

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0077851 (43) 공개일자 2011년07월07일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0134520 (22) 출원일자 2009년12월30일 심사청구일자 2009년12월30일	(71) 출원인 주식회사 두산 서울 중구 을지로6가 18-12 (72) 발명자 김신한 경기도 용인시 수지구 성북동 강남빌리지 103동 1201호 김태형 경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이파크 501동 703호 김경수 대전시 유성구 하기동 송림마을 305-1905 (74) 대리인 김기효, 조우제	
전체 청구항 수 : 총 8 항		

(54) 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

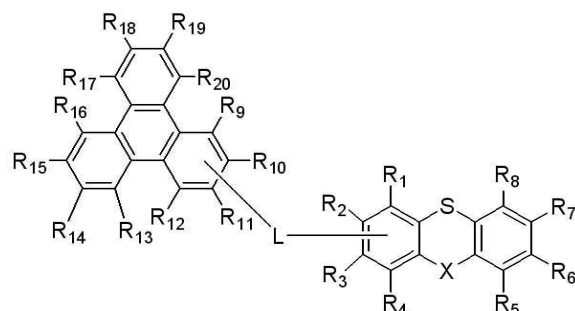
본 발명은 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명의 화합물은 정공 주입 및/또는 수송능, 전자 수송능 및/또는 발광능이 우수하여, 특히 청색 및/또는 녹색광 발광능이 우수하여, 이를 형광 또는 인광 호스트 재료로 함유하는 유기 전계 발광 소자는 발광 효율, 휘도, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

X는 황 또는 산소 원자이고;

R₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노이며, R₁ 내지 R₂₀은 서로 인접하는 기와 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며;

L은 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 또는 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴이며, L이 치환기를 가질 경우 인접하는 치환기는 서로 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

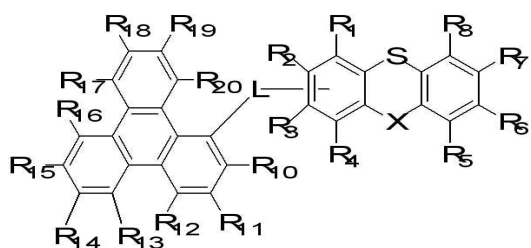
상기 L, R₁ 내지 R₂₀의 알킬, 헤테로환, 헤테로아릴, 알콕시, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 아릴옥시, 아릴알킬, 알케닐, 알킬아민, 아릴 알킬아민, 알킬실릴, 아릴실릴, 케토아릴, 및 할로알킬의 치환기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, C1-C40 알킬, 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, C5-C40 아릴, C5-C60 아릴옥시, (C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알킬아민, (C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, C1-C40 알킬실릴, C5-C40 아릴실릴, C7-C40 케토아릴, C1-C40 할로알킬 및 시아노로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

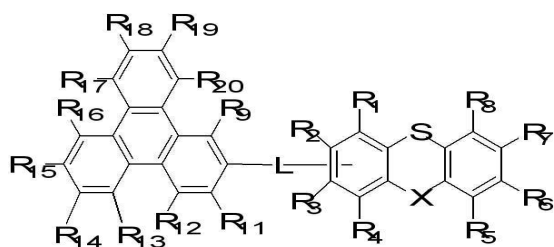
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 1a>



<화학식 1b>



상기 식에서,

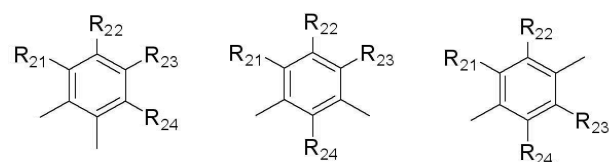
X, L, R₁ 내지 R₂₀은 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 L은 하기 화학식 2로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 2>



상기 식에서,

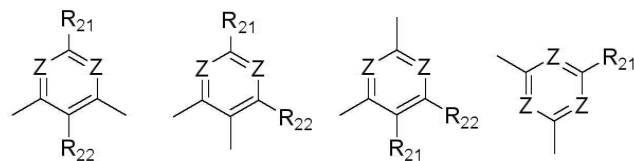
R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 헥원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 헥원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환의 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환의 헥원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노이며, R₂₁ 내지 R₂₄는 서로 인접하는 기와 결합하여 헥원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 L은 하기 화학식 3으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 3>



상기 식에서,

R₂₁ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노이도;

복수 개의 Z 중 적어도 하나는 질소 원자이고 나머지는 탄소 원자이며, Z에 부착된 수소 원자는 비치환되거나 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노로 치환될 수 있으며, 이들 치환기, R₂₁ 및 R₂₂는 서로 인접하는 기와 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 6

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기층은 발광층, 전자수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 화합물은 인광 호스트 물질 또는 형광 호스트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

본 발명은 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능, 및/또는 발광능이 우수한 신규의 트리페닐렌계 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된

[0001]

유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질에 전기에너지를 가했을 때 빛이 나타나는 현상을 말한다. 즉, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 유기층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- [0003] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구는 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시 되었고, 고효율, 고수명의 유기 EL 소자를 만들기 위하여 소자 내 각각의 특징적인 유기물 층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [0004] 이러한 유기 EL 소자는 ITO(Indium tin oxide) 기판, 양극, 선택적으로 양극으로부터 정공을 받아들이는 정공 주입층, 선택적으로 정공을 전달하는 정공 수송층, 정공과 전자가 재결합하여 빛을 내는 발광층, 선택적으로 전자를 전달하는 전자 수송층, 선택적으로 음극으로부터 전자를 받아들이는 전자 주입층 및 음극으로 이루어져 있다.
- [0005] 이렇게 유기 EL 소자를 다층으로 제작하는 이유는 정공과 전자의 이동속도가 상이하기 때문인데, 적절한 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 만들어 주면 정공과 전자가 효과적으로 전달될 수 있으며, 소자 내 정공과 전자의 균형이 이루어져 발광 효율을 높일 수 있다.
- [0006] 전자 주입층에서 주입된 전자와 정공 주입층에서 전달된 정공은 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성하게 되며 일중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지며 발광하는 것을 형광이라고 하고, 삼중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지는 발광을 인광이라고 한다. 이론적으로 캐리어가 발광층에서 재결합하여 엑시톤이 발생될 때 일중항과 삼중항 여기자의 비율이 1:3의 비율로 발생되게 되며, 인광을 이용할 경우 내부 양자 효율이 100%에 이를 수 있다.
- [0007] 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl)등의 카바졸계 화합물 등이 사용되며, 인광 도판트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다.
- [0008] 그러나 현재 사용되는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도(Tg)가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

발명의 내용

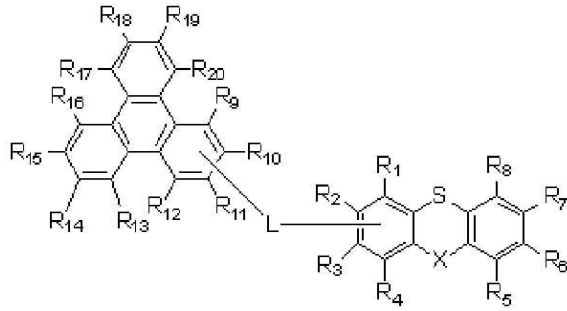
해결 하고자하는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능 및/또는 발광능(형광 또는 인광)을 가진 트리페닐렌계 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

화학식 1



[0011]

[0012]

상기 식에서, X는 황 또는 산소 원자이고;

[0013]

R₁ 내지 R₂₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환의 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환의 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노이며, R₁ 내지 R₂₀은 서로 인접하는 기와 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0014]

L은 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 또는 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴이며, L이 치환기를 가질 경우 인접하는 치환기는 서로 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0015]

또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 상술된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

효과

[0016]

본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 유기 EL 소자용 재료로 사용되어 넓은 에너지 밴드 갭을 통하여 청색, 녹색의 형광 또는 인광 호스트 재료로 채택될 경우 종래에 사용되는 4,4-dicarbazolybiphenyl (CBP)에 비해 저 전력, 고 효율, 고 휘도 및 향상된 내구성과 수명을 확보할 수 있다. 또한, 분자 내의 전자 특성 치환기와 정공 특성 치환기를 모두 포함함으로써, 양극과 음극 사이에 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 및/또는 전자 수송층 재료로도 응용될 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능 및 수명 면에서 크게 향상될 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0017]

본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물, 구체적으로 삼중항 에너지 레벨이 적절하지 않아 인광 호스트로서의 특성을 충분히 발휘하지 못하는 트리페닐렌 모이어티(moiety)에, 아틸기를 함유한 링커(L)를 통해 d-오비탈을 가지는 S-함유 축합(fused) 헤테로환 모이어티(moiety)를 연결함으로써 오비탈 mixing을 통한 삼중항 에너지 레벨(Triplet energy state)을 안정하게 형성하는 효과를 유도함과 동시에 작용기에 의한 들뜬 에너지 레벨의 조절을 통한 3.0 eV < Δ < 4.1 eV의 바람직한 에너지 밴드갭을 형성하여 일반적인 인광 도판트와의 삼중항-삼중항 에너지 전이(triplet-triplet energy transition)를 잘 일으킬 수 있도록 유도하여, 소자의 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및/또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 트리페닐렌계 화합물(triphenylene-based compound)을 제공한다.

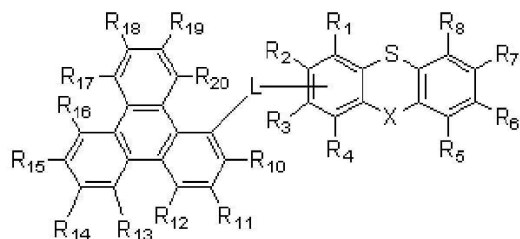
[0018] 본 발명의 화학식 1의 화합물에서, X는 황 또는 산소 원자이다. R_1 내지 R_{20} 은 각각 독립적으로 수소 또는 임의의 치환체이며, 이러한 치환체는 바람직한 에너지 밴드갭을 형성할 수 있다면 특별히 한정되지 않으며, 이의 비-제한적인 예로는 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬 (바람직하게는, C1-C8 알킬), 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환 (바람직하게는, 핵원자수 3 내지 24의 헤테로환), 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴 (바람직하게는, 핵원자수 5 내지 24의 헤테로아릴), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시 (바람직하게는, C1-C18 알콕시), 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬 (바람직하게는, C3-C18 사이클로알킬), 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬 (바람직하게는, 핵원자수 3 내지 18의 헤테로사이클로알킬), 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴 (바람직하게는, C5-C24 아릴), 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시 (바람직하게는, C5-C24 아릴옥시), (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴) C1-C40 알킬 (바람직하게는, (C5-C24 아릴)C1-C8 알킬), 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐 (바람직하게는, C2-C18 알케닐), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민 (바람직하게는, C1-C18 알킬아민), (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴) C1-C40 알킬아민 (바람직하게는, (C5-C24 아릴)C1-C18 알킬아민), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴 (바람직하게는, C1-C18 알킬실릴), 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴 (바람직하게는, C5-C18 아릴실릴), 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴 (바람직하게는, C7-C20 케토아릴), 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 (바람직하게는, C1-C8 할로알킬), 시아노 등을 들 수 있으며, R_1 내지 R_{20} 은 서로 인접하는 기와 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합 (fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0019] 상기 링커 L은 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴) C1-C40알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 또는 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴이며, L이 치환기를 가질 경우 인접하는 치환기는 서로 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0020] 상기 L, R_1 내지 R_{20} 의 알킬, 헤테로환, 헤테로아릴, 알콕시, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 아릴옥시, 아릴알킬, 알케닐, 알킬아민, 아릴알킬아민, 알킬실릴, 아릴실릴, 케토아릴, 및 할로알킬의 치환기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, C1-C40 알킬, 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, C5-C40 아릴, C5-C60 아릴옥시, (C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알킬아민, (C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, C1-C40 알킬실릴, C5-C40 아릴실릴, C7-C40 케토아릴, C1-C40 할로알킬 및 시아노로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 또한, 이들 치환기는 각각 독립적으로 C1-C40 알킬, C5-C40 아릴, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 등으로 추가로 치환될 수 있다.

