



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월27일
(11) 등록번호 10-2026369
(24) 등록일자 2019년09월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 471/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7018178
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월30일
심사청구일자 2017년09월14일
- (85) 번역문제출일자 2014년06월30일
- (65) 공개번호 10-2014-0121389
- (43) 공개일자 2014년10월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/004961
- (87) 국제공개번호 WO 2013/079217
국제공개일자 2013년06월06일
- (30) 우선권주장
11191345.5 2011년11월30일
유럽특허청(EPO)(EP)
11193070.7 2011년12월12일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
EP02312663 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
노발레드 게엠베하
독일 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9 (우:01099)
- (72) 발명자
파텔, 음라네
독일 01099 드레스덴 아라운슈트라세 104
프레취, 라모나
독일 01097 드레스덴 요한-마이어-슈트라세 4 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 16 항

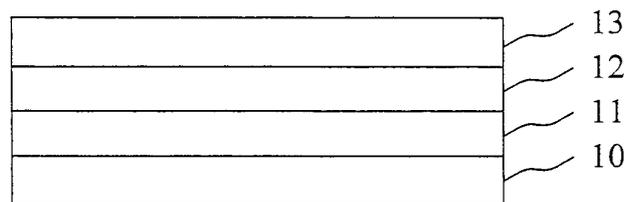
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 디스플레이

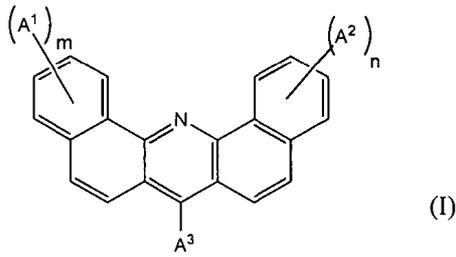
(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는 디스플레이로서, 하나 이상의 유기 발광 다이오드가 애노 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 캐소드와 발광층 사이에 하기 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 디스플레이에 관한 것이다:



상기 식에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 헤테로알킬, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_5-C_{20} -헤테로아릴, C_1-C_{20} -알콕시 또는 C_6-C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고, A^3 은 치환되거나 비치환된 C_6-C_{40} -아릴 또는 C_5-C_{40} -헤테로아릴로부터 선택되고, m 은 0, 1 또는 2이고, n 은 0, 1 또는 2이다.

(72) 발명자

로터, 카르스텐

독일 01326 드레스덴 필니처 란트슈트라쎄 184

레쓰만, 루돌프

독일 40591 뒤셀도르프 라이힐링어슈트라쎄 60

카르디나리, 프란수아

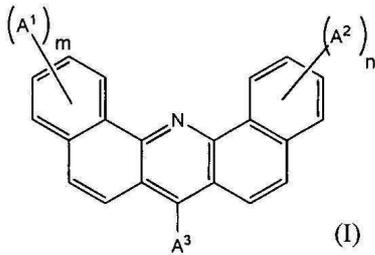
독일 01097 드레스덴 비쇼프스베크 17

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는 디스플레이로서, 하나 이상의 유기 발광 다이오드가 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 캐소드와 발광층 사이에 하기 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 디스플레이:



상기 식에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고,

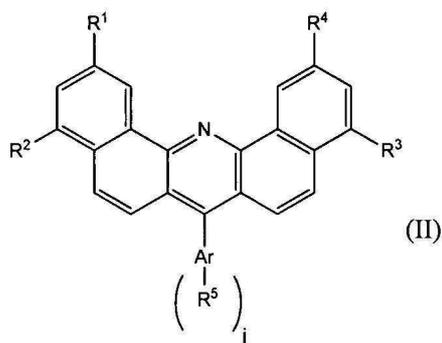
A^3 은 치환되거나 비치환된 C_6-C_{40} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{40} -헤테로아릴로부터 선택되고,

m은 0, 1 또는 2이고,

n은 0, 1 또는 2이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물이 하기 화학식 (II)를 특징으로 하는 구조를 지니는 디스플레이:

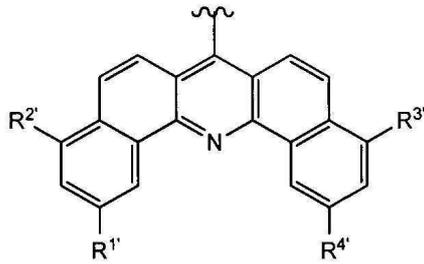


상기 식에서, 각각의 R^1-R^4 는 독립적으로 H, 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고,

Ar은 치환되거나 비치환된 C_6-C_{24} -아렌 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{24} -헤테로아렌이고,

j = 1 또는 2이고,

각각의 R⁵는 독립적으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 치환되거나 비치환된 C₅-C₂₀-헤테로아릴, H, F 또는



으로부터 선택되고,

상기 식에서 각각의 R^{1'}-R^{4'}는 독립적으로 H, 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알킬 또는 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 치환되거나 비치환된 C₅-C₂₀-헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택된다.

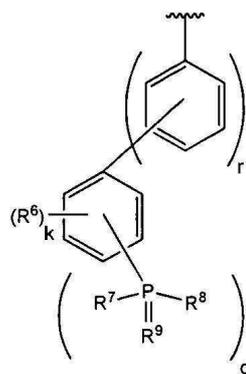
청구항 3

제 2항에 있어서, 각각의 R¹-R⁴가 독립적으로 H, 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴 및 치환되거나 비치환된 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택되는 디스플레이.

청구항 4

제 1항에 있어서, A³이 포스핀 옥사이드 및 포스핀 설파이드로부터 선택되는 하나 이상의 기를 포함하는 디스플레이.

청구항 5



제 1항 또는 제 4항에 있어서, A³이 이고,

R⁶이 H, F, CN, 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 치환되거나 비치환된 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택되고,

각각의 R⁷ 및 R⁸이 독립적으로 각각 비치환되거나 치환될 수 있는 C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택되고,

R⁹가 O 또는 S이고,

r이 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

k가 0 또는 1이고,

q가 1, 2 또는 3인 디스플레이.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 층이 산화환원 n-도펀트 및 알칼리 금속이나 알칼리 토금속 착물로부터 선택되는 추가 물질을 포함하는 디스플레이.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 층이 엑시톤 차단층인 디스플레이.

청구항 8

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 유기 발광 다이오드가 백색광을 방출시키는 디스플레이.

청구항 9

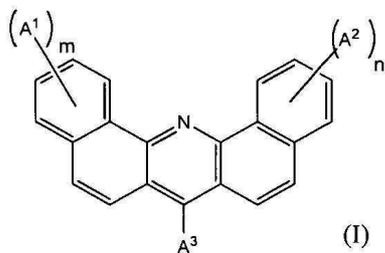
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 제 1 유기 발광 다이오드가 제 1 컬러의 광을 방출시키고, 제 2 유기 발광 다이오드가 제 1 컬러와 다른 제 2 컬러의 광을 방출시키는 디스플레이.

청구항 10

제 9항에 있어서, 제 1 유기 발광 다이오드에 포함된 화학식 (I)에 따른 화합물 및 제 2 유기 발광 다이오드에 포함된 화학식 (I)에 따른 화합물이 동일한 화합물인 디스플레이.

청구항 11

디스플레이에 사용하기 위한 하나 이상의 유기 발광 다이오드로서, 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 캐소드와 발광층 사이에 하기 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함하는 유기 발광 다이오드:



상기 식에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6-C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고,

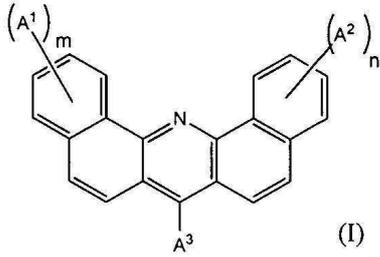
A^3 은 치환되거나 비치환된 C_6-C_{40} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5-C_{40} -헤테로아릴로부터 선택되고,

m은 0, 1 또는 2이고,

n은 0, 1 또는 2이다.

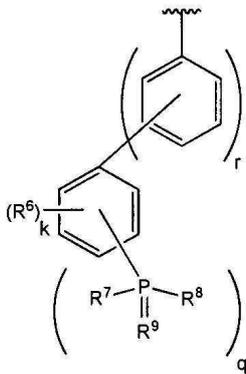
청구항 12

하기 화학식 (I)에 따른 화합물:



상기 식에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고,

m 및 n 은 독립적으로 0, 1 및 2로부터 선택되고,



A^3 은 이고,

R^6 은 H, 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고,

각각의 R^7 및 R^8 은 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고,

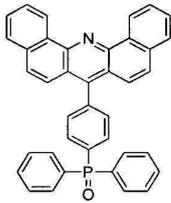
q 는 1, 2, 및 3으로부터 선택되고;

k 는 0 또는 1이고,

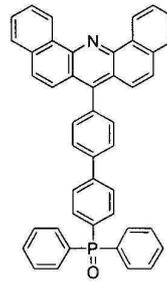
r 은 0, 1, 2, 3 또는 4로부터 선택되고,

R^9 는 0 또는 S이고,

이 때 하기 화합물들은 제외된다:



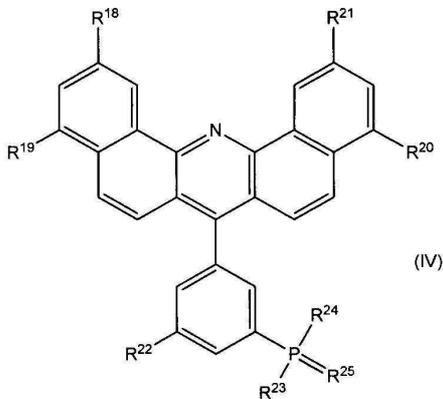
(i)



(ii).

청구항 13

제 12항에 있어서, 하기 화학식 (IV)를 지니는 화합물:



상기 식에서, 각각의 R^{18} - R^{22} 는 독립적으로 H, 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알콕시 또는 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고;

각각의 R^{23} 및 R^{24} 는 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고,

R^{25} 는 O 또는 S이다.

