



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0066585
 (43) 공개일자 2015년06월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 211/54* (2006.01)
C07C 211/56 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 211/54 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7012196
- (22) 출원일자(국제) 2013년10월17일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년05월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/071742
- (87) 국제공개번호 WO 2014/060526
 국제공개일자 2014년04월24일
- (30) 우선권주장
 12188828.3 2012년10월17일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
노발레드 게엠베하
 독일 드레스덴 타츠베르크 49 (우: 01307)
- (72) 발명자
첼너, 마이크
 독일 01217 드레스덴 쾨펠슈트라쎄 8
부트케, 옌스
 독일 01159 드레스덴 슈톨레슈트라쎄 68
부크하르트, 마르틴
 독일 01099 드레스덴 로텐부르거 슈트라쎄 42
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

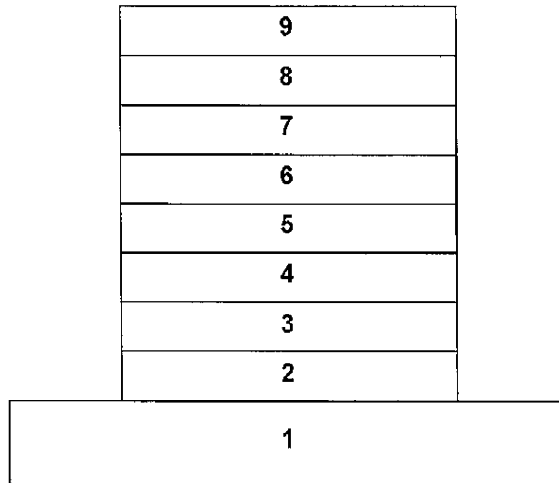
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **인광 OLED 및 인광 OLED를 위한 정공 수송 물질**

(57) 요약

본 발명은 N,N,N',N'-테트라아릴-페닐렌-3,5-디아민 또는 N,N,N',N'-테트라아릴-1,1'-바이페닐-3,3'-디아민 매트릭스 화합물을 포함하는 정공-수송층 또는 정공-수송층과 전자-저지층을 포함하는 인광 유기 발광 다이오드(OLED) 및 인광 OLED에서 정공-수송 및 전자-저지 매트릭스로서 유용한 신규한 N,N,N',N'-테트라아릴치환된 m-아릴렌 디아민 화합물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 211/56 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/0085 (2013.01)

H01L 51/5016 (2013.01)

H01L 51/5024 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

H01L 51/5096 (2013.01)

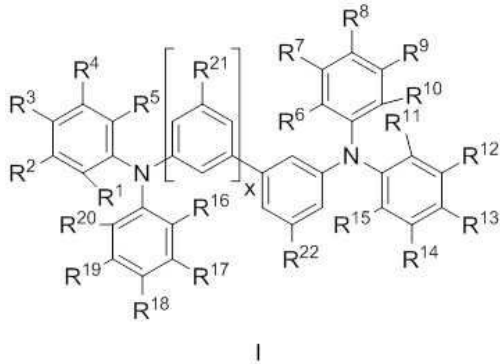
H01L 2924/12044 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에노드와 캐소드 사이에 인광 이미터(phosphorescent emitter)를 포함하는 하나 이상의 발광층 및 하기 화학식 (I)으로 표현되는 화합물을 포함하는 하나 이상의 정공 수송 및/또는 전자 저지 층을 포함하는 유기 발광 소자:



상기 식에서,

R^1 - R^{20} 은 독립적으로 수소, C1-C20 알킬 또는 C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시 또는 C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택될 수 있고,

i) R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상은 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이거나,

ii) R^1 과 R^2 뿐만 아니라 R^{11} 과 R^{12} 는 방향족 고리를 형성하거나,

iii) R^2 와 R^3 뿐만 아니라 R^{12} 와 R^{13} 은 방향족 고리를 형성하고;

R^6 - R^{10} 중 둘 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 둘 이상은 메틸이거나, R^6 - R^{10} 중 하나 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 하나 이상은 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되고,

x는 0과 1로부터 선택된 정수이고, 여기서, x=0인 경우에는, R^{22} 는 R^1 - R^{20} 과 동일한 의미를 지니고, x=1인 경우에는, R^{21} 과 R^{22} 는 독립적으로 수소, C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상이 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이며, 다른 R^1 - R^5 및 R^{11} - R^{15} 은 수소인 소자.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상이 페닐이며, 다른 R^1 - R^5 및 R^{11} - R^{15} 은 수소인 소자.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, R^6 - R^{10} 중 둘 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6 - R^{10} 중

하나 이상 및 R¹⁶-R²⁰ 중 하나 이상은 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되는 소자.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, x=1이고, R²¹과 R²²가 독립적으로 메틸 또는 메톡시로부터 선택되는 소자.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, x=1이고, R²¹과 R²²가 동일한 소자.

청구항 7

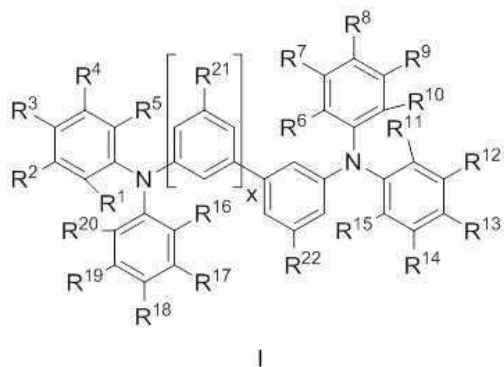
제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식(I)의 화합물을 함유하는 하나 이상의 층이 전기적으로 도핑되는 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서, 화학식(I)의 화합물을 함유하는 층이 하나 이상의 도핑된 부분과 도핑된 부분보다 덜 도핑되거나 도핑되지 않은 하나 이상의 부분을 지니는 소자.

청구항 9

하기 화학식(I)으로 표현되는 화합물:



상기 식에서,

R¹-R²⁰은 독립적으로 수소, C1-C20 알킬 또는 C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시 또는 C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택될 수 있고,

i) R¹-R⁵ 중 하나 이상 및 R¹¹-R¹⁵ 중 하나 이상은 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이거나,

ii) R¹과 R² 뿐만 아니라 R¹¹과 R¹²는 방향족 고리를 형성하거나,

iii) R²와 R³ 뿐만 아니라 R¹²와 R¹³은 방향족 고리를 형성하고;

R⁶-R¹⁰ 중 둘 이상 및 R¹⁶-R²⁰ 중 둘 이상은 메틸이거나, R⁶-R¹⁰ 중 하나 이상 및 R¹⁶-R²⁰ 중 하나 이상은 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되고,

x는 0과 1로부터 선택된 정수이고, 여기서, x=0인 경우에는, R²²는 R¹-R²⁰과 동일한 의미를 지니고, x=1인 경우에는, R²¹과 R²²는 독립적으로 수소, C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택된다.

청구항 10

제 9항에 있어서,

i) R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이거나,

ii) R^1 과 R^2 뿐만 아니라 R^{11} 과 R^{12} 가 방향족 고리를 형성하거나,

iii) R^2 와 R^3 뿐만 아니라 R^{12} 와 R^{13} 이 방향족 고리를 형성하고;

R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되고, 다른 R^6-R^{10} 및 $R^{16}-R^{20}$ 이 H인 화합물.

청구항 11

제 10항에 있어서,

R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이고;

R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나,

R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되며, 다른 R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$ 및 $R^{16}-R^{20}$ 이 H이고,

x는 0과 1로부터 선택된 정수이고, 여기서, x=0인 경우에는, R^{22} 는 R^1-R^{20} 과 동일한 의미를 지니고, x=1인 경우에는, R^{21} 과 R^{22} 는 독립적으로 C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택되는 화합물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

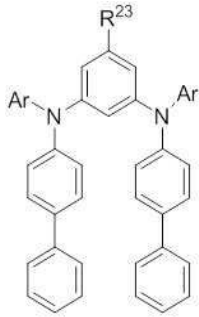
R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 페닐이고;

R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나,

R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되며, 다른 R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$ 및 $R^{16}-R^{20}$ 이 H인 화합물.

청구항 13

제 12항에 있어서, 하기 화학식(II)으로 표현되는 화합물인 화합물:

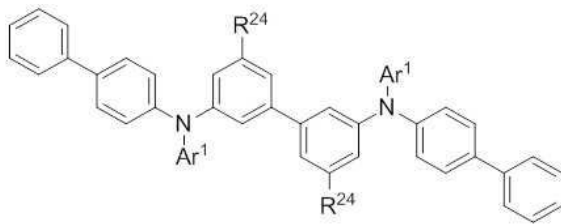


II

상기 식에서, R²³은 수소, C1-C20 알킬 또는 C3-C20 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 또는 C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴이고, Ar은 4-3차-부틸페닐, 3,5-디메틸페닐 및 2,4,6-트리메틸페닐로부터 선택된다.

청구항 14

제 1항에 있어서, 하기 화학식(III)으로 표현되는 화합물인 화합물:



III

상기 식에서, Ar¹은 4-3차-부틸페닐, 3,5-디메틸페닐 및 2,4,6-트리메틸페닐로부터 선택되고, R²⁴은 C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택된다.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 인광 유기 발광 소자, 및 그러한 소자에, 특히, 그러한 소자의 정공 수송층 및/또는 전자 저지층에 사용될 수 있는 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] OLED에서는, 특정의 유기 물질의 전기발광(electroluminescence: EL) 특성이 이용된다. EL 소자에서, 전압의 인가는, 재조합되는 경우에, 활성화된 상태를 형성하고 광의 방출에 의해서 기본 상태로 되돌아오는 적합한 전하 캐리어를 생성시킨다. 효율을 개선시키기 위해서, 유기 발광 다이오드는 매우 흔히, 발광층 사이에, 발광층 내로의 음전하 및 양전하 캐리어의 수송을 담당하는 전하 수송층을 또한 지닌다. 이들 전하 수송층은 수송되는 전하 캐리어에 따라서 정공 전도체와 전자 전도체로 분류된다. 매우 유사한 층들의 세트가 광전지 소자, 예컨대, 유기 태양 전지로 알려져 있다. 몇 개의 층을 지니는 유기 반도체 소자는 공지된 방법, 예를 들어, 진공하의 증발법 또는 용액으로부터의 증착에 의해서 생산될 수 있다.

[0003] 달리 설명하면, 유기 발광 다이오드의 경우에, 광은 외부적으로 인가된 전압의 결과로 접촉부로부터 인접 유기 층들로의, 전하 캐리어, 한 쪽으로부터의 전자, 다른 쪽으로부터의 정공의 주입, 활성 영역에서의 엑시톤(전자-

정공 쌍)의 후속 형성, 및 이들 엑시톤의 방사성 재조합에 의해서 생성되고 방출된다.

[0004] 기관에 인접한 양전극(애노드)을 지닌 가장 일반적인 OLED 구조가 도 1에 개략적으로 도시되어 있으며, 그러한 도면에서, 숫자 1 내지 9는 다음 층들을 나타낸다:

- [0005] 1. 기관
- [0006] 2. 기본 전극, 정공-주입(양극), 일반적으로 투명
- [0007] 3. 정공-주입층
- [0008] 4. 정공-수송층(HTL)
- [0009] 5. 발광층(EL)
- [0010] 6. 전자 수송층(ETL)
- [0011] 7. 전자-주입층
- [0012] 8. 커버 전극(일반적으로는 낮은 일함수를 지니는 금속, 전자-주입(음극))
- [0013] 9. 캡슐화, 주위 영향을 차단하기 위함.

[0014] 상기의 경우가 가장 전형적인 경우이지만, 종종 몇 개의 층이 생략될 수 있거나, 또 다른 하나의 층이 몇 가지 성질을 위해서 조합될 수 있다.

[0015] 유기 반도체 재료의 중요한 성질은 이들의 전도성이다. 얇은 층 샘플의 전도성은, 예를 들어, 소위 투-포인트 방법(two-point method)에 의해서 측정될 수 있다. 이러한 경우에, 전압이 얇은 층에 인가되고 그러한 층을 통해서 흐르는 전류가 측정된다. 측정된 저항, 각각의 전도성은 접촉부의 기하학적 구조 및 샘플의 층의 두께를 고려함으로써 생성된다.

[0016] OLED에서, 작동 전압(또는, 더욱 정확하게는, 전체 전기 저항)은 특정 층들의 저항과 두께에 의해서뿐만 아니라, 특정 층으로부터 인접 층으로의 전하 캐리어 주입에 대한 에너지 장벽에 의해서 주어진다. 소자의 전력 효율(주어진 파장에서 또는 주어진 색상 범위 내에서의 광속(light flux)에서의 전력의 전환율)은 전체 저항에 의해서 주어지는 주울 손실(Joule loss) 및 광자에서의 전하 캐리어의 전환 효율에 좌우되고, 이러한 전환 효율은 전하 캐리어(전자-정공) 균형 및 소자내의 형성된 전자-정공 쌍(엑시톤)의 방사성 재조합의 양자효율에 좌우된다.

[0017] 주울 손실을 최소화하는 것을 가능하게 하고, 전하 캐리어 균형을 보장하고, 양자 효율을 최대화하는 물질 및 OLED 디자인을 개발하기 위한 꾸준한 노력이 있다. 주울 손실을 최소화하는데 있어서, 상당한 개선은 특수 전하 주입 층의 설계 및 전기적으로 도핑된 전하 수송 층의 도입을 이끌었다. 특이적 전하 주입 및 저지 층이 또한 전하 캐리어 균형을 개선시킬 수 있다. 양자 효율에서의 가장 중요한 개선은 인광 이미터(phosphorescent emitter)의 도입을 가져왔으며, 이러한 인광 이미터는 단일 엑시톤 뿐만 아니라, 표준 환경하에서 엑시톤 집단 중에 통계적으로 우세한, 삼중 엑시톤 상태를 이용하게 한다.

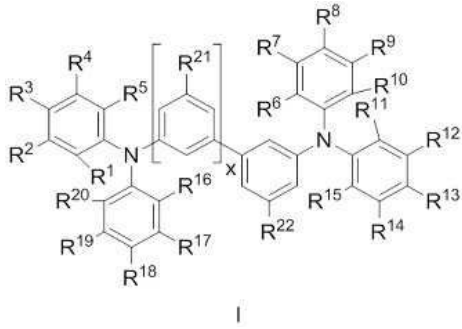
[0018] 종래 기술에서, 정공 수송 층 및/또는 전자/엑시톤 저지 층을 제조하기 위해서 사용되는 많은 물질이 공지되어 있다.

[0019] 그러나, 이전의 물질 및 디자인 개발로 인해서 달성된 OLED 성능에서의 인상적인 결과에도 불구하고, OLED 효율은 이의 이론적 한계보다 여전히 상당히 아래에 있으며, 광도 및 수명과 같은 많은 다른 OLED-성능 파라미터가 또한 추가로 개선될 수 있다.

발명의 내용

[0020] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술 상태에 따른 정공 수송 및 전자 저지 매트릭스를 사용한 소자보다 더 낮은 작동 전압 및/또는 더 높은 효율을 지니는 개성된 인광 OLED를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 종래 기술의 단점을 극복하고 인광 OLED에서 특별히 사용될 수 있는 정공-수송층 및/또는 전자/엑시톤 저지층을 위한 매트릭스 물질로서 사용될 수 있는 새로운 화합물을 제공하는 것이다.