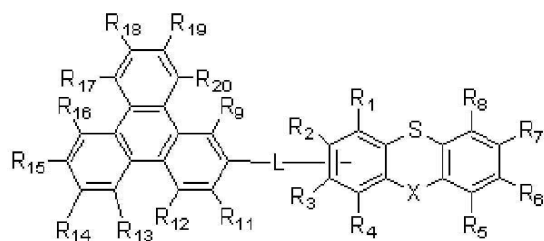
[0021] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 대표적인 예로서 하기 화학식 1a 또는 1b로 표현될 수 있다:

화학식 1a



[0022]

화학식 1b



[0023]

[0024]

[0025]

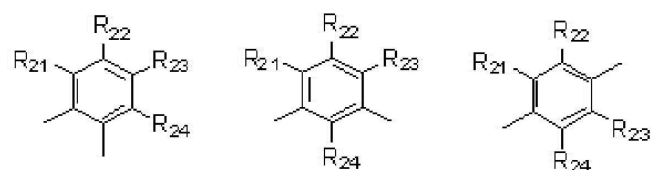
[0026]

상기 식에서,

X, L, R₁ 내지 R₂₀은 앞서 정의된 바와 같다.

링커 L은 하기 화학식 2로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다:

화학식 2



[0027]

[0028]

[0029]

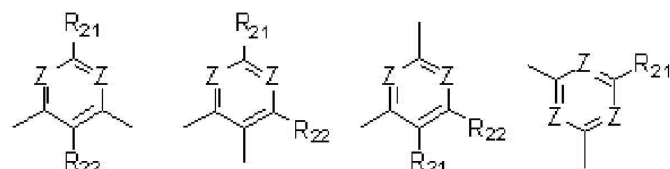
[0030]

상기 식에서,

R₂₁ 내지 R₂₄는 앞서 정의된 R₁ 내지 R₂₀의 정의와 같다.

링커 L은 하기 화학식 3으로 구성된 군으로부터 선택될 수도 있다:

화학식 3



[0031]

[0032]

[0033]

상기 식에서,

R₂₁ 및 R₂₂는 앞서 정의된 바와 같고,

[0034]

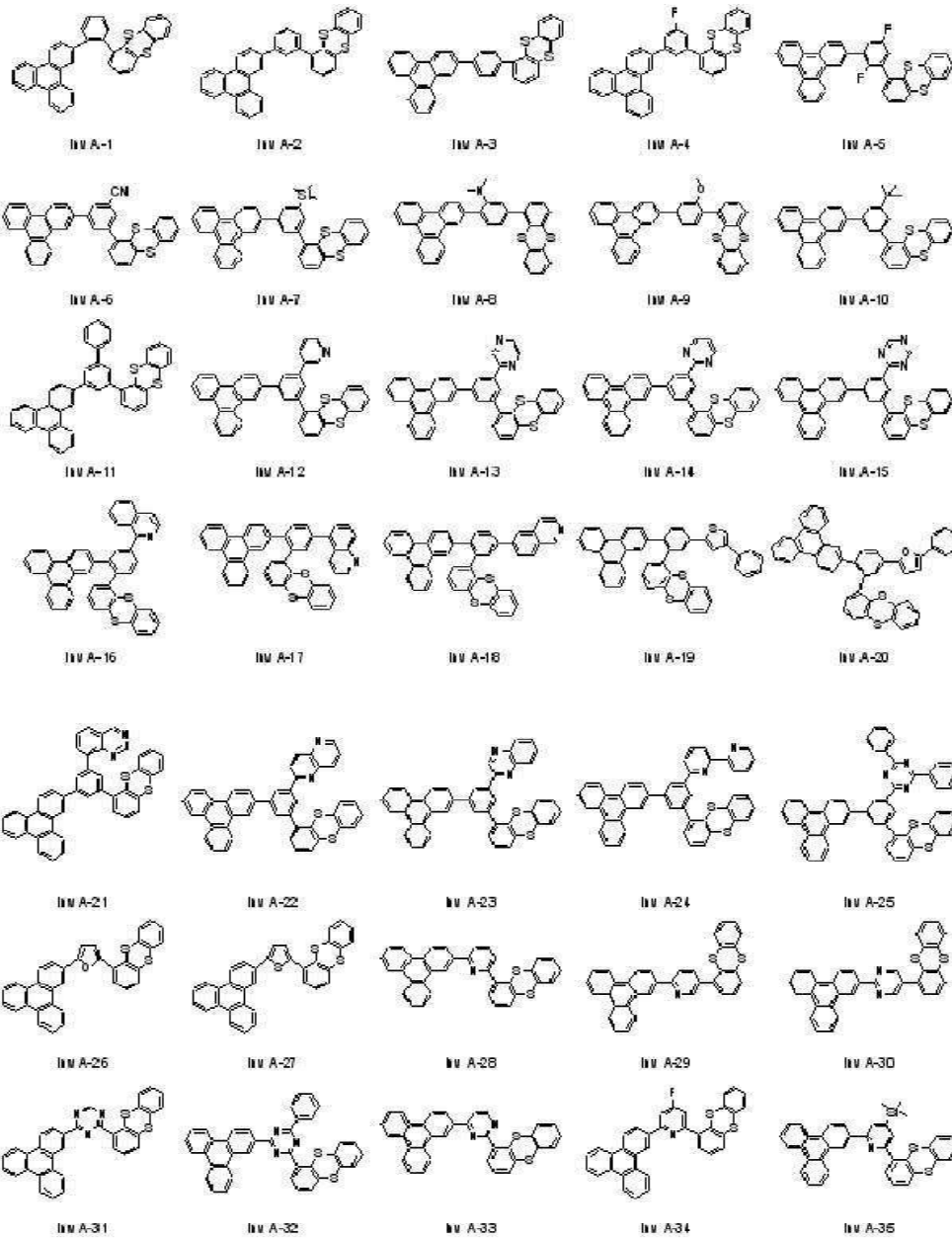
복수 개의 Z 중 적어도 하나는 질소 원자이고 나머지는 탄소 원자이며, Z에 부착된 수소 원자는 비치환되거나 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴옥시, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아민, (치환 또는 비치환된 C5-C60 아릴)C1-C40 알킬아민, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 또는 시아노로 치환될 수 있으며, 이들 치환기, R₂₁ 및 R₂₂는 서로 인접하는 기와 결합하여 핵원자수 5 내지 40의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0035]

상기 링커 L은 트리페닐렌 및 S-함유 축합환과 메타 결합으로 연결된 형태가 바람직하다.

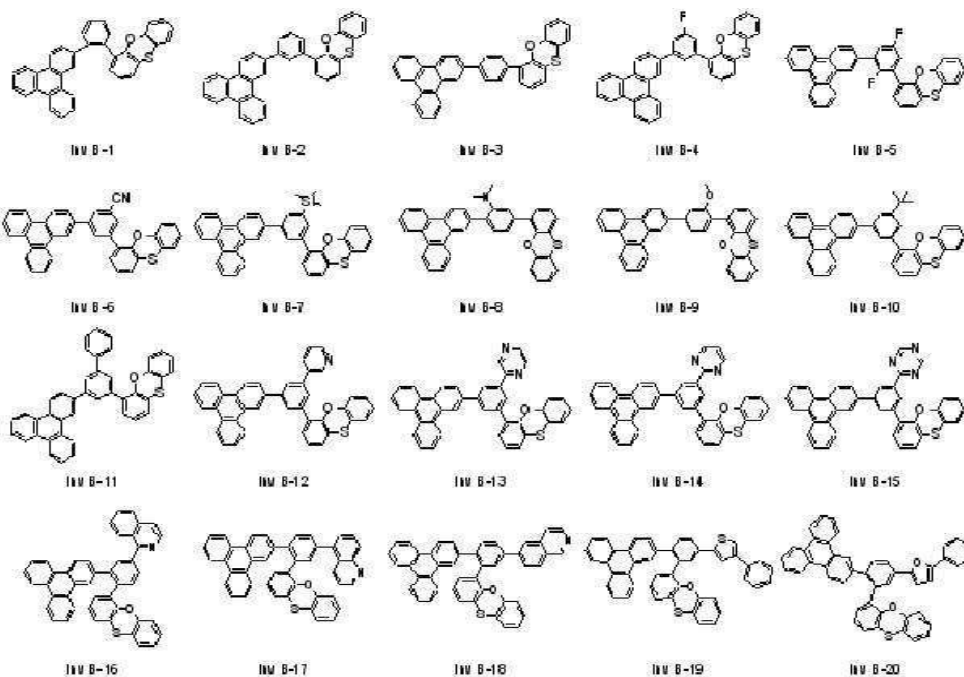
[0036]

하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.

