



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월05일
(11) 등록번호 10-0857025
(24) 등록일자 2008년08월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0045761

(22) 출원일자 2006년05월22일

심사청구일자 2006년05월22일

(65) 공개번호 10-2007-0112631

(43) 공개일자 2007년11월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050019907 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)그라셀

서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자

김성민

서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호

김봉욱

서울특별시 광진구 군자동 99번지 일성파크APT 101-801

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 3 항

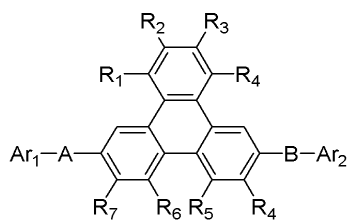
심사관 : 손창호

(54) 고성능의 청색 발광 화합물 및 이를 함유하는 표시소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식에서 A 및 B는 서로 독립적으로 화학결합이거나 C₆-C₃₀의 아릴렌이며; Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기, C₆-C₃₀의 아릴 또는 헤테로아릴기, 할로젠기로부터 선택된 하나 이상이 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 플루오레닐이고, 상기 Ar₁ 및 Ar₂가 동시에 수소인 것은 제외된다

(72) 발명자

곽미영

서울 강남구 청담1동 65 진흥 APT 5-607

권혁주

서울 동대문구 장안동 삼성래미안2차 224동 2001호

조영준

서울특별시 도봉구 방학3동 신동아APT 31-203

윤승수

서울특별시 강남구 수서동 삼익APT 405-1409

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

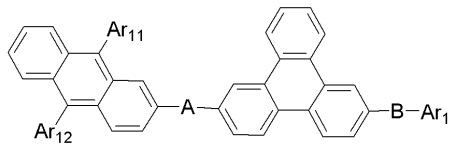
청구항 4

삭제

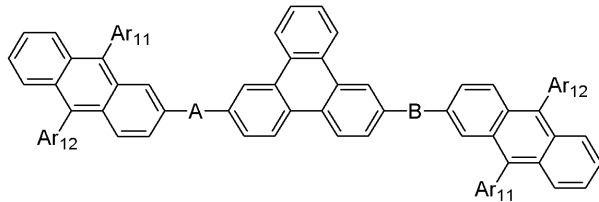
청구항 5

하기 화학식 2 내지 화학식 5로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

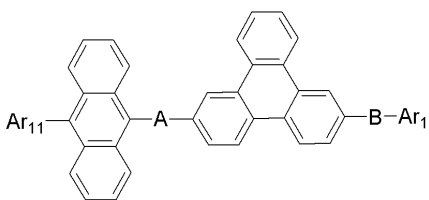
[화학식 2]



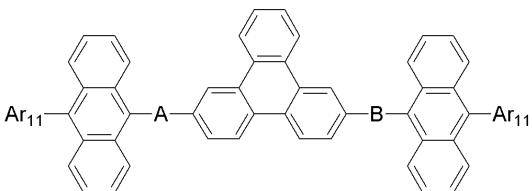
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



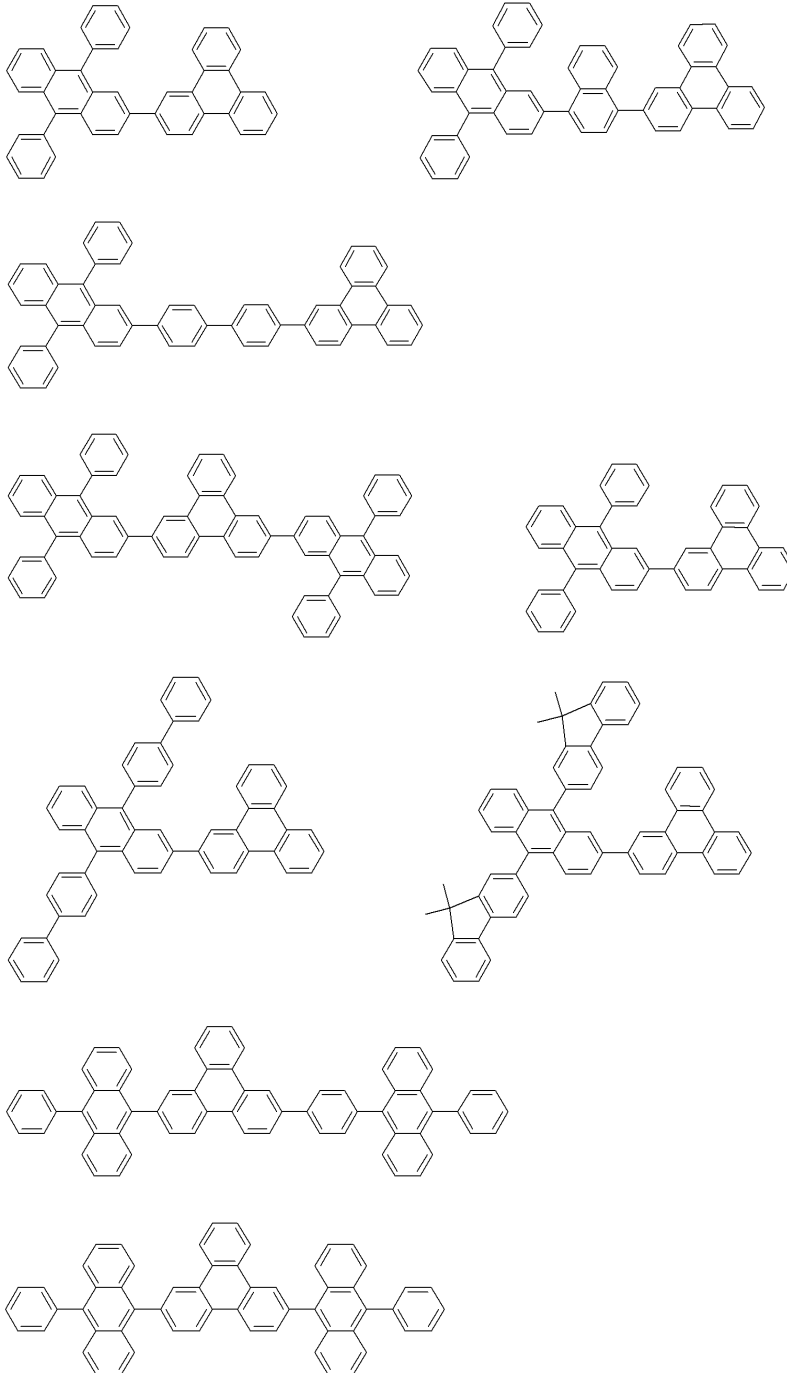
상기 화학식 2 내지 화학식 5에서 A 및 B는 서로 독립적으로 화학결합이거나 C₆-C₃₀의 아틸렌이며; Ar₁, Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 서로 독립적으로 페닐, 4-톨릴, 3-톨릴, 2-톨릴, 2-비페닐, 3-비페닐, 4-비페닐, (3,5-디페닐)페닐, 9,9-디메틸-플루오렌-2-일, 9,9-디페닐-플루오렌-2-일, (9,9-(4-메틸페닐)-플루오렌)-2-일, 1-나프틸,

2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 3-안트릴, 2-스피로플루오레닐로부터 선택된다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

하기 화학식으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

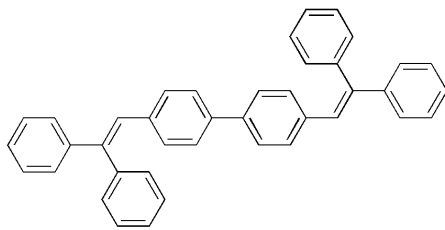
명세서

발명의 상세한 설명

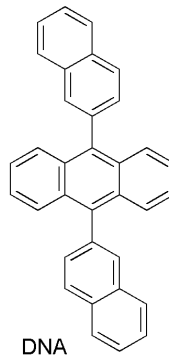
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 신규한 유기 발광화합물 및 이를 발광재료로서 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.
- <2> 풀칼라 OLED 디스플레이의 구현을 위해서는 RGB 3가지의 발광재료를 사용하게 되는데 유기 EL 전체의 특성을 향상시키는데 고효율 장수명의 RGB 발광재료의 개발이 중요한 과제라고 할 수 있다. 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있으며, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 측면에서 호스트 재료의 개발이 해결해야 할 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 이때 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.
- <3> 종래의 호스트 재료들로서는 이데미쓰-고산의 디페닐비닐-비페닐 (DPVBi)과 코닥의 디나프틸-안트라센 (DNA) 등이 있으나 효율이나 수명 및 색 순도 측면에서 많은 개선의 여지가 남아 있다.

