

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0115069
(43) 공개일자 2005년12월07일

(21) 출원번호 10-2004-0040340
(22) 출원일자 2004년06월03일

(71) 출원인 동우 화인캡 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2

(72) 발명자 박수영
서울특별시 강남구 도곡1동 삼호아파트 1-403
안병관
서울특별시 관악구 봉천11동 196-123번지 심지 206호
박일성
경기도 평택시 포승면 원정리 1177번지
이중순
경기도 평택시 포승면 원정리 1177번지
이득상
경기도 평택시 포승면 원정리 1177번지
성다경
대전광역시 대덕구 비래동 금성백조아파트 101-503
김세훈
경기도 화성시 봉담읍 수기리 오궁원룸 바-405

(74) 대리인 최덕규
이혜진

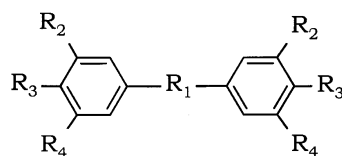
심사청구 : 있음

(54) 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광화합물

요약

본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[화학식 1]



대표도

도 1

색인어

유기 발광 화합물, 유기 EL 소자, 색 조절

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 발광 화합물에 대한 자외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 발광 화합물에 대한 열중량분석(Thermogravimetry Analysis: TGA) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 발광 화합물의 용액 상태에서 농도에 따른 형광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 발광 화합물의 필름 상태에서 필름 두께에 따른 형광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 발광 화합물에 대한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: S.E.M.) 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 유기 전기발광 소자용 발광 화합물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 유기 전기발광 소자에 사용되며 불소계 가지체를 포함하는 신규의 발광 화합물에 관한 것이다.

발명의 배경

현재 가장 널리 사용되고 있는 액정 디스플레이(LCD)는 비발광형 표시소자로 소비전력이 적고 무게가 가볍지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서, 최근에 차세대 평판 디스플레이로 주목받고 있는 유기 전자발광 소자(Organic Electroluminescence Device)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 전자발광 소자는 자기발광형 소자로서 액정 디스플레이에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 등의 특성이 우수하고 시야각 의존성이 없는 여러 장점을 가지고 있다.

유기 EL 소자의 발광 매커니즘을 살펴보면 다음과 같다. 양극에서 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL)의 가전대(Valance Band 또는 Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)로 주입된 정공은 정공 수송층(Hole Transporting Layer: HTL)을 통하여 발광층(Emitting Layer)으로 진행하고, 동시에 음극에서 전자 주입층(Electron Injection Layer)을 통하여 발광층으로 전자가 이동하여 정공과 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어지면서 빛을 방출한다.

상기와 같은 유기 EL 소자의 원리를 이용하여 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 홀 수송층으로 TPD(N-N'-Diphenyl-N-N'-bis (methylphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)를 발광층으로 Alq₃(tris(8-hydroxy-quinoline)aluminium complex)을 사용한 전기발광 소자를 개발하였다(*Appl. Phys. Lett.*, 51, 913, 1987). 이후에 유기물을 이용한 전기발광 소자에 대한 연구가 활발해지고 있다.

알킬기(alkyl)기나 페닐(phenyl)기를 함유한 발광 물질은 정공의 유입이나 전달은 용이한데 비해 전자의 이동은 쉽지가 않아 유입된 정공이 발광층 내에서 전자와 결합하지 않고 음극으로 이동함으로써 발광 효율이 떨어지게 된다. 따라서, 소자 내에 전자 전달층을 삽입함으로써 전자의 이동성을 향상시켜 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 또한, 전자의 이동성을 향상시키기 위해 전자친화성이 강한 시아노(-CN)기나 불소를 도입할 수도 있다.

불소를 함유하는 물질은 화학적 및 열적 안정성이 높고, 또한 전자의 수송성을 향상시킬 수 있기 때문에 유기 EL 소자의 전자 수송층으로서 사용할 수 있고 정공 차폐 기능을 발휘하므로 정공 차폐층으로도 사용할 수 있을 뿐만 아니라 보호막으로도 사용이 가능하여 소자의 수명을 향상시킬 수 있다(일본특허공개 제2001-247498호, J. Am. Chem. Soc., 122, 1832, 2000).

불소를 함유하는 물질을 전자 수송층 이외에 발광층의 물질로 사용이 가능하다. 대한민국특허공개 제2000-628호에서는 전자친화성이 강한 플루오르화 아릴(Fluorinated aryl) 즉 펜타플루오로 아릴(Pentafluoro aryl) 또는 옥타플루오로바이페닐(Octafluorobiphenyl)기를 폴리(p-페닐렌비닐렌)에 도입하여 균형된 전자와 정공의 만남을 유도함으로써 전기발광 효율을 향상시킨 녹색 발광 고분자에 대해 개시하고 있다.

일본특허공개 제2002-322173호에서는 타오펜(Thiophene)의 3, 4번 위치에 불소를 도입하여 캐리어(carrier)의 이동을 향상시킨 발광 물질에 대하여 개시하고 있다. 또한, 불소의 강한 전자친화도에 기인하여 공액된 사슬로부터 불소가 전자를 끌어당기고 분자의 LUMO와 HOMO의 준위가 저하되고 전자가 유기 화합물 내에서 주입이 용이해짐으로써 발광 효율을 증가시키는 것도 개시되어 있다(Macromolecules, 35, 7200, 2002, Macromolecules, 34, 6117, 2001, J. Am. Chem. Soc., 1121, 7787, 1999, Macromolecules, 30, 8286, 1997, Chem. Mater. 9, 746, 1997).

한편, 전자 수송층의 역할을 동시에 수행하는 발광물질도 알려져 있는데, 일본특허공개 제2000-306667호에서는 발광층과 전자수송층을 겸한 화합물(발광 전자 수송층)인 불소 치환 알미키노리놀체 화합물에 대해 개시하고 있다.

본 발명에서는 상기 개시된 화합물과는 상이한 불소계 가지체를 포함하고 AIEE 특성을 가지며 발광효율이 우수한 신규의 발광화합물을 개시하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고체상태에서 특히 발광효율이 우수한 AIEE(Aggregation Induced Enhanced Emission) 특성을 갖는 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 전자친화성이 강한 불소계 가지체를 도입하여 전자와 정공의 균형된 재결합을 유도함으로써 발광 효율이 우수한 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 증기압이 낮은 불소를 도입하기 때문에 승화를 통한 정제로 화합물의 순도를 낮출 수 있고, 결합이 없는 균일한 박막을 형성할 수 있는 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 발광 화합물의 코어나 말단의 공액 길이를 변화시킴으로써 적, 녹, 청색의 색조절이 가능한 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 이용한 나노 입자와 파이버 구조체를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 이용한 나노 입자와 화이버 구조체를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 이용하여 태양 전지 셀 및 유기 박막 트랜지스터 등에 사용되는 전도성 재료를 제공하기 위한 것이다.

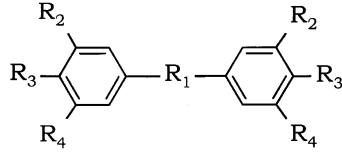
본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

발명의 요약

본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

[화학식 1]



본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물은 화합물의 코어나 말단의 공액 길이를 변화시킴으로써 적, 녹, 청색의 색조절이 가능하다.

또한, 본 발명에서는 양극과 음극을 포함하는 한쌍의 전극 사이에 본 발명의 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물로 형성한 유기 막이 제공된다.

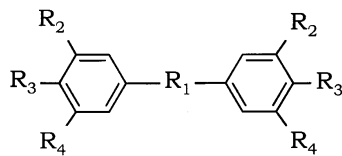
전도성 재료로 사용되는 화이버 구조체에 있어서, 본 발명의 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물을 포함하는 화이버 구조체도 본 발명에 포함된다.

