)₃ 50% 1.7mL(0.002mmol), Cs₂CO₃ 17.3g(0.053mol)를 넣고 진공 상태로 만든 후 질소 분위기로 만든다. 톨루엔 200mL을 넣고 120℃에서 4시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 **3-5** 7g(75%)를 얻었다.

[0120] 화합물 13의 제조

[0121] 500mL 2구-RBF에 화합물 **3-4** 5g(0.011mol)를 넣고, 화합물 **3-5** 4.8g(0.013 mol), Pd(OAc)₂ 127mg(0.0005mol), P(t-Bu)₃ 50% 0.76mL(0.001mmol), NaOt-Bu 3.2g(0.034mol)를 넣고 진공 상태로 만든 후 질소 분위기로 만든다. 톨루엔 200mL을 넣고 120℃에서 4시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면, 증류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 **13** 5g(62%)를 얻었다.

[0122] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 1.72(6H, s), 6.58(1H, m), 6.69~6.75(3H, m), 7.04(1H, m), 7.28(1H, m), 7.38~7.41(2H, m), 7.5~7.53(11H, m), 7.78~7.79(3H, m), 7.87(1H, m), 7.98(1H, m), 8.07(1H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.49(3H, m); MS/FAB found 709, calculated 708.91

[0123] [제조예 4] 화합물 17의 제조



[0125]

[0126] 화합물 4-1의 제조

[0127] 다이벤조싸이오펜 50g(271.3mmol)을 CHCl₃ 1000mL에 녹이고 0℃에서 Br₂ 30mL(596.9mmol)을 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반 후 소듐싸이오세레이트 수용액을 넣어 주었다. 반응 용액 색깔이 노란색으로 변하면 다이클로로메탄으로 추출하고 이 유기층을 KOH 수용액으로 중성화 했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 **4-1** 74g(216.3mmol, 79.70%)을 얻었다.

[0128] 화합물 4-2의 제조

[0129] 화합물 **4-1** 74g(216.3mmol)을 THF에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 86.5mL(216.3mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 한 시간 후 트리메틸보레이트 28.9mL(259.6mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 헥산으로 재결정하여 화합물 **4-2** 40g(136.8mmol, 62.96%)을 얻었다.

[0130] 화합물 4-3의 제조

[0131] 화합물 **4-2** 40g(136.8mmol), 아이오도니트로벤젠 37.4g(150.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 6.32g(5.47mmol), 2M Na₂CO₃ 170mL, 톨루엔을 넣고 100℃ 4시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 **4-3** 28g(72.86mmol, 52.94%)을 얻었다.

다.

[0132] 화합물 4-4의 제조

[0133] 화합물 4-3 28g(72.86mmol)을 트리에틸포스파이트 300mL에 섞고 150℃로 12시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 4-4 11g(31.22mmol, 43.05%)을 얻었다.

[0134] 화합물 4-5의 제조

[0135] 화합물 4-4 11g(31.22mmol), 아이오도벤젠 12.7g(62.45mmol), CuI 2.9g(15.61mmol), K₃PO₄ 19.8g(93.68mmol), 톨루엔 300mL을 넣고 50℃로 가열 후 에틸렌다이아민 2.1mL(31.22mmol)을 넣었다. 12시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 NaHCO₃수용액으로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 4-5 12g(28.01mmol, 90.32%)을 얻었다.

[0136] 화합물 4-6의 제조

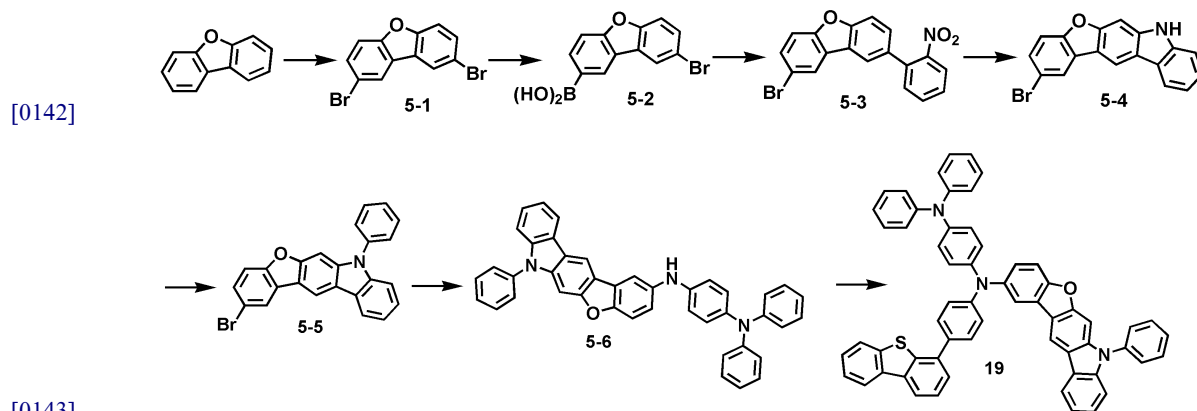
[0137] 화합물 4-5 12g(28.01mmol), 9-아미노안트라센(9-aminoanthracene) 8.1g(42.02mmol), Pd(OAc)₂ 0.25g(1.12mmol), P(t-bu)₃ 1.38mL(2.80mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 22.8g(70.03mmol), 톨루엔 500mL을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 화합물 4-6 9g(16.64mmol, 59.42%)을 얻었다.

