

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0105318 (43) 공개일자 2016년09월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07C 15/28</i> (2006.01) <i>C07D 213/02</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01)		(71) 출원인 머티어리얼사이언스 주식회사 서울특별시 금천구 가산디지털1로 196, 805(가산동,에이스테크노타워10차)
(52) CPC특허분류 <i>C09K 11/06</i> (2013.01) <i>C07C 15/28</i> (2013.01)		(72) 발명자 이순창 서울특별시 송파구 오금로 432, 1동 501호 (가락동, 삼환가락아파트)
(21) 출원번호	10-2016-0021715	이태완 서울특별시 도봉구 덕릉로60길 121-10 (창동)
(22) 출원일자	2016년02월24일	이동훈 서울특별시 금천구 벚꽃로26길 27 (가산동)
심사청구일자	2016년02월24일	
(30) 우선권주장	1020150028510 2015년02월27일 대한민국(KR)	(74) 대리인 특허법인 정안
전체 청구항 수 : 총 11 항		

(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자용 화합물, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 소자용 화합물과 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 신규한 안트라센계 화합물과 이를 포함하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07D 213/02 (2013.01)

H01L 51/0052 (2013.01)

H01L 51/0061 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

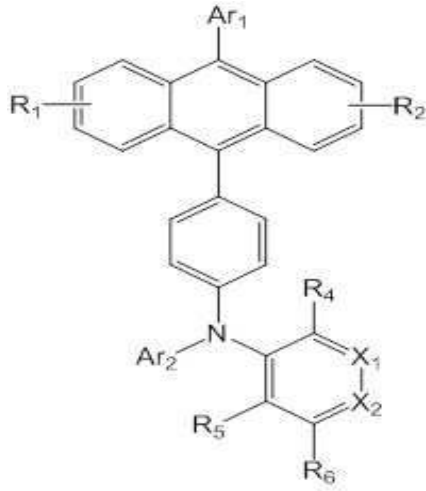
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N이며,

Ar_1 및 Ar_2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 Ar_1 및 Ar_2 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며,

R_1 내지 R_6 는 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며;

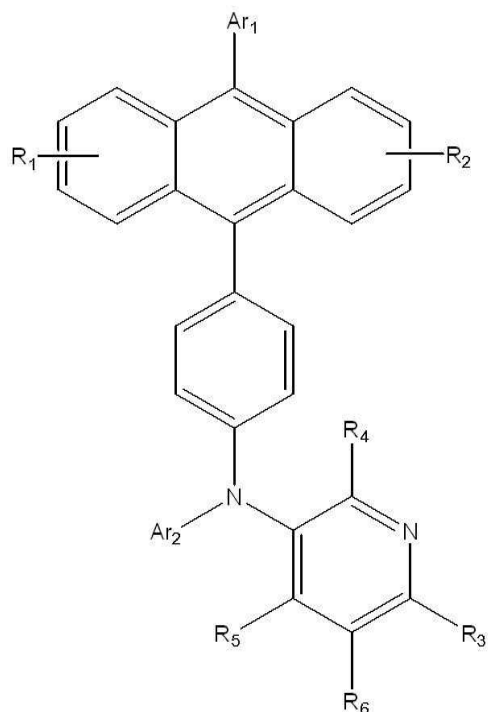
상기 R_1 내지 R_6 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 플루오렌기, 알킬옥시기 및 아릴옥시기는 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 플루오렌기, 스피로 플루오렌기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물:

[화학식 2]



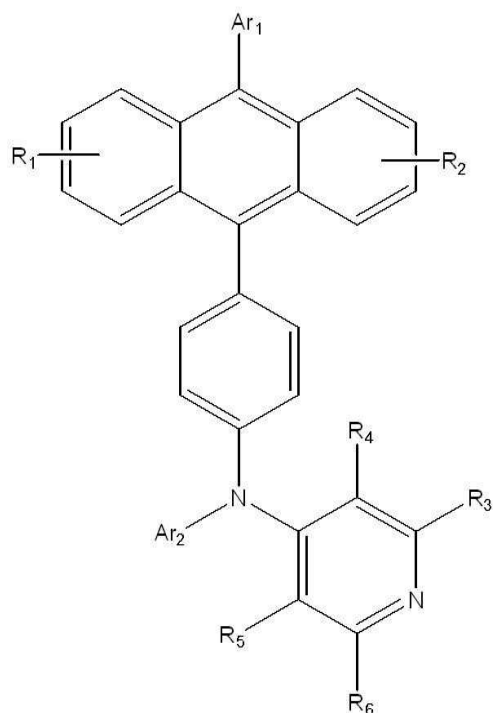
여기서, Ar_1 , Ar_2 및 R_1 내지 R_6 는 상기 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물:

[화학식 3]



여기서, Ar₁ 및 Ar₂, R₁ 내지 R₆는 상기 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂ 는 치환 또는 비치환된 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 카바졸릴, 플루오레닐, 페난트릴, 다이벤조퓨라닐, 다이벤조사이오닐, 스피로바이플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

청구항 6

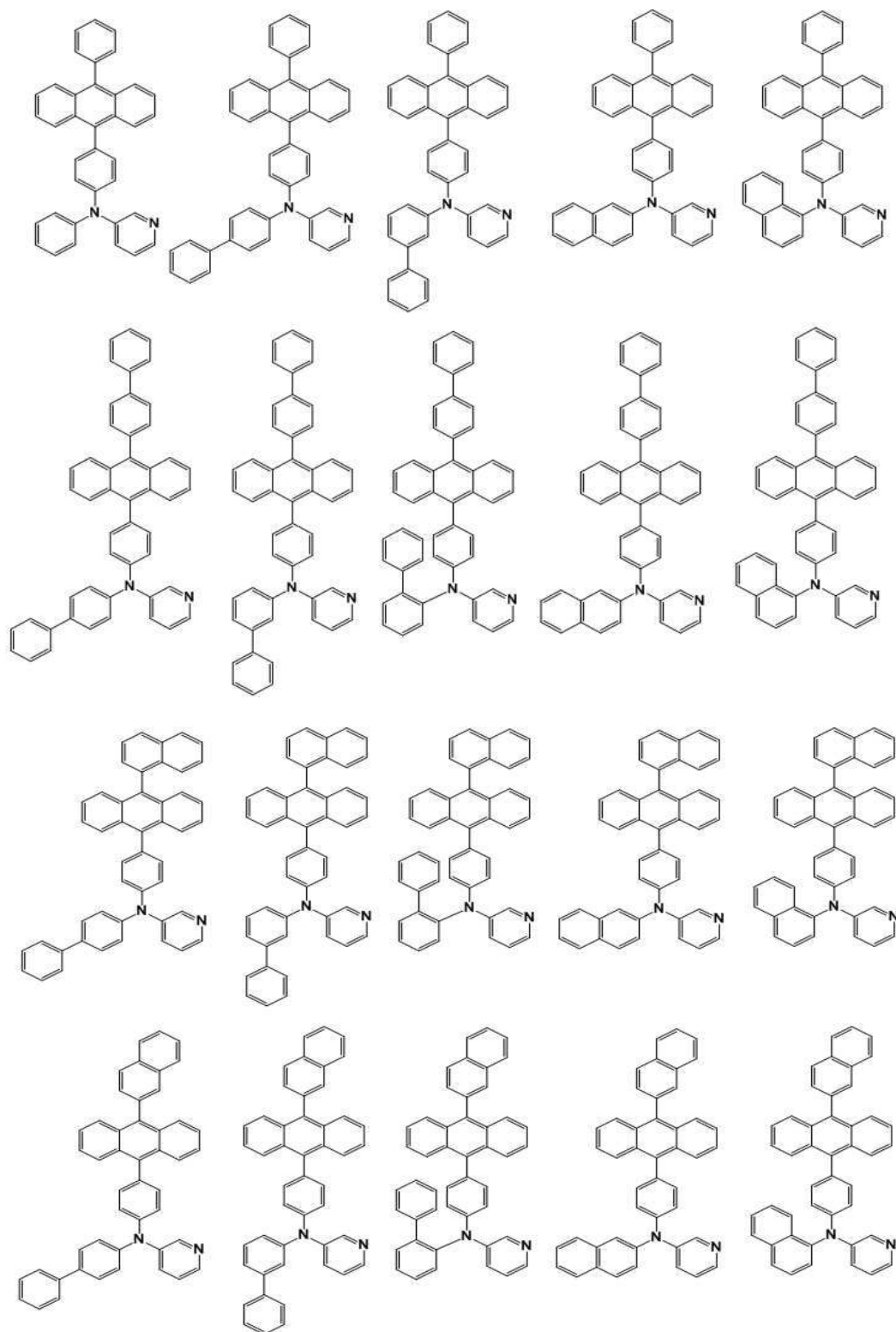
제1항에 있어서,

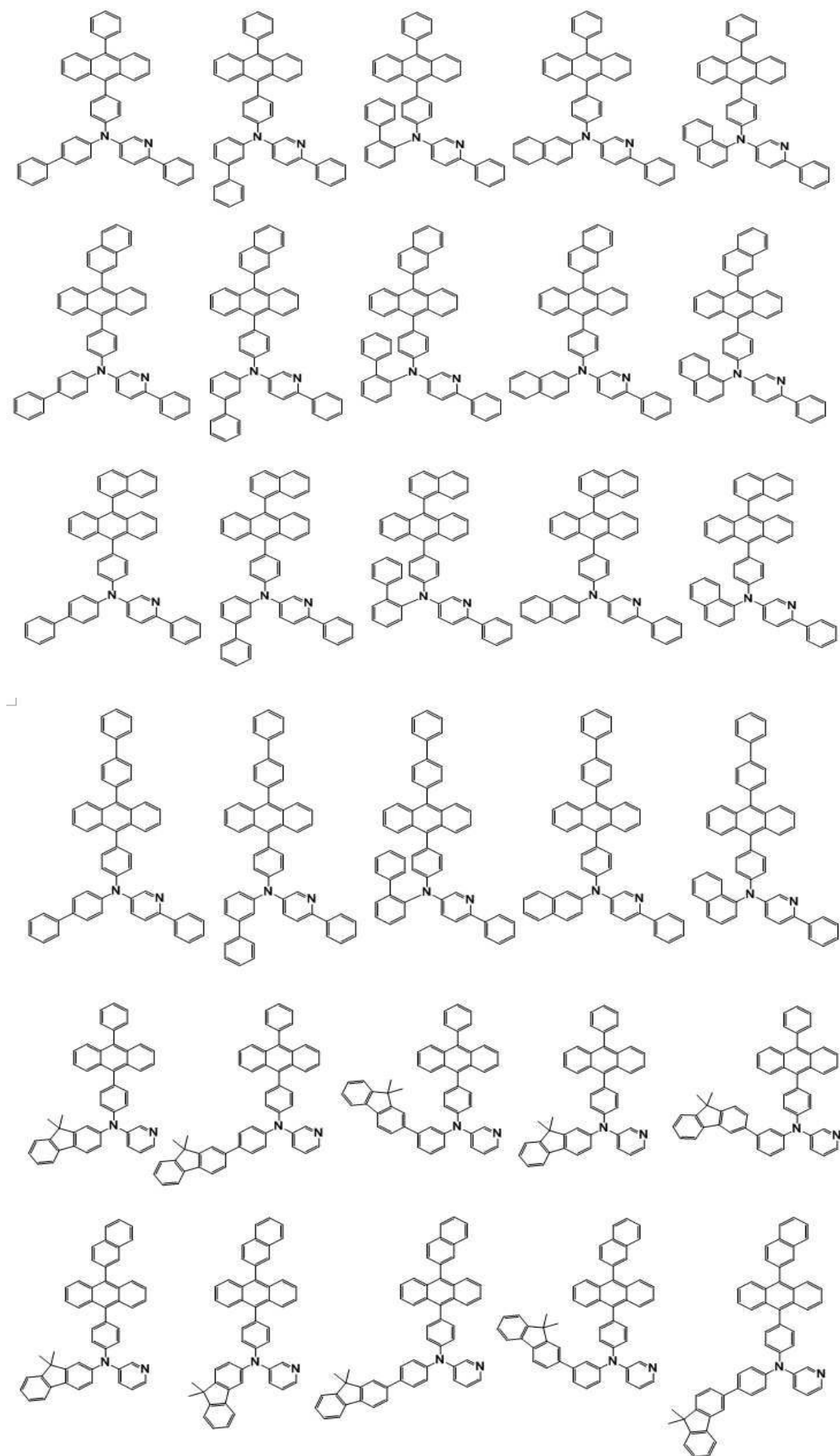
상기 R₃ 내지 R₆은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물.

