



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월07일
(11) 등록번호 10-0820540
(24) 등록일자 2008년04월01일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0089481

(22) 출원일자 2006년09월15일

심사청구일자 2006년09월15일

(65) 공개번호 10-2007-0031812

(43) 공개일자 2007년03월20일

(30) 우선권주장

1020050086501 2005년09월15일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP06330032 A

JP10036832 A

JP2005008600 A

JP15055276 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 손창호

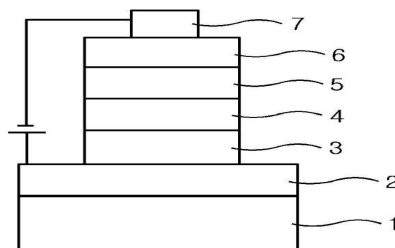
(54) 신규 유기 화합물 및 이를 사용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층한 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체를 1종 이상 포함하는 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자에 사용 가능한 신규 유기 화합물을 제공한다.

또한, 본 발명은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체를 포함하는 전하 캐리어(charge carrier) 추출, 주입 또는 수송 물질을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장혜영

대전 서구 둔산동 1380-1번지 아너스빌 833호

정동섭

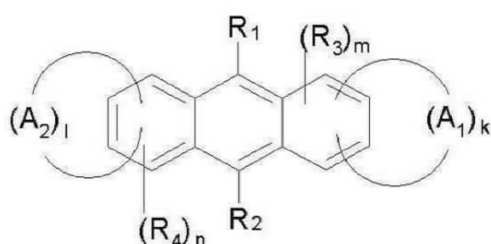
대전 유성구 도룡동 397-29 301호

특허청구의 범위

청구항 1

제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층한 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

[화학식 1]



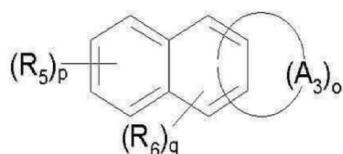
상기 화학식 1에서,

A_1 및 A_2 는 다중고리형 방향족 탄화수소의 벤젠고리에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{60}$ 폴리시클로 알칸을 의미하고,

R_1 내지 R_4 는 각각 수소, 할로젠, 니트릴($-CN$), 니트로($-NO_2$), 술폰닐($-SO_2R'$), 술폭사이드($-SOR'$), 술폰아미드($-SO_2NR'_2$), 술포네이트($-SO_3R'$), 트리플루오로메틸($-CF_3$), 에스테르($-COOR'$), 아마이드($-CONHR'$ 또는 $-CONR'R''$), 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1\sim C_{12}$ 알콕시, 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환의 방향족 또는 비방향족의 이형고리, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환의 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 이때, 상기 R' 및 R'' 은 각각 치환 또는 비치환의 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 5-7원 이형고리로 이루어진 군에서 선택되나, R_1 과 R_2 가 동시에 수소인 경우 제외되며,

k , l 은 0 내지 2의 정수이고, $k+l\geq 1$ 이며, m , n 은 1 내지 4의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A_3 는 다중고리형 방향족 탄화수소의 벤젠고리에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{60}$ 폴리시클로 알칸을 의미하고,

R_5 및 R_6 는 각각 수소, 할로젠, 니트릴($-CN$), 니트로($-NO_2$), 술폰닐($-SO_2R'$), 술폭사이드($-SOR'$), 술폰아미드($-SO_2NR'_2$), 술포네이트($-SO_3R'$), 트리플루오로메틸($-CF_3$), 에스테르($-COOR'$), 아마이드($-CONHR'$ 또는 $-CONR'R''$), 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1\sim C_{12}$ 알콕시, 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환의 방향족 또는 비방향족의 이형고리, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환의 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 이때, 상기 R' 및

R"은 각각 치환 또는 비치환의 C₁-C₆₀의 알킬, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 5-7원 이헥고리로 이루어진 군에서 선택되며,

o은 1 내지 2의 정수이고, p, q은 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 다중고리형 방향족 탄화수소는 그 자체로 발색단 역할을 하는 것이 특징인 유기 발광 소자.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 폴리시클로 알칸은 비시클로 알칸인 것이 특징인 유기 발광 소자.

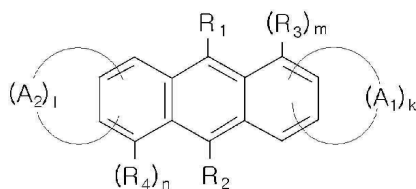
청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 화학식 2로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 유기물층은 무기금속, 염 또는 서로 다른 유기물질 0.1~99.0 중량%이 혼합되어 형성된 것이 특징인 유기 발광 소자.

청구항 8

하기 화학식 1의 화합물:

[화학식 1]



A₁ 및 A₂는 다중고리형 방향족 탄화수소의 벤젠고리에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 C₂~C₃₀ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 C₅~C₆₀ 폴리시클로 알칸을 의미하고,

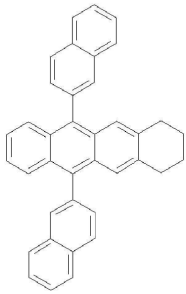
R₁ 내지 R₄는 각각 수소, 할로젠, 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R'), 술폰사이드(-SOR'), 술폰아미드(-SO₂NR'₂), 술폰네이트(-SO₃R'), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-COOR'), 아미드(-CONHR' 또는 -CONR'R''), 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환의 방향족 또는 비방향족의 이헥고리, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환의 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 이때, 상기 R' 및 R''은 각각 치환 또는 비치환의 C₁-C₆₀의 알킬, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 5-7원 이헥고리로 이루어진 군에서 선택되나, R₁과 R₂가 동시에 수소인 경우 제외되며,

k, l은 0 내지 2의 정수이고, k+l≥1이며, m, n은 1 내지 4의 정수이다.

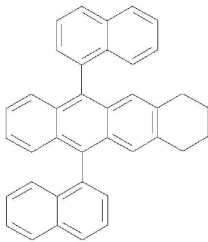
청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-13의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 화합물:

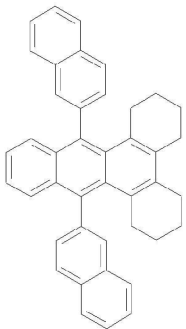
[화학식 1-1]



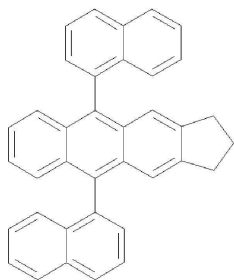
[화학식 1-2]



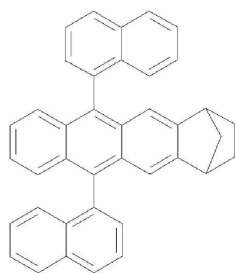
[화학식 1-3]



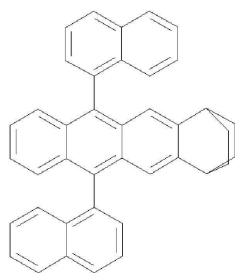
[화학식 1-4]



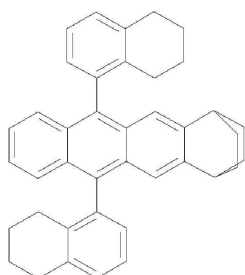
[화학식 1-5]



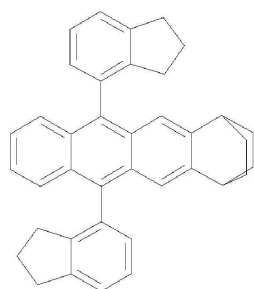
[화학식 1-6]



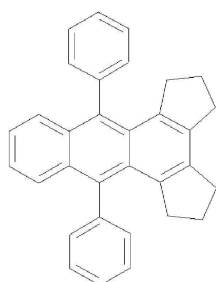
[화학식 1-7]



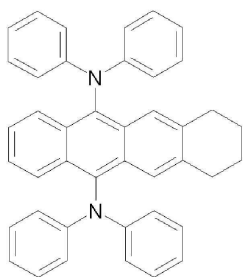
[화학식 1-8]



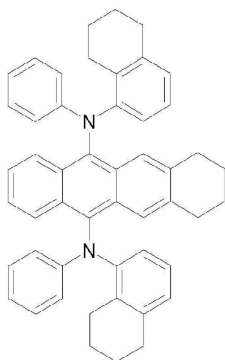
[화학식 1-9]



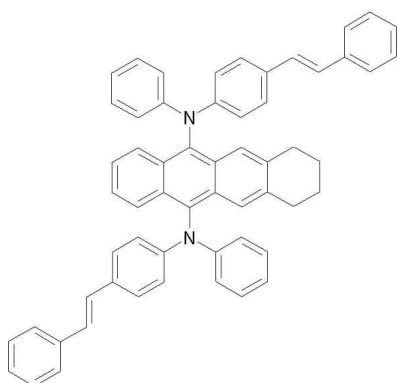
[화학식 1-10]



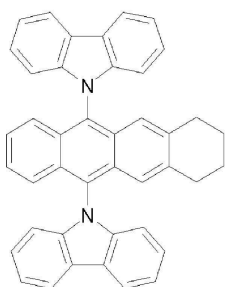
[화학식 1-11]



[화학식 1-12]



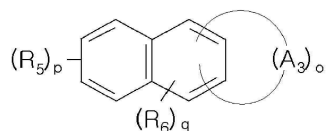
[화학식 1-13]



청구항 10

하기 화학식 2의 화합물:

[화학식 2]



A₃는 다중고리형 방향족 탄화수소의 벤젠고리에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 C₂~C₃₀ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 C₅~C₅₀ 폴리시클로 알칸을 의미하고,

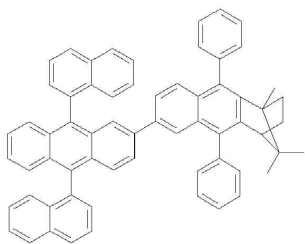
R₅ 및 R₆은 각각 수소, 할로젠, 니트릴(-CN), 니트로(-NO₂), 술폰닐(-SO₂R'), 술폭사이드(-SOR'), 술폰아미드(-SO₂NR'₂), 술폰네이트(-SO₃R'), 트리플루오로메틸(-CF₃), 에스테르(-COOR'), 아미드(-CONHR' 또는 -CONR'R''), 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄의 C₁-C₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₂₀의 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환의 방향족 또는 비방향족의 이형고리, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환의 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되며, 이때, 상기 R' 및 R''은 각각 치환 또는 비치환의 C₁-C₆₀의 알킬, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 5-7원 이형고리로 이루어진 군에서 선택되며,

o는 1 내지 2의 정수이고, p, q는 1 내지 4의 정수이다.

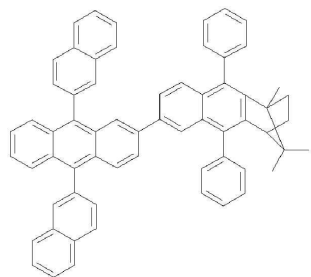
청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 2-6의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것임을 특징으로 하는 화합물:

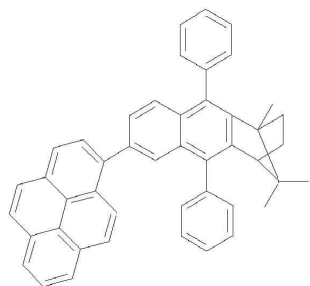
[화학식 2-1]



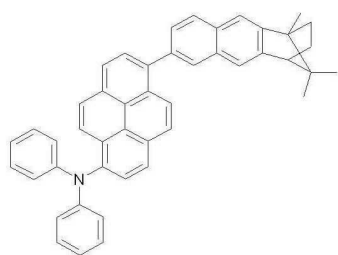
[화학식 2-2]



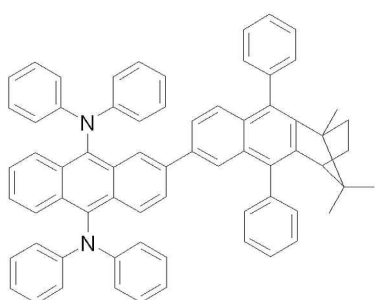
[화학식 2-3]



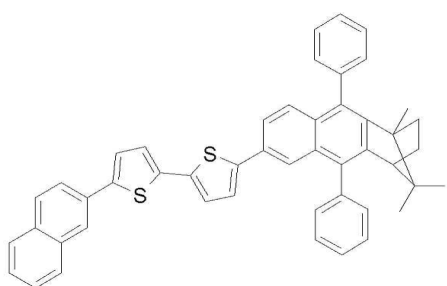
[화학식 2-4]



[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은 유기 전기 소자에서 발광 재료, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질 중 어느 하나 이상의 역할을 수행할 수 있는 것임을 특징으로 하는

화합물.