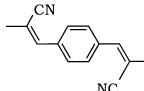
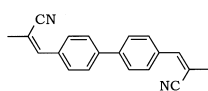
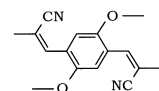
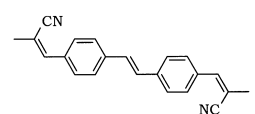
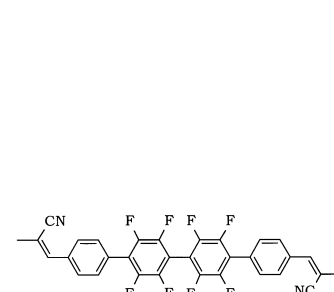
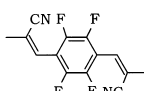
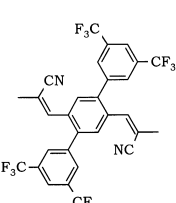
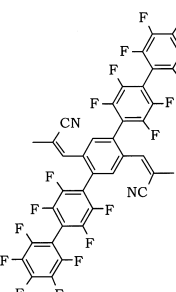
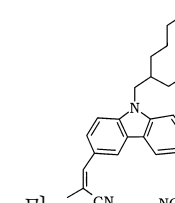
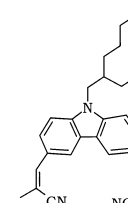
이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

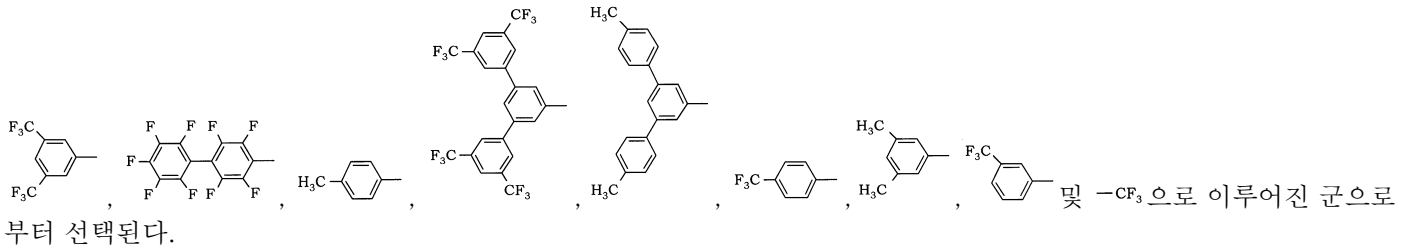
발명의 구체예에 대한 상세한 설명

본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.

화학식 1



상기 식에서 R₁은 , , , , , , , , , , 및  으로 이루어진 군으로부터 선택되며, R₂, R₃ 및 R₄는

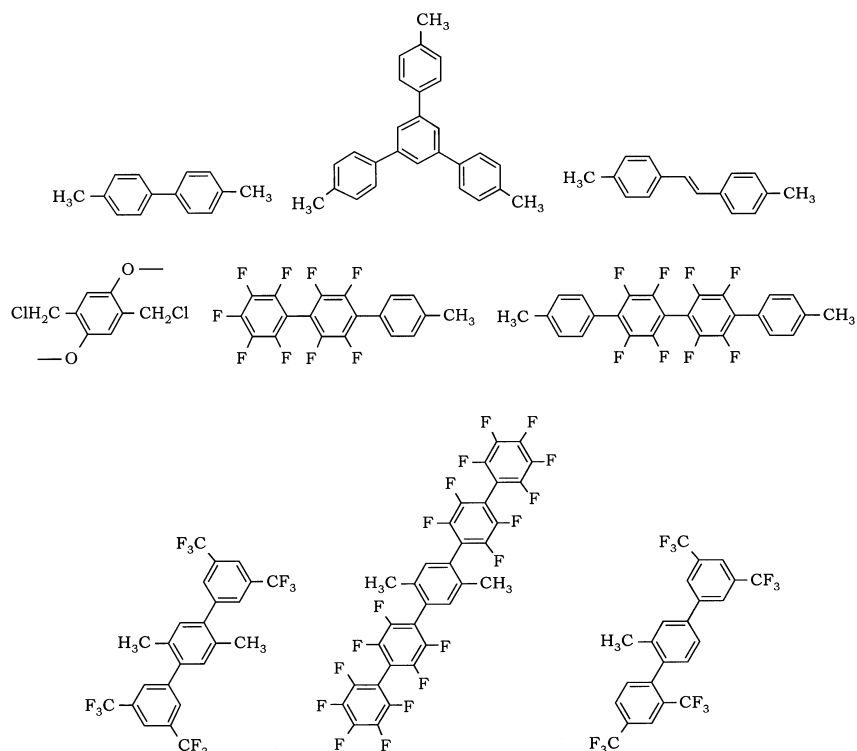


본 발명에 따른 발광 화합물은 화합물의 말단이나 코어(core)에 불소를 포함하고 있으며, AIEE(Aggregation Induced Enhanced Emission) 특성을 가지기 때문에 특히 필름 상태에서 높은 전기발광 효율을 나타낸다.

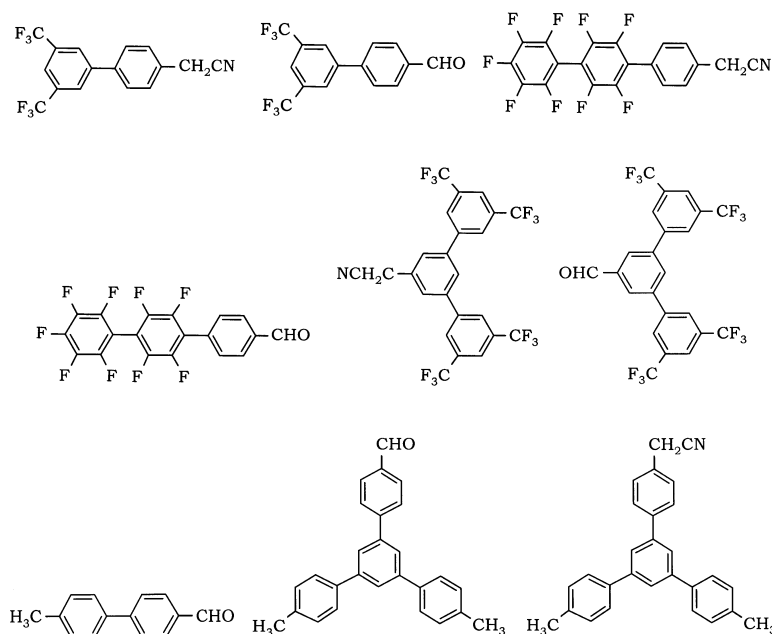
본 발명에 따른 발광 화합물은 불소계 가지체(fluorine branch)를 도입함으로써 특히, 불소원자는 전자친화성이 강하기 때문에 전자와 정공의 원활한 결합이 이루어져 발광 효율을 증대시킬 수 있다. 특히, 공액 구조로 이루어진 발광체에 전자친화성이 강한 불소를 포함함으로써 HOMO(highest occupied molecular orbital)-LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 낮추기 때문에 높은 효율의 발광과 높은 안정성을 나타내므로 유기 전자발광(OLED) 재료로 적합하다. 나아가, 상기 발광 화합물의 코어나 말단의 공액(conjugated) 결합 길이를 조절함으로써, 적, 녹, 청색의 색 조절이 가능하다. 또한, 증기압이 낮은 불소를 도입함으로써 화합물의 제조 시에 승화를 통한 정제로 화합물의 순도를 높일 수 있고, 박막 제조 시에 균일한 박막의 제조가 가능하다.

또한, 불소를 포함하는 화합물로 인하여 화학적 열적 안정성이 높고 또한 전자의 수송성을 향상시킬 수 있기 때문에, 유기 EL 소자의 전자 수송층으로 사용이 가능하고, 정공 차폐 기능을 발휘하기 때문에 정공 차폐층으로 사용할 수 있다.

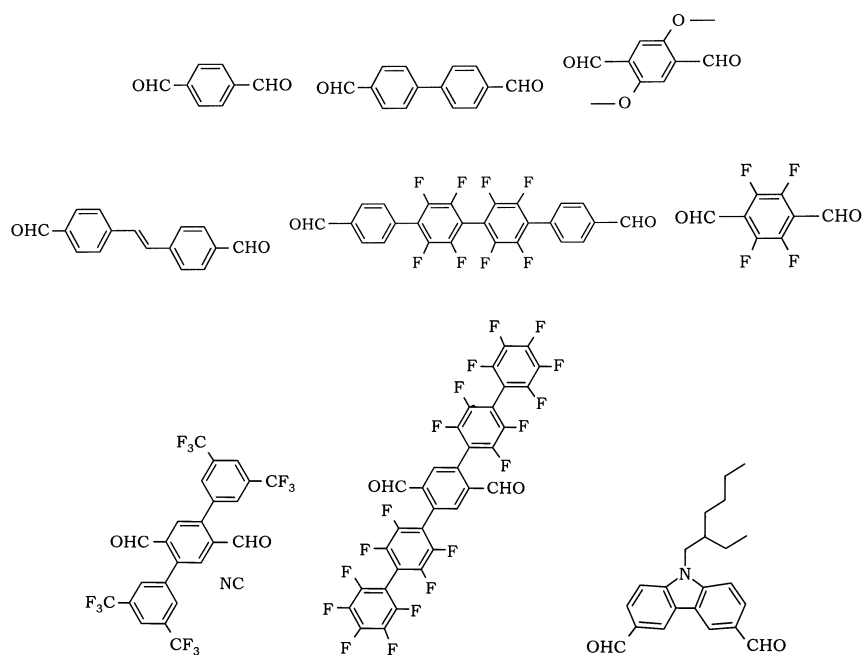
본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물의 제조에 사용하는 중간체의 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.