[0138] 화합물 17의 제조

[0139] 화합물 4-6 7g(12.94mmol), 화합물 2-6 5.2g(15.53mmol), Pd(OAc)₂ 0.11g(0.51mmol), P(t-bu)₃ 0.63mL(1.29mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 3.1g(32.36mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 17 4g(5.00mmol, 38.68%)을 얻었다.

[0140] ¹H NMR(CDC1₃, 200 MHz) δ = 6.69(2H, m), 6.86-6.91(2H, m), 7.29(1H, m), 7.4-7.63(13H, m), 7.73(1H, m), 7.78(1H, s), 7.82(2H, m), 7.86(1H, s), 7.88(2H, m), 7.98(1H, m), 8.12(3H, m), 8.2(1H, m), 8.41-8.45(2H, m), 8.93(2H, m); MS/FAB found 800, calculated 799.01

[0141] [제조예 5] 화합물 19의 제조



[0143]

[0144] 화합물 5-1의 제조

[0145] 다이벤조퓨란 50g(271.3mmol)을 CHCl₃ 1000mL에 녹이고 0℃에서 Br₂ 30mL(596.9mmol)을 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반 후 싸이오황산나트륨 수용액을 넣어 주었다. 반응 용액 색깔이 노란색으로 변하면 다이클로로메탄으로 추출하고 이 유기층을 KOH 수용액으로 중성화 했다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 5-1 74g(216.3mmol, 79.70%)을 얻었다.

[0146] 화합물 5-2의 제조

[0147] 화합물 5-1 74g(216.3mmol)을 THF에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 86.5mL(216.3mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리메틸보레이트 28.9mL(259.6mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 증류수를 넣었다.

EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 헥산으로 재결정하여 화합물 5-2 40g(136.8mmol, 62.96%)을 얻었다.

[0148] 화합물 5-3의 제조

[0149] 화합물 5-2 40g(136.8mmol), 아이오도니트로벤젠 37.4g(150.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 6.32g(5.47mmol), 2M Na₂CO₃ 170mL, 톨루엔 을 넣고 100℃ 4시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 5-3 28g(72.86mmol, 52.94%)을 얻었다.

[0150] 화합물 5-4의 제조

[0151] 화합물 5-3 28g(72.86mmol)을 트리에틸포스파이트 300mL 에 섞고 150℃로 12시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 5-4 11g(31.22mmol, 43.05%)을 얻었다.

[0152] 화합물 5-5의 제조

[0153] 화합물 5-4 11g(31.22mmol), 아이오도벤젠 12.7g(62.45mmol), CuI 2.9g(15.61mmol), K₃PO₄ 19.8g(93.68mmol), 톨루엔 300mL 을 넣고 50℃ 가열 후 에틸렌다이아민 2.1mL(31.22mmol)을 넣었다. 12시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 NaHCO₃수용액으로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 5-5 12g(28.01mmol, 90.32%) 을 얻었다.

[0154] 화합물 5-6의 제조

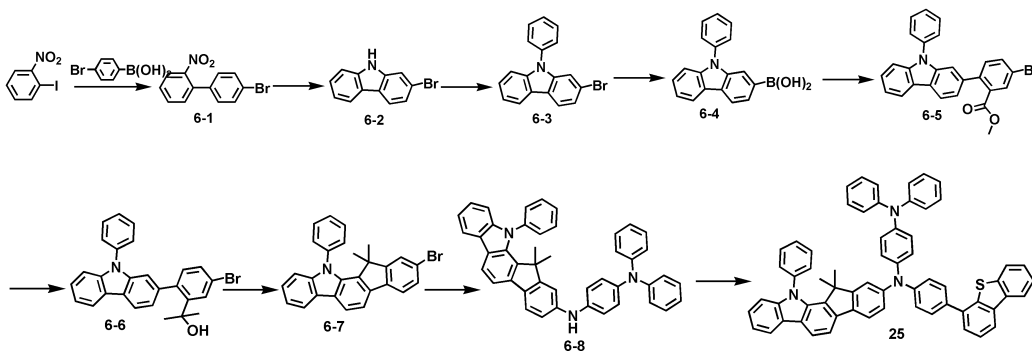
[0155] 화합물 5-5 10g(24.25mmol), 4-아미노니트로페닐아민 9.47g(36.36mmol), Pd(OAc)₂ 0.21g(0.97mmol), P(t-bu)₃ 1.1mL(2.42mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 19.75g(60.63mmol), 톨루엔 500mL 을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 5-6 8g(13.52mmol, 55.75%)을 얻었다.