청구항 14

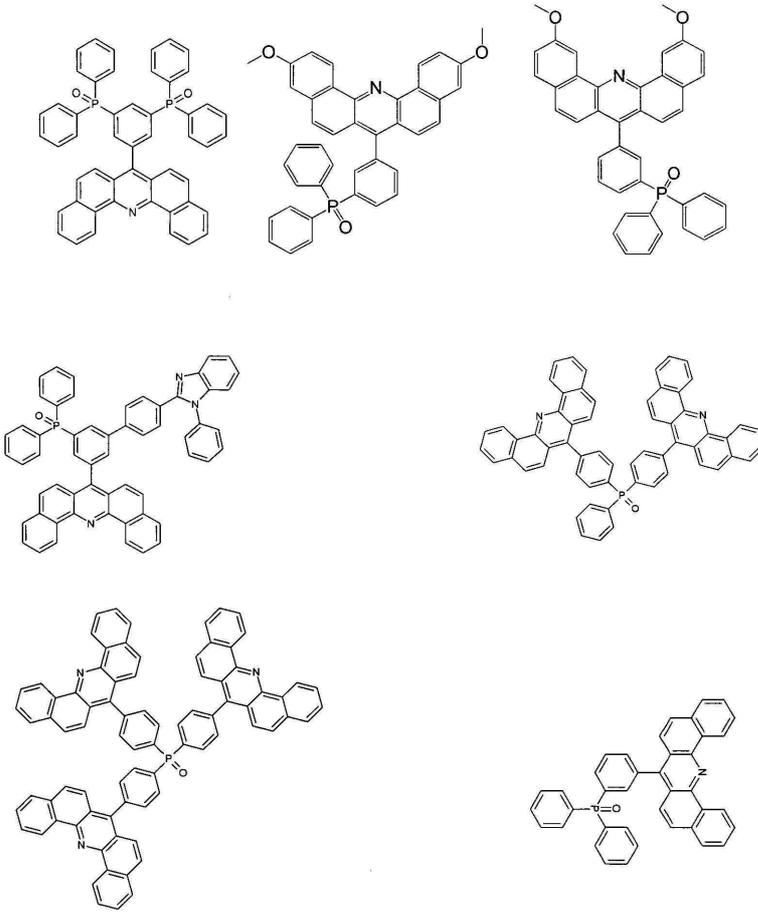
제 13항에 있어서, 화학식 (IV)에서의 각각의 R^{18} - R^{21} 이 독립적으로 H, 및 각각 치환되거나 비치환된, C_1 - C_{20} -알킬, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -헤테로알킬, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알콕시 및 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고;

R^{22} 가 H 및 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고; 각각의 R^{23} 및 R^{24} 가 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 치환되거나 비치환된 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고;

R^{25} 가 O인 화합물.

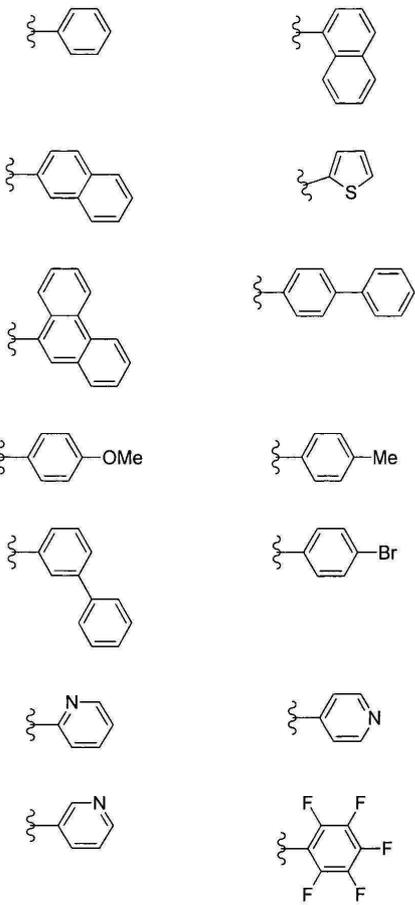
청구항 15

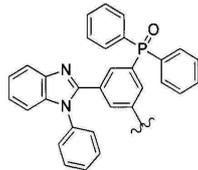
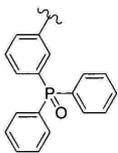
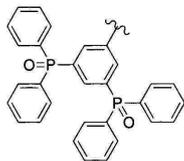
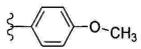
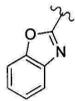
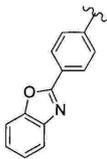
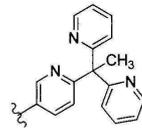
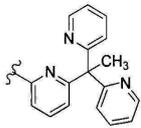
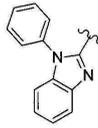
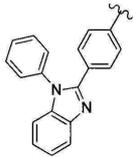
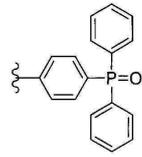
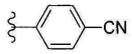
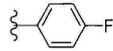
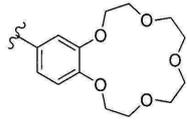
제 12항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 중 하나를 갖는 화합물:

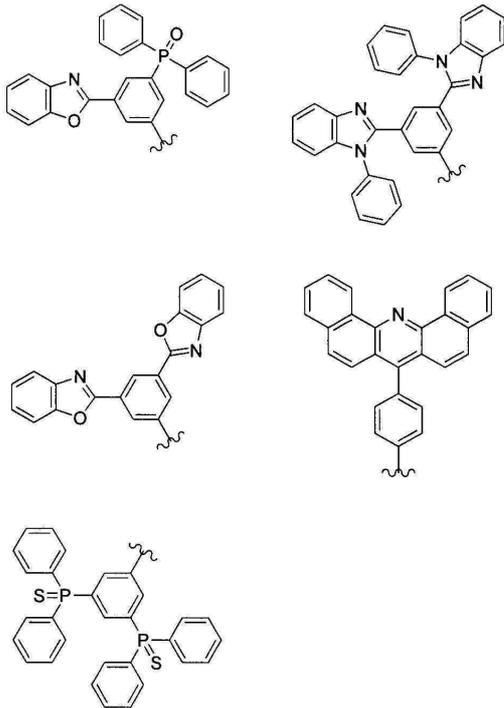


청구항 16

제 5항에 있어서, R⁶이 하기로부터 선택되는 디스플레이:







발명의 설명

발명의 내용

[0001] 본 발명은 향상된 성능 및 더 긴 수명을 지닌 하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는 디스플레이, 및 상기 디스플레이에서 하나 이상의 유기 발광 다이오드의 용도에 관한 것이다.

[0002] **I. 발명의 배경**

[0003] 1987년 Tang 등에 의한 효율적인 유기 발광 다이오드 (OLED)의 입증 이래 (C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)), OLED는 유망한 후보로부터 고급 상업용 디스플레이로 개발되었다. OLED는 대체로 유기 물질로 이루어진 일련의 얇은 층들을 포함한다. 상기 층들의 두께는 전형적으로 1 nm 내지 5 μm의 범위이다. 상기 층들은 일반적으로 기상 증착에 의해 진공에서 또는 예를 들어 스피닝(spinning on) 또는 프린팅(printing)에 의해 용액으로부터 형성된다.

[0004] OLED는 캐소드(cathode)로부터의 전자 형태 및 애노드(anode)로부터의 정공(hole) 형태의 전하 운반체를 그 사이에 배열된 유기 층들로 주입한 후 발광한다. 전하 운반체 주입은 가해진 외부 전압, 그 다음 발광 구역에서 엑시톤(exciton)의 형성 및 이러한 엑시톤의 방사 재결합에 기반하여 실행된다. 전극들 중 하나 이상은 투명하거나 반투명하고, 대부분의 경우 투명한 옥사이드, 예컨대 산화 인듐 주석 (ITO), 또는 금속 박층의 형태이다.

[0005] OLED에 기반한 평면 디스플레이는 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스 둘 모두로서 실현될 수 있다. 수동 매트릭스 디스플레이의 경우, 화상은, 예를 들어 연속하여 선택되는 선 및 표시되고 있는 컬럼 상에서 선택되는 화상 정보 항목에 의해 생성된다. 그러나, 그러한 디스플레이는 기술적 구성을 이유로 약 100개 선의 크기로 제한된다.

[0006] 고급 정보 내용을 지닌 디스플레이는 부분 픽셀의 능동적 구동을 필요로 한다. 이러한 목적을 위해, 각각의 부분 픽셀은 트랜지스터를 지니는 회로인 구동 회로에 의해 구동된다. 트랜지스터는 일반적으로 박막 트랜지스터(TFT)로서 설계된다. 풀컬러 디스플레이가 알려져 있고 전형적으로 mp3-플레이어, 디지털 포토 카메라, 및 휴대폰에 이용된다; 가장 초창기의 디바이스는 Sanyo-Kodak 회사에 의해 생산되었다. 이 경우, 각각의 부분 픽셀에 대해 개개 구동 회로를 함유하는 폴리실리콘으로 이루어진 능동 매트릭스가 OLED 디스플레이에 이용된다. 폴리실리콘에 대한 대안은 문헌[J.-J. Lih et al., SID 03 Digest, page 14 et seq. 2003 and T. Tsujimura,

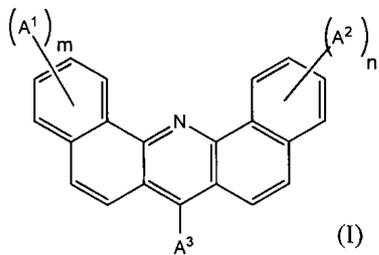
SID 03 Digest, page 6 et seq. 2003]에 기재된 비정질 실리콘이다. 또 다른 대안은 유기 반도체에 기반한 트랜지스터를 이용하는 것이다.

[0007] 디스플레이에 이용되는 OLED 적층체의 예는 문헌[Duan et al (DOI: 10.1002/adfm.201100943)]에 기재되어 있다. Duan은 청색 OLED 및 백색 OLED를 보여 준다. 그는 더욱 복잡한 디바이스 스택의 비용으로 보다 긴 수명을 달성하면서, 하나의 발광층을 지닌 디바이스를 이중 및 삼중 발광층으로 개질시켰다. 그 밖의 당해 기술 수준의 스택이 문헌US6878469 B2, WO 2009/107596 A1 and US 2008/0203905]에 기재되어 있다.

