



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0026783
(43) 공개일자 2014년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/10 (2006.01) C07D 403/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0092403
(22) 출원일자 2012년08월23일
심사청구일자 2012년08월23일

(71) 출원인
주식회사 두산
서울특별시 중구 장충단로 275 (을지로6가)
(72) 발명자
김충한
서울 구로구 경인로 390, 203동 503호 (고척동, 벽산블루밍)
연규만
경기 수원시 영통구 영통로200번길 239, 102동 1404호 (영통동, 영통이-편한세상)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 유기발광 화합물 및 상기 화합물을 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

김동연

경기 화성시 봉담읍 동화북길43번길 11,

최태진

서울 강서구 양천로6길 28, 1206동 1201호 (방화동, 방화12단지아파트)

송보경

서울 송파구 올림픽로35길 104, 24동 506호 (신천동, 장미아파트)

김지이

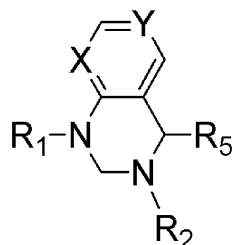
경기 시흥시 함송로29번길 51, 1302동 901호 (정왕동, 대림4차아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

X 및 Y는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CH이고;

R₁ 및 R₂은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR₃R₄, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

여기서 R₃ 및 R₄는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

R₅는 H, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR_aR_b, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

여기서 R_a, R_b는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기 및 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접하는 기들은 서로 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며,

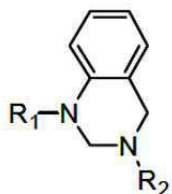
상기 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴

아민기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 및 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

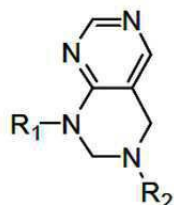
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

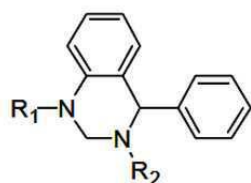
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서,

R_1 은 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR_3R_4 이고;

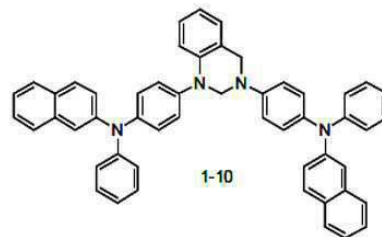
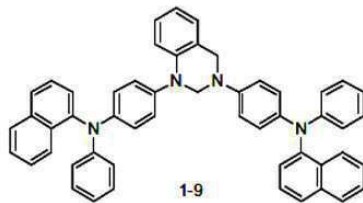
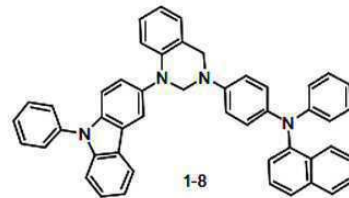
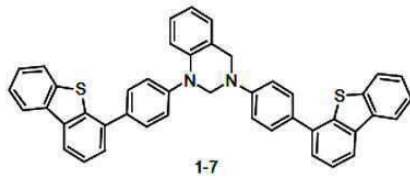
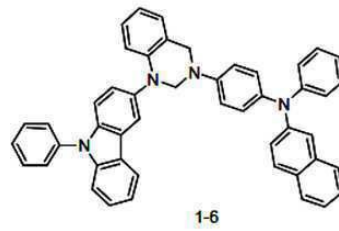
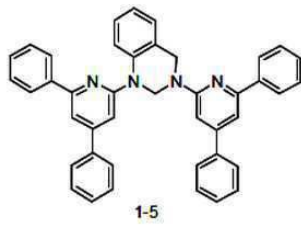
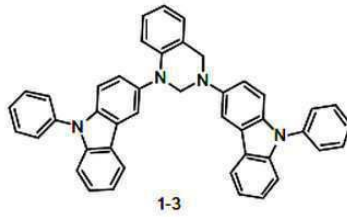
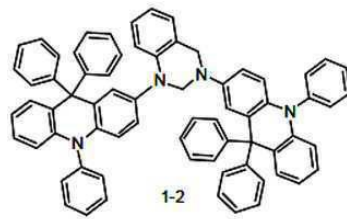
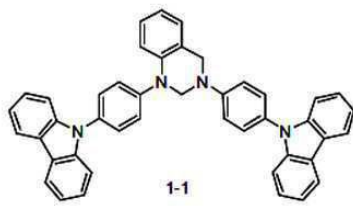
R_2 , R_3 , 및 R_4 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

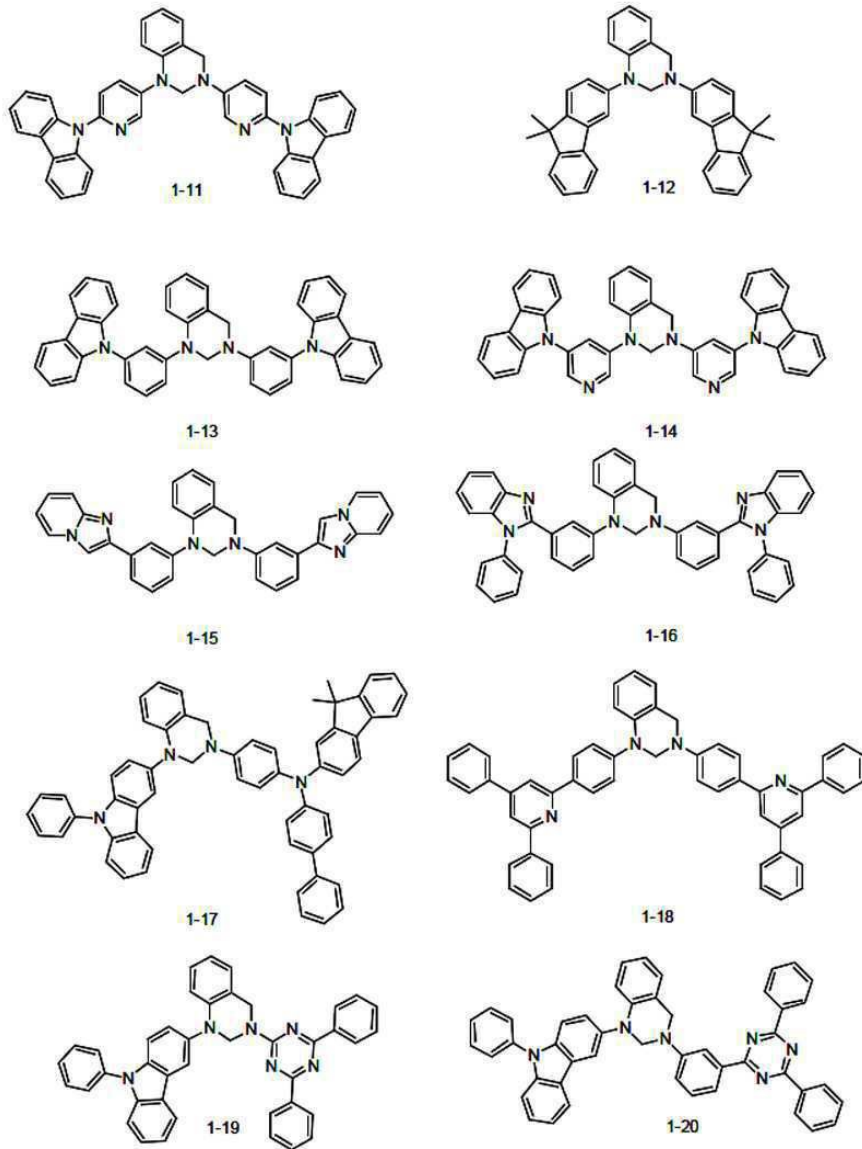
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR_3R_4 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