[0156] 화합물 19의 제조

[0157] 화합물 5-6 7.6g(12.94mmol), 화합물 2-6 5.2g(15.53mmol), Pd(OAc)₂ 0.11g(0.51mmol), P(t-bu)₃ 0.63mL(1.29mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 3.1g(32.36mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 19 5g(5.88mmol, 45.45%)을 얻었다.

[0158] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 6.38~6.39(5H, m), 6.63(4H, m), 6.69(2H, m), 6.81(2H, m), 7.2(4H, m), 7.29(1H, m), 7.41(1H, m), 7.42(1H, s), 7.45(1H, m), 7.49(1H, s), 7.5~7.65(12H, m), 7.98(1H, m), 8.12(1H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(2H, m) ; MS/FAB found 851, calculated 850.04

[0159] [제조예 6] 화합물 25의 제조



[0161] 화합물 6-1의 제조

[0163] 2-아이오도니트로벤젠 30g(120.4mmol), 4-브로모페닐보로닉산 26g(132.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 6.9g(6.02mmol), 2M Na₂CO₃ 150mL, 톨루엔을 섞고 100℃로 가열하였다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하였다. 증류수로 씻어

주고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-1 28g(100.68mmol, 83.33%)을 얻었다.

[0164] 화합물 6-2의 제조

[0165] 화합물 6-1 28g(100.68mmol) 을 트리에틸포스파이트 300mL 에 섞고 150℃ 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-2 11g(44.69mmol, 44.38%)을 얻었다.

[0166] 화합물 6-3의 제조

[0167] 화합물 6-2 11g(44.69mmol), 아이오도벤젠 18.23g(89.39mmol), CuI 4.25g(22.34mmol), K₃PO₄ 28.4g(134.09mmol), 톨루엔 200mL을 섞고 50℃ 가열하였다. 에틸렌다이아민 3.01mL(44.69mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-3 12g(37.24mmol, 83.32%) 을 얻었다.

[0168] 화합물 6-4의 제조

[0169] 화합물 6-3 20g(62.07mmol)을 THF에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 29.79mL(74.48mmol, 2.5M in Hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리메틸보레이트 10.38mL(93.10mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반 후 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 헥산으로 재결정하였다. 화합물 6-4 12g(41.79mmol, 67.32%) 을 얻었다.

[0170] 화합물 6-5의 제조

[0171] 화합물 6-4 12g(41.79mmol), 메틸-2,5-다이브로모벤조에이트 13.51g(45.97mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.9g(1.67mmol), 2M Na₂CO₃ 60mL, 톨루엔 200mL 를 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-5 8g(17.53mmol, 41.95%)을 얻었다.

[0172] 화합물 6-6의 제조

[0173] 화합물 6-5 8g(17.53mmol)을 THF에 녹이고 메틸마그네슘브로마이드 14.60mL(43.82mmol, 3.0M in diethyl ether) 을 넣었다. 60℃로 가열하고 6시간 후 상온으로 냉각하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-6 6g(13.14mmol, 74.95%)을 얻었다.

[0174] 화합물 6-7의 제조

[0175] 화합물 6-6 6g(13.14mmol), 아세트산 50mL, 인산 50mL 를 섞고 50℃로 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 NaOH수용액으로 중성을 만들었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-7 4.6g(10.49mmol, 79.83%)을 얻었다.

[0176] 화합물 6-8의 제조

[0177] 화합물 6-7 4.6g(10.49mmol), 4-아미노트리페닐아민 4.09g(15.74mmol), Pd(OAc)₂ 0.11g(0.52mmol), P(t-bu)₃ 0.51mL(1.04mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 8.54g(26.23mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 6-8 4g(6.47mmol, 61.67%)을 얻었다.

[0178] 화합물 25의 제조

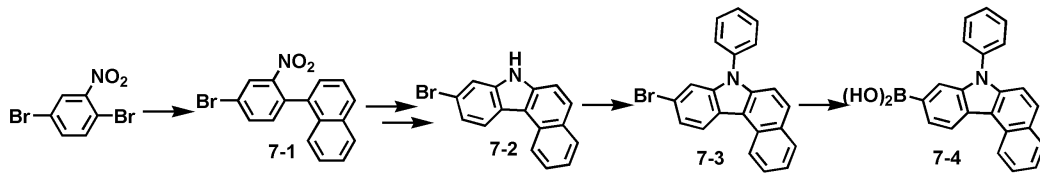
[0179] 화합물 6-8 4g(6.47mmol), 화합물 2-6 2.63g(7.76mmol), Pd(OAc)₂ 0.058g(0.25mmol), P(t-bu)₃ 0.31mL(0.64mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 1.55g(16.18mmol), 톨루엔 70mL 을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 25 3.0g(3.42mmol, 52.92%)을 얻었다.