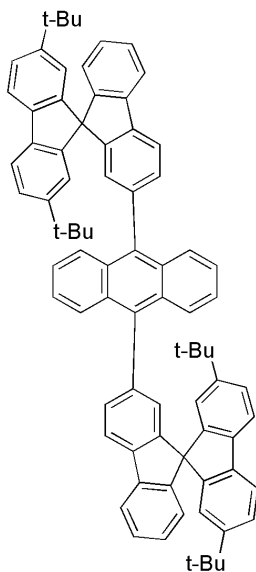


DPVBi

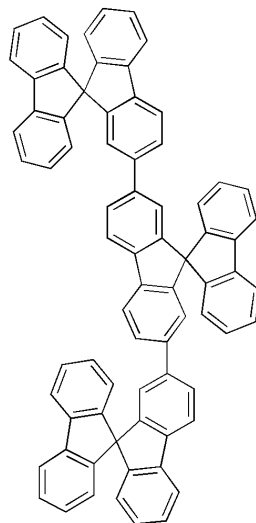


DNA

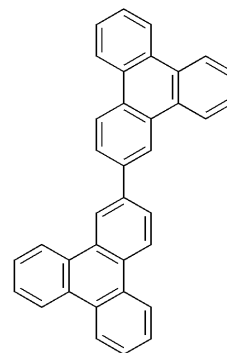
- <4>
- <5> 고효율, 장수명의 호스트 재료 개발을 위해 다양한 골격을 가진 디스피로-프롤렌-안트라센 (TBSA), 터-스피로프로렌 (TSF), 비트리페닐렌 (BTP) 등이 개발되었으나 역시 색순도 및 발광효율은 만족할 만한 수준은 아니었다.



TBSA



TSF



BTP

<6>

<7> 경상대와 삼성 SDI에서 발표한 TBSA의 경우 (Kwon, S. K. et. al. Advanced Materials, 2001, 13, 1690; 일본 공개특허 JP 2002121547) 7.7 V에서 3 cd/A 의 발광효율과 (0.15, 0.11) 의 비교적 좋은 색좌표를 보였으나 상용화 수준에는 미흡한 것으로 알려져 있다. 국립대만대에서 발표한 TSF(Wu, C. -C. , et. al. Advanced Materials, 2004, 16, 61; 미국 공개특허 US 2005040392) 비교적 우수한 5.3 % 의 외부양자효율을 보였으나 역시 상용화 수준에는 역시 미흡하다. 또한, 대만의 칭화국립대에서 발표한 BTP의 경우 (Cheng, C. -H, et. al. Advanced Materials, 2002, 14, 1409; 미국 공개특허 US 2004076852) 2.76 cd/A 의 발광효율과 (0.16, 0.14) 의 비교적 좋은 색좌표를 보였으나 상용화 수준에는 미흡하다.

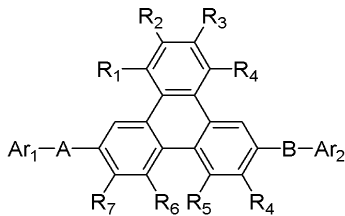
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<8> 본 발명의 목적은 기존의 호스트 재료보다 발광효율이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기발광 화합물을 제공하는 것이며, 또한 상기 유기 발광 화합물을 함유하는 표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<9> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

<10> [화학식 1]

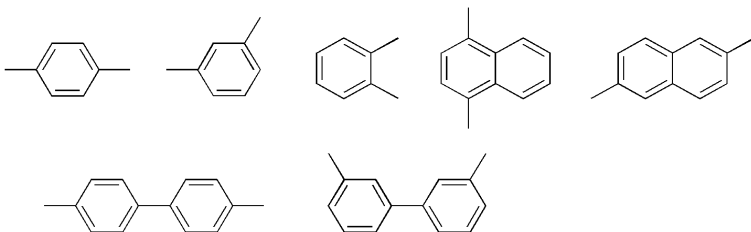


<11>

<12> 상기 화학식에서 A 및 B는 서로 독립적으로 화학결합이거나 C₆-C₃₀의 아릴렌이며; R₁ 내지 R₇은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 또는 C₆-C₃₀의 아릴기이거나, R₁ 내지 R₇가 서로 인접한 R₁ 내지 R₇와 알킬렌으로 결합하여 융합고리를 형성할 수 있으며; Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 수소, 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 플루오레닐이고, 상기 페닐, 나프틸, 안트릴 또는 플루오레닐은 C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기, C₆-C₃₀의 아릴 또는 헤테로아릴기, 할로젠기로부터 선택된 하나 이상이 치환될 수 있고, 상기 Ar₁ 및 Ar₂가 동시에 수소인 것은 제외되며;

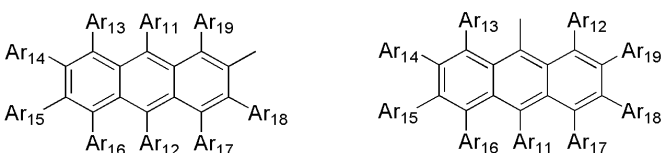
<13> 상기 아릴렌기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬기, 알콕시기는 C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 아릴, 할로젠기로 더 치환될 수 있다.

<14> 상기 A 및 B는 서로 독립적으로 화학결합이거나 하기 화합물이다. 본 발명의 화학식에서 A 및 B에 원소가 존재하지 않고 단순히 Ar₁ 및 Ar₂와 연결되어 있는 상태를 ‘화학결합’ 이라고 한다.



<15>

<16> 또한 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 하기 구조의 안트릴 화합물이다.



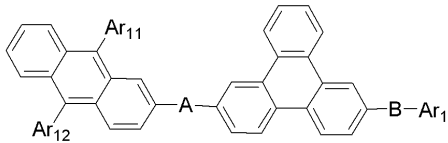
<17>

<18> Ar₁₁ 내지 Ar₁₉는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기, C₆-C₃₀의 아릴 또는 헤테로아릴기, 할로젠기이며; 상기 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬기, 알콕시기는 C₁-C₂₀의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬, 아릴, 할로젠기로 더 치환될 수 있다.

<19> 상기 화학식 1 화합물의 R₁ 내지 R₇은 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 톨릴, 비페닐, 벤질, 나프틸, 안트릴 및 플루오레닐에서 선택되어진다.

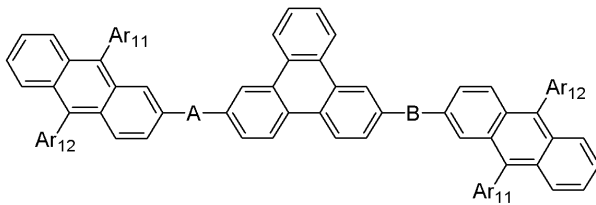
<20> 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5의 화합물을 포함한다.

<21> [화학식 2]



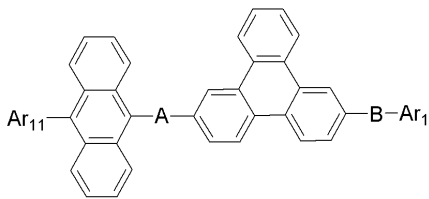
<22>

<23> [화학식 3]



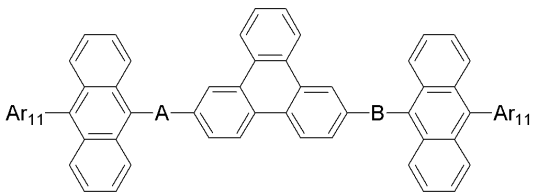
<24>

<25> [화학식 4]



<26>

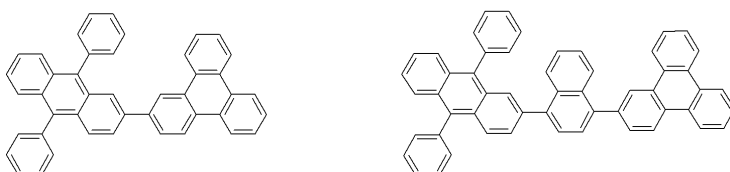
<27> [화학식 5]



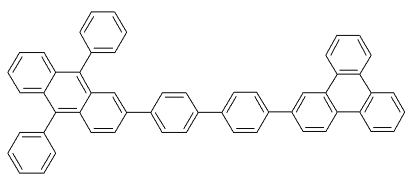
<28>

<29> 상기 화학식 2 내지 화학식 5에서 A 및 B는 청구항 1항의 정의와 동일하며, Ar₁, Ar₁₁ 및 Ar₁₂는 서로 독립적으로 페닐, 4-톨릴, 3-톨릴, 2-톨릴, 2-비페닐, 3-비페닐, 4-비페닐, (3,5-디페닐)페닐, 9,9-디메틸-플루오렌-2-일, 9,9-디페닐-플루오렌-2-일, (9,9-(4-메틸페닐)-플루오렌)-2-일, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 3-안트릴, 2-스피로플루오레닐로부터 선택된다.

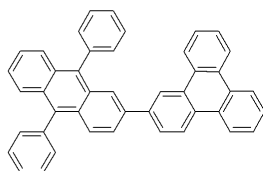
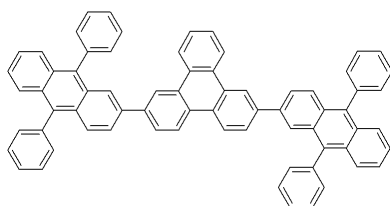
<30> 상기 화학식 2 내지 화학식 5의 유기 발광 화합물은 구체적으로는 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있다.