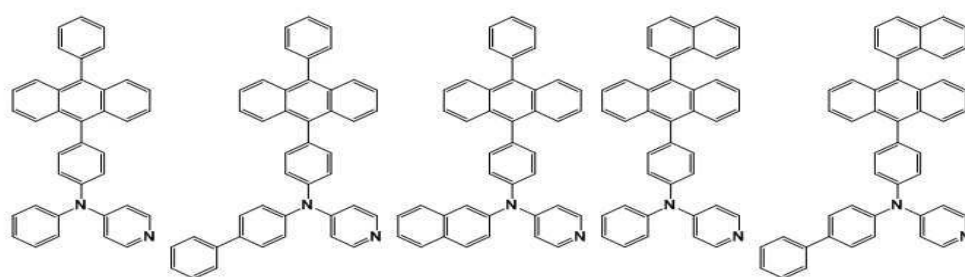
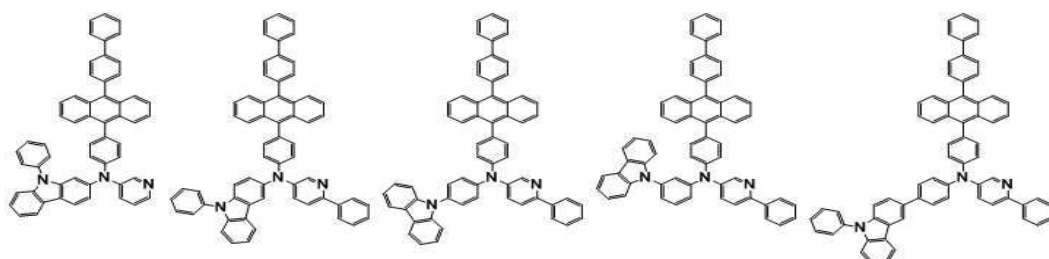
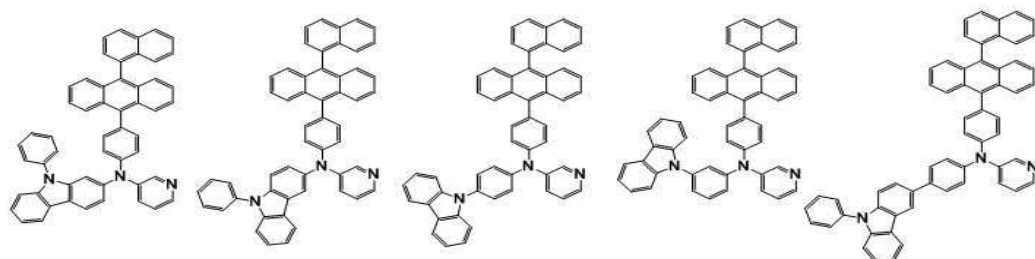
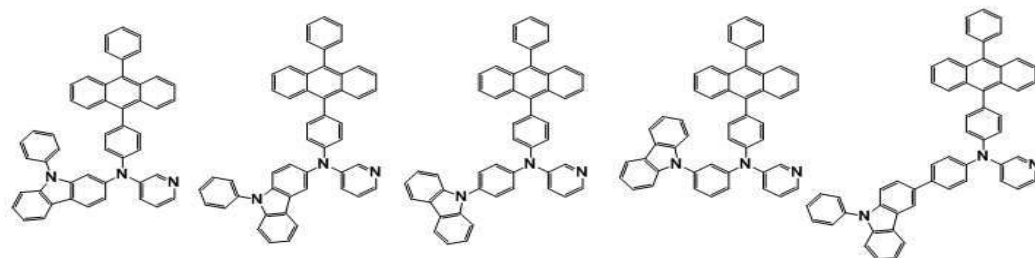
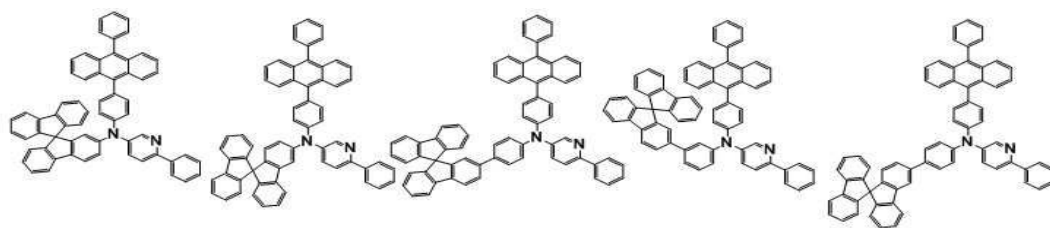
청구항 7

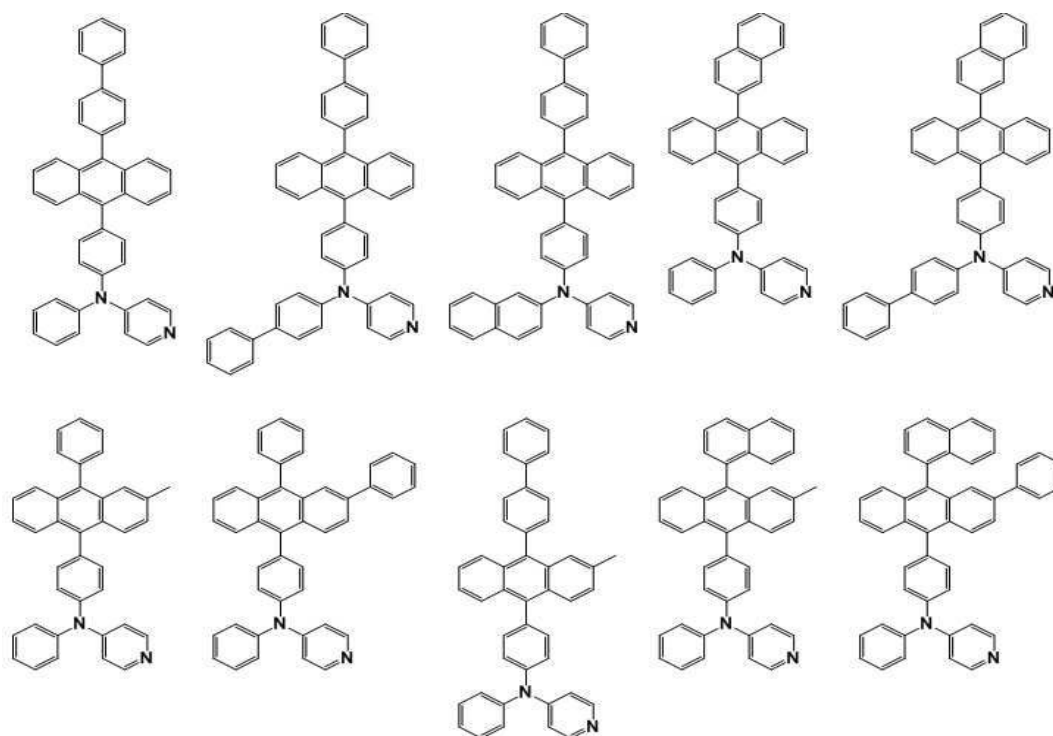
제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 화합물:







**청구항 8**

제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 1개 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자이며,

상기 단수 또는 복수의 유기물층 중 적어도 하나는 청구항 제1항에 따른 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 발광 보조층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기물층은 전자 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 화합물은 발광층의 인광 호스트로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 소자용 화합물과 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자의 전자수송 물질로 사용될 수 있는 신규한 안트라센계 화합물과 이를 포함하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 전계 발광 소자는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 그리고 전계 방출 디스플레이(FED)등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고 제조 공정 상 다양한 장점이 있으며, 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하며 응답속도가 빠르고 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로서 사용되도록 활발하게 개발이 진행되고 있다.
- [0003] 유기 전계 발광 소자는 일반적으로 직류 전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환된다.
- [0004] 유기 전계 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위해 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 두 개의 반대 전극 사이에 적층형 유기물 박막을 구성하여 저전압 구동 유기 전계 발광 소자가 보고된 이래(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년), 다층 박막 구조형 유기 전계 발광 소자용 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 적층형 유기 전계 발광 소자의 효율과 수명은 박막을 구성하는 재료의 분자 구조와 관련이 깊다. 예컨대, 박막을 구성하는 재료 중 호스트 물질, 정공수송층 물질, 또는 전자수송층 물질 등의 구조는 소자의 열 안정성에 영향을 준다. 일반적으로 100℃ 이상에서도 안정성이 보장되어야 하나, 그렇지 못할 경우 재료의 결정화로 효율이 떨어지고 소자의 수명이 단축된다. 물질의 화학 구조는 소자의 전력효율에도(Power efficiency) 크게 영향을 미치는데, 소자의 전력 효율은 다음과 같은 관계에 있다.
- [0005]
- [0006]
$$P \propto \gamma \psi \phi / V$$
- [0007] γ : 발광층에서의 정공과 전자의 결합 비율
- [0008] ψ : 발광 물질의 양자 효율
- [0009] ϕ : 발광에 기여하는 전자 스핀 상태
- [0010] V: 구동 전압
- [0012] 여기서 ψ , ϕ 는 각각 발광 물질에 기인하는 값으로 그 물질의 양자 효율 및 스핀 상태에 의하여 결정된다. 하지만 구동 전압 및 정공과 전자의 결합 비율은 각각 전하 주입 장벽 및 전하 이동도에 의해 결정된다. 따라서 발광층이 결정된 상태에서 전력 효율을 향상시키기 위해서는 전하 주입 장벽이 낮은 물질을 사용하여 구동 전압을 낮추고, 전하 이동 속도를 조절하여 발광층에서의 정공 및 전자의 결합 비율을 높여야 한다. 지금까지 주로 사용되어온 정공 이동물질로는 NPD가 있으며 이 물질의 정공 이동 속도는 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 가진다. 반면 전자 이동 물질로 사용된 Alq_3 의 경우는 높은 구동전압을 나타내며 약 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 느린 전자 이동도 값을 가진다. 이에, 발광층에서는 정공이 지배적으로 많게 되어서 발광층에서의 전하 결합 비율이 낮아지게 된다. 또한 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전자 이동도를 보이는 BCP(APL, 76, 197, 2000), 디메틸실롤(dimethylsilole) 유도체(JACS, 118, 11974, 1996)이 보고 되었으나, 낮은 열 안정성으로 높은 온도에서 구동할 경우 결정화가 일어나서 발광 효율이 감소하는 현상이 발생하게 되고, 이에 실제품에 적용되기에는 한계가 있다.
- [0014] 일반적으로, 정공 이동 물질은 아릴 화합물에 삼치환 아민을 도입시킴으로써 만들 수 있다.(JP 5258562) 이는 아민의 비공유전자쌍이 화합물의 이온화 에너지를 감소시켜 정공의 주입장벽을 낮추기 때문에 가능하다. 이러한 아민 화합물에 피리딘기를 도입하면 전자 이동 물질로 사용할 수 있다는 기술이 종래에 보고되었다. (10-326668, 10-1511169). 하지만 상기 발명에서 보고된 안트라센 화합물의 경우, 물질의 전자주입 특성을 전자의 주입장벽과 관련하여 설명하기는 어렵다. 이와 같은 현상은 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory; DFT)를 이용한 양자계산 결과로부터 확인할 수 있다. 안트라센 화합물의 양자계산을 확인한 결과 피리딘의 도입 유무에 따른 전자 주입장벽의 차이는 거의 보이지 않았다. 따라서 본 발명에서는 피리딘 고리의 비공유 전자쌍에 의한 계면 쌍극자 (Interface dipole) 현상을 기반으로 전자의 주입장벽을 낮출 수 있는 현상을 설명하고자 한

다. 계면 쌍극자 현상은 양극 (Indium Tin Oxide; ITO) 계면에 극성인 단일박막(Single Monolayer)를 도입함으로써 양극과 유기박막간의 주입장벽을 조절할 수 있다는 현상을 기재한 논문을 통해서 보고된 바가 있다. (Thin Solid Films 394 (2001) 292-297).

[0016] 본 발명에서는, 상기 현상을 기반으로 하여 안트라센이 포함된 삼치환 아민 화합물의 치환기로 사용된 피리딘의 위치를 변경함으로써 전자 주입 특성을 조절할 수 있는 방법을 발견하였으며, 피리딘의 N위치를 외곽으로 변경할수록 유기박막의 분자 내 비공유 전자쌍과 금속으로 구성된 음극 사이의 계면 쌍극자 현상이 일어날 가능성이 높을 것이라 판단하여, 이를 고려한 화학 구조를 제시 하였다.

[0018] KR 10-326668에 피리딘의 2번 위치에 N을 한정시킨 기술에 대해 기재하고 있으나, 상기 설명한 바와 같이 피리딘의 N의 위치를 3번 또는 4번으로 제조할 경우 전자 주입 장벽을 감소시킬 수 있으며, 이러한 현상이 본 화합물을 유기 전계 발광소자에 본 적용 시 구동전압을 낮추는데 도움이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

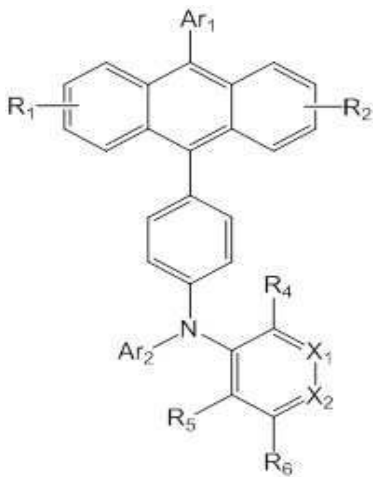
[0019] 본 발명의 일 목적은 유기 전계 발광 소자에 적용할 수 있으며, 전자의 주입장벽을 감소시켜서 구동전압을 낮추고, 전자의 주입 및 수송 능력이 우수하여 전자 수송층(Electron Transfer Layer, ETL) 등에 사용될 수 있는 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제공하고자 한다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 상기한 화합물을 포함하여 낮은 구동 전압, 높은 발광 효율 및 장수명 등의 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서,

[0025] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N이며,

[0026] Ar_1 및 Ar_2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0027] 상기 Ar_1 및 Ar_2 의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아릴기, 헤테

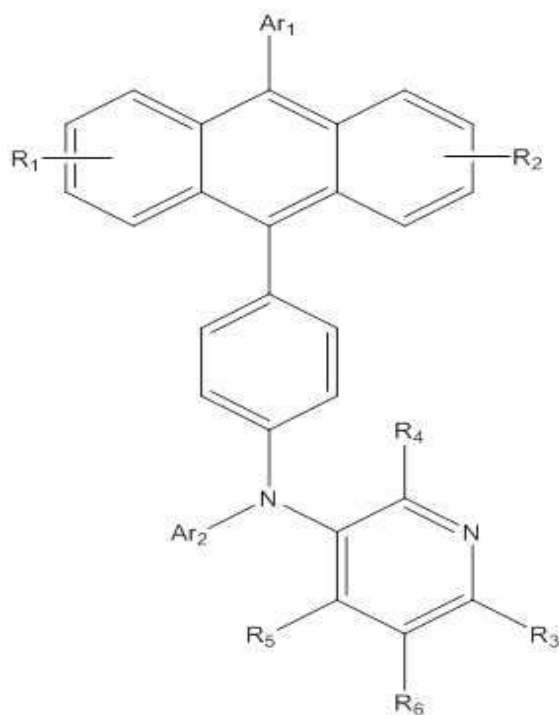
로아릴기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며,

[0028] R_1 내지 R_6 은 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며;

[0029] 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 플루오렌기, 알킬옥시기 및 아릴옥시기는 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 플루오렌기, 스피로 플루오렌기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된다.