[0008] 본 발명의 목적은, 특히 더 긴 수명을 지닌, 양호한 특징을 지닌 OLED 디스플레이를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 종래 분야의 단점을 극복하기 위해 디스플레이의 층 구조에 활용될 수 있는 특수한 부류의 기능적 물질을 포함하는 디스플레이를 제공하는 것이다. 이러한 디스플레이는 또한 어떠한 곤란성 없이 합성될 수 있는 물질을 포함할 것이다.

[0009] **II. 발명의 개요**

[0010] 상기 목적은 하나 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는 디스플레이에 의해 달성되며, 이 때 하나 이상의 유기 발광 다이오드는 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 캐소드와 발광층 사이에 하기 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다:



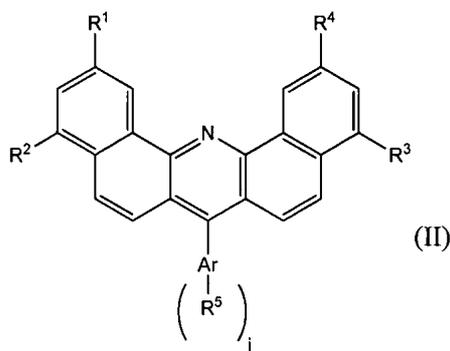
[0011] .

[0012] 상기 식에서, A¹ 및 A²는 독립적으로 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알킬 또는 헤테로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시 또는 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택되고,

[0013] A³은 치환되거나 비치환된 C₆-C₄₀-아릴 또는 C₅-C₄₀-헤테로아릴로부터 선택되고,

[0014] m 및 n은 독립적으로 0, 1, 2로부터 선택된다.

[0015] 바람직한 구체예에서, 화학식 (I)의 화합물은 하기 화학식 (II)를 특징으로 하는 구조를 지닌다:

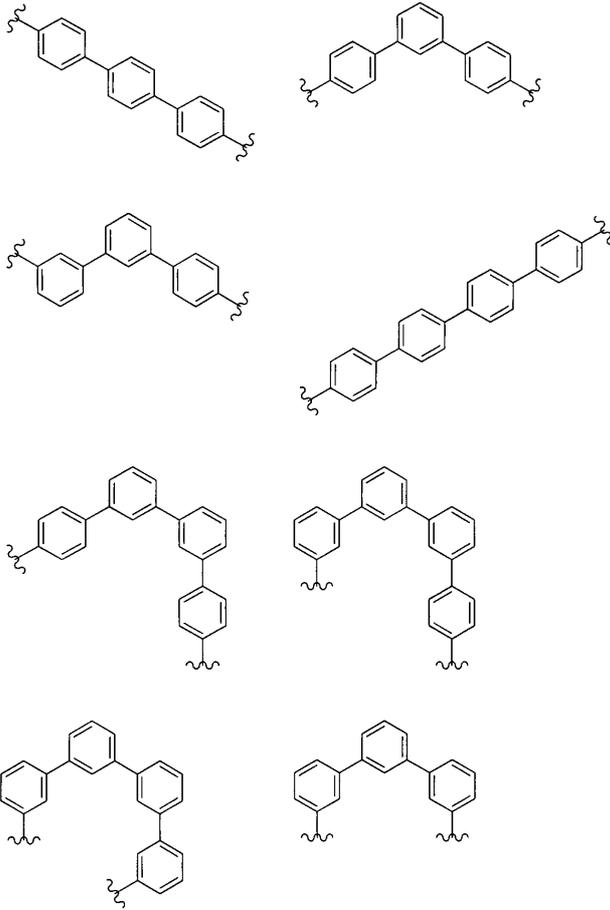


[0016] .

[0017] 상기 식에서, 각각의 R¹-R⁴는 독립적으로 H, 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알킬 또는 헤테로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시 또는 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택되고,

[0018] Ar은 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₄-아렌 또는 C₅-C₂₄-헤테로아렌으로부터 선택되고,

[0019] j = 1 또는 2이고,



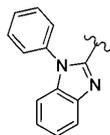
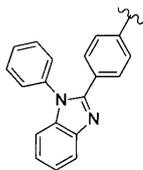
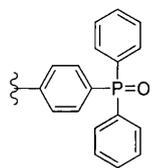
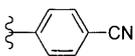
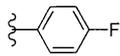
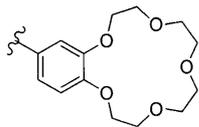
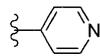
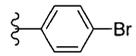
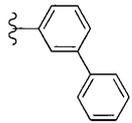
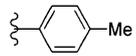
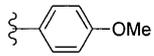
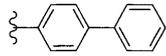
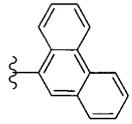
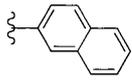
[0026]

[0027] 추가로 화학식 (I)에서의 A^3 또는 화학식 (II)에서의 R^5 는 하기 화학적 기: 포스핀 설페이드, 포스핀 옥사이드, 이미다졸, 옥사졸 중 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하다. A^3 또는 R^5 에서 하나 이상의 포스핀 옥사이드 또는 포스핀 설페이드기로 치환된 화합물이 더욱 바람직하다.

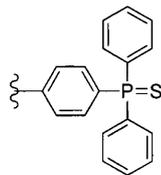
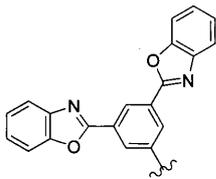
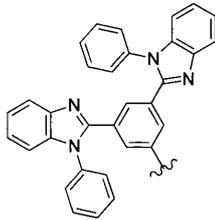
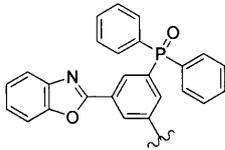
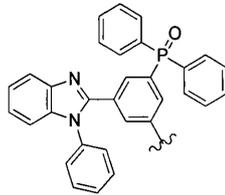
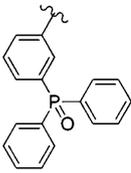
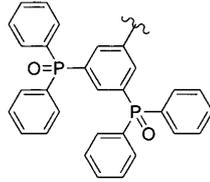
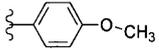
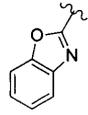
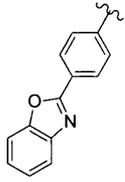
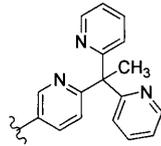
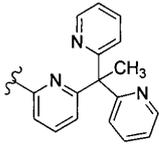
[0028] 또한 디스플레이가, R^5 가 H 또는 F이고, 특히 R^5 가 Ar과 함께 하기 화합물로부터 선택되는 모이어티로 조합되는 화학식 (II)를 지니는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다:



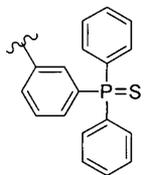
[0029]



[0030]



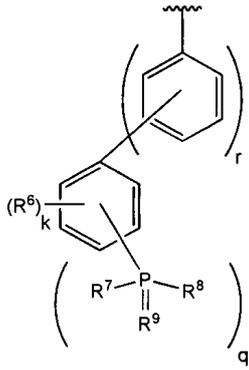
[0031]



[0032]

[0033]

또한 바람직하게는, 화학식 (I)에서의 A³은



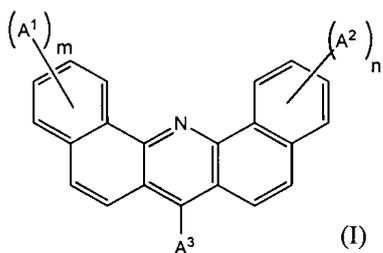
[0034] 이고,

[0035] 각각의 A^1 , A^2 및 R^6 은 독립적으로 H, 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 헤테로알킬, C_6-C_{20} -아릴 또는 C_5-C_{20} -헤테로아릴, C_1-C_{20} -알콕시 또는 C_6-C_{20} -아릴옥시로부터 선택되며, 각각의 R^7 및 R^8 은 독립적으로 비치환되거나 치환될 수 있는 C_6-C_{20} -아릴 또는 C_5-C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고, R^9 는 O 또는 S이고, r은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, k는 0 또는 1이고, q는 1, 2 또는 3이다. r = 0인 경우, 부착된 치환기는 아크리딘 스키펴에 직접 연결될 것임이 물론 이해되어야 한다.

[0036] 알킬, 아릴, 헤테로알킬, 헤테로아릴 등과 같이 어디에 있는 치환되거나 비치환된 나머지 탄소가 언급되든지 간에, 나머지 부분에서 공유적으로 결합된 모든 탄소 원자는 이러한 나머지 탄소에 대해 명시된 탄소 원자의 전체 계수에 포함됨이 이해되어야 한다. 따라서, 예를 들어 용어 C10 아릴은 1- 또는 2- 나프틸은 물론 모든 이성질체 부틸페닐, 디에틸페닐, 메틸-프로필페닐 및 테트라메틸페닐도 포함한다. 추가로 용어 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필과 같은 직선형 및 분지형 알킬뿐만 아니라 분지형 또는 사이클릭 구조를 포함하는 사이클로헥실 또는 알킬과 같은 사이클로알킬도 포함하며, 이러한 구조들은 이중 또는 삼중 결합과 같은 불포화 결합 및 /또는 방향족 구조를 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 본 출원을 통틀어 사용되는 용어 알킬은 그 넓은 의미에서 아릴알킬기, 예컨대 벤질, 디페닐메틸, 또는 2-페닐에틸도 포함한다. 추가로 용어 헤테로알킬은 적어도 2개의 탄소 원자를 지니는 탄소 사슬 또는 3개 이상의 원자를 지니는 고리 에 있는 하나 이상의 탄소 원자가 B, O, S, N, P, Si와 같은 이가, 삼가, 사가, 오가 또는 육가 헤테로원자에 의해 대체되거나 알킬 치환기의 탄소 원자 상의 적어도 2개의 수소 원자가 산소 원자 또는 질소 원자에 의해 대체된 알킬을 포함함이 이해되어야 한다. 용어 헤테로알킬은 그 넓은 의미에서 예컨대 에테르, 아세탈, 에스테르, 케토, 설파이드, 설폭사이드, 설펴, 아민, 이민, 아마이드, 니트릴, 포스핀 또는 포스핀옥사이드기를 포함하는 사슬 또는 사이클릭 탄소 구조 및 헤테로아릴-치환된 알킬기를 포함한다.