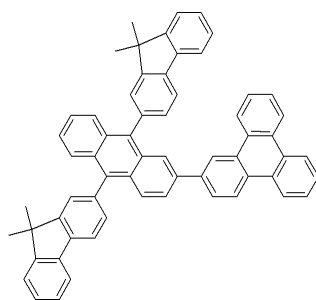
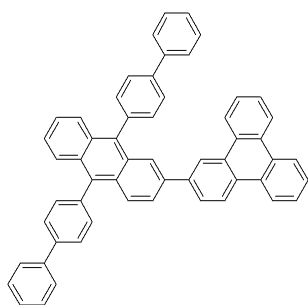
<31>



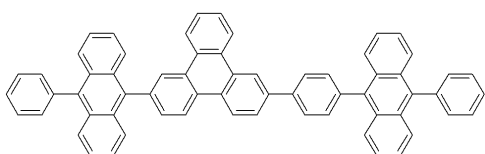
<32>



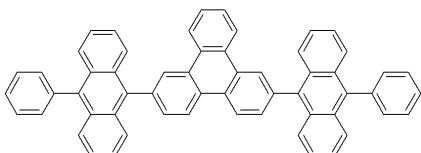
<33>



<34>

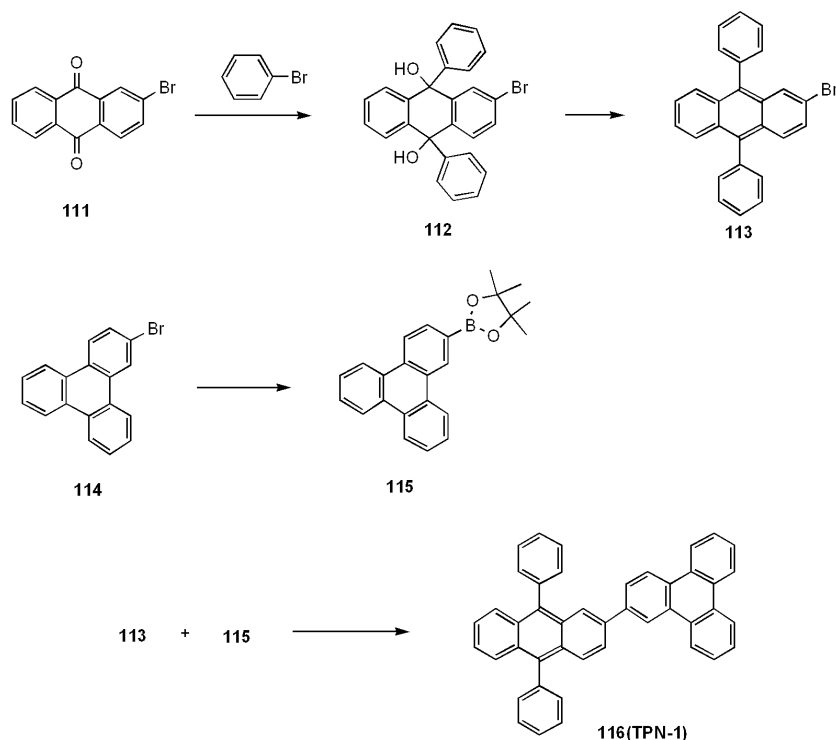


<35>



<36>

<37> [제조예 1] 화합물 116(TPN-1)의 제조



<38>

<39> 화합물 112의 제조

<40> 1-브로모벤젠(1-Bromobenzene) 7.1 g(45.0 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 100 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 27.0 mL(67.5 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 111인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 4.3 g(15.0 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 50 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃ 하에서 천천히 적가 하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화 염화암모늄수용액 50 mL을 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 100mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 제거 시킨 후 디클로로메탄 100 mL로 재결정하여 화합물 112 5.7 g(12.9 mmol)을 얻었다.

<41> 화합물 113의 제조

<42> 화합물 112 5.7 g(12.9 mmol)과 요오드칼륨 8.5 g(51.4 mmol), 소듐히드로포스페이트하이드레이트(NaHPO₂H₂O) 8.2 g(77.2 mmol)을 넣고 빙초산용액 50mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수 400 mL를 넣고 생성된 고체를 여과하여 과량의 물로 세척하였다. 수산화나트륨 수용액 100 mL로 세척하고 n-헥산 300 mL으로 재결정하여 화합물 113 4.2 g(10.3 mmol)를 얻었다.

<43> 화합물 115의 제조

<44> 화합물 114인 1-브로모트리페닐렌(1-Bromotriphenylene) 5.0 g(16.2 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 100 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 9.7 mL (24.3 mmol)을 -78℃에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy -4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 9.0 g(48.6 mmol)을 -78℃에서 넣고 25℃에서 2시간동안 교반하였다. 물 100 mL로 세척하고, 에틸아세테이트 100 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 건조한 후 메탄올 50 mL로 재결정하여 얻은 고체를 여과 건조하여 화합물 115 4.7 g(10.0 mmol)을 얻었다.

<45> 화합물 116의 제조

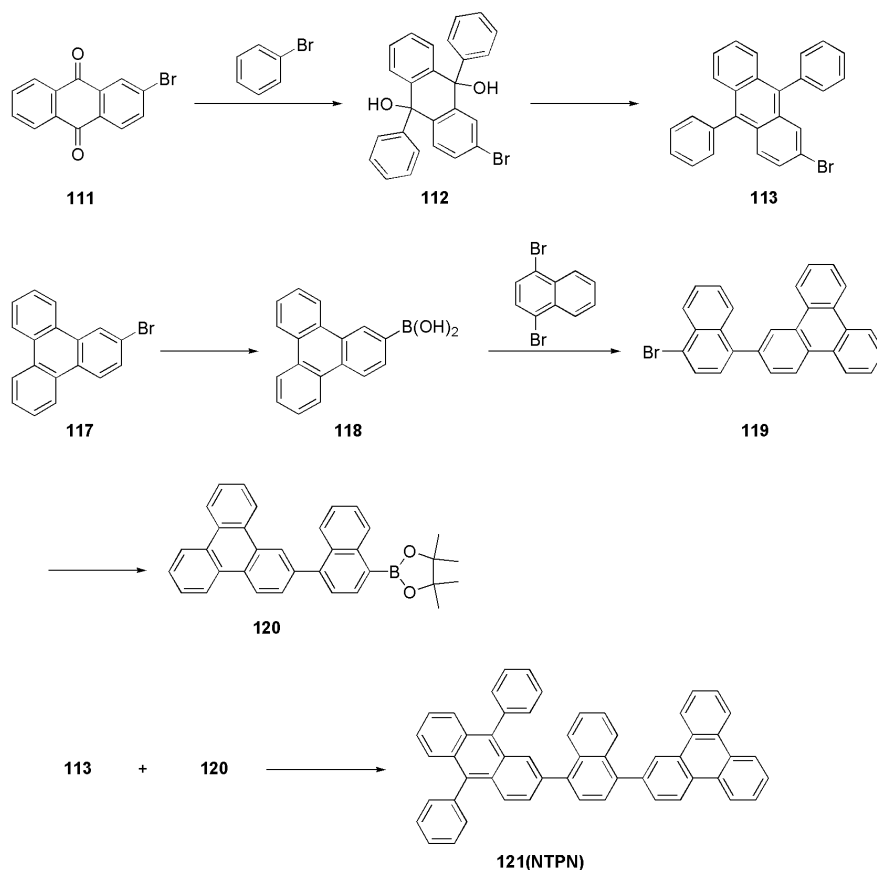
<46> 화합물 113 4.2 g(30.0 mmol)과 화합물 115인 에스터 화합물 4.7 g(10.0 mmol) 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 1.2 g(1.0 mmol)를 첨가한 후 톨루엔 80 mL에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.5 g(1.0 mmol)을 가하고 2 M의 탄산칼슘수용액 24 mL을 첨가한 후 4시간 동안 130℃로 환류

교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 메탄올 200 mL을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 300 mL로 녹여 여과를 해 준 후 유기층을 감압 건조하였다. 테트라히드로푸란 30 mL으로 재결정하여 최종 화합물 **116**(TPN-1) 2.2 g(전체수율 38%)을 수득하였다.

<47> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 5H), 7.67-7.89 (t, 8H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (d, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

<48> MS/FAB : 556.22(found), 556.69(calculated)

<49> [제조예 2] 화합물121(NTPN)의 제조



<50>

<51> 화합물 112의 제조

<52> 1-브로모벤젠(1-Bromobenzene) 8.3 g(53.1 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 100 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 29.5 mL(73.7 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 **111**인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 5.0 g(17.4 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 100 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃에서 천천히 적가 하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화 염화암모늄수용액 500 mL을 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 500 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 건조 하였다. 얻어진 화합물을 디클로로메탄 300 mL로 재결정하여 화합물 **112** 6.7 g(15 mmol)을 얻었다.

<53> 화합물 113의 제조

<54> 화합물 **112** 6.7 g(15 mmol)과 요오도 칼륨 9.7 g(60 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트하이드레이트($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) 9.5 g(90 mmol)를 넣고 빙초산 50 mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수 100 mL를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 걸러내어 과량의 물로 세척하였다. 수산화나트륨 수용액 200 mL으로 세척하고 헥산 200 mL으로 재결정하여 화합물 **113** 5.0 g(12.2 mmol)를 얻었다.