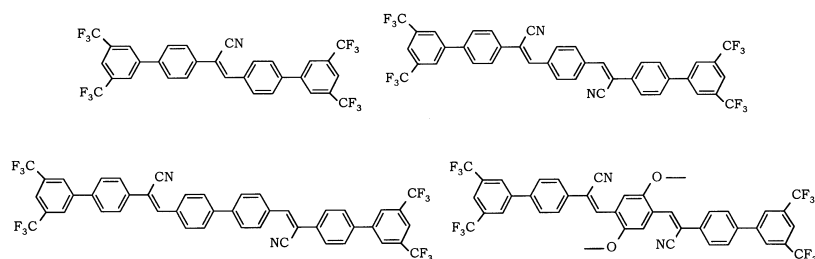
본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물의 제조에 사용하는 말단 화합물의 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

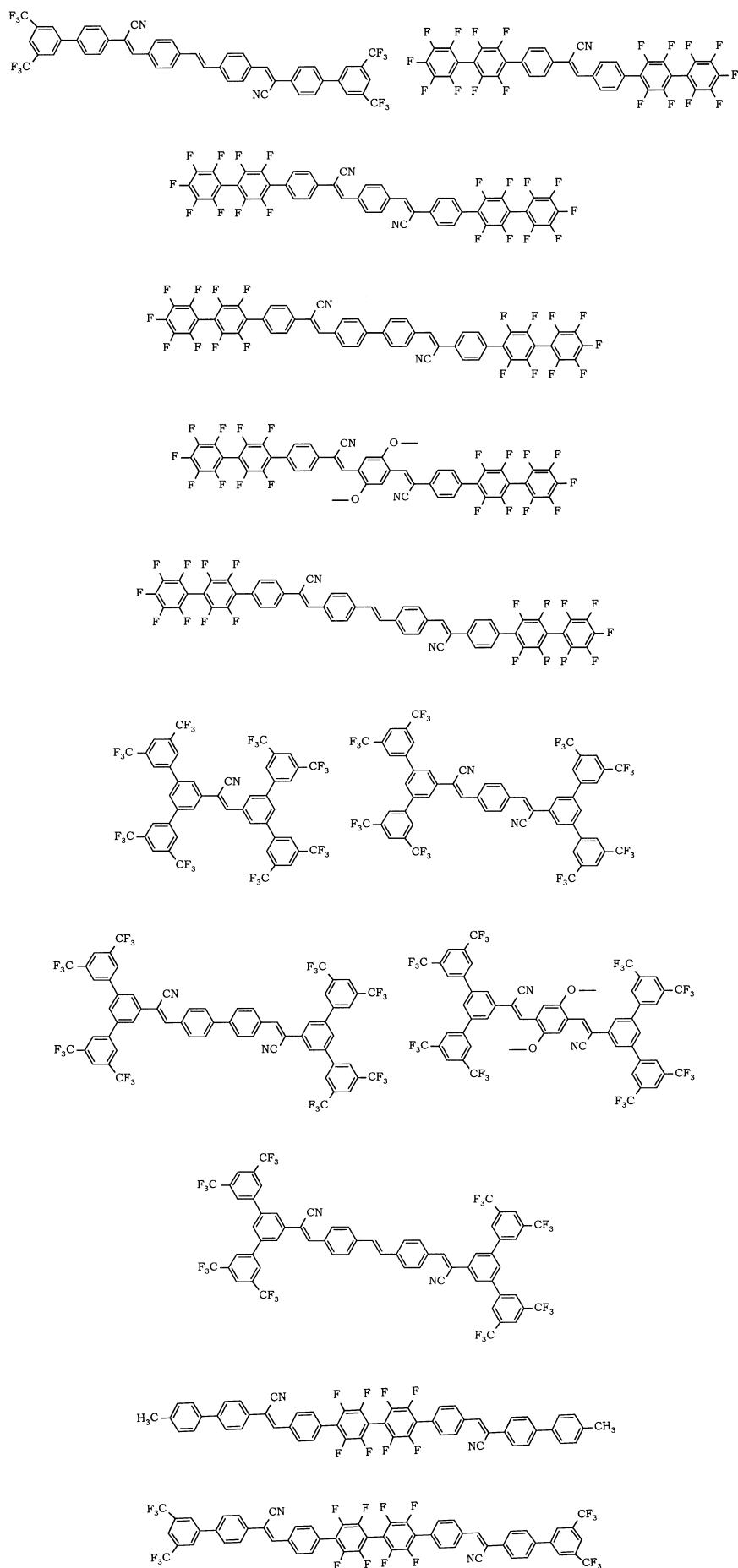


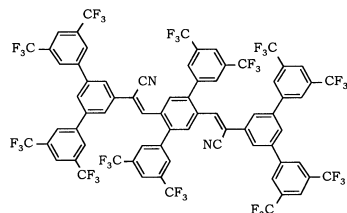
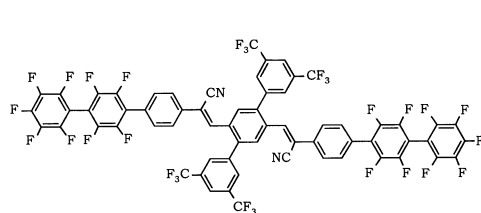
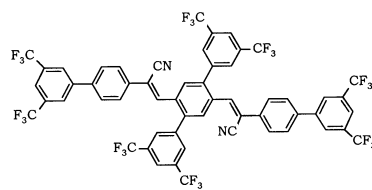
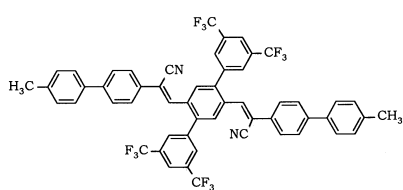
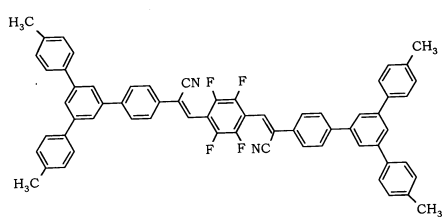
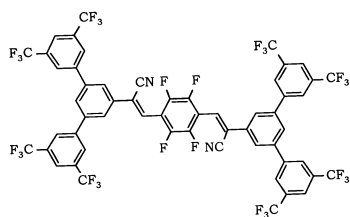
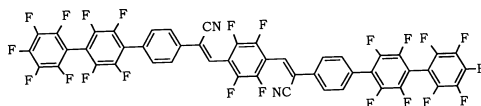
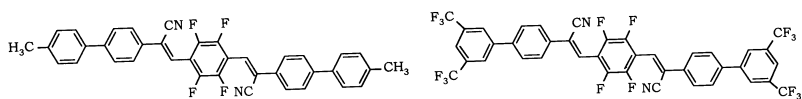
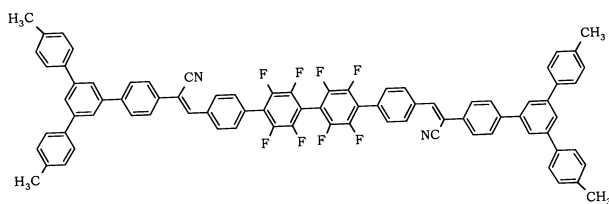
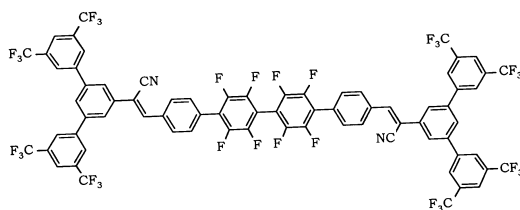
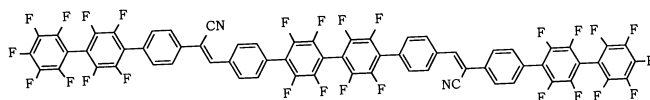
본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물의 제조에 사용하는 코어 화합물의 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