[0037] 본 발명의 목적은 디스플레이에서 하나 이상의 유기 발광 다이오드의 사용에 의해 추가로 달성되며, 이 때 유기 발광 다이오드는 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 상기 정의된 화학식 (I)에 따른 화합물을 캐소드와 발광층 사이에 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다.

[0038] 본 발명의 목적은 하기 화학식 (I)에 따른 신규한 화합물을 포함하는 디스플레이에 의해 추가로 달성된다:

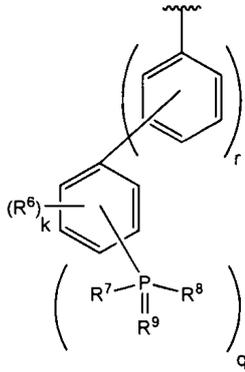


[0039] .

[0040] 상기 식에서, A^1 및 A^2 는 독립적으로 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 헤테로알킬, C_6-C_{20} -아릴

또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시 또는 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택되고,

[0041] m 및 n은 독립적으로 0, 1 및 2로부터 선택되고,



[0042] A³은 이고,

[0043] 상기 식에서, R⁶은 H, 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알킬 또는 C₁-C₂₀-헤테로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시 또는 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택되고;

[0044] 각각의 R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택되고;

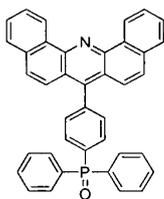
[0045] q는 1, 2, 및 3으로부터 선택되고;

[0046] k는 0 또는 1이고,

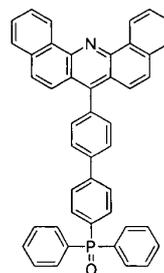
[0047] r은 0, 1, 2, 3 또는 4로부터 선택되고,

[0048] R⁹는 0 또는 S이고;

[0049] 이 때 하기 화합물들은 제외된다:



(i)



(ii).

[0050]

[0051] 바람직한 구체예는 하위-청구항에 기재되어 있다.

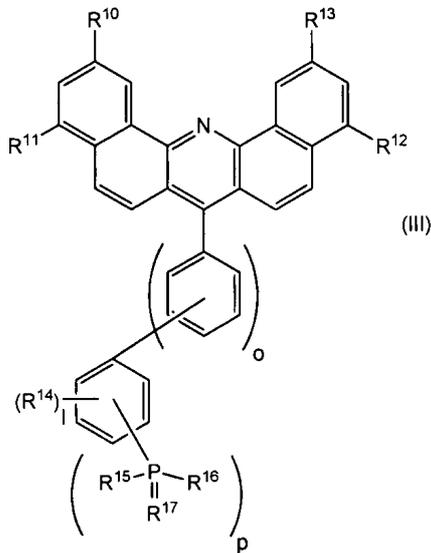
[0052] 본 발명은 하나 이상의 OLED를 포함하는 디스플레이이고, 이 때 하나 이상의 OLED는 애노드, 캐소드, 애노드와 캐소드 사이의 발광층, 및 화학식 (I)에 따른 화합물을 캐소드와 발광층 사이에 포함하는 하나 이상의 층을 포함한다. 화학식 (I)에 따른 화합물은 본 발명의 전자 수송 물질 (IETM)이고, 하기에 추가로 기재된다. IETM을 포함하는 층은 IETL로도 불린다.

[0053] 본 발명의 일 양태에서, 디스플레이는 하나 이상의 제 2 OLED를 포함하고, 이 때 제 1 OLED 및 제 2 OLED는 상이한 컬러로 방출된다. 일 양태에서, 각각의 제 1 OLED 또는 제 2 OLED는 단색성 방출을 지니며, 컬러는 적색, 녹색, 및 청색으로부터 선택된다. 또 다른 양태에서, 방출된 컬러는 적색, 녹색, 청색 및 백색으로부터 선택된다. 또 다른 양태에서, 방출된 컬러는 적어도 진청색 및 연청색으로부터 선택된다.

[0054] 디스플레이는 바람직하게는 매트릭스 어레이 디스플레이, 보다 바람직하게는 능동 매트릭스 어레이 디스플레이

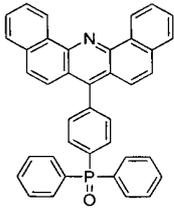
이다.

- [0055] 디스플레이의 바람직한 적용은 휴대폰, 휴대용 뮤직 플레이어, 휴대용 컴퓨터 및 그 밖의 퍼스널 휴대용 장치로부터 카 오디오 리시버, 텔레비전 수상기, 컴퓨터 모니터 등에 이른다.
- [0056] 또한 본 발명의 면모에서, IETM을 포함하는 층은 바람직하게는 추가 물질을 포함한다. 추가 물질은 바람직하게는 금속염 또는 금속 착물로부터 선택된다. 대안적으로 또는 추가로, 추가 물질은 바람직하게는 전기적 n-도펀트이다.
- [0057] 또한 본 발명의 면모에서, IETM은 바람직하게는 엑시톤 차단층에서와 같이 이용된다.
- [0058] 또한 본 발명의 면모에서, OLED는 바람직하게는 IETL 및 추가의 IETL을 포함한다. 바람직하게는 IETL 및 추가의 IETL 중 하나는 IETM으로 구성된 순수한 층이고, 다른 하나는 추가 물질을 포함한다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 양태에서, OLED는 전하 발생층을 지니고, 전하 발생층은 IETM을 포함한다.
- [0060] 본 발명의 추가 구체예는 화합물, 및 이러한 화합물을 이용한 디스플레이이고, 상기 화합물은 하기 화학식 (III)에 따른다:

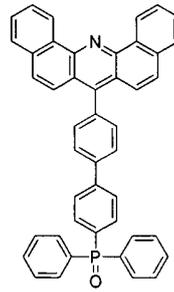


- [0061] .
- [0062] 상기 식에서, R¹⁰-R¹⁴는 독립적으로 H, 할로겐, CN, 치환되거나 비치환된 C₁-C₂₀-알킬 또는 C₁-C₂₀-헤테로알킬, C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴, C₁-C₂₀-알콕시 또는 C₆-C₂₀-아릴옥시로부터 선택되고;
- [0063] 각각의 R¹⁵ 및 R¹⁶은 독립적으로 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택되고;
- [0064] p는 1, 2, 및 3으로부터 선택되고;
- [0065] l은 0 또는 1이고,
- [0066] o는 0, 1, 2, 3 또는 4로부터 선택되고,
- [0067] R¹⁷은 O 또는 S이고,

[0068] 이 때 하기 화합물들은 제외된다:



(i)

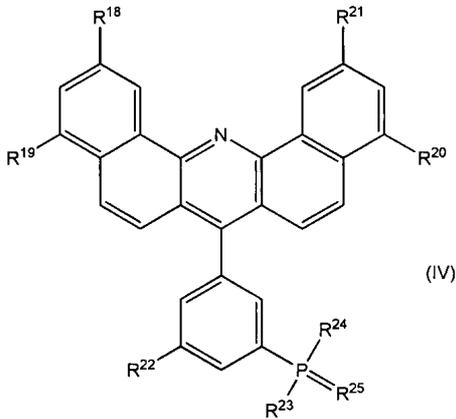


(ii).

[0069]

[0070] 화학식 (III)에서, $o = 0$ 인 경우, 치환기 R^{14} 및 포스핀 치환기를 지니는 페닐기는 단일 결합을 통해 아크리딘 스캐폴드에 직접 부착됨을 이해하여야 한다. 추가로, $o = 2$ 인 경우, 바이페닐 구조가 생성되며, 상기 바이페닐 구조의 벤젠 모이어티들 중 하나는 화학식 (III)에 예시된 바와 같이 치환될 수 있음이 이해되어야 한다.

[0071] 바람직하게는, 화합물 (III)은 하기 화학식 (IV)를 특징으로 한다:



(IV)

[0072]

[0073] 상기 식에서, 각각의 R^{18} - R^{22} 는 독립적으로 H, 할로젠, CN, 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 C_1 - C_{20} -헤테로알킬, C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_5 - C_{20} -헤테로아릴, C_1 - C_{20} -알콕시 또는 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고;

[0074] 각각의 R^{23} 및 R^{24} 는 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고,

[0075] R^{25} 는 O 또는 S이다.

[0076] 더욱 바람직하게는, 화학식 (IV)에서의 각각의 R^{18} - R^{21} 은 독립적으로 H로부터, 그리고 각각 치환되거나 비치환된, C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -헤테로알킬, C_1 - C_{20} -알콕시 및 C_6 - C_{20} -아릴옥시로부터 선택되고;

[0077] R^{22} 는 H 및 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고 각각의 R^{23} 및 R^{24} 는 독립적으로 치환되거나 비치환된 C_6 - C_{20} -아릴 또는 C_5 - C_{20} -헤테로아릴로부터 선택되고,

[0078] R^{25} 는 O이다.

[0079] **III. 본 발명의 유리한 효과**

[0080] 본 발명으로, 낮은 동작 전압을 유지하면서, 디스플레이 픽셀 (및 부분픽셀)에 대해 훨씬 더 긴 수명을 수득할 수 있다. 이러한 장점은 청색 OLED에 특히 적절하며, 일중항 청색 에미터(emitter)에 한층 더 적절하다.

[0081] 또한, 본 발명의 IETM으로, 상이한 컬러 및 상이한 에미터 유형 (형광 또는 인광)의 인접한 부분 픽셀의 ETL에서 동일한 물질을 사용하여, 인광 부분 픽셀의 성능을 저해하지 않으며 형광 에미터를 이용하여 보다 높은 효율을 달성할 수 있다.

[0082] 또한 동등한 장점이 디스플레이에서 컬러 필터와 조합된 백색 OLED, 예컨대 적층형 OLED에서 달성된다.

[0083] **IV. 도면의 간단한 설명**

[0084] 도 1은 본 발명의 디스플레이에 이용될 수 있는 OLED의 층 구조의 도식적 실례를 도시한다.

[0085] 도 2는 본 발명의 디스플레이에 이용될 수 있는 또 다른 OLED의 층 구조의 도식적 실례를 도시한다.