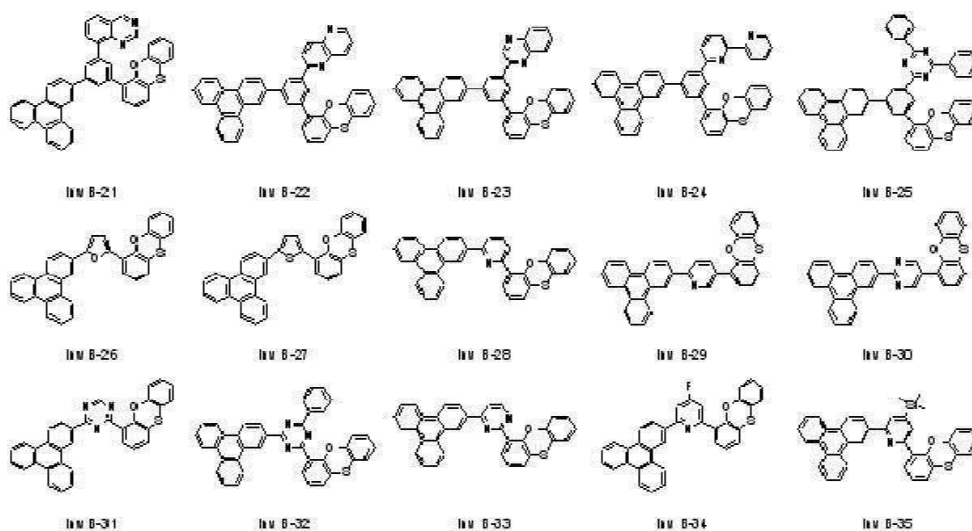


[0037]

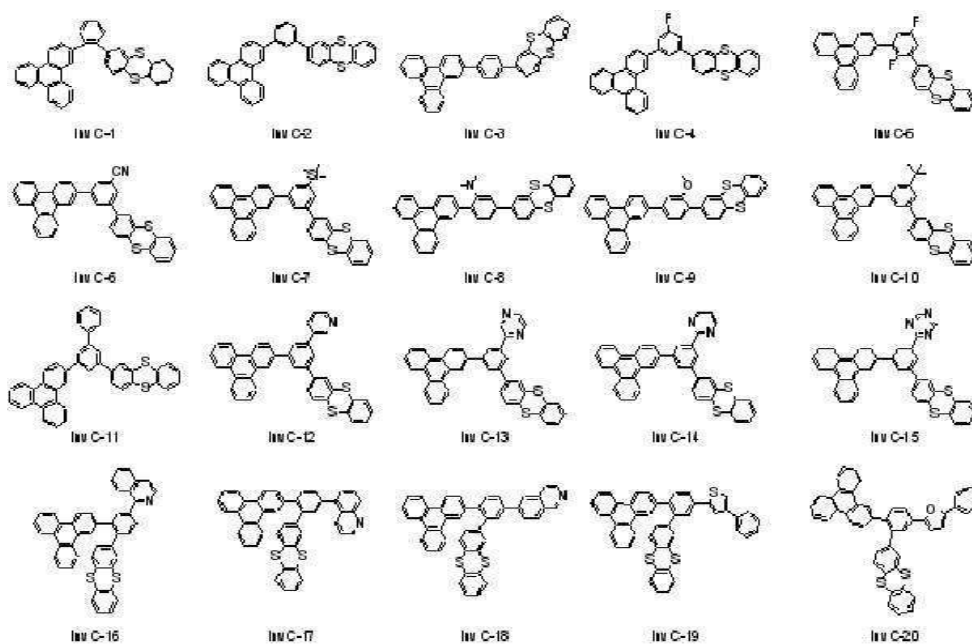
[0038]



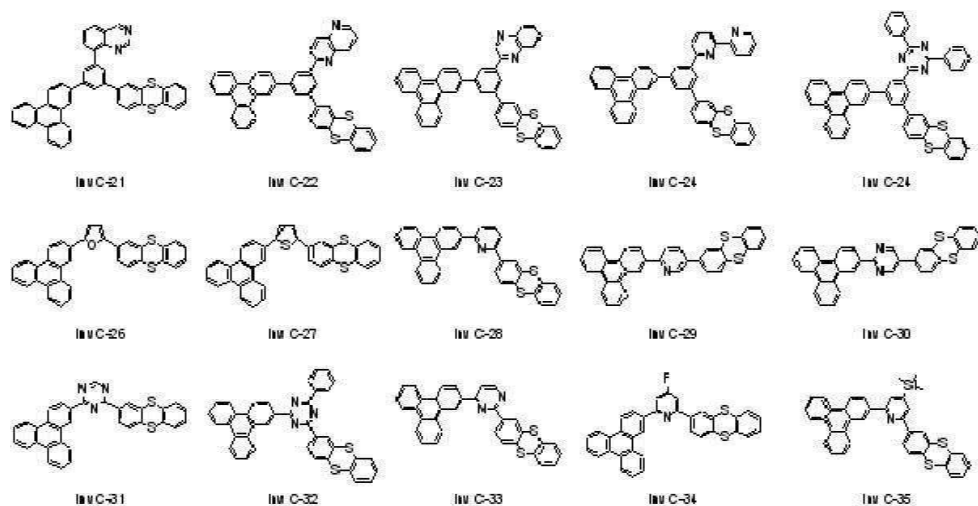
[0039]



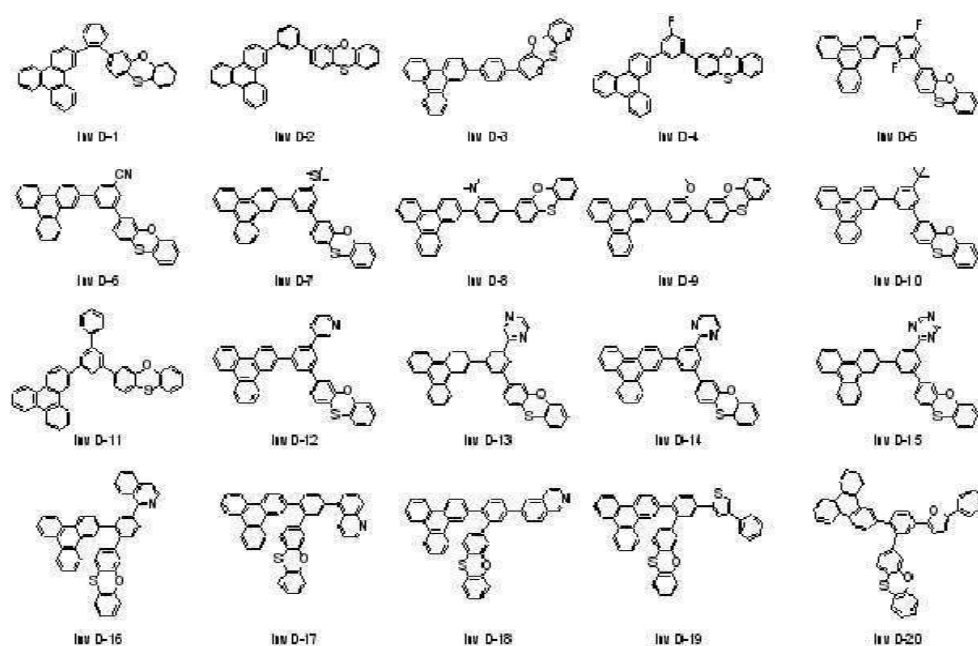
[0040]



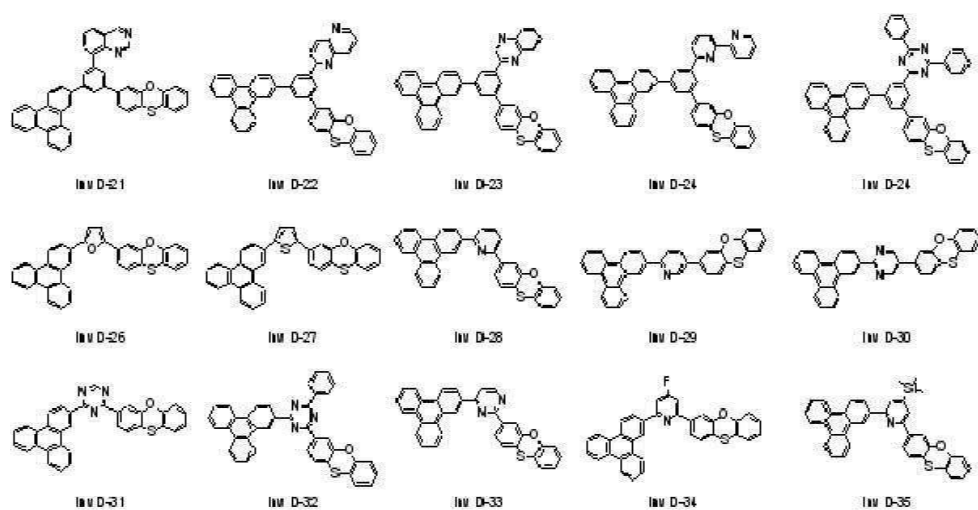
[0041]



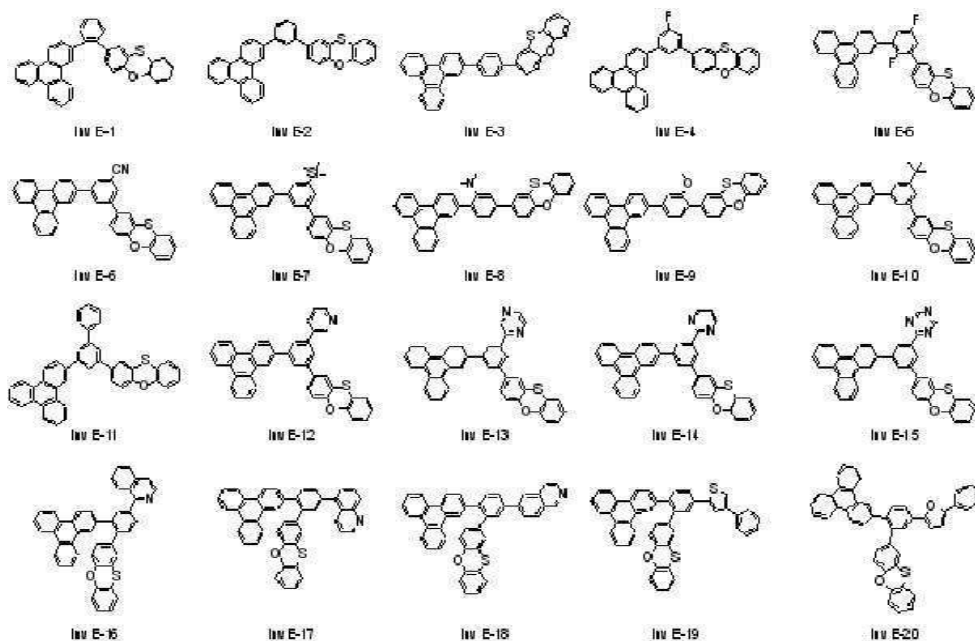
[0042]



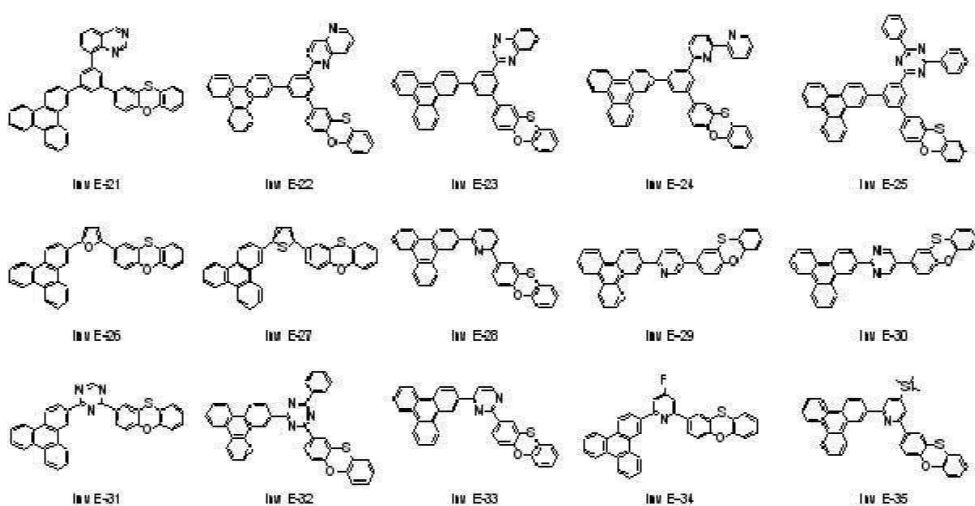
[0043]