<55> 화합물 118의 제조

<56> 화합물 **117**인 1-브로모트리페닐렌(1-Bromotriphenylene) 10.6 g(34.5 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로

퓨란 280 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 17.9 mL(44.9 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반하였다. 1시간 후에 트리메틸보레이트(Trimethyl borate) 7.2 g(69 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반하였다. 16시간 교반 후에 10 M 염산 30 mL를 천천히 넣는다. 1시간 교반 시킨 후 에틸아세테이트로 200 mL 추출하고 물 200 mL로 세척한 후에 무수황산마그네슘을 넣어 건조하고, 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체를 헥산 100 mL으로 재결정하고 여과하여 얻은 고체를 감압 건조시켜 화합물 **118** 9.0 g(33.0 mmol)을 얻었다.

<57> 화합물 119의 제조

<58> 화합물 **118** 9.2 g(33.9 mmol)와 1,4-다이브로모나프탈렌 8.8 g(30.8 mmol), 트랜스-디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂) 2.1 g(3.1 mmol)를 톨루엔 300 mL에 녹인 후 2 M 탄산나트륨 150 mL를 넣어 100℃로 가열하여 3시간 동안 반응하였다. 디클로로메탄 300 mL으로 추출하고 염화나트륨수용액 300 mL로 세척한 후에 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 100 mL로 재결정하여 원하는 화합물 **119** 7.7 g(17.7 mmol)을 얻었다.

<59> 화합물 120의 제조

<60> 화합물 **119** 7.7 g(17.7 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 10.6 mL(26.6 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.6 g(35.4 mmol)을 가하고 온도를 25℃로 올리면서 교반 하였다. 에틸아세테이트 300 mL로 추출하고 물 300 mL로 세척한 후에 무수황산 마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체를 메탄올 150 mL로 재결정하고 여과하여 얻어진 고체를 건조시켜 화합물 **120** 7.6 g(15.9 mmol)을 얻었다.

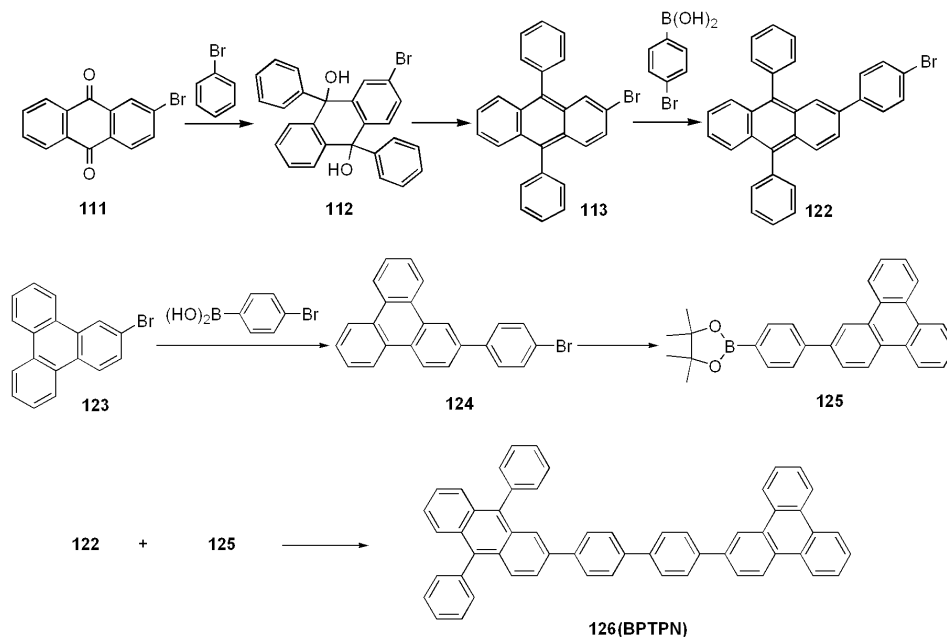
<61> 화합물 121의 제조

<62> 화합물 **113** 5.0 g(12.2 mmol)와 화합물 **120** 에스터 화합물 7.6 g(15.9 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 1.4 g(1.2 mmol)를 첨가 한 후 100 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.6 g(1.2 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 30 mL를 첨가하고 130℃ 4시간동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 300 mL으로 녹여 여과를 해 준 후 용매를 감압 제거한다. 테트라히드로퓨란 300 mL로 재결정하여 최종 화합물 **121**(NTPN) 3.5 g(전체수율 42%)을 수득하였다.

<63> ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃) δ = 7.22-7.32 (m, 10H), 7.48-7.67 (m, 12H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (dd, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

<64> MS/FAB : 682.27(found), 682.85(calculated)

<65> [제조예 3] 화합물 126(BTPN)의 제조



<66>

<67> 화합물 112의 제조

<68> 1-브로모벤젠(1-Bromobenzene) 8.2 g(52.2 mmol)을 질소대기 하에서 테트라히드로퓨란 150 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 31.3 mL(78.3 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 111인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 5 g(17.4 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 50 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃ 하에서 천천히 적가 하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화 염화 암모늄수용액 500 mL를 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 500 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하여 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체를 디클로로메탄 300 mL로 재결정하여 화합물 112 6.6 g(14 mmol)을 얻었다.

<69> 화합물 113의 제조

<70> 화합물 112 6.6 g(14 mmol)과 요오도칼륨 9.3 g(56 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트하이드레이트($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) 8.9 g(84 mmol)를 넣고 빙초산 40 mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수 100 mL를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 여과하여 과량의 물로 세척하였다. 다시 수산화 나트륨 수용액 200 mL로 세척하고 헥산 200 mL로 재결정하여 화합물 113 5.3 g(12.9 mmol)을 얻었다.

<71> 화합물 122의 제조

<72> 화합물 113 4.9 g(12 mmol)와 4-브로모페닐보로닉엑시드 2.7 g(13.2 mmol)을 트랜스-디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(II)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) 0.9 g(1.2 mmol)을 넣고 톨루엔 120 mL에 녹인다. 교반하면서 2 M의 탄산나트륨수용액 60 mL를 넣어준 후 120℃로 환류 교반 하였다. 3시간 반응 후 디클로로메탄 200 mL로 추출하고, 염화나트륨 수용액 200 mL로 세척하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체를 테트라히드로퓨란 100 mL로 재결정하여 화합물 122 5.0 g(10.3 mmol)을 얻었다.

<73> 화합물 124의 제조

<74> 화합물 123인 1-브로모트리페닐렌(1-Bromotriphenylene) 5.8 g(19 mmol)과 4-브로모페닐보론산 4.2 g(20.9 mmol)을 트랜스-디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(II)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) 1.3 g(1.9 mmol)을 넣고 톨루엔 200 mL에 녹였다. 교반하면서 2 M의 탄산나트륨 수용액 100 mL를 넣어준 후 120℃로 환류 교반 하였다. 3시간 반응 후 디클로로메탄 200 mL로 추출하고, 염화나트륨 수용액 200 mL로 세척하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체 화합물을 테트라히드로퓨란 100 mL로 재결정하여 화합물 124 5.8 g(15 mmol)을 얻었다.

<75> 화합물 125의 제조

<76> 화합물 **124** 5.8 g(15 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 150 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 9 mL(22.5 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 5.6 g(30 mmol)을 가하고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반하였다. 에틸아세테이트 300 mL로 추출하고 물 300 mL로 세척한 후에 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 건조하였다. 얻어진 고체 화합물을 메탄올 200 mL로 재결정하고 여과하여 얻어진 화합물을 건조시켜 화합물 **125** 6.0 g(13.9 mmol)을 얻었다.

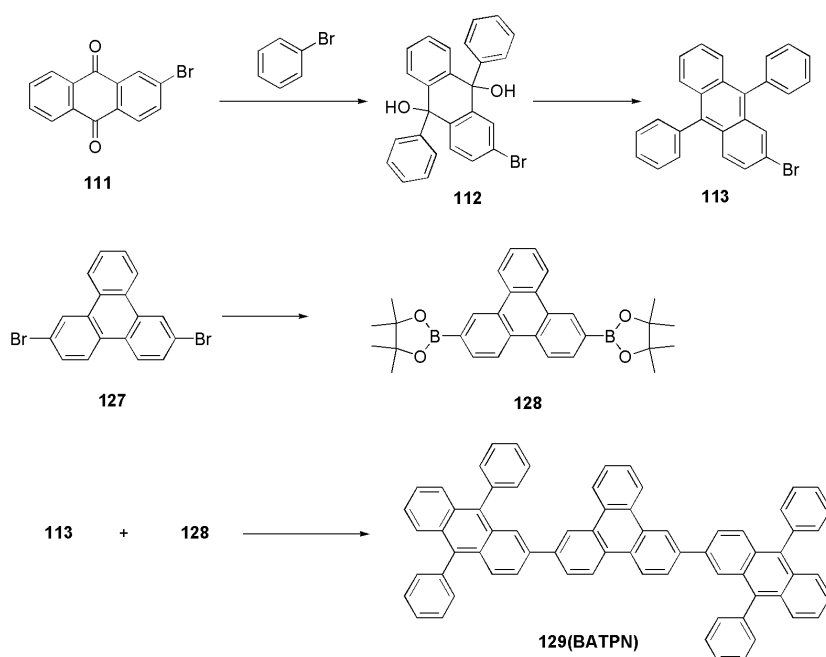
<77> 화합물 126의 제조

<78> 화합물 **122** 5 g(10.3 mmol)와 화합물 **125** 에스터 화합물 5.8 g(13.4 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.2 g(1.0 mmol)를 첨가 한 후 100 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.5 g(1.03 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 30 mL를 첨가하고 120℃ 6시간동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올 300 mL를 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 500 mL로 녹여 여과를 한 후 용매를 감압 건조하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 **126**(BTPN) 2.5 g(전체수율 34%)을 수득하였다.