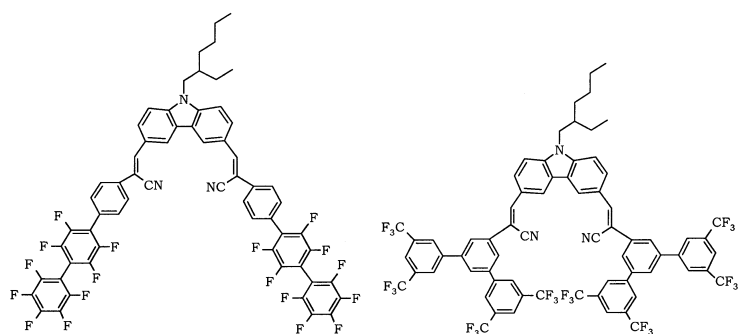
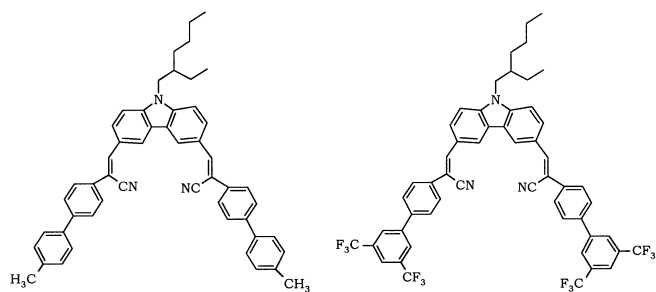
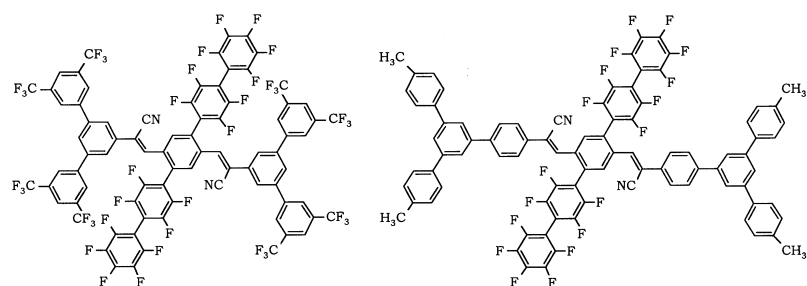
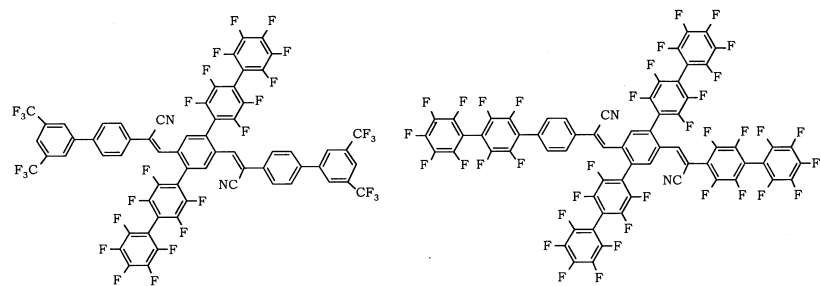
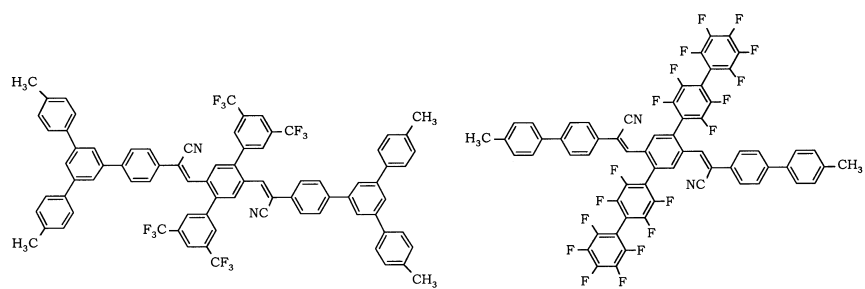


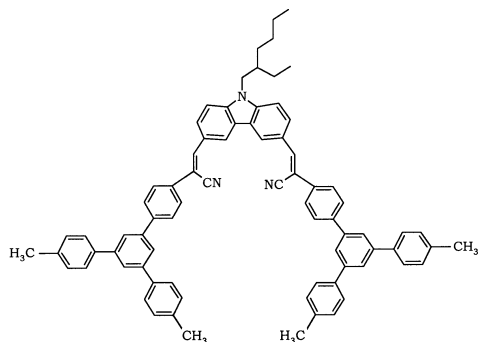
본 발명에 따른 발광 화합물은 상기와 같은 중간체, 말단 화합물 및 코어 화합물을 크노에베나겔(Knoevenagel) 반응에 의해 합성할 수 있다. 합성가능한 발광 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다.











본 발명에 따른 불소계 가지체를 포함하는 발광화합물은 공액 구조를 구성하는 코어나 말단을 변화시킴으로써 적색, 녹색, 청색의 컬러 튜닝이 가능하므로 전색 디스플레이가 가능한 고효율의 디스플레이 장치의 제조에 적합하다. 또한, 본 발명의 발광 화합물을 이용하여 나노 입자 및 파이버 구조체를 제조함으로써, 태양 전지나 유기 박막 트랜지스터 소자 등에 전도성 재료로서 사용할 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

중간체 화합물의 제조:

4-4'-디메틸비페닐의 제조

4-클로로톨루엔 10 g (79 mmol)을 염화니켈(II) 0.51 g (3.9 mmol), 2-2'-비피리딘 0.617 g (3.9 mmol), 트리페닐포스핀 4.14 g (15.7 mmol), 아연 (122.3 mmol)과 함께 정제한 디메틸포름아미드 용액 속에 넣고 5 시간 정도 90 °C에서 교반하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 1 노르말 염화수소 수용액 속에 넣고 콤플렉스 구조를 붕괴시켰다. 염화메틸렌으로 반응물을 추출한 후 용매를 감압 하에서 제거하였다. 생성물을 메탄올로 두 번 정도 세척한 후 감압여과 하여 건조하였다:

75 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.49(d, 4H, Ar-H), 7.25(d, 4H, Ar-H), 2.38(s, 6H, $-\text{CH}_3$). IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 2900, 1500, 1110, 800. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, 182.26; found, 182).

1,3,5-트리스(4-메틸-페닐)-벤젠의 제조

4-메틸아세트페논(Methylacetophenone) 20 g (149.1 mmol)을 에탄올에 넣고 SiCl_4 17.08 mL (149.1 mmol)를 천천히 주사기로 넣으면서 저온에서 (5~10 °C) 교반시켰다. 24 시간 동안 교반시킨 후 생성물을 감압 여과하였다. 여과된 고체 생성물을 에탄올로 여러번 세척한 후 진공 하에서 건조하였다: 82 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.72(s, 3H, Ar-H), 7.60(d, 6H, Ar-H), 7.29(d, 6H, Ar-H), 2.41(s, 9H, $-\text{CH}_3$). IR (KBr, cm^{-1}): 3010, 2950, 1600, 1500, 1410, 1390, 800. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$, 348.38; found, 348).

4,4'-디메틸-스티렌의 제조

(4-메틸벤질)트리페닐포스포늄브로마이드((4-methylbenzyl)triphenylphosphonium bromide) 2.4 g (5.37 mmol)과 NaH 0.98 g (60%, 24.4 mmol)을 톨루엔 속에서 6 시간 동안 환류시킨 다음, 온도를 내린 후 4-methylbenzaldehyde 0.586 g (4.88 mmol)을 천천히 투입하였다. 그리고 다시 6 시간 동안 환류시켰다. 얻어진 생성물은 물에 work-up한 후 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 추출하였다. 용매를 날려보낸 후 에탄올에서 재결정하였다: 71% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.64(d, 4H, Ar-H), 7.16(d, 4H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, vinyl).

1,4-비스-클로로메틸-2,5-디메톡시-벤젠의 제조

1,4-디메톡시벤젠(1,4-dimethoxy benzene) 14 g (101 mmol)을 1,4-디옥산(1,4-dioxane)에 녹여서 반응 플라스크를 0℃로 유지하고 HCl 90 ml 와 HCHO 120 ml을 첨가하였다. 반응 플라스크를 상온으로 올려서 48 시간 동안 반응시킨 후, 90℃에서 24 시간 동안 환류시켰다. 반응 플라스크를 상온으로 냉각시킨 후, 메틸렌클로라이드(methylene chloride)로 추출한 후 감압 하에서 용매를 제거하고 클로로포름(chloroform)으로 재결정하여 건조하였다: 22% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.93(s, 2H, -ArH), 4.64(s, 4H, CH_2Cl), 3.86(s, 6H, OCH_3), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$, 234.02; found, 234).