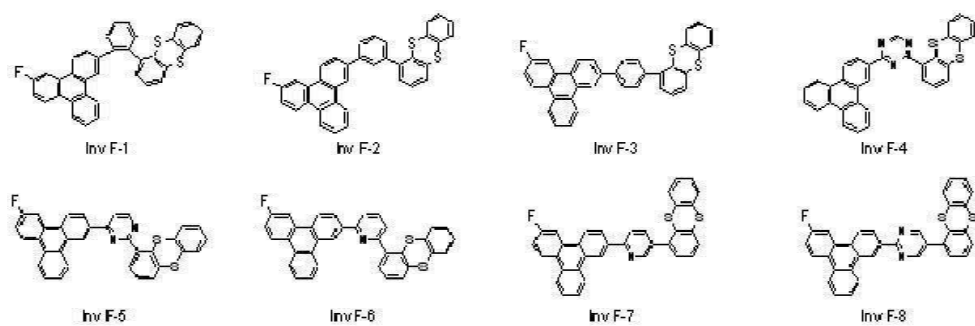
[0044]



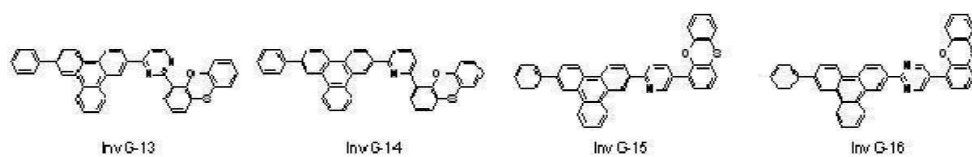
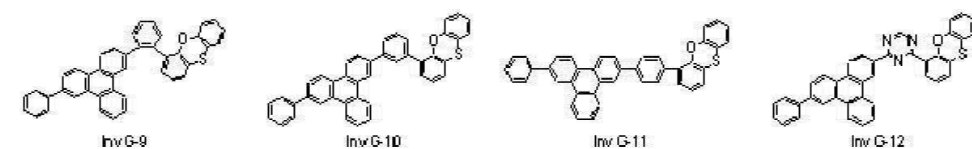
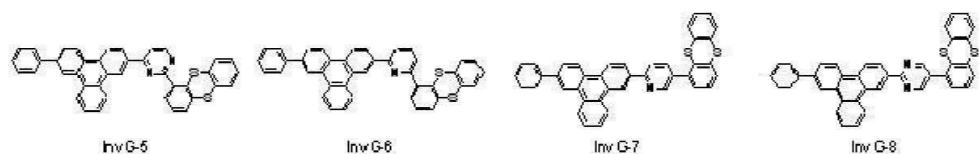
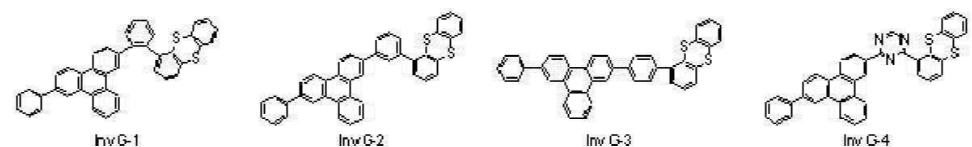
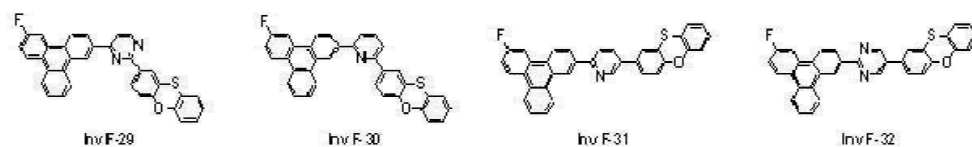
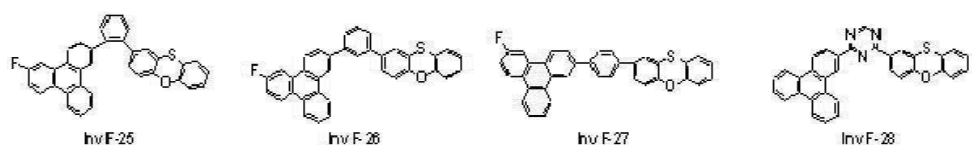
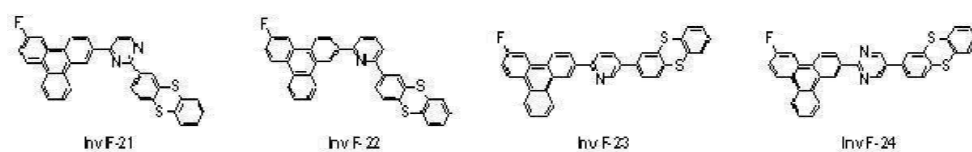
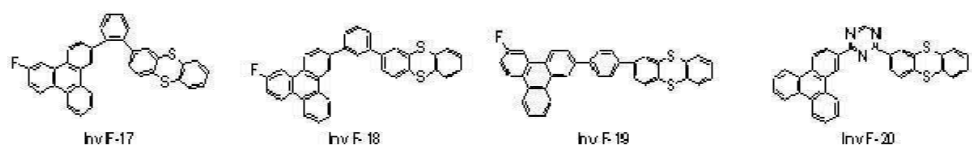
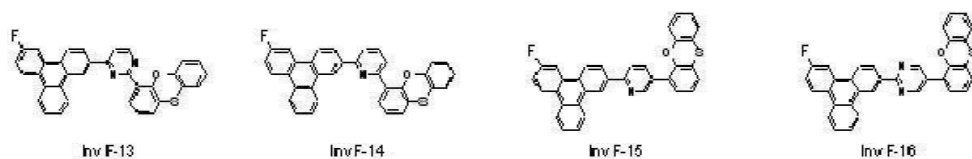
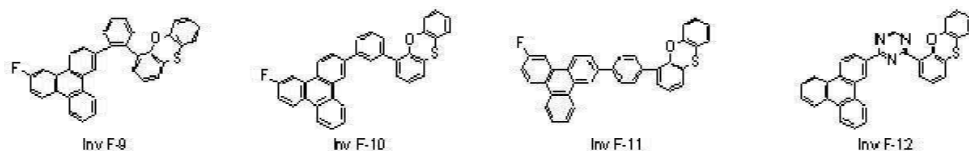
[0045]

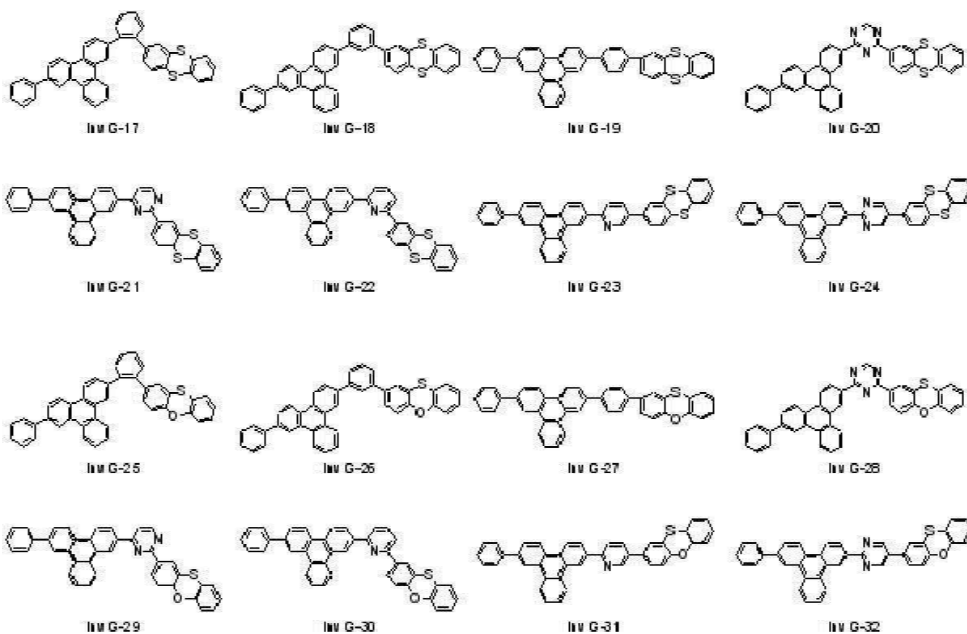


[0046]



[0047]





[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

본 발명에서 사용된 "비치환된 알킬"은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 포함한다.

"비치환된 사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소 그룹을 포함한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노보닐(norbornyl), 등이 포함되지만 이에 한정되는 것은 아니다.

"비치환된 알콕시"는 1 내지 40개의 탄소 원자가 산소와 부착된 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함하는 것으로 해석한다. 알콕시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등이 포함될 수 있으며 이에 한정되지는 않는다.

"비치환된 헤테로환(heterocycle)"은 핵원자수 3 내지 60의 방향족 및/또는 비-방향족 고리를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 헤테로환의 비-제한적인 예로는 3-1H-벤즈이미다졸-2-온, 2-테트라히드로푸라닐, 2-테트라히드로티오펜, 2-모르폴리닐, 3-모르폴리닐, 1-피롤리디닐, 1-피페라지닐, 2-피페라지닐, 4-티아졸리디닐, 벤조사닐(benzoxanyl), 벤조피롤리디닐(benzopyrrolidinyl), 벤조피페리디닐(benzopiperidinyl), 벤조티아닐(benzothianyl) 등이 포함된다. 나아가, 본원에서 사용된 헤테로환은 하나 이상의 방향족 또는 비-방향족 고리와 축합된 것도 포함하는 것으로 해석한다. 본 발명에서 헤테로환은 헤테로사이클로알킬 및 헤테로아릴과 중첩적인 의미로 사용될 수도 있다.

"비치환된 아릴"은 단독 고리 혹은 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 5 내지 60의 방향족 부위를 의미하며, 본원에서 "아릴옥시", "아릴알킬", "아릴실릴" 등에서 언급되고 있다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 히드록시페닐, 알콕시페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등이 포함되며 이에 한정되는 것은 아니다.

"비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다. 헤테로아릴의 예로는 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리를 포함하고, 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등도 포함하는 것으로 해석한다.

"비치환된 헤테로사이클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이의 비-제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있다.