[0021] 이러한 목적은 애노드와 캐소드 사이에 인광 이미터를 포함한 하나 이상의 발광 층 및 하기 화학식(I)으로 표현되는 화합물을 포함하는 하나 이상의 정공 수송층을 포함하는 OLED에 의해서 달성된다:



[0022]

[0023]

상기 식에서,

[0024]

R^1 - R^{20} 은 독립적으로 수소, C1-C20 알킬 또는 C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시 또는 C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택될 수 있고,

[0025]

i) R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상은 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이거나,

[0026]

ii) R^1 과 R^2 뿐만 아니라 R^{11} 과 R^{12} 는 방향족 고리를 형성하거나,

[0027]

iii) R^2 와 R^3 뿐만 아니라 R^{12} 와 R^{13} 은 방향족 고리를 형성하고;

[0028]

R^6 - R^{10} 중 둘 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 둘 이상은 메틸이거나, R^6 - R^{10} 중 하나 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 하나 이상은 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0029]

x 는 0과 1로부터 선택된 정수이고, 여기서, $x=0$ 인 경우에는, R^{22} 는 R^1 - R^{20} 과 동일한 의미를 지니고, $x=1$ 인 경우에는, R^{21} 과 R^{22} 는 독립적으로 수소, C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택된다.

[0030]

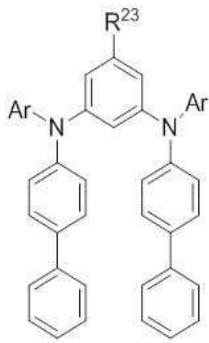
알킬 또는 알콕시 치환체는 포화되거나 불포화되고, 선형이거나 분지형일 수 있다. 사이클로알킬 또는 사이클로알콕시 치환체는 포화되거나 불포화되고, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다. 치환체 내의 전체 C 원자 수는 치환체 내의 가능한 알킬 치환, 분지화 및 고리 구조의 발생을 포함한다. 헤테로아릴 치환체가 카르보사이클릭 고리를 통해서 또는 O, N 및 S로부터 독립적으로 선택된 최대 3개의 헤테로원자를 함유하는 5-원 헤테로사이클릭 고리를 통해서 결합되는 경우에 유리하다. 바람직하게는, 화합물(I) 중의 전체 C 원자 수는 150을 초과하지 않는다. 더욱 바람직하게는, 화학식(I)에서 질소 원자에 결합된 페닐 고리 중 하나에 결합된 모든 치환체를 의미하는 R^1 - R^5 , R^6 - R^{10} , R^{11} - R^{15} , R^{16} - R^{20} 으로부터 선택된 치환체 중 어떠한 기에서의 전체 C 원자 수는 20을 초과하지 않는다. 가장 바람직하게는, R^1 - R^5 , R^6 - R^{10} , R^{11} - R^{15} , R^{16} - R^{20} 으로부터 선택된 치환체 중 어떠한 기에서의 전체 C 원자 수는 12를 초과하지 않는다.

[0031]

바람직한 구체예에서, R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상은 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴인 반면, 다른 R^1 - R^5 및 R^{11} - R^{15} 는 수소이다. 더욱 바람직한 구체예에서, R^1 - R^5 중 하나 이상 및 R^{11} - R^{15} 중 하나 이상은 페닐인 반면, 다른 R^1 - R^5 및 R^{11} - R^{15} 는 수소이다. 또 다른 바람직한 구체예에서, R^6 - R^{10} 중 둘 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6 - R^{10} 중 하나 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택된다. 더욱 바람직한 구체예에서, R^6 - R^{10} 중 둘 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6 - R^{10} 중 하나 이상 및 R^{16} - R^{20} 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택되는 반면, 다른 R^6 - R^{10} 및 R^{16} - R^{20} 은 수소이다. 또한 바람직한 구체예에서, R^3 과 R^{13} 은 페닐이며, R^3 및 R^{13} 함유 페닐 고리 상의 다른 치환체는 수소 원자이다. 또 다른 바람직한 구체예에서, R^1 - R^5 는 R^{11} - R^{15} 과 동일하고, R^6 - R^{10} 은 R^{16} - R^{20} 과 동일하다. 또 다른 바람직한 구체

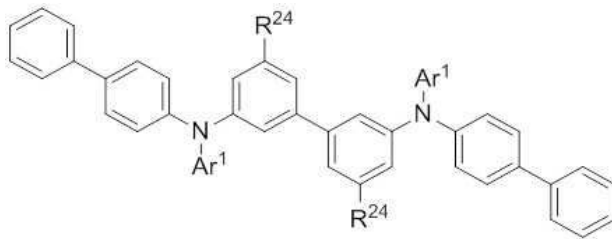
예에서, R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상은 메틸이거나, R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상은 C2-C12 알킬, C3-C12 사이클로알킬로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^8 및 R^{18} 은 3차-부틸이거나 R^7 , R^9 , R^{17} 및 R^{19} 는 메틸이다. $x = 1$ 인 경우에, R^{21} 과 R^{22} 는 바람직하게는 메틸 또는 메톡시로부터 독립적으로 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^{21} 과 R^{22} 는 동일하다. 상기 언급된 바람직한 구체예의 모든 가능한 조합이 또한 바람직하다.

[0032] 화학식(II) 또는 화학식(III)으로 표현되는 화학식(I)의 구체예를 포함하는 소자가 더욱 바람직하다:



II

[0033]



III

[0034]

[0035] 상기 식에서,

[0036] Ar^1 및 Ar^2 은 4-3차-부틸페닐, 3,5-디메틸페닐 및 2,4,6-트리메틸페닐로부터 선택되고, R^{23} 은 상기 정의된 R^{22} 와 동일한 의미를 지니고, R^{24} 는 수소, C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬 옥시이다.

[0037] 바람직하게는, R^{23} 은 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20 헤테로아릴로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, R^{23} 은 메틸, 페닐, 3,5-디메틸페닐 및 1,1'-바이페닐-4-일로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, R^{24} 는 C1-C4 알킬 또는 C1-C4 알콕시이다. 더욱 바람직하게는, R^{24} 는 메틸 및 메톡시로부터 선택된다.

[0038] 추가의 목적은,

[0039] i) R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 C6-C20 아릴 또는 C2-C20 헤테로아릴이거나,

[0040] ii) R^1 과 R^2 뿐만 아니라 R^{11} 과 R^{12} 가 방향족 고리를 형성하거나,

[0041] iii) R^2 와 R^3 뿐만 아니라 R^{12} 와 R^{13} 이 방향족 고리를 형성하고;

[0042] R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아릴알킬, C6-C20 아릴 및 C2-C20

헤테로아틸로부터 선택되고,

- [0043] x 는 0과 1로부터 선택된 정수이고, 여기서, $x=0$ 인 경우에는, R^{22} 는 R^1-R^{20} 과 동일한 의미를 지니며, $x=1$ 인 경우에는, R^{21} 과 R^{22} 는 독립적으로 수소, C1-C10 알킬, C3-C10 사이클로알킬, C1-C10 알콕시 및 C3-C10 사이클로알킬옥시로부터 선택되는,
- [0044] 상기 정의된 화학식(I)의 새로운 화합물에 의해서 달성된다.
- [0045] 알킬 또는 알콕시 치환체는 포화되거나 불포화되고, 선형이거나 분지형일 수 있다. 사이클로알킬 또는 사이클로알콕시 치환체는 포화되거나 불포화되고, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다. 치환체 내의 전체 C 원자 수는 치환체 내의 가능한 알킬 치환, 분지화 및 고리 구조의 발생을 포함한다. 헤테로아틸 치환체가 카르보사이클릭 고리를 통해서 또는 O, N 및 S로부터 독립적으로 선택된 최대 3개의 헤테로원자를 함유하는 5-원 헤테로사이클릭 고리를 통해서 결합되는 경우에 유리하다. 바람직하게는, 화합물(I) 중의 전체 C 원자 수는 150을 초과하지 않는다. 더욱 바람직하게는, 화학식(I)에서 질소 원자에 결합된 페닐 고리 중 하나에 결합된 모든 치환체를 의미하는 R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$, $R^{16}-R^{20}$ 으로부터 선택된 치환체 중 어떠한 기에서의 전체 C 원자 수는 20을 초과하지 않는다. 가장 바람직하게는, R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$, $R^{16}-R^{20}$ 으로부터 선택된 치환체 중 어떠한 기에서의 전체 C 원자 수는 12를 초과하지 않는다.
- [0046] 더욱 바람직하게는, 이러한 목적은,
- [0047] i) R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 C6-C20 아틸 또는 C2-C20 헤테로아틸이거나,
- [0048] ii) R^1 과 R^2 뿐만 아니라 R^{11} 과 R^{12} 가 방향족 고리를 형성하거나,
- [0049] iii) R^2 와 R^3 뿐만 아니라 R^{12} 와 R^{13} 이 방향족 고리를 형성하고;
- [0050] R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나, R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아틸알킬, C6-C20 아틸 및 C2-C20 헤테로아틸로부터 선택되며, 다른 R^6-R^{10} 및 $R^{16}-R^{20}$ 이 H인,
- [0051] 화학식(I)의 새로운 화합물에 의해서 달성된다.
- [0052] 더욱 바람직하게는, 이러한 목적은,
- [0053] R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 C6-C20 아틸 또는 C2-C20 헤테로아틸이고;
- [0054] R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나,
- [0055] R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아틸알킬, C6-C20 아틸 및 C2-C20 헤테로아틸로부터 선택되며,
- [0056] 다른 R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$ 및 $R^{16}-R^{20}$ 가 H인,
- [0057] 화학식(I)의 새로운 화합물에 의해서 달성된다.
- [0058] 더욱 바람직하게는, 이러한 목적은,
- [0059] R^1-R^5 중 하나 이상 및 $R^{11}-R^{15}$ 중 하나 이상이 페닐이고;
- [0060] R^6-R^{10} 중 둘 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 둘 이상이 메틸이거나,
- [0061] R^6-R^{10} 중 하나 이상 및 $R^{16}-R^{20}$ 중 하나 이상이 C2-C20 알킬, C3-C20 사이클로알킬, C1-C20 알콕시, C3-C20 사이클로알킬옥시, C7-C20 아틸알킬, C6-C20 아틸 및 C2-C20 헤테로아틸로부터 선택되며,
- [0062] 다른 R^1-R^5 , R^6-R^{10} , $R^{11}-R^{15}$ 및 $R^{16}-R^{20}$ 가 H인,

[0063]

화학식(I)의 새로운 화합물에 의해서 달성된다.

[0064]

더욱 바람직하게는, 이러한 목적은 상기 정의된 화학식(II) 또는 화학식(III)의 새로운 화합물, 가장 바람직하게는 상기 바람직한 이들의 구체예에 의해서 달성된다.

[0065]

화학식(I)의 화합물을 함유하는 하나 이상의 층이 전기적으로 도핑되는 것이 바람직하다.

[0066]

더욱 바람직하게는, 화학식(I)의 화합물을 함유하는 층은 하나 이상의 도핑된 부분 및 도핑된 부분 보다 덜 도핑되거나 도핑되지 않은 하나 이상의 부분을 지닌다. 이러한 구체예에서, 덜 도핑되거나 도핑되지 않은 부분의 층은 전자 저지층으로서 작용한다.

[0067]

한 가지 또한 바람직한 구체예에서, 도핑되지 않은 부분의 층이 전자 저지층 및 삼중 엑시톤 저지층 둘 모두로서 작용한다.

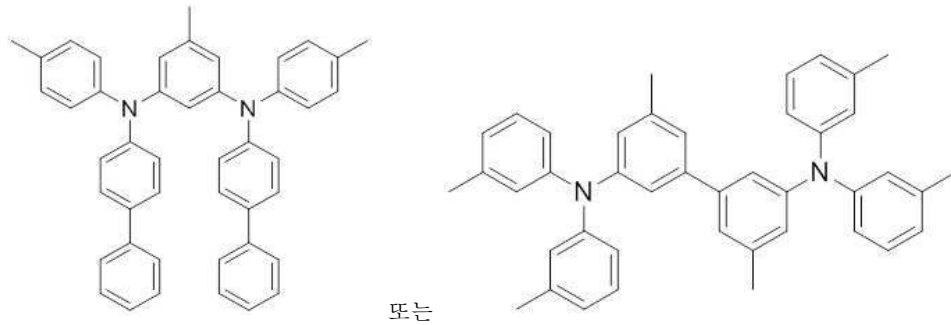
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068]

발명의 상세한 설명

[0069]

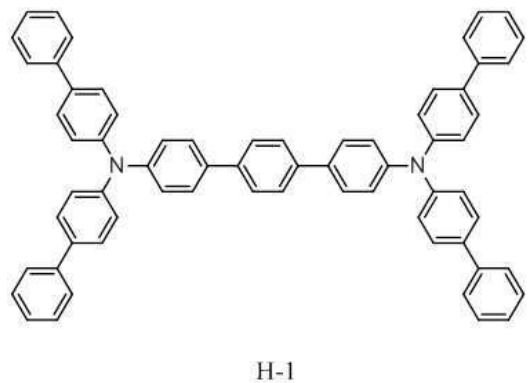
우수한 OLED에 다가가기 위한 새로운 방법을 찾기에 노력하는 연구에서, 놀랍게도,



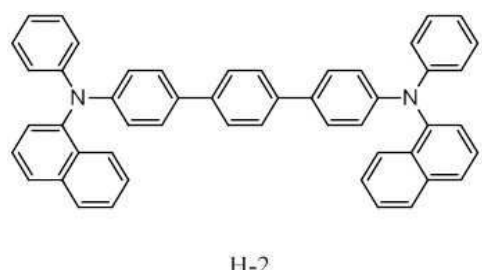
[0070]

[0071]

과 같은 장기간 동안 공지된 특성의 정공-수송 재료가 인광 이미터를 포함하는 OLED에 사용되는 때에 예상치 못하게 기능을 잘 수행하는 반면에, 통상의 형광 OLED에서의 이들의 성능은 단지 중간 정도이고,



[0072]



[0073]

[0074]

과 같은 확립된 정공 수송 매트릭스 물질에 의해서 제공되는 수준을 결코 달성하지 못함이 본 발명의 발명자에 의해서 밝혀졌다.