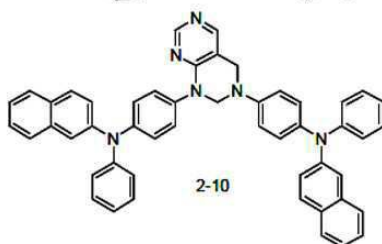
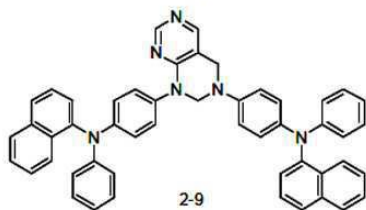
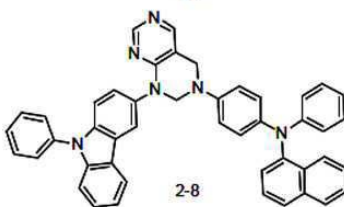
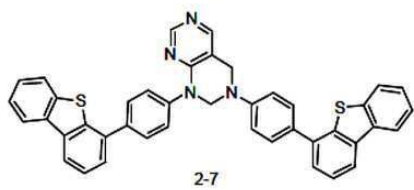
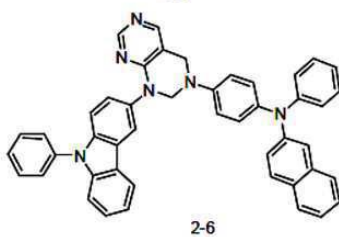
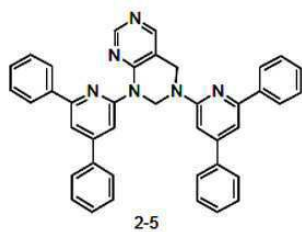
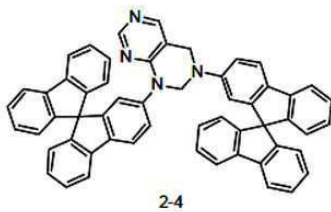
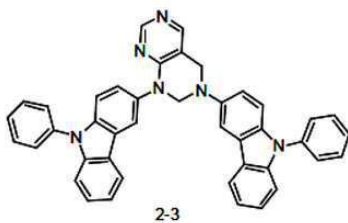
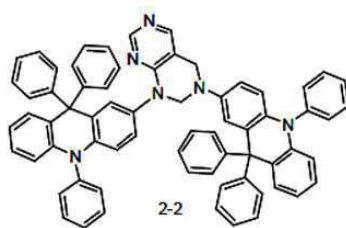
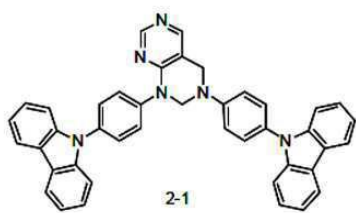
제2항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시된 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

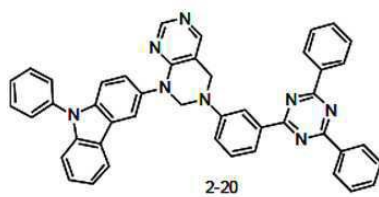
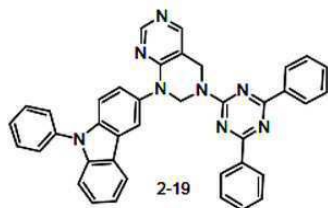
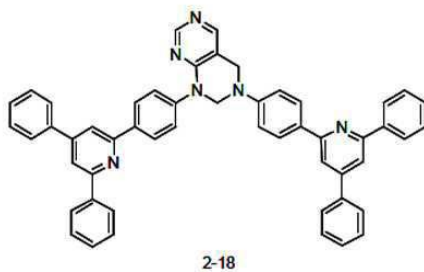
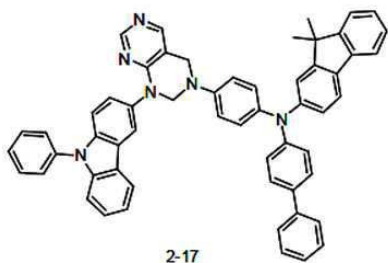
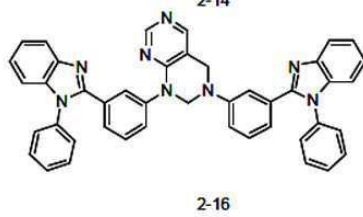
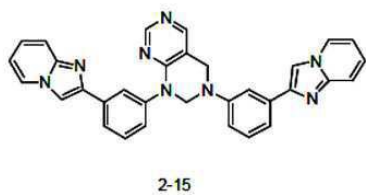
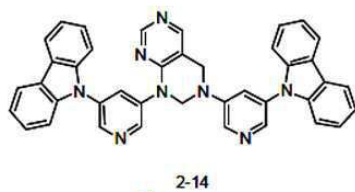
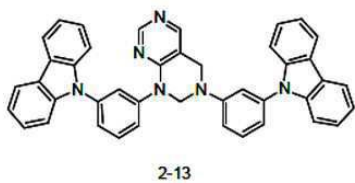
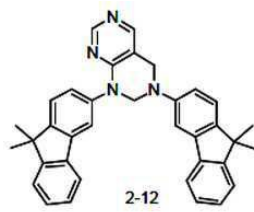
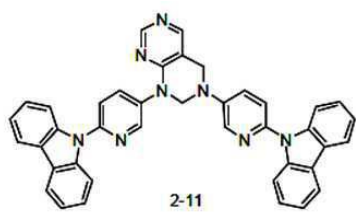




청구항 5

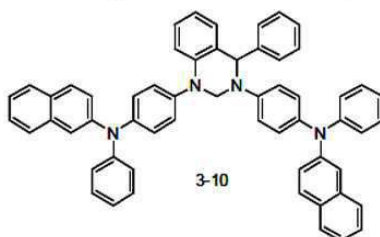
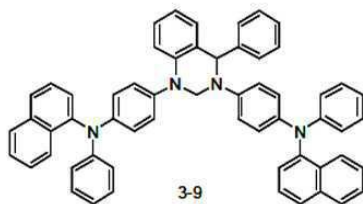
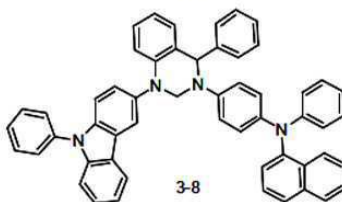
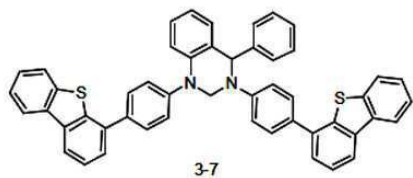
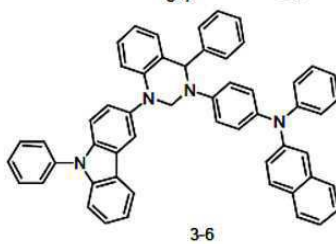
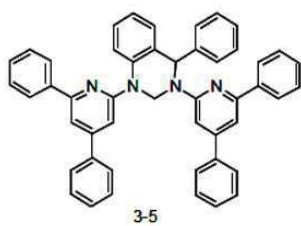
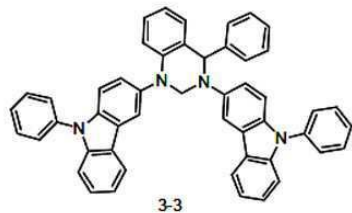
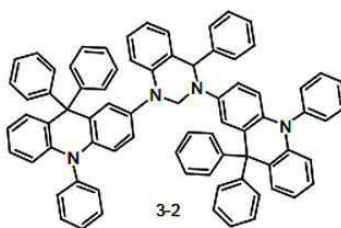
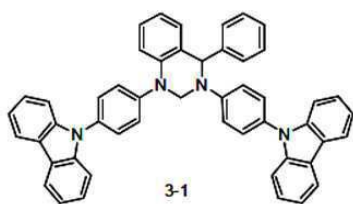
제2항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시된 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