<79> ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 13H), 7.67-7.73 (m, 3H), 7.82-7.89 (m, 5H), 8.03-8.05 (m, 1H), 8.10-8.18 (m, 3H), 8.93-8.95 (dd, 2H), 9.15 (dd, 1H)

<80> MS/FAB : 708.28(found), 708.89(calculated)

<81> [제조예 4] 화합물 129(BATPN-1)의 제조



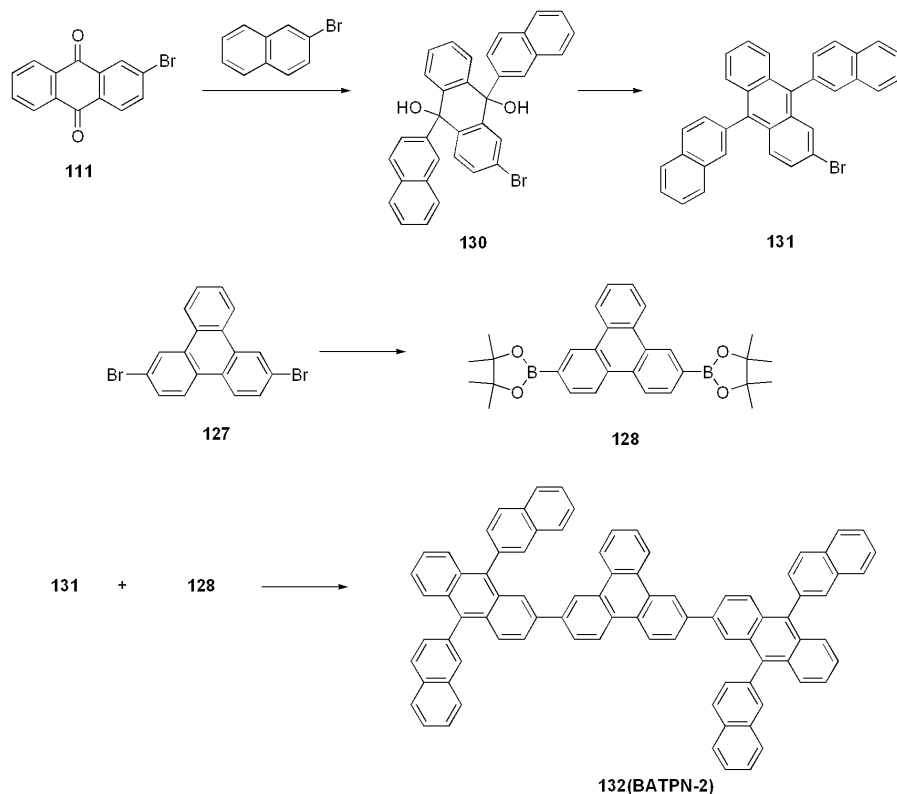
<82>

<83> 화합물 112의 제조

<84> 1-브로모벤젠(1-Bromobenzene) 19.4 g(123.6 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 250 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 74.16 mL(185.4 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 **111**인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 11.8 g(41.2 mmol)을 질소 대기 하에서 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃ 하에서 천천히 적가 하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화염화암모늄수용액 400 mL를 가해 반응을 종료하고 에틸아세테이트 400 mL로 추출하여, 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 유기층을 감압 건조하여 고체화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 디클로로메탄 200 mL로 재결정하여 화합물 **112** 15.5 g(35 mmol)을 얻었다.

- <85> 화합물 113의 제조
- <86> 화합물 **112** 15.5 g(35.0 mmol)과 요오도칼륨 23.2 g(140.0 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트하이드레이트 ($\text{NaHPO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 22.3 g(210.0 mmol)을 넣고 빙초산 90 mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수 200 mL를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 여과하고, 과량의 물 300 mL로 세척하였다. 다시 수산화나트륨 수용액 200 mL으로 세척하고 헥산 200 mL으로 재결정하여 화합물 **113** 13.0 g(31.8 mmol)을 얻었다.
- <87> 화합물 128의 제조
- <88> 화합물 **127**인 1,8-다이브로모트리페닐렌(1,8-Dibromotriphenylene) 4.6 g(12.0 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 120 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 14.4 mL(35.9 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 23.4 g(47.9 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반하였다. 물 300 mL로 세척하고, 에틸아세테이트 300 mL로 추출하여 무수황산 마그네슘으로 건조한 후 유기층을 감압 제거하였다. 얻어진 화합물을 메탄올 150 mL로 재결정하고 고체를 여과하여 화합물 **128** 5.0 g(10.4 mmol)을 얻었다.
- <89> 화합물 129의 제조
- <90> 화합물 **113** 12.8 g(33.0 mmol)과 화합물 **128** 에스터 화합물 5 g(11 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀트리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.2 g(1.1 mmol)를 첨가한 후 100 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.5 g(1.1 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 30 mL를 첨가하고 130℃에서 4시간 동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 300 mL로 녹여 여과를 한 후 용매를 제거하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 **129**(BATPN-1) 3.3 g(전체수율 36%)을 수득하였다.
- <91> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 16H), 7.48-7.54 (m, 10H), 7.67-7.73 (m, 6H), 7.85-7.88 (m, 4H), 8.04-8.09 (t, 2H), 8.52-8.88 (m, 4H), 8.74 (s, 2H)
- <92> MS/FAB : 884.34(found), 885.10(calculated)

<93> [제조예 5] 화합물 132(BATPN-2)의 제조



<94>

<95> 화합물 130의 제조

<96> 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 27.3 g(132 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 250 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 79.2 mL(198 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 111인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 12.6 g(44 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃ 하에서 천천히 적가 하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화 염화암모늄수용액 200 mL을 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 200 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 유기층을 감압 건조한 후 디클로로메탄 200 mL로 재결정하여 화합물 130 20.0 g(36.8 mmol)을 얻었다.

<97> 화합물 131의 제조

<98> 화합물 130 19.2 g(35.3 mmol)와 요오도칼륨 23.4 g(141.2 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트하이드레이트(NaHPO₂H₂O) 22.5 g(211.8 mmol)을 넣고 빙초산 100mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 여과하여 과량의 물로 세척하였다. 다시 수산화나트륨 수용액 300 mL로 세척하고 헥산 200 mL로 재결정하여 화합물 131 16.0 g(31.4 mmol)을 얻었다.

<99> 화합물 128의 제조

<100> 화합물 127인 1,8-다이브로모트리페닐렌(1,8-Dibromotriphenylene) 4.6 g(12 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 120 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 14.4 mL(35.9 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 23.4 g(47.9 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 올리면서 교반 하였다. 물 500 mL로 세척하고, 에틸아세테이트 500 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 제거하였다. 얻어진 화합물을 메탄올 300 mL로 재결정하였고, 얻은 고체를 여과하여 화합물 128 5.0 g(10.4 mmol)을 얻었다.

<101> 화합물 132의 제조

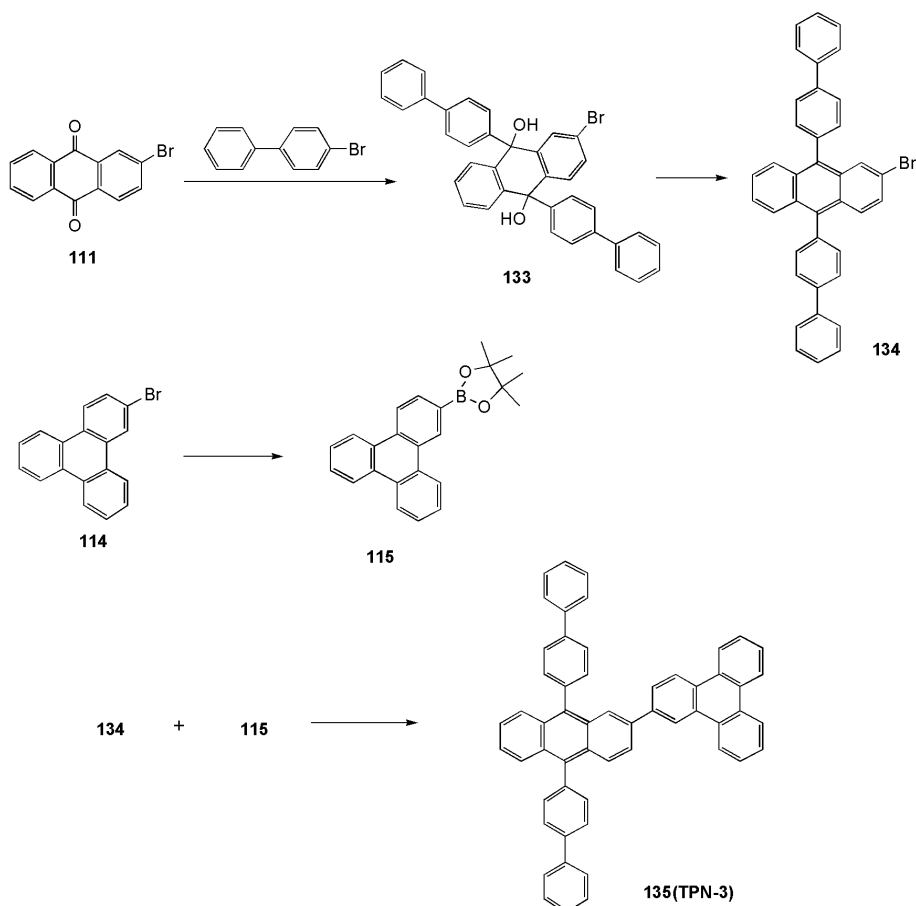
<102> 화합물 131 16 g(30.9 mmol)와 화합물 128 에스터 화합물 5.0 g(10.3 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀티리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 1.2 g(1.0 mmol)를 첨가한 후 100 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기