[0030] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

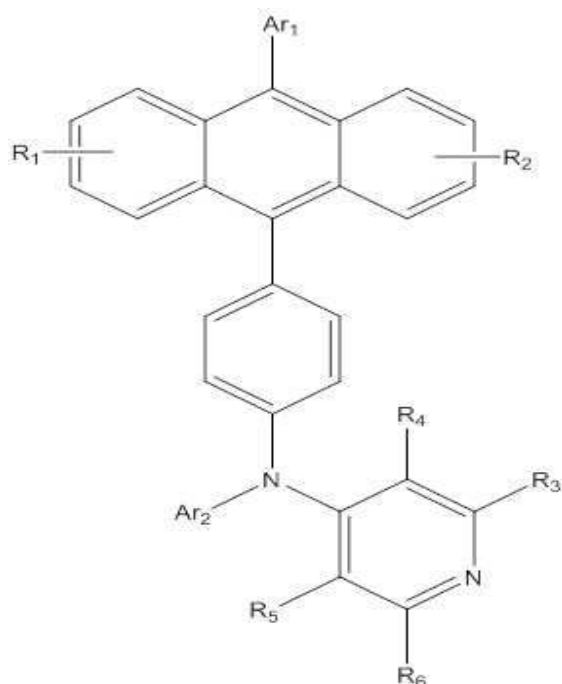
[0031] [화학식 2]



[0032] 여기서, Ar_1 , Ar_2 및 R_1 내지 R_6 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0034] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] 여기서, Ar₁, Ar₂ 및 R₁ 내지 R₆은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0038] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면 Ar₁ 및 Ar₂ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기 중에서 선택될 수 있으며, 보다 상세하게 Ar₁ 및 Ar₂ 는 치환 또는 비치환된 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 카바졸릴, 플루오레닐, 스피로바이플루오레닐, 페난트릴, 다이벤조퓨라닐, 다이벤조사이오닐로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0040] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, R₃ 내지 R₆은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 보다 상세하게는 페닐기일 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 1개 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자이며,

[0043] 상기 단수 또는 복수의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0044] 여기서, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 발광 보조층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 전자 수송층에 사용될 수 있으며, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물은 인광 호스트로도 사용될 수 있다.

[0046] 본 발명에서 "알킬"은 탄소수 1 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 본 발명에서 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로

펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0050] 본 발명에서 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0052] 본 발명에서 "아릴"은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 20개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 페난트릴 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0054] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 20개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 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), 다이벤조퓨라닐(Dibenzofuranyl), 다이벤조사이오닐(dibenzothionyl), 과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0056] 본 발명에서 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 20개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 본 발명에서 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 탄소수 1 내지 10개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0060] 본 발명에서 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 10개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0062] 본 발명에서 "헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 10개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

발명의 효과

[0063] 본 발명에서 제공하는 화합물은 전기적 안정성, 전자 또는 정공의 주입 및 수송능과 발광 특성이 우수하여, 유기 전계 발광 소자의 유기물층의 재료로, 특히 전자 수송층에 사용되기에 바람직하다.

[0065] 또한, 본 발명에서 제공하는 신규한 안트라센 화합물을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하는 경우, 낮은 구동 전압과, 높은 발광 효율을 가지며 저구동전력이 가능하여 소비전력이 줄어드는 효과를 확보할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

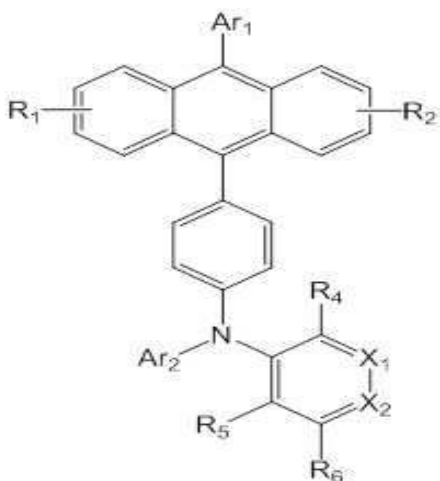
[0066] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0068] 본 발명은 신규한 유기 전계 발광 소자용 화합물과 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 신규한 안트라센계 화합물과 이를 포함하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0070] 1. 신규 유기 화합물

[0071] 본 발명에서 제공하는 유기 전계 발광 소자용 화합물은 하기 하기 화학식 1 로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0072] [화학식 1]



[0073]

[0074] 상기 화학식 1에서,

[0075] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N이며,

[0076] Ar_1 및 Ar_2 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0077] 상기 Ar_1 및 Ar_2 의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알킬닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며,

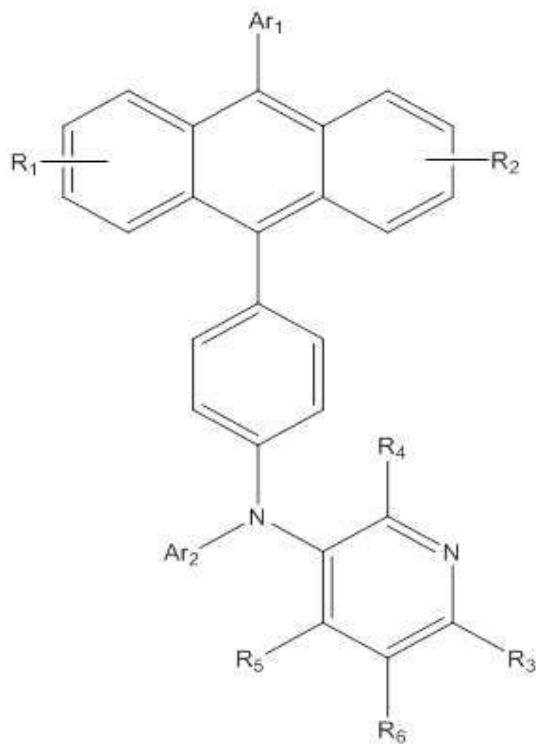
[0078] R_1 내지 R_6 은 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 10의 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며;

[0079] 상기 R_1 내지 R_6 의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 플

루오렌기, 알킬옥시기 및 아릴옥시기는 수소, 중수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기, 플루오렌기, 스피로 플루오렌기, 탄소수 1 내지 10의 알킬옥시기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된다.

[0081] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0082] [화학식 2]

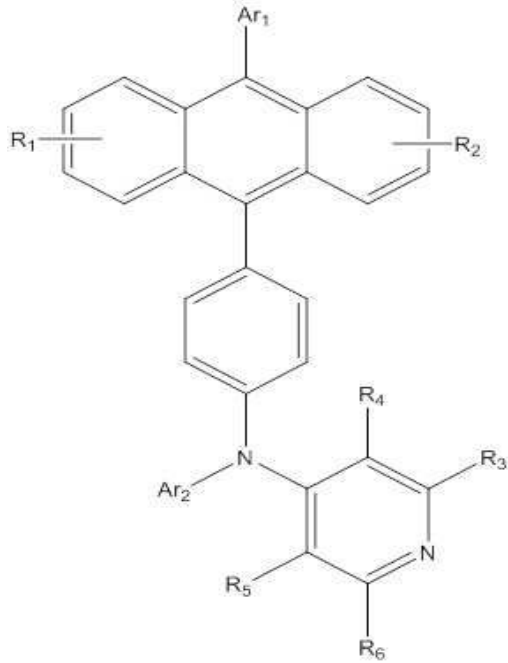


[0083]

[0084] 여기서, Ar₁, Ar₂ 및 R₁ 내지 R₆은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0085] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0086] [화학식 3]



[0087]

[0088] 여기서, Ar_1 , Ar_2 및 R_1 내지 R_6 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0089]

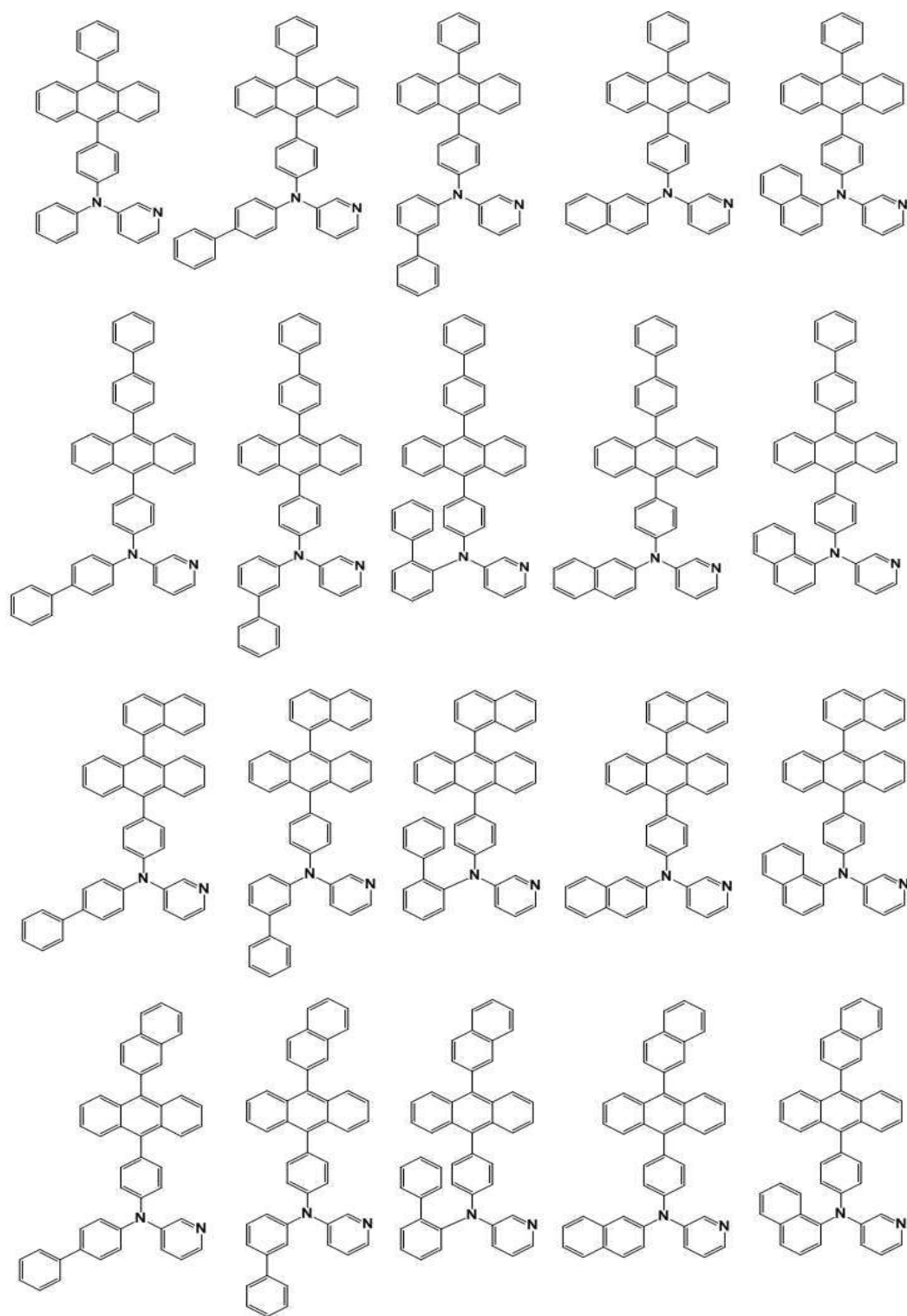
또한, 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면 Ar_1 및 Ar_2 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기 중에서 선택될 수 있으며, 보다 상세하게 Ar_1 및 Ar_2 는 치환 또는 비치환된 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 카바졸릴 플루오레닐, 스피로바이플루오레닐, 페난트릴, 다이벤조플라닐, 다이벤조사이오닐로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