[0180] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 1.72(6H, s), 6.38(4H, m), 6.63~6.69(7H, m), 6.81(3H, m), 7.2~7.25(5H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.58(10H, m), 7.71(1H, m), 7.84(1H, m), 7.94~8(3H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(2H, m),

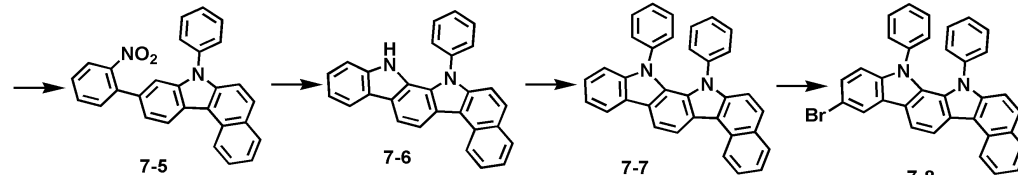
8.55(1H, m) ; MS/FAB found 877, calculated 876.12

[0181] [제조예 7] 화합물 28의 제조

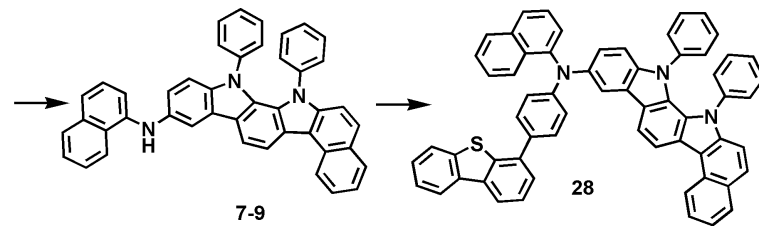
[0182]



[0183]



[0184]



[0185]

화합물 7-1의 제조

[0186]

화합물 2,5-다이브로모니트로벤젠 50g(177.99mmol), 1-나프탈렌보로닉산(1-naphthaleneboronic acid) 36.7g(213.59mmol), Pd(PPh₃)₄ 10.28g(8.89mmol), 2M Na₂CO₃ 533.97mmol) 톨루엔 700mL, 에탄올 200mL을 섞고 100℃로 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-1 50g(152.36mmol, 85.60%)을 얻었다.

[0187]

화합물 7-2의 제조

[0188]

화합물 7-1 50g(152.36mmol), 트리에틸포스파이트 500mL 를 섞고 150℃ 7시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-2 30g(101.29mmol, 66.64%)을 얻었다.

[0189]

화합물 7-3의 제조

[0190]

화합물 7-2 30g(101.29mmol), 아이오도벤젠 41.3g(202.59mmol), CuI 9.6g(50.64mmol), Cs₂CO₃ 82.5g(253.2mmol), 톨루엔 600mL 을 섞고 50℃ 가열하였다. 에틸렌다이아민 6.8mL(101.29mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-3 32g(85.96mmol, 84.86%) 을 얻었다.

[0191]

화합물 7-4의 제조

[0192]

화합물 7-3 32g(85.96mmol) 을 THF 300mL 에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 37.8mL(94.55mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리에틸보레이트 12.4mL(111.7mmol)을 넣었다. 상온에서 12시간 교반 후 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-4 20g(59.31mmol, 69.00%) 을 얻었다.

[0193]

화합물 7-5의 제조

[0194]

화합물 7-4 20g(59.31mmol), 브로모니트로벤젠 14.3g(71.17mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.7g(2.37mmol), 2M Na₂CO₃ 75mL, 톨루엔 300mL, 에탄올 70mL 를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-5 20g(48.25mmol, 81.36%)을 얻었다.

[0195] 화합물 7-6의 제조

[0196] 화합물 7-5 20g(48.25mmol)을 트리에틸포스파이트 200mL와 섞고 150℃로 6시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-6 7g(18.30mmol, 37.93%)을 얻었다.

[0197] 화합물 7-7의 제조

[0198] 화합물 7-6 7g(18.30mmol), 아이오도벤젠 7.46g(36.60mmol), CuI 1.7g(9.15mmol), K₃PO₄ 11.6g(54.90mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 50℃로 가열하였다. 에틸렌다이아민 1.2mL(18.30mmol)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-7 8g(17.44mmol, 95.33%) 을 얻었다.

[0199] 화합물 7-8의 제조

[0200] 화합물 7-7 8g(17.44mmol), NBS 3.1g(17.44mmol)을 CHCl₃ 200mL 에 녹이고 상온에서 10시간 교반하였다. 증류수를 넣고 다이클로로메탄으로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-8 8g(14.88mmol, 85.35%)을 얻었다.