[0075]

추가 연구는 시험된 화합물의 구조와의 관계를 규명하는 것을 도왔고 개선이 상당히 일반적임을 확인하였다. 표 1은 이하 실시예에서 상세히 기재하고 있는 절차에 의해서 얻은 실험 결과를 나타내고 있다. 시험된 실험적 OLED에서, 정공 수송층은 기관/HTL/EBL 컬럼에서 p-기호로 기호화되고 있는 p-도펀트로 도핑되었다. 표에서, 기준보다 낮은 전압을 나타내는 화합물에는, 전압 컬럼에서 음의 값이 지정되었다. 반대로, 전압 컬럼에서 양의 값은, 동일한 조건 하에 제조된 기준 소자 세트에서 측정된 평균 전압과 비교하여, 본 발명의 화합물을 포함하는 소자 세트에서 관찰되는 좋지 않은 더 높은 평균 전압을 나타낸다. 효율 컬럼에서, 비교 소자의 평균 효율보다 높은 본 발명의 화합물을 포함하는 소자의 평균 효율은 양의 기호를 지니는 반면에, 기준과 비교하여, 좋지 않은 더 낮은 효율은 음의 기호를 지닌다. 표의 마지막 컬럼은 효율 컬럼에서의 값과 전압 컬럼에서의 값 사이의 산술적 차이를 나타낸다. 생성되는 값은 전체 성능을 평가하기 위한 기준으로 사용되었다. 세 개의 열 중 하나 이상에서의 양의 값은, 적어도 한 가지 적용에서, 즉, 화합물이 EBL로서, HTL로서, 또는 이들 둘 모두의 층에 사용되면, 이러한 특성의 경우에, 전압 개선 백분율이 효율 감소 백분율을 능가하거나, 반대로, 효율 개선 백분율이 바람직하지 않은 전압 증가를 능가하거나, 둘 모두의 특징에서 개선이 있음을 나타낸다. 블루형광 OLED(fluorescent blue OLED)에서, 시험된 모든 화합물에 대해서 한결같이 특정의(효율 또는 전압 값 중 적어도 하나에서) 개선이 전혀 없었다. 결론적으로, 모든 전체 성능 값이 크게 음의 값이었다. 놀랍게도, 인광 OLED에서는, 명확하게 실패한(모든 적용에서 음의 전체 성능을 제공한) 시험된 치환체의 구조적 특징의 유일한 조합은 하나 이상의 강한 전자 끄는 기를 지니는 페닐로서 정의된 R23 치환체였다. 그러한 얻은 지식을, 특히, 삼중 이미지를 포함하는 OLED에 유용한, 새로운 정공 수송 및 전자-저지 매트릭스 물질을 제공하기 위해서 이용하였다.

[0076]

표 1

시험된 화합물	코어 치환	주변 치환	인광 그린		Q - 전압 [%]	
			기관/HTL/EBL	전압 변화 [%]		Q 효율 변화 [%]
			ITO / p-H-1 / H-2	-8	-49	-41
			ITO / p-H-2 / H-2	-8	-50	-42
			ITO / p-H-1 / TCTA	0		
			ITO / p-TCTA / TCTA	+38	+5	
			ITO / p-H-1 / MPD-1	-6	-5	1
			ITO / p-MPD-1 / TCTA	+6	+15	9
			ITO / p-MPD-1 / MPD-1	-4	+11	15
			ITO / p-H-1 / MPD-2	-7	-47	-40
			ITO / p-MPD-2 / TCTA	+1	+7	6
			ITO / p-MPD-2 / MPD-2	-5	-44	-39
			ITO / p-H-1 / MPD-3	-4	-46	-42
			ITO / p-MPD-3 / TCTA	-1	+6	7
			ITO / p-MPD-3 / MPD-3	-3	-40	-37
			ITO / p-H-1 / MPD-4	-6	-4	2
			ITO / p-MPD-4 / TCTA	+1	+12	11
			ITO / p-MPD-4 / MPD-4	-5	0	5
			ITO / p-H-1 / MPD-5	-6	+1	7
			ITO / p-MPD-5 / TCTA	+5	+13	8
			ITO / p-MPD-5 / MPD-5	-5	+13	18
			ITO / p-H-1 / MPD-6	-4	0	4
			ITO / p-MPD-6 / TCTA	+5	+14	9
			ITO / p-MPD-6 / MPD-6	-3	+13	16
			ITO / p-H-1 / MPD-7	-8	-15	-7
			ITO / p-MPD-7 / TCTA	+4	+10	6
			ITO / p-MPD-7 / MPD-7	-5	-4	1
			ITO / p-H-1 / MPD-8	-7	-9	-2
			ITO / p-MPD-8 / TCTA	+10	+13	3
			ITO / p-MPD-8 / MPD-8	+2	+3	1
			ITO / p-H-1 / MPD-9	-6	-6	0
			ITO / p-MPD-9 / TCTA	+6	+16	10
			ITO / p-MPD-9 / MPD-9	-5	+9	14
			ITO / p-H-1 / MPD-10	+3	+4	1
			ITO / p-MPD-10 / TCTA	+14	+20	6
			ITO / p-MPD-10 / MPD-10	+18	+16	-2
			ITO / p-H-1 / MPD-11	+8	-7	-15
			ITO / p-MPD-11 / TCTA	+18	+6	-12
			ITO / p-MPD-11 / MPD-11	+30	+3	-27
			ITO / p-H-1 / MPD-12	-5	-2	3
			ITO / p-MPD-12 / TCTA	+16	+14	-2
			ITO / p-MPD-12 / MPD-12	+8	+12	4
			ITO / p-H-1 / MPD-13	-7	-5	2

[0077]

ITO / p-H-1 / MPD-12	-5	-2	3
ITO / p-MPD-12 / TCTA	+16	+14	-2
ITO / p-MPD-12/ MPD-12	+8	+12	4
ITO / p-H-1 / MPD-13	-7	-5	2
ITO / p-MPD-13 / TCTA	-7	-5	2
ITO / p-MPD-13/ MPD-13	-5	+8	13
ITO / p-H-1 / MPD-14	-8	-13	-5
ITO / p-MPD-14 / TCTA	+2	+12	10
ITO / p-MPD-14/ MPD-14	-6	-5	1
ITO / p-H-1 / MPD-15	-7	-16	-9
ITO / p-MPD-15 / TCTA	+1	+9	8
ITO / p-MPD-15/ MPD-15	-4	-9	-5
ITO / p-H-1 / MDAB-1	-4	0	4
ITO / p-MDAB-1 / TCTA	+6	+14	8
ITO / p-MDAB-1 / MDAB-1	-2	+12	14
ITO / p-H-1 / MDAB-2	-5	-1	4
ITO / p-MDAB-2 / TCTA	+8	+14	6
ITO / p-MDAB-2 / MDAB-2	-2	+13	15
ITO / p-H-1 / MDAB-3	-6	-5	1
ITO / p-MDAB-3 / TCTA	+2	+6	4
ITO / p-MDAB-3/ MDAB-3	-4	+4	8
ITO / p-H-1 / MDAB-4	-4	-3	1
ITO / p-MDAB-4 / TCTA	+13	+8	-5
ITO / p-MDAB-4 /MDAB-4	+15	+7	-8
ITO / p-H-1 / MDAB-5	-2	+1	3
ITO / p-MDAB-5 / TCTA	+19	+7	-12
ITO / p-MDAB-5 /MDAB-5	+19	+8	-11

[0078]

[0079]

추가로, 본 발명의 화합물은 블루 형광 OLED에서 정공 수송 및/또는 전자 저지 매트릭스로서 사용되는 때에 또한 유리함이 밝혀졌다.

[0080]

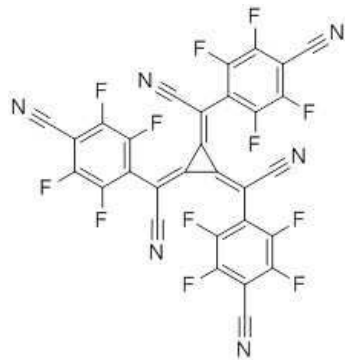
발광 층, 전자 수송층, 정공 저지층, 전극

[0081]

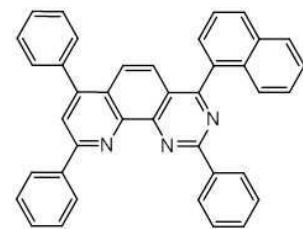
본 발명의 정공 수송 및/또는 전자 저지 층이 아닌 다른 부분의 본 발명의 인광 발광 소자가 과학 및 특허 문헌에서 기재된 다양한 설계로 그리고 다양한 재료로부터 제조될 수 있다.

[0082]

실시예에서, 다음 지지 물질이 사용되었다:



D1



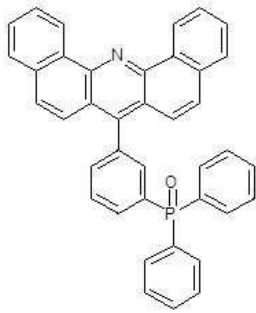
E-1

[0083]

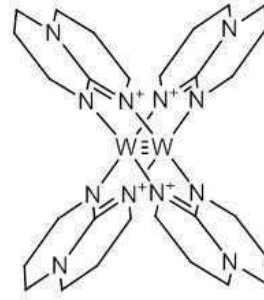
p-도펀트로서의

, 전자 수송 매트릭스로서의

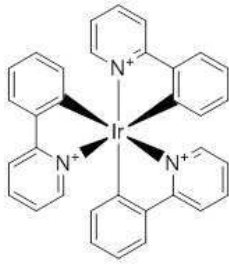
및



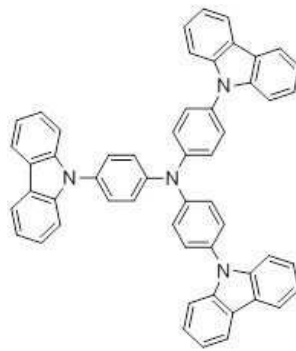
E-2, n-도펀트로서의



D2, 삼중 이미터로서의



Irppy,



TCTA

[0084] 공지된 전자 저지 매트릭스로서의

[0085] 도면의 설명

[0086] 도 1은 실험적 배면 발광 인광 OLED의 개략도이다.

[0087] 도 2는 a) 증착 층 1(p-도핑된 본 발명의 물질(줄무늬), p-도핑된 참조(점), 왼쪽)의 평면도; b) 기판을 90° 까지 회전시킨 후의 층 2의 평면도로서, 상부 열(영역 A, C)이 본 발명의 물질이고, 하부 열(영역 B, D)이 참조 물질인 층 2의 평면도이다.

[0088] 도 3a 내지 도 3g는, 5.31 ppm을 기준으로 한, 500.13MHz에서의, CD₂Cl₂ 용액 중에서 측정된 화합물(II)을 지니는 예시 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도시하고 있다: 3a - MDAB-1, 3b - MDAB-2, 3c - MDAB-3, 3d - MDAB-4, 3e - MDAB-5, 3f - MDAB-6, 3g - MDAB-7.

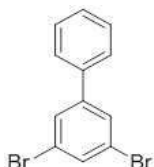
[0089] 도 4a 내지 도 4o는 동일한 조건하에 측정된 화학식(III)을 지니는 예시 화합물의 ¹H-NMR을 도시하고 있다: 4a - MPD-1, 4b - MPD-2, 4c - MPD-3, 4d - MPD-4, 4e - MPD-5, 4f - MPD-6, 4g - MPD-7, 4h - MPD-8, 4i - MPD-9, 4j - MPD-10, 4k - MPD-11, 4l - MPD-12, 4m - MPD-13, 4n - MPD-14, 4o - MPD-15.

[0090] 실시예

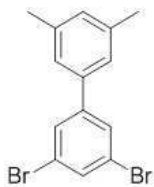
[0091] 3,5-디브로모페닐렌에 대한 일반적인 절차

[0092] 1,3,5-트리브로모벤젠, 보론산 및 Pd(PPh₃)₄를 톨루엔과 에탄올의 혼합물 중에 용해시켰다. 탈가스된 2M Na₂CO₃ 수용액을 첨가하였다. 혼합물을 18 시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후에, 유기 상을 수성 상으로부터 분리하였다. 수성 상을 톨루엔으로 3회 추출하였다. 합한 유기 상을 건조한 상태로 증발시키고, 잔류물을 실리카 겔 패드 상에서 용리액으로서 디클로로메탄(DCM)을 사용하여 여과하였다. 용매를 증발시킨 후에, 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산:DSM 혼합물을 사용하여 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피에 의해서 정제하였다. 박층 크로마토그래피(TLC)에서는, 위쪽의 주된 점이 요망되는 생성물로 확인되었고, 아래의 점은 3,5-치환된 브로모벤젠 부산물로 확인되었다.

[0093] 3,5-디브로모-1,1'-바이페닐

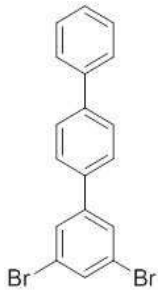


[0094] 1,3,5-트리브로모벤젠: 10.20 g (1.2 eq, 32.4 mmol)
 [0095] 페닐보론산: 3.30 g (1.0 eq, 27.1 mmol)
 [0096] Pd(PPh₃)₄: 625 mg (2 mol%, 0.54 mmol)
 [0097] 톨루엔: 160 mL
 [0098] 에탄올: 54 mL
 [0099] 2M Na₂CO₃: 27 mL
 [0100] 수율: 5.53 g (65%)
 [0101] GC-MS: m/z = 310 / 312 / 314
 [0102] 3,5-디브로모-3',5'-디메틸-1,1'-바이페닐



[0103] 1,3,5-트리브로모벤젠: 13.00 g (1.2 eq, 41.3 mmol)
 [0104] 3,5-디메틸페닐보론산: 5.16 g (1.0 eq, 34.4 mmol)
 [0105] Pd(PPh₃)₄: 795 mg (2 mol%, 0.69 mmol)
 [0106] 톨루엔: 160 mL
 [0107] 에탄올: 68 mL
 [0108] 2M Na₂CO₃: 34 mL
 [0109] 수율: 7.13 g (61%)
 [0110] GC-MS: m/z = 338 / 340 / 342

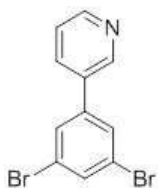
[0113] 3,5-디브로모-1,1':4',1''-터페닐



- [0114] 1,3,5-트리브로모벤젠: 10.00 g (1.2 eq, 31.77 mmol)
- [0115] 4-바이페닐보론산: 5.24 g (1.0 eq, 26.47 mmol)
- [0117] Pd(PPh₃)₄: 612 mg (2 mol%, 0.53 mmol)
- [0118] 톨루엔: 160 mL
- [0119] 에탄올: 52 mL
- [0120] 2M Na₂CO₃: 26 mL
- [0121] 수율: 4.95 g (48%)
- [0122] GC-MS: m/z = 386 / 388 / 390
- [0123] 3,5-디브로모-3'-(트리플루오로메틸)-1,1'-바이페닐



- [0124] 1,3,5-트리브로모벤젠: 10.00 g (1.2 eq, 31.77 mmol)
- [0125] 3-(트리플루오로메틸)페닐보론산: 5.03 g (1.0 eq, 26.47 mmol)
- [0127] Pd(PPh₃)₄: 611 mg (2 mol%, 0.53 mmol)
- [0128] 톨루엔: 160 mL
- [0129] 에탄올: 52 mL
- [0130] 2M Na₂CO₃: 26 mL
- [0131] 수율: 5.57 g (56%)
- [0132] GC-MS: m/z = 378 / 380 / 382
- [0133] 3-(3,5-디브로모페닐)피리딘



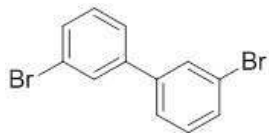
- [0134] 1,3,5-트리브로모벤젠: 10.00 g (1.2 eq, 31.77 mmol)
- [0135]

- [0136] 3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)피리딘: 5.43 g (1.0 eq, 26.47 mmol)
- [0137] Pd(PPh₃)₄: 612 mg (2 mol%, 0.53 mmol)
- [0138] 톨루엔: 160 mL
- [0139] 에탄올: 52 mL
- [0140] 2M Na₂CO₃: 26 mL
- [0141] 수율: 4.00 g (48%)
- [0142] GC-MS: m/z = 311 / 313 / 315

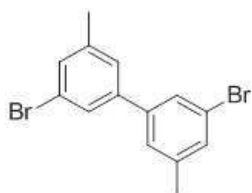
바이페닐 기반 코어에 대한 일반적인 절차

- [0144] 디브로모 화합물을 에테르에 용해시키고, 플라스크를 알루미늄 호일로 빛을 차단했다. 용액을 -80℃로 냉각시키고, 부틸리튬을 30분 이내에 첨가하였다. 부틸리튬 첨가 후에, 용액을 -80℃에서 90분 동안 유지시켰다. 격렬하게 교반한 후에, 염화구리(II)를 한번에 첨가하였다. 용액을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반하였다. TLC는 출발물질의 완전한 소모와 혼합물 중의 유일한 성분으로서의 새로운 생성물의 형성을 나타냈다. 혼합물을 10% NH₄OH 수용액으로 3회, 염수로 1회 및 물로 1회 세척하였다. 유기 상을 MgSO₄로 건조시키고, 1:1의 DCM/헥산을 사용함으로써 실리카 겔 패드를 통해서 여과하였다. 용매를 증발시킨 후에, 미정제 생성물을 끓는 메탄올 중에서 15분 동안 세척하고, 이어서, 여과하고 건조시켰다.