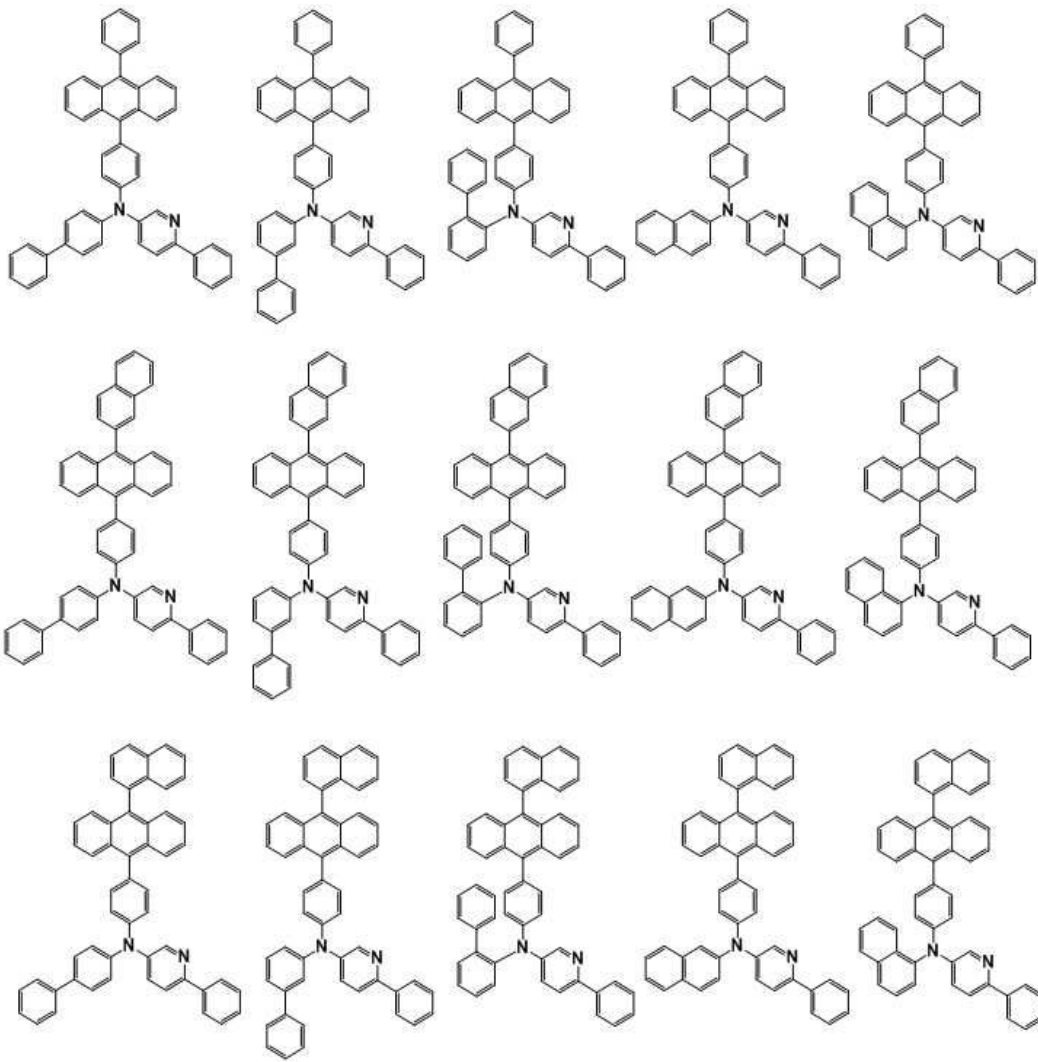
[0091]

본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, R_3 내지 R_6 는 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 보다 상세하게는 페닐 기일 수 있다.

[0093]

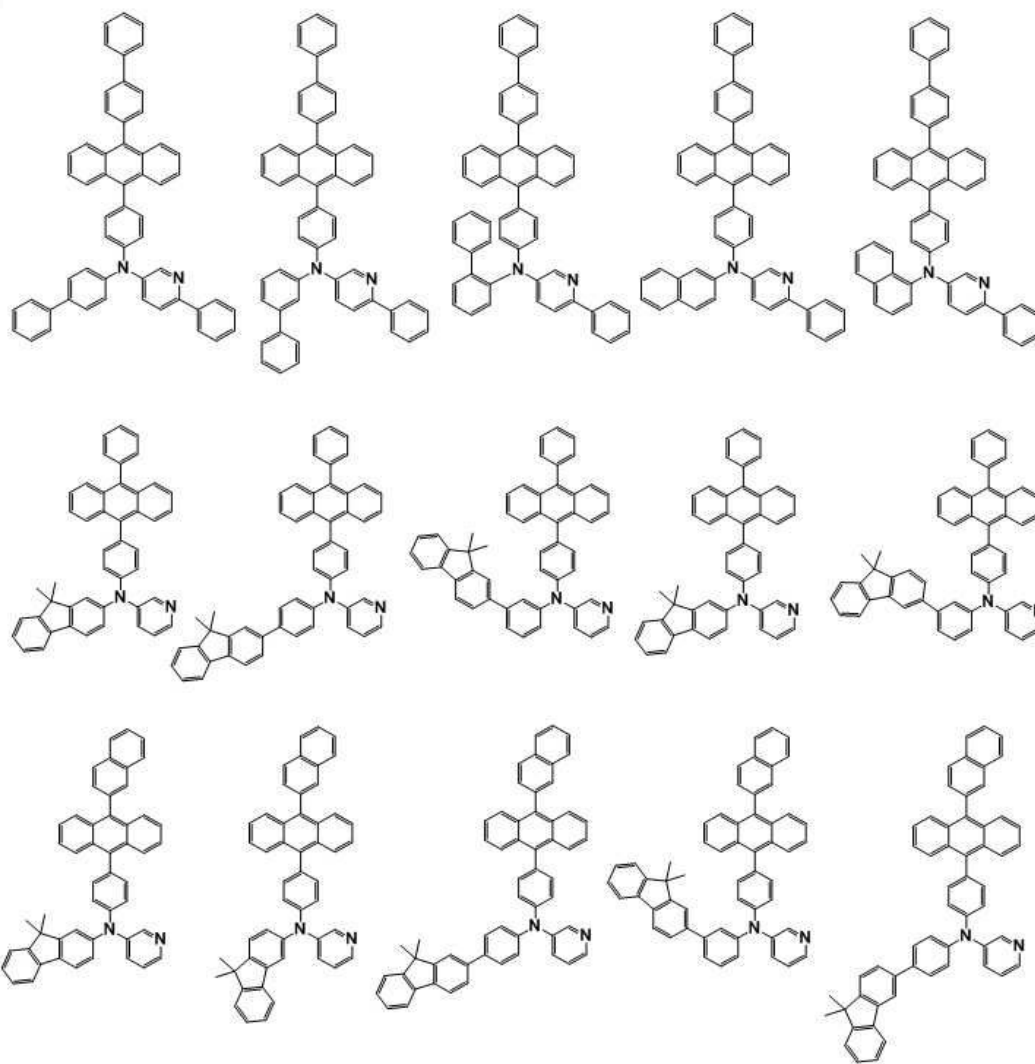
본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적으로 하기 구조로 나타낼 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



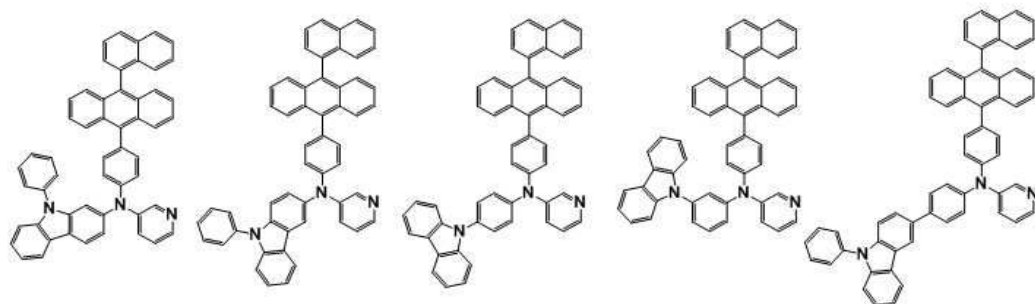
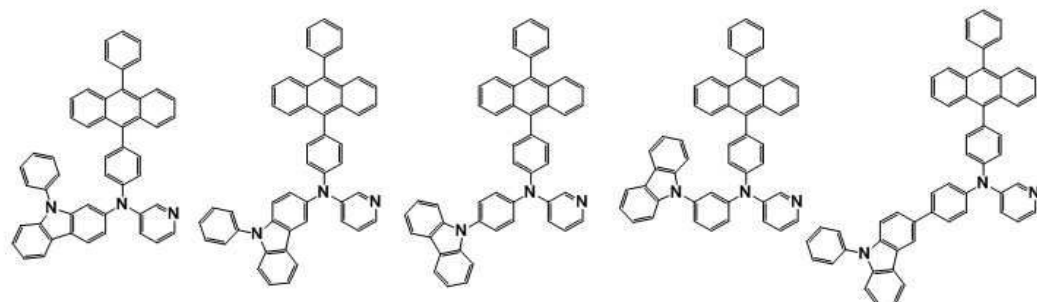
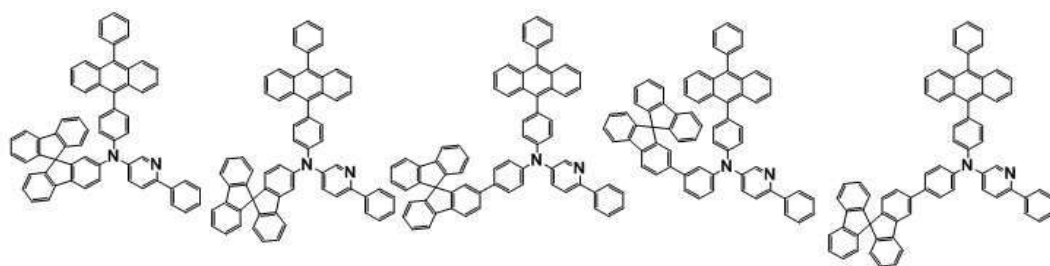


[0096]

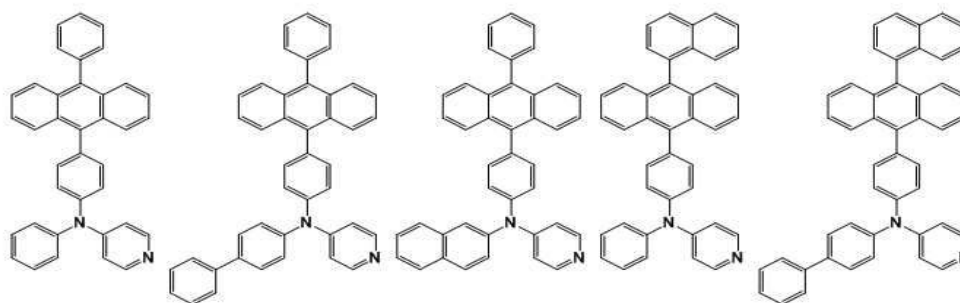
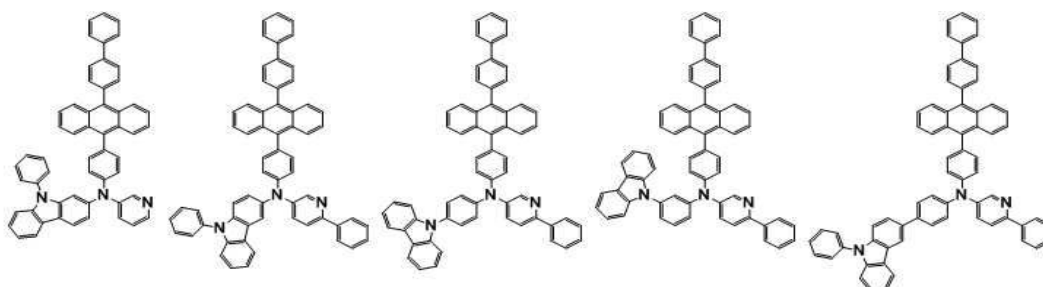
」



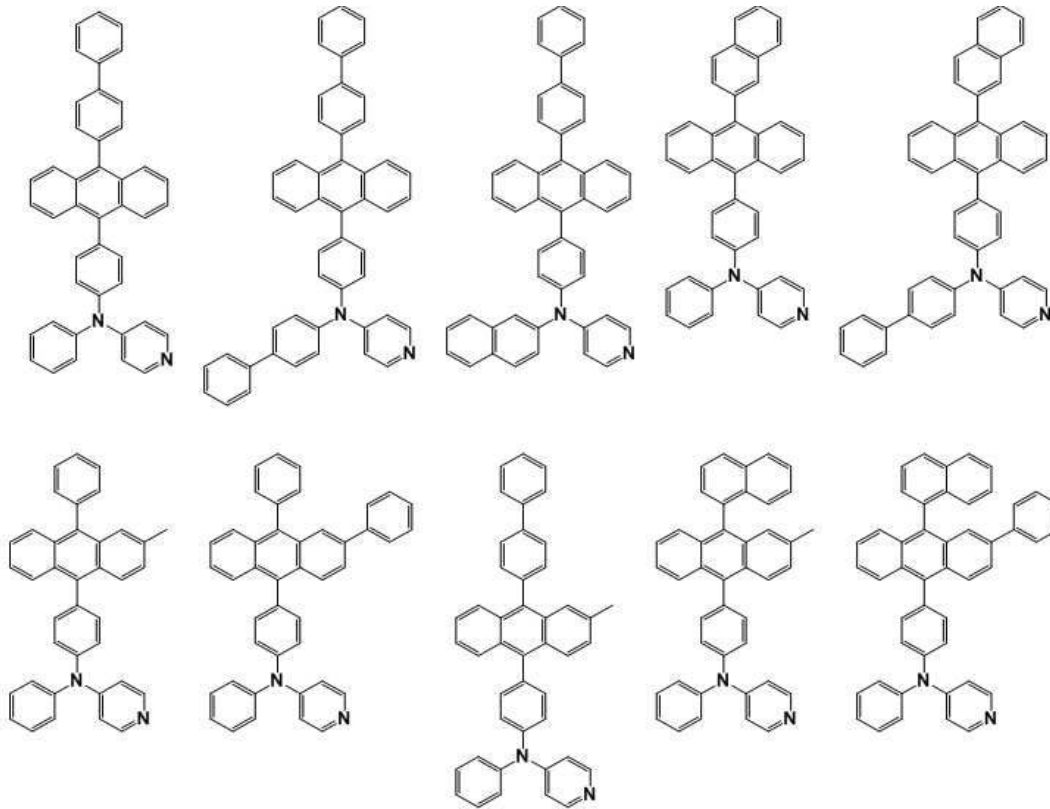
[0097]



[0098]



[0099]



[0100]

[0101]

본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다. 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[0103]

2. 유기 전계 발광 소자

[0104]

본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 1개 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자이며, 상기 단수 또는 복수의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0105]

여기서, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 발광 보조층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 단, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물은 전기적 안정성이 높고, 전자의 주입 및 수송 능력이 우수하며, 청색의 흡수가 최소가 되어, 바람직하게는 전자 수송층(Electron Transfer Layer, ETL)에 사용될 수 있으며, 혹은 발광층의 인광 호스트로도 사용될 수 있다.