청구항 15

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은 무기금속이나 염 또는 서로 다른 유기물질 0.1~99.0 중량%와 혼합사용되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 16

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 전하 캐리어(charge carrier) 추출, 주입 또는 수송 물질.

청구항 17

청구항 16에 있어서, 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 또는 유기트랜지스터의 유기층에 사용되는 것을 특징으로 하는 물질.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 유기 발광 소자의 유기물층에 사용가능한 신규 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <8> 본 출원은 2005년 9월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2005-0086501호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- <9> 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 유기물층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- <10> 이와 같이 양 전극으로부터 주입된 전하의 결합에 의해서 발생하는 유기발광 현상 외에, 외부전극으로부터 정공과 전자가 주입되지 않고 일반적인 무기 박막 발광소자에서처럼 교류 전압을 가하여 양쪽성 전하생성층이 정공과 전자를 생성하고 유기 박막층으로 이동하여 빛이 나올 수도 있다(Appl. Phys. Lett., 85(12), 2382-2384).
- <11> 유기 발광 소자(OLED, Organic Light Emitting Device)에 대해서는 1963년 포프, 칼만, 마그네이트가 안트라센 단결정(anthracene Single Crystal)에서 전계 발광을 발견한 이후 현재까지 활발한 연구가 이루어지고 있다. 최근에는 유기 발광 소자가 평판 디스플레이 장치 또는 조명 기구 등 다양한 응용제품에 사용되고 있다.
- <12> 유기 발광 소자를 효율적으로 만들기 위한 한 방법으로서 소자 내의 유기물층을 단층 대신 다층 구조로 제조하는 연구가 진행되어 왔다. 현재 사용되는 대부분의 유기 발광 소자는 전극과 유기물층이 증착된 구조를 가지고 있는데, 상기 유기물층이 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어진 다층 구조인 것이 많이 사용되고 있다.
- <13> 유기 발광 소자는 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 색상 변화 용이, 낮은 가격 등의 특징을 갖는 것으로 알려져 있다. 하지만, 상기와 같은 특징을 만족시키기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 각 층, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층이 더 안정하고 효율적인 재료에 의하여 구성되는 것이 선행되어야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명자들은 유기발광소자에서 정공 전달, 발광 및/또는 전자전달을 할 수 있는 안트라센, 나프탈렌, 파이렌, 루브렌, 페릴렌 등과 같은 다중고리형 방향족 탄화수소의 유도체에 있어서, 상기 유도체의 분자간 상호작용에 의해 발생하는 문제점을 해결할 수 있도록 분자 설계하고자 하였다.

<15> 이를 위해 코어인 다중고리형 방향족 탄화수소에 직접 또는 치환기에 1개 이상의 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 연결된 구조의 신규 유기 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

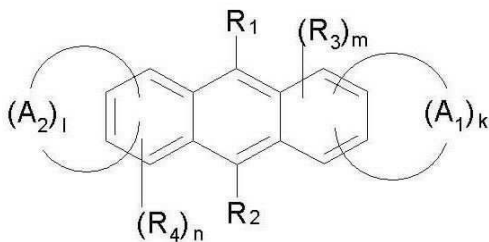
<16> 본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층한 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합된 유도체를 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<17> 또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상으로 이루어진 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층한 형태로 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 한 층은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어의 방향족탄화수소 치환기에 축합된 유도체를 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<18> 게다가, 본 발명은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체를 포함하는 전하 캐리어(charge carrier) 추출, 주입 또는 수송 물질을 제공한다.

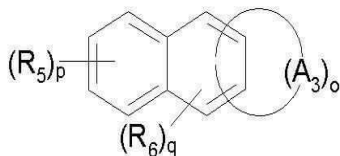
<19> 나아가, 본 발명은 발광 재료, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질 중 어느 하나 이상의 역할을 수행할 수 있는 하기 화학식 1의 화합물, 하기 화학식 2의 화합물 및 하기 화학식 3의 화합물을 제공한다.

화학식 1



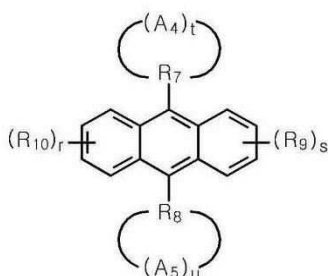
<20>

화학식 2

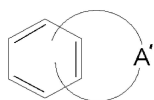


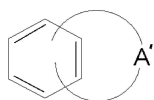
<21>

화학식 3



<22>



<23> 여기서,  는 다중고리형 방향족 탄화수소의 벤젠고리에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸을 의미하고(여기서 A' 은 A_1 , A_2 , 및 A_3 의미),



<24> 는 다중고리형 방향족 탄화수소의 치환기에 축합된 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸을 의미한다(여기서 R 은 R_7 및 R_8 의미, A'' 은 A_4 및 A_5 의미). 이때, 상기 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 축합되는 다중고리형 방향족 탄화수소의 치환기 부위에는 벤젠고리를 포함하는 것이 바람직하다.

<25> 또, 상기 R_1 내지 R_{10} 치환기는 동일 또는 상이하며, 각각 수소, 할로젠, 니트릴($-CN$), 니트로($-NO_2$), 술폰닐($-SO_2R'$), 술폭사이드($-SOR'$), 술포아미드($-SO_2NR'_2$), 술포네이트($-SO_3R'$), 트리플루오로메틸($-CF_3$), 에스테르($-COOR'$), 아마이드($-CONHR'$ 또는 $-CONR'R''$), 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1\sim C_{12}$ 알콕시, 치환 또는 비치환의 직쇄 또는 분지쇄 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 탄화수소, 치환 또는 비치환의 방향족 또는 비방향족의 이헥고리, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 모노- 또는 디-아릴아민, 및 치환 또는 비치환의 아랄킬아민으로 구성된 군에서 선택되거나, 또는 2개의 R 이 축합 고리(fused ring)를 형성할 수 있거나, 또는 2개 이상의 R 이 선형으로 연결되어 다중고리형 방향족 탄화수소의 유도체를 중합체로 형성할 수 있게 한다. 단, R_1 과 R_2 가 동시에 수소인 경우는 제외한다.

<26> 이때, 상기 R' 및 R'' 은 각각 치환 또는 비치환의 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, 치환 또는 비치환의 아릴, 치환 또는 비치환의 5-7원 이헥고리로 이루어진 군에서 선택된다.

<27> 상기 R' 및 R'' 에 있어서, 상기 $C_1\sim C_{60}$ 의 알킬, 아릴 및 이헥고리는 각각 하나 이상의 아민, 아마이드, 에테르 및 에스테르기 중에서 선택되는 1 이상의 임의의 기로 치환될 수 있다.

<28> 또한, 상기 식 중 아릴은 페닐, 비페닐, 터페닐, 벤질, 나프틸, 안트라세닐, 테트라세닐, 펜타세닐, 페릴레닐 및 코로네닐로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이들은 단일 또는 다중 치환 또는 비치환될 수 있다.

<29> 이때, 치환된 아릴기, 특히 치환된 페닐기의 경우, 치환체는 이중결합 또는 삼중 결합을 포함할 수 있다. 치환



된 아릴기의 예로 스틸베닐(stilbenyl) , 아세틸레닐(acetylenyl)

이 있으며, 상기와 같은 치환된 아릴기는 안트라센 코어의 9번 위치에 치환되는 것이 바람직하다.

<30> 상기 식 중 방향족 이헥고리 화합물의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 티아디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 피리다질기, 피라진기, 퀴놀린기, 이소퀴놀린기 등이 있다.

<31> 상기 식 중 $C_1\sim C_{20}$ 의 지방족 탄화수소의 예로는 메틸기, 에틸기, 노말-프로필기, 이소-프로필기, 노말-부틸기, sec-부틸기, 이소-부틸기, 터-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기; 스티릴과 같은 이중결합을 갖는 알케닐기; 및 아세틸렌기와 같은 삼중결합을 갖는 알키닐기가 있다.

<32> 화학식 1에서 k , l 은 0, 1, 또는 2이고(단, $k+l \geq 1$), m , n 은 1 내지 4의 정수이다.

<33> 화학식 2에서 o 은 1 또는 2이고, p , q 은 1 내지 4의 정수이다.

<34> 화학식 3에서 r , s 는 1 내지 4의 정수이고, t , u 는 0 내지 2의 정수이며, $t+u \geq 1$ 이다.

<35> 상기 k , l , o , p , q , r , s , t , 및 u 가 2 이상의 수일 때, 동일 치환기가 고리의 여러 위치에 치환되는 경우 뿐 아니라, 상이한 치환기가 방향족 고리의 여러 위치에 치환되는 경우도 포함한다.

- <36> 상기 치환된 시클로 알칸 또는 치환된 비시클로 알칸에서 치환기의 비제한적인 예로는 $C_1\sim C_6$ 알킬기가 있다.
- <37> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- <38> 안트라센, 나프탈렌, 파이렌, 루브렌, 페틸렌 등과 같은 다중고리형 방향족 탄화수소는 발색단의 역할을 할 수 있다. 특히, 안트라센(Anthracene)을 코어(core)로 하는 유기화합물은 정공 전달물질, 발광물질(도펀트포함), 전자전달물질 등 유기발광소자와 같은 유기전기소자에 다양하게 사용된다
- <39> 본 발명은 상기 화학식 1, 2, 3에 예시된 바와 같이, 안트라센, 나프탈렌, 파이렌, 루브렌, 페틸렌 등과 같은 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 입체적으로 큰 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체를 제공하는 것이 특징이다.
- <40> 본 발명에서 폴리시클로 알칸은 비시클로 알칸인 것이 바람직하다.
- <41> 본 발명에 따라, 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체는 발광물질로 사용될 수 있으며, 유기 발광 소자에서 발광 호스트 또는 도펀트로 사용될 수 있다. 특히, 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 치환체나 권주계이션조절로 블루, 그린, 레드 모두를 발광할 수 있다.
- <42> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체의 예로는 상기 화학식 1 내지 3의 화합물이 있다.
- <43> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 다중고리형 방향족 탄화수소 코어에 의해 흡광 또는 발광이 이루어지며, 주요한 파장대가 결정된다.
- <44> 한편, 다중고리형 방향족 탄화수소 코어에 직접 축합된 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5\sim C_{50}$ 비시클로 알칸은 다중고리형 방향족 탄화수소 발색단의 파장을 장파장으로 이동시킬 수 있다.
- <45> 안트라센 자체는 양쪽성 성질을 가지고 있으므로, 치환체의 도입에 따라서 선택적으로 정공 또는 전자를 전달할 수 있다.
- <46> 상기 다중고리형 방향족 탄화수소에 축합된 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸은 평평한(flat) 방향족 고리와 달리 독립적인 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸과 유사한 비평면구조(예, 의자형)를 상기 다중고리형 방향족 탄화수소에 제공할 수 있다. 이로 인해 무정형(amorphous)의 특성을 보다 더 잘 발휘하여, 유기발광 소자와 같은 유기전기소자 작동시 발생하는 줄(Joule) 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지할 수 있다.
- <47> 또, 상기 다중고리형 방향족 탄화수소에 축합된 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸은 비교적 입체적으로 크므로, 화합물의 녹는점과 유리전이온도를 증가시킬 수 있고; 분자 구조를 견고하게 하여 높은 양자 효율을 가질 수 있게 하며; 분자구조를 크게(bulky)하여 입체적 방해로 함으로써 발광감쇄(quenching) 효과 및 넓은 발광 대역으로 인한 색 순도의 저하 등의 분자간의 상호 작용에 의해 발생하는 부작용을 줄여 분자 자체의 특성을 높일 수 있다. 또, 상기 입체적으로 큰 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸의 분자내 도입에 의해 상기 다중고리형 방향족 탄화수소는 호스트간의 분자간 상호작용을 억제할 수 있는 도펀트로서의 기능을 향상시킬 수 있다.
- <48> 특히, 방향족(aromatic) 코어가 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸 골격 (framework)으로 둘러 싸여져 있는 구조에서는, 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸 골격(framework)의 유도 효과(inductive effect) 및 하이퍼컨쥬게이션 효과(hyperconjugative effect)에 의해서 방향족(aromatic) 코어의 전자 밀도의 변형이 생기고, 이로 인하여 양이온 라디칼(cation radical)이 매우 안정화된다. 즉, 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸의 하부구조(framework)에 의해서 코어 자체보다 좀더 p-타입 성질을 갖게 된다. 또한, 전기화학적 산화(electrochemical oxidation) 측정을 통해서, 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸 하부구조(framework)의 수가 많아질수록 더 쉽게 산화하고 양이온 라디칼(cation radical)도 더 안정하다는 것을 확인할 수 있다([J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6012-6018] 문헌 및 [Tetrahedron Letters(1997) 38(19)3427-3430] 문헌 참조).
- <49> 따라서, 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 직접 축합된 다중고리형 방향족 탄화수소는 정공 전달물질로 사용될 수 있다. 또, 미국특허 제6465115호에 제시된 안트라센 유도체와 달리, 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸에 의해 싸여진 구조는 전기화학적으로 더 안정화되고(cationic radical) 에너지 레벨(HOMO)도 최적화될 수 있다. 따라서, 정공전달 물질로 안정성이 향상되고 안정된 형태구조(stable morphology)가 기대되고 정공 주입도 쉬워

진다.