- [0061] "비치환된 알케닐(alkenyl)"은 탄소 수 2 내지 40의 알킬의 중앙 또는 말단에 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 라디칼을 의미한다. 알케닐의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등을 포함하며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] "비치환된 아릴옥시"는 탄소수 5 내지 60의 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 포함하고, "비치환된 아릴알킬(arylalkyl)"은 아랄킬(aralkyl)로도 불리며 벤질, 페닐에틸 등을 포함한다.
- [0063] "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 5 내지 40의 아릴로 치환된 실릴이며, "케토아릴(ketoaryl)"은 카보닐기가 부착된 아릴을 의미하며, "할로알킬(haloalkyl)"은 불소, 염소, 브롬 등의 할로젠 원자로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0064] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다(*Chem. Rev.*, 60:313 (1960); *J. Chem. SOC.* 4482 (1955); *Chem. Rev.* 95: 2457 (1995) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [0065] 본 발명은 또한 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.
- [0066] 상기 화학식 1의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서 발광층은 인광 도판트 재료 또는 형광 도판트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질, 정공주입 물질 및/또는 전자수송물질로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 화학식 1의 화합물은 인광 호스트 또는 형광 호스트, 특히 바람직하게는 인광 호스트로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 화합물은 150℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지고 있어, 이러한 화합물을 유기 EL 소자의 유기층으로 사용할 경우 유기 EL 소자 내에서 결정화가 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기관, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층 및 전자 수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.
- [0070] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기층 계면에 절연층 또는 접촉층이 삽입될 수도 있다.
- [0071] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 상기 유기층은 진공 증착이나 용액 도포에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [0072] 본 발명의 유기 EL 소자는, 유기층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표현된 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기층 및 전극을 형성할 수 있다.
- [0073] 예컨대, 기관으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- [0074] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통

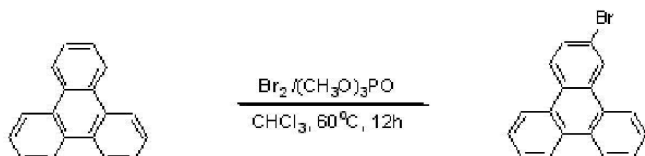
상의 물질이 사용될 수 있다.

[0077] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] <준비예 1> 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(triphenylene-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane의 합성

[0079] <단계 1> 2-Bromotriphenylene의 합성

반응식 1



[0080]

[0081] Triphenylene(50 g, 219.0 mmol)을 Chloroform 750 ml와 Trimethyl phosphate 51 ml(438.0 mmol)에 용해시킨 후 용액을 질소 분위기에서 60°C 로 가열, 교반하였다.

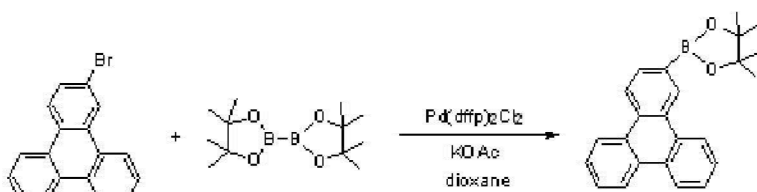
[0082] 반응 혼합물에 Bromine(35g, 219.0 mmol)을 9시간 동안 천천히 적가하고, 3시간 더 질소 분위기에서 60°C 로 가열, 교반한 후 상온으로 식힌 뒤, 포화 Sodium thiosulphate 수용액(350 ml)를 첨가하여 반응을 종결한 뒤, 분리깔데기를 이용하여 유기용액만을 받아 낸 뒤, Brine 50 ml로 3회 세정하였다.

[0083] 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조한 후 여과, 세척하고 여액을 감압 농축하였다. 농축물을 과량의 Dichloromethane에 녹여 Silica gel을 이용하여 여과하고 감압 농축한 다음 Acetone/Hexane (500 ml/2000 ml)으로 재결정한 후 여과, 건조하여 백색 고형의 표제 화합물(56g, 수율: 83%)을 수득하였다.

[0084] GC-Mass (이론치: 306.00 g/mol, 측정치: 306 g/mol)

[0085] <단계 2> 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(triphenylene-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane의 합성

반응식 2



[0086]

[0087] 상기 <단계 1>에서 얻어진 화합물 (50 g, 164 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (83 g, 327 mmol), $\text{Pd}(\text{dffp})_2\text{Cl}_2$ (4.08 g, 4.92 mmol), 및 potassium acetate (48 g, 490 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 1,4-dioxane 810 ml에 용해시킨 다음 12시간 동안 환류 교반하였다.

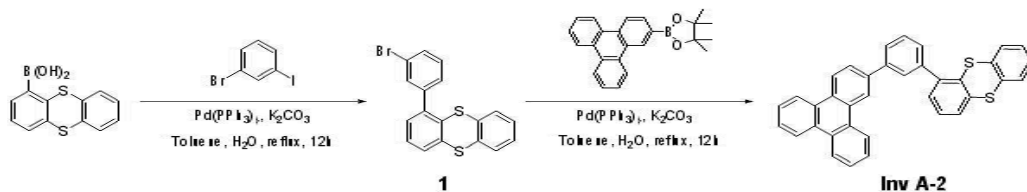
[0088] 반응이 종결된 후 얼음물 400 ml를 첨가하고 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 한 다음 얻어진 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물(crude product)을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 표제 화합물(40.5 g, 수율 68%)을 수득하였다.

[0089] GC-Mass (이론치: 354.18 g/mol, 측정치: 354 g/mol)

[0090] $^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8 , 500MHz) δ (ppm) 1.4(S, 12H), 7.65(m, 4H), 8.0(m, 2H), 8.73(m, 3H), 8.78(m, 2H), 9.14(S, 1H)

[0091] <합성예 1> 화합물 Inv A-2의 합성

반응식 3



[0092]

[0093] <단계 1> 화합물 1의 합성

[0094] Thianthren-1-ylboronic acid(10.2g, 39.3mmol), 1-bromo-3-Iodobenzene (16.7 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Potassium Carbonate(8.1 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0095] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 표제 화합물(9.5 g, 수율 65 %)을 수득하였다.

[0096] GC-Mass (이론치: 369.95 g/mol, 측정치: 369 g/mol)

[0097] <단계 2> 화합물 Inv A-2의 합성

[0098] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.12 g, 20.09mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(7.4g, 20.09mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.201 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 133 ml에 용해시킨 후 Potassium Carbonate(5.55 g, 40.2 mmol)을 녹인 수용액 67 ml를 첨가하고 12시간 동안 환류 교반하였다.

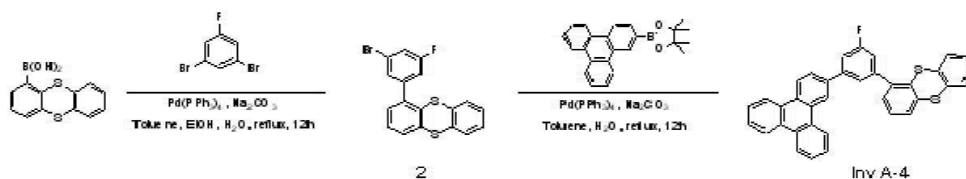
[0099] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-2(6.2 g, 수율 60 %)을 수득하였다.

[0100] GC-Mass (이론치: 518.69 g/mol, 측정치: 518 g/mol)

[0101] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.80(m, 2H), 6.86(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.00(m, 3H), 7.33(m, 1H), 7.44(m, 2H), 7.70(s, 1H), 7.82(m, 1H), 7.88(m, 2H), 8.04(m, 1H), 8.12(m, 2H), 8.18(m, 1H), 8.93(m, 2H), 9.15(s, 1H)

[0102] <합성예 2> 화합물 Inv A-4의 합성

반응식 4



[0103]

[0104] <단계 1> 화합물 2의 합성

[0105] Thianthren-1-ylboronic acid (10.2g, 39.3mmol), 1,3-Dibromo-5-fluorobenzene 15 g (58.9 mmol) 및

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합 용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0106] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 2(9.1 g, 수율 60 %)을 수득하였다

[0107] GC-Mass (이론치: 387.94 g/mol, 측정치: 387 g/mol)

[0108] <단계 2> 화합물 Inv A-4의 합성

[0109] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.5 g, 21.17mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 2(7.4g, 19.25mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.22 g, 0.193 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 128 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.1 g, 38.5 mmol)을 녹인 수용액 64 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

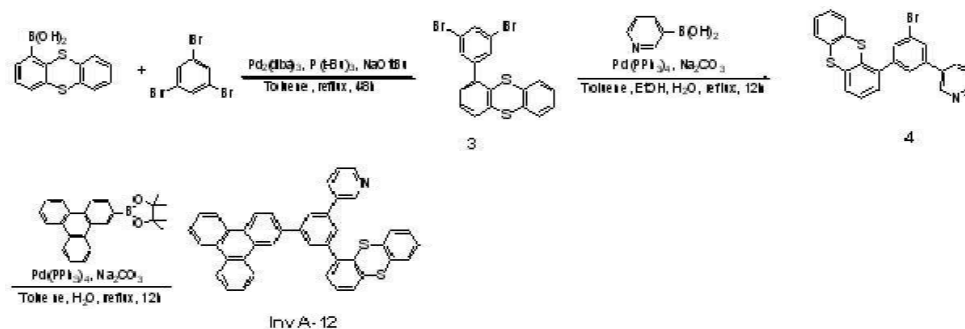
[0110] 반응 종료 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-4(7.4 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

[0111] GC-Mass (이론치: 536.68 g/mol, 측정치: 536 g/mol)

[0112] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) d (ppm) 6.80~6.86(m, 3H), 6.96~7.02(m, 4H), 7.15(m, 2H), 7.47(S, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.04(m, 1H), 8.12~8.18(m, 3H), 8.93(m, 2H), 9.15(S, 1H)

[0113] <합성예 3> 화합물 Inv A-12의 합성

반응식 5



[0114]

[0115] <단계 1> 화합물 3의 합성

[0116] Thianthren-1-ylboronic acid (30 g, 22.58 mmol), 1,3,5-Tribromobenzene (84.7 g, 22.58 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26 g, 0.226 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 151 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.8 g, 45.2 mmol)을 녹인 수용액 75 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0117] 반응 종료 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 3(10.2 g, 수율 83 %)을 수득하였다.

[0118] GC-Mass (이론치: 447.86 g/mol, 측정치: 447 g/mol)

[0119] <단계 2> 화합물 4의 합성

[0120] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 3(20.0g, 44.9mmol), 3-Pyridineboronic acid (5.52 g, 44.9 mmol) 및

Pd(PPh₃)₄ (0.52 g, 0.449 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 225 ml와 Ethanol 112 ml의 혼합 용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 112 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0121] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 4(13 g, 수율 65 %)을 수득하였다.

[0122] GC-Mass (이론치: 446.98 g/mol, 측정치: 447 g/mol)

[0123] <단계 3> 화합물 Inv A-12의 합성

[0124] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.0 g, 22.58mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 4(10.1g, 22.58mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.26 g, 0.226 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 151 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.8 g, 45.2 mmol)을 녹인 수용액 75 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

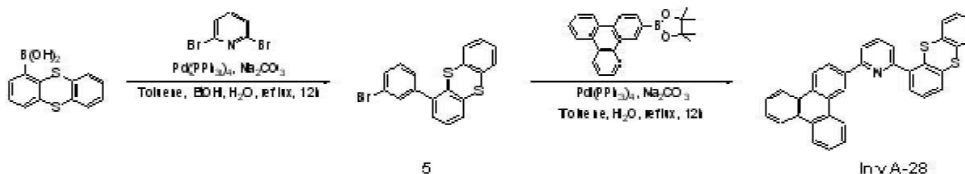
[0125] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-12(9.14 g, 수율 68 %)을 수득하였다.