[0086] 도 3은 본 발명의 디스플레이에 이용될 수 있는 OLED의 층 구조 및 이에 관련된 구동 트랜지스터의 도식적 실례를 도시한다.

[0087] 도 4는 부분 픽셀 배열의 도식적 실례를 도시한다.

[0088] 도 5는 부분 픽셀 배열의 2개의 도식적 실례를 도시한다.

[0089] 도 6은 비교 디바이스 및 본 발명의 디바이스의 전류-전압 곡선의 비교를 도시한다.

[0090] 도 7은 도 6에 이용된 디바이스의 양자 효율의 비교를 도시한다.

[0091] 도 8은 사용된 디바이스의 전류 효율 대 휘도의 비교를 도시한다.

[0092] **V. 발명의 상세한 설명**

[0093] 디바이스 아키텍처

[0094] 도 1은 애노드 (10), 발광층을 포함하는 유기 반도체층 (11), IETL (12), 및 캐소드 (13)의 스택을 도시한다. 그 밖의 층들이 본 명세서에 설명된 대로 도시된 층들 사이에 삽입될 수 있다.

[0095] 도 2는 애노드 (20), 정공 주입 및 수송층 (21), 전자 차단층의 기능을 또한 모을 수 있는 정공 수송층 (22), 발광층 (23), IETL (24), 및 캐소드 (25)의 스택을 도시한다. 그 밖의 층들이 본 명세서에 설명된 대로 도시된 층들 사이에 삽입될 수 있다.

[0096] 물질 특성 - 에너지 준위

[0097] 이온화 전위 (IP)를 측정하는 방법은 자외광 분광학 (UPS)이다. 고체 상태 물질에 대해 이온화 전위를 측정하는 것이 일반적이다; 그러나, 가스상에서 IP를 측정하는 것도 가능하다. 두 값 모두는, 예를 들어 광 이온화 공정 동안 생성되는 정공의 분극 에너지인, 이들의 고체 상태 효과에 의해 구별된다. 분극 에너지에 대한 전형적인 값은 대략 1 eV이지만, 더 큰 차이의 값들도 발생할 수 있다. IP는 광전자의 큰 운동 에너지, 즉, 가장 약하게 결합된 전자의 에너지의 영역에서 광전자방출 스펙트럼의 시작과 관련된다. UPS와 관련된 방법, 즉 반전 광전자 분광학 (IPES)을 이용하여 전자 친화성 (EA)을 측정할 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 덜 일반적이다. 용액에서의 전기화학적 측정이 고체 상태 산화 (E_{ox}) 및 환원 (E_{red}) 전위의 측정에 대한 대안이다. 적당한 방법은 예를 들어 순환-전압전류법이다. red/ox 전위의 전자 친화성 및 이온화 전위로의 전환을 위한 단순한 규칙이 매우 자주 이용된다: 각각 $IP = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{ox}$ (vs. 페로센/페로세늄) 및 $EA = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{red}$ (vs. 페로센/페로세늄) (문헌[B.W. Andrade, Org. 전자. 6, 11 (2005)] 참조). 다른 기준 전극 또는 다른 산화환원 쌍이 이용되는 경우에 전기화학 전위를 보정하기 위한 방법들이 알려져 있다 (문헌[A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000] 참조). 사용된 용액의 영향에 대한 정보는 문헌[N.G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)]에서 찾아볼 수 있다. 비록 용어 "HOMO의 에너지" $E(\text{HOMO})$ 및 "LUMO의 에너지" $E(\text{LUMO})$ 를 각각 이온화 에너지 및 전자 친화성에 대한 동의어로서 이용하는 것이 정확히 맞는 것은 아니지만, 이렇게 쓰는 것이 일반적이다 (Koopmans Theorem). 이온화 전위 및 전자 친화성은, 더 큰 값이 방출되거나 각기 흡수된 전자의 더 강한 결합을 나타내는 방식으로 제공됨이 고려되어야 한다. 분자 오비탈 (HOMO, LUMO)의 에너지 규모는 이와 반대된다. 따라서, 대중의 추산으로, 유효하다: $IP = -E(\text{HOMO})$ 및 $EA = E(\text{LUMO})$. 제공된 전위는 고체-상태 전위에 상응한다.

[0098] 기관

[0099] 이것은 가요성 또는 강성, 투명, 불투명, 반사성, 또는 반투명일 수 있다. 기관은 OLED에 의해 생성된 광이 기관을 통해 투과되어야 하는 경우 (하부 방출) 투명하거나 반투명하여야 한다. 기관은 OLED에 의해 생성된 광이

기관의 반대 방향으로 방출되어야 하는 경우, 소위 상부-방출형인 경우, 불투명할 수 있다. 디스플레이는 또한 완전히 투명할 수 있다. 기관은 캐소드 또는 애노드 부근에 배열될 수 있다.

- [0100] 전극
- [0101] 전극은 애노드 및 캐소드이고, 이들은 일정량의 전도성을 제공해야 하며, 우선적으로 도체여야 한다. 전극들 중 적어도 하나는 디바이스의 외부로의 광 투과가 가능하도록 반투명하거나 투명하여야 한다. 전형적인 전극은 금속 및/또는 투명한 전도성 옥사이드를 포함하는 층들 또는 층의 스택이다. 그 밖의 가능한 전극은 얇은 버스바(busbar)(예컨대, 얇은 금속 격자)로 제조되는데, 버스바들 간의 공간들은 일정한 전도성을 지닌 투명한 물질, 예컨대 그래핀, 탄소 나노튜브, 도핑된 유기 반도체 등으로 채워진다(코팅된다).
- [0102] 한 방식에서, 애노드가 기관에 가장 가까운 전극이고, 이는 반전되지 않은 구조로 불린다. 또 다른 방식에서, 캐소드가 기관에 가장 가까운 전극이고, 이는 반전된 구조로 불린다.
- [0103] 애노드에 전형적인 물질은 ITO 및 Ag이다. 캐소드에 전형적인 물질은 Mg:Ag (10 부피%의 Mg), Ag, ITO, Al이다. 혼합물 및 다층도 가능하다.
- [0104] 바람직하게는, 캐소드는 Ag, Al, Mg, Ba, Ca, Yb, In, Zn, Sn, Sm, Bi, Eu, Li로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 Al, Mg, Ca, Ba로부터 선택되고, 심지어 더욱 바람직하게는 Al 또는 Mg로부터 선택되는 금속을 포함한다. Mg 및 Ag의 합금을 포함하는 캐소드가 또한 바람직하다.
- [0105] 정공-수송층 (HTL)
- [0106] 정공-수송층 (HTL)은 애노드로부터의 정공 또는 CGL로부터의 정공을 발광층 (LEL)으로 수송할 책임이 있는 큰 갭 반도체를 포함하는 층이다. HTL은 애노드와 LEL 사이 또는 CGL의 정공 발생면과 LEL 사이에 포함된다. HTL은 또 다른 물질, 예를 들어 p-도펀트와 혼합될 수 있고, 이 경우 HTL은 p-도핑된다고 표현된다. HTL은 상이한 조성을 지닐 수 있는 여러 층들에 의해 포함될 수 있다. HTL을 p-도핑하는 것은 그 저항력을 저하시키고 달리 도핑되지 않은 반도체의 높은 저항력으로 인한 개개의 파워 손실을 방지한다. 도핑된 HTL은 또한 광학 스페이서로도 이용될 수 있는데, 그 이유는 이것이 저항력에서의 현저한 증가 없이 1000 nm 또는 그 초과까지 매우 두꺼워질 수 있기 때문이다.
- [0107] 정공-주입층 (HIL)
- [0108] 정공-주입층 (HIL)은 애노드로부터의 정공 또는 CGL의 정공 발생면으로부터의 정공을 인접한 HTL로 주입시키는 것을 촉진하는 층이다. 전형적으로 HIL은 매우 얇은 층이다 (<10 nm). 정공 주입층은 p-도펀트의 순수한 층일 수 있고 약 1 nm의 두께일 수 있다. HTL이 도핑되는 경우, 주입 기능은 HTL에 의해 이미 제공되었으므로 HIL이 반드시 필요하지는 않을 수 있다.
- [0109] 발광층 (LEL)
- [0110] 발광층은 하나 이상의 방출 물질을 포함하여야 하고 임의로 추가 층을 포함할 수 있다. LEL이 둘 이상의 물질의 혼합물을 포함하는 경우 전하 운반체 주입은 상이한 물질, 예를 들어 에미터가 아닌 물질에서 발생할 수 있거나, 전하 운반체 주입은 또한 에미터 내로 직접 발생할 수 있다. 수많은 상이한 에너지 전달 공정들이 LEL 또는 인접한 LEL들 내부에서 발생하여 상이한 유형의 방출을 발생시킬 수 있다. 예를 들어 엑시톤은 호스트 물질에서 형성된 다음 일중항 또는 삼중항 엑시톤으로서 일중항 또는 삼중항 에미터일 수 있는 에미터 물질로 전달된 후에 발광할 수 있다. 더 높은 효율을 위해 상이한 유형의 에미터들의 혼합물이 제공될 수 있다. 에미터 호스트 및 에미터 도펀트로부터의 방출을 이용하여 혼합광을 실현시킬 수 있다.
- [0111] 최상의 성능 상승은 청색 형광 에미터에 의해 달성된다.
- [0112] 차단층들을 이용하여 LEL에서 전하 운반체의 밀폐(confinement)를 개선시킬 수 있고, 이러한 차단층들은 US 7,074,500 B2호에서 추가로 설명된다.
- [0113] 전자-수송층 (ETL)
- [0114] 전자-수송층 (ETL)은 캐소드로부터의 전자 또는 CGL로부터의 전자를 발광층 (LEL)으로 수송할 책임이 있는 큰 갭 반도체를 포함하는 층이다. ETL은 애노드와 LEL 사이 또는 CGL의 전자 발생면과 LEL 사이에 포함된다. ETL은 또 다른 물질, 예를 들어 n-도펀트와 혼합될 수 있고, 이 경우 ETL은 n-도핑된다고 표현된다. ETL은 상이한 조성을 지닐 수 있는 여러 층들에 의해 포함될 수 있다. ETL을 n-도핑하는 것은 그 저항력을 저하시키고 달리

도핑되지 않은 반도체의 높은 저항력으로 인한 개개의 파워 손실을 방지한다. 도핑된 ETL은 또한 광학 스페이서로도 이용될 수 있는데, 그 이유는 이것이 저항력에서의 현저한 증가 없이 1000 nm 또는 그 초과까지 매우 두꺼워질 수 있기 때문이다.