2,3,4,5,6,2',3',5',6'-노나플루오로-4"-메틸-[1,1',4',1"]-터페닐의 제조

4-브로모톨루엔 4 g (23.4 mmol)과 무수 테트라하이드로퓨란(THF) 용액을 Mg 0.9 g (35.1 mmol)에 서서히 적하시킨 후, 이 용액을 데카플루오로바이페닐(decafluorobiphenyl)과 THF 용액에 적하시켜 3 시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 HCl 용액에 붓고 30분 동안 교반하였다. THF 층을 분리하여 THF를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(column chromatography) (silica gel, n-hexane)로 정제 건조하였다: 70% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.45(d, 2H, Ar-H), 7.36(d, 2H, Ar-H), 2.45(s, 3H, - CH_3). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_7\text{F}_9$, 406.04; found, 406).

옥타플루오로-디메틸-퀴터페닐의 제조

4-브로모톨루엔 4 g을 무수 THF에 녹인 플라스크를 액체질소와 아세톤으로 -78℃로 온도를 내린 다음 질소 분위기에서 부틸리튬을 첨가하고 30 분 동안 교반시켰다. 상온에서 한시간 동안 교반시킨 후, 데카플루오로바이페닐 7.8 g을 무수 THF에 녹여서 적하시켜 5 시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 혼합물을 HCl 용액에 붓고 30분 동안 교반시켰다. THF 층을 분리하여 THF를 제거하고 에틸에테르에 재결정하였다: 14% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.45(d, 2H, Ar-H), 7.36(d, 2H, Ar-H), 2.45(s, 3H, - CH_3). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_8$, 478.10; found, 479).

2',5'-디메틸-3,5,-3",5"-테트라키스트리플루오로메틸-[1,1',4',1"]-터페닐의 제조

3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠보로닉엑시드 10 g (38.8 mmol)과 2,5-디브로모벤젠 5.07 g (19.4 mmol)을 THF와 2M- K_2CO_3 에 녹여서 2 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후, 묽은 HCl에 붓고 30 분 동안 교반시켰다. 에틸에테르로 추출한 후 감압 하에서 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(silica gel, n-hexane/ethyl acetate=7:1)로 정제하여 건조하였다: 89 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.67(s, 4H, Ar-H), 7.60(s, 2H, Ar-H), 7.22(s, 2H, Ar-H), 2.35(s, 6H, CH_3), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{F}_{12}$, 530.09; found, 530).

옥타플루오로-디메틸-퀴켄페닐의 제조

2,5-디브로모톨루엔 4 g (15.3 mmol)과 무수 THF 용액을 Mg 0.74 g (30.6 mmol)에 서서히 적하시킨 후, 이 용액을 데카플루오로바이페닐 10.2 g (30.6 mmol)과 THF용액에 적하시킨 다음 3시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 HCl 용액에 붓고 30분 동안 교반시켰다. THF 층을 분리하여 THF를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(silica gel, n-hexane)로 정제 건조하였다: 58 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.22(s, 2H, Ar-H), 2.35(s, 3H, - CH_3). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_8\text{F}_{18}$, 734.03; found, 734).

5'-메틸-3,5,3",5"-테트라키스-트리플루오로메틸-터페닐의 제조

3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠보로닉엑시드 4 g (15.5mmol)과 3,5-디브로모톨루엔 1.92 g (7.75mmol)을 THF와 2M- K_2CO_3 에 녹여서 2 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후, 묽은 HCl에 붓고 30 분 동안 교반시켰다. 에틸에테르로 추출한 후 감압 하에서 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(silical gel, n-hexane/ethyl acetate=7:1)로 정제하여 건조시켰다: 84 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.67(s, 4H, Ar-H), 7.60(s, 2H, Ar-H), 7.51(s, 1H, Ar-H), 7.24(s, 2H, Ar-H), 2.35(s, 3H, CH_3), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{F}_{12}$, 516.07; found, 517).

말단 화합물의 제조:**(3',5'-비스-트리플루오로메틸-비페닐-4-일)아세토나이트릴의 제조**

3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠보로닉산 6 g (23.25 mmol)과 4-브로모페닐아세토니트릴 4.53 g (23.25 mmol)을 THF와 2M-K₂CO₃에 녹여서 2 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후, 묽은 HCl에 붓고 30 분 동안 교반시켰다. 에틸에테르로 추출한 후 감압 하에서 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(silical gel, n-hexane/ethyl acetate=7:1)로 정제하여 건조하였다: 85 % yield; ¹H-NMR (CDCl₃): 8.0(s, 2H, Ar-H), 7.88(s, 1H, Ar-H), 7.63(d, 2H, Ar-H), 7.48(d, 2H, Ar-H), 3.84(s, 2H, -CH₃CN), MS (EI) (calcd for C₁₆H₉NF₆, 329.06; found, 329).

3',5'-비스-트리플루오로메틸-비페닐-4-카브알데히드의 제조

3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠보로닉산 6 g (23.25 mmol)과 4-브로모페닐아세토니트릴 4.53 g(23.25 mmol)을 THF와 2M-K₂CO₃에 녹여서 2시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후, 묽은 HCl에 붓고 30분 동안 교반시켰다. 에틸에테르로 추출한 후 감압 하에서 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(silical gel, n-hexane/ethyl acetate=7:1)로 정제하여 건조시켰다: 85 % yield; ¹H-NMR (CDCl₃): 10.1(s, 1H, -CHO), 8.06(s, 2H, Ar-H), 8.02(d, 2H, Ar-H), 7.935(s, 1H, Ar-H), 7.81(d, 2H, Ar-H), MS (EI) (calcd for C₁₅H₈OF₆, 318.05; found, 318).

2',3',5',6',2",3",4",5",6"-노나플루오로-[1,1',4',1"]-터페닐-4-일-아세토나이트릴의 제조

4-브로모메틸-노나플루오로-터페닐 7 g (17.2 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 4.6 g (25.8 mmol)을 CCl₄ 용매속에 넣고 24 시간동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척한 다음 무수마그네슘설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 감압 하에 용매를 제거하고 얻은 생성물을 다시 THF에 녹인 후 NaCN 4.2 g (86 mmol)이 녹아있는 에탄올에 넣고 5 시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 물에 씻은 후 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, n-hexane=1:3)로 정제하여 건조하였다: 72 % yield; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.45(d, 2H, Ar-H), 7.36(d, 2H, Ar-H), 3.8(s, 2H, CH₂CN), MS (EI) (calcd for C₂₀H₆F₉N, 431.04; found, 431).

2',3',5',6',2",3",4",5",6"-노나플루오로-[1,1',4',1"]-터페닐-4-일-카브알데히드의 제조

4-브로모메틸-노나플루오로-터페닐 7 g (17.2 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 4.6 g (25.8 mmol)을 CCl₄ 용매속에 넣고 24 시간동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine) 9.6 g (68.8 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/H₂O (25 mL/ 25 mL))속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 69 % yield; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 10.1(s, 1H, -CHO), 7.45(d, 2H, Ar-H), 7.36(d, 2H, Ar-H), MS (EI) (calcd for C₁₉H₅F₉O, 420.02; found, 420).

(3,5,3',5"-테트라키스-트리플루오로메틸-[1,1',3',1"]-터페닐-5'-일)아세토나이트릴의 제조

상기 제조한 5'-메틸-3,5,3',5"-테트라키스-트리플루오로메틸-터페닐 4 g (7.8 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 2.08 g (11.6 mmol)을 CCl₄ 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 감압 하에 용매를 제거하고 얻은 생성물을 다시 THF에 녹인후 NaCN 1.53 g (31.2 mmol)이 녹아있는 에탄올에 넣고 5 시간동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 물에 씻은 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였

다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 63 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.67(s, 4H, Ar-H), 7.60(s, 2H, Ar-H), 7.51(s, 1H, Ar-H), 7.24(s, 2H, Ar-H), 3.67(s, 2H, CH_2CN), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}$, 541.07; found, 542).

3,5,3',5'-테트라키스-트리플루오로메틸-[1,1',3',1']-티페닐-5'-카르보알데히드의 제조

상기 제조한 5'-메틸-3,5,3',5'-테트라키스-트리플루오로메틸-티페닐 4 g (7.8 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 2.08 g (11.6 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민(hexamethylenetetramine) 4.37 g (31.2 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (17 mL/ 17 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 14 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9.87(s, 1H, CHO), 7.99(s, 1H, Ar-H), 7.98(s, 1H, Ar-H), 7.67 (s, 4H, Ar-H), 7.60(s, 2H, Ar-H). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}$, 530.05; found, 531).

4'-메틸비페닐-4-카르보알데히드의 제조

상기 제조된 4-4'-디메틸비페닐 2.4 g (13.3 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 0.536 g (3.0 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 5.34 g (51.2 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (17 mL/ 17 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 24 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.0(s, 1H, -CHO), 7.95(d, 2H, Ar-H), 7.75(d, 2H, Ar-H), 7.55(d, 2H, Ar-H), 7.28(d, 2H, Ar-H), 2.42(s, 3H, - CH_3).