에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.5 g(1.0 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 30mL를 첨가하고 5시간동안 환류 교반하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올 300 mL을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 500 mL로 녹여 여과를 한 후 용매를 감압 제거하였다. 테트라히드로푸란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 **132**(TPN-3) 3.6 g (전체수율 38.9%)을 수득하였다.

<103> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 7.30-7.32 (m, 12H), 7.54-7.70 (m, 24H), 7.85-7.89 (m, 8H), 8.04-8.08 (t, 2H), 8.54-8.70 (m, 6H)

<104> MS/FAB : 1084.41(found), 1085.33(calculated)

<105> [제조예 6] 화합물 135(TPN-3)의 제조



<106>

<107> 화합물 133의 제조

<108> 4-브로모바이페닐 (4-Bromobiphenyl) 21 g(90 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 200 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 54 mL(135 mmol)를 -78°C 에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25°C 에서 화합물 **111**인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 8.7 g(30 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로푸란 100mL에 녹인 반응 혼합물에 -78°C 하에서 천천히 적가 하였다. -78°C 에서부터 천천히 25°C 로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 포화염화암모늄수용액 300 mL을 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 300 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여, 유기층을 감압 제거시킨 후 디클로로메탄 200 mL로 재결정하여 화합물 **133** 14.8 g(24.9 mmol)을 얻었다.

<109> 화합물 134의 제조

<110> 화합물 **133** 10 g(16.8 mmol)g 과 요오드화칼륨 11.16 g(67.2 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트 하이드레이트($\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 10.7 g(100.8 mmol)를 넣고 빙초산 100mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25°C 로 온도를 낮추고 증류수를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 여과하여 과량의 물로 세척하였다. 다시 수산화나트륨 수용액 300 mL로 세척하고 헥산 20 mL로 재결정하여 화합물 **134** 8.5 g(15.5 mmol)을 얻었다.

<111> 화합물 115의 제조

<112> 화합물 114인 1-브로모트리페닐렌(1-Bromotriphenylene) 5.0 g(16.2 mmol)을 질소 대기 하에서 테트라히드로퓨란 160 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 9.7 mL (21.0 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.0 g(32.4 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반 하였다. 에틸아세테이트 300 mL로 추출하고 물 300 mL로 세척한 후에 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 건조하였다. 메탄올 200 mL로 재결정하고 여과하여 얻은 고체를 건조시켜 화합물 115 5.0 g(14.1 mmol)을 얻었다.

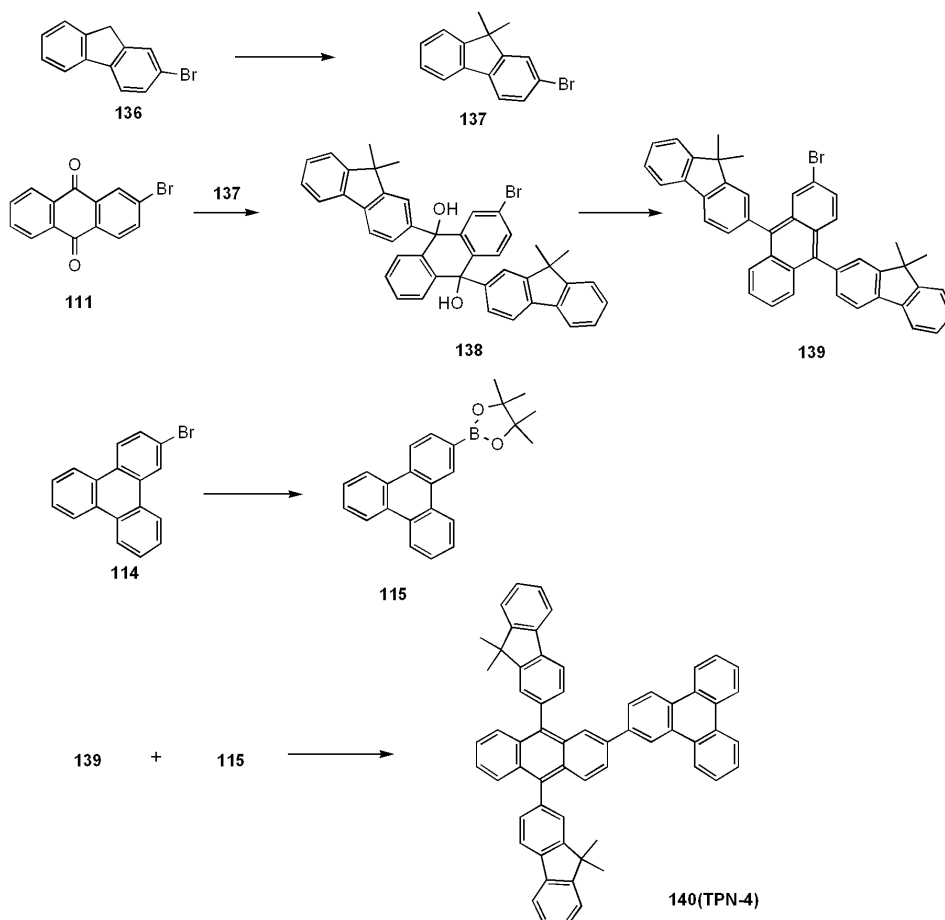
<113> 화합물 135의 제조

<114> 화합물 134 5.0 g(8.9 mmol)과 화합물 115 에스터 화합물 4.7 g(13.4 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀테리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.0 g(0.9 mmol)를 첨가한 후 80 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리쿼트 336(aliquat336) 0.4 g(0.9 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 24 mL을 첨가하고 130℃에서 3시간동안 환류 교반하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올 200 mL을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 500 mL으로 녹여 여과를 한 후 용매를 감압 제거하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 135(TPN-3) 2.0 g(전체수율 32%)을 수득하였다.

<115> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.22 (m, 2H), 7.29-7.32 (m, 6H), 7.48-7.54 (m, 13H), 7.55-7.58 (m, 3H), 7.82-7.88 (m, 5H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34 (dd, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

<116> MS/FAB : 708.28(found), 708.89(calculated)

<117> [제조예 7] 화합물140(TPN-4)의 제조



<118>

<119> 화합물 137의 제조

<120> 화합물 136인 2-브로모플루오렌(2-Bromofluorene) 15.0 g(60.0 mmol)과 수산화칼륨 26.7 g (480.0 mmol)를 메

틸선평시드 300 mL에 넣고 교반을 하였다. 증류수 45 mL를 넣고, 요오도메탄(CH_3I) 33.9 g(120 mmol)를 적가 하였다. 20분 더 교반을 시킨 후 25℃에서 20시간 교반 한 후 물 500 mL을 넣어 반응을 종료하고, 디클로로메탄 500 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하여 감압 건조하였다. 얻어진 화합물을 걸림(헥산)한 후 건조하여 화합물 **137** 15.2 g(55.6 mmol) 화합물을 얻었다.

<121> 화합물 138의 제조

<122> 화합물 **137** 14.3 g(52.2 mmol)을 질소 대기 하에서 테트라히드로퓨란 150 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 31.3 mL(78.3 mmol)를 -78℃에서 천천히 적가 한 후 2시간 동안 교반 하였다. 교반이 완료된 후 상기 반응 혼합물을 25℃에서 화합물 **111**인 2-브로모안트라퀴논(2-Bromoanthraquinone) 5.0 g(17.4 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 50 mL에 녹인 반응 혼합물에 -78℃ 하에서 천천히 적가하였다. -78℃에서부터 천천히 25℃로 온도를 올린 후 12시간 동안 교반 하였다. 반응 완료 후 포화염화암모늄수용액 200 mL을 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 200 mL로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 제거하고 헥산 200 mL로 재결정하여 화합물 **138** 9.9 g(14.6 mmol)을 얻었다.