- [0145] 3,3'-디브로모-1,1'-바이페닐

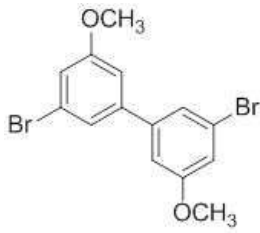


- [0146]
- [0147] 3,5-디브로모벤젠: 58.98 g (1.0 eq, 250 mmol)
- [0148] n-부틸리튬, 헥산 중 2.5M: 100mL (1.0 eq, 250 mmol)
- [0149] 염화구리(II): 36,97 g (1.1 eq, 275 mmol)
- [0150] 디에틸에테르: 800 mL
- [0151] 수율: 22.06 g (56%)
- [0152] GC-MS: m/z = 310 / 312 / 314
- [0153] 3,3'-디브로모-5,5'-디메틸-1,1'-바이페닐



- [0154]
- [0155] 3,5-디브로모톨루엔: 62.48 g (1.0 eq, 250 mmol)
- [0156] n-부틸리튬, 헥산 중 2.5M: 100mL (1.0 eq, 250 mmol)
- [0157] 염화구리(II): 36,97 g (1.1 eq, 275 mmol)
- [0158] 디에틸에테르: 800 mL
- [0159] 수율: 22.1 g (52%)
- [0160] GC-MS: m/z = 338 / 340 / 342

[0161] 3,3'-디브로모-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐

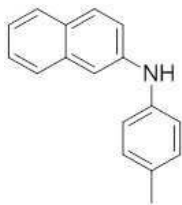


[0162]
 [0163] 3,5-디브로모아니솔: 16.40 g (1.0 eq, 61.7 mmol)
 [0164] n-부틸리튬, 헥산 중 2.5M: 27mL (1.0 eq, 67.8 mmol)
 [0165] 염화구리(II): 9.12 g (1.1 eq, 67.8 mmol)
 [0166] 디에틸에테르: 200 mL
 [0167] 수율: 9.7 g (85%)
 [0168] GC-MS: m/z = 370 / 372 / 374

[0169] **일차 아민에 대한 일반적인 절차**

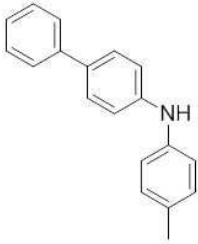
[0170] 불활성 대기 하에, 브로모아릴 성분, 팔라듐(II)아세테이트, 세슘 카르보네이트 및 2,2'-비스(디페닐포스포피노)-1,1'-바이나프틸(BINAP)을 플라스크에서 조합하고, 1,4-디옥산에 용해시켰다. 일차 아릴 아민 성분을 첨가한 다음, 혼합물을 가열하여 환류시키고, 18 내지 48 시간 동안 교반하였다. TLC에 의하면, 반응이 완료되었다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 실리카 겔 패드를 통해서 여과하였다. DCM에 의한 세척 및 용매의 증발 후에, 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 헥산:DCM 혼합물)에 의해서 정제하였다. 합한 분획을 건조한 상태로 증발시키고, 생성되는 고형물을 헥산으로부터 재결정하여 요망되는 생성물을 수득하였다.

[0171] N-(p-톨릴)나프탈렌-2-아민



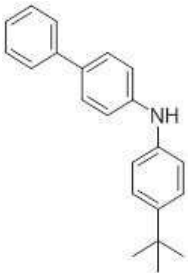
[0172]
 [0173] 2-브로모나프탈렌: 15 g (1.0 eq, 72.44 mmol)
 [0174] p-톨루엔: 11.6 g (1.5 eq, 108.6 mmol)
 [0175] 팔라듐(II)아세테이트: 488 mg (3.0 mol.%, 2.17 mmol)
 [0176] BINAP: 2.0 g (4.5 mol.%, 3.26 mmol)
 [0177] 세슘 카르보네이트: 47.20 g (2.0 eq, 144.9 mmol)
 [0178] 디옥산: 150 mL
 [0179] 수율: 11.4 g (67 %)
 [0180] GC-MS: m/z = 233

[0181] *N*-(4-(메틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민



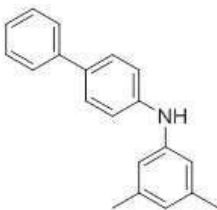
- [0182]
- [0183] 4-브로모바이페닐: 20.0 g (1.0 eq, 85.8 mmol)
- [0184] 4-톨루엔: 9.65 g (1.05 eq, 90.1 mmol)
- [0185] 팔라듐(II)아세테이트: 578 mg (3.0 mol.%, 2.6 mmol)
- [0186] BINAP: 2.40 g (4.5 mol.%, 3.9 mmol)
- [0187] 세슘 카르보네이트: 39.14 g (1.4 eq, 120.1 mmol)
- [0188] 디옥산: 200 mL
- [0189] 수율: 19.20 g (86 %)
- [0190] EI-MS: m/z = 259

[0191] *N*-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민



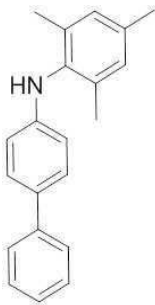
- [0192]
- [0193] 4-브로모바이페닐: 20 g (1.0 eq, 85.8 mmol)
- [0194] 4-(3차-부틸)아닐린: 15.36 g (1.2 eq, 102.9 mmol)
- [0195] 팔라듐(II)아세테이트: 578 mg (3.0 mol.%, 2.57 mmol)
- [0196] BINAP: 2.4 g (4.5 mol.%, 3.86 mmol)
- [0197] 세슘 카르보네이트: 55.90 g (2.0 eq, 171.6 mmol)
- [0198] 디옥산: 220 mL
- [0199] 수율: 13.9 g (54%)
- [0200] GC-MS: m/z = 301

[0201] *N*-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민



[0202]

- [0203] 4-브로모바이페닐: 30.00 g (1.0 eq, 128.70 mmol)
- [0204] 3,5-디메틸아닐린: 16.38 g (1.05 eq, 135.10 mmol)
- [0205] 팔라듐(II)아세테이트: 867 mg (3.0 mol.%, 3.86 mmol)
- [0206] BINAP: 3.60 g (4.5 mol.%, 5.79 mmol)
- [0207] 세슘 카르보네이트: 58.70 g (1.4 eq, 180.00 mmol)
- [0208] 디옥산: 300 mL
- [0209] 수율: 21.34 g (60 %)
- [0210] GC-MS: m/z = 273
- [0211] *N*-메시틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민



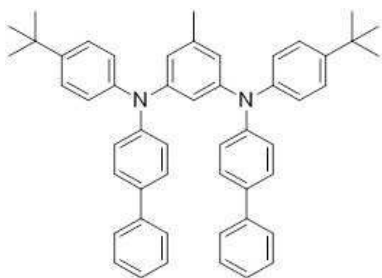
- [0212]
- [0213] 4-브로모바이페닐: 20.00 g (1.0 eq, 85.8 mmol)
- [0214] 메시틸아민: 12.18 g (1.05 eq, 90.1 mmol)
- [0215] 팔라듐(II)아세테이트: 578 mg (3.0 mol.%, 2.57 mmol)
- [0216] BINAP: 2.40 g (4.5 mol.%, 3.86 mmol)
- [0217] 세슘 카르보네이트: 39.13 g (1.4 eq, 120.1 mmol)
- [0218] 디옥산: 200 mL
- [0219] 수율: 12.53 g (51 %)
- [0220] GC-MS: m/z = 287

[0221] **3,5-디아미노페닐렌 부류의 3차 아민에 대한 일반적인 절차**

[0222] 불활성 대기 하에, 이차 아민, 디브로모 화합물, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐, 트리-3차-부틸포스핀 및 칼륨-3차-부톡사이드를 플라스크에서 조합하고, 톨루엔에 용해시켰다. 혼합물을 80℃에서 80분 동안 교반시키고, 이어서, 실온으로 냉각시켰다. TLC는 출발물질의 완전한 소모를 나타냈다. 혼합물을 실리카 겔 패드를 통해서 여과하고, DCM/헥산의 1:2 혼합물로 세척하고, 건조한 상태로 증발시켰다. 미정제 생성물을 끓는 메탄올 중에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 혼합물을 여과하여 생성물을 수득하였다. TLC가 아직 일부 불순물을 나타내는 경우에, 컬럼 크로마토그래피를 사용하였다. 마지막으로, 모든 3차 아민을 고진공(10^{-6} mbar) 상태 하에서 구배 승화에 의해서 정제하였다.

[0223]

N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(4-(3차-부틸)페닐)-5-메틸벤젠-1,3-디아민(MPD-1)



[0224]

[0225]

3,5-디브로모톨루엔: 2.8 g (1.0 eq, 11.2 mmol)

[0226]

N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 7.1 g (2.1 eq, 23.6 mmol)

[0227]

비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 129 mg (2 mol.%, 0.22 mmol)

[0228]

트리-3차-부틸포스핀: 68 mg (3 mol.%, 0.34 mmol)

[0229]

칼륨-3차-부톡사이드: 3.77 g (3.0 eq, 33.6 mmol)

[0230]

톨루엔: 220 mL

[0231]

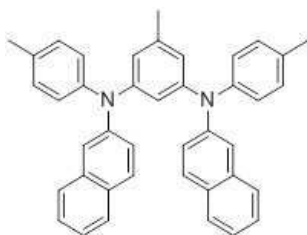
수율: 7.03 g (91 %)

[0232]

HPLC-MS: $m/z = 691 [M+H]^+$

[0233]

5-메틸-N1,N3-디(나프탈렌-2-일)-N1,N3-디-p-톨릴벤젠-1,3-디아민 (MPD-2) (비교예)



[0234]

[0235]

3,5-디브로모톨루엔: 2.0 g (1.0 eq, 8.0 mmol)

[0236]

N-(p-톨릴)나프탈렌-2-아민: 3.92 g (2.1 eq, 16.8 mmol)

[0237]

비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 92 mg (2.0 mol.%, 0.16 mmol)

[0238]

트리-3차-부틸포스핀: 49 mg (3 mol.%, 0.24 mmol)

[0239]

칼륨-3차-부톡사이드: 2.69 g (3.0 eq, 24 mmol)

[0240]

톨루엔: 130 mL

[0241]

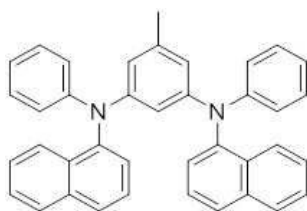
수율: 3.95 g (70 %)

[0242]

HPLC-MS: $m/z = 555 [M+H]^+$

[0243]

5-메틸-N1,N3-디(나프탈렌-1-일)-N1,N3-디페닐벤젠-1,3-디아민 (MPD-3) (비교예)

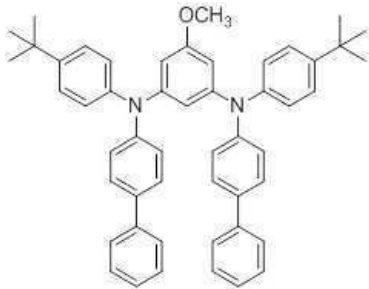


[0244]

- [0245] 3,5-디브로모톨루엔: 5.0 g (1.0 eq, 20.0 mmol)
- [0246] N-페닐나프탈렌-1-아민: 9.21 g (2.1 eq, 42.0 mmol)
- [0247] 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐: 230 mg (2 mol%, 0.40 mmol)
- [0248] 트리-3차-부틸포스핀: 121 mg (3 mol.%, 0.60 mmol)
- [0249] 칼륨-3차-부톡사이드: 6.73 g (3.0 eq, 60.0 mmol)
- [0250] 톨루엔: 150 mL
- [0251] 수율: 9.31 g (88 %)

[0252] HPLC-MS: $m/z = 527 [M+H]^+$

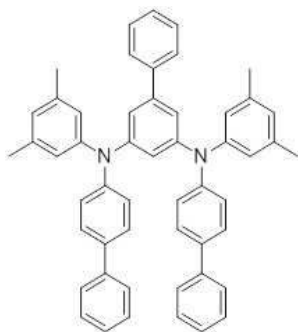
[0253] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(4-(3차-부틸)페닐)-5-메톡시벤젠-1,3-디아민 (MPD-4)*



- [0254]
- [0255] 3,5-디브로모아니솔: 2.00 g (1.0 eq, 7.50 mmol)
- [0256] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 4.76 g (2.1 eq, 15.8 mmol)
- [0257] 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐: 86 mg (2.0 mol%, 0.15 mmol)
- [0258] 트리-3차-부틸포스핀: 46 mg (3 mol.%, 0.23 mmol)
- [0259] 칼륨-3차-부톡사이드: 2.52 g (3.0 eq, 22.5 mmol)
- [0260] 톨루엔: 130 mL
- [0261] 수율: 5.08 g (96 %)

[0262] HPLC-MS: $m/z = 707 [M+H]^+$

[0263] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-3,5-디아민 (MPD-5)*



- [0264]
- [0265] 3,5-디브로모-1,1'-바이페닐: 1.9 g (1.0 eq, 6.1 mmol)
- [0266] N-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.5 g (2.1 eq, 12.8 mmol)
- [0267] 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐: 70 mg (2 mol.%, 0.12 mmol)
- [0268] 트리-3차-부틸포스핀: 37 mg (3 mol.%, 0.18 mmol)

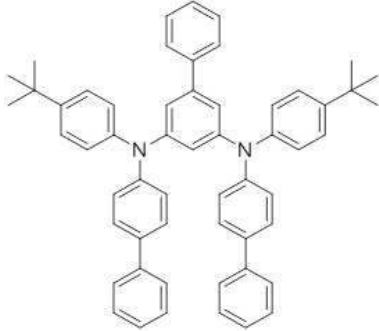
[0269] 칼륨-3차-부톡사이드: 2.05 g (3.0 eq, 18.3 mmol)