<50> 상기 다중고리형 방향족 탄화수소에 축합되는 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸은 1개 내지 4개인 것이 바람직하다.

<51> 본 발명에 따라 축합되는 시클로 알칸의 탄소수는 2 내지 30개가 가능하며, 3 내지 8개인 것이 바람직하다.

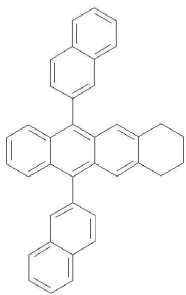
<52> 본 발명에 따라 축합되는 폴리시클로 알칸의 탄소수는 5 내지 50개가 가능하며 5 내지 25개인 것이 바람직하다.

<53> 본 발명의 코어인 다중고리형 방향족 탄화수소는 화학식 1 내지 3에서 제시한 R₁ 내지 R₆, R₉, R₁₀와 같은 치환기(R)로 1 이상 치환된 유도체일 수 있다.

<54> 한편, 치환 또는 비치환된 C₂~C₃₀ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 C₅~C₅₀ 폴리시클로 알칸이 다중고리형 방향족 탄화수소로 된 코어의 치환기에 축합되는 경우, 축합되는 치환기 부위에는 벤젠고리를 포함하는 것이 바람직하다.

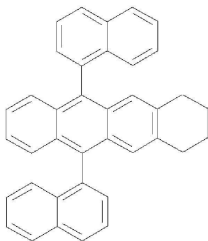
<55> 상기 화학식 1의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1-1 내지 1-13이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

<56> [화학식 1-1]



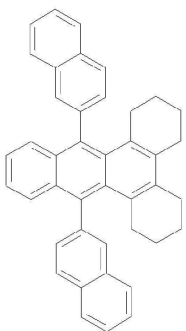
<57>

<58> [화학식 1-2]



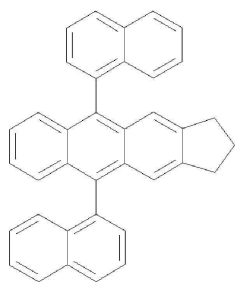
<59>

<60> [화학식 1-3]



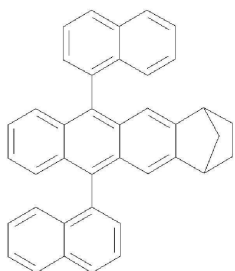
<61>

<62> [화학식 1-4]



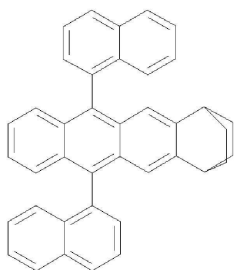
<63>

<64> [화학식 1-5]



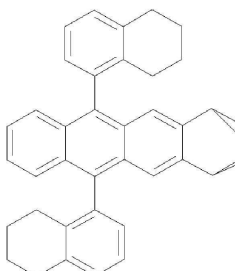
<65>

<66> [화학식 1-6]



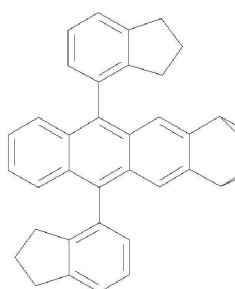
<67>

<68> [화학식 1-7]



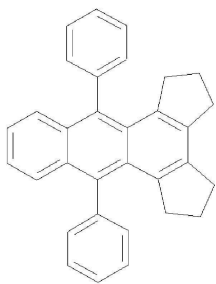
<69>

<70> [화학식 1-8]



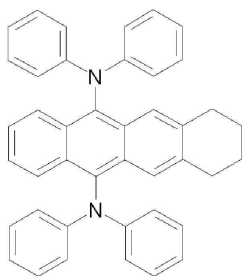
<71>

<72> [화학식 1-9]



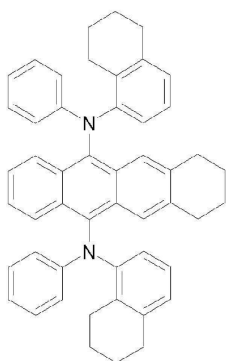
<73>

<74> [화학식 1-10]



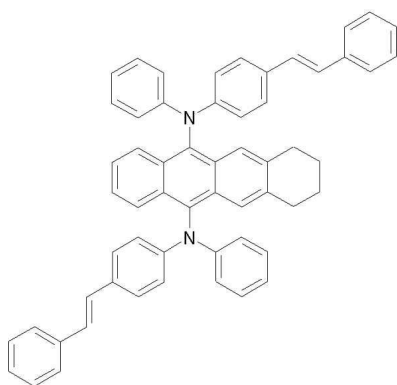
<75>

<76> [화학식 1-11]



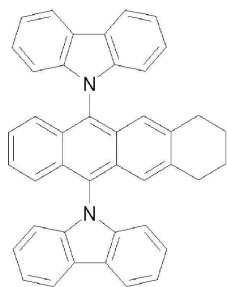
<77>

<78> [화학식 1-12]



<79>

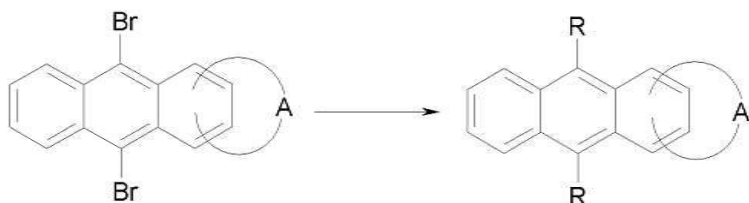
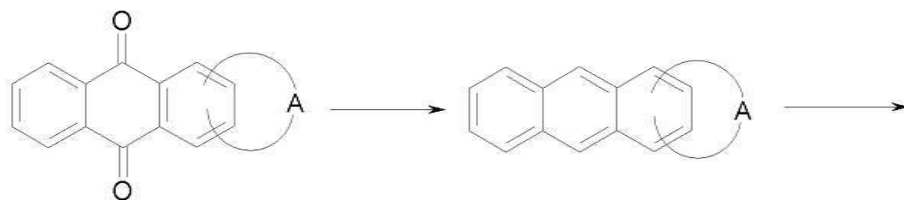
<80> [화학식 1-13]



<81>

<82> 상기 화학식 1의 화합물의 일반적인 제조 방법의 일례는 안트라퀴논 유도체를 합성하고 이를 일반적인 환원반응으로 안트라센으로 환원시키고 안트라센의 9, 10번 위치에 브롬화를 포함한 할로겐화 반응을 통하여 여러 치환체를 일반적인 화학반응으로 도입할 수 있다(예: 스즈끼 커플링, 아민반응). 상기 제조 방법은 하기와 같은 반응식 A로 나타낼 수 있다.

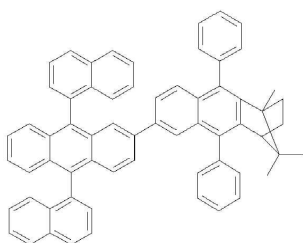
<83> [반응식 A]



<84>

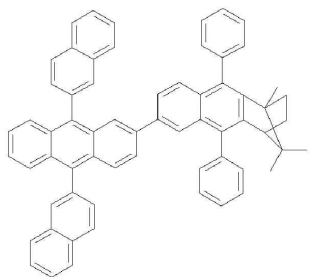
<85> 상기 화학식 2의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 2-1 내지 2-6이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

<86> [화학식 2-1]



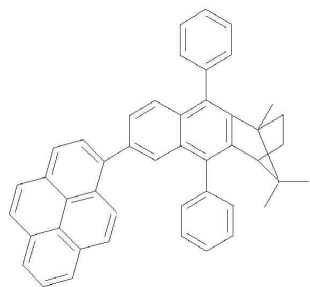
<87>

<88> [화학식 2-2]



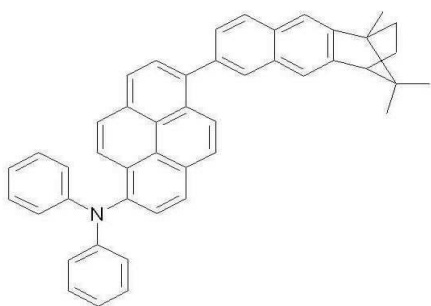
<89>

<90> [화학식 2-3]



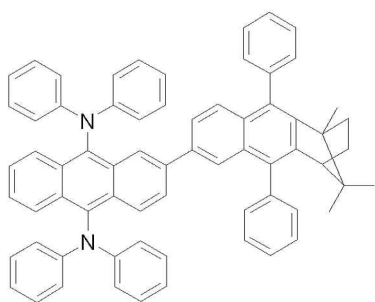
<91>

<92> [화학식 2-4]



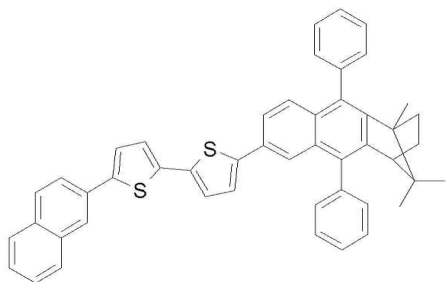
<93>

<94> [화학식 2-5]



<95>

<96> [화학식 2-6]

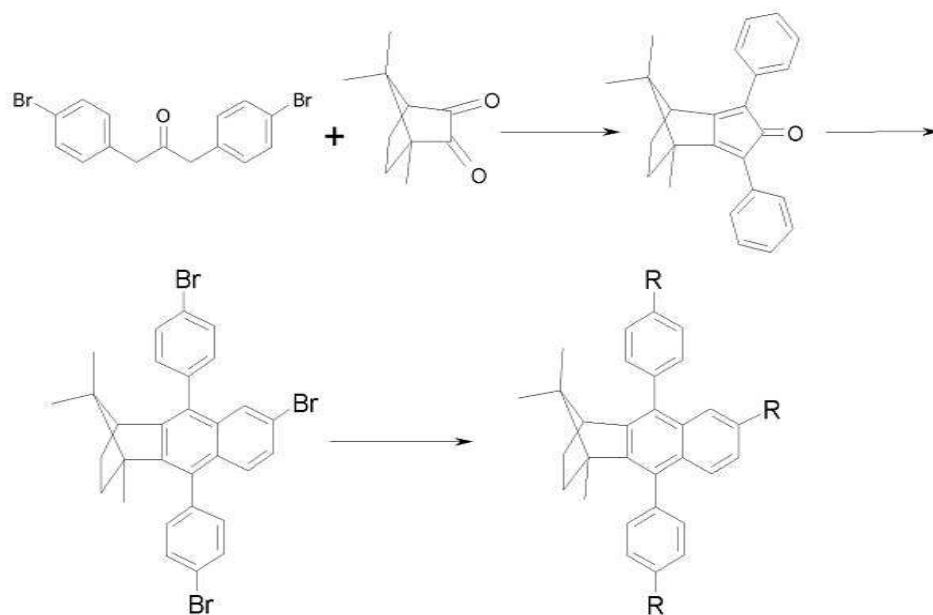


<97>

<98> 상기 화학식 2의 화합물의 일반적인 제조방법의 일례는 일반적인 축합고리화반응을 통하여 최대 반응자리가 3개 까지 가능하고 상기 화학식 1에서와 마찬가지로 일반적인 화학반응으로 여러 유도체가 가능하다. 즉, 출발물질인 디키토(예: 캄포퀴논, camphorquinone) 유도체를 다양하게 도입하면 캄포 대신 다양한 축합고리화합물의 합성이 가능하다.