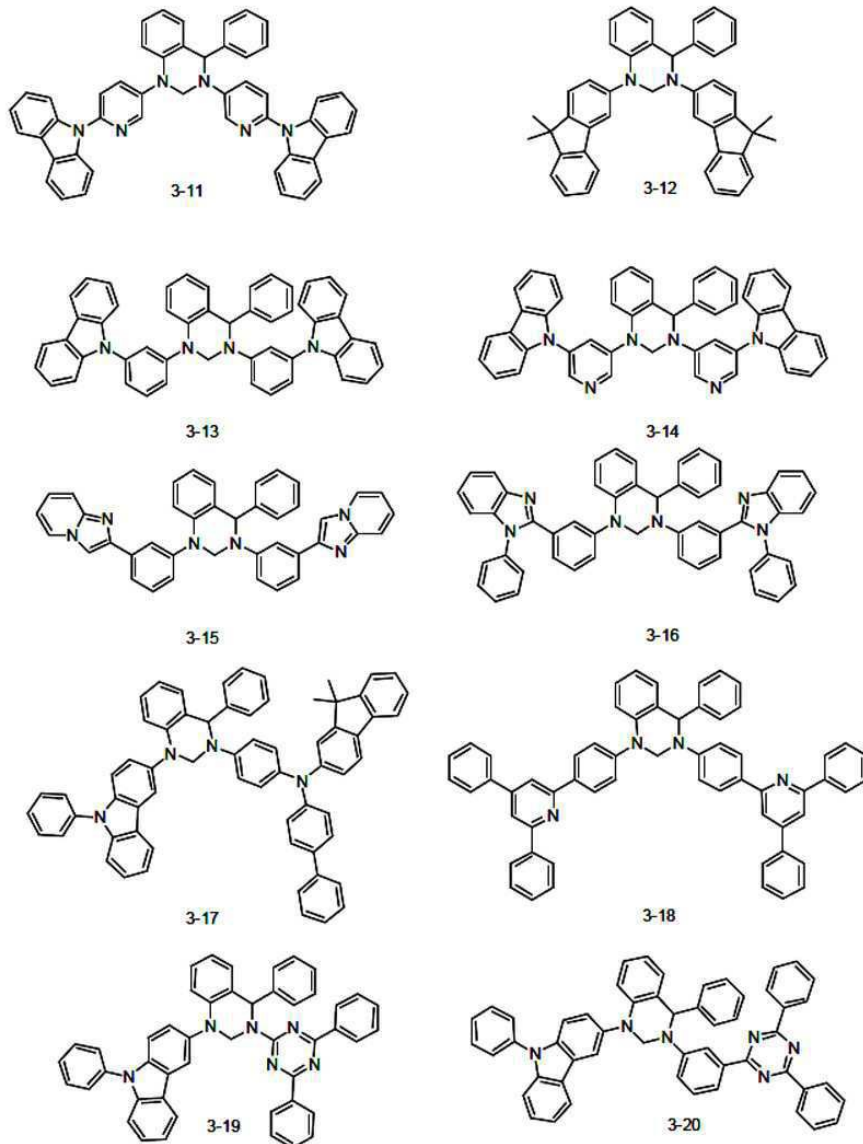




청구항 6

제2항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시된 화합물 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:





청구항 7

(i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 화합물은 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술 분야

본 발명은 신규의 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 유기발광 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device) (이하, 유기 EL 소자라 함)는 통상 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 EL 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 등을 포함할 수 있다.
- [0003] 이러한 유기 EL 소자의 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- [0004] 유기 EL 소자의 발광층 형성재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료로 구분될 수 있다. 그밖에, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 발광재료로 노란색 및 주황색 발광재료도 사용된다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통해 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도펀트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도펀트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도펀트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도펀트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도펀트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.
- [0005] 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl) 등의 카바졸계 화합물 등이 사용되며, 인광 도펀트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다.
- [0006] 그러나 현재 사용되는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도(T_g)가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150 시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

발명의 내용

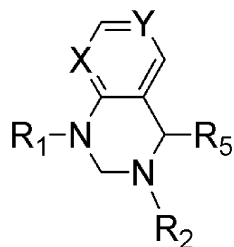
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 발광효율, 구동전압, 열적 안정성, 수명 등의 특성을 향상시킬 수 있는 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] X 및 Y는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CH이고;

[0012] R₁ 및 R₂은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된

C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR₃R₄, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

[0013] 여기서 R₃ 및 R₄는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

[0014] R₅는 H, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR_aR_b, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

[0015] 여기서 R_a, R_b는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기 및 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접하는 기들은 서로 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0016] 본 발명은 또한 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

[0017] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층의 인광 호스트로 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 우수한 발광능, 전자 수송능 및 정공 수송능을 가지고 있다. 따라서, 이를 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능, 구동전압, 수명 등의 특성이 크게 향상될 수 있으므로, 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0020] <신규 화합물>

[0021] 본 발명에 따른 신규 유기발광 화합물은 퀴나졸린(Quinazoline)계의 모핵에 다양한 치환체, 특히 N-함유 헤테로환, 방향족 고리 등이 연결된 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 가진다. 이러한 구조를 통해 충분히 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성하여 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및/또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 효능을 달성할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따라 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 X 및 Y는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CH이다. 일례로, Y가 N이고 X가 CH이거나 Y가 CH이고 X가 N일 수 있다. 또한 X 및 Y 모두가 CH이거나,

또는 N 일 수도 있다.

- [0023] 상기 화학식 1에서, R_1 및 R_2 은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_3R_4$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 이들이 인접하는 기와 서로 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기일 수 있다.
- [0024] 여기서, R_3 및 R_4 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.
- [0025] R_5 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 H, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $-NR_aR_b$, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 서로 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.
- [0026] 여기서 R_a , R_b 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 및 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접하는 기들과 서로 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.
- [0027] 한편 본원 화학식 1에서, '치환 또는 비치환된'이라는 용어가 기재된 치환기인 $R_1\sim R_5$, R_a , R_b , 보다 구체적으로 상기 $R_1\sim R_5$, R_a , R_b 에서, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 및 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 화학식 1로 표기되는 화합물에서, 삼중항 에너지 레벨을 고려했을 때, 상기 R_1 및 R_2 은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $-NR_3R_4$ 이거나, 또는 이들 작용기가 인접한 기와 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기인 것이 바람직하다. 이때 R_1 및 R_2 는 각각 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR_3R_4 인 경우가 더욱 바람직하고, NR_3R_4 인 경우가 가장 바람직하다.
- [0029] 여기서, 상기 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, R_3 , R_4 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 및 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0030] 일례로, 상기 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기는 페닐, 나프틸, 인텐, 안트라센, 페난트렌, 파이렌, 트리페닐렌, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 플루오렌, 카바졸, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란, 아크리딘, 인돌, 벤조퓨란, 벤조싸이오펜, 벤즈이미다졸, 벤조싸이아졸, 퓨

린, 페난트롤린일 수 있다.

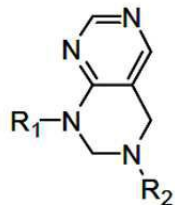
[0031] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중의 어느 하나로 보다 구체화될 수 있다.

화학식 2



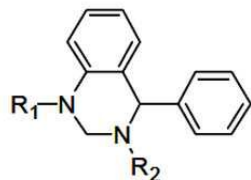
[0032]

화학식 3



[0033]

화학식 4



[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] R₁는 C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR₃R₄이고;

[0037] R₂, R₃ 및 R₄는 앞서 정의된 바와 같다.

[0038] 이때 R₂는 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명에서 사용된 "비치환된 알킬"은 탄소수 1 내지 40(10)의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 포함한다.

[0040] "비치환된 아릴"은 단독 고리 혹은 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 40(8)의 방향족 부위를 의미한다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있다.

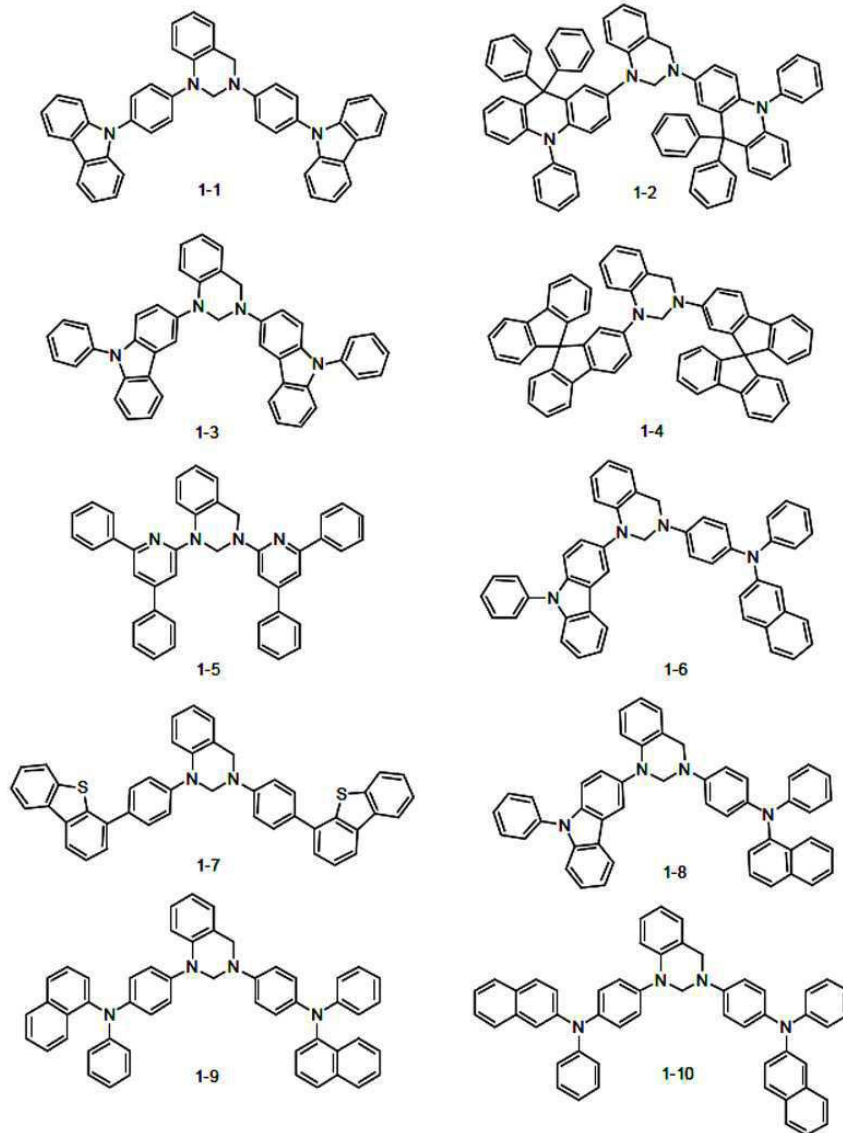
[0041] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40(8)의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있고, 나아가 지방족 고리 또는 방향족 고리와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다.