<123> 화합물 139의 제조

<124> 화합물 **138** 9.9 g(14.6 mmol)와 요오드화칼륨 9.7 g(58.4 mmol), 소듐하이드로포타슘포스페이트하이드레이트($\text{NaHPO}_2\text{H}_2\text{O}$) 9.3 g(87.7 mmol)를 넣고 빙초산 30mL를 넣어 녹인 다음 환류 교반 하였다. 18시간 교반 후 25℃로 온도를 낮추고 증류수를 넣어주면 고체가 생기는데 이를 여과하여 과량의 물로 세척하여 주었다. 다시 수산화나트륨 수용액 200 mL로 세척하고 디클로로메탄 200 mL과 헥산 200 mL로 재결정하여 화합물 **139** 8.5 g(13.3 mmol)을 얻었다.

<125> 화합물 115의 제조

<126> 화합물 **114**인 1-브로모트리페닐렌(1-Bromotriphenylene) 7.0 g(22.8 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 13.6 mL (34.1 mmol)을 -78℃하에서 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 8.5 g(45.5 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반 하였다. 물 300 mL로 세척하고, 에틸아세테이트 300 mL으로 추출하여 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 유기층을 감압 제거하고 메탄올 200 mL로 재결정하여 얻은 고체를 여과하여 화합물 **115** 7.0 g(19.9 mmol)을 얻었다.

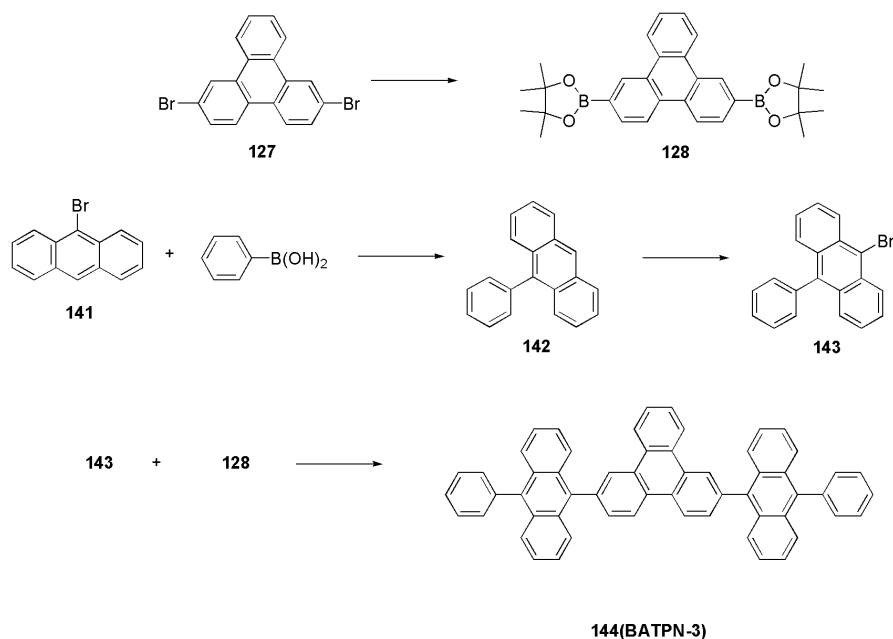
<127> 화합물 140의 제조

<128> 화합물 **139** 8.5 g(13.3 mmol)과 화합물 **115** 에스터 화합물 7.0 g(19.9 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀디리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.5 g(1.3 mmol)를 첨가한 후 150 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.3 g(1.3 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 45 mL을 첨가하고 130℃에서 5 시간동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 500 mL로 녹여 여과를 한 후 용매를 감압 제거하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 **140**(TPN-4) 4.1 g(전체수율 39%)을 수득하였다.

<129> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 1.67 (s, 12H), 7.28-7.36 (m, 6H), 7.84 (m, 19H), 8.10-8.12 (m, 3H), 8.34-8.36 (m, 1H), 8.93-8.99 (m, 3H)

<130> MS/FAB : 788.34(found), 789.01(calculated)

<131> [제조예 8] 화합물 144(BATPN-3)의 제조



<132>

<133> 화합물 142의 제조

<134> 화합물 141인 9-브로모안트라센 (9-Bromoanthracene) 15.0 g(58.3 mmol)과 페닐보론산 (phenylboronic acid) 8.5 g(70.00 mmol), 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀티리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 6.7 g(5.8 mmol)을 톨루엔 300 mL과 에탄올 150 mL에 녹인 다음, 2 M 탄산나트륨 수용액 486 mL를 넣어 주고 120℃에서 5시간 동안 환류 교반 하였다. 교반 후에 온도를 25℃로 낮추고 증류수 500 mL을 가해 반응을 종료하고 에틸아세테이트 500 mL로 추출 하였다. 여기서 얻어진 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 얻은 유기층을 감압 농축시킨 후 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 화합물 142 12 g(47.2 mmol)을 얻었다.

<135> 화합물 143의 제조

<136> 화합물 142 11.7 g(46.0 mmol) 및 N-브로모숙시니미드(N-Bromosuccinimide) 9.0 g(50.6 mmol)을 질소 기류 하에서 디클로로메탄 360 mL용액에 녹인 다음 25℃에서 5시간 동안 교반하였다. 그런 다음 증류수 400 mL를 가해 반응을 종료하고 디클로로메탄 400 mL로 추출하였다. 여기서 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 감압 농축시킨 후 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 화합물 143 13.0 g(39 mmol)을 얻었다.

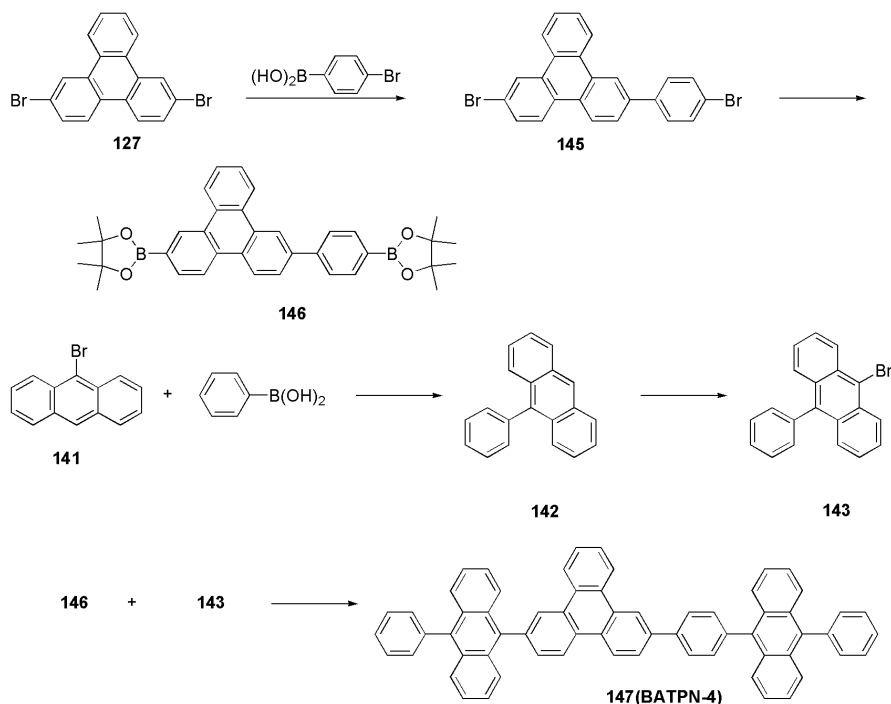
<137> 화합물 144의 제조

<138> 화합물 143 10.4 g(31.2 mmol)과 화합물 128 에스터 화합 5.0 g(10.4 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스 팔라듐트리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 1.2 g(1.0 mmol)를 첨가한 후 100 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.5 g(1.0 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 30 mL을 첨가하고 130℃에서 5시간동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 300 mL로 녹여 여과를 해 준 후 용매를 감압 제거하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 144(BATPN-3) 3.1 g (전체수율 40%)을 수득하였다.

<139> ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃) δ = 7.20~7.32 (m, 14H), 7.48 (t, 4H), 7.67 (d, 8H), 7.84 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), 8.49~8.55 (m, 4H), 8.70 (d, 2H)

<140> MS/FAB : 732.28(found), 732.91(calculated)

<141> [제조예 9] 화합물 147(BATPN-4)의 제조



<142>

<143> 화합물 142의 제조

<144> 화합물 141인 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15 g(58.3 mmol)과 페닐보론산 (phenylboronic acid) 8.5 g(70.0 mmol), 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀티리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 6.7 g(5.8 mmol)을 톨루엔 300 mL과 에탄올 150 mL에 녹인 다음, 2M 탄산나트륨 수용액 486 mL를 넣어 주고 120℃에서 5시간 동안 환류 교반 하였다. 교반 후에 온도를 25℃로 낮추고 증류수 400 mL를 가해 반응을 종료하고 에틸아세테이트 400 mL로 추출 하였다. 여기서 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 감압 농축시킨 후 테트라히드로퓨란 300 mL로 재결정하여 화합물 142 12.0 g(47.2 mmol)로 얻었다.