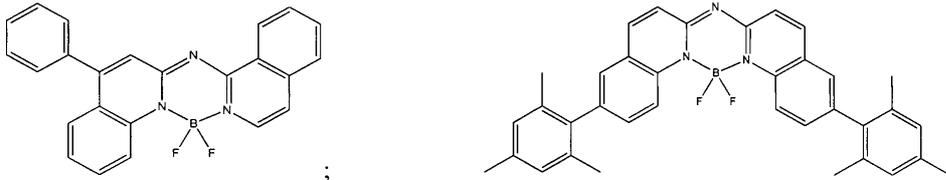
- [0115] 본 발명은 ETL에 화학식 (I)에 따른 화합물을 이용하며, 상기 화합물은 ETL의 전체 층 또는 내부-층(sub-layer)에서 다른 물질과 함께 이용될 수 있다.
- [0116] 정공 차단층 및 전자 차단층이 평소대로 이용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 방식에서, LEL은 매우 낮은 HOMO를 지니고 EBL은 필수적이지 않다. 이는 발광하는 전하 운반체들의 재조합이 HTL/LEL 계면에 가깝거나 거기에 있기 때문이다.
- [0117] 전자-주입층 (EIL)
- [0118] EIL을 제공하기 위한 여러 상이한 기법들을 이용할 수 있다. 이러한 기법들 중 일부가 하기에 설명된다: 디바이스는 캐소드와 ETL 사이에 완충층을 포함할 수 있다. 이러한 완충층은 캐소드 증착 또는 캐소드로부터의 금속 확산에 대한 보호를 제공할 수 있다. 때로 이러한 완충층은 완충제 또는 주입층으로서 불린다. 또 다른 유형의 주입층은 ETL과 캐소드 사이에 n-도펀트를 포함하는 층이다. 이러한 층은 두께가 전형적으로 5 nm 미만, 전형적으로 단지 약 1 nm인 n-도펀트의 순수한 층일 수 있다. 주입층으로서 강력한 도너 (n-도펀트)의 이용은 디바이스에서 보다 낮은 전압 및 보다 높은 효율을 제공한다. ETL이 n-도핑된 경우, 주입층이 반드시 있을 필요는 없다. 다른 유형의 주입층은 전형적으로 알칼리 금속을 이용한 금속 도핑된 유기층; 금속 착물 (예컨대 리튬 퀴놀레이트 (LiQ)), 무기염 (예컨대 LiF, NaCl 등)의 박층이다.
- [0119] 본 발명의 최상의 방식은 ETL을, 예를 들어 금속 착물, 예를 들어 LiQ와 같은 추가 물질과 혼합시킴에 의해 달성된다. 특히 디스플레이 적용을 위한 청색 OLED의 경우, 이러한 혼합으로 보다 높은 효율 및 보다 긴 수명이 가능해진다.
- [0120] 본 발명의 또 다른 방식에서, 추가 물질은 n-도펀트이다.
- [0121] 상이한 기능을 지닌 다른 층들이 포함될 수 있고, 디바이스 아키텍처가 당업자에게 공지된 대로 구성될 수 있다.
- [0122] 전하 발생층 (CGL)
- [0123] OLED는 반전 접촉으로서 전극과 함께, 또는 적층형 OLED에서 연결 유닛으로서 이용될 수 있는 CGL을 포함할 수 있다. CGL은 가장 상이한 배치 및 이름을 지닐 수 있고, 예로는 pn-접합, 연결 유닛, 터널 접합 등이 있다. 최선의 예는 US 2009/0045728 A1호, US 2010/0288362 A1호에 기재된 pn 접합이다. 금속층들 및 또는 절연층들도 이용될 수 있다.
- [0124] 적층형 OLED
- [0125] OLED가 CGL에 의해 분리된 2개 이상의 LEL을 포함할 때, OLED는 적층형 OLED라 명명되고, 그 외에는 단일 유닛 OLED로 명명된다. 2개의 가장 가까운 CGL들 사이에 있거나 전극들 중 하나 및 가장 가까운 CGL 사이에 있는 층들의 그룹은 전계발광 유닛 (ELU)이라 불린다. 따라서 적층형 OLED는 애노드/ELU₁/ {CGL_x/ELU_{1+x} }_x/캐소드로서 기재될 수 있고, 이 때 x는 양의 정수이고 각각의 CGL_x 또는 각각의 ELU_{1+x}는 동일하거나 상이할 수 있다. CGL은 또한 US2009/0009072 A1호에 기재된 대로 2개의 ELU의 인접한 층들에 의해 형성될 수 있다. 추가로 적층형 OLED는 예컨대 US 2009/0045728 A1호, US 2010/0288362 A1호, 및 그 안의 참고문헌에서 설명된다.
- [0126] 픽셀 구조
- [0127] 픽셀은 상이한 컬러를 지닌 부분 픽셀로 하위-구조화되어(sub-structured), 각각의 픽셀은 전체가 요구되는 컬러 공간으로 렌더링(render)되는 것이 가능해진다 (예컨대 NTSC, CIE 1931, 연장된 ISO RGB). 이러한 디스플레이에 이용되는 2개의 주요 OLED 배치가 존재한다:
- [0128] (i) 모든 OLED는 동일한 적층 배치를 지니는 백색이고 상이한 컬러는 컬러 필터에 의해 제공되며, OLED는 컬러 필터의 투과와 잘 매칭되는 방출 피크 (또는 밴드)를 지니는 최상의 경우 광대역 방출된다.
- [0129] (ii) OLED는 전형적으로 적어도 3 컬러 이상의 다중 컬러를 지닌다. 이러한 방식에서 각각의 OLED는 생산 공정을 단순화하고 디스플레이에 가장 낮은 구동 전압을 제공한 단일 ELU를 갖는 것이 바람직하다. 필터는 흔들림을 감소시키고 각 부분 픽셀에 대한 더욱 순수한 컬러를 확보하기 위해 여전히 추가로 이용될 수 있다.

- [0130] 디스플레이의 각 픽셀에 대해 상이한 배치의 부분픽셀들을 이용할 수 있다. 본 발명의 한 바람직한 방식에서, 각각의 픽셀은 측면 적색, 녹색, 및 청색 스트라이프 (RGB)로 구성된다. 그러한 배치가 도 4에 묘사되며, 바깥 사각형은 픽셀이 구성된 영역의 범위를 정하고, 여기서 픽셀은 적색 (R), 녹색 (G), 및 청색 (B) 스트라이프를 포함한다.
- [0131] 컬러 공간은 또한 상이한 기하학적 구조 및 상이한 컬러들의 부분 픽셀에 의해, 예를 들어 RGBY (여기서 Y는 황색이다)를 이용하고, RGBW (여기서 W는 백색이다)를 이용하여 렌더링될 수 있다. 부분 픽셀이 2개 이상의 픽셀 간에 공유되는, 부분 픽셀 렌더링을 요구하는 일부 렌더링 기법들(rendering technologies)이 또한 이용될 수 있고, 예를 들어 US 2004 0051724 A1호를 참조하며, 이의 0003 단락은 본원에서 참조로서 포함된다. 도 5의 좌측은 RGBW 배치에서 4개의 부분 픽셀로 형성된 픽셀을 도시한다.
- [0132] 예를 들어 도 5의 우측에 묘사된 바와 같은 그 밖의 배열은 디스플레이에 더 긴 수명을 제공한다. 도 5에서, 적색 (R), 녹색 (G), 진청색 (DB), 및 연청색(LB) 부분 픽셀은, 주로 청색 컬러의 수명을 향상시키기 위해 이용되는데, 그 이유는 진청색이 보다 짧은 수명을 갖고 화상에 항상 요구되는 것은 아니기 때문이다. 이러한 배치는 또한, 인광 청색 에미터가 LB 부분 픽셀에서 형광 대신 이용되는 경우 전체 파워 효율을 향상시킬 수 있다. 도 5의 배열은 또한 나란히 있는 스트립과 같은 또 다른 요망되는 기하학적 구조를 지닐 수 있다. 그러나, 묘사된 기하학적 구조는 4개의 부분 픽셀을 포함하는 픽셀의 비-부분픽셀 렌더링에 바람직하다.
- [0133] 디스플레이의 부분 픽셀의 전자 구조
- [0134] 부분 픽셀은 한 컬러 엘리먼트이며, 3개 이상의 상이한 컬러 엘리먼트가 컬러 디스플레이의 픽셀을 생성하는데 필요하다. 단색성 디스플레이의 경우, 부분 픽셀은 픽셀 그 자체이다. 도 3은 디스플레이에 그 개개의 트랜지스터를 지닌 OLED의 예시적인 배치의 횡단면도를 도시한다. OLED는 하부 전극 (310), 상부 전극 (312), 및 하부 및 상부 전극 사이에 IETM을 포함하는 반도체 층 (311)으로 표시된다. 하부 및 상부 전극은 트랜지스터 (302, 303)에 의해 공급된 극성에 따라 애노드 및 캐소드로부터 선택된다. 본 발명의 한 방식에서, 하부 전극 (310), 절연층 (314), 추가 절연층 (313) 및 기관 (301)은 투명하며, 전극 (312)은 투명하지 않고, OLED는 하부 방출 유형을 지닌다. 본 발명의 또 다른 방식에서, OLED는 상부-방출되고, 이 때 하부 전극 (310)은 투명하지 않고 상부 전극 (312)은 투명하다. 본 발명의 또 다른 방식에서, 디스플레이는 투명하며 층들 (301, 302, 310, 311, 312)은 육안으로 투명하다. 필요한 경우 게이트 절연층 (304)은 투명할 것이 요구되고, 게다가 높은 갭 유전체 물질의 이용으로 인해 대부분의 경우에 이것은 투명하다.
- [0135] 트랜지스터 (301)는 OLED를 통해 흐르는 전류를 제어하는 구동 트랜지스터이고, 이러한 트랜지스터는 2개의 소스 및 드레인 전극 (305, 306, 반드시 이러한 순서는 아님), 반도체층 (307), 게이트 절연층 (304), 게이트 전극 (308)을 포함한다. 바이어 (배선)는 트랜지스터의 전극 (305)을 OLED의 전극 (310)에 연결시킨다. 스위칭 트랜지스터 (302)는 구동 트랜지스터 (301)에 적용된 비디오 신호를 제어한다. 절연층 (314)은 트랜지스터를 OLED로부터 분리하고 바이어 (309)를 지지한다. 추가 절연층 (314)은 OLED의 전극으로부터 배선을 분리시킨다.
- [0136] 추가 구성요소가 당업자에게 알려져 있으므로 이를 도시하지 않았고, 예를 들어 커패시터가 도 3의 동일면에 존재하지 않고 더 많은 트랜지스터가 회로에 이용될 수 있었다.
- [0137] 최상의 배치는 보다 큰 충전율 면적으로 인해 상부-방출 OLED에 의해 달성된다.
- [0138] 본원에 기재된 OLED 구조들은 백플레인 구조 상에 부분 픽셀의 형태로 증착될 수 있고, 백플레인 회로에 대한 예는 도 3에 관해 기재된 것이다. 그 후 이러한 구성물은 캡슐화되고 전자 구동기에 연결되어 디스플레이로서 기능한다. 전형적으로, 반사방지 수단이 디스플레이에 추가로 포함된다.
- [0139] 유기층의 증착
- [0140] 본 발명의 디스플레이의 임의의 유기 반도체층은 진공 열증착 (VTE), 유기 기상 증착, 레이저 유도 열 전사, 스펀 코팅, 블레이드 코팅, 슬롯 다이 코팅, 잉크젯 프린팅 등과 같은 공지된 기법에 의해 증착될 수 있다. 본 발명에 따른 OLED를 제조하는 바람직한 방법은 진공 열증착이다.
- [0141] 바람직하게는, EITL은 증발에 의해 형성된다. EITL에 추가 물질을 이용하는 경우, EITL은 EITM과 추가 물질의 공동-증발에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 추가 물질은 EITL에서 균질하게 혼합될 수 있다. 본 발명의 한 방식에서, 추가 물질은 EITL에서 농도 변화를 지니며, 농도는 층들의 스택의 두께 방향으로 변화한다. EITL이 내부-층들에서 구조화될 것이 또한 예견되는데, 이러한 내부-층들의 전체가 아닌 일부가 추가 물질을 포함한다.