[1,3-비스-(4-메틸-페닐)-5-(4-포르밀)-페닐]-벤젠의 제조

상기 제조한 1,3,5-트리스(4-메틸-페닐)-벤젠 4.67 g (13.4 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 3.58 g (20.0 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 감압 하에 용매를 제거한 뒤 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:5)로 정제하여 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 4.4 g (42.7 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (25 mL/ 25 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 10 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 17 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 10.0(s, 1H, -CHO) 8.0(d, 2H, Ar-H), 7.87-7.77(m, 5H, Ar-H), 7.60(d, 4H, Ar-H), 7.28(d, 4H, Ar-H), 2.42(s, 6H, (- CH_3)₂).

[1,3-비스(4-메틸-페닐)-5-(4-시아노메틸-페닐)]-벤젠의 제조

상기 제조한 1,3,5-트리스(4-메틸-페닐)-벤젠 5 g (14.4 mmol)과 N-브로모석시니미드(bromosuccinimide) 2.56 g (14.4 mmol)을 CCl_4 용매속에 넣고 24 시간동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 감압 하에 용매를 제거하고 얻은 생성물을 다시 THF에 녹인후 NaCN 2.35 g (48 mmol)이 녹아있는 에탄올에 넣고 5 시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 물에 씻은 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용

액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 39 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7.76(s, 1H, Ar-H), 7.72(d, 4H, Ar-H), 7.60(d, 4H, Ar-H), 7.45(d, 2H, Ar-H), 7.30(d, 4H, Ar-H), 3.81(s, 2H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 2.46(s, 6H, $(-\text{CH}_3)_2$). IR (KBr, cm^{-1}): 3010, 2950, 2250, 1600, 1500, 1410, 800. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}$, 373.49; found, 373).

코어 화합물의 제조:

비페닐-4,4'-디카르보알데히드의 제조

상기 제조한 4-4'-디메틸비페닐 2.5 g (13.7 mmol)과 N-브로모석시니미드 6.1 g (34.3 mmol)을 CCl_4 용매속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 6.6 g (47.1 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (17 mL/ 17 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 69 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.1(s, 2H, $-\text{CHO}$), 7.99(d, 4H, Ar-H), 7.79(d, 4H, Ar-H).

2,5-디메톡시-벤젠-1,4-디카르보알데히드의 제조

상기 제조한 1,4-비스-클로로메틸-2,5-디메톡시-벤젠 3 g (12.82 mmol)을헥사메틸렌테트라아민 7.2 g (51.28 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합 용액(acetic acid/ H_2O (30 mL/ 30 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 19 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 10.50(s, 2H, $-\text{CHO}$), 7.45(s, 2H, Ar-H), 3.94(s, 6H, OCH_3), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 194.06; found, 194).

4,4'-디포르밀-스틸벤의 제조

상기 제조한 4,4'-디메틸-스틸벤 2 g (9.6 mmol)과 N-브로모석시니미드 4.27 g (24.0 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트(anhydrous magnesium sulfate)로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 4.0 g (38.4 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (17 mL/ 17 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 20 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.03(s, 2H), 7.92(d, 4H, Ar-H), 7.71(d, 4H, Ar-H), 7.30 (s, 2H, vinyl).

옥타플루오로-쿼터페닐-디카르보알데히드의 제조

상기 제조한 옥타플루오로-디메틸-쿼터페닐 2.93 g (6 mmol)과 N-브로모석시니미드 2.8 g (15 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 3.36 g (24 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O (17 mL/ 17 mL)) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 HCl 7 mL을 넣고 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 14 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9.87(s, 2H, $-\text{CHO}$), 7.87(d, 4H, Ar-H), 7.67(d, 4H, Ar-H).

1,4-비스(브로모메틸)-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠의 제조

테트라플루오로크실렌 9 g (51 mmol)과 N-브로모석시니미드 27.3 g (153 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 28.6 g (204 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 9 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.24(s, 2H, -CHO),. MS (EI) (calcd for $\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_4$, 206.09; found, 207).

3,5,3',5'-테트라키스-트리플루오로메틸-[1,1',3',1']-터페닐-2',5'-디카르보알데히드의 제조

상기 제조한 2',5'-디메틸-3,5,-3',5"-테트라키스트리플루오로메틸-[1,1',4',1"]-터페닐 5g (9.4 mmol)과 N-브로모석시니미드 5 g (28.2 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 5.27 g (37.6 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 18 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.24(s, 2H, -CHO), 8.28(s, 2H, Ar-H), 7.67(s, 4H, Ar-H), 7.60(s, 2H, Ar-H). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_2$, 558.05; found, 558).

옥타플루오로-퀸켄페닐-디카르보알데히드의 제조

상기 제조한 옥타플루오로-디메틸-퀸켄페닐 7 g (9.54 mmol)과 N-브로모석시니미드 5.1 g (28.6 mmol)을 CCl_4 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 증류수로 세척하였다. 증류수로 세척한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 건조시킨 생성물을 다시 헥사메틸렌테트라아민 5.35 g (38.2 mmol)과 함께 클로로포름에 녹인 후 5 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 후 용매를 감압 하에서 날려보내고 혼합용액(acetic acid/ H_2O) 속에서 120 °C 온도에서 2 시간 동안 격렬하게 환류시켰다. 마지막으로 환류시키고 반응물을 냉각시킨 후 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:3)로 정제하여 건조시켰다: 15 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.24(s, 2H, -CHO), 8.28(s, 2H, Ar-H), MS (EI) (calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_4\text{F}_{18}\text{O}_2$, 761.99; found, 762).

N-(2-에틸헥실)-3,6-디포밀카바졸의 제조

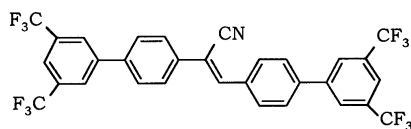
N-(2-에틸헥실)카바졸 20 g (120 mmol)과 K_2CO_3 34 g (240 mmol) 그리고 2-에틸헥실 브로마이드(ethylhexyl bromide) 35 g (180mmol) 을 DMF 용매 속에 넣고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 냉각시킨 MC로 추출하고 무수 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 감압 하에서 용액을 날려보낸 후 컬럼 크로마토그래피(silica gel, ethyl acetate/n-hexane=1:10)로 정제하여 건조시켰다: 22 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9.87(s, 2H, -CHO), 7.91(s, 2H, Ar-H), 7.67(d, 2H, Ar-H), 7.47(d, 2H, Ar-H), 3.81(2H, alkyl), 1.5 (1H, alkyl), 3.81(2H, alkyl), 1.25 (2H, alkyl), 1.29 (4H, alkyl), 1.33 (2H, alkyl), 0.96 (6H, alkyl). MS (EI) (calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$, 279.20; found, 279).

실시예 1: 발광 화합물 1의 제조

(3'-5'-비스트리플루오로메틸-바이페틸-4-일)-아세토나이트릴 0.31 g (0.8 mmol)과 3',5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-카르보알데히드 0.2 g (0.8 mmol)을 t-부틸알콜(tert-butyl alcohol)과 정제된 THF 용매 속에 넣고 50 °C에서 녹인 후 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide) 0.08 mL(1M solution in methanol)를 천천히 투입하였다. 20 분 동안 50 °C에서 교반시켰다. 침전으로 떨어진 생성물을 감압 여과하여 건조시켜 하기 화학식 2의

구조를 갖는 화합물을 합성하였다: 93 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 8.06(d, 2H, Ar-H), 7.80(m, 12H, Ar-H), 7.66(s, 1H, vinyl proton), 7.62(d, 8H, Ar-H), 7.32(d, 8H, Ar-H), 2.43(s, 12H, $-\text{CH}_3$). IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 2950, 2230, 1600, 1510, 800. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{43}\text{N}$, 717.94; found, 718): 74% yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 8.09(d, 2H, Ar-H), 8.07(m, 4H, Ar-H), 7.90(s, 2H, Ar-H), 7.87(d, 2H, Ar-H), 7.77(d, 2H, Ar-H), 7.74(d, 2H, Ar-H), 7.68(s, 1H, Ar-H). IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 2950, 2222, 1600, 1500, 1280, 1120, 800, 750. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{NF}_{12}$, 629.10; found, 629).