[0042] "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이

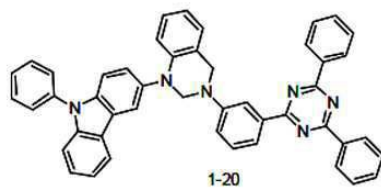
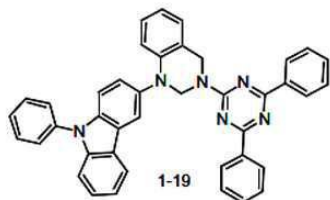
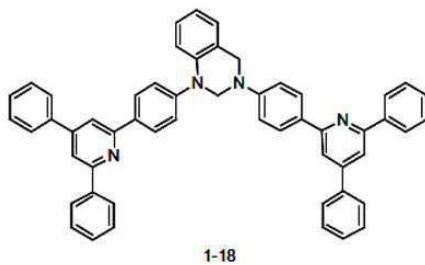
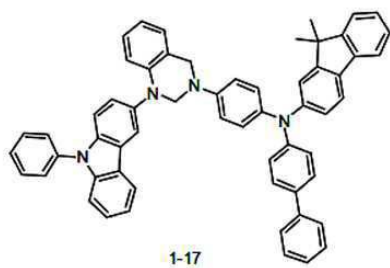
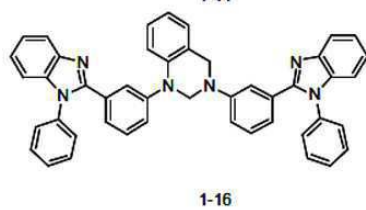
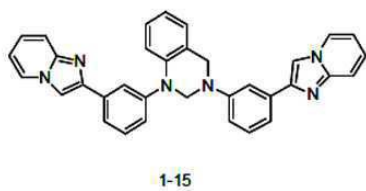
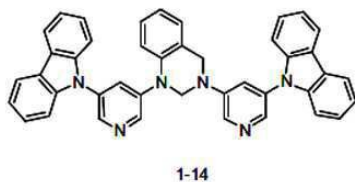
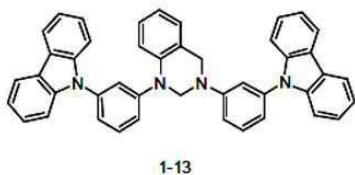
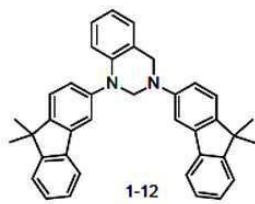
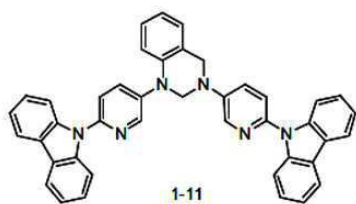
들의 조합된 형태를 의미한다.

[0043] 이상에서 설명한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화학식들로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다.

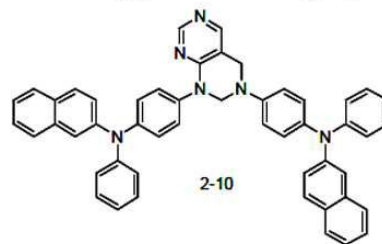
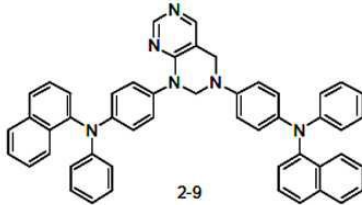
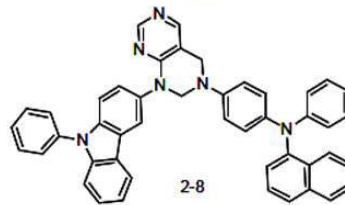
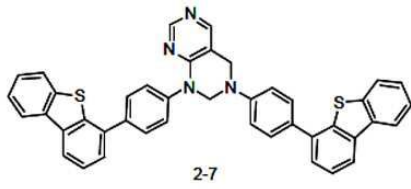
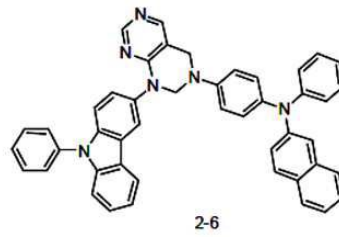
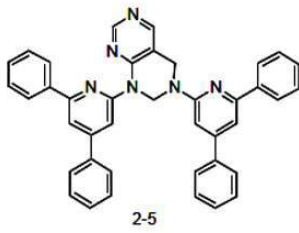
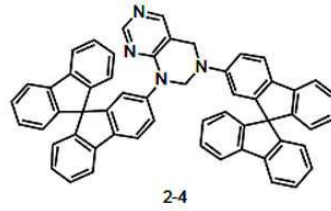
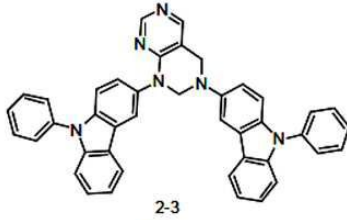
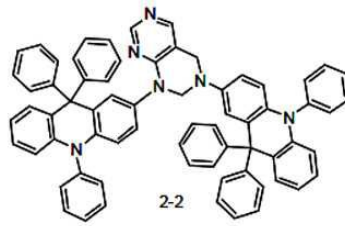
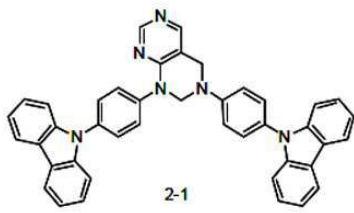
[0044] 일례로, 본원 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화합물 1-1 내지 1-20으로 보다 구체화될 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화합물 2-1 내지 2-20으로 보다 구체화될 수 있다. 또한 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화합물 3-1 내지 3-20으로 보다 구체화될 수 있다.



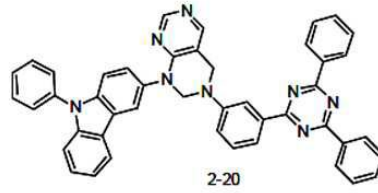
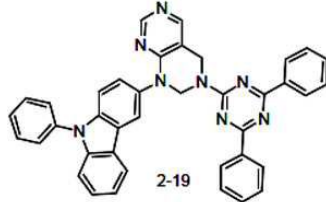
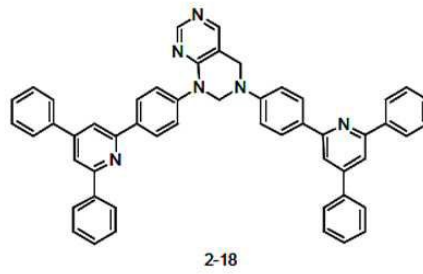
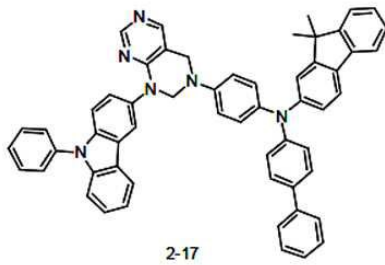
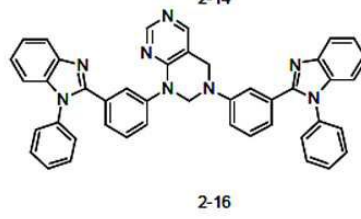
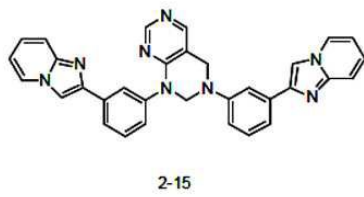
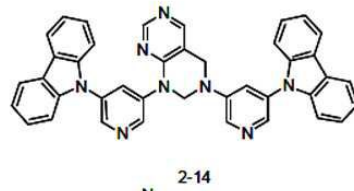
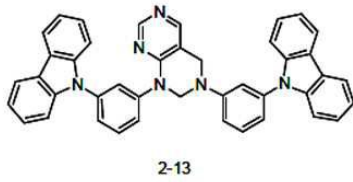
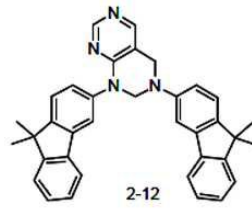
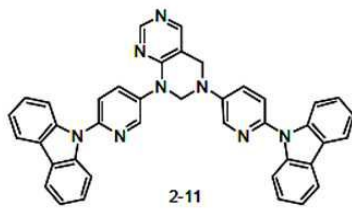
[0045]