[0126] GC-Mass (이론치: 595.14 g/mol, 측정치: 595 g/mol)

[0127] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.80~6.96(m, 4H), 6.96~7.02(m, 4H), 7.44(m, 1H), 7.66(S, 3H), 7.82~7.88(m, 4H), 7.97 (m, 1H), 8.04(m, 1H), 8.12~8.18(m, 3H), 8.70(m, 1H), 8.81(S, 1H), 8.93 (m, 2H), 9.15(m, 1H)

[0128] <합성예 4> 화합물 Inv A-28의 합성

반응식 6



[0129]

[0130] <단계 1> 화합물 5의 합성

[0131] Thianthren-1-ylboronic acid (10.2g, 39.3mmol), 2,6-Dibromopyridine(14 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0132] 반응 종료 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 5(9.3 g, 수율 64 %)을 수득하였다.

[0133] GC-Mass (이론치: 369.95 g/mol, 측정치: 369 g/mol)

[0134] <단계 2> 화합물 Inv A-28의 합성

[0135] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 5(8.9g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

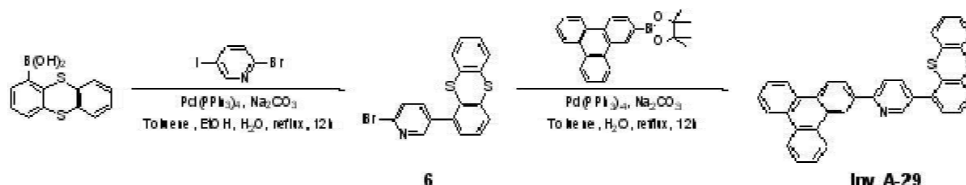
[0136] 반응 종료 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-28(8.7 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[0137] GC-Mass (이론치: 519.11 g/mol, 측정치: 519 g/mol)

[0138] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 6.80(m, 2H), 6.89(m, 1H), 7.00~7.02(m, 3H), 7.14~7.19(m, 3H), 7.53(m, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.12(m, 2H), 8.21(m, 1H), 8.55(m, 1H), 8.93(m, 2H), 9.66(S, 1H).

[0139] <합성예 5> 화합물 Inv A-29의 합성

반응식 7



[0140]

[0141] <단계 1> 화합물 6의 합성

[0142] Thianthren-1-ylboronic acid(11.3 g, 43.3mmol), 2-Bromo-5-iodopyridine(14 g, 64.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.50 g, 0.433 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 217 ml와 Ethanol 108 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 108 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0143] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 6(10.4 g, 수율 65 %)을 수득하였다.

[0144] GC-Mass (이론치: 370.94 g/mol, 측정치: 370 g/mol)

[0145] <단계 2> 화합물 Inv A-29의 합성

[0146] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0 mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 6(8.9g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

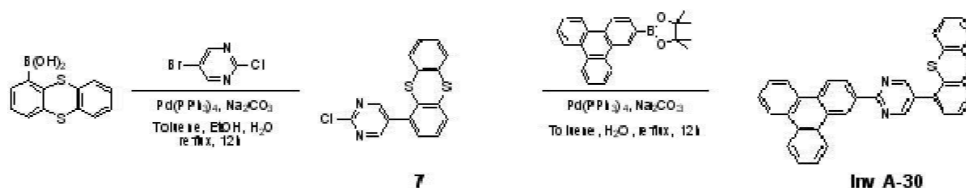
[0147] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-29(8.5 g, 수율 68 %)을 수득하였다.

[0148] GC-Mass (이론치: 519.11 g/mol, 측정치: 519 g/mol)

[0149] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 6.80~6.96(m, 4H), 6.96~7.02(m, 4H), 7.60(m, 1H), 7.69(m, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.12(m, 2H), 8.21(m, 1H), 8.55(m, 1H), 8.78(m, 1H), 8.93(m, 2H), 9.66(S, 1H).

[0150] <합성예 6> 화합물 Inv A-30의 합성

반응식 8



[0151]

[0152]

<단계 1> 화합물 7의 합성

[0153]

Thianthren-1-ylboronic acid(10.6 g, 40.6mmol), 5-Bromo-2-chloropyrimidine(7.9 g, 40.6 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.47 g, 0.406 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 203 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 102 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0154]

반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 7(9.32 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[0155]

GC-Mass (이론치: 327.99 g/mol, 측정치: 328 g/mol)

[0156]

<단계 2> 화합물 Inv A-30의 합성

[0157]

상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 7(7.87g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 이틀 동안 환류 교반하였다.

[0158]

반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv A-30(8.5 g, 수율 68 %)을 수득하였다.

[0159]

GC-Mass (이론치: 520.11 g/mol, 측정치: 520 g/mol)

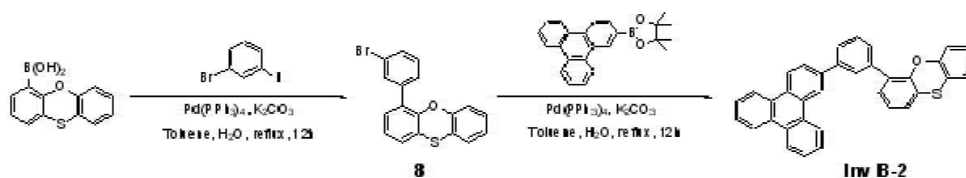
[0160]

¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.80~6.86(m, 3H), 6.96~7.02(m, 4H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.04(m, 1H), 8.12~8.18(m, 3H), 8.84(m, 2H), 8.93(m, 2H), 9.15(s, 1H)

[0161]

<합성예 7> 화합물 Inv B-2의 합성

반응식 9



[0162]

[0163]

<단계 1> 화합물 8의 합성

[0164]

Phenoxathiin-4-ylboronic acid(8.8g, 39.3mmol), 1-bromo-3-Iodobenzene (16.7 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Potassium carbonate (8.1 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0165]

반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))

로 정제하여 백색 고체의 화합물 8(9.3 g, 수율 67 %)을 수득하였다.

[0166] GC-Mass (이론치: 353.97 g/mol, 측정치: 353 g/mol)

[0167] <단계 2> 화합물 Inv B-2의 합성

[0168] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.12 g, 20.09mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 8(7.1g, 20.09mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.201 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 133 ml에 용해시킨 후 Potassium carbonate (5.55 g, 40.2 mmol)을 녹인 수용액 67 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

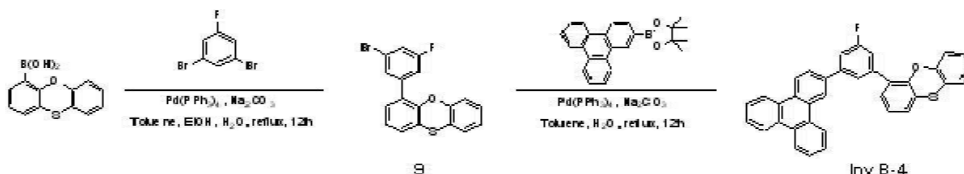
[0169] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-2(6.6 g, 수율 65 %)을 수득하였다.

[0170] GC-Mass (이론치: 502.14 g/mol, 측정치: 502 g/mol)

[0171] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 6.72(m, 1H), 6.84(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.12~7.18(m, 4H), 7.38~7.44(m, 3H), 7.70(s, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.04(m, 1H), 8.12 ~ 8.18(m, 3H), 8.93(m, 2H), 9.15(s, 1H).

[0172] <합성예 8> 화합물 Inv B-4의 합성

반응식 10



[0173]

[0174] <단계 1> 화합물 9의 합성

[0175] Phenoxathiin-4-ylboronic acid(8.8g, 39.3mmol), 1,3-Dibromo-5-fluorobenzene(15 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합 용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0176] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 9(9.4 g, 수율 64 %)을 수득하였다.

[0177] GC-Mass (이론치: 371.96 g/mol, 측정치: 371 g/mol)

[0178] <단계 2> 화합물 Inv B-4의 합성

[0179] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.5 g, 21.17mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 9(7.2g, 19.25mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.22 g, 0.193 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 128 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.1 g, 38.5 mmol)을 녹인 수용액 64 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

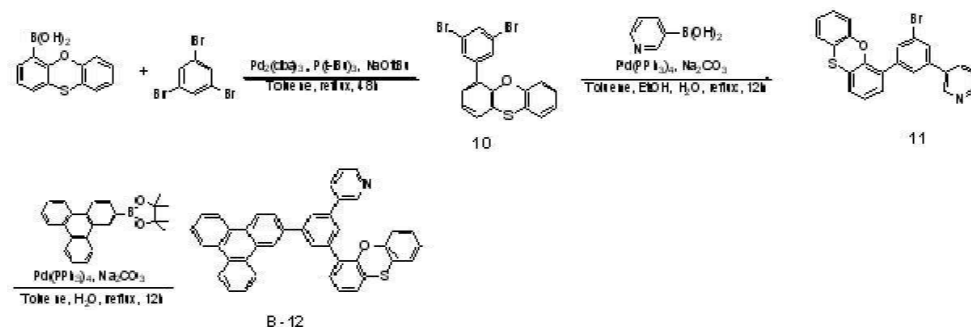
[0180] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-4(7.7 g, 수율 77 %)을 수득하였다.

[0181] GC-Mass (이론치: 520.13 g/mol, 측정치: 520 g/mol)

[0182] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) δ (ppm) 6.72(m, 1H), 6.84(m, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.15(m, 2H), 7.47(S, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.04(m, 1H), 8.12~8.18(m, 3H), 8.93(m, 2H), 9.15(S, 1H).

[0183] <합성예 9> 화합물 Inv B-12의 합성

반응식 11



[0184]

[0185] <단계 1> 화합물 10의 합성

[0186] Phenoxathiin-4-ylboronic acid(5.1 g, 22.58 mmol), 1,3,5-Tribromobenzene (7.1 g, 22.58 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26 g, 0.226 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 151 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.8 g, 45.2 mmol)을 녹인 수용액 75 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0187] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 10(7.8 g, 수율 80 %)을 수득하였다.

[0188] GC-Mass (이론치: 431.88 g/mol, 측정치: 432 g/mol)

[0189] <단계 2> 화합물 11의 합성

[0190] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 10(19.4g, 44.9mmol), 3-Pyridineboronic acid(5.52 g, 44.9 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.52 g, 0.449 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 225 ml와 Ethanol 112 ml의 혼합 용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 112 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0191] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 11(12.8 g, 수율 66 %)을 수득하였다.

[0192] GC-Mass (이론치: 431 g/mol, 측정치: 431 g/mol)

[0193] <단계 3> 화합물 B-12의 합성

[0194] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.0 g, 22.58mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 11(9.7g, 22.58mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26 g, 0.226 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 151 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.8 g, 45.2 mmol)을 녹인 수용액 75 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

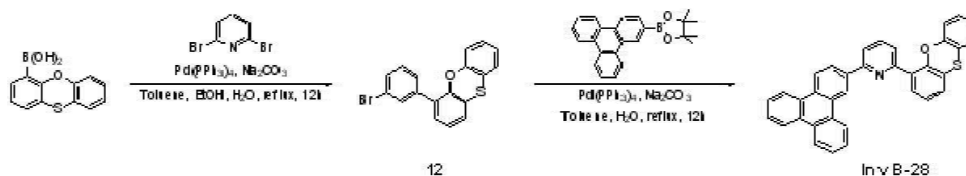
[0195] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-12(8.4 g, 수율 64 %)을 수득하였다.