[0270] 톨루엔: 150 mL

[0271] 수율: 2.94 g (69 %)

[0272] HPLC-MS: $m/z = 719 [M+Na^+]$

[0273] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-3,5-디아민 (MPD-6)*



[0274]

[0275] 3,5-디브로모-1,1'-바이페닐: 1.80 g (1.0 eq, 5.8 mmol)

[0276] *N*-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.65 g (2.1 eq, 12.1 mmol)

[0277] 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐: 66 mg (2 mol.%, 0.12 mmol)

[0278] 트리-3차-부틸포스핀: 35 mg (3 mol.%, 0.17 mmol)

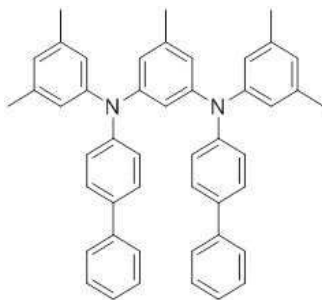
[0279] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.94 g (3.0 eq, 17.3 mmol)

[0280] 톨루엔: 150 mL

[0281] 수율: 4.17 g (96 %)

[0282] HPLC-MS: $m/z = 775 [M+Na^+]$

[0283] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(3,5-디메틸페닐)-5-메틸벤젠-1,3-디아민 (MPD-7)*



[0284]

[0285] 3,5-디브로모톨루엔: 1.52 g (1.0 eq, 6.1 mmol)

[0286] *N*-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.50 g (2.1 eq, 12.8 mmol)

[0287] 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐: 70 mg (2 mol.%, 0.12 mmol)

[0288] 트리-3차-부틸포스핀: 37 mg (3 mol.%, 0.18 mmol)

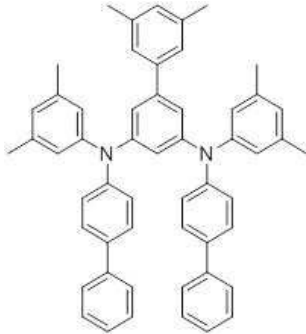
[0289] 칼륨-3차-부톡사이드: 2.05 g (3.0 eq, 18.3 mmol)

[0290] 톨루엔: 150 mL

[0291] 수율: 3.42 g (78 %)

[0292] HPLC-MS: $m/z = 657 [M+Na^+]$

[0293] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(3,5-디메틸페닐)-3',5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,5-디아민 (MPD-8)*



[0294]

[0295] 3,5-디브로모-3',5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 2.00 g (1.0 eq, 5.88 mmol)

[0296] *N,N*-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.38 g (2.1 eq, 12.4 mmol)

[0297] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 68 mg (2 mol.%, 0.12 mmol)

[0298] 트리-3차-부틸포스핀: 36 mg (3 mol.%, 0.18 mmol)

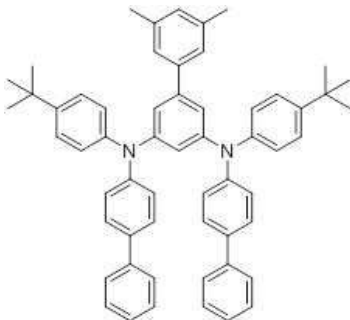
[0299] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.98 g (3.0 eq, 17.6 mmol)

[0300] 톨루엔: 120 mL

[0301] 수율: 4.02 g (94 %)

[0302] HPLC-MS: $m/z = 747 [M+Na^+]$

[0303] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(4-(3차-부틸)페닐)-3',5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,5-디아민 (MPD-9)*



[0304]

[0305] 3,5-디브로모-3',5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 2.00 g (1.0 eq, 5.88 mmol)

[0306] *N*-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.72 g (2.1 eq, 12.4 mmol)

[0307] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 68 mg (2 mol.%, 0.12 mmol)

[0308] 트리-3차-부틸포스핀: 36 mg (3 mol.%, 0.18 mmol)

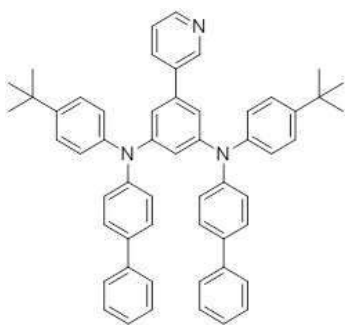
[0309] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.98 g (3.0 eq, 17.6 mmol)

[0310] 톨루엔: 120 mL

[0311] 수율: 4.43 g (97 %)

[0312] HPLC-MS: $m/z = 803 [M+Na^+]$

[0313] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(4-(3차-부틸)페닐)-5-(피리딘-3-일)벤젠-1,3-디아민 (MPD-10)*



[0314]

[0315] 3-(3,5-디브로모페닐)피리딘: 1.50 g (1.0 eq, 4.8 mmol)

[0316] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.0 g (2.1 eq, 10.1 mmol)

[0317] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 55 mg (2 mol.%, 0.10 mmol)

[0318] 트리-3차-부틸포스핀: 29 mg (3 mol.%, 0.14 mmol)

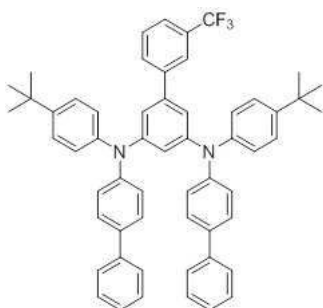
[0319] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.62 g (3.0 eq, 14.4 mmol)

[0320] 톨루엔: 120 mL

[0321] 수율: 2.40 g (66 %)

[0322] HPLC-MS: $m/z = 754 [M+H]^+$

[0323] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(4-(3차-부틸)페닐)-3'-(트리플루오로메틸)-[1,1'-바이페닐]-3,5-디아민 (MPD-11)*



[0324]

[0325] 3,5-디브로모-3'-(트리플루오로메틸)-1,1'-바이페닐: 1.82 g (1.0 eq, 4.8 mmol)

[0326] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.0 g (2.1 eq, 10.1 mmol)

[0327] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 55 mg (2 mol.%, 0.10 mmol)

[0328] 트리-3차-부틸포스핀: 29 mg (3 mol.%, 0.14 mmol)

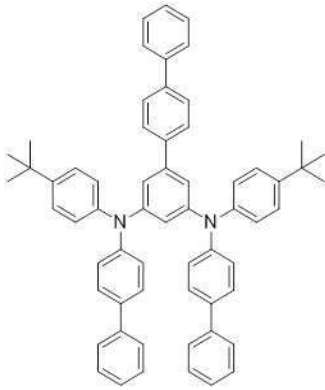
[0329] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.62 g (3.0 eq, 14.4 mmol)

[0330] 톨루엔: 120 mL

[0331] 수율: 3.29 g (84 %)

[0332] HPLC-MS: $m/z = 843 [M+Na]^+$

[0333] *N3,N5-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N5-비스(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,5-디아민 (MPD-12)*



[0334]
 [0335] 3,5-디브로모-1,1':4',1''-터페닐: 1.86 g (1.0 eq, 4.8 mmol)

[0336] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.03 g (2.1 eq, 10.1 mmol)

[0337] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 55 mg (2 mol.%, 0.10 mmol)

[0338] 트리-3차-부틸포스핀: 29 mg (3 mol.%, 0.14 mmol)

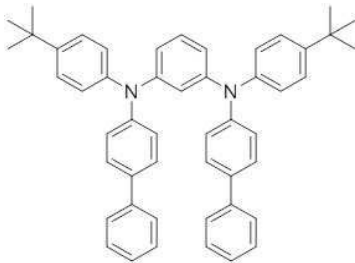
[0339] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.62 g (3.0 eq, 14.4 mmol)

[0340] 톨루엔: 120 mL

[0341] 수율: 3.20 g (80 %)

[0342] HPLC-MS: $m/z = 851 [M+Na^+]$

[0343] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(4-(3차-부틸)페닐)벤젠-1,3-디아민 (MPD-13)*



[0344]
 [0345] 3,5-디브로모벤젠: 2.5 g (1.0 eq, 10.6 mmol)

[0346] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 6.70 g (2.1 eq, 22.26 mmol)

[0347] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 121 mg (2 mol.%, 0.21 mmol)

[0348] 트리-3차-부틸포스핀: 64 mg (3 mol.%, 0.32 mmol)

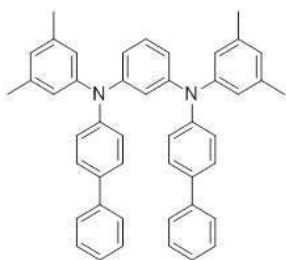
[0349] 칼륨-3차-부톡사이드: 3.57 g (3.0 eq, 31.8 mmol)

[0350] 톨루엔: 180 mL

[0351] 수율: 6.70 g (94 %)

[0352] ESI-MS: $m/z = 677 [M+H^+]$

[0353] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-비스(3,5-디메틸페닐)벤젠-1,3-디아민 (MPD-14)*



[0354]

[0355] 3,5-디브로모벤젠: 2.5 g (1.0 eq, 10.6 mmol)

[0356] N-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 6.08 g (2.1 eq, 22.26 mmol)

[0357] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 122 mg (2 mol.%, 0.21 mmol)

[0358] 트리-3차-부틸포스핀: 64 mg (3 mol.%, 0.32 mmol)

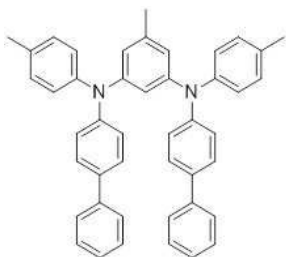
[0359] 칼륨-3차-부톡사이드: 3.57 g (3.0 eq, 31.8 mmol)

[0360] 톨루엔: 180 mL

[0361] 수율: 5.42 g (82 %)

[0362] ESI-MS: $m/z = 621 [M+H]^+$

[0363] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-5-메틸-N1,N3-디-p-톨릴벤젠-1,3-디아민 (MPD-15)*



[0364]

[0365] 3,5-디브로모톨루엔: 2.5 g (1.0 eq, 10.0 mmol)

[0366] N-(4-(메틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 5.45 g (2.1 eq, 21.00 mmol)

[0367] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 115 mg (2 mol.%, 0.20 mmol)

[0368] 트리-3차-부틸포스핀: 61 mg (3 mol.%, 0.30 mmol)

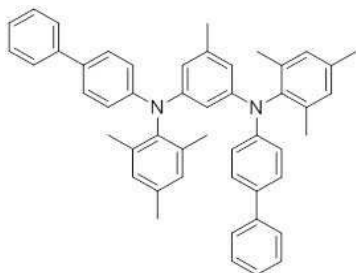
[0369] 칼륨-3차-부톡사이드: 3.37 g (3.0 eq, 30.0 mmol)

[0370] 톨루엔: 180 mL

[0371] 수율: 4.95 g (81 %).

[0372] ESI-MS: $m/z = 607 [M+H]^+$

[0373] *N1,N3-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N1,N3-디메틸-5-메틸벤젠-1,3-디아민 (MPD-16)*



[0374]

[0375] 3,5-디브로모톨루엔: 16.60 g (1.0 eq, 66.4 mmol)

[0376] N-메시틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 40.1 g (2.1 eq, 139.5 mmol)

[0377] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 764 mg (2 mol.%, 1.3 mmol)

[0378] 트리-3차-부틸포스핀: 404 mg (3 mol.%, 2.00 mmol)

[0379] 칼륨-3차-부톡사이드: 22.36 g (3.0 eq, 199.3 mmol)

[0380] 톨루엔: 400 mL

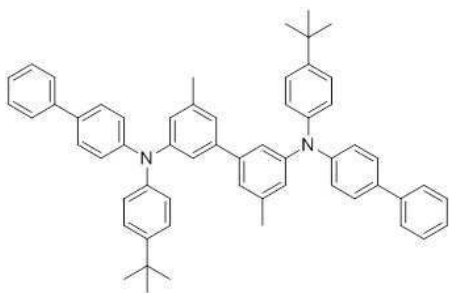
[0381] 수율: 22.3 g (51 %)

[0382] HPLC-MS: $m/z = 663 [M+H]^+$

[0383] **3,3'-디아미노바이페닐렌 부류의 3차 아민에 대한 일반적인 절차**

[0384] 디브로모 화합물, 이차 아민, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐, 트리-3차-부틸포스핀 및 칼륨-3차-부톡사이드를 플라스크에서 조합하고, 톨루엔에 용해시켰다. TLC가 출발물질의 완전한 소모를 나타낼 때까지 혼합물을 80°C에서 교반하였다. 혼합물을 실리카 겔 패드를 통해서 여과하고, DCM으로 세척하고, 건조한 상태로 증발시켰다. 미정제 고형물을 끓는 메탄올 중에서 세척하고, 그 후에 여과하였다. 이러한 시퀀스를 고온의 헥산 및 고온의 아세톤으로 반복하여 요망되는 생성물을 최종적으로 수득하였다.

[0385] *N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-비스(4-(3차-부틸)페닐)-5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-1)*



[0386]

[0387] 3,3'-디브로모-5,5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 2.00 g (1.0 eq, 5.88 mmol)

[0388] N-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.90 g (2.1 eq, 12.9 mmol)

[0389] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 68 mg (2.0 mol.%, 0.12 mmol)

[0390] 트리-3차-부틸포스핀: 36 mg (3.0 mol.%, 0.18 mmol)

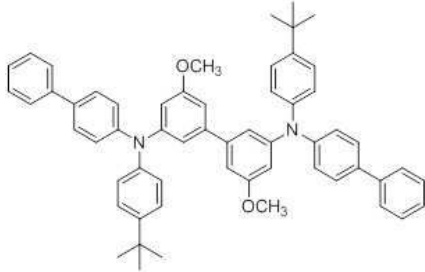
[0391] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.98 g (3.0 eq, 17.6 mmol)

[0392] 톨루엔: 150 mL

[0393] 수율: 2.27 g (49 %)

[0394] HPLC-MS: $m/z = 781 [M+H]^+$

[0395] *N,N,N',N'*-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-*N,N,N',N'*-비스(4-(3차-부틸)페닐)-5,5'-디메톡시-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-2)



[0396]

[0397] 3,3'-디브로모-5,5'-디메톡시-1,1'-바이페닐: 2.00 g (1.0 eq, 5.88 mmol)

[0398] *N*-(4-(3차-부틸)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 3.56 g (2.2 eq, 11.8 mmol)

[0399] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 62 mg (2.0 mol.%, 0.11 mmol)

[0400] 트리-3차-부틸포스핀: 33 mg (3.0 mol.%, 0.16 mmol)

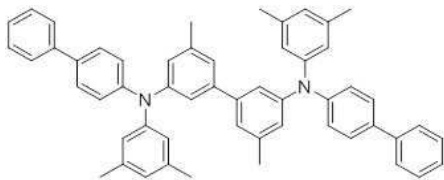
[0401] 칼륨-3차-부톡사이드: 1.81 g (3.0 eq, 16.1 mmol)

[0402] 톨루엔: 130 mL

[0403] 수율: 3.33 g (76 %)

[0404] HPLC-MS: $m/z = 835 [M+Na]^+$

[0405] *N,N,N',N'*-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-*N,N,N',N'*-비스(3,5-디메틸페닐)-5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-3)