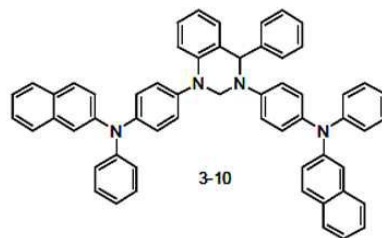
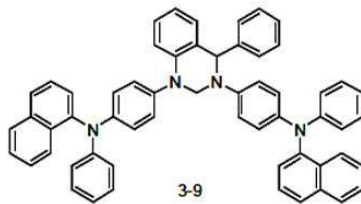
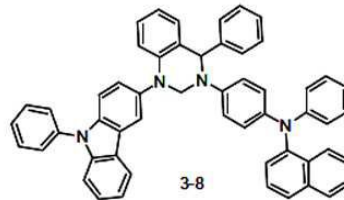
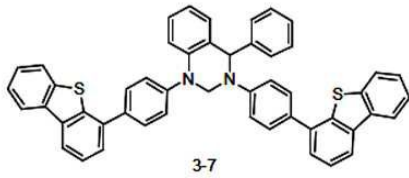
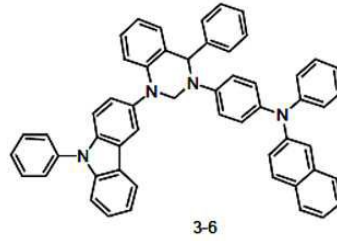
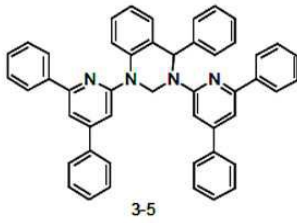
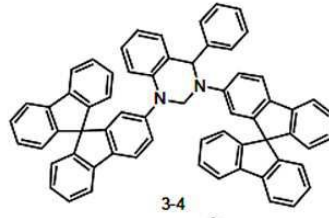
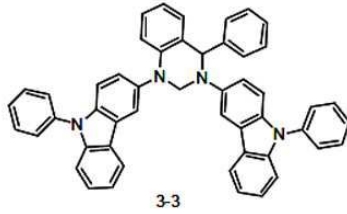
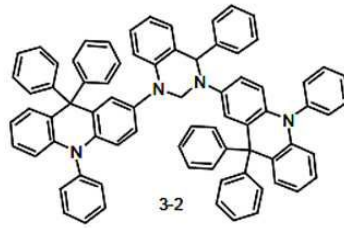
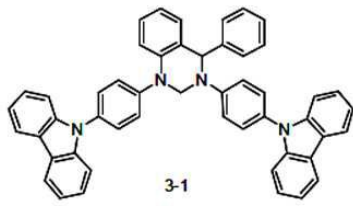
[0046]



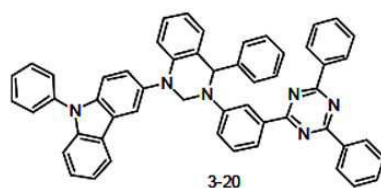
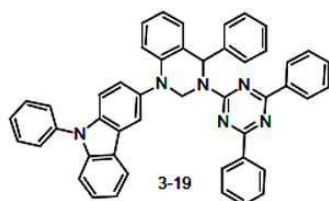
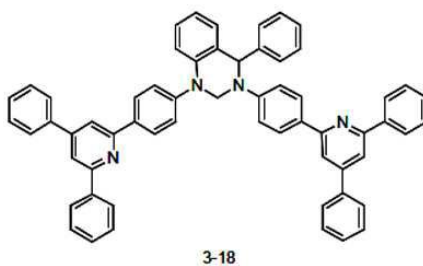
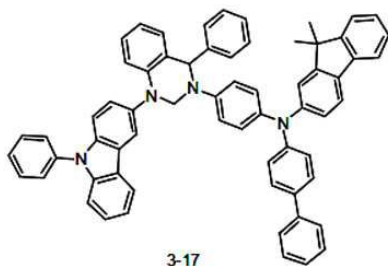
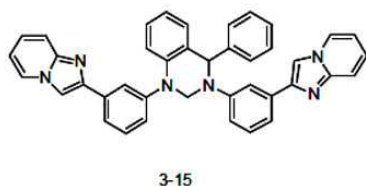
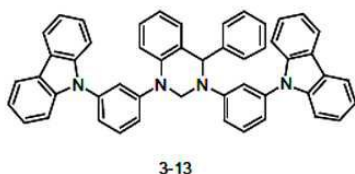
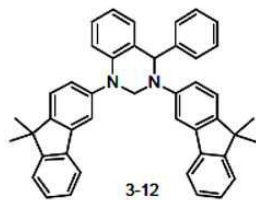
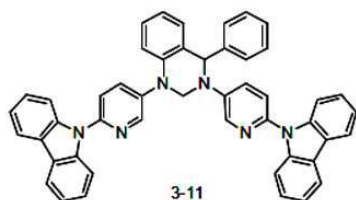
[0047]



[0048]



[0049]



[0050]

[0051]

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

[0052]

<유기 전계 발광 소자>

[0053]

한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것이다.

[0054]

보다 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.

[0055]

여기서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 발광층, 정공수송층 및/또는 전자수송층일 수 있다.

[0056]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료를 함유할 수 있는데, 이때 호스트 재료로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 이와 같이 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 함유할 경우, 발광층에서 정공과 전자의 결합력이 높아지기 때문에 효율(발광효율 및 전력효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는

화합물은 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 또는 도펀트 재료로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다. 또한 도펀트 재료로 이용될 수 있다.

[0057] 본 발명의 유기 EL 소자 구조는 특별히 한정되지 않으나, 전극간에 유기물층을 1층 또는 2층 이상 적층한 구조일 수 있다. 이의 비제한적인 예를 들면 (i) 양극, 발광층, 음극; (ii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극; 또는 (iii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 음극 등의 구조를 들 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0060] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0061] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

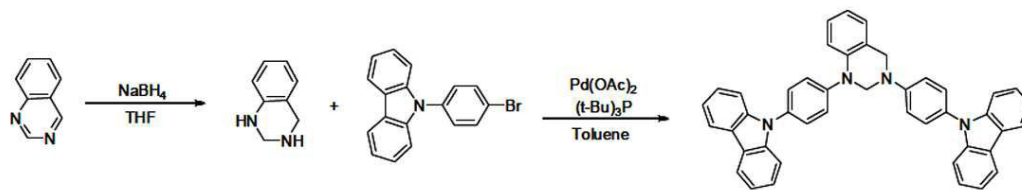
[0062] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0063] 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.

[0064] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0065] 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.

[0066] [합성예 1] 화합물 9,9'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole)의 합성



[0067]

[0068] <단계 1> 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 합성

[0069] Quinazoline (10g, 76.8mmol)을 테트라하이드로퓨란 100 ml에 녹인 다음 NaBH₄ (10g, 264mmol)을 넣고 교반하였다. 2일 동안 교반한 후 TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(3g, 수율29%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 134.08

[0070] <단계 2> 9,9'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole) 합성

[0071] 상기 <단계 1>에서 얻은 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline (3g, 22.3mmol)을 9-(4-bromophenyl)-9H-

carbazole(15.8g, 49mmol), Pd(OAc)₂(0.25g, 1.11mmol), Cs₂CO₃ (21.7g, 66.9mmol)과 함께 톨루엔 100ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.22g, 1.11mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

[0072] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 1-1 (8g, 수율58%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 616.26

[0073] [합성예 2] 화합물 2,2'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine)의 합성

[0074] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-2(수율 85%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:949.19

[0075] [합성예 3] 화합물 3,3'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9-phenyl-9H-carbazole)의 합성

[0076] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-3(수율 76%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:616.75

[0077] [합성예 4] 화합물 3-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-1-(9,9'-spirobi[fluoren]-7-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성

[0078] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-4(수율 57%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:762.94

[0079] [합성예 5] 화합물 1,3-bis(4,6-diphenylpyridin-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성

[0080] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-5(수율 76%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:592.73

[0081] [합성예 6] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-2-amine의 합성

[0082] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 4-(4-bromophenyl)dibenzo[b,d]thiophene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-7(수율 68%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:650.85