[0196] GC-Mass (이론치: 579.17 g/mol, 측정치: 579 g/mol)

[0197] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) δ (ppm) 6.72(m, 1H), 6.84(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.12~7.18(m, 4H), 7.44(m, 1H), 7.66(s, 3H), 7.82~7.88(m, 4H), 7.97 (m, 1H), 8.04(m, 1H), 8.12~8.18(m, 3H), 8.70(m, 1H), 8.81(s, 1H), 8.93 (m, 2H), 9.15(m, 1H).

[0198] <합성예 10> 화합물 Inv B-28의 합성

반응식 12



[0199]

[0200] <단계 1> 화합물 12의 합성

[0201] Phenoxathiin-4-ylboronic acid(9.6g, 39.3mmol), 2,6-Dibromopyridine(14 g, 58.9 mmol), 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0202] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 12(9.3 g, 수율 67 %)을 수득하였다.

[0203] GC-Mass (이론치: 353.97 g/mol, 측정치: 354 g/mol)

[0204] <단계 2> 화합물 Inv B-28의 합성

[0205] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 12(8.5g, 24.0mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

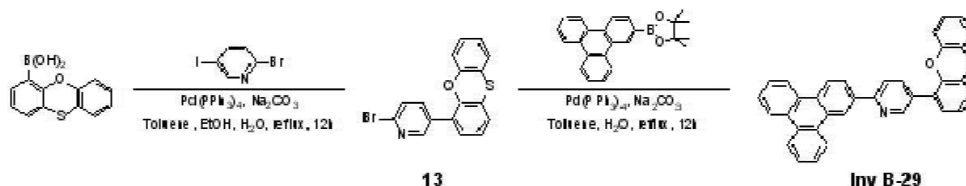
[0206] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-28(8.7 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

[0207] GC-Mass (이론치: 503.13 g/mol, 측정치: 503 g/mol)

[0208] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) δ (ppm) 6.72(m, 1H), 6.87(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.14~7.19(m, 6H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.12(m, 2H), 8.21(m, 1H), 8.55(m, 1H), 8.64(m, 1H), 8.93(m, 2H), 9.66(s, 1H).

[0209] <합성예 11> 화합물 Inv B-29의 합성

반응식 13



[0210]

[0211] <단계 1> 화합물 13의 합성

[0212] Phenoxathiin-4-ylboronic acid(10.8g, 43.3mmol), 2-Bromo-5-iodopyridine (14 g, 64.9 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.50 g, 0.433 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 217 ml와 Ethanol 108 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 108 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0213] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 13(10.8 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[0214] GC-Mass (이론치: 354.97 g/mol, 측정치: 355 g/mol)

[0215] <단계 2> 화합물 Inv B-29의 합성

[0216] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 13(8.5g, 24.0mmol), 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

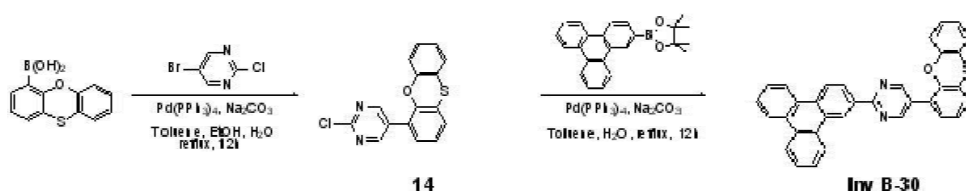
[0217] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-29(8.7 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

[0218] GC-Mass (이론치: 503.13 g/mol, 측정치: 503 g/mol)

[0219] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) d (ppm) 6.72(m, 1H), 6.84(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.12~7.18(m, 4H), 7.60(m, 1H), 7.69(m, 1H), 7.82~7.88(m, 4H), 8.12(m, 2H), 8.21(m, 1H), 8.55(m, 1H), 8.78(m, 1H), 8.93(m, 2H), 9.66(S, 1H).

[0220] <합성예 12> 화합물 Inv B-30의 합성

반응식 14



[0221]

[0222] <단계 1> 화합물 14의 합성

[0223] Phenoxathiin-4-ylboronic acid(9.9 g, 40.6mmol), 5-Bromo-2-chloropyrimidine(7.9 g, 40.6 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.47 g, 0.406 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 203 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 102 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0224] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 14(9.5 g, 수율 75 %)을 수득하였다.

[0225] GC-Mass (이론치: 312.02 g/mol, 측정치: 312 g/mol)

[0226] <단계 2> 화합물 Inv B-30의 합성

[0227] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 14(7.5 g, 24.0mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨

후 Sodium Carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 이틀동안 환류 교반하였다.

[0228] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv B-30(8.7 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

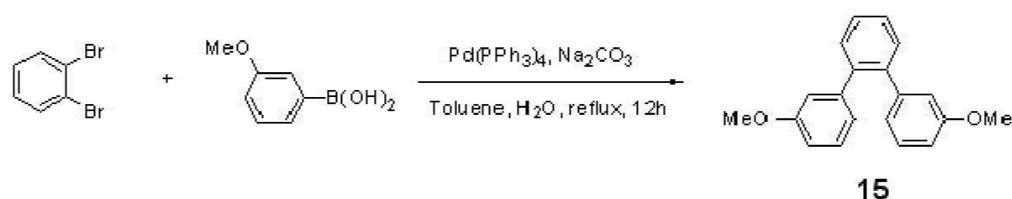
[0229] GC-Mass (이론치: 504.13 g/mol, 측정치: 504 g/mol)

[0230] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) d (ppm) 6.72 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.12~7.18(m, 4H), 7.82~7

[0231] <준비예 2> triphenylene-2,7-diyl bis(trifluoromethanesulfonate)의 합성

[0232] <단계 1> 화합물 15(3,3'-dimethoxy-o-terphenyl)의 합성

반응식 15



[0233]

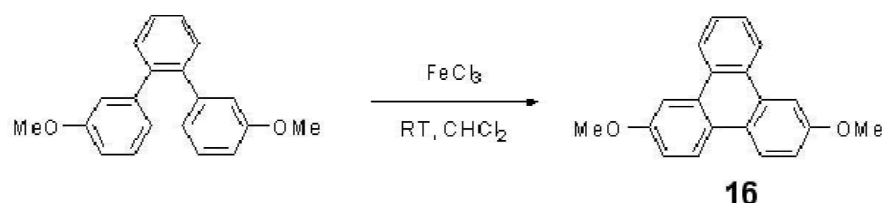
[0234] 1,2-dibromobenzene (50 g, 214 mmol), 3-methoxyphenylboronic acid(65.1 g, 428 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (4.95 g, 4.28 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 1.4 L 에 용해시킨 후 Sodium carbonate (118.2 g, 856 mmol)을 녹인 수용액 1.2 L 를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0235] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 200 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 15 (43.5 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[0236] GC-Mass (이론치: 290.13 g/mol, 측정치: 290 g/mol)

[0237] <단계 2> 화합물 16(2,7-dimethoxytriphenylene)의 합성

반응식 16



[0238]

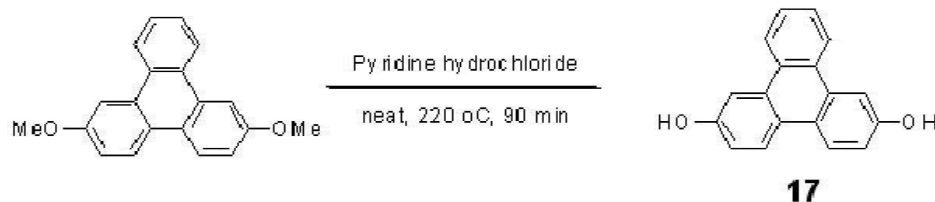
[0239] 상기 <단계 1>에서 얻어진 화합물 15 (40 g, 137 mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에, 디클로로메탄 1 L 에 용해시킨 다음 Iron(III) chloride (44.4 g, 274 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후, 2 당량의 iron(III) chloride를 추가로 첨가한 뒤, 한시간 더 교반하고 메틸알콜과 물을 1:1의 비율로 1L 첨가하였다.

[0240] 반응이 종결된 후, 유기층을 분리하여 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 3 (v:v))로 분리하여 31.6 g 의 생성물을 얻고 이를 아세토니트릴 600 ml에 재결정하여 얻은 노란색 고체의 화합물 16(28 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[0241] GC-Mass (이론치: 288.12 g/mol, 측정치: 288 g/mol),

[0242] <단계 3> 화합물 17(2,7-dihydroxytriphenylene)의 합성

반응식 17



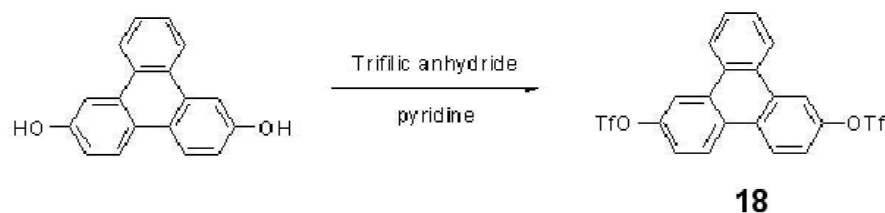
[0243]

[0244] 상기 <단계 2>에서 얻어진 화합물 16(25 g, 86 mmol) 및 pyridine hydrochloride (100g, 86 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 220℃에서 90 분간 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후, 조 산물을 과량의 물로 세척하여 화합물 17(20g, 수율 88 %)을 수득하였다.

[0245] GC-Mass (이론치: 260.08 g/mol, 측정치: 260 g/mol),

[0246] <단계 4> 화합물 18(triphenylene-2,7-diyl bis(trifluoromethanesulfonate))의 합성

반응식 18



[0247]

[0248] 상기 <단계 3>에서 얻어진 화합물 17(20 g, 77 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 pyridine 385 ml에 용해하여 0℃에서 교반하였다. 여기에 trifluoromethanesulfonyl anhydride (43.5 g, 154 mmol)를 천천히 한방울씩 적가 한 다음 상온에서 12시간 동안 교반하였다.

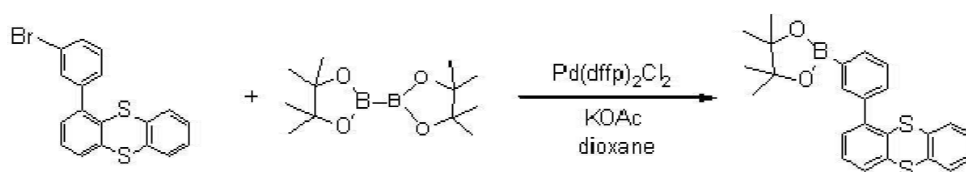
[0249] 반응이 종결된 후, 반응물을 감압 농축한 뒤 얻어진 고체를 플라스크에 넣고 메틸알콜 500 ml를 첨가하여 1시간 동안 교반 및 여과하여 백색 고체의 혼합물을 35 g 얻었다. 조 산물을 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 백색 고체의 화합물 18(28g, 수율: 68 %)을 수득하였다.