<99> 상기 제조 방법은 하기와 같은 반응식 B로 나타낼 수 있다.

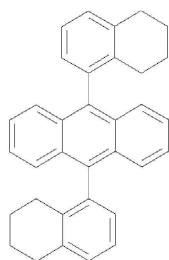
<100> [반응식 B]



<101>

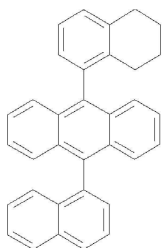
<102> 상기 화학식 3의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 3-1 내지 3-6이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

<103> [화학식 3-1]



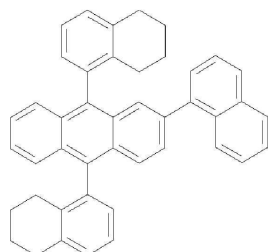
<104>

<105> [화학식 3-2]



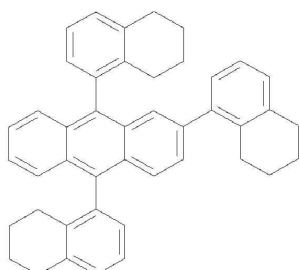
<106>

<107> [화학식 3-3]



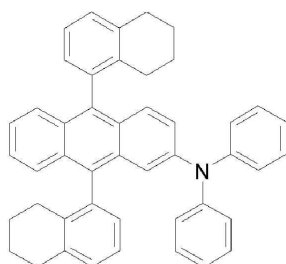
<108>

<109> [화학식 3-4]



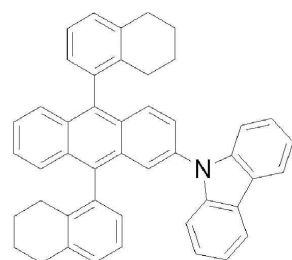
<110>

<111> [화학식 3-5]



<112>

<113> [화학식 3-6]

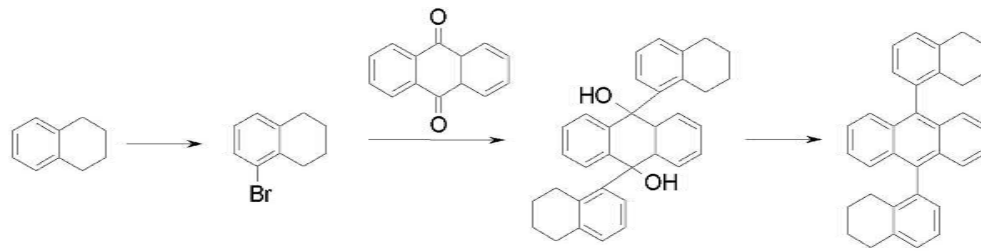


<114>

<115> 추가로, 화학식 1-7, 1-8의 화합물은 화학식 3의 화합물의 예도 될 수 있다.

<116> 상기 화학식 3의 화합물의 일반적인 제조 방법의 일례는 하기와 같은 반응식 C로 나타낼 수 있다. 이때, 안트라 퀴논 대신에 브롬을 포함한 할로젠 유도체를 사용하면 같은 합성방법으로 화학식 3의 화합물을 합성할 수 있다.

<117> [반응식 C]



<118>

<119> 전술한 상기 화학식 1, 2, 3의 화합물의 제조 방법은 후술하는 제조예에서 더욱 상세히 설명한다.

<120> 한편, 본 발명에 따라 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체는 전하 캐리어(charge carrier) 추출, 주입 또는 수송 물질 역할을 수행할 수 있다. 이때, 전하 캐리어로는 정공 또는 전자가 될 수 있다.

<121> 전극과 유기물층 사이에서 정공 전달을 필요로 하는 유기전기소자는 통상 2개 이상의 전극과 이들 전극 사이에 개재된 하나 이상의 유기물층을 포함하는데, 동작원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 분류될 수 있다.

<122> 첫째는 외부 에너지로부터 소자로 유입된 에너지에 의하여 유기물층에서 형성된 여기자(exiton)가 분리되어 형성된 전자와 정공을 전류원(전압원)으로 이용하는 유기전기소자이다. 이러한 유형의 유기전기소자의 예로서는 유기태양전지 및 유기 감광체(Organic Photo Conductor, OPC)와 같은 센서 등을 들 수 있다.

<123> 둘째는 2개 이상의 전극에 전압을 인가함으로써 전극과 계면을 이루는 반도체성 유기물층에 직접 주입된 정공 및/또는 전자에 의하여 동작하는 전기소자가 있다. 이러한 유형의 전기소자의 예로는 2개의 전극으로부터 유기물층에 각각 전자와 정공을 동시에 주입하여 발광시키는 유기발광소자, 다이오드 또는 게이트에 인가된 전압에 의하여 유기물층에 형성된 정공을 소스 전극(이하, 소스)으로부터 드레인 전극(이하, 드레인)으로 수송시킴으로써 스위치 역할을 하는 유기트랜지스터를 들 수 있다.

<124> 상기한 전극과 유기물층 사이에서 정공 전달을 필요로 하는 유기전기소자의 경우 소자 성능을 향상시키기 위해서는 전극과 유기물층 사이에서 정공 주입 및 추출 효율 및/또는 유기물층에 형성된 정공을 전극 또는 다른 유기물 층으로 효율적으로 수송하는 것이 중요하다. 이를 위하여 대부분의 전기소자에서는 소자 동작에 핵심적으로 필요한 주반응이 일어나는 유기물층(예를들면, 유기 태양전지의 경우에는 외부광원으로부터의 광자에 의해 전자와 정공을 형성하는 유기물층, 및 유기트랜지스터의 경우에는 게이트에 인가된 전압에 의하여 정공이 형성되는 유기물층) 뿐만 아니라 전하주입 유기물층(이하, 전하주입층), 전하추출 유기물층(이하, 전하추출층) 또는 전하수송 유기물층(이하, 전하수송층) 등의 부가적인 유기물층 중 적어도 하나 이상을 형성시킴으로써 소자 성능의 향상을 도모하고 있다.

<125> 따라서, 본 발명에 따른 전하 캐리어(charge carrier) 추출, 주입 또는 수송 물질은 유기발광 다이오드(organic light emitting diodes), 유기 태양전지(organic solar cells), 유기 트랜지스터(organic transistor) 및 유기 감광체(Organic Photo Conductor, OPC) 등과 같은 유기 전기 소자의 유기물층에 사용될 수 있다.

<126> 이때, 본 발명에 따라 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체는 무기금속이나 염 또는 서로 다른 유기물질 0.1~99.0 중량%와 혼합 사용하는 것도 가능하다.

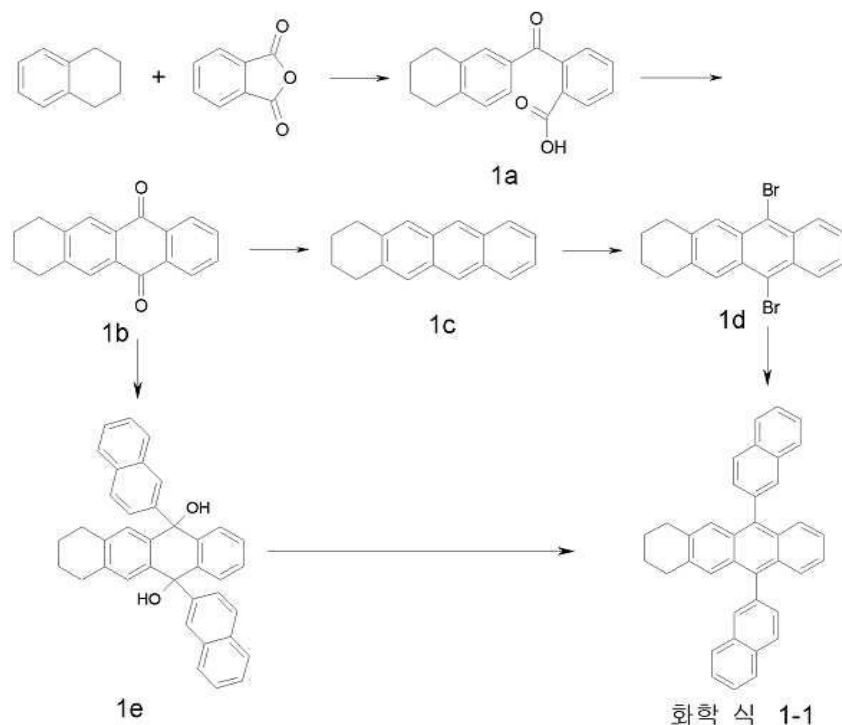
<127> 이하, 본 발명의 유기 발광 소자를 설명한다.

<128> 유기 발광 소자는 기판, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 1층 이상의 유기물층을 포함하는 구조를 갖는다. 양극과 음극 사이에 존재하는 유기물층은 필요에 따라 역할을 더욱 세분화하여 층의 수를 증가시킬 수도 있으며, 반대로 한 층이 여러 역할을 하게 됨으로써 층의 수를 감소시킬 수도 있다.

<129> 바람직하게는, 본 발명의 유기 발광 소자는 아래로부터 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 또한, 필요에 따라 전자수송층과 발광층 사이에 정공의 전자수송층으로의 이동을 막는 정공억제층(hole blocking layer)을 별도로 게재시킬 수 있다.