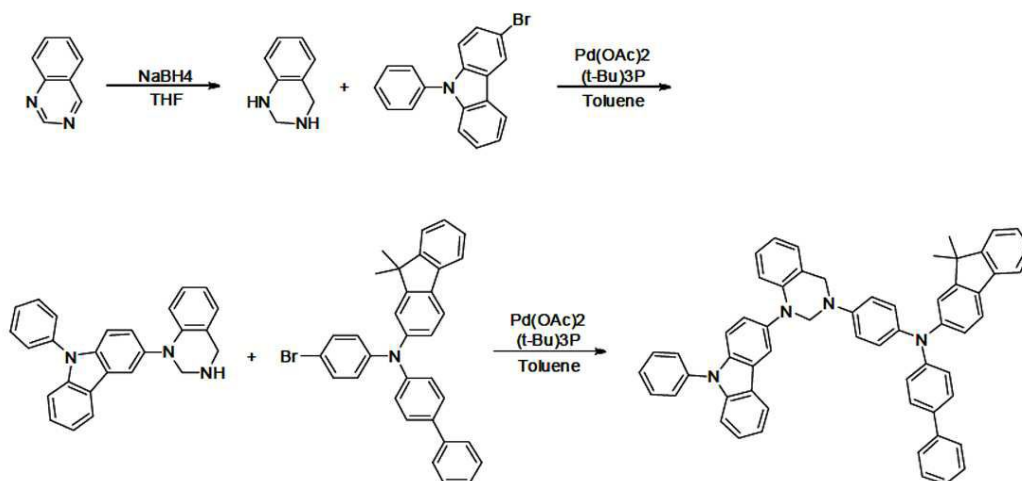
[0083] [합성예 7] 화합물 1,3-bis(4-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성

[0084] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-9(수율 79%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:720.90

[0085] [합성예 8] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-1-amine의 합성

[0086] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-10(수율 76%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:720.90

- [0087] [합성예 9] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(pyridine-5,2-diyl))bis(9H-carbazole) 의 합성
- [0088] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-2-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-11(수율 80%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:618.73
- [0089] [합성예 10] 화합물 1,3-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성
- [0090] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-12(수율 70%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:518.69
- [0091] [합성예 11] 화합물 9,9'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(3,1-phenylene))bis(9H-carbazole) 의 합성
- [0092] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(3-bromophenyl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-13(수율 72%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:616.75
- [0093] [합성예 12] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(pyridine-5,3-diyl))bis(9H-carbazole) 의 합성
- [0094] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-3-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-14(수율 65%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:618.73
- [0095] [합성예 13] 화합물 1,3-bis(3-(imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성
- [0096] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)imidazo[1,2-a]pyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-15(수율 75%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:518.61
- [0097] [합성예 14] 화합물 1,3-bis(3-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성
- [0098] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-16(수율 88%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:670.80
- [0099] [합성예 15] 화합물 1,3-bis(4-(4,6-diphenylpyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성
- [0100] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-18(수율 74%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:744.92
- [0101] [합성예 16] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine의 합성



[0102]

[0103]

<단계 1> 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 합성

[0104]

Quinazoline (10g, 76.8mmol)을 테트라하이드로퓨란 100 ml에 녹인 다음 NaBH₄ (10g, 264mmol)을 넣고 교반하였다. 2일동안 교반한후 TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(3g, 수율29%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 134.08

[0105]

<단계 2> 3-(3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole의 합성

[0106]

상기 <단계 1>에서 얻은 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline (3g, 22.3mmol)을 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole(10.7g, 33.45mmol), Pd(OAc)₂(0.25g, 1.11mmol), Cs₂CO₃ (14.53g, 44.6mmol)과 함께 톨루엔 100ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.22g, 1.11mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

[0107]

반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(3.2g, 수율38%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 375.17

[0108]

<단계 3> N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine의 합성

[0109]

상기 <단계 2>에서 얻은 3-(3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole (3.2g, 8.52mmol)을 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(4.4g, 8.52mmol), Pd(OAc)₂(0.09g, 0.426mmol), Cs₂CO₃ (5.55g, 17.04mmol)과 함께 톨루엔 100ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.08g, 0.426mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

[0110]

반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 1-17 (4g, 수율56%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 810.37

[0111]

[합성예 17] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0112]

9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 16과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-6(수율 66%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:668.83

[0113] [합성예 18] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0114] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 16과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-8(수율 56%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:668.83

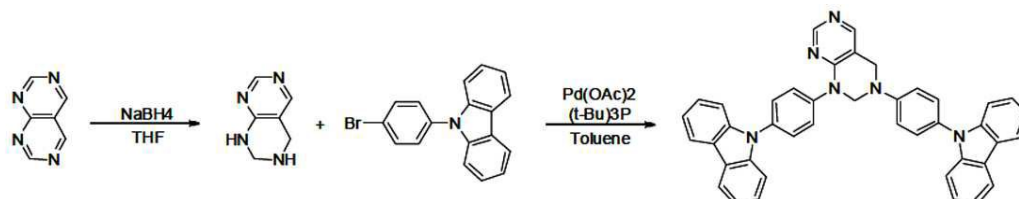
[0115] [합성예 19] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0116] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 16과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-19(수율 63%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:606.72

[0117] [합성예 20] 화합물 3-(3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0118] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 16과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물1-20(수율 56%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:682.81

[0119] [합성예 21] 화합물 9,9'-(pyrimido[4,5-d]pyrimidine-1,3(2H,4H)-diylbis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole)의 합성



[0120]

[0121] Quinoxaline 대신 pyrimido[4,5-d]pyrimidine을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-1 (수율 30%)을 합성하였다. HRMS $[M]^+$: 618.25

[0122] [합성예 22] 화합물 2,2'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine) 의 합성

[0123] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-2(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:951.16

[0124] [합성예 23] 화합물 3,3'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9-phenyl-9H-carbazole) 의 합성

[0125] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-3(수율 80%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:618.73

[0126] [합성예 24] 화합물 3-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-1-(9,9'-spirobi[fluoren]-7-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성

[0127] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합

성에 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-4(수율 68%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:764.91

[0128] [합성예 25] 화합물 1,3-bis(4,6-diphenylpyridin-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0129] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-5(수율 78%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:594.71

[0130] [합성예 26] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-2-amine의 합성

[0131] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 4-(4-bromophenyl)dibenzo[b,d]thiophene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-7(수율 80%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:652.83

[0132] [합성예 27] 화합물 1,3-bis(4-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0133] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-9(수율 79%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:722.88

[0134] [합성예 28] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-1-amine 의 합성

[0135] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-10(수율 36%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:722.88

[0136] [합성예 29] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(pyridine-5,2-diyl))bis(9H-carbazole) 의 합성

[0137] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-2-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-11(수율 50%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:620.70

[0138] [합성예 30] 화합물 1,3-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0139] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-12(수율 65%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:520.67

[0140] [합성예 31] 화합물 9,9'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(3,1-phenylene))bis(9H-carbazole) 의 합성

[0141] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(3-bromophenyl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-13(수율 60%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:618.73

[0142] [합성예 32] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(pyridine-5,3-diyl))bis(9H-carbazole) 의 합성

[0143] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-3-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물2-14(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:620.70

[0144] [합성예 33] 화합물 1,3-bis(3-(imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0145] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)imidazo[1,2-a]pyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-15(수율 71%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:520.59

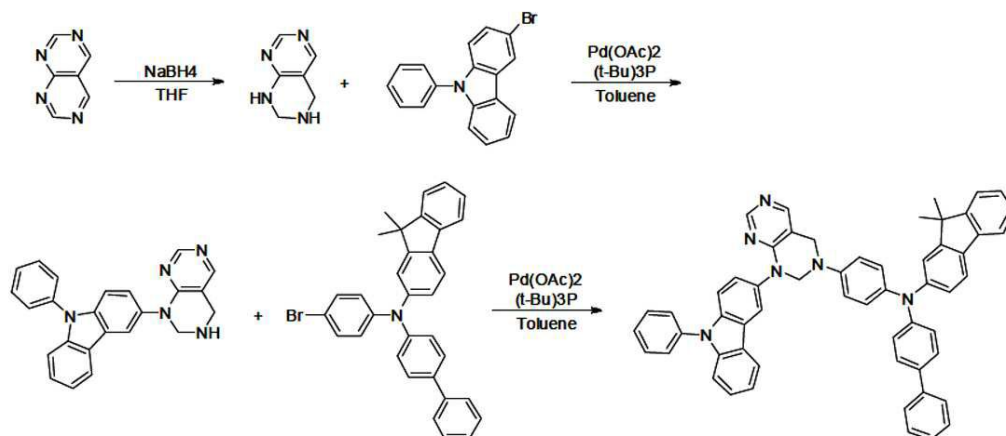
[0146] [합성예 34] 화합물 1,3-bis(3-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0147] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-16(수율 78%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:672.78