[0201] 화합물 7-9의 제조

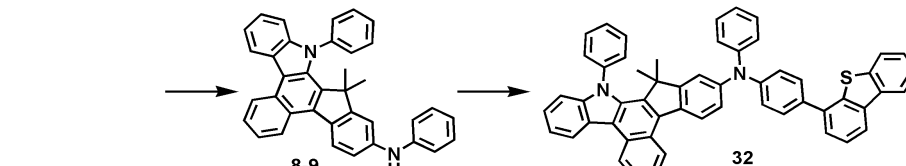
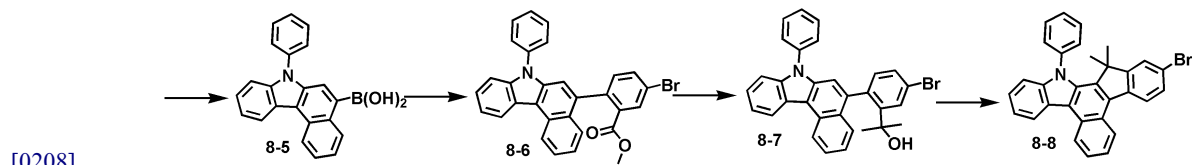
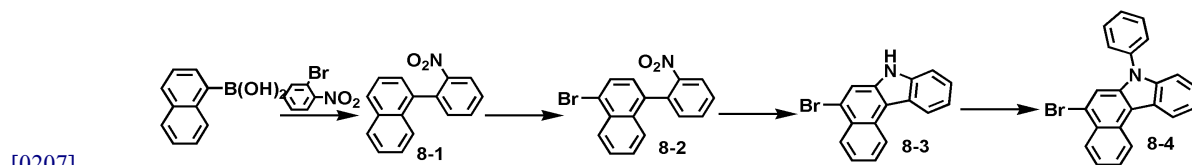
[0202] 화합물 7-8 8g(14.88mmol), 1-아미노나프탈렌 3.19g(22.32mmol), Pd(OAc)₂ 0.16g(0.74mmol), P(t-bu)₃ 0.73mL(1.48mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 14.54g(44.65mmol), 톨루엔 100mL을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 7-9 7g(11.67mmol, 78.44%)을 얻었다.

[0203] 화합물 28의 제조

[0204] 화합물 7-9 7g(11.67mmol), 화합물 2-6 4.75g(14.00mmol), Pd(OAc)₂ 0.13g(0.25mmol), P(t-bu)₃ 0.57mL(1.16mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 2.8g(29.18mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 28 4.0g(4.66mmol, 39.94%)을 얻었다.

[0205] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 5.93(1H, m), 6.69(2H, m), 6.98(1H, m), 7.38(1H, m), 7.45(2H, m), 7.5(5H, m), 7.52~7.57(16H, m), 7.94~8.02(8H, m), 8.41~8.45(2H, m), 8.54(1H, m) ; MS/FAB found 859, calculated 858.06