- <130> 유기 발광 소자의 구조의 예는 도 1 내지 도 5에 도시되어 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다. 도 1에는 유기물층이 4층으로 구분되어 있고, 도 2에는 발광층이 전자수송층 역할과 발광층 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있다. 도 3에는 정공수송층이 정공주입과 정공수송 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있고, 도 4에는 발광층이 정공주입층, 정공수송층, 발광층의 3 가지 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있으며, 도 5에는 발광층이 정공주입층, 정공수송층 전자수송층, 발광층 역할을 동시에 하는 예가 도시되어 있다.
- <131> 본 발명의 유기 발광 소자는 각각의 층이 박막으로 형성될 수 있으며, 이러한 박막의 형성은 각층에 사용되는 물질에 따라 유기 발광 소자의 통상의 제조 방법에 의하여 이루어질 수 있다. 예컨대, CVD(chemical vapor deposition), EB(electron beam vapor deposition), 열 진공 증착(thermal vapor deposition), 스퍼터링(sputtering) 고 진공(high vacuum) 속에서 열 진공 증착(thermal evaporation)을 하거나, 용액에 녹인 후 스핀 코팅(spin-coating), 롤코팅(roll-coating), 스크린 프린팅(screen-printing), 딥 코팅(dip-coating), 닥터 블레이딩(doctor-blading), 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 또는 열 전사법(thermal transfer) 등의 방법을 이용하여 박막의 층으로 형성할 수 있다.
- <132> 본 발명에 따라, 다중고리형 방향족 탄화수소를 코어로 갖고, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{30}$ 시클로 알칸 또는 치환 또는 비치환된 $C_5 \sim C_{50}$ 폴리시클로 알칸이 상기 코어에 직접 축합되거나 상기 코어의 치환기에 축합된 유도체는, 상기와 같은 구조를 갖는 본 발명의 유기 발광 소자에서 발광재료로 사용되거나, 다른 도펀트의 발광을 돕는 여기 에너지 이동용의 발광 호스트 또는 도펀트로 사용될 수 있다. 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 2 종류 이상을 병용해도 좋고, 본 발명의 성능을 손상시키지 않는 범위 내에서 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 다른 발광 색소 등과 병용해도 좋다.
- <133> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도펀트로 사용되는 경우, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도펀트로 수송되어 효율이 높은 빛을 낼 수 있다.
- <134> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 도펀트로 사용되는 경우 이것이 함유된 층의 전체나 일부분에 도핑될 수 있으며, 막 두께 방향에 있어 균일하게 도핑되거나 막 두께 방향에 있어 농도 분포가 있어도 좋다. 화합물의 도핑되는 양은 호스트 재료에 대하여 $10^{-3} \sim 15$ 중량 %가 바람직하고, 0.1 ~ 10 중량 %가 보다 바람직하다.
- <135> 또한, 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 상기와 같은 발광 특성 이외에 정공 주입, 정공 수송, 전자 수송 또는 전자 주입과 같이 유기 발광 소자의 유기물층에 필요한 다른 특성을 가질 수 있다.
- <136> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체는 본 발명의 유기 발광 소자 중 발광층에 함유시키는 것이 바람직하다. 발광층이 별도로 형성되지 않고 정공수송층 및/또는 전자수송층이 발광층의 역할을 함께 하는 경우에는 정공수송층 및/또는 전자수송층에 함유시킬 수 있다.
- <137> 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체를 포함하는 유기 발광 소자는 수명, 열적 안정성 등이 향상될 수 있다. 입체적으로 큰 시클로알킬기의 도입에 의해 (1) 상기 본 발명에 따른 다중고리형 방향족 탄화수소 유도체의 녹는점과 유리전이온도를 증가시켜 열적 안정성을 향상시킬 수 있고, (2) 무정형(amorphous)의 특성을 보다 더 잘 발휘하여, 유기발광 소자 작동 시 발생하는 Joule 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지할 수 있기 때문이다.
- <138> [실시예]
- <139> 이하에서는 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 제조예 및 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 제조예 및 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조예 및 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <140> **제조예 1: 화학식 1-1의 화합물의 합성**

<141> [반응식 1]



<142>

<143> (1) 화합물 1a의 합성

<144> 테트라린(tetralin)(50.5mL, 371mmol)과 무수 프탈산(phthalic anhydride) (50.0g, 338mmol)을 염화메틸렌(dichloromethane)(60mL)에 녹이고, 0°C에서 AlCl_3 를 서서히 넣고 30분 동안 0°C에서 교반시키다가 서서히 상온까지 승온시켜 4시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합액을 얼음물에 붓고 유기층을 분리한 후 물층은 염화메틸렌(dichloromethane)으로 2번 추출하였다. 유기층을 모아 무수 MgSO_4 로 건조하고, 여과한 후 감압하에서 농축시켰다. 염화메틸렌(Dichloromethane)과 석유 에테르(Petroleum ether)로 재결정 하여 화학식 1a의 화합물(84g, 89%)을 얻었다.

<145> MS [M+H] 281

<146> (2) 화합물 1b의 합성

<147> 화합물 1a(10g, 35mmol)을 염화메틸렌(dichloromethane)(30mL)에 녹이고 SOCl_2 (3.9mL, 53.4mmol)을 넣고 12시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 감압하에서 농축시켜 SOCl_2 를 제거한 후 다시 염화메틸렌(dichloromethane)(30mL)에 녹였다. 0°C로 온도를 낮춘 후 AlCl_3 를 서서히 넣어주고 상온까지 승온시킨 후 3시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 얼음물에 붓고 유기층을 분리한 후 물층은 염화메틸렌(dichloromethane)으로 2번 추출하였다. 유기층을 모아 무수 MgSO_4 로 건조하고, 여과한 후 감압하에서 농축시킨 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1b (3.0g, 32%)를 얻었다.

<148> MS [M+H] 262

<149> (3) 화합물 1c의 합성

<150> 화합물 1b(4.0g, 15mmol)을 빙초산(glacial acetic acid)(250mL)에 넣고 HI (40mL)를 서서히 넣어 준 후 8시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 반응 혼합물을 티오황산 나트륨(sodium thiosulfate) 수용액에 부은 후 에틸 에테르(ethyl ether)로 추출하였다. 유기층을 무수 황산마그네슘(MgSO_4)로 건조시키고 여과한 후 감압 하에서 농축하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1c(1.1g, 31%)를 얻었다.

<151> MS [M+H] 233

<152> (4) 화합물 1d의 합성

<153> 화합물 1c(1.5g, 6.4mmol)을 DMF(30mL)에 녹이고 NBS(N-bromosuccinimide)(2.87g, 16.1mmol)을 넣어 주고 10분 정도 반응시켰다. 반응 혼합물을 물에 붓고 염화메틸렌(dichloromethane)으로 추출하였다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 감압하에서 농축시켰다. 염화메틸렌(Dichloromethane)과 에탄올로 재결정하여 화합물 1d(1.2g, 47%)를 얻었다.

<154> MS [M] 390

<155> (5) 화학식 1-1 화합물의 합성

<156> 화합물 1d(1.3g, 2.5mmol)을 THF(tetrahydrofuran)에 녹이고 2-나프틸 보론산(2-naphthyl boronic acid, 0.9g, 5.0mmol)를 넣어 준 후 4M K_2CO_3 (2.56mL)를 넣어 주고 환류시켰다. 반응이 끝난 후 유기층을 분리하고 물층은 아세트산 에틸(ethyl acetate)로 추출하였다. 유기층을 모아 무수 $MgSO_4$ 로 건조시키고 여과한 후 감압하에서 농축시켰다. 컬럼크로마토그래피로 정제한 후 아세트산 에틸(ethyl acetate)과 에탄올로 재결정하여 화학식 1-1 화합물(1.1g, 87%)을 얻었다.

<157> 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 8.08 (d, 2H), 8.05-8.02 (m, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.96-7.92 (m, 2H), 7.68-7.58 (m, 8H), 7.42 (s, 2H), 7.25-7.22 (m, 2H), 2.81-2.76 (br, 4H), 1.78-1.73 (quintet, 4H) ; MS [M+H] 485

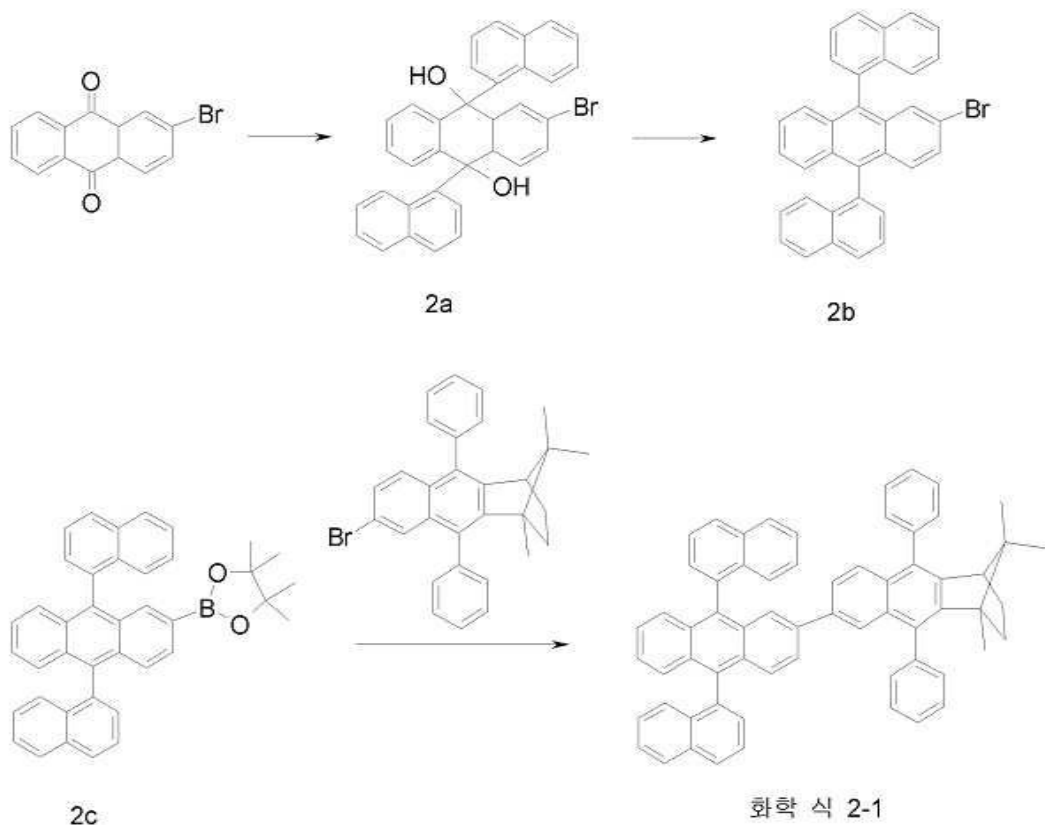
<158> **제조예 2: 화학식 1-2의 화합물의 합성**

<159> 화합물 1d를 합성하는 단계까지는 제조예 1과 동일하고, 화합물 1d로부터 화학식 1-1 화합물을 합성하는 단계에서 2-나프틸 보론산(2-naphthyl boronic acid 대신 1-나프틸 보론산(1-naphthyl boronic acid)을 사용하여 제조예 1과 동일한 방법으로 화학식 1-2 화합물을 합성하였다.

<160> 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 8.12-8.02 (m, 4H), 7.78-7.72 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 2H), 7.55-7.48 (m, 2H), 7.39-7.35 (m, 2H), 7.3-7.18 (m, 6H), 7.14-7.11 (m, 2H), 2.72-2.62 (q, 4H), 1.74-1.64 (m, 4H) ; MS [M+H] 485

<161> **제조예 3: 화학식 2-1의 화합물의 합성**

<162> [반응식 2]



<163>

<164> (1) 화합물 2a의 합성(2-브로모-9,10-디-나프탈렌-1-일-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디올 2-Bromo-9,10-di-naphthalen-1-yl-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol)

<165> 5-브로모-1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌(5-Bromo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene) 13.7mL(88.0mmol)을 무수 THF (tetrahydrofuran, 100mL)에 녹이고 교반하면서 -78℃로 유지한 후, n-BuLi 42.6mL(106mmol)을 천천히 적가하였다. 30분 후, 2-브로모-9,10-안트라퀴논(2-Bromo-9,10-anthraquinone) 10.2g(35.5mmol)을 넣고 교반하였다. 2시간 후 NH₄Cl 용액으로 반응 혼합물을 씻어주고, 증류수로 2회 더 씻은 후, 무수 MgSO₄로 물을 제거하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거하고 디에틸에테르(Diethyl Ether)와 석유 에테르(Petroleum Ether)로부터 재결정하여 화합물 2a (8.7g, 45%)을 얻었다. 이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

<166> ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.78(dd, 4H), 7.38(dd, 4H), 6.82(dd, 2H), 6.73(dd, 2H), 6.46(dd, 2H), 2.60(t, 4H), 2.37(t, 4H), 1.64(m, 8H); MS [M+1-H₂O] 526

<167> (2) 화합물 2b의 합성(2-브로모-9,10-나프탈렌-1-일-안트라센, 2-Bromo-9,10-di-naphthalen-1-yl-anthracene)

<168> 2-브로모-9,10-디-나프탈렌-1-일-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디올(2-Bromo-9,10-di-naphthalen-1-yl-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol) 8.74g(16.1mmol)을 빙초산(glacial acetic acid)(100mL)에 녹이고 교반하고, KI 2.67g(16.1mmol), NaPO₂H₂ 17.1g(161mmol) 넣어준 후 환류시킨다. 반응이 진행되면서 반응물들이 녹아 들어가기 시작하고, 약 2시간 후, 흰색 침전들이 생기면서 반응이 완료된다. 빙초산(glacial acetic acid)을 여과해 제거해 내고, 침전물을 에탄올에 풀어주고 H₂O를 넣어 형성되는 침전물을 다시 여과해 흰색 고체의 화합물 2b(7.5g, 92%)을 얻는다. 이 화합물의 분석결과는 다음과 같다.