[0406]

[0407] 3,3'-디브로모-5,5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 5.43g (1.0 eq, 15.96 mmol)

[0408] *N*-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 9.61 g (2.1 eq, 33.51 mmol)

[0409] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 184 mg (2.0 mol.%, 0.32 mmol)

[0410] 트리-3차-부틸포스핀: 202 mg (3.0 mol.%, 0.48 mmol)

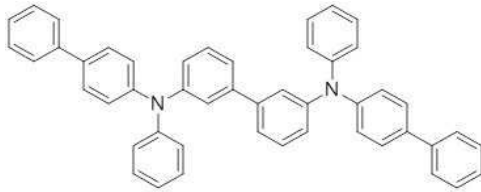
[0411] 칼륨-3차-부톡사이드: 5.37 g (3.0 eq, 47.88 mmol)

[0412] 톨루엔: 250 mL

[0413] 수율: 10.56 g (91 %)

[0414] HPLC-MS: $m/z = 747 [M+Na]^+$

[0415] *N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-4)*



[0416]

[0417] 3,3'-디브로모-1,1'-바이페닐: 3.39 g (1.0 eq, 10.88 mmol)

[0418] N-(3,5-디메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 5.60 g (2.1 eq, 22.84 mmol)

[0419] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 125 mg (2.0 mol.%, 0.22 mmol)

[0420] 트리-3차-부틸포스핀: 66 mg (3.0 mol.%, 0.33 mmol)

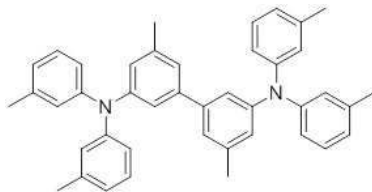
[0421] 칼륨-3차-부톡사이드: 3.66 g (3.0 eq, 32.6 mmol)

[0422] 톨루엔: 190 mL

[0423] 수율: 6.8 g (97 %)

[0424] EI-MS: m/z = 640

[0425] *5,5'-디메틸-N3,N3,N3',N3'-테트라-m-톨릴-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-5)*



[0426]

[0427] 3,3'-디브로모-5,5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 2.50g (1.0 eq, 7.35 mmol)

[0428] -3,3'-디메틸di페닐아민: 3.05 g (2.1 eq, 15.44 mmol)

[0429] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 85 mg (2.0 mol.%, 0.15 mmol)

[0430] 트리-3차-부틸포스핀: 45 mg (3.0 mol.%, 0.22 mmol)

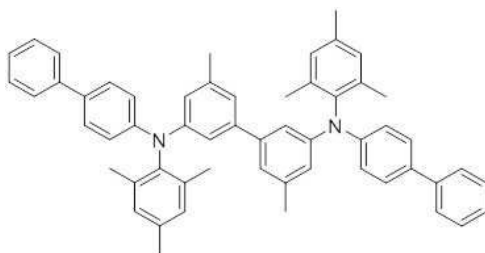
[0431] 칼륨-3차-부톡사이드: 2.50 g (3.0 eq, 22.05 mmol)

[0432] 톨루엔: 180 mL

[0433] 수율: 2.8 g (66 %)

[0434] EI-MS: m/z = 572

[0435] *N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-디메시틸-5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-6)*



[0436]

[0437] 3,5-디브로모-3',5'-디메틸-1,1'-바이페닐: 20.00 g (1.0 eq, 58.8 mmol)

[0438] N-메시틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 35.50 g (2.1 eq, 123.5 mmol)

[0439] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 676 mg (2 mol.%, 1.20 mmol)

[0440] 트리-3차-부틸포스핀: 364 mg (3 mol.%, 1.80 mmol)

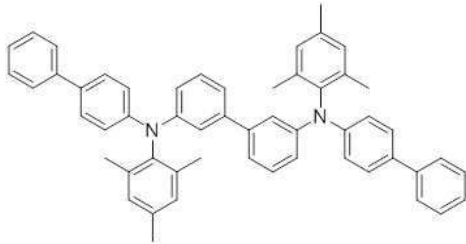
[0441] 칼륨-3차-부톡사이드: 19.80 g (3.0 eq, 176.4 mmol)

[0442] 톨루엔: 700 mL

[0443] 수율: 27.1 g (61%)

[0444] HPLC-MS: m/z = 753 [M+H⁺]

[0445] *N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-디메시틸-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 (MDAB-7)*



[0446] 3,5-디브로모-1,1'-바이페닐: 5.17 g (1.0 eq, 16.59 mmol)

[0447] N-메시틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민: 10.00 g (2.1 eq, 34.79 mmol)

[0448] 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐: 190 mg (2 mol.%, 0.33 mmol)

[0449] 트리-3차-부틸포스핀: 100 mg (3 mol.%, 0.50 mmol)

[0450] 칼륨-3차-부톡사이드: 5.58 g (3.0 eq, 49.77 mmol)

[0451] 톨루엔: 230 mL

[0452] 수율: 8.7 g (72 %)

[0453] EI-MS: m/z = 724

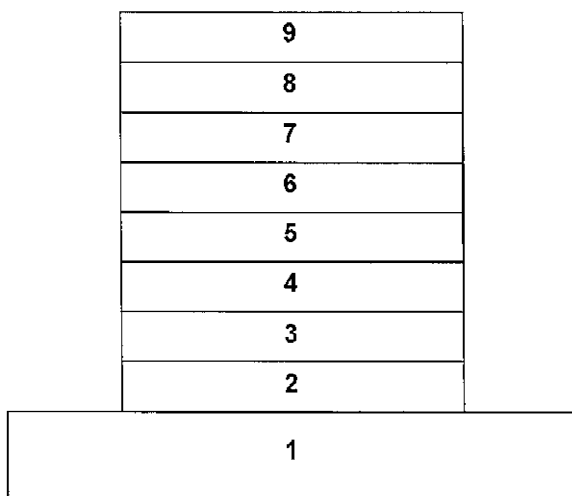
[0454] **OLED 제조 및 시험**

[0455] 새로운 물질의 성능 시험을 배면 발광 인광 유기 발광 다이오드(OLED)에서 수행하였다. 이러한 다이오드는 유기 물질(활성 층)과 금속(전극)의 기상 열 증착(vapor thermal deposition)을 통해서 진공 중에서 처리되었다. 샤도우 마스크 기술(Shadow mask technique)을 이용하여 소자(활성 매트릭스, 전극)를 구성시켰다. 4개의 OLED를 하나의 기관상에 각각 6.70 mm²의 활성 면적으로 제조하였다. 16개의 동일한 인듐 주석 산화물(indium tin oxide: ITO) 기관을 수직축 둘레로 회전 가능한 테이블 상에서 놓인 4x4 어레이에서 한번에 처리하였다. 셔터(shutter)를 사용하여, 이들 16개의 기관의 각각이 상이한 유기 층의 세트에 피복될 수 있다. ITO 기관을 세정하고 기상 열 증착 유닛에 4x4 어레이로 넣었다. 참조 p-도핑된 층(예, D1으로 도핑된 H-1; 물 비(97:3))이 30nm의 최종 필름 두께를 위해서 이들 기관들의 절반 상에 증착되었다. 플레이트의 다른 절반 상에는, 연구되는 본 발명의 물질이 동일한 97:3의 물 비 및 두께로 동일한 p-도펀트와 함께 동시 증착되었다. 플레이트를 90° 까지 회전시킨 후에, 두 번째(전자 저지) 층이 첫 번째 층 상부에 증착된다. 여기서, 플레이트의 절반은 10nm의 참조 화합물(예, TCTA)로 피복되고, 다른 절반은 첫 번째 층에서 사용된 것과 동일한 본 발명의 물질로 피복된다(도 1 참고). 따라서, 참조 소자(도 1, 영역 D)는 항상 본 발명의 물질을 포함하는 소자와 함께 처리된다. 이러한 방법은 증착율의 가능한 하루하루의 변화, 진공의 질 또는 다른 도구 성능 파라미터와 무관하게 참조와 비교하여 새로운 물질의 성능을 평가하는 것을 가능하게 한다. 각각의 영역이 16개의 동일하게 제조된 OLED를 함유하고, 성능 파라미터가 이들 16 개의 OLED 각각에 대해서 산정되기 때문에, 얻은 실험적 결과의 통계적 평가가 표 1에 보고된 관찰된 평균 값의 통계적 유의수준을 명확히 나타냈다. 후속된 인광 그린 발광 층(9:1 물 비의 Merck_TMM004:Irrpy)을 20nm 두께로 증착시킨 다음에, 정공 저지 층으로서 10nm의 Merck_TMM004 및 50nm의 D2로 도핑된 E-1 층(9:1의 매트릭스 대 도펀트 물 비)을 증착시켰다. 캐소드를 100nm의 알루미늄 층의 진공 증착에 의해서 제조하였다.

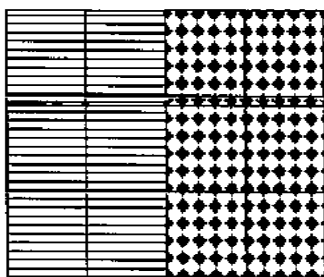
- [0457] 배면 발광 블루 형광 OLED를 유사하게 ITO 기판상에 제조하고 시험하였는데, Sun Fine Chem(SFC, Korea) host ABH113 및 블루 이미터 NUBD370가 97:3의 중량비로 20nm 두께의 발광층으로서 동시 증착된 다음, 60 중량%의 E2와 40중량%의 리튬 8-하이드록시퀴놀린 염(LiQ)으로 이루어진 36 nm 두께의 전자 수송층을 증착시켰다는 차이가 있다. 100 nm 알루미늄 캐소드를 전자 수송층의 상부에 증착시켰다.
- [0458] 동일한 정공 수송 및/또는 전자 지지 층에 H-2를 포함하는 소자에 비해서, 본 발명의 화합물을 포함하는 소자는 3 내지 22% 범위로 표 1에 정의된 전체 성능 점수 Q의 항목에서 개선을 나타냈다.
- [0459] 상기 설명 및 특허청구범위에서 개시된 특징은 개별적으로든 어떠한 조합으로든 여러 가지 형태로 본 발명을 실현시키기 위한 물질일 수 있다.