[0206] [제조예 8] 화합물 32의 제조



[0210] 화합물 8-1의 제조

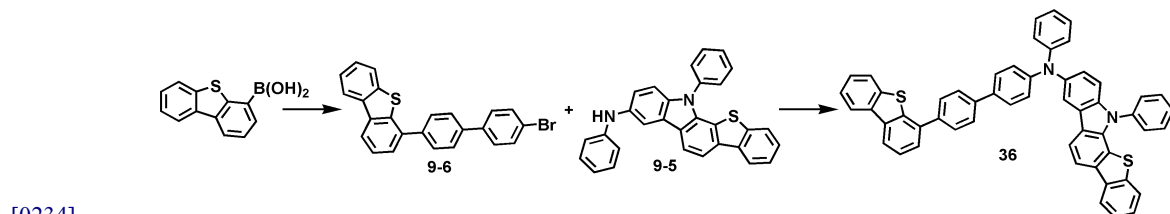
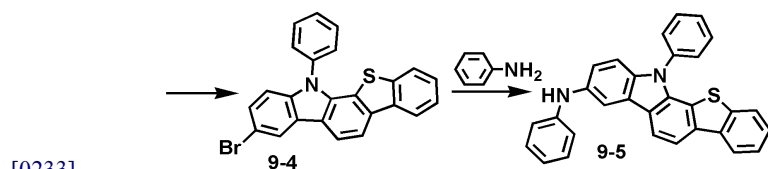
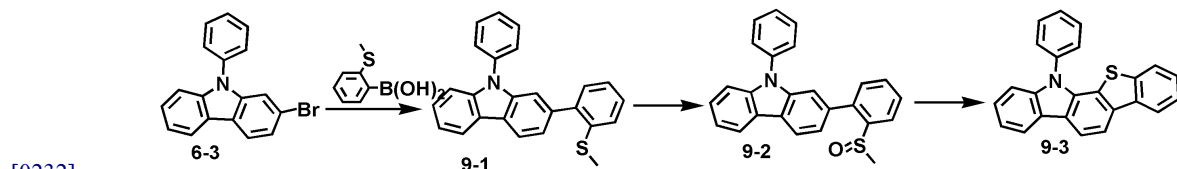
- [0211] 1-나프탈렌보론산 10.2 g(59.4 mmol), 1-브로모-2-나이트로벤젠 10.0 g(49.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.7 g(1.4 mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 70 mL, 톨루엔 200 mL 및 에탄올 100 mL를 넣고 12시간 환류 교반시켰다. 증류수로 씻어 주고 EA로 추출하고, 무수 MgSO₄으로 건조하고 감압 증류시켜 얻어진 잔사를 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-1 9.0 g(73.7 %)을 얻었다.
- [0212] 화합물 8-2의 제조
- [0213] 화합물 8-1 9.0 g(36.1 mmol)과 N-브로모숙시니미드 7.6 g(43.3 mmol)을 디클로로메탄 300 mL에 녹이고 12시간 상온에서 교반시켰다. 감압 증류하고 얻어진 고체를 증류수, 메탄올 및 헥산으로 차례로 세척한 후 화합물 8-2 9.6 g(81.3 %)을 얻었다.
- [0214] 화합물 8-3의 제조
- [0215] 화합물 8-2 9.6 g(29.3 mmol), FeC₂O₄·2H₂O (iron oxalate dihydrate) 72.2 g(175.5 mmol) 을 섞고 205°C로 30분 가열시킨 후 상온으로 냉각시키고 EA로 추출하고 증류수로 세척하였다. 톨루엔으로 재결정하여 화합물 8-3 5.2 g(60.5 %) 을 얻었다.
- [0216] 화합물 8-4의 제조
- [0217] 화합물 8-3 5.2 g(17.6 mmol), 구리 0.6 g(8.8 mmol), 18-크라운-6 0.2 g(0.9 mmol), K₂CO₃ 4.8 g(35.1 mmol) 및 1,2-디클로로벤젠 100 mL을 섞고 180°C에서 12시간동안 환류교반시켰다. 상온으로 냉각시키고 감압 증류한 후 MC로 추출하고 증류수로 세척하였다. 무수 MgSO₄으로 건조하고 감압 증류하여 얻어진 잔사를 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-4 5.0 g(76.5 %)을 얻었다.
- [0218] 화합물 8-5의 제조
- [0219] 화합물 8-4 23.1g(62.07mmol)을 THF에 녹이고 -78°C에서 n-buLi 29.79mL(74.48mmol, 2.5M in Hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리메틸보레이트 10.38mL(93.10mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반 후 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 hexane으로 재결정하였다. 화합물 8-5 14g(67%) 을 얻었다.
- [0220] 화합물 8-6의 제조
- [0221] 화합물 8-5 14g(41.79mmol), 메틸-2,5-다이브로모벤조에이트 13.51g(45.97mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.9g(1.67mmol), 2M Na₂CO₃ 60mL, 톨루엔 200mL 를 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-6 8.8g(42%)을 얻었다.
- [0222] 화합물 8-7의 제조
- [0223] 화합물 8-6 8.8g(17.53mmol)을 THF에 녹이고 메틸마그네슘브로마이드 14.60mL(43.82mmol, 3.0M in diethyl ether) 을 넣었다. 60°C로 가열하고 6시간 후 상온으로 냉각하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-7 6.6g(74%)을 얻었다.
- [0224] 화합물 8-8의 제조
- [0225] 화합물 8-7 6.6g(13.14mmol), 아세트산 50mL, 인산 50mL 를 섞고 50°C로 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 NaOH수용액으로 중성을 만들었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-8 5.1g(80%)을 얻었다.
- [0226] 화합물 8-9의 제조
- [0227] 화합물 8-8 5.1g(10.49mmol), 아닐린 1.5g(15.74mmol), Pd(OAc)₂ 0.11g(0.52mmol), P(t-bu)₃ 0.51mL(1.04mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 8.54g(26.23mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 8-9 3.2g(62%)을 얻었다.

[0228] 화합물 32의 제조

[0229] 화합물 8-9 3.2g(6.47mmol), 화합물 2-6 2.63g(7.76mmol), Pd(OAc)₂ 0.058g(0.25mmol), P(t-bu)₃ 0.31mL(0.64mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 1.55g(16.18mmol), 톨루엔 70mL 을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 32 2.6g(53%)을 얻었다.

[0230] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 1.78(6H, s), 6.63~6.69(5H, m), 6.81(2H, m), 7.2~7.25(3H, m), 7.33(1H, m), 7.45~7.58(12H, m), 7.84(1H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(2H, m), 8.55(3H, m) ; MS/FAB found 759, calculated 758.97

[0231] [제조예 9] 화합물 36의 제조



[0235] 화합물 9-1의 제조

[0236] 화합물 6-3 12g(37.42mmol), 2-(메틸싸이오)페닐보로닉산 (2-(methylthio)phenylboronic acid) 7.5g(44.69mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.15g(1.6mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 45mL, THF 200mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 9-1 10g(27.36mmol, 73.47%) 을 얻었다.