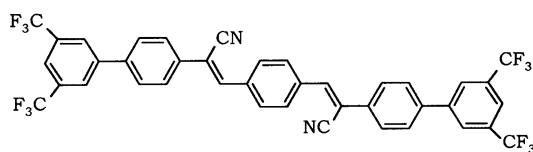
화학식 2



실시예 2: 발광 화합물 2의 제조

반응물질로 (3'-5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-일)-아세트나이트릴과 테레프탈다이카르복스알데히드를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하였다. 합성된 화합물은 하기 화학식 3의 구조를 갖는다: 74 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 8.09(d, 2H, Ar-H), 8.07(m, 4H, Ar-H), 7.90(s, 2H, Ar-H), 7.87(d, 2H, Ar-H), 7.77(d, 2H, Ar-H), 7.74(d, 2H, Ar-H), 7.68(s, 1H, Ar-H), 7.56(d, 4H, Ar-H), IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 2950, 2222, 1600, 1500, 1280, 1120, 800, 750. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{NF}_{12}$, 756.14; found, 756).

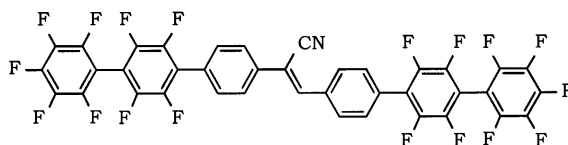
화학식 3



실시예 3: 발광 화합물 3의 제조

반응물질로 노나플루오로-터페닐-카르브알데히드와 노나플루오로-터페닐-아세트나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하였다. 합성된 화합물은 하기 화학식 4의 구조를 갖는다: 65 % yield; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 8.09(d, 4H, Ar-H), 7.90(d, 4H, Ar-H), 7.56(s, 1H, $-\text{CH}$), IR (KBr, cm^{-1}): 3040, 2950, 2222, 1600, 1500, 1280, 1120, 800, 750. MS (EI) (calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_9\text{NF}_{18}$, 833.04; found, 833).

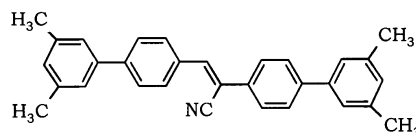
화학식 4



실시예 4: $4\text{CH}_3\text{-CN-MBE}$ 의 제조

반응물질로 (3'-5'-비스메틸-바이페닐-4-일)-아세트나이트릴 과 3',5'-비스메틸-바이페닐-4-카르브알데히드를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 5의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

화학식 5



실시예 5: 4CH₃-CN-MBE의 제조

반응물질로 (3'-5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-일)-카르브알데히드 과 3',5'-비스메틸-바이페닐-4-아세트나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 6의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.



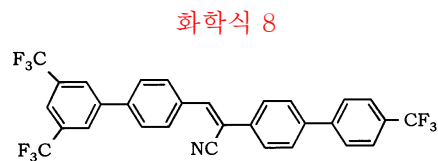
실시예 6: 2-m1-CF₃-CN-MBE의 제조

반응물질로 (3'-5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-일)-카르브알데히드과 3'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-아세트나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 7의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.



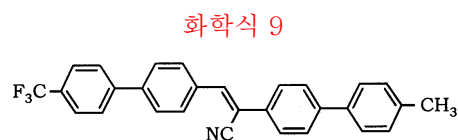
실시예 7: 2-1CF₃-CN-MBE의 제조

반응물질로 (3'-5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-일)-카르브알데히드과 4'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-아세트나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 8의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.



실시예 8: 1-oCF₃-CN-MBE의 제조

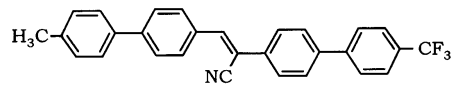
반응물질로 4'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-카르브알데히드와 4'-메틸-바이페닐-4-아세트나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 9의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.



실시예 9: o-1CF₃-CN-MBE의 제조

반응물질로 4'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-아세트나이트릴과 4'-메틸-바이페닐-4-카르브알데히드를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 10의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

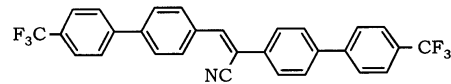
화학식 10



실시예 10: 1-1CF₃-CN-MBE의 제조

반응물질로 4'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-카르브알데히드와 4'-트리플루오로메틸-바이페닐-4-아세토나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 11의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

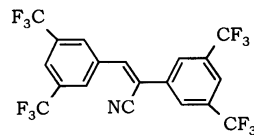
화학식 11



실시예 11: 4-CF₃-2p-CN-MBE의 제조

반응물질로 3',5'-비스트리플루오로메틸-페닐-4-카르브알데히드와 3',5'-비스트리플루오로메틸-페닐-4-아세토나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 12의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

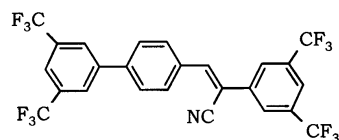
화학식 12



실시예 12: 4-CF₃-3p-CN-MBE의 제조

반응물질로 3',5'-비스트리플루오로메틸-바이페닐-4-카르브알데히드와 3',5'-비스트리플루오로메틸-페닐-4-아세토나이트릴을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 13의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

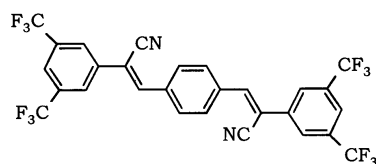
화학식 13



실시예 13: 4-CF₃-PL-CN-MBE의 제조

반응물질로 3',5'-비스트리플루오로메틸-페닐-4-아세토나이트릴과 테레프탈디카르브알데히드를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 14의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

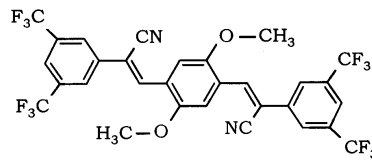
화학식 14



실시예 14: 4-CF₃-DMPL-CN-MBE의 제조

반응물질로 3',5'-비스트리플루오로메틸-페닐-4-아세트나이트릴과 2,5-디메톡시-1,4-디카르브알데히드를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 하기 화학식 15의 구조를 갖는 화합물을 합성하였다.

화학식 15



발광화합물의 물성 측정

상기 실시예 1~3의 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하여 도 1에 도시하였다. 또한, 상기 실시예 1~3의 열중량 분석 (Thermogravimetry Analysis: TGA) 결과를 도 2에 도시하였다.

상기 실시예 1의 용액 상태에서 발광 화합물의 농도에 따른 형광발광 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1의 필름 상태에서 발광 화합물의 필름 두께에 따른 형광발광 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

상기 실시예 1 및 실시예 4~14의 화합물을 포함한 화이버 구조체에 대한 주사 전자현미경(S.E.M.) 사진을 도 5에 도시하였다.

발명의 효과

본 발명은 고체상태에서 특히 발광효율이 우수한 AIEE(Aggregation Induced Enhanced Emission) 특성을 가지며, 발광효율이 우수하고, 결함이 없는 균일한 박막을 형성할 수 있으며, 발광 화합물의 코어나 말단의 공액 길이를 변화시킴으로써 적, 녹, 청색의 색조절이 가능한 불소계 가지체를 포함하는 발광 화합물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

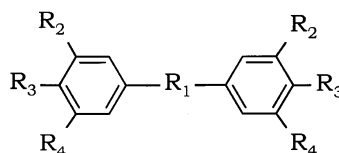
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

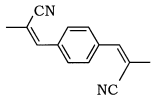
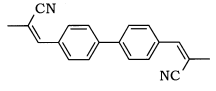
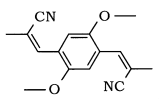
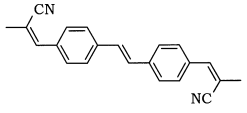
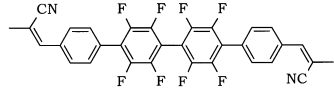
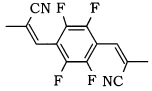
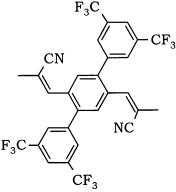
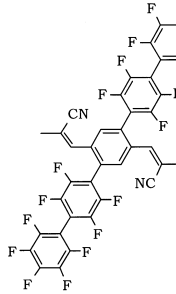
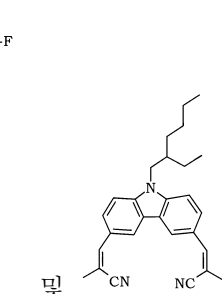
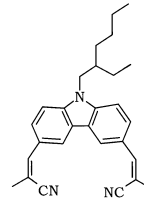
(57) 청구의 범위

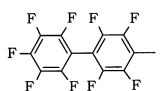
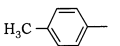
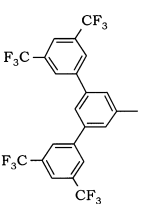
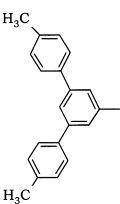
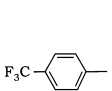
청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖고 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서 R_1 은 , , , , , , , , , , 및  으로 이루어진 군으
로부터 선택되며, R_2 , R_3 및 R_4 는

, , , , , , ,  및 $-CF_3$ 로 이루어진 군으로부
터 선택됨.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 발광 화합물의 코어나 말단의 공액 길이를 변화시킴으로써 적, 녹, 청색의 색조절이 가능한 불소계 가지체를 포함하는 유기 전기발광 소자용 발광 화합물.