[0148] [합성예 35] 화합물 1,3-bis(4-(4,6-diphenylpyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 의 합성

[0149] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 21과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-18(수율 55%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:746.90

[0150] [합성예 36] 화합물 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydropyrimido[4,5-d]pyrimidin-3(4H)-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine의 합성



[0151]

[0152] Quinoxaline 대신 pyrimido[4,5-d]pyrimidine을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 16과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-17 (수율 12%)을 합성하였다. HRMS $[M]^+$: 812.36

[0153] [합성예 37] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0154] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 36과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-6(수율 50%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:670.80

[0155] [합성예 38] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0156] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외

하고는, 상기 합성에 36과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-8(수율 68%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:670.80

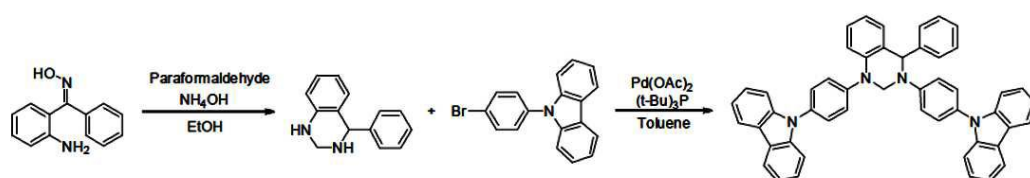
[0157] [합성예 39] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0158] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 36과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-19(수율 74%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:608.69

[0159] [합성예 40] 화합물 3-(3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0160] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 36과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 2-20(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:684.79

[0161] [합성예 41] 화합물 9,9'-((4-phenylquinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(4,1-phenylene))bis(9H-carbazole)의 합성



[0162]

[0163] <단계 1> 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 합성

[0164] (Z)-(2-aminophenyl)(phenyl)methanone oxime (10g, 47.1mmol)을 에탄올 100 ml에 녹인 다음 Paraformaldehyde 10g을 넣고 교반한다. 수산화 암모늄 3ml를 천천히 15분간 적가한 후 온도를 서서히 올린다. 4시간 동안 환류교반한 후 TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 (8.1g, 수율82%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$: 210.12

[0165] <단계 2> 9-phenyl-3-(4-phenyl-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9H-carbazole합성

[0166] 상기 <단계 1>에서 얻은 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline (8g, 38mmol)을 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole(25.7g, 79.8mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.42g, 1.9mmol), Cs_2CO_3 (37g, 114mmol)과 함께 톨루엔 150ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.38g, 1.9mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

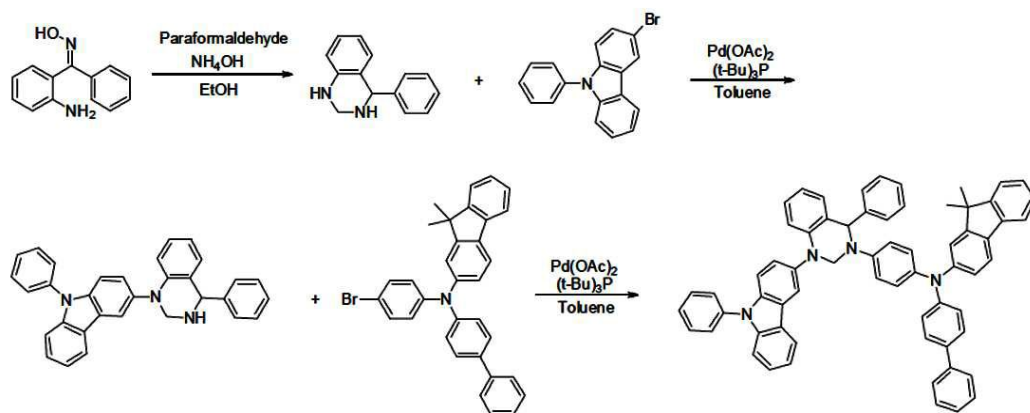
[0167] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 3-1 (18.42g, 수율70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$: 692.29

[0168] [합성예 42] 화합물 2,2'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine) 의 합성

[0169] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9,10-triphenyl-9,10-dihydroacridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-2(수율 58%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:1025.28

- [0170] [합성예 43] 화합물 3,3'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(9-phenyl-9H-carbazole)의 합성
- [0171] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-3(수율 60%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:692.85
- [0172] [합성예 44] 화합물 3-(9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-1-(9,9'-spirobi[fluoren]-7-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0173] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-9,9'-spirobi[fluorene] 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-4(수율 62%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:839.03
- [0174] [합성예 45] 화합물 1,3-bis(4,6-diphenylpyridin-2-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0175] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-5(수율 68%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:668.83
- [0176] [합성예 46] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-2-amine의 합성
- [0177] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 4-(4-bromophenyl)dibenzo[b,d]thiophene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-7(수율 70%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:726.95
- [0178] [합성예 47] 화합물 1,3-bis(4-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0179] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-9(수율 71%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:797.00
- [0180] [합성예 48] 화합물 N-phenyl-N-(4-(1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)naphthalen-1-amine의 합성
- [0181] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-10(수율 66%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:797.00
- [0182] [합성예 49] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diyl)bis(pyridine-5,2-diyl))bis(9H-carbazole)의 합성
- [0183] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-2-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-11(수율 60%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:694.82
- [0184] [합성예 50] 화합물 1,3-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0185] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 3-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-12(수율 52%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:594.79

- [0186] [합성예 51] 화합물 9,9'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(3,1-phenylene))bis(9H-carbazole)의 합성
- [0187] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(3-bromophenyl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-13(수율 54%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:692.85
- [0188] [합성예 52] 화합물 9,9'-(5,5'-(quinazoline-1,3(2H,4H)-diylbis(pyridine-5,3-diyl))bis(9H-carbazole)의 합성
- [0189] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 9-(5-bromopyridin-3-yl)-9H-carbazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-14(수율 64%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:694.82
- [0190] [합성예 53] 화합물 1,3-bis(3-(imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0191] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)imidazo[1,2-a]pyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-15(수율 70%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:594.71
- [0192] [합성예 54] 화합물 1,3-bis(3-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0193] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-16(수율 65%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:746.90
- [0194] [합성예 55] 화합물 1,3-bis(4-(4,6-diphenylpyridin-2-yl)phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline의 합성
- [0195] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenylpyridine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 41과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-18(수율 60%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:821.02
- [0196] [합성예 56] 화합물 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-7,8-dihydropteridin-5(6H)-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine의 합성



- [0197]
- [0198] <단계 1> 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline 합성
- [0199] (Z)-(2-aminophenyl)(phenyl)methanone oxime (10g, 47.1mmol)을 에탄올 100 ml에 녹인 다음

Paraformaldehyde 10g을 넣고 교반한다. 수산화 암모늄 3ml를 천천히 15분간 적가한 후 온도를 서서히 올린다. 4시간 동안 환류교반한 후 TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 (8.1g, 수율82%)을 얻었다.

[0200] HRMS [M]⁺: 210.12

[0201] <단계 2> 9-phenyl-3-(4-phenyl-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9H-carbazole의 합성

[0202] 상기 <단계 1>에서 얻은 4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline (8g, 38.04mmol)을 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole(14.7g, 45.6mmol), Pd(OAc)₂(0.42g, 1.9mmol), Cs₂CO₃ (24.7g, 76.08mmol)과 함께 톨루엔 200ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.38g, 1.9mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

[0203] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(8.5g, 수율50%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 451.2

[0204] <단계 3> N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(4-phenyl-1-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-1,2-dihydroquinazolin-3(4H)-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine의 합성

[0205] 상기 <단계 2>에서 얻은 9-phenyl-3-(4-phenyl-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9H-carbazole (8.5g, 18.8mmol)을 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine(11.66g, 22.5mmol), Pd(OAc)₂(0.21g, 0.94mmol), Cs₂CO₃ (12.2g, 37.6mmol)과 함께 톨루엔 150ml에 녹인 상온에서 15분 동안 교반하였다. 이후, 트리-(tert-부틸)포스핀 (0.19g, 0.94mmol)을 천천히 적가한 후 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 교반하였다.