도면

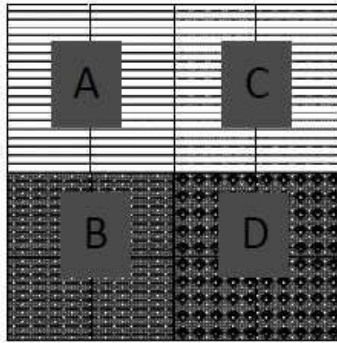
도면1



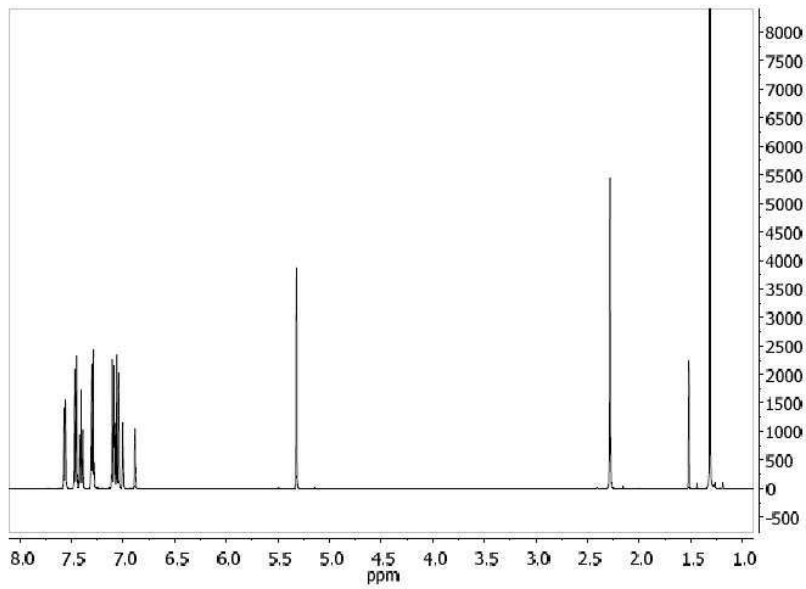
도면2a



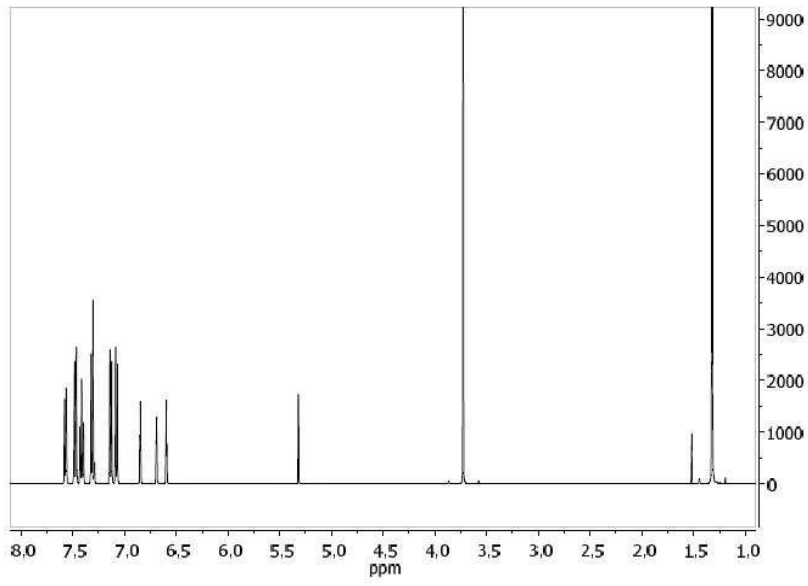
도면2b



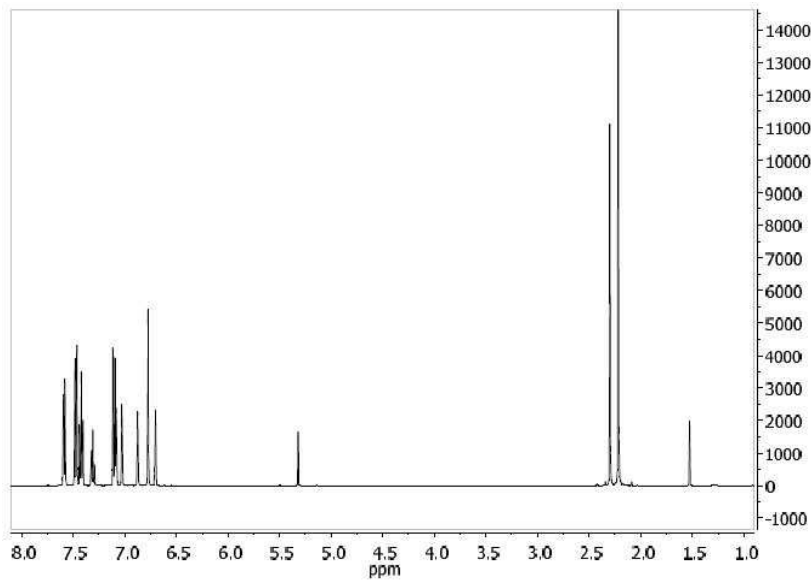
도면3a



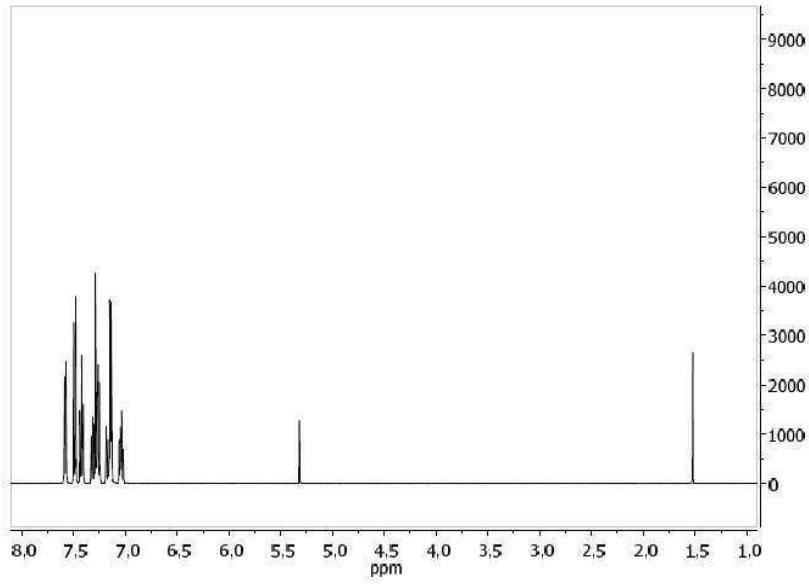
도면3b



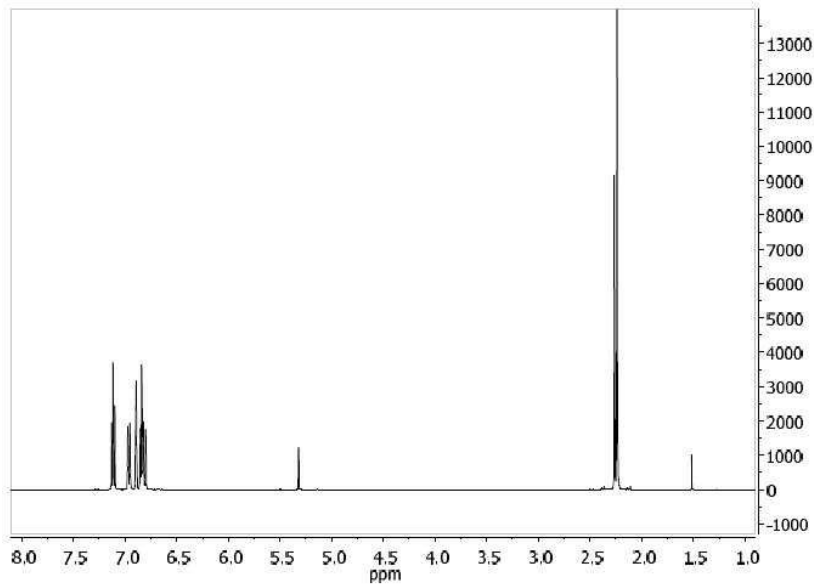
도면3c



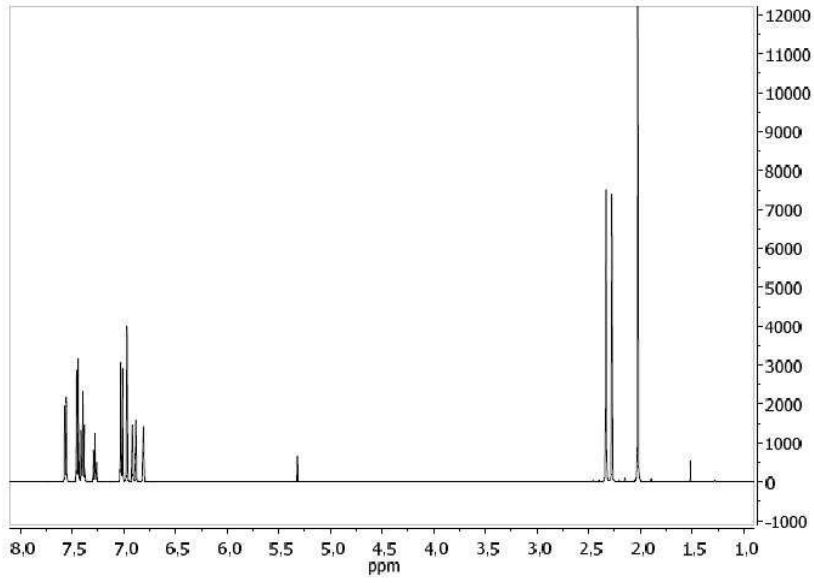
도면3d



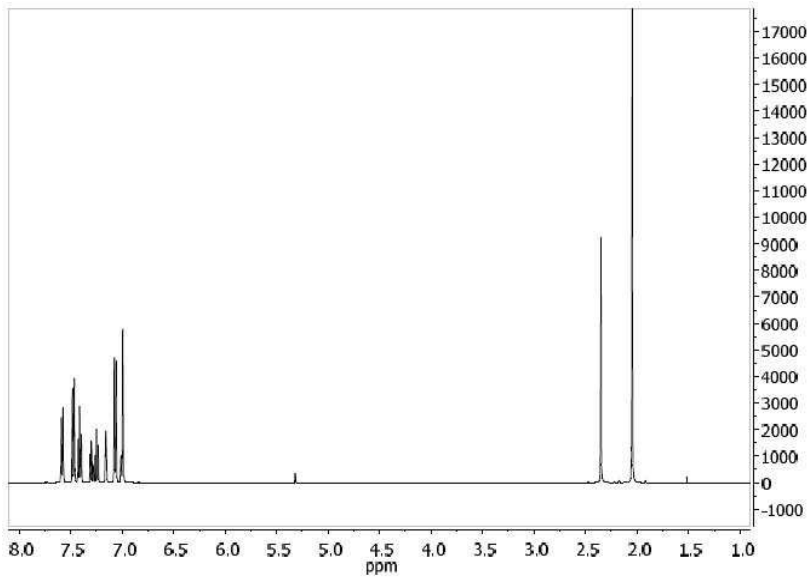
도면3e



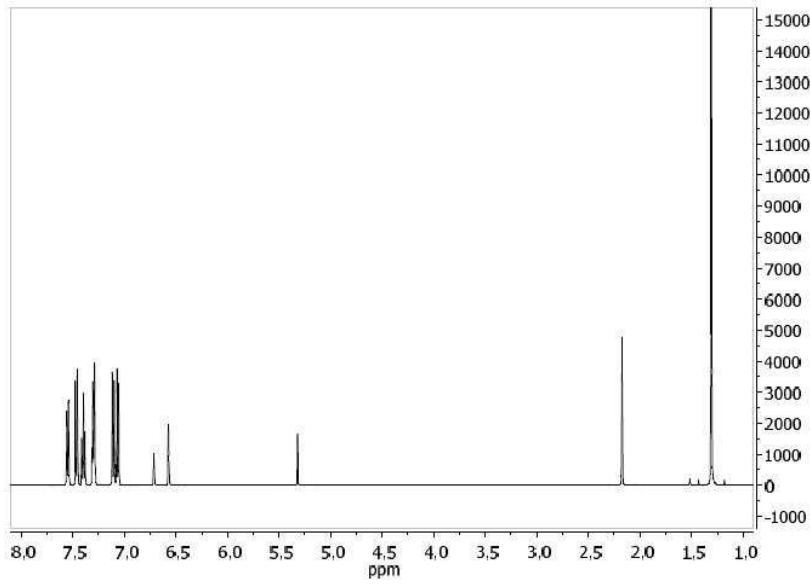
도면3f



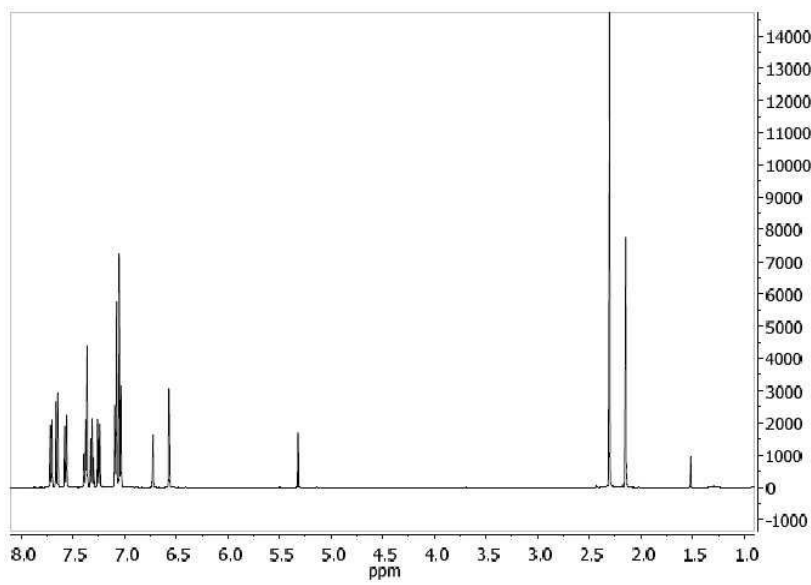
도면3g



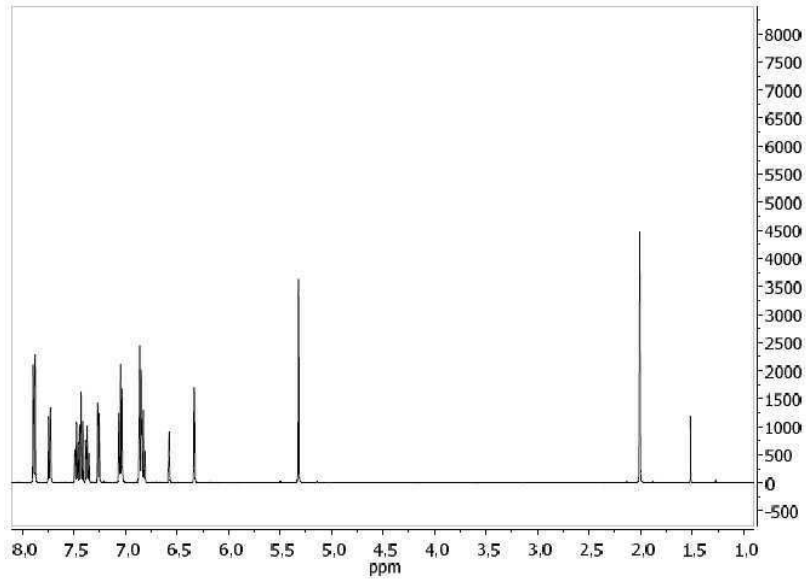
도면4a



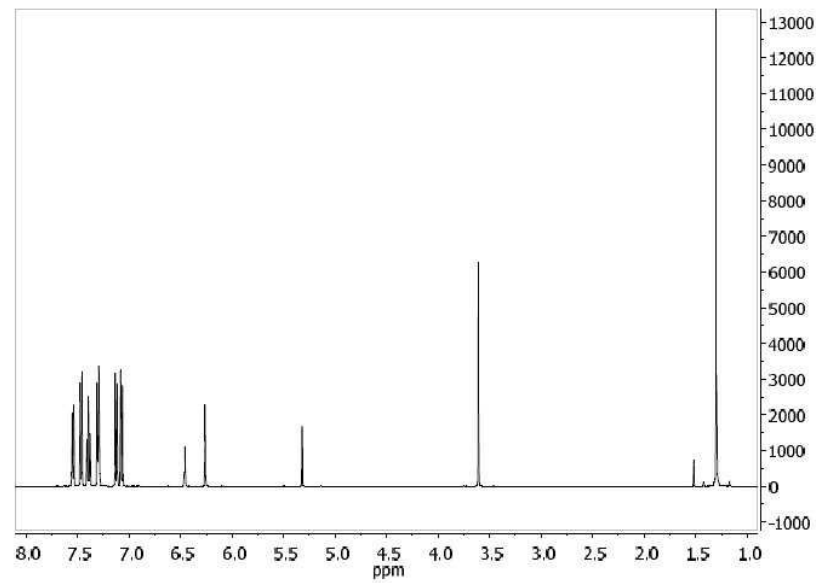
도면4b



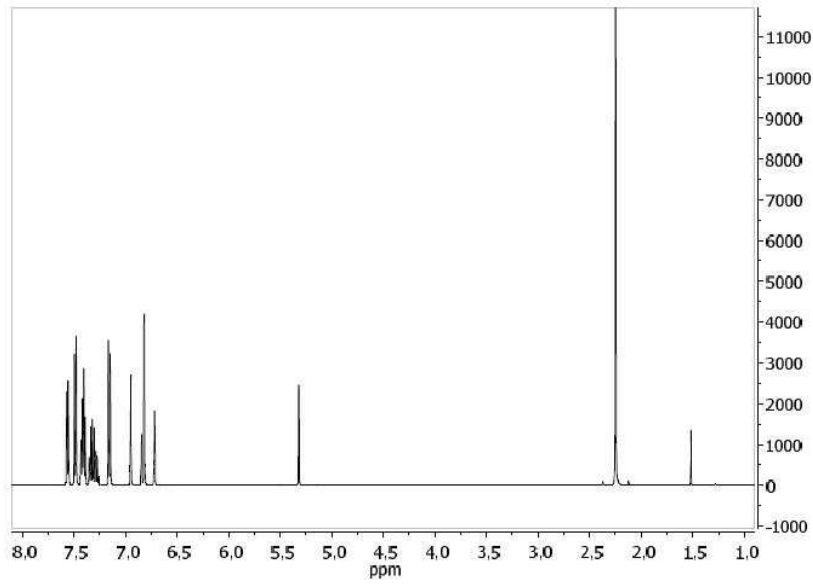
도면4c



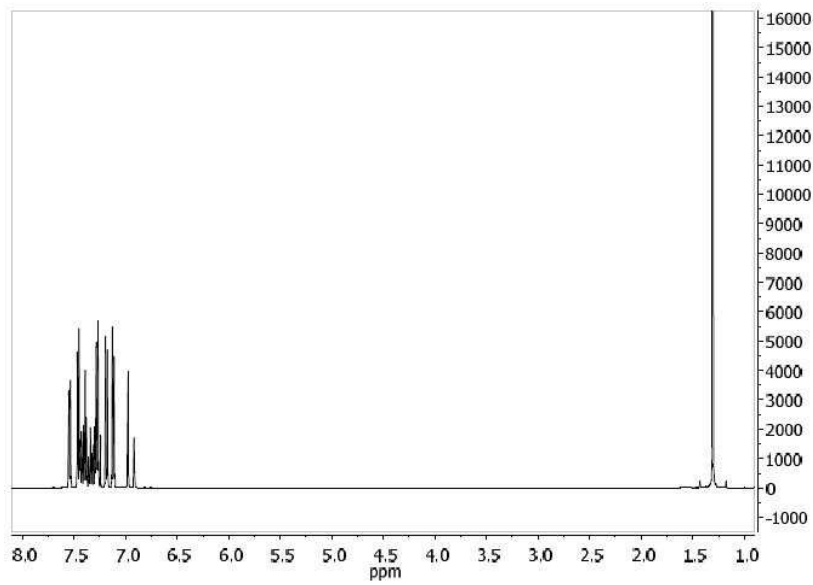
도면4d



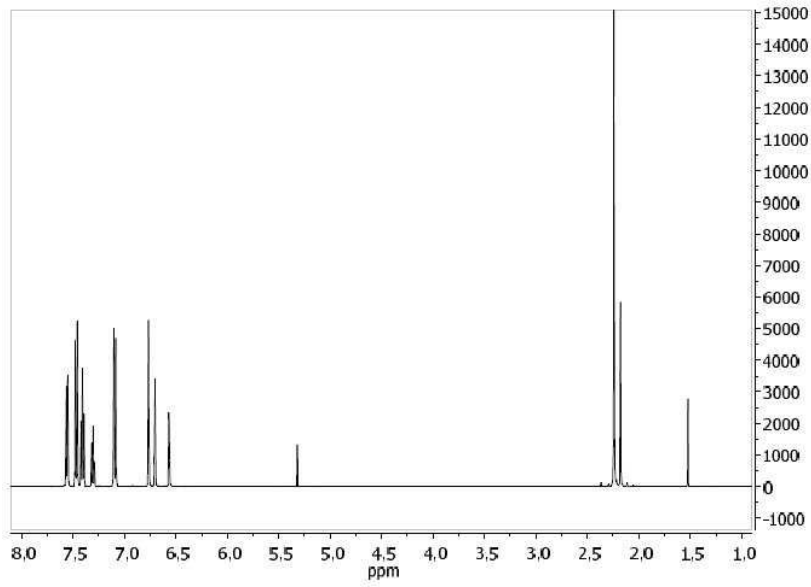
도면4e



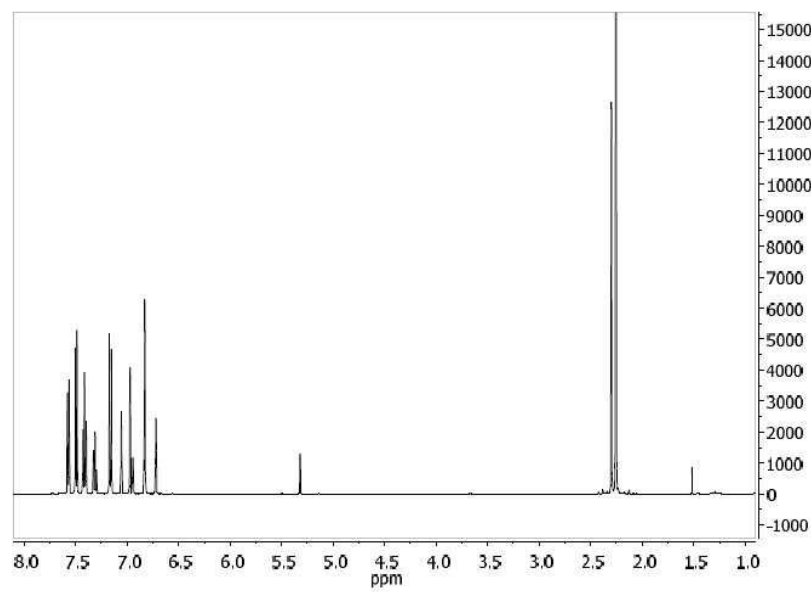
도면4f



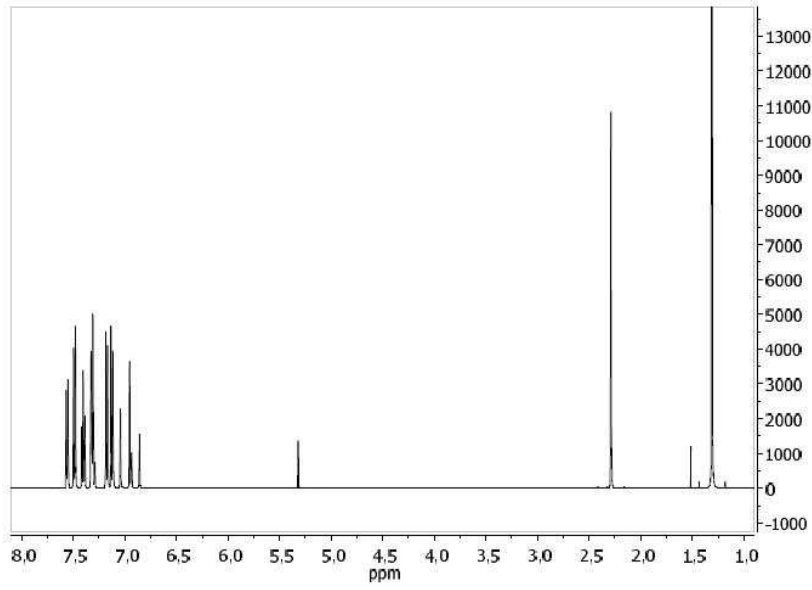
도면4g



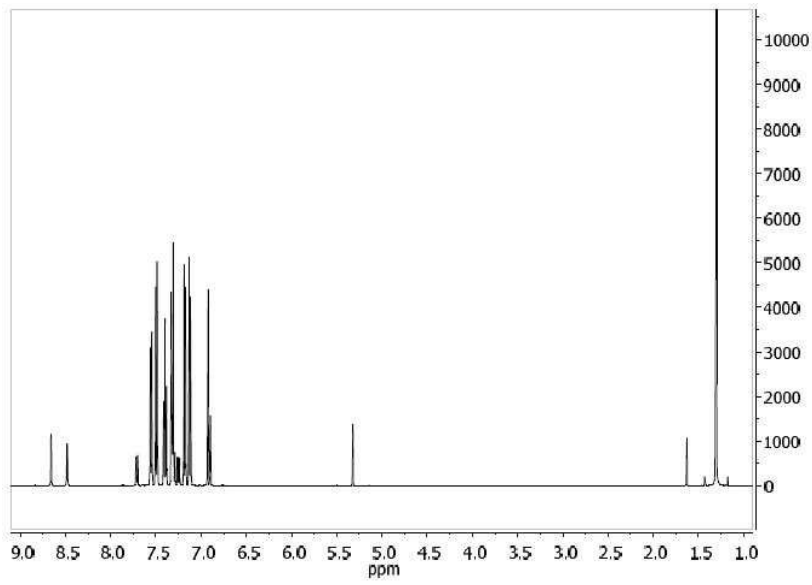
도면4h



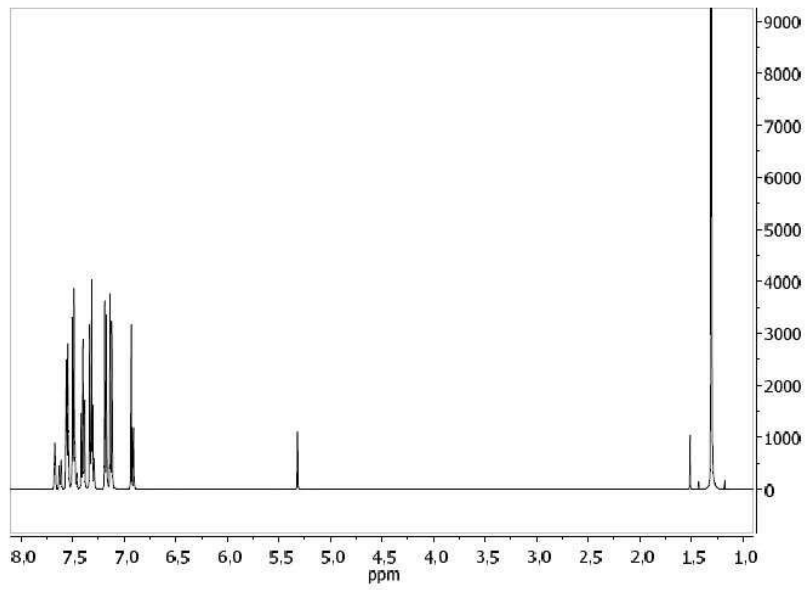
도면4i



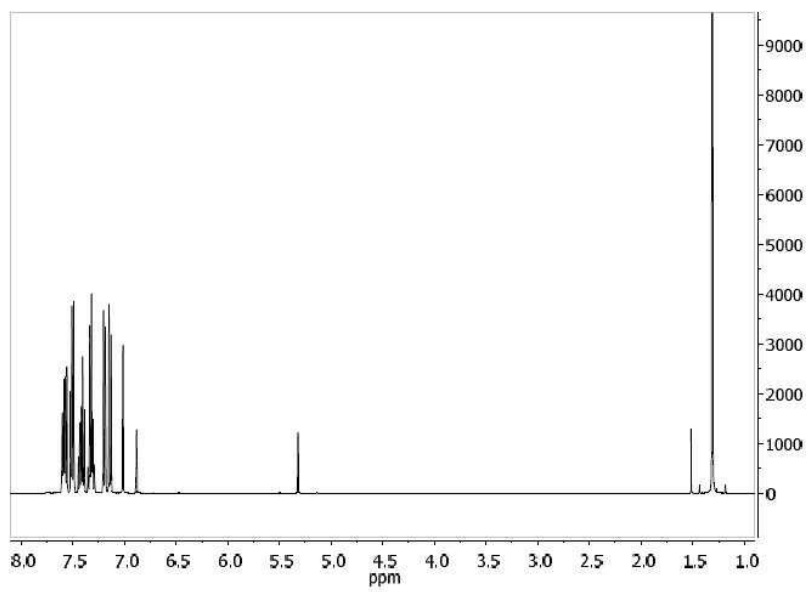
도면4j



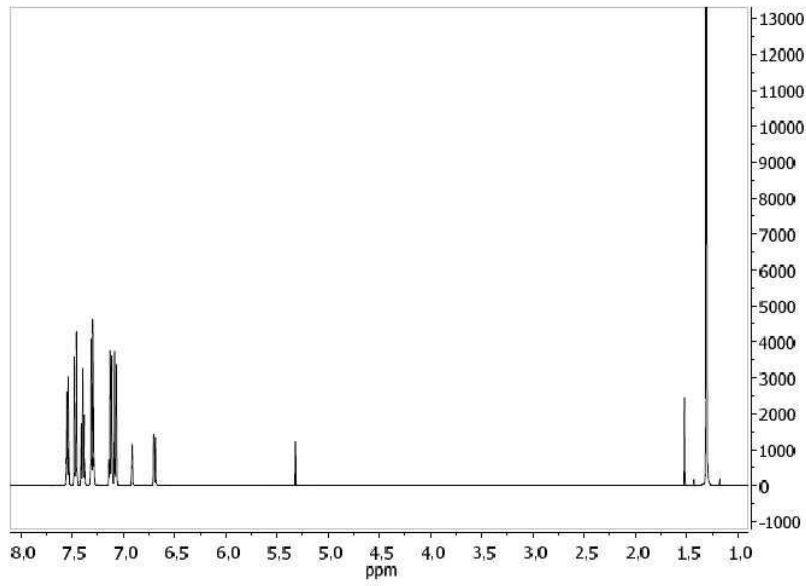