- [0142] 전기 도핑
- [0143] 가장 신뢰할만하고 동시에 효율적인 OLED는 도핑된 층들을 포함하는 OLED이다. 정공 수송층을 적합한 억셉터 물질 (p-도핑)로, 또는 전자 수송층을 도너 물질 (n-도핑)로 각각 전기적으로 도핑함에 의해, 유기 고체에서 전하 운반체의 밀도 (및 이에 따라 전도성)은 실질적으로 증가할 수 있다. 추가로, 무기 반도체에서의 경험과 유사하게, 일부 적용은 구성요소에서 p- 및 n-도핑된 층들의 이용에 정밀하게 기반할 것이 예상될 수 있고 다르게는 상상할 수 없을 것이다. 유기 발광 다이오드에서 도핑된 전하-운반체 수송층 (억셉터-유사 분자의 혼합에 의한 정공 수송층의 p-도핑, 도너-유사 분자의 혼합에 의해 전자 수송층의 n-도핑)의 이용은, 예컨대 US 2008/203406호 및 US 5,093,698호에 기재되어 있다.
- [0144] 본 발명은 유기 반도체층의 전기적 도핑에 추가하여 또는 이와 함께 이용될 수 있다. 이러한 전기적 도핑은 산화환원-도핑 또는 전하 수송 도핑으로도 불릴 수 있다. 도핑은 반도체 매트릭스의 전하 운반체의 밀도를 도핑되지 않은 매트릭스의 전하 운반체 밀도를 향해 증가시키는 것으로 알려져 있다.
- [0145] US2008227979호는 유기 수송 물질을 무기 및 유기 도펀트로 도핑시키는 것을 상세하게 기재하고 있다. 근본적으로, 효과적인 전자 전달은 도펀트로부터 매트릭스로 발생하여 매트릭스의 페르미 준위를 증가시킨다. p-도핑 경우에서의 효율적인 전달을 위해, 도펀트의 LUMO 에너지 준위는 바람직하게는 매트릭스의 HOMO 에너지 준위보다 더 음성이거나 매트릭스의 HOMO 에너지 준위보다 적어도 약간 더 양성, 0.5 eV 이하인 것이 바람직하다. n-도핑 경우에서, 도펀트의 HOMO 에너지 준위는 매트릭스의 LUMO 에너지 준위보다 더 양성이거나 매트릭스의 LUMO 에너지 준위보다 적어도 약간 더 음성, 0.5 eV 이상인 것이 바람직하다. 도펀트로부터 매트릭스로의 에너지 전달을 위한 에너지 준위 차이는 + 0.3 eV보다 작은 것이 추가로 더욱 요망된다.
- [0146] 도핑된 정공 수송 물질의 전형적인 예는 LUMO 수준이 약 -5.2 eV인 테트라플루오로-테트라시아노퀴논디메탄 (F4TCNQ)으로 도핑된 HOMO 수준이 약 -5.2 eV인 구리 프탈로시아닌 (CuPc); F4TCNQ로 도핑된 아연프탈로시아닌 (ZnPc) (HOMO = -5.2 eV); F4TCNQ로 도핑된 a-NPD (N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘), 2,2'-(피롤루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴 (PD1)로 도핑된 a-NPD, 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리덴)트리스(2-(p-시아노테트라플루오로페닐)아세토니트릴) (PD2)로 도핑된 a-NPD이다. 디바이스 실시예에서의 모든 p-도핑은 5 mol.%의 PD2로 수행되었다.
- [0147] 도핑된 전자 수송 물질의 전형적인 예는 아크리딘 오렌지 염기 (AOB)로 도핑된 풀러렌 C60; 류코 크리스탈 바이올렛으로 도핑된 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산-3,4,9,10-디안하이드라이드 (PTCDA); 테트라키스(1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도[1,2-a]피리미디나토)디텡스텐 (II) (W₂(hpp)₄)로 도핑된 2,9-디(페난트렌-9-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린; 3,6-비스-(디메틸 아미노)-아크리딘으로 도핑된 나프탈렌 테트라카르복실산 디-안하이드라이드 (NTCDA); 비스(에틸렌-디티오)테트라티아폴발렌 (BEDT-TTF)으로 도핑된 NTCDA이다.
- [0148] **VI. 물질**
- [0149] 바람직한 방출 범위는 하기와 같다:
- [0150] - 440 nm 내지 490 nm 사이에 피크를 갖는 청색 방출.
- [0151] - 550 nm 내지 590 nm 사이에 피크를 갖는 황색 방출.
- [0152] - 500 내지 540 nm 사이에 피크를 갖는 녹색 방출.
- [0153] - 600 내지 700 nm 사이에 피크를 갖는 적색 방출.
- [0154] 공지된 에미터 도펀트가 본 발명에서 사용될 수 있다.
- [0155] 바람직한 에미터
- [0156] 예시적인 형광 적색 에미터 도펀트는 디인테노페릴렌 화합물, 예컨대 5,10,15,20-테트라페닐벤조[ghi] 벤조[5,6]인테노[1,2,3-cd]벤조[5,6]인테노 [1,2,3-lm]페릴렌; 5,10,15,20-테트라페닐-7,8-디하이드로벤조[5,6]인테노[1,2,3-cd]벤조[5,6] 인테노[1,2,3-lm]페릴렌; 1,2,3,4,9,10,11,12-옥타페닐-6,7-디하이드로디인테노[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]페릴렌이다.
- [0157] 예시적인 형광 오렌지색 또는 황색 에미터는 5,6,11,12-테트라페닐테트라센; 5,6,11,12-테트라(나프탈렌-2-일)테트라센; 2,8-디-3차-부틸-5,6,11,12-테트라키스(4-(3차-부틸) 페닐) 테트라센이다;
- [0158] 녹색 형광 에미터 도펀트는, 예를 들어, 퀴나크리돈, 쿠마린 등으로부터 선택될 수 있고, 예로는 퀴놀리노[2,3-

b]아크리딘-7,14(5H,12H)-디온; 3,10-디플루오로퀴놀리노[2,3-b]아크리딘-7,14(5H,12H)-디온; 5,12-디페닐퀴놀리노[2,3-b]아크리딘-7,14(5H,12H)-디온; 3-(벤조[d]옥사졸-2-일)-7-(디에틸아미노)-2H-크로멘-2-온; 7-(디에틸아미노)-3-(4,6-디메틸벤조[d]티아졸-2-일)-2H-크로멘-2-온; 10-(벤조[d]티아졸-2-일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H-피라노[2,3-f]피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-11(5H)-온; 10-(4,6-디-3차-부틸벤조[d]티아졸-2-일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H-피라노[2,3-f]피리도[3,2,1-ij]퀴놀린-11(5H)-온이 있다.

[0159] 예시적인 형광 청색 에미터 도펀트는 9-(나프탈렌-1-일)-10-(나프탈렌-2-일)안트라센; (Z)-6-메시틸-N-(6-메시틸퀴놀린-2(1H)-일리덴)퀴놀린-2-아민-BF₂ 복합체; 비스[2-[4-[N,N-디아틸아미노]페닐]비닐]바이페닐; 6,6'-(1,2-에텐디일)비스(N-2-나프탈레닐-N-페닐-2-나프탈렌아민); 2,5,8,11-테트라-3차-부틸-1,10-디하이드로페릴렌;



[0160] ; 이다.