[0106]

상기 유기 전계 발광 소자는 바람직하게는 투명기판에 의하여 지지된다. 투명기판의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.

[0107]

본 발명의 유기 전계 발광 소자의 양극 재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.

[0108]

본 발명의 유기 전계 발광 소자의 음극 재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO₂, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극필름의 두께는 10 내지 200nm가 바람직하다.

[0109]

유기 전계 발광 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가지는 것이 바람직하다. 전극의 쉬트저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm 내지 1 μm ,

보다 바람직하게는 10 내지 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상 증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.

[0110] 또한, 본 발명의 목적에 적합하게 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물이 사용될 때, 공지된 정공수송 물질, 정공주입 물질, 발광층 물질, 발광층의 호스트 물질, 전자수송 물질, 및 전자주입 물질이 상기 각각의 유기물층에서 단독으로 사용되거나 또는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물과 선택적으로 병행하여 사용될 수 있다.

[0111] 상기한 정공 수송 물질로서 N,N-디카바졸릴-3,5-벤젠(mCP), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS), N, N' -디(1-나프틸)-N,N' -디페닐벤지딘(NPD), N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체, 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스틸벤계 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 및 폴리실란 등을 들 수 있다.

[0112] 상기한 전자 수송 물질로서 디페닐포스핀 옥사이드-4-(트리페닐실릴)페닐 (TSP01), Alq₃, 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), 팔치환된(Octasubstituted) 사이클로옥타테트라엔 화합물(COTs)을 들 수 있다.

[0113] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 수송층 및 정공 주입층은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일 층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.

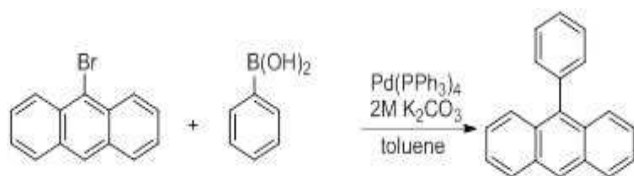
[0114] 발광 재료로서 예를 들면 축광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광 분석용 시약을 들 수 있다. 구체적으로는, 카바졸계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 카바졸계 포스핀옥사이드 화합물, 비스((3,5-디플루오로-4-시아노페닐)피리딘) 이리듐 퍼콜리네이트(FCNIrpic), 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(Alq₃), 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물, 쿼터페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)사이오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터, 옥신 유도체의 금속착체, 쿠마린 색소, 디시아노메틸렌피란 색소, 디시아노메틸렌사이오피란 색소, 폴리메틴 색소, 옥소벤즈안트라센 색소, 크산텐 색소, 카르보스티릴 색소, 페틸렌 색소, 옥사진 화합물, 스티벤 유도체, 스피로 화합물, 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.

[0115] 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은 진공 증착, 스핀 코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막 두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm 내지 5,000nm의 범위에서 결정될 수 있다.

[0116] 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.

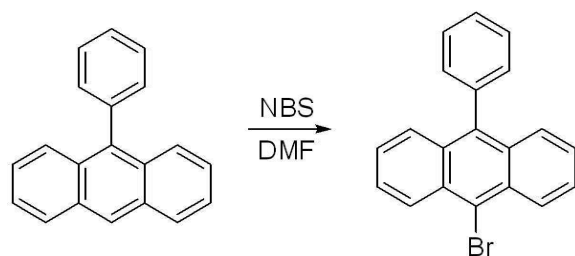
[0118] 실시예

[0119] 화합물 1의 합성



[0120]

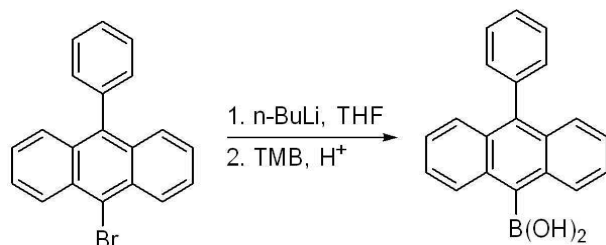
[0121] 9-브로모안트라센 2.57g(10mmol)과 페닐보로닉 산 1.83g(15mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)과 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔층을 추출하고 n-헥산/MC로 컬럼 정제하여 9-페닐안트라센 1.73g을 68%의 수율로 얻었다.



[0123]

[0124] 9-페닐안트라센 2.54g(10mmol)을 DMF 50ml에 녹인 후 DMF 30ml에 녹인 NBS 1.78g (10mmol) 을 천천히 첨가하였다. NBS 첨가 완료 후 60도에서 2시간 반응하여 반응을 완결하고 물 300ml에 반응물을 첨가하였다. 생성된 고체를 메탄올로 씻어주며 필터하여 수득하고 n-헥산/MC로 컬럼 및 재결정하여 9-브로모-10-페닐 안트라센 3.33g을 99%의 수율로 얻었다.

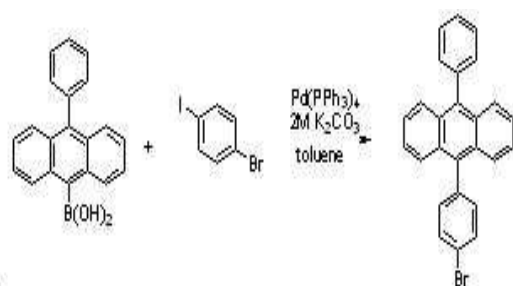
[0125]



[0126]

[0127] 9-브로모-10-페닐안트라센 3.33g(10mmol)을 THF 20ml에 녹인 후 아세톤/드라이 아이스 베쓰(bath)를 사용하여 영하 78도를 유지하고 2.5M n-BuLi 4.4ml(11mmol)를 천천히 첨가하였다. 30분 후 리튬치환반응(lithiation) 확인 후 트리메틸보레이트 1.34ml(12mmol)를 첨가하고 bath를 제거하여 상온으로 승온시켰다.

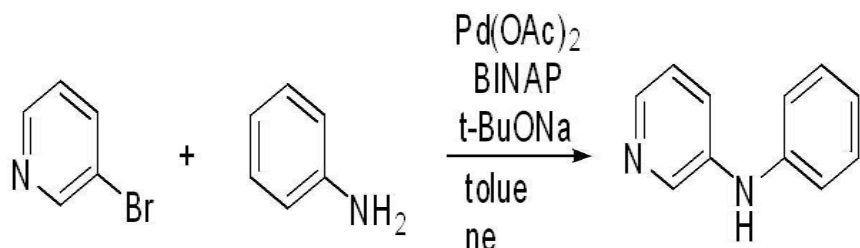
[0128] 30분 후 1N HCl 50ml과 MC 50ml 첨가하여 유기층을 추출하였다. MC 50ml로 3회 추가 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조한 후 감압 증류하였다. n-헥산/에틸 아세테이트로 컬럼 후 n-헥산/MC로 재결정하여 (10-페닐안트라센-9-일)보로닉 산 1.94g을 65%의 수율로 얻었다.



중간체 1

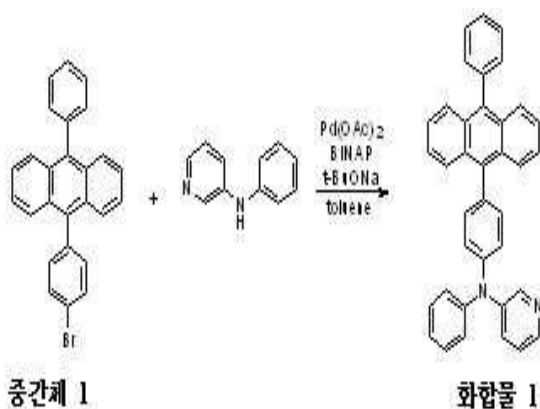
[0129]

[0130] (10-페닐안트라센-9-일)보로닉 산 2.98g(10mmol)과 1-브로모-4-아이오도벤젠 2.83g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)과 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔 층을 추출하고 n-헥센/MC로 컬럼 정제하여 **중간제1** 2.45g을 60%의 수율로 얻었다.



[0132]

[0133] 3-브로모피리딘 1.58g(10mmol)과 aniline 2.79g(30mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼하여 N-페닐피리딘-3-아민 0.73g을 43%의 수율로 얻었다.

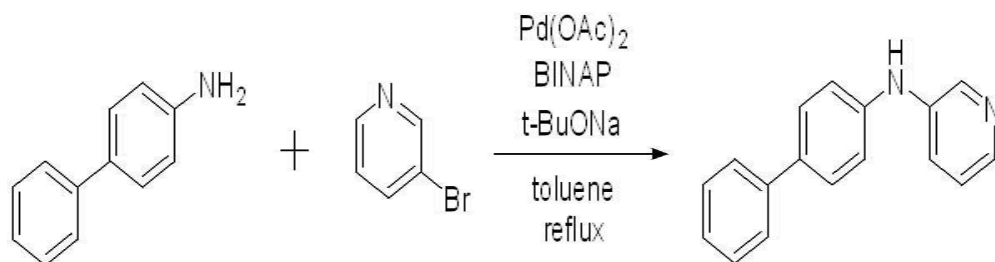


[0135]

[0136] 중간제1 4.09g(10mmol)과 페닐피리딘-3-아민 1.70g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물1** 3.3g을 61%의 수율로 얻었다.

[0137] ¹H NMR (CDCl₃, 300Hz): δ (ppm)= 8.59-8.53(d, 1H), 8.32-8.25(m, 1H), 7.84-7.78(d, 2H), 7.73-7.67(d, 2H), 7.64-7.53(m, 4H), 7.51-7.45(m, 2H), 7.43-7.22(m, 13H), 7.18-7.12(t, 1H)

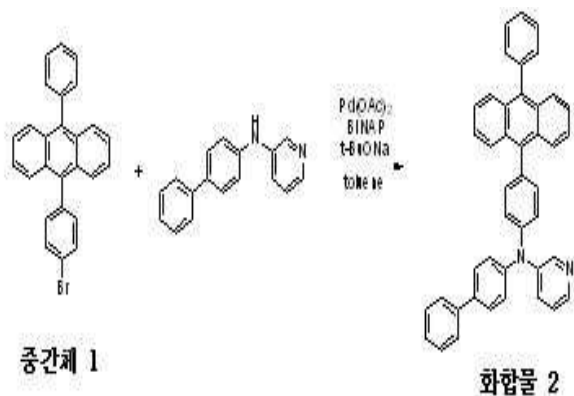
[0138] **화합물 2의 합성**



[0139]

[0140] 바이페닐-4-아민 32.15g (0.19 mol)과 3-브로모피리딘 15g (0.095 mol)을 톨루엔 400 mL에 녹인 후 Pd(OAc)₂

0.43g (1.9 mmol), BINAP 0.24g (0.38 mmol), t-BuONa 27.35g (0.29 mol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 증류수 300mL를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 100mL로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제를 하여 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)피리딘-3-아민 15 g을 64%의 수율로 얻었다.



[0142]

[0143]

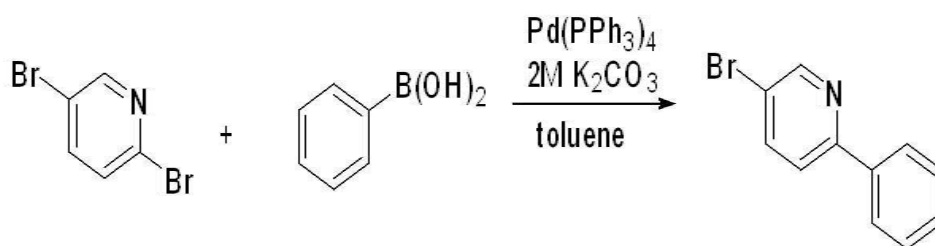
중간체1 4.09g(10mmol)과 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)피리딘-3-아민 2.46g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 2** 3.67g을 64%의 수율로 얻었다.

[0144]

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =8.61 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.70 (d, 2H), 7.64-7.55(m, 8H), 7.49-7.45(m, 4H), 7.43-7.24(m, 12H) ppm.

[0146]

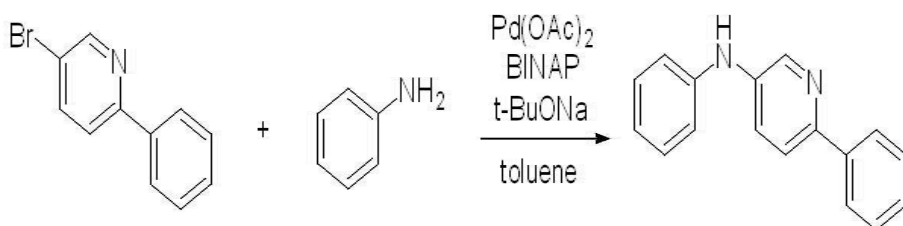
화합물 3의 합성



[0147]

[0148]

2,5-디브로모피리딘 1.36(10mmol)과 페닐보로닉 산 1.22g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol), 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)을 첨가한 후 6시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 5-브로모-2-페닐피리딘 2.0g을 85%의 수율로 얻었다.