[0206] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 다이클로로메틸용액으로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄ 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 3-17 (7.4g, 수율44.5%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 886.4

[0207] [합성예 57] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0208] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 56과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-6(수율 51%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:744.92

[0209] [합성예 58] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0210] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 56과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-8(수율 48%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:744.92

[0211] [합성예 59] 화합물 3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성

[0212] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 56과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-19(수율 56%)을 얻었다. HRMS [M]⁺:682.81

[0213] **[합성예 60] 화합물 3-(3-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-3,4-dihydroquinazolin-1(2H)-yl)-9-phenyl-9H-carbazole 의 합성**

[0214] 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole 대신 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 56과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 3-20(수율 66%)을 얻었다. HRMS $[M]^+$:758.91

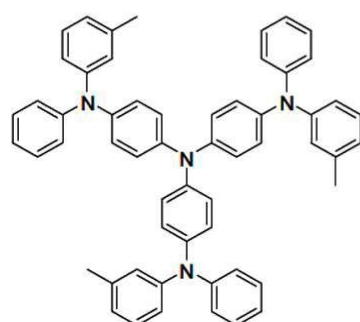
[0215] **[실시예 1~21] 녹색 유기 EL 소자의 제작**

[0216] 앞서 합성예에서 합성된 각 화합물(1-1, 1-3, 1-4, 1-6, 1-9, 1-12, 1-13, 2-1, 2-3, 2-4, 2-6, 2-9, 2-12, 2-13, 3-1, 3-3, 3-4, 3-6, 3-9, 3-12, 3-13)을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 수행한 후 하기 과정에 따라 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

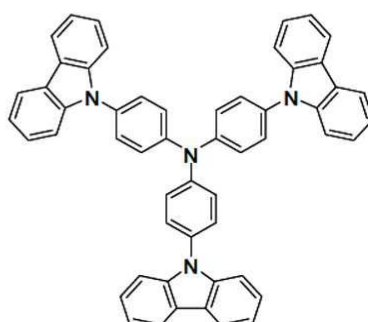
[0217] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0218] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/ 화합물 1-1, 1-3, 1-4, 1-6, 1-9, 1-12, 1-13, 2-1, 2-3, 2-4, 2-6, 2-9, 2-12, 2-13, 3-1, 3-3, 3-4, 3-6, 3-9, 3-12, 3-13 (각각) + 10 % Ir(ppy)₃ (300nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

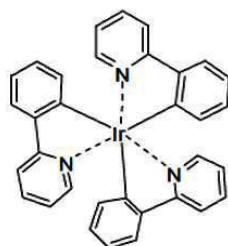
[0219] m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.



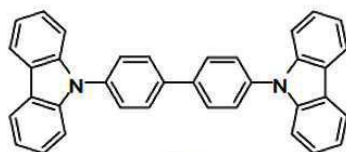
m-MTDATA



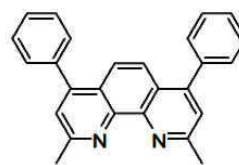
TCTA



Ir(ppy)₃



CBP



BCP

[0221]

[0222] **[비교예 1] 녹색 유기 EL 소자의 제작**

[0223] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 1-1 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0224] **[평가예 1]**

[0225] 실시예 1~21 및 비교예 1에서 제작한 각각의 녹색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 1	1-1	6.1	512	41.1
실시예 2	1-3	5.9	516	42.3
실시예 3	1-4	5.8	515	39.1
실시예 4	1-6	6.3	514	40.1
실시예 5	1-9	5.9	513	41.6
실시예 6	1-12	5.8	515	39.6
실시예 7	1-13	6.3	514	40.8
실시예 8	2-1	5.8	512	40.6
실시예 9	2-3	6.3	516	39.9
실시예 10	2-4	6.1	515	39.8
실시예 11	2-6	5.9	514	41.3
실시예 12	2-9	6.1	515	40.5
실시예 13	2-12	5.9	514	45.2
실시예 14	2-13	5.8	514	42.3
실시예 15	3-1	6.4	514	39.4
실시예 16	3-3	5.9	512	41.0
실시예 17	3-4	5.7	516	40.8
실시예 18	3-6	6.1	515	39.5
실시예 19	3-9	6.5	514	40.3
실시예 20	3-12	5.9	513	41.1
실시예 21	3-13	5.8	514	40.5
비교예 1	CBP	6.93	516	38.2

[0227] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 발광층으로 사용하는 실시예 1~21의 녹색 유기 EL 소자는 종래 CBP를 사용하는 비교예 1의 녹색 유기 EL 소자와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

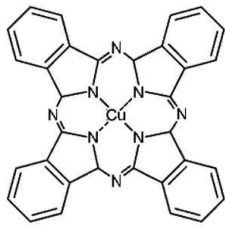
[0228] [실시예 22~48] 청색 유기 EL 소자의 제조

[0229] 앞서 합성예에서 합성된 각 화합물 (1-5, 1-11, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 2-5, 2-11, 2-14, 2-15, 2-16, 2-17, 2-18, 2-19, 2-20, 3-5, 3-11, 3-14, 3-15, 3-16, 3-17, 3-18, 3-19, 3-20) 을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 수행한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

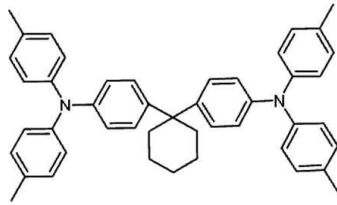
[0230] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0231] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 CuPc (10 nm)/ TPAC (30 nm)/ 화합물 1-5, 1-11, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 2-5, 2-11, 2-14, 2-15, 2-16, 2-17, 2-18, 2-19, 2-20, 3-5, 3-11, 3-14, 3-15, 3-16, 3-17, 3-18, 3-19, 3-20 (각각) + 7 % Flrpic (30nm)/ Alq₃ (30 nm)/ LiF (0.2 nm)/Al (150 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

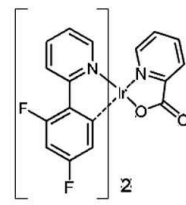
[0232] CuPc, TPAC, Flrpic의 구조는 하기와 같다.



CuPc



TPAC



Flrpic

[0233]

[비교예 2] 유기 EL 소자의 제작

[0235] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 1-5 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 과정으로 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[평가예 2]

[0237] 실시예 22~ 48 및 비교예 2에서 제작한 각각의 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0238]

	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 22	1-5	7.24	474	5.96
실시예 23	1-11	7.7	478	5.89
실시예 24	1-14	7.42	476	6.11
실시예 25	1-15	7.67	477	5.85
실시예 26	1-16	7.49	475	5.81
실시예 27	1-17	7.6	473	5.9
실시예 28	1-18	7.39	473	6.17
실시예 29	1-19	7.28	472	5.99
실시예 30	1-20	7.32	473	6.24
실시예 31	2-5	7.4	475	6.05
실시예 32	2-11	7.42	474	6.11
실시예 33	2-14	7.32	476	5.89
실시예 34	2-15	7.49	474	5.85
실시예 35	2-16	7.7	477	5.61
실시예 36	2-17	7.43	476	5.81
실시예 37	2-18	7.20	473	5.88
실시예 38	2-19	7.35	475	5.64
실시예 39	2-20	7.24	474	5.9
실시예 40	3-5	7.5	471	5.98
실시예 41	3-11	7.32	474	6.10
실시예 42	3-14	7.5	477	6.43
실시예 43	3-15	7.45	476	6.5
실시예 44	3-16	7.5	474	6.21
실시예 45	3-17	7.6	477	6.11
실시예 46	3-18	7.6	473	6.2
실시예 47	3-19	7.7	478	6.5
실시예 48	3-20	7.42	475	6.11
비교예 2	CBP	7.80	474	5.80

[0239] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 발광층으로 사용하는 실시예 22~48의 청색 유기 EL 소

자는 종래 CBP를 사용하는 비교예 2의 청색 유기 EL 소자와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

专利名称(译)	标题：有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140026783A	公开(公告)日	2014-03-06
申请号	KR1020120092403	申请日	2012-08-23
[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 CHOONG HAN 김충한 YOUN KYU MAN 연규만 KIM DONG YOON 김동연 CHOI TAE JIN 최태진 SONG BO KYUNG 송보경 KIM JI YI 김지이		
发明人	김충한 연규만 김동연 최태진 송보경 김지이		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D C09K C07D403/10 H01L C07D403/14		
CPC分类号	H01L51/006 H01L51/0062 H01L51/5056 H01L51/5072		
其他公开文献	KR101488563B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光二极管，包括：新结构的发光化合物，其具有优异的发光能力，空穴传输能力和电子传输能力。将上述化合物中的一种化合物转化为有机化合物层，以提高发光效率，驱动电压和寿命。本发明是以下化学式1表示的化合物。2032 # 化学式12032 # 上述化学式1中所示的化合物是选自以下化学式2至化学式4的化合物。2032 # 化学式22032 # 2032 # 化学式32032 # 2032 # 化学式42032 # In在上述化学式中，Ra表示C6-C40芳基，核原子数为5~40的杂芳基或NR3R4。