도면4k



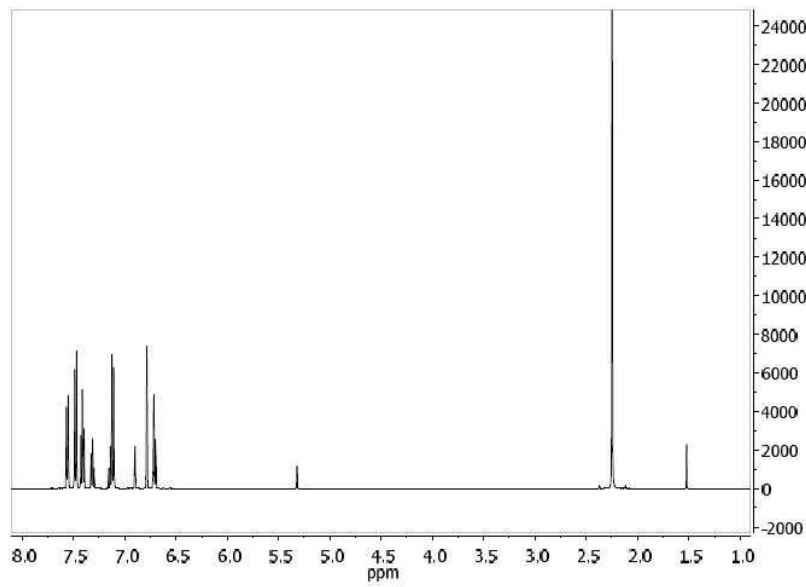
도면4l



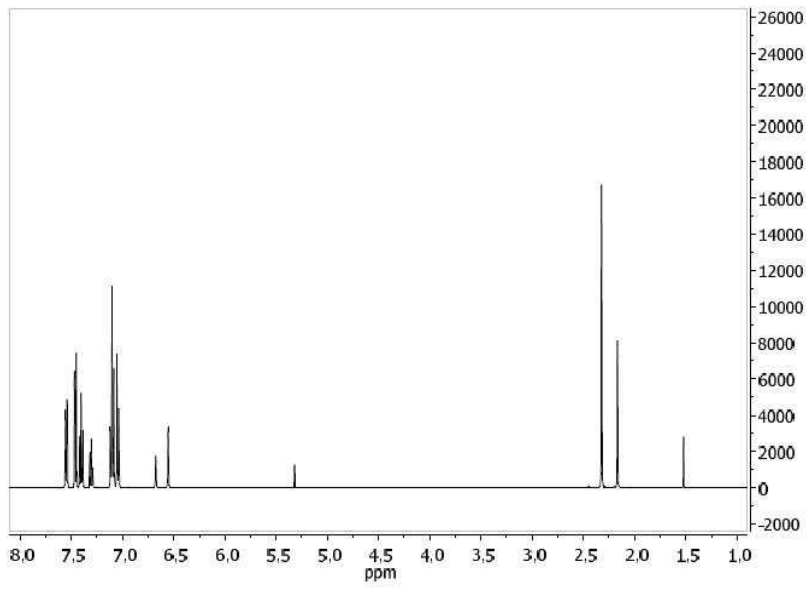
도면4m



도면4n



도면40



专利名称(译)	标题：用于磷光OLED和磷光OLED的空穴传输材料		
公开(公告)号	KR1020150066585A	公开(公告)日	2015-06-16
申请号	KR1020157012196	申请日	2013-10-17
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Nobal红geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	Nobal红geem BEHA		
[标]发明人	ZOELLNER MIKE WUTKE JENS BUKHARDT MARTIN		
发明人	첼너, 마이크 부트케, 옌스 부크하르트, 마르틴		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C211/56 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5024 H01L51/5016 C07C211/54 H01L51/0085 H01L51/0059 H01L2251/308 C07C211/56 C07D209/82 C07D213/38 C07D471/04 C07C217/94 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/5056 H01L51/5096 H01L51/5206 H01L51/5221		
优先权	2012188828 2012-10-17 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含空穴传输或空穴传输的磷光有机发光二极管 (OLED) 和包含N, N, N', N'-四芳基 - 亚苯基-3,5-的电子阻挡层。二胺或N, N, N', N'-四芳基-1,1'-联苯-3,3'-二胺基质化合物和新的N, N, N', N'-四芳基取代的间 - 亚芳基二胺化合物有用作为磷光OLED中的空穴传输和电子阻挡层矩阵。