[0250] GC-Mass (이론치: 523.98 g/mol, 측정치: 524 g/mol),

[0251] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 7.83 ~ 7.85(m, 4H), 8.07(m, 2H), 8.52(m, 2H), 9.0(m, 2H)

[0252] <준비예 3> 4,4,5,5-tetramethyl-2-(3-(thianthren-1-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane 의 합성

반응식 19



[0253]

[0254] 상기 합성에 1의 <단계 1>에서 얻어진 화합물 1(60.7 g, 164 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-

bi(1,3,2-dioxaborolane) (83 g, 327 mmol), Pd(dffp)₂Cl₂ (4.08 g, 4.92 mmol) 및 potassium acetate (48 g, 490 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 1,4-dioxane 810 ml에 용해시킨 다음 12시간 동안 환류 교반하였다.

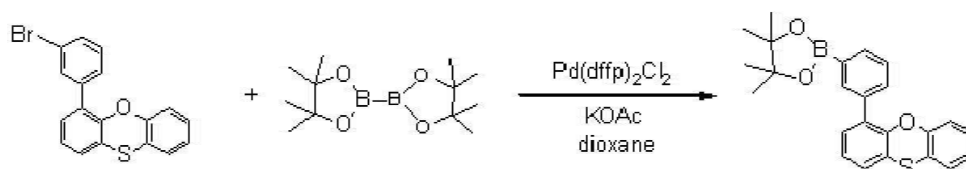
[0255] 반응이 종결된 후 얼음물 400 ml를 첨가하고 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 한 다음 얻어진 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 표제 화합물(54.8 g, 수율 80 %)을 수득하였다.

[0256] GC-Mass (이론치: 418.12 g/mol, 측정치: 418 g/mol).

[0257] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 1.26(S, 12H), 6.80 ~ 6.86 (m, 3H), 6.96 ~ 7.02(m, 4H) 7.2(m, 1H), 7.3(m, 1H), 7.5(m, 2H).

[0258] <준비에 4> 4,4,5,5-tetramethyl-2-(3-(phenoxathiin-4-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane 의 합성

반응식 20



[0259]

[0260] 상기 합성에 7의 <단계 1>에서 얻어진 화합물 8(58 g, 164 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (83 g, 327 mmol), Pd(dffp)₂Cl₂ (4.08 g, 4.92 mmol) 및 potassium acetate (48 g, 490 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 1,4-dioxane 810 ml에 용해시킨 다음 12시간 동안 환류 교반하였다.

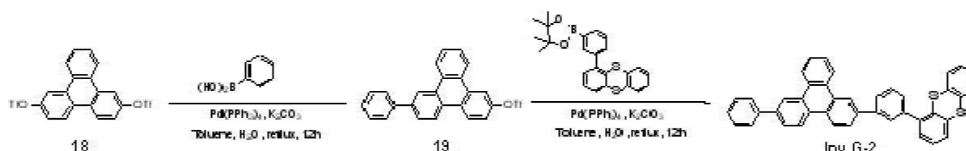
[0261] 반응이 종결된 후 얼음물 400 ml를 첨가하고 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 한 다음 얻어진 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 표제 화합물(49.4 g, 수율 68 %)을 수득하였다.

[0262] GC-Mass (이론치: 402.12 g/mol, 측정치: 402 g/mol)

[0263] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) δ (ppm) 1.26 (S, 12H), 6.72(m, 1H), 6.84(m, 1H), 6.96(m, 1H), 7.12 ~ 7.20(m, 5H), 7.3(m, 1H), 7.5 (m, 2H).

[0264] <합성에 13> 화합물 Inv G-2의 합성

반응식 21



[0265]

[0266] <단계 1> 화합물 19의 합성

[0267] 상기 준비예 2에서 최종 합성한 화합물 18 (11 g, 21 mmol), phenylboronic acid (2.6 g, 21 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.24 g, 0.21 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 140 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (4.4 g, 31.5 mmol)을 녹인 수용액 70 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0268] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 고체의 화합물 19(7.7 g, 수율 81 %)를 수득하였다.

[0269] GC-Mass (이론치: 452.07 g/mol, 측정치: 452 g/mol)

[0270] <단계 2> 화합물 Inv G-2의 합성

[0271] 상기 준비예 3에서 최종 합성한 화합물 (10.2 g, 24.3mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 19(10.9 g, 24.3mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium Carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 이틀동안 환류 교반하였다.

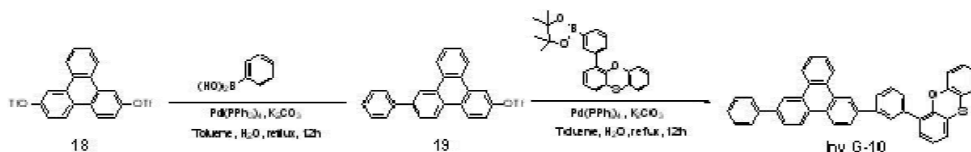
[0272] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv G-2(7.5 g, 수율 60 %)을 수득하였다.

[0273] GC-Mass (이론치: 594.15 g/mol, 측정치: 594 g/mol)

[0274] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.80 ~ 6.86 (m, 3H), 6.96 ~ 7.02 (m, 4H), 7.38 ~ 7.48 (m, 6H) 7.70 ~ 7.75 (m, 3H), 7.82 ~ 7.88 (m, 2H), 8.10 ~ 8.12 (m, 3H), 8.34(m, 2H), 8.93~8.99 (m, 3H).

[0275] <합성에 14> 화합물 Inv G-10 의 합성

반응식 22



[0276]

[0277] <단계 1> 화합물 19의 합성

[0278] 상기 <준비예 2>에서 최종 합성한 화합물 18(21.3 g, 40.6mmol), phenylboronic acid (5 g, 40.6 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.47 g, 0.406 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 203 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 102 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0279] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 고체의 화합물 19 (14.9 g, 수율 82 %)를 수득하였다.

[0280] GC-Mass (이론치: 452.07 g/mol, 측정치: 452 g/mol)

[0281] <단계 2> 화합물 Inv G-10의 합성

[0282] 상기 준비예 4에서 최종 합성한 화합물(9.6 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 19(10.8 g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 후 Sodium Carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 이틀동안 환류 교반하였다.

[0283] 반응이 종결된 후 디클로로메탄 50 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 Inv G-10(8.7 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

[0284] GC-Mass (이론치: 578.17 g/mol, 측정치: 578 g/mol)

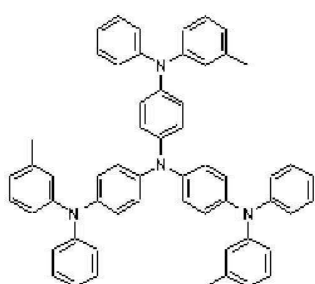
[0285] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) d (ppm) 6.72 (m, 1H), 6.84 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 7.12 ~ 7.18 (m, 4H), 7.38 ~ 7.48 (m, 5H), 7.70 ~ 7.88 (m, 5H), 8.10 ~ 8.12 (m, 3H), 8.34(m, 2H), 8.93 ~ 8.99 (m, 3H).

[0286] **<실시예 1 내지 14> 유기 EL 소자의 제조**

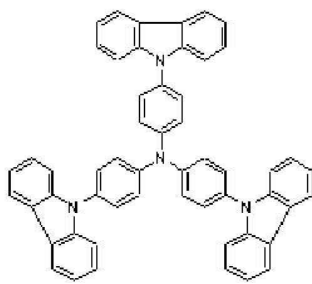
[0287] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0288] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA(60nm)/TCTA(80nm)/합성예 1-14에서 합성한 각각의 화합물 + 10% Ir(ppy) $_3$ (300nm)/BCP(10nm)/Alq3(30 nm)/LiF(1nm)/Al(200nm) 순으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0289] m-MTDATA, TCTA, CBP, Ir(ppy) $_3$, 및 BCP의 구조는 아래와 같다.

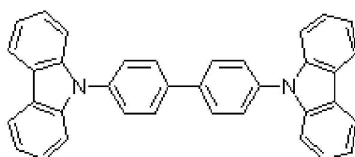


[0290]

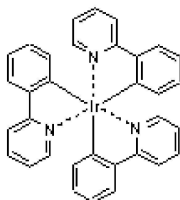


[0291] m-MTDATA

TCTA

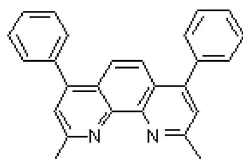


[0292]



[0293] CBP

Ir(ppy) $_3$



[0294]

[0295] BCP

[0296] **<비교예 1> 유기 EL 소자의 제조**

[0297] 발광층 형성시 합성예에서 제조된 화합물 대신 CBP를 발광호스트 물질로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0298] **<평가예>**

[0299] 실시예 1-14 및 비교예 1에서 제조된 각각의 유기 EL 소자에 대하여 구동전압, 전류효율, 발광 피크 및 녹색광

에서의 휘도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

소자	Host	전압(V)	휘도(cd/m ²)	EL peak(nm)	전류효율(cd/A)
실시예 1	A-2	7.28	452	520	43.4
실시예 2	A-4	7.12	418	519	40.7
실시예 3	A-12	7.02	435	519	41.4
실시예 4	A-28	6.85	442	521	42.5
실시예 5	A-29	6.95	386	518	37.2
실시예 6	A-30	6.82	430	518	41.5
실시예 7	B-2	6.34	412	517	40.5
실시예 8	B-4	6.25	404	516	38.1
실시예 9	B-12	6.69	427	518	40.8
실시예 10	B-28	6.52	455	518	43.7
실시예 11	B-29	6.62	401	518	37.4
실시예 12	B-30	6.30	435	517	41.6
실시예 13	G-2	6.95	425	517	38.5
실시예 14	G-10	6.87	410	517	37.2
비교예 1	CBP	6.93	445	516	38.2

상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예)는 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예 1)와 대비하여 볼 때 효율 및 전압 면에서 월등한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

专利名称(译)	三亚苯化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110077851A	公开(公告)日	2011-07-07
申请号	KR1020090134520	申请日	2009-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	KIM SHIN HAN 김신한 KIM TAE HYUNG 김태형 KIM KYOUNG SOO 김경수		
发明人	김신한 김태형 김경수		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 C07D471/04 C07D327/08 C07D339/08 C07D411/10 C09K2211/1096 C07D411/14 C07D409/04 H05B33/14 H01L51/0074 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0054 C07D411/04 C07D409/10 H01L51/5016		
其他公开文献	KR101196142B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供一种基于三亚苯的化合物，以确保优异的空穴注入和/或传输能力，电子传输能力和/或发光能力，并提高发光效率，亮度，驱动电压和寿命。组成：三亚苯基化合物由化学式1表示，其中X是硫或氧原子。有机电致发光器件包括正电极，负电极和插入在正电极和负电极之间的单层或多层有机层。至少一个有机层包含基于三亚苯的化合物。