<169> MS [M+1] 510

<170> (3) 화합물 2c의 합성(2-(9,10-디-나프탈렌-1-일-안트라센-2-일)-,4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란, 2-(9,10-Di-naphthalen-1-yl-anthracen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane)

<171> 화합물 2a 3g(5.9mmol)을 무수 THF(tetrahydrofuran) (30mL)에 녹이고 교반하면서 -78℃로 유지한 후, n-BuLi

3.1mL(7.7mmol)을 천천히 적가하였다. 30분 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane) 1.6mL(7.7mmol)을 넣고 교반하였다. 1시간 후 NH_4Cl 수용액을 넣고 아세트산 에틸로 추출한 후, 증류수로 2회 더 씻은 후, MgSO_4 로 물을 제거하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거하고 디에틸에테르(Diethyl Ether)와 석유 에테르(Petroleum Ether)로부터 재결정하여 화합물 2c(1.7g, 52%)을 얻었다.

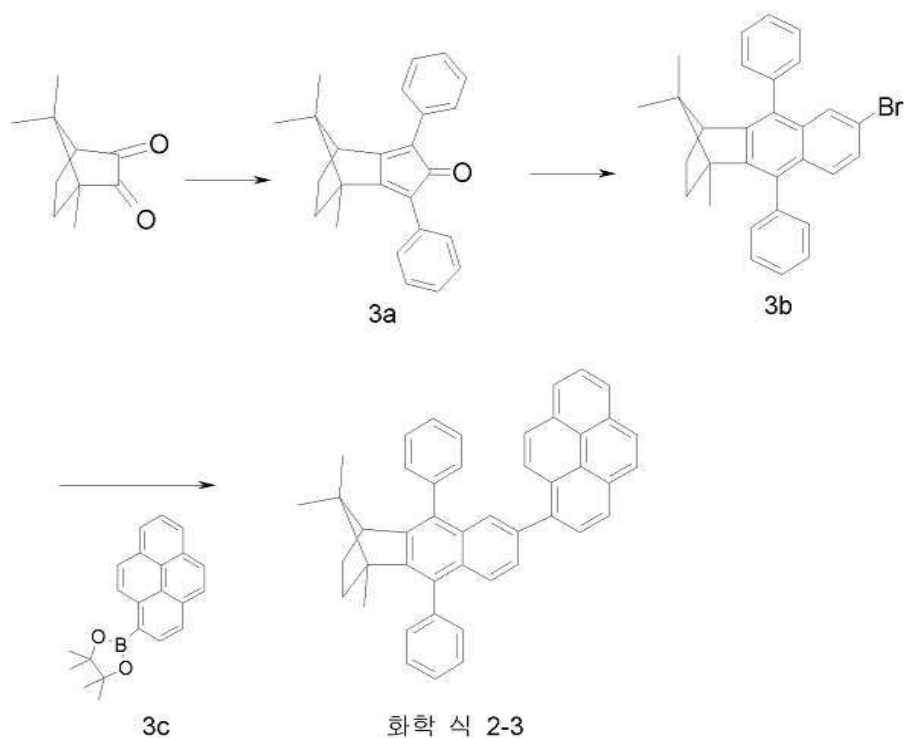
(4) 화학식 2-1의 합성

화합물 2c 1.7g(3.06mmol)을 THF(20mL)에 녹이고, 화합물 3b 1.57g (3.36mmol)을 첨가하였다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 176mg(0.15mmol)을 넣고, 2M K_2CO_3 수용액 6.12mL(12.2mmol)을 넣어준 후 교반하면서 환류시켰다. 2시간 후 용액에 THF(tetrahydrofuran)를 첨가하고, 에테르로 추출하고 증류수로 2회 더 씻어주었다. 용액으로부터 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 흰색 고체를 얻은 후, 디에틸 에테르(Diethyl Ether)와 석유 에테르(Petroleum Ether)로부터 재결정하고 감압필터하고 흰색의 화학식 2-1의 화합물(1.0g, 39%)을 얻었다.

MS $[\text{M}+1]$ 817

제조예 4: 화학식 2-3의 화합물의 합성

[반응식 3]



(1) 화합물 3a의 합성(4,8,8,-트리메틸-1,3-디페닐-4,5,6,7-테트라하이드로-4,7-메타노-인덴-2-원, 4,8,8-Trimethyl-1,3-diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-methano-inden-2-one)

DL-캄포퀴논(camphorquinone) 10g (60mmol)과 디페닐 아세톤(diphenyl acetone) 12.7g(60mmol)을 트리에틸렌 글리콜(Triethylene glycol, 50mL)에 넣고 약간 가열하여 녹이고, 메탄올에 벤질 트리메틸암모늄 하이드록사이드(Benzyl trimethylammonium hydroxide in Methanol, 40%) 6.5mL(14.3mmol)를 넣고 120℃로 가열하면서 교반시켰다. 반응이 진행되면서 혼합물이 적색으로 변하며 24시간 후 반응이 완료되면 H_2O 를 넣고 아세트산 에틸로 추출하였다. 용액을 무수 MgSO_4 로 수분을 제거하고 건조시키고 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 적색 오일의 화합물 3a(10g, 49%)을 얻었다.

MS $[\text{M}+1]$ 341

<181> (2) 화합물 3b의 합성

<182> 화합물 3a 10g(29mmol)과 5-브로모안트라닐릭 엑시드(5-bromoanthranilic acid) 6.89g(31.9mmol)을 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane, 100mL)에 녹이고 이소아밀 나이트레이트(isoamyl nitrate) 6.1mL(43.5mmol)을 넣고 90℃에서 환류시켰다. 1시간 후 반응이 완결되면 H₂O를 넣고 아세트산 에틸로 추출하였다. 용액으로부터 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 투명한 오일의 화합물 3b(6.7g, 49%)을 얻었다.

<183> MS [M+1] 468

<184> (3) 화합물 3c의 합성(4,4,5,5-테트라메틸-2-피렌-1-일-[1,3,2]디옥사보로란, 4,4,5,5-Tetramethyl-2-pyren-1-yl-[1,3,2]dioxaborolane)

<185> 2-브로모-피렌(2-Bromo-pyrene) 5g(17.8mmol)을 무수 THF(100mL)에 녹이고 교반하면서 -78℃로 유지한 후, n-BuLi 9.7mL(23.2mmol)을 천천히 적가하였다. 30분 후, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane) 4.8mL(23.1mmol)을 넣고 교반하였다. 1시간 후 NH₄Cl 수용액을 넣고 아세트산 에틸로 추출한 후, 증류수로 2회 더 씻은 후, 무수 MgSO₄로 물을 제거하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거하고 투명한 오일의 혼합 화합물 3c(6.0g, 99%)을 얻었다.

<186> MS [M+1] 329

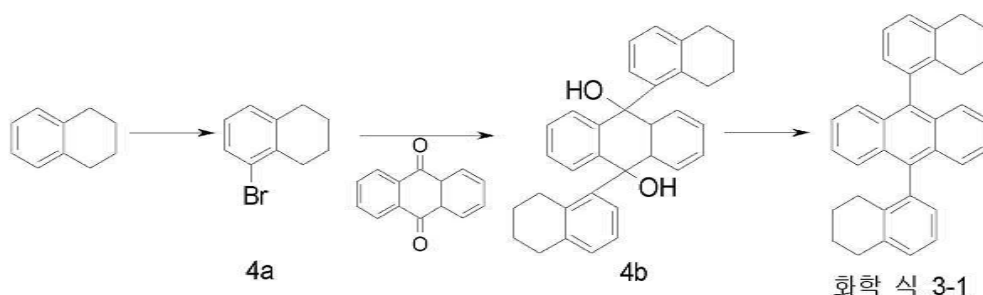
<187> (4) 화학식 2-3의 화합물 합성

<188> 화합물 3c 2.4g(7.3mmol)을 THF(30mL)에 녹이고, 화합물 3b 3.4g(7.3mmol)을 첨가하였다. Pd(PPh₃)₄ 421mg(0.365mmol)을 넣고, 2M K₂CO₃ 수용액 14.6mL(29.2mmol)을 넣어준 후 교반하면서 환류시켰다. 2시간 후 용액에 THF를 첨가하고, 에테르(Ether)로 추출하였다. 용액으로부터 MgSO₄로 수분을 제거하고 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 흰색 고체를 얻은 후, 메탄올(MeOH)과 물(H₂O)에서 재결정하고 감압필터하고 진공 건조하여 흰색의 화학식 2-3(2.5g, 58%)을 얻었다.

<189> MS [M+1] 589

<190> **제조예 5: 화학식 3-1의 화합물의 합성**

<191> [반응식 4]



<192>

<193> (1) 화합물 4a의 합성(5-브로모-1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌, 5-bromo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene)

<194> 한쪽 플라스크에 알루미나(alumina; Al₂O₃) 100g을 넣고 교반시키면서 테트라린(Tetralin)(13.2g, 100mmol)을 천천히 적가하여 흡착시켰다. 다른 한쪽 플라스크에 역시 알루미나(100g)를 넣고 교반하면서 브로민(5.17mL, 100mmol)을 천천히 적가하여 골고루 흡착시켰다. 테트라린(Tetralin)이 흡착된 플라스크를 0℃ 얼음조(ice-bath)에 넣어 온도를 유지한 채 브로민이 흡착된 알루미나를 천천히 넣으면서 교반하였다. 브로민의 적갈색 색 같이 없어지면서 반응은 빠르게 진행되었고, 바로 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(Flash Column chromatography)로 분리하여 투명한 오일로 화합물 4a(11.5g, 54.0%)을 얻을 수 있었다.

<195> ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.08(m, 1H), 7.05(m, 1H), 7.03(m, 1H), 2.75(m, 4H), 1.78(m, 4H) ; MS [M+1] 212

<196> (2) 화합물 4b의
합성(9,10-비스-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디올, 9,10-Bis-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol)

<197> 화합물 4a 11.5g(54.4mmol)을 무수 THF(100mL)에 녹이고 교반하면서 -78℃로 유지한 후, n-BuLi 30mL(65.1mmol)을 천천히 적가하였다. 30분 후, 9,10-안트라퀴논(anthraquinone) 3.77g(18.13mmol)을 넣고 교반하였다. 1시간 후 NH₄Cl 용액으로 반응 혼합물을 씻어주고, 증류수로 2회 더 씻은 후, MgSO₄로 물을 제거하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 화합물 4b(1.3g, 15%)을 얻었다.

<198> ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.78(dd, 4H), 7.38(dd, 4H), 6.82(dd, 2H), 6.73(dd, 2H), 6.46(dd, 2H), 2.60(t, 4H), 2.37(t, 4H), 1.64(m, 8H); MS [M+1-H₂O] 455

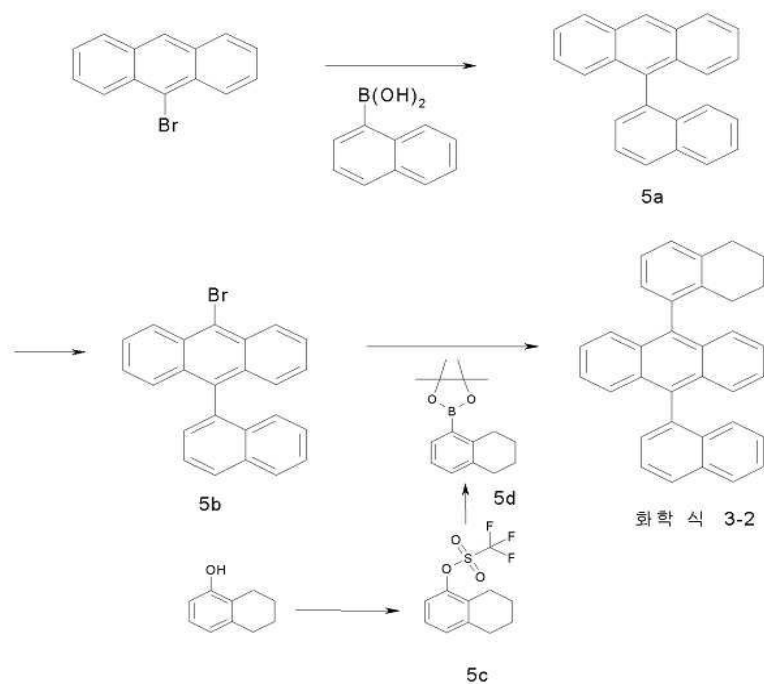
<199> (3) 화학식 3-1의 화합물 합성(화합물 4b의 방향족화, Aromatization of compound 4b)

<200> 9,10-비스-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디올, 9,10-Bis-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol(화합물 4b) 1.3g(2.7mmol)을 빙초산(gracial acetic acid) 30mL에 녹이고 교반하고, KI 448mg(2.70mmol), NaPO₂H₂ 2.86g(27.0mmol) 넣어준 후 환류시켰다. 반응이 진행되면서 반응물들이 녹아 들어가기 시작하고, 약 1시간 후, 흰색 침전들이 생기면서 반응이 완료되었다. 빙초산(gracial acetic acid)을 여과해 제거해 내고, 침전물을 에탄올에 풀어주고 물(H₂O)을 넣어 형성되는 침전물을 다시 여과해 내었다. 이 흰색 고체를 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 흰색 고체의 화학식 3-1(0.47g, 40%)을 얻었다.