[0237] 화합물 9-2의 제조

[0238] 화합물 9-1 10g(27.36mmol)을 아세트산 100mL 에 넣고 H₂O₂ 2.65mL(30.09mmol, 35%) 을 천천히 넣었다. 상온에서 12시간 교반하고 아세트산을 감압 증류하였다. 다이클로로메탄으로 추출하고 NaHCO₃ 수용액으로 중성화하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 화합물 9-2 10g(26.21mmol, 95.79%) 을 얻었다.

[0239] 화합물 9-3의 제조

[0240] 화합물 9-2 10g(26.21mmol)을 트리플루오로메탄설포닉산 70mL 와 섞고 100℃로 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 이것을 피리딘 : 증류수 = 1:5 100mL 에 넣었다. 한 시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 9-3 6g(17.16mmol, 65.47%) 을 얻었다.

[0241] 화합물 9-4의 제조

[0242] 화합물 9-3 6g(17.16mmol), NBS 3.36g(18.88mmol) 을 CHCl₃ 200mL에 녹이고 상온에서 12시간 교반하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 9-4 7g(16.34mmol, 95.22%)을 얻었다.

[0243] 화합물 9-5의 제조

[0244] 화합물 9-4 7g(16.34mmol), 아닐린 2.28g(24.51mmol), Pd(OAc)₂ 0.14g(0.65mmol), P(t-bu)₃ 0.80mL(1.63mmol, 50% in xylene), Cs₂CO₃ 13.31g(40.85mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 9-5 5g(11.34mmol, 69.40%)을 얻었다.

[0245] 화합물 9-6의 제조

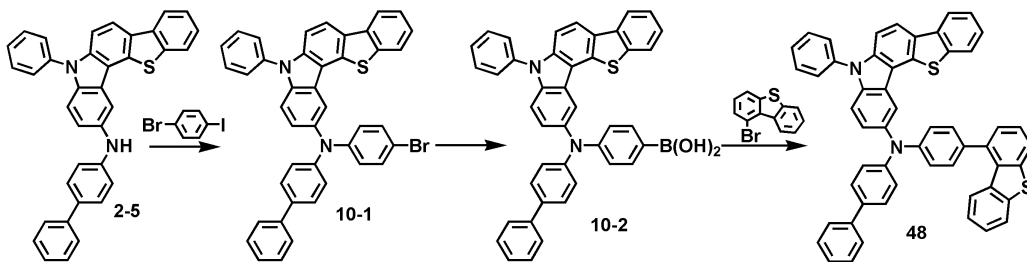
[0246] 4-다이벤조사이오펜보로닉산 10g(43.84mmol), 4,4'-다이브로모페닐 27.3g(87.69mmol), PdCl₂(PPh₃)₄ 0.61g(0.87mmol), 2M Na₂CO₃ 43mL, 톨루엔 300mL 을 섞고 90℃로 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 9-6 5.6g(13.61mmol, 31.04%) 을 얻었다.

[0247] 화합물 36의 제조

[0248] 화합물 9-5 5g(11.34mmol), 화합물 9-6 5.6g(13.61mmol), Pd(OAc)₂ 0.10g(0.45mmol), P(t-bu)₃ 0.56mL(1.13mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 2.7g(28.37mmol), 톨루엔 100mL 을 섞고 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리하고 EA로 재결정하여 화합물 36 3.6g(4.64mmol, 40.96%)을 얻었다.

[0249] ¹H NMR(CDC13, 200 MHz) δ = 5.93(1H, m), 6.63(2H, m), 6.69(2H, m), 6.81(1H, m), 7.2~7.25(6H, m), 7.45~7.63(14H, m), 7.69(1H, m), 7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.2(1H, m), 8.41~8.45(3H, m) ; MS/FAB found 775, calculated 774.99

[0250] [제조예 10]화합물 48의 제조



[0251]

[0252] 화합물 10-1의 제조

[0253] 1L 2구-RBF 에 화합물 2-5 7.7g (0.015mol)을 넣고 1-브로모-4-아이오도벤젠 6.6g(0.023mol), Pd(OAc)₂ 175mg(0.7mmol), P(t-Bu)₃ 508mg(1.56mmol), NaOt-Bu 4.5g(0.046mol)넣고 진공 건조 시킨 뒤 질소가스를 채운다. 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃로 가열시킨다. 12시간 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 10-1 6.2g (62%)를 얻었다.