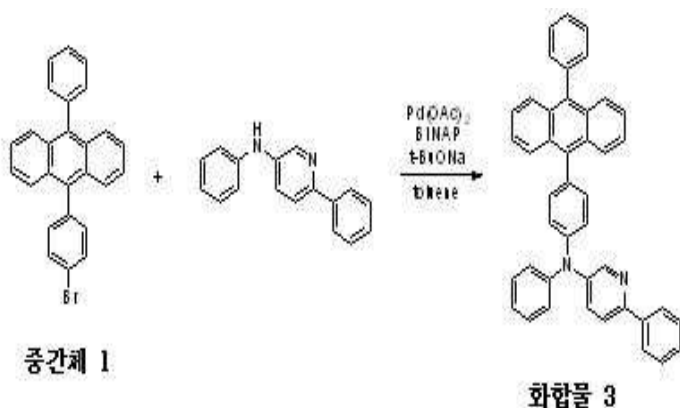


[0149]

[0150]

5-브로모-2-페닐피리딘 2.34g(10mmol)과 aniline 2.79g(30mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂

40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼하여 N,6-디페닐피리딘-3-아민 2.04g을 83%의 수율로 얻었다.

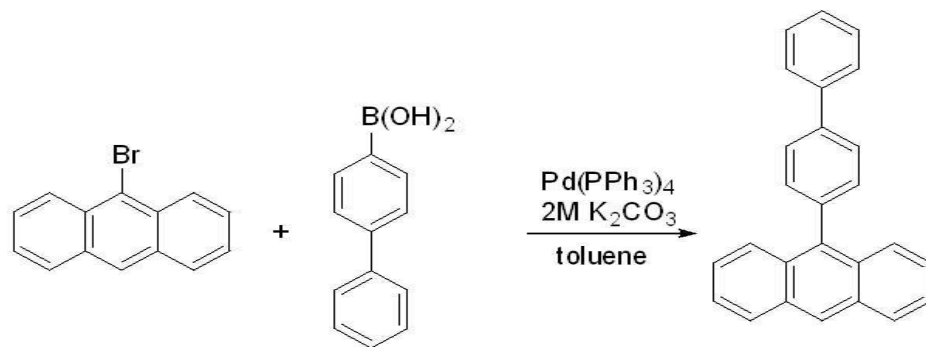


[0151]

[0152] 중간체1 4.09g(10mmol)과 N,6-디페닐피리딘-3-아민 2.46g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 3** 3.04g을 54%의 수율로 얻었다.

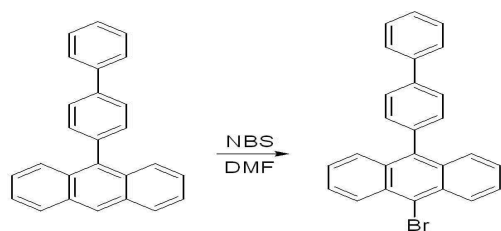
[0153] ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ =8.62 (d, 1H), 7.99 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.64-7.54(m, 6H), 7.49-7.32(m, 16H), 7.18-7.13(t, 1H) ppm.

[0155] **화합물 4의 합성**



[0156]

[0157] 9-브로모안트라센 2.57g(10mmol)과 화합물 [1,1'-바이페닐]-4-일 보로닉 산 1.98g(15mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)과 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔층을 추출하고 n-헥산/MC로 컬럼 정제하여 9-([1,1'-바이페닐]-4-일)안트라센 2.15g을 65%의 수율로 얻었다.

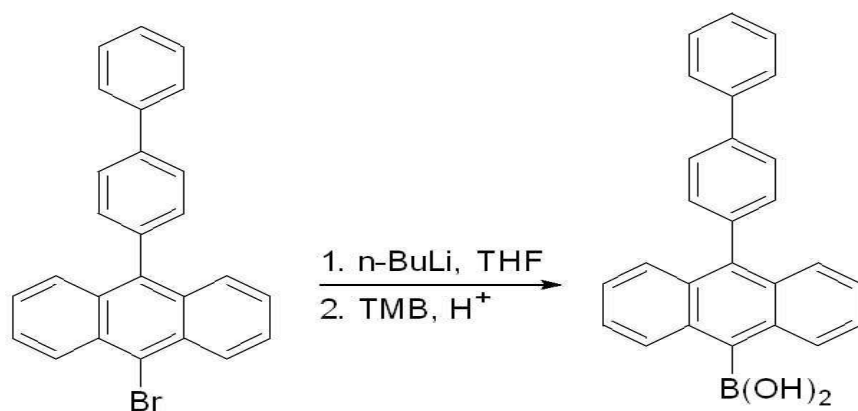


[0159]

[0160] 9-([1,1'-바이페닐]-4-일)안트라센 3.30g(10mmol)을 DMF 50ml에 녹인 후 DMF 30ml에 녹인 NBS 1.78g을 천천히

첨가하였다. NBS 첨가 완료 후 60도에서 2시간 반응하여 반응을 완결하고 물 300ml에 반응물을 첨가하였다. 생성된 고체를 메탄올로 씻어주며 필터하여 수득하고 n-헥산/MC로 컬럼 및 재결정하여 9-([1,1'-바이페닐]-4-일)-10-브로모안트라센 4.08g을 99%의 수율로 얻었다.

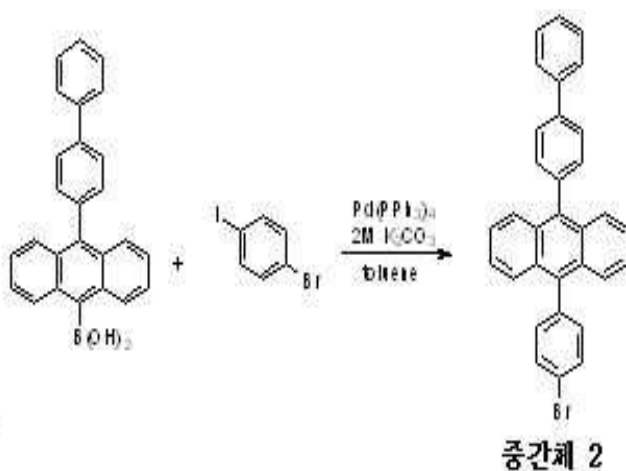
[0161]



[0162]

[0163]

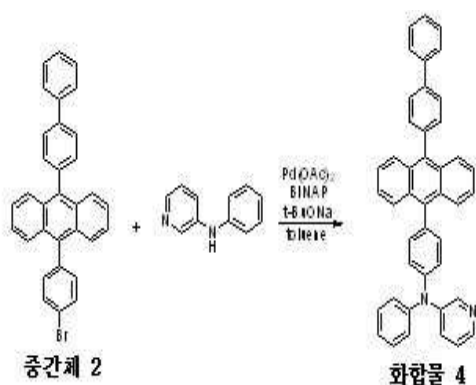
9-([1,1'-바이페닐]-4-일)-10-브로모안트라센 4.09g(10mmol)을 THF 20ml에 녹인 후 아세톤/드라이 아이스 베쓰(bath)를 사용하여 영하 78도를 유지하고 2.5M n-BuLi 4.4ml(11mmol)를 천천히 첨가하였다. 30분 후 리튬치환 반응(lithiation) 확인 후 트리메틸보레이트 1.34ml(12mmol)를 첨가하고 bath를 제거하여 상온으로 승온시켰다. 30분 후 1N HCl 50ml과 MC 50ml 첨가하여 유기층을 추출하였다. MC 50ml로 3회 추가 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조한 후 감압 증류하였다. n-헥산/에틸 아세테이트로 컬럼 후 n-헥산/MC로 재결정하여 (10-([1,1'-바이페닐]-4-일)안트라센-9-일)보로닉 산 2.31g을 62%의 수율로 얻었다.



[0165]

[0166]

(10-([1,1'-바이페닐]-4-일)안트라센-9-일)보로닉 산 2.74g(10mmol)과 1-브로모-4-아이오도벤젠 2.83g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)과 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔층을 추출하고 n-헥산/MC로 컬럼 정제하여 **중간체 2** 2.28g을 47%의 수율로 얻었다.

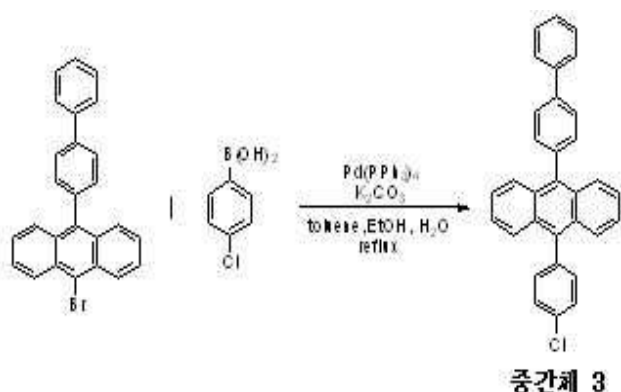


[0167]

[0168] 중간체 2 4.85g(10mmol)와 N-페닐피리딘-3-아민 1.70g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)_2 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 4** 3.16g을 55%의 수율로 얻었다.

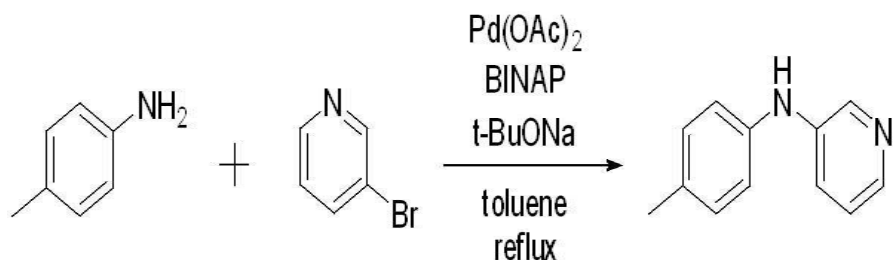
[0169] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ =8.63 (d, 1H), 8.29 (d, 1H), 7.85-7.76 (m, 7H), 7.59-7.50 (m, 6H), 7.43-7.22(m, 14H), 7.17-7.12 (t, 1H) ppm.

[0171] 화합물 5의 합성



[0172]

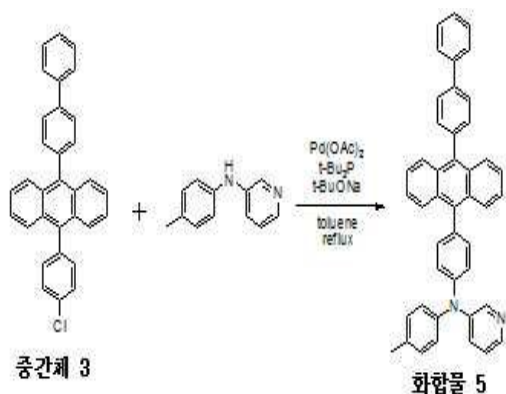
[0173] 9-(바이페닐-4-일)-10-브로모안트라센 65.5 g (0.16 mol)과 4-클로로페닐 보르닉 산 37.5 g (0.24 mol)을 톨루엔 800 mL에 녹인 후 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5.54 g (4.8 mmol), K_2CO_3 66.3 g (0.48 mol), 에탄올 200 mL, 물 200 mL를 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 후 상온으로 식혀 메탄올 2 L에 침전시킨 후 필터하여 뜨거운 CHCl_3 에 녹여 CHCl_3 으로 실리카 크로마토그래피 정제를 하였다. **중간체 3** 68.8 g을 97.5%의 수율로 얻었다.



[0175]

[0176] p-톨루이딘 20.35 g (0.19 mol)과 3-브로모피리딘 10 g (0.063 mol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 Pd(OAc)_2 0.282 g (1.26 mmol), BINAP 1.57 g (2.53 mmol), t-BuONa 18.24 g (0.19 mol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 증류수 200 mL를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 100 mL로 3회 추가 추출하였다. 유

기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 증류하고 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제를 하여 N-(p-톨릴)피리딘-3-아민 7.46 g을 64%의 수율로 얻었다.



[0177]

[0178]

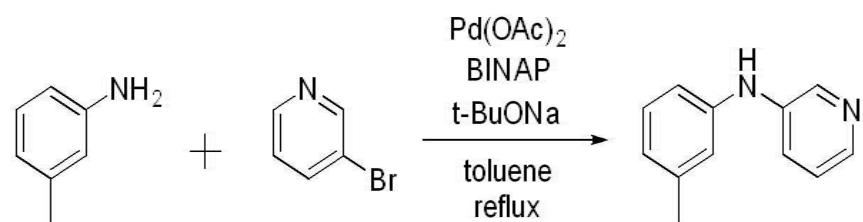
중간체 A 10.0 g (22.7 mmol)과 N-(p-톨릴)피리딘-3-아민 6.26 g (34.0 mmol)을 톨루엔 200 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 153 mg (0.68 mmol), 50% t-Bu₃P 용액 1.28 mL (2.72 mmol), t-BuONa 6.54 g (68 mmol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 메탄올 500 mL를 첨가하여 침전시킨 후 필터하였다. 침전물을 MC에 녹여 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제 후, n-헥산/MC로 재결정하여 화합물 5 9.6 g을 72%의 수율로 얻었다.