<201> 녹는점 388℃ ; ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) 7.76(dd, 4H), 7.30(dd, 4H), 7.27(d, 4H), 7.17(m, 4H), 2.94(t, 4H), 2.86(t, 4H), 1.92(m, 8H) ; MS [M+1] 439

<202> **제조예 6: 화학식 3-2의 화합물의 합성**

<203> [반응식 5]



<204>

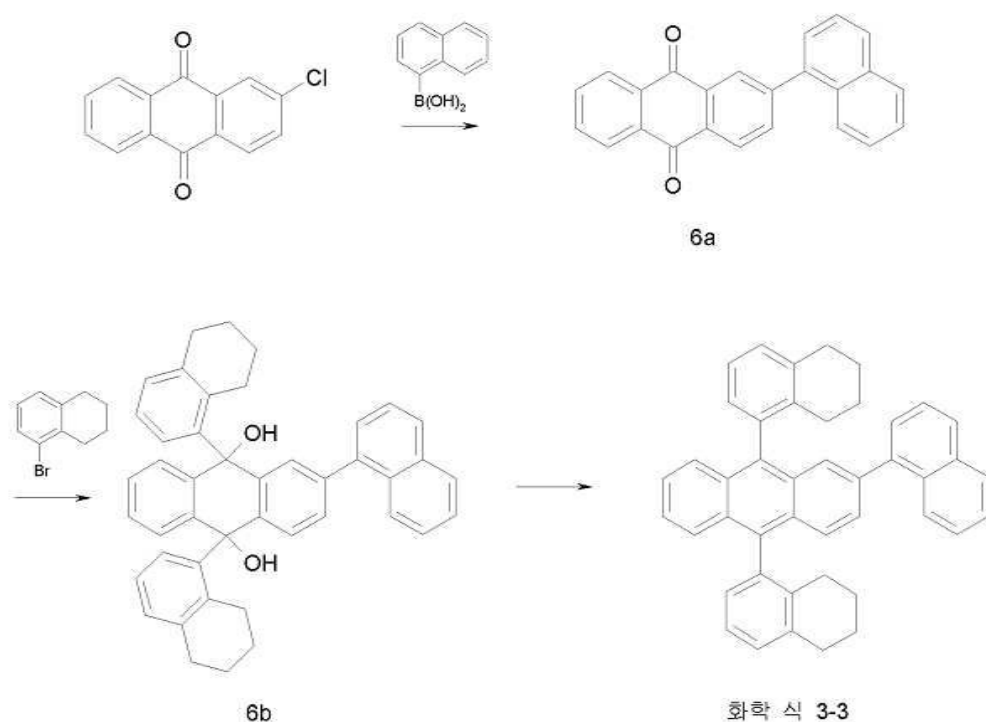
<205> (1) 화합물 5a의 합성(9-나프탈렌-1-일-안트라센, 9-Naphthalen-1-yl-anthracene)

<206> 9-브로모안트라센(bromoanthracene) (0.64g, 2.50mmol)을 THF에 녹이고 1-나트릴 보론산, 1-naphthyl boronic acid(0.45g, 2.50mmol)를 넣어 준 후 4M K₂CO₃(2.56mL)를 넣어 주고 환류시켰다. 반응이 끝난 후 유기층을 분리

하고 물층은 아세트산 에틸(ethyl acetate)로 추출하였다. 유기층을 모아 무수 $MgSO_4$ 로 건조시키고 여과한 후 감압하에서 농축시켰다. 컬럼 크로마토그래피로 정제한 후 아세트산 에틸(ethyl acetate)와 에탄올로 재결정하여 화합물 5a(0.64g, 84.0%)을 얻었다.

- <207> (2) 화합물 5b의 합성(9-브로모-10-나프탈렌-1-일-안트라센, 9-Bromo-10-naphthalen-1-yl-anthracene)
- <208> 9-나프탈렌-1-일-안트라센(9-Naphthalen-1-yl-anthracene) 2.3g(7.56mmol)을 DMF(30mL)에 넣고 교반시켰다. NBS(N-Bromosuccinimide) 1.48g(8.32mmol)을 넣어주고 교반시켰다. 30분 후, 반응이 완료되면 물(H_2O)을 첨가하고 에탄올을 소량 첨가하여 침전을 얻은 후, 감압필터하고 진공 건조시켜 미색의 화합물 5b (2.6g, 89%)를 얻었다.
- <209> MS [M+H] 384
- <210> (3) 화합물 5c의 합성(트리플루오로-메탄술포닉 엑시드 5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일 에스터, Trifluoro-methanesulfonic acid 5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl ester)
- <211> 5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-올(5,6,7,8-Tetrahydro-naphthalen-1-ol) 10g(67.6mmol)을 건조 피리딘(dry Pyridine, 55mL)에 넣고 교반하면서 얼음물에 식혔다. 트리플릭 무수물(Triflic anhydride) 13.6mL(81.1mmol)을 넣어주고 교반시켰다. 한시간 후 물을 넣고 아세트산 에틸로 추출해 내고, 용액으로부터 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 백색 오일의 화합물 5c(18g, 99%)을 얻었다.
- <212> (4) 화합물 5d의 합성(4,4,5,5-테트라메틸-2-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-[1,3,2]디옥사보로란, 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)-[1,3,2]dioxaborolane)
- <213> 화합물 5c 19g(67.8mmol)을 DMSO에 녹이고, 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron) 18.9g(74.6mmol)을 넣어주었다. $PdCl_2(dppf) \cdot CH_2Cl_2$ 2.97g(3.39mmol), dppf(bis(diphenylphosphino)ferrocene) 1.88g(3.39mmol)과 KOAc(Potassium acetate) 19.9g(203.4mmol)을 넣어주고 환류시켰다. 3시간 후, THF(tetrahydrofuran)와 물을 첨가하고 에테르로 추출했다. 용액으로부터 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 산성백토를 처리하여 감압필터하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 Column chromatography 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 미색 오일의 화합물 5d(10g, 57%)를 얻었다.
- <214> MS [M+1] 258
- <215> (5) 화합물 3-2의 합성(9-나프탈렌-1-일-10-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-안트라센, 9-Naphthalen-1-yl-10-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalene-1-yl)-anthracene)
- <216> 화합물 5b(1.5g, 3.92mmol)을 THF에 녹이고 화합물 5d 5g(19.6mmol)을 넣고, $Pd(PPh_3)_4$ 226mg(0.196mmol)과 2M K_2CO_3 수용액 16mL(31.4mmol)을 넣어준 후 교반하면서 환류시켰다. 2시간 후 THF를 첨가하고 에테르로 추출해 낸 후, 용액으로부터 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 산성백토를 처리하여 감압필터하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 생성물을 EtOH에 풀어주고 H_2O 를 넣어 형성되는 침전물을 다시 여과해 흰색 고체의 화학식 3-2 화합물(1.1g, 65%)을 얻었다.
- <217> MS [M+1] 435
- <218> **제조예 7: 화학식 3-3의 화합물의 합성**

<219> [반응식 6]



<220>

<221> (1) 화합물 6a의 합성(2-나프탈렌-1-일-안트라퀴논, 2-Naphthalen-1-yl-anthraquinone)

<222> 2-클로로-안트라퀴논(2-Chloro-anthraquinone) 5.6g(23mmol)을 THF 100mL에 녹이고 1-나프틸 보론산(1-Naphthyl boronic acid) 5.15g(2.9mmol)을 넣고, Pd(PPh₃)₄ 1.33g(1.15mmol)과 2M K₂CO₃ 수용액 92mL(184mmol)을 넣어준 후 교반하면서 환류시켰다. 2시간 후 THF를 첨가하고 아세트산 에틸로 추출해 낸 후, 용액으로부터 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 산성백토를 처리하여 감압필터하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 생성물을 에틸 에테르(Ethyl Ether)와 석유 에테르(Petroleum Ether)로부터 재결정하여 노란색 고체의 화합물 6a(7.2g, 94%)을 얻었다.

<223> MS [M+1] 335

<224> (2) 화합물 6b의 합성(2-나프탈렌-1-일-9,10-비스-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-9,10-디하이드로-안트라센-9,10-디올, 2-Naphthalen-1-yl-9,10-bis-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol)

<225> 화합물 6a 1.6g(4.73mmol)을 무수 THF(25mL)에 녹이고 교반하면서 -78℃로 유지한 후, n-BuLi 4.73mL(11.8mmol)을 천천히 적가하였다. 30분 후, 5-브로모-1,2,3,4-테트라하이드로-나프탈렌(5-Bromo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene) 2.3g(10.8mmol)을 넣고 교반하였다. 1시간 후 NH₄Cl 용액으로 반응 혼합물을 씻어주고, 증류수로 2회 더 씻은 후, 무수 MgSO₄로 물을 제거하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 화합물 6b(1.6g, 56%)을 얻었다.

<226> MS [M+1-H₂O] 581

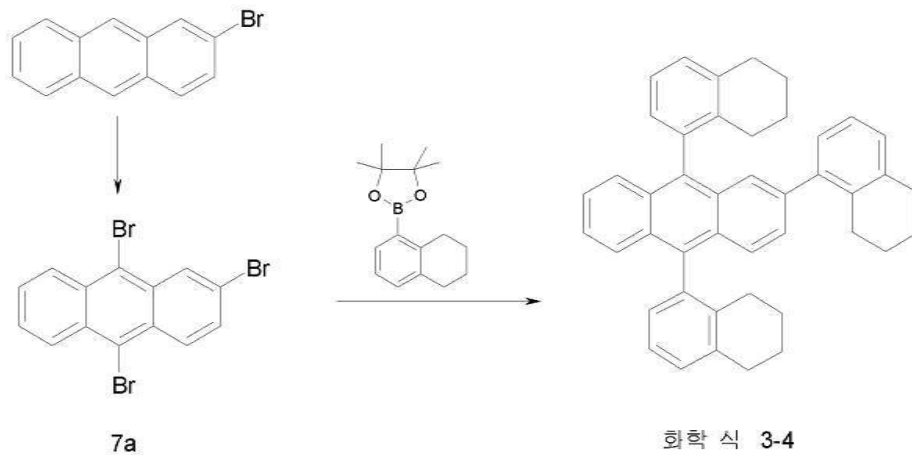
<227> (3) 화합물 6c의 합성(2-나프탈렌-1-일-9,10-비스-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-안트라센, 2-Naphthalen-1-yl-9,10-bis-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)-anthracene)

<228> 화합물 6b 1.6g(2.67mmol)을 아세트산(Acetic acid, 20mL)에 녹이고 교반하고, KI 530mg(3.2mmol), NaPO₂H₂ 2.83g(26.7mmol) 넣어준 후 환류시켰다. 반응이 진행되면서 반응물들이 녹아 들어가기 시작하고, 약 30분 후, 흰색 침전들이 생기면서 반응이 완료되었다. 빙초산(gracial acetic acid)을 여과해 제거해 내고, 침전물을 에탄올에 풀어주고 물을 넣어 형성되는 침전물을 다시 여과해 내었다. 이 흰색 고체를 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 흰색 고체의 화학식 3-3(1.0g, 66%)을 얻었다.