<145> 화합물 143의 제조

<146> 화합물 142 11.7 g(46.0 mmol)에 N-브로모숙시나이드(N-Bromosuccinimide) 9.0 g(50.6 mmol)을 질소 기류 하에서 디클로로메탄 360 mL용액에 녹인 다음 25℃에서 5시간 동안 교반하였다. 그런 다음 증류수 300 mL를 가해 반응을 종료하고 디클로로메탄 300 mL로 추출 하였다. 여기서 얻어진 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 감압 농축시킨 후 테트라하이드로퓨란 200 mL로 재결정하여 화합물 143 13.0 g(39.0 mmol)를 얻었다.

<147> 화합물 145의 제조

<148> 화합물 127인 1,8-다이브로모트리페닐렌(1,8-Dibromotriphenylene) 8.1 g(20.8 mmol)과 4-브로모페닐보로닉 에이드 4.6 g(22.9 mmol)을 트랜스-디클로로비스트리페닐포스핀팔라듐(II) 1.5 g(2.1 mmol)을 넣고 톨루엔 140 mL과 에탄올 70 mL에 녹였다. 교반 하면서 2 M의 탄산나트륨 용액 100 mL를 넣어준 후 90℃로 가열 하면서 교반 하였다. 3시간 반응 후 디클로로메탄 300 mL로 추출하고, 염화나트륨 300 mL로 세척하고 여과하였다. 테트라히드로퓨란 200mL으로 재결정하여 화합물 145 5.0 g(10.8 mmol)을 얻었다.

<149> 화합물 146의 제조

<150> 화합물 145 4.8 g(10.3 mmol)을 질소 기류 하에서 테트라히드로퓨란 100mL에 녹인 후, n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 12.4 mL(31 mmol) 을 -78℃하에서 천천히 적가 한 후 1시간 동안 교반 하였다. 1시간 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란(2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 7.7 g (41.3 mmol)을 저온 하에서 넣고 천천히 25℃로 온도를 올리면서 교반 하였다. 에틸 아세테이트 300 mL로 추출하고 물 300 mL로 세척한 후 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 얻어진 고체를 메탄올 200 mL로 재결정하여 걸러내어 얻은 고체를 건조시켜 화합물 146 5.0 g(9 mmol)을 얻었다.

<151> 화합물 147의 제조

<152> 화합물 **146** 9 g(27 mmol)와 화합물 **143** 에스터 화합물 5.0 g(9 mmol)을 반응 용기에 넣고, 테트라키스팔라듐 트리페닐포스핀티리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.0 g(0.9 mmol)를 첨가한 후 80 mL의 톨루엔에 녹였다. 여기에 알리퀴트 336(aliquat336) 0.4 g(0.9 mmol)을 넣고 2 M의 탄산칼슘수용액 24 mL을 첨가하고 130℃로 5시간동안 환류 교반 하였다. 이때 형성된 침전물에 과량의 메탄올 300 mL을 부어 고체를 형성시키고, 클로로포름 500 mL로 녹여 여과를 한 후 용매를 감압 건조하였다. 테트라히드로퓨란 200 mL로 재결정하여 최종 화합물 **147**(BATPN-4) 2.3 g(전체수율 32%)을 수득하였다.

<153> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) δ = 7.22-7.32 (m, 14H), 7.48-7.54 (m, 8H), 7.67 (t, 8H), 7.82-7.88 (m, 2H), 8.04-8.18 (m, 4H), 8.34 (d, 1H), 8.93-8.99 (m, 2H), 9.15 (s, 1H)

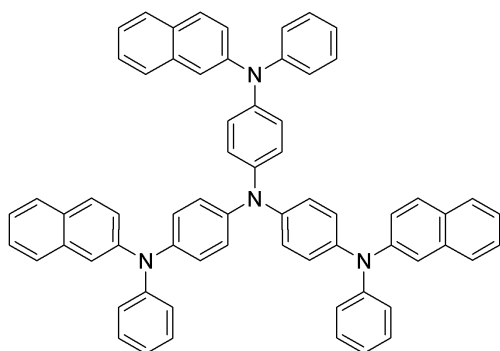
<154> MS/FAB : 809.32(found), 809(calculated)

<155> [실시예 1] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자의 제조

<156> 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

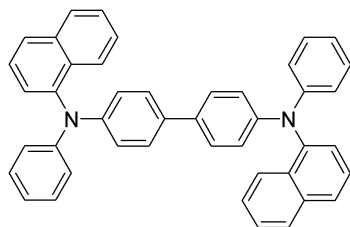
<157> 우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

<158> 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4''-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino) triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.



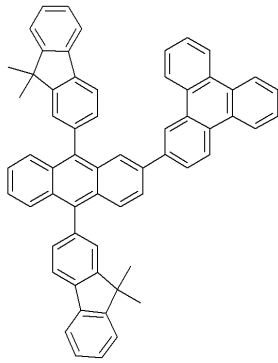
<159> 2-TNATA

<160> 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.

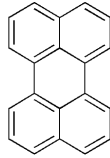


<161> NPB

<162> 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 본 발명에 따른 화합물(예 : 화합물 TPN-4)을 넣고, 또 다른 셀에는 하기구조의 dopant 발광 재료를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 35 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



TPN-4

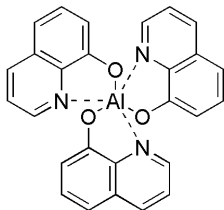


perylene

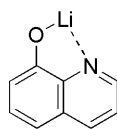
<163>

<164>

이어서 전자전달층으로써 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)(Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



Alq



Liq

<165>

<166>

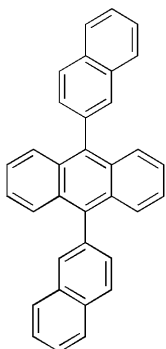
OLED 소자에 사용된 각 재료들은, 각각 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

<167>

[비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자를 제조

<168>

실시에 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 청색 발광 재료인 dinaphthylanthracene(DNA)을 넣고, 다른 셀에 다른 청색 발광 재료인 하기 구조의 perylene을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 35 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



DNA

<169>

<170>

이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

<171>

[실시예 2] 제조된 OLED 소자의 발광 특성

<172>

실시예 1과 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 500 cd/m^2 및 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 특히 청색 발광 재료의 경우, 저휘도 영역과 패널에서 적용되는 휘도에서의 발광 특성이 매우 중요하므로 이를 반영하기 위하여 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 정도 되는 휘도 데이터를 기준으로 하였다.

[표 1]

No.	발광재료 1	발광재료 2	EL peak (nm)	발광효율(cd/A)		색좌표		발광효율/Y
				@500cd/m ²	@2,000cd/m ²	X	Y	
1	TPN-1	perylene	460,488	5.22	4.96	0.160	0.212	23.4
2	NTPN	perylene	466,494	6.10	5.37	0.163	0.230	23.3
3	BTPN	perylene	466,494	6.05	5.23	0.162	0.228	22.9
4	BATPN-1	perylene	470,498	6.62	5.93	0.165	0.250	23.7
5	BATPN-2	perylene	470,498	6.58	5.86	0.163	0.255	23.0
6	TPN-3	perylene	460,488	5.77	4.99	0.160	0.213	23.4
7	TPN-4	perylene	454,482	5.90	5.03	0.153	0.188	26.7
8	BATPN-3	perylene	454,482	5.88	4.90	0.155	0.195	25.1
9	BATPN-4	perylene	454,484	5.94	5.12	0.157	0.197	25.9
비교예 1	DNA	perylene	456,484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 양자 효율과 유사한 경향을 나타내는 “발광효율/Y” 값을 기준으로, 널리 알려져 있는 종래의 발광재료인 DNA:perylene를 함유하는 OLED 소자인 비교예와 본 발명에 따른 유기 발광 화합물들을 발광재료로 사용한 OLED 소자를 비교하였을 때 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광재료로 사용한 OLED 소자가 더 높은 “발광효율/Y” 값을 나타내었다.

따라서 본 발명의 유기 발광 화합물은 고효율의 청색 발광 재료로 사용될 수 있고, 기존의 풀컬러 OLED의 휘도, 소비전력 면에서 커다란 장점을 가지고 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

专利名称(译)	高性能蓝光发光化合物和含有它的显示元件		
公开(公告)号	KR100857025B1	公开(公告)日	2008-09-05
申请号	KR1020060045761	申请日	2006-05-22
申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	KIM SUNG MIN 김성민 KIM BONG OK 김봉옥 KWAK MI YOUNG 광미영 KWON HYUCK JOO 권혁주 CHO YOUNG JUN 조영준 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	김성민 김봉옥 광미영 권혁주 조영준 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	昌熙园		
其他公开文献	KR1020070112631A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下列通式(1)表示的有机电致发光化合物和包含该化合物的显示装置。[化学式1] 其中A和B彼此独立地为化学键或C6-C30的芳基; Ar₁和Ar₂各自独立地选自氢, 具有1至20个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基, 具有6至30个碳原子的芳基或杂芳基, 用至少一个选自卤素基团的取代或未取代的苯基, 萘基或苄基, Ar₁和Ar₂不同时为氢