[0179]

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.55 (d, 1H), 8.26 (dd, 1H), 7.85-7.76 (m, 8H), 7.57-7.50 (m, 5H), 7.44-7.34 (m, 8H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.21 (s, 4H), 2.38 (s, 3H)

[0181]

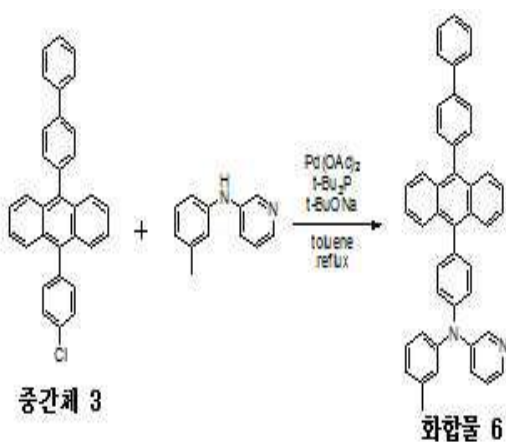
화합물 6의 합성



[0182]

[0183]

m-톨루이딘(toluidine) 20.35 g (0.19 mol)과 3-브로모피리딘 10 g (0.063 mol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.282 g (1.26 mmol), BINAP 1.57 g (2.53 mmol), t-BuONa 18.24 g (0.19 mol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 증류수 200 mL를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 100 mL로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 증류하고 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제를 하여 N-(m-톨릴(tolyl))피리딘-3-아민 8.13 g을 70%의 수율로 얻었다.

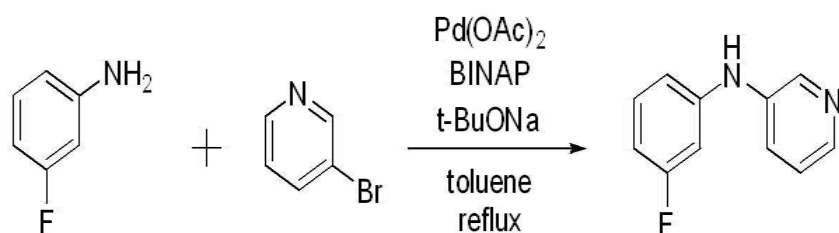


[0184]

[0186] 중간체 3 10.0 g (22.7 mmol)과 N-(m-톨릴(tolyl))피리딘-3-아민 6.26 g (34.0 mmol)을 톨루엔 200 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 153 mg (0.68 mmol), 50% t-Bu₃P 용액 1.28 mL (2.72 mmol), t-BuONa 6.54 g (68 mmol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 메탄올 500 mL를 첨가하여 침전시킨 후 필터하였다. 침전물을 MC에 녹여 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제 후, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 6** 8.69 g을 65%의 수율로 얻었다.

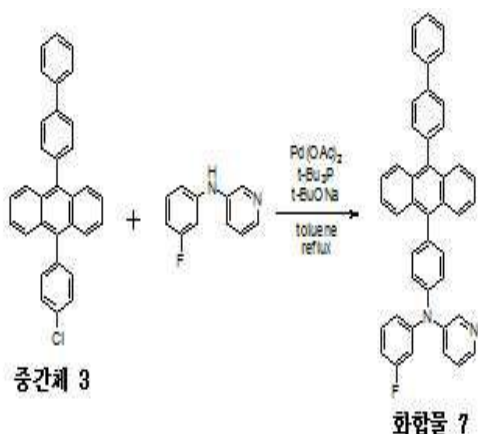
[0187] ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.55 (d, 1H), 8.29 (dd, 1H), 7.86-7.77 (m, 8H), 7.57-7.51 (m, 5H), 7.44-7.35 (m, 8H), 7.33-7.28 (m, 3H), 7.11 (s, 2H), 6.99. (d, 1H), 2.36 (s, 3H)

[0189] **화합물 7의 합성**



[0190]

[0191] 3-플루오루아닐린 20.1 g (0.19 mol)과 3-브로모피리딘 15 g (0.095 mol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.43 g (1.9 mmol), BINAP 2.37 g (3.8 mmol), t-BuONa 27.35 g (0.29 mol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 증류수 200 mL를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 100 mL로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 증류하고 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제를 하여 N-(3-플루오루페닐)피리딘-3-아민 15.2 g을 85%의 수율로 얻었다.

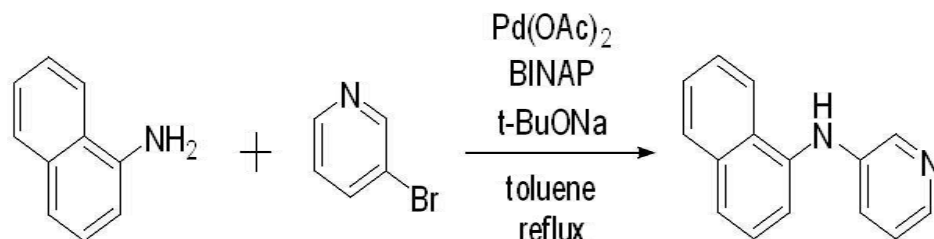


[0192]

[0193] 중간체 3 10.0 g (22.7 mmol)과 N-(3-플루오루페닐)피리딘-3-아민 6.40 g (34.0 mmol)을 톨루엔 200 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 153 mg (0.68 mmol), 50% t-Bu₃P 용액 1.28 mL (2.72 mmol), t-BuONa 6.54 g (68 mmol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 메탄올 500 mL를 첨가하여 침전시킨 후 필터하였다. 침전물을 MC에 녹여 MC/EA로 컬럼 후, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 7** 8.3 g을 62%의 수율로 얻었다.

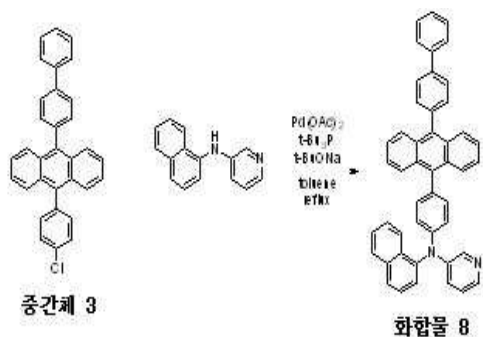
[0194] ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.57 (d, 1H), 8.36 (dd, 1H), 7.86-7.77 (m, 8H), 7.63-7.58 (m, 1H), 7.57-7.51 (m, 4H), 7.45-7.35 (m, 8H), 7.33-7.27 (m, 3H), 7.04 (dd, 1H), 6.98-6.93 (m, 1H), 6.84-6.78 (m, 1H)

[0196] 화합물 8 합성



[0197]

[0199] 나프탈렌-1-아민 40.78 g (0.29 mol)과 3-브로모피리딘 15 g (0.095 mol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.43 g (1.9 mmol), BINAP 2.37 g (3.8 mmol), t-BuONa 27.35 g (0.29 mol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 증류수 200 mL를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 100 mL로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조 후 감압 증류하고 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제를 하여 N-(나프탈렌-1-일)피리딘-3-아민 19.9 g을 95%의 수율로 얻었다.

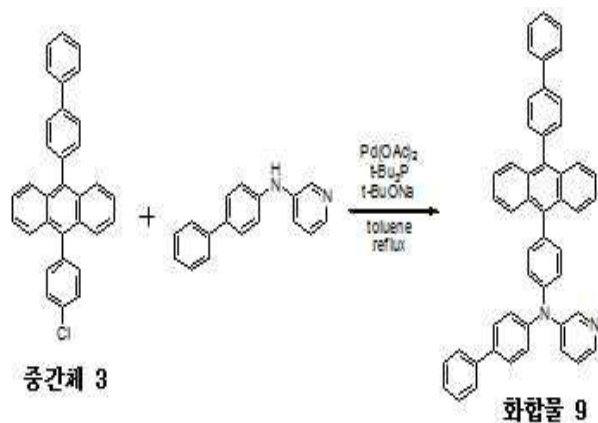


[0200]

[0201] 중간체 3 10.0 g (22.7 mmol)과 N-(나프탈렌-1-일)피리딘-3-아민 7.49 g (34.0 mmol)을 톨루엔 200 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 153 mg (0.68 mmol), 50% t-Bu₃P 용액 1.28 mL (2.72 mmol), t-BuONa 6.54 g (68 mmol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 메탄올 500 mL를 첨가하여 침전시킨 후 필터하였다. 침전물을 MC에 녹여 MC로 실리카 크로마토그래피 정제 후, n-헥산/MC로 재결정하여 화합물 8 8.6 g을 61%의 수율로 얻었다.

[0202] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.55 (d, 1H), 8.23 (dd, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.98 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.85–7.76 (m, 7H), 7.63–7.47 (m, 8H), 7.44–7.29 (m, 10H), 7.20–7.16 (m, 2H)

[0204] 화합물 9의 합성

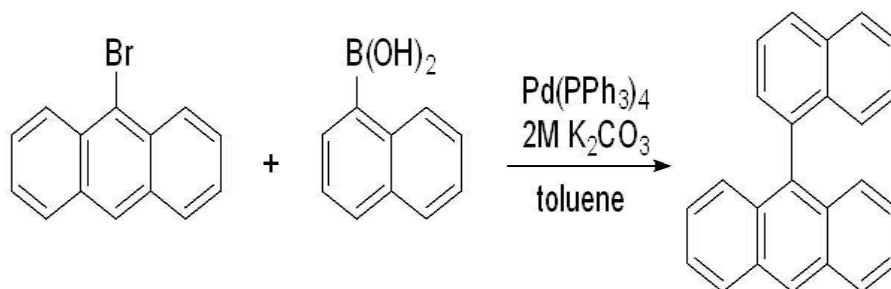


[0205]

[0206] 중간체 3 10.0g (22.7 mmol)과 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)피리딘-3-아민 8.38 g (34.0 mmol)을 톨루엔 180 mL에 녹인 후 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 153 mg (0.68 mmol), 50% t-Bu₃P 용액 1.28 mL (2.72 mmol), t-BuONa 6.54 g (68 mmol)을 첨가한 후 24시간 가열/환류하였다. 반응 종결 확인 후 메탄올 500mL를 첨가하여 침전시킨 후 필터하였다. 침전물을 MC에 녹여 MC/EA로 실리카 크로마토그래피 정제 후, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 9** 8.09 g을 55%의 수율로 얻었다.

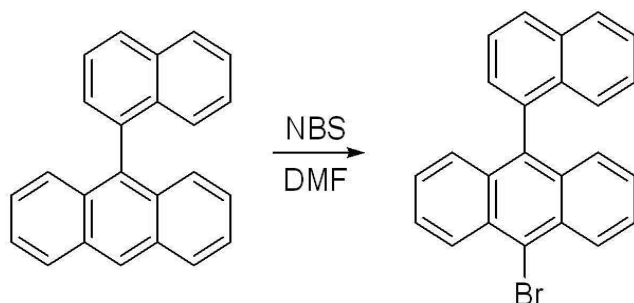
[0207] ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.62 (d, 1H), 8.33 (dd, 1H), 7.86-7.77 (m, 8H), 7.63-7.60 (m, 5H), 7.57-7.53 (m, 4H), 7.51 (d, 2H), 7.46-7.32 (m, 11H), 7.30-7.28 (m, 2H)

[0209] **화합물 10의 합성**



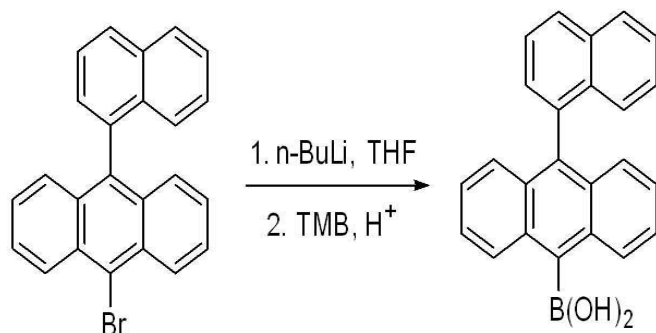
[0210]

[0211] 9-브로모안트라센 2.57g(10mmol)과 나프탈렌-1-일보로닉 산 2.58g(15mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K_2CO_3 15ml(30mmol)과 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔 층을 추출하고 n-헥산/MC로 컬럼 정제하여 9-(나프탈렌-1-일)안트라센 1.95g을 65%의 수율로 얻었다.



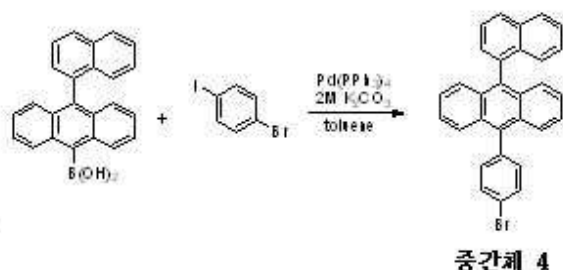
[0213]

[0214] 9-(나프탈렌-1-일)안트라센 3.04g(10mmol)을 DMF 50ml에 녹인 후 DMF 30ml에 녹인 NBS 1.78g을 천천히 첨가하였다. NBS 첨가 완료 후 60도에서 2시간 반응하여 반응을 완결하고 물 300ml에 반응물을 첨가하였다. 생성된 고체를 메탄올로 씻어주며 필터하여 수득하고 n-헥산/MC로 컬럼 및 재결정하여 9-브로모-10-(나프탈렌-1-일)안트라센 3.79g을 99%의 수율로 얻었다.