[0254] 화합물 10-2의 제조

[0255] 500 mL RBF에 화합물 10-1 6.8g (0.010mol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 질소가스를 채운다. THF 100mL를 첨가한 후 -78℃로 냉각시킨다. n-BuLi(2.5M) 6.2mL (0.015mol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 교반한다. -78℃에서 B(OMe)₃ 1.7mL (0.015mmol)을 첨가한 뒤 12시간 교반한다. 반응이 종결되면 1M HCl을 첨가한 뒤 10분 뒤 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 10-2 4.3g (67%)를 얻었다.

[0256] 화합물 48의 제조

[0257] 100mL 2구-RBF 에 화합물 10-2 4.4g(7.0mmol)을 넣고 4-브로모다이벤조[b,d]사이오펜 5.2g(8.0mmol), Pd(PPh₃)₄ 395mg(0.3mmol), K₂CO₃(2M) 10mL, EtOH 10mL, 넣고, 톨루엔 20mL를 첨가한 후 120℃로 가열시킨다. 4시간 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 48 2.9g (54%)를 얻었다.

- [0258] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz}) \delta = 5.93(1\text{H}, \text{m}), 6.69(4\text{H}, \text{m}), 7.33(1\text{H}, \text{m}), 7.41(1\text{H}, \text{m}), 7.45\sim 7.52(19\text{H}, \text{m}), 7.69(1\text{H}, \text{m}), 7.82(1\text{H}, \text{m}), 7.94\sim 7.98(3\text{H}, \text{m}), 8.05(1\text{H}, \text{m}), 8.45(2\text{H}, \text{m})$; MS/FAB found 775, calculated 774.99
- [0259] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0260] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA[4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine]을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명에 따른 화합물 4을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 화합물 1을 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 CBP[4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl]을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})[\text{bis}-(1\text{-phenylisoquinolyl})\text{iridium(III)acetylacetonate}]$ 를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%중량으로 도핑 함으로서 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)(*p*-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BALq)을 10nm의 두께로 증착시키고, 이어서 전자전달층으로써 Alq[tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착하였다. 다음으로 전자전달층으로써 Alq[tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 Liq[lithium quinolate]를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED소자를 제작하였다.
- [0262] 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0263] 그 결과, 7.0 V의 전압에서 16.1 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1200 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0264] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0265] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 13을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0266] 그 결과, 7.3 V의 전압에서 17.1 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1260 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0267] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0268] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 30을 이용하고, 발광층에서 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 $\text{Ir}(\text{ppy})_3[\text{tris}(2\text{-phenylpyridine})\text{iridium}]$ 을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0269] 그 결과, 7.1 V의 전압에서 3.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1015 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0270] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0271] 정공수송 재료로서 본 발명의 화합물 37을 이용한 것 외에는, 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0272] 그 결과, 7.0 V의 전압에서 3.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1115 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0273] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0274] 정공주입 재료로서 2-TNATA[4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)
- [0275] triphenylamine] 대신 본 발명의 화합물 25을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하

였다.

- [0276] 그 결과, 7.2 V의 전압에서 15.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1095 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0277] [실시예 6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0278] 정공주입 재료로서 2-TNATA[4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)
- [0279] triphenylamine] 대신 본 발명의 화합물 42을 이용한 것 외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0280] 그 결과, 6.6 V의 전압에서 3.0 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 990 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0281] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0282] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 정공수송재료로서 본 발명의 화합물 대신 NPB[N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0283] 그 결과, 7.5 V의 전압에서 15.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0284] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0285] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 정공수송재료로서 본 발명의 화합물 대신 NPB[N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0286] 그 결과, 7.5 V의 전압에서 3.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0287] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들은 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 정공수송재료 또는 정공주입재료로 사용한 유기발광소자는 가장 낮은 비점유된 분자궤도함수(LUMO ; Lowest Unoccupied Molecular Orbital)를 올리고, 삼중항(triplet)을 크게 하여 발광층에 존재하는 삼중항 여기자들을 발광층에 잘 머물도록 효과적으로 블로킹(blocking)를 크게 함으로써 특히 인광에서의 발광효율이 좋고, 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구명수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할수 있는 장점이 있다.

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 新型有机电致发光化合物和含有它们的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020120009984A | 公开(公告)日 | 2012-02-02 |
| 申请号 | KR1020100071335 | 申请日 | 2010-07-23 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 | | |
| [标]发明人 | KIM YOUNG GIL 김영길 KIM CHI SIK 김치식 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 | | |
| 发明人 | 김영길 김치식 조영준 권혁주 김봉옥 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H01L51/50 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0072 C07D209/82 C07D333/72 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L51/5092 | | |
| 代理人(译) | 李昌勋 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及新型有机发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。使用根据本发明的有机发光化合物作为空穴传输材料或空穴注入材料的有机发光器件与传统材料相比具有优异的发光效率和材料的寿命特性，并且具有优异的器件驱动寿命，并且可以制造具有改善的功耗的OLED器件。