<229> MS [M+1] 565

<230> **제조예 8: 화학식 3-4의 화합물의 합성**

<231> [반응식 7]



<232>

<233> (1) 화합물 7a의 합성(2,9,10-트리브로모-안트라센, 2,9,10- Tribromo-anthracene)

<234> 2-브로모-안트라센(2-Bromo-anthracene, 2g, 7.78mmol)을 DMF(30mL)에 넣고 교반시켰다. NBS(N-브로모숙신이미드, N-Bromosuccinimide)(3.32g, 18.7mmol)을 넣어주고 교반시켰다. 30분 후, 반응이 완료되면 H₂O를 첨가하고 EtOH를 소량 첨가하여 침전을 얻은 후, 감압필터하고 진공 건조시켜 미색의 화합물 7a (3.0g, 93%)를 얻었다.

<235> MS [M+1] 416

<236> (2) 화학식 3-4의 화합물 합성(2,9,10-트리스-(5,6,7,8-테트라하이드로-나프탈렌-1-일)-안트라센, 2,9,10-Tris-(5,6,7,8-tetrahydro-naphthalen-1-yl)- anthracene)

<237> 화합물 7a(3.0g, 7.2mmol)을 THF(30mL)에 녹이고 화합물 5d(13g, 50mmol)을 넣고, Pd(PPh₃)₄(1.25mg, 1.08mmol)과 2M K₂CO₃ 수용액(28mL, 57.6mmol)을 넣어준 후 교반하면서 환류시켰다. 2시간 후 THF를 첨가하고 에테르로 추출해 낸 후, 용액을 무수 MgSO₄로 수분을 제거하고 산성백토를 처리하여 감압필터하였다. 회전 증발기(Rotary Evaporator)로 용매를 제거한 후 생성물을 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)로 분리하여 흰색 고체의 화학식 3-4 화합물(1.1g, 27%)을 얻었다.

<238> MS [M+1] 569

<239> 이하에서는 상기 제조예에서 제조한 화합물을 유기 발광 소자에 응용한 실시예를 제시한다.

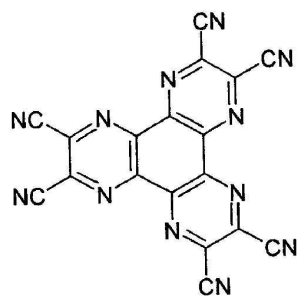
<240> **실시예 1**

<241> ITO(인듐 주석 산화물)가 1000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 피셔사(Fischer Co.)의 제품을 사용하였으며, 증류수는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO로 코팅된 기판을 30분간 증류수로 1차 세척하고 10분씩 초음파 세척을 2회 반복하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 등의 용제를 순차적으로 이용하여 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다.

<242> 질소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

<243> ITO 투명 전극 위에 하기 화학식 4의 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌을 80Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다.

화학식 4

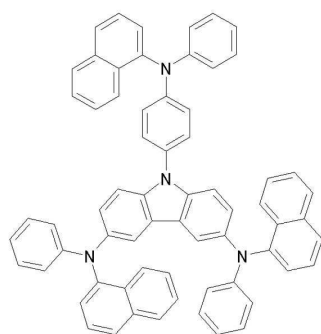


<244>

<245>

상기 화학식 4로 된 층 위에 정공주입 및 수송 역할을 할 수 있는 하기 화학식 5의 화합물로 된 층(80Å)을 진공증착하여 형성하였다.

화학식 5

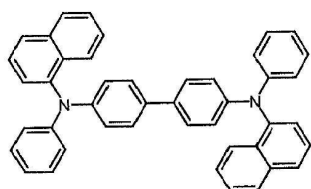


<246>

<247>

상기 화학식 5로 된 층 위에 정공 수송을 할 수 있는 하기 화학식 6의 NPB로 된 층(300Å)을 진공증착하여 형성하였다.

화학식 6



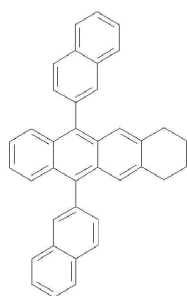
<248>

<249>

상기 화학식 6으로 된 층 위에 발광 호스트로서 하기 화학식 1-1의 화합물과 함께 녹색 도펀트로서 화학식 7의 화합물을 2% 농도로 혼합증착하여 300Å 두께의 발광층을 형성하였다.

<250>

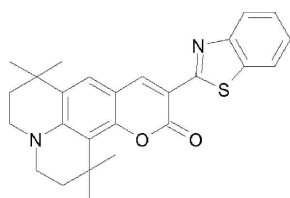
[화학식 1-1]



<251>

호스트

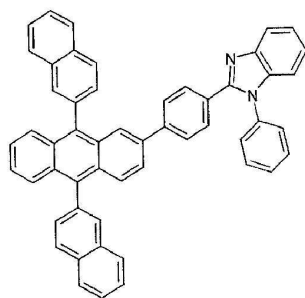
화학식 7



도펀트

상기 발광층 위에 전자의 주입 및 수송역할을 하는 하기 화학식 8의 화합물을 200Å의 두께로 진공 증착하여 유기물층의 박막 형성을 완료하였다.

화학식 8



상기 전자주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께의 리튬플로라이드(LiF)와 2500Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.3 ~ 0.8 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드의 증착속도는 0.3 Å/sec, 알루미늄의 증착속도는 1.5 ~ 2.5 Å/sec를 유지하였다.

상기와 같이 제작된 유기 발광 소자에 100mA/cm²의 순방향 전류를 흘려준 결과 5.8 V의 전계가 형성되었으며, 이때 발광색은 1931 CIE 색 좌표(color coordinate) 기준으로 x = 0.262, y = 0.590에 해당하는 6500 nit 밝기의 스펙트럼이 관찰되었다. 그리고, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 일정한 직류 전류를 가하였을 때 휘도가 초기 휘도의 50 %까지 내려가는데 걸리는 시간(L_{0.5})은 420시간이었다.

실시예 2 내지 실시예 10

발광층 형성시 표 1에 기재된 바와 같이 호스트 및 도펀트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다. 각 실시예에 의해 제조된 유기 발광 소자의 성능 실험 결과는 표 1에 나타나 있다.

비교예 1

발광층 형성시 호스트로 9,10-(2-나프틸)안트라센을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제작하였다.

표 1

실시예	호스트	도펀트 (농도 %)	전압* (V)	발광색	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화학식 1-1	화학식 7(2%)	5.8	녹색	6.6
실시예 2	화학식 1-1	없음	6.0	파랑	1.7
실시예 3	화학식 1-2	화학식 7(2%)	6.3	녹색	6.5
실시예 4	화학식 1-2	없음	6.2	파랑	1.4
실시예 5	화학식 2-2	화학식 7(2%)	6.9	녹색	6.5
실시예 6	화학식 2-2	없음	6.8	파랑	1.9
실시예 7	화학식 3-1	화학식 7(2%)	6.5	녹색	6.8
실시예 8	화학식 3-1	없음	6.5	파랑	1.9
실시예 9	화학식 3-2	화학식 7(2%)	6.2	녹색	6.5
실시예 10	화학식 3-2	없음	6.4	파랑	1.8

비교예 1	9, 10-(2- 나프틸)안트라센	없음	6.5	파랑	1.2
-------	-----------------------	----	-----	----	-----

<262> *전압은 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도에서 측정한 값

<263> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 유기 발광소자에 적용시, 저전압 구동이 가능하며 수명 향상 효과를 나타낸다.

<264> 본 발명에 따른 화합물은 다양한 도판트를 적용하여 청색, 녹색, 적색의 빛을 방출할 수 있으며, 특히 열적 안정성이 우수한 고효율 발광 물질을 제공할 수 있다. 또한, 상기 본 발명에 따른 화합물을 유기 발광 소자에서 발광 호스트로 사용하는 경우 유기 발광 소자의 수명을 향상시키고 저전압 구동을 가능하게 할 수 있다.

발명의 효과

<265> 본 발명에 따라 코어인 다중고리형 방향족 탄화수소에 직접 1개 이상의 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 축합되거나, 상기 다중고리형 방향족 탄화수소의 치환기에 1개 이상의 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸이 축합된 유도체는, 거대한(bulky) 시클로 알칸 또는 폴리시클로 알칸 부위에 의해 화합물들간의 상호 작용을 최대한 감소시킬 수 있고(입체적 보호, steric protection), 유도효과, 하이퍼콘쥬게이션 효과(hyperconjugative effect)를 추가로 발휘할 수 있다.

<266> 그러므로, 화합물들간의 상호작용 감소로 발광감쇄효과가 작으며 색순도가 높은 발광색을 효율적으로 낼 수 있을 뿐만 아니라, 유기 발광 소자에 사용되는 경우 소자의 수명, 효율, 열적 안정성을 향상시키고 저전압 구동을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1 내지 5는 본 발명에서 이용될 수 있는 일반적인 유기 발광 소자의 구조를 예시한 단면도이다.

〈2〉 [도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명]

<3> 1 기판 2 양극

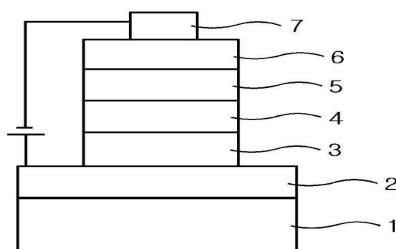
<4> 3 정공 주입층 4 정공 수송층

<5> 5 유기 발광층 6 전자 수송층

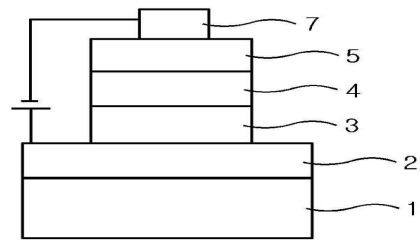
<6> 7 음극

도면

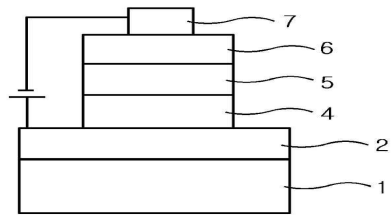
도면1



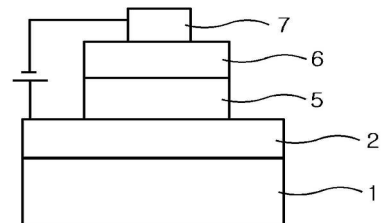
도면2



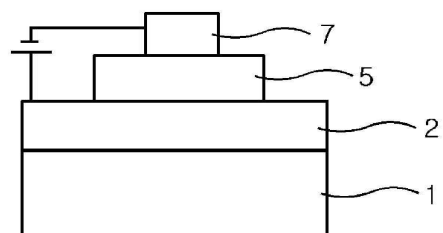
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	新型有机化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR100820540B1	公开(公告)日	2008-04-07
申请号	KR1020060089481	申请日	2006-09-15
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	KIM KONG KYEOM 김공겸 HONG SUNG KIL 홍성길 JANG HYE YOUNG 장혜영 JEONG DONG SEOB 정동섭		
发明人	김공겸 홍성길 장혜영 정동섭		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	汉阳专利事务所		
优先权	1020050086501 2005-09-15 KR		
其他公开文献	KR1020070031812A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据本发明的有机电致发光器件包括第一电极，由一层或多层组成的有机材料层，和顺序层压的第二电极，其中至少一个有机材料层具有多环芳烃作为核，未取代的C2-C30环烷烃或取代或未取代的C5-C50多环烷烃直接缩合成核或含有至少一个与核的取代基缩合的衍生物的有机化合物发光器件和可用于有机发光器件的新型有机化合物。此外，本发明具有多环芳族烃作为核心，取代或未取代的C2-C30环烷烃或取代或未取代的C5-C50多环烷烃直接融合到核心或耦合至所述芯的取代基或包含衍生衍生物的电荷载体提取，注入或传输材料。