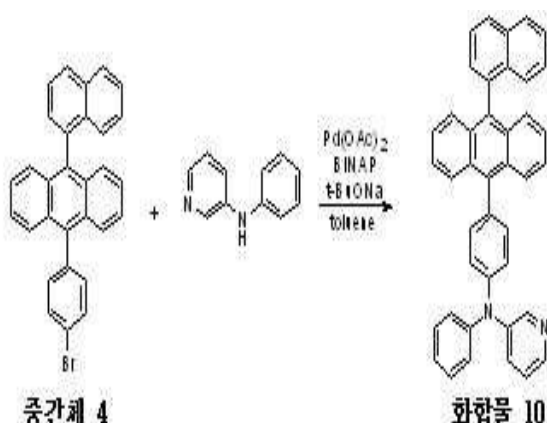
[0216]

[0217] 9-브로모-10-(나프탈렌-1-일)안트라 3.83g(10mmol)을 THF 20ml에 녹인 후 아세톤/드라이 아이스 베쓰(bath)를 사용하여 영하 78도를 유지하고 2.5M n-BuLi 4.4ml(11mmol)를 천천히 첨가하였다. 30분 후 리튬치환반응(lithiation) 확인 후 트리메틸보레이트 1.34ml(12mmol)를 첨가하고 베쓰(bath)를 제거하여 상온으로 승온시켰다. 30분 후 1N HCl 50ml과 MC 50ml 첨가하여 유기층을 추출하였다. MC 50ml로 3회 추가 추출하고 유기층을 MgSO₄로 건조한 후 감압증류하였다. n-헥산/에틸 아세테이트로 컬럼 후 n-헥산/MC로 재결정하여 (10-(나프탈렌-1-일)안트라센-9-일)보로닉 산 2.15g을 62%의 수율로 얻었다.



[0218]

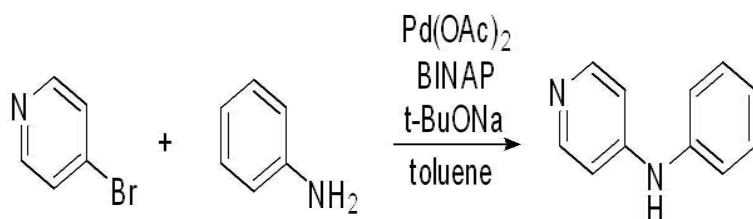
[0219] (10-(나프탈렌-1-일)안트라센-9-일)보닉 산 3.48g(10mmol)과 1-브로모-4-아이오도벤젠 2.83g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 15ml(30mmol)과 Pd(PPh₃)₄ 231mg(0.2mmol)을 첨가하여 12시간 동안 가열/환류하였다. 반응 완결을 확인 후 톨루엔 층을 추출하고 n-헥산/MC로 컬럼 정제하여 **중간체 4** 2.16g을 47%의 수율로 얻었다.



[0220]

[0221] 중간체 4 4.59g(10mmol)와 N-페닐피리딘-3-아민 1.70g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 10** 3.3g을 61%의 수율로 얻었다.

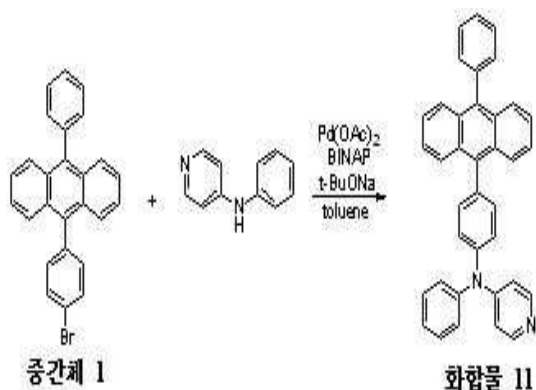
[0223] **화합물 11의 합성**



[0224]

[0225] 4-브로모피리딘 1.58g(10mmol)과 아닐린 2.79g(30mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 Pd(OAc)₂ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류

수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼하여 N-페닐피리딘-3-아민 0.51g을 30%의 수율로 얻었다.

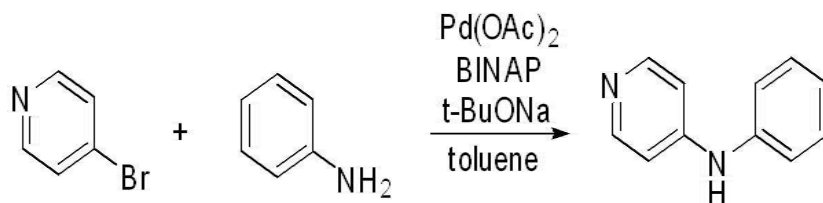


[0226]

[0227] 중간체 1 4.10g(10mmol)와 N-페닐피리딘-4-아민 1.70g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 $Pd(OAc)_2$ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 11** 3.2g을 65%의 수율로 얻었다.

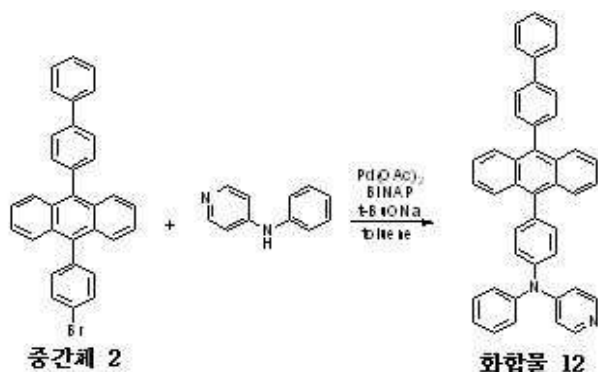
[0228] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.52-8.50(d, 2H), 7.55-7.53(d, 2H), 7.46(m, 4H), 7.42(m, 3H), 7.38(m, 2H), 7.32-7.30(d, 2H), 7.27(m, 4H), 7.14-7.12(d, 2H), 7.07-7.05(d, 2H), 6.93(t, 1H), 6.75-6.74(d, 2H)

[0230] **화합물 12의 합성**



[0231]

[0232] 4-브로모피리딘 1.58g(10mmol)과 아닐린 2.79g(30mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 $Pd(OAc)_2$ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼하여 N-페닐피리딘-3-아민 0.51g을 30%의 수율로 얻었다.



[0233]

[0234] 중간체 2 4.85g(10mmol)와 N-페닐피리딘-4-아민 1.70g(10mmol)을 톨루엔 30ml에 녹인 후 $Pd(OAc)_2$ 40mg(0.2mmol), BINAP 249mg(0.04mmol), t-BuONa 2.88g(30mmol)을 첨가한 후 48시간 가열/환류하였다. 반응 완

결 확인 후 증류수 50ml를 첨가하여 유기층을 추출하고 MC 30ml로 3회 추가 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 증류하고 n-헥산/EA로 컬럼, n-헥산/MC로 재결정하여 **화합물 12** 3.44g을 60%의 수율로 얻었다.

[0235] 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.52-8.51(d, 2H), 7.57-7.55(d, 2H), 7.53-7.51(d, 2H), 7.45(m, 4H), 7.41(m, 4H), 7.38(m, 4H), 7.30-7.28(d, 2H), 7.26(m, 3H), 7.15-7.13(d, 2H), 7.08-7.06(d, 2H), 6.93(t, 1H), 6.76-6.74(d, 2H)

[0236] [실시예 1] 유기 전계 발광 소자의 제작

[0237] [실시예 1]

[0238] 애노드로서 코닝 15 Ω /cm²(1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0239] 상기 ITO층 상부에 2-TNATA를 증착하여 600Å 두께의 정공 주입층을 형성한 후, 상기 정공 주입층 상부에 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)를 증착하여 500Å 두께의 정공 수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공 수송층 상부에 9,10-디-나프탈렌-2-일-안트라센(ADN) 및 N1,N1,N6,N6-테트라키스(4-(1-실틸)페닐)파이렌-1,6-디아민을 중량비 98:2로 공증착하여 300Å 두께의 발광층을 형성하였다.

[0240] 이 후, 상기 발광층 상부에 화합물 1을 증착하여 300Å 두께의 전자 수송층을 형성하고, 상기 전자 수송층 상부에 LiF를 증착하여 15Å 두께의 전자 주입층을 형성하고, 상기 전자 주입층 상부에 Al을 증착하여 1000Å 두께의 제2전극(캐소드)을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0242] [실시예 2~6]

[0243] 전자 수송층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 2~6을 이용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기발광 소자를 제작하였다.

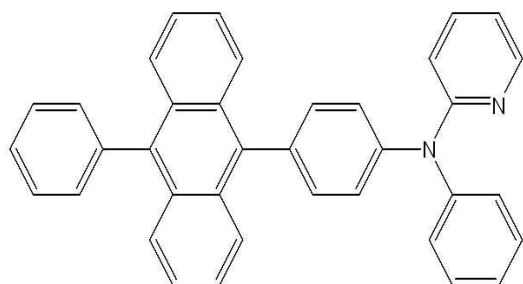
[0245] [비교예1]

[0246] 전자 수송층 형성시 상기 화합물 1 대신 Alq₃를 이용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기발광 소자를 제작하였다.

[0248] [비교예 2]

[0249] 전자 수송층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 A를 이용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기발광 소자를 제작하였다.

[0251] <화합물 A>

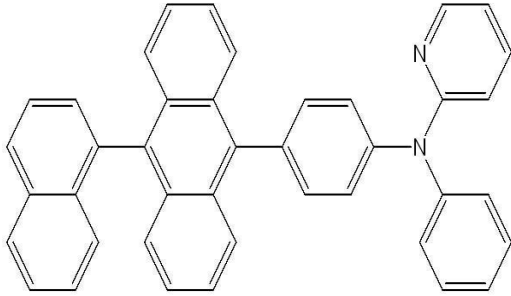


[0252]

[0254] [비교예 3]

[0255] 전자 수송층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 B를 이용하였다는 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 유기발광 소자를 제작하였다.

[0257] <화합물 B>



[0258]

표 1

[0259]

	ETL	Lm/W	Volt	Cd/A	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	(Cd/A) /CIE _y
실시예1	화합물1	3.3	3.8	4.0	401.2	0.138	0.151	26.5
실시예2	화합물2	2.9	4.2	3.9	392.5	0.141	0.151	25.8
실시예3	화합물3	2.7	5.1	4.4	442.3	0.136	0.128	34.4
실시예4	화합물4	2.7	4.0	3.5	349.9	0.141	0.150	23.3
실시예5	화합물5	3.1	3.9	3.8	381.8	0.137	0.123	30.9
실시예6	화합물6	2.5	4.9	3.9	388.5	0.141	0.152	25.5
실시예7	화합물7	2.9	5.0	4.5	453.8	0.137	0.127	35.8
실시예 8	화합물 8	4.2	4.0	5.4	538.2	0.138	0.150	35.9
실시예9	화합물9	2.5	4.5	3.6	360.3	0.139	0.156	23.2
실시예 10	화합물 10	3.1	3.9	3.9	390.1	0.141	0.152	25.7
실시예 11	화합물 11	3.3	3.8	4.0	405.2	0.139	0.152	26.3
실시예 12	화합물 12	3.3	4.0	4.2	420.7	0.143	0.148	28.4
비교예1	Alq3	1.7	6.3	3.3	333.2	0.142	0.148	22.5
비교예2	화합물A	1.9	5.7	3.5	350.5	0.142	0.150	23.3
비교예3	화합물B	2.2	5.3	3.7	366.4	0.143	0.151	24.5

[0261] [표1]에 기재된 실험결과에 의해 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 화합물이 비교예의 화합물 대비 전자 주입 특성 향상에 의하여 구동전압은 약 1~2V감소 되고 이에 따른 전력효율은 50~ 100% 향상 되었음을 확인할 수 있었다.

[0262] 비교예 2와 3의 경우 피리딘 2번 위치에 질소를 한정시킨 화합물로써 안트라센의 9번 위치의 치환기가 서로 상이하다.

[0263] 상기 두 화합물에 대한 소자 data를 확인한 결과 효율 및 구동전압에 있어 큰 차이점이 나타나지 않았으며, 피리딘의 N의 위치를 3번 또는 4번에 한정된 본 발명의 화합물이 효율 및 구동전압이 향상된 점을 나타내고 있는 바,

[0264] 안트라센 아민 화합물의 전자 주입 특성을 향상시키는 결정적인 요인이 안트라센 9번 위치에 치환된 치환기가 아닌, 피리딘의 N위치를 외곽으로 향하도록 제조하는 점임을 알 수 있다.

[0266] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

专利名称(译)	标题：用于有机电致发光器件的化合物，包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160105318A	公开(公告)日	2016-09-06
申请号	KR1020160021715	申请日	2016-02-24
申请(专利权)人(译)	层真实默里学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	层真实默里学有限公司		
[标]发明人	LEE SOON CHANG 이순창 LEE TAE WAN 이태완 LEE DONG HUN 이동훈		
发明人	이순창 이태완 이동훈		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/28 C07D213/02 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D213/02 C07C15/28 H01L51/5012 H01L51/0067 H01L51/0052 H01L51/0061 C09K2211/1029 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07D213/74 C07D401/12 H01L51/0056 H01L51/0072		
优先权	1020150028510 2015-02-27 KR		
其他公开文献	KR101674896B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于有机电致发光器件并由化学式1表示的新型化合物，并且涉及一种包括该化合物的有机电致发光器件。更具体地，本发明涉及可用于有机电致发光器件中的新型蒽基化合物。本发明还涉及一种有机电致发光器件，其包括该有机电致发光器件并显示出优异的特性，包括低驱动电压，高发光效率和长寿命。