청구항 3.

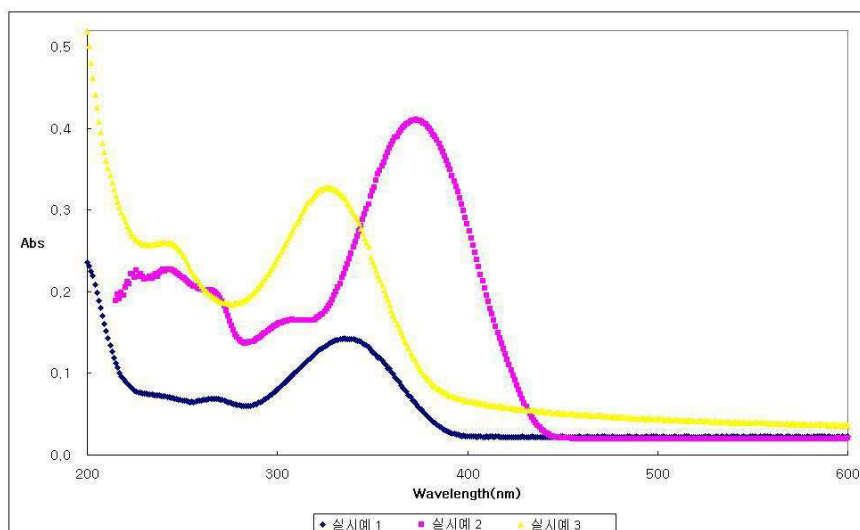
양극과 음극을 포함하는 한쌍의 전극 사이에 제1항 또는 제2항에 따른 발광 화합물로 형성한 유기 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 4.

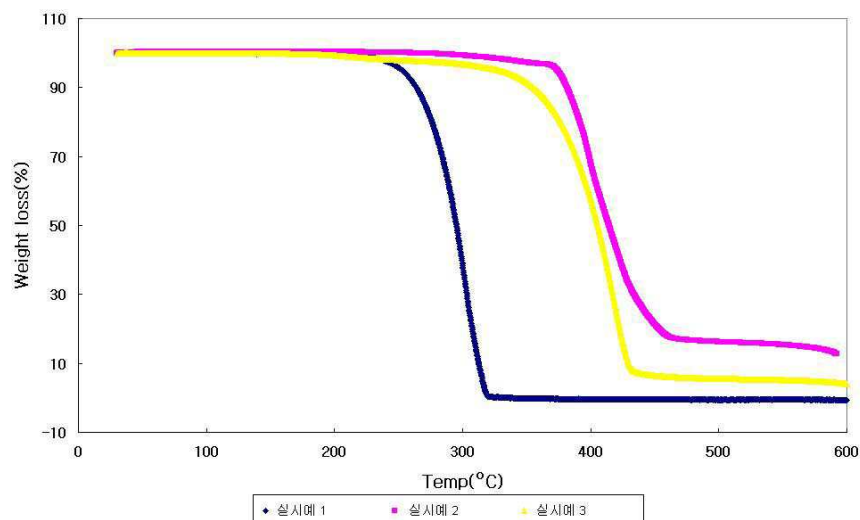
전도성 재료로 사용되는 화이버 구조체에 있어서, 제1항 또는 제2항의 발광 화합물을 포함하는 화이버 구조체.

도면

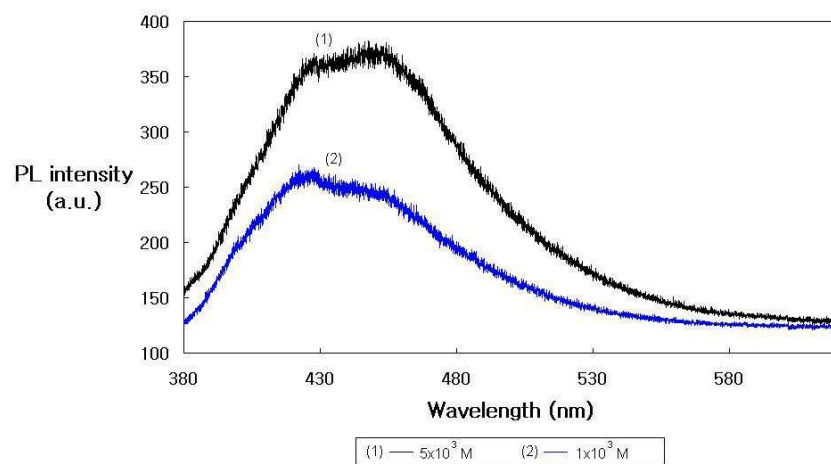
도면1



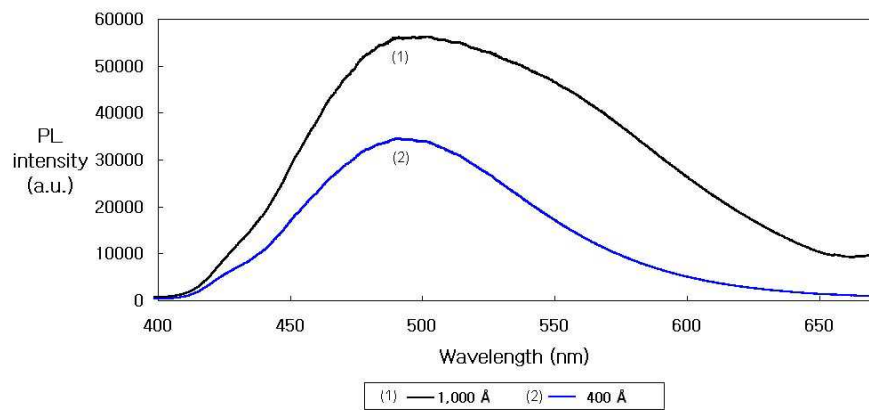
도면2



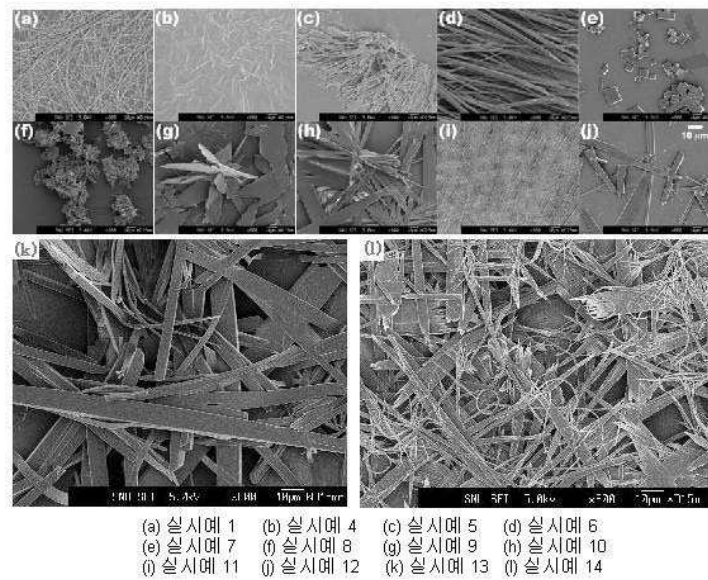
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	用于含有氟包合体的有机电致发光器件的发光化合物		
公开(公告)号	KR1020050115069A	公开(公告)日	2005-12-07
申请号	KR1020040040340	申请日	2004-06-03
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司 首尔大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会		
[标]发明人	PARK SUYEONG 박수영 AN BYEONGGWAN 안병관 PARK ILSEONG 박일성 LEE JONGSUN 이종순 LEE DEUKSANG 이득상 SEONG DAGYEONG 성다경 KIM SEHUN 김세훈		
发明人	박수영 안병관 박일성 이종순 이득상 성다경 김세훈		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	CHOI , DUK KYU LEE HYE JIN		
其他公开文献	KR100574450B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包含根据本发明的含氟有机金属化合物的用于有机电致发光器件的发光化合物具有由下式 (1) 表示的结构。 1 指数方面 有机发光化合物, 有机EL器件, 颜色控制