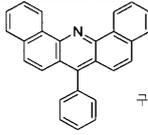
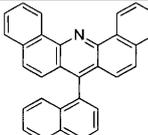
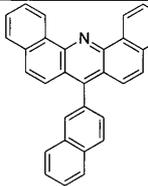
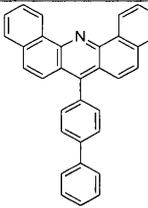
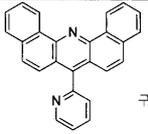
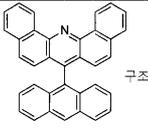
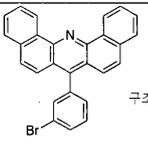
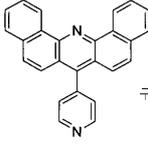
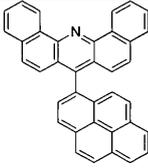
[0161] 적합한 적색 인광 에미터 도펀트는 본 명세서에 참조로서 포함되는 US2011057559호의 33-35면, 표 1에 "적색 도펀트"라는 명칭으로 기재되어 있다. 적합한 녹색 인광 에미터 도펀트는 본 명세서에 참조로서 포함되는 US2011057559호의 35-38면, 표 1에 "녹색 도펀트"라는 명칭으로 기재되어 있다. 적합한 청색 인광 에미터 도펀트는 US2011057559호의 38-41면, 표 1에 "청색 도펀트"라는 명칭으로, 그리고 청구항 제 30항으로부터의 화합물에 기재되어 있고, 표 및 청구항은 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0162] 형광 에미터용으로 적합한 호스트 물질(host material)은 그 중에서도 특히 9와 10 위치에서 치환된 안트라센 유도체, 예를 들어 9,10-디-(2-나프틸)안트라센, 9-(1-나프틸)-10-(2-나프틸)-안트라센, US2005089717 A1호의 화합물, US2008/0268282 A1호의 11-12면에 기재된 화합물 AH1, AH2, AH3, AH4, AH5, AH6, AH7, AH8이다.

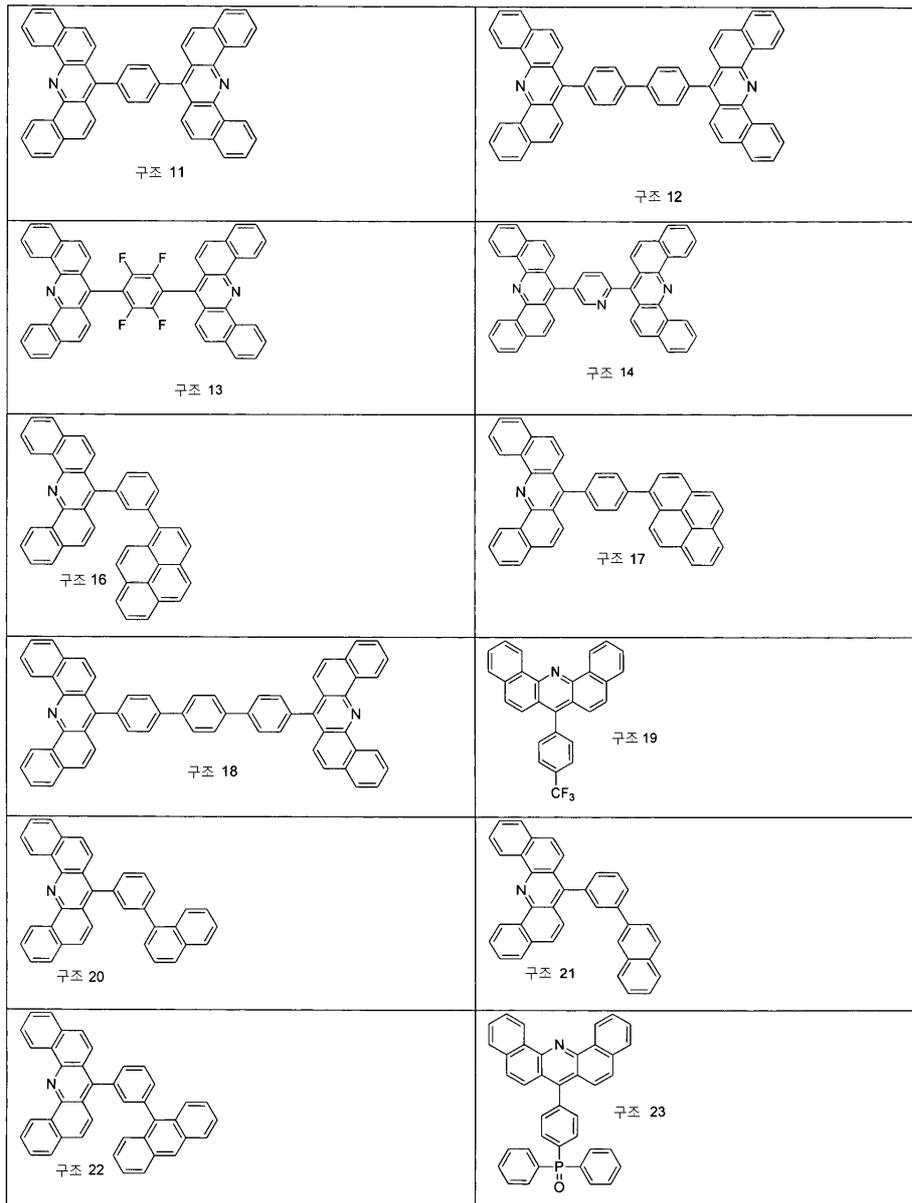
[0163] 적색 인광 도펀트용으로 특히 적합한 호스트 물질은 본 명세서에 참조로서 포함되는 US2011057559호의 28-29면, 표 1에 "적색 호스트"라는 명칭으로 기재되어 있다. 녹색 인광 도펀트용으로 특히 적합한 호스트 물질은 본 명세서에 참조로서 포함되는 US2011057559호의 29-32면, 표 1에 "녹색 호스트"라는 명칭으로 기재되어 있다. 청색 인광 도펀트용으로 특히 적합한 호스트 물질은 본 명세서에 참조로서 포함되는 US2011057559호의 32-33면, 표 1에 "청색 호스트"라는 명칭으로 기재되어 있다.

[0164] 상기 기재된 수많은 에미터 도펀트 및 호스트는, 예를 들어 Luminescence Technology Corp, TW로부터 시판된다.

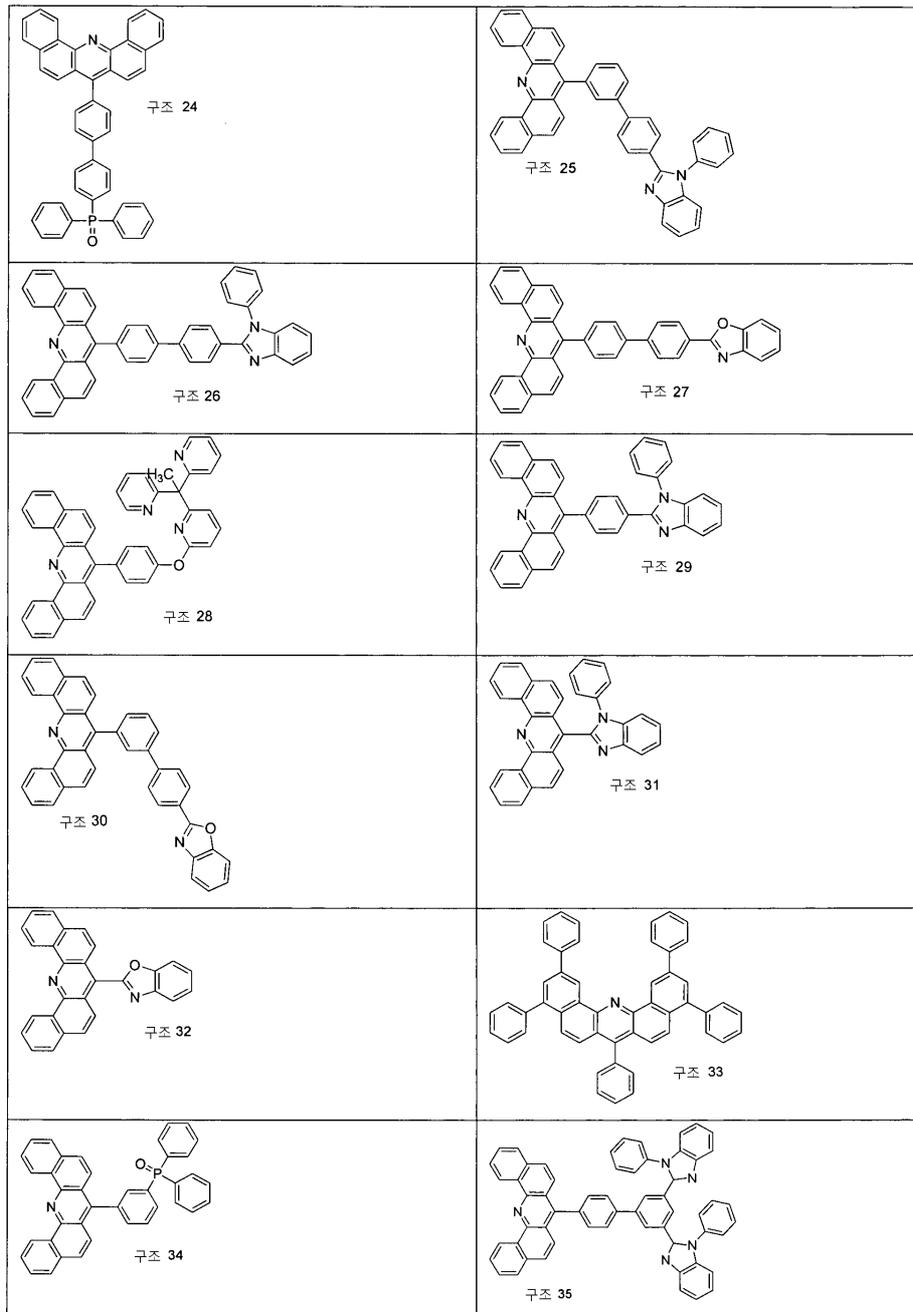
[0165] 화학식 (I)에 따른 화합물의 바람직한 구조는 하기 표 1에 묘사되어 있다:

 <p>구조 1</p>	 <p>구조 2</p>
 <p>구조 3</p>	 <p>구조 4</p>
 <p>구조 5</p>	 <p>구조 6</p>
 <p>구조 7</p>	 <p>구조 8</p>
 <p>구조 9</p>	 <p>구조 10</p>

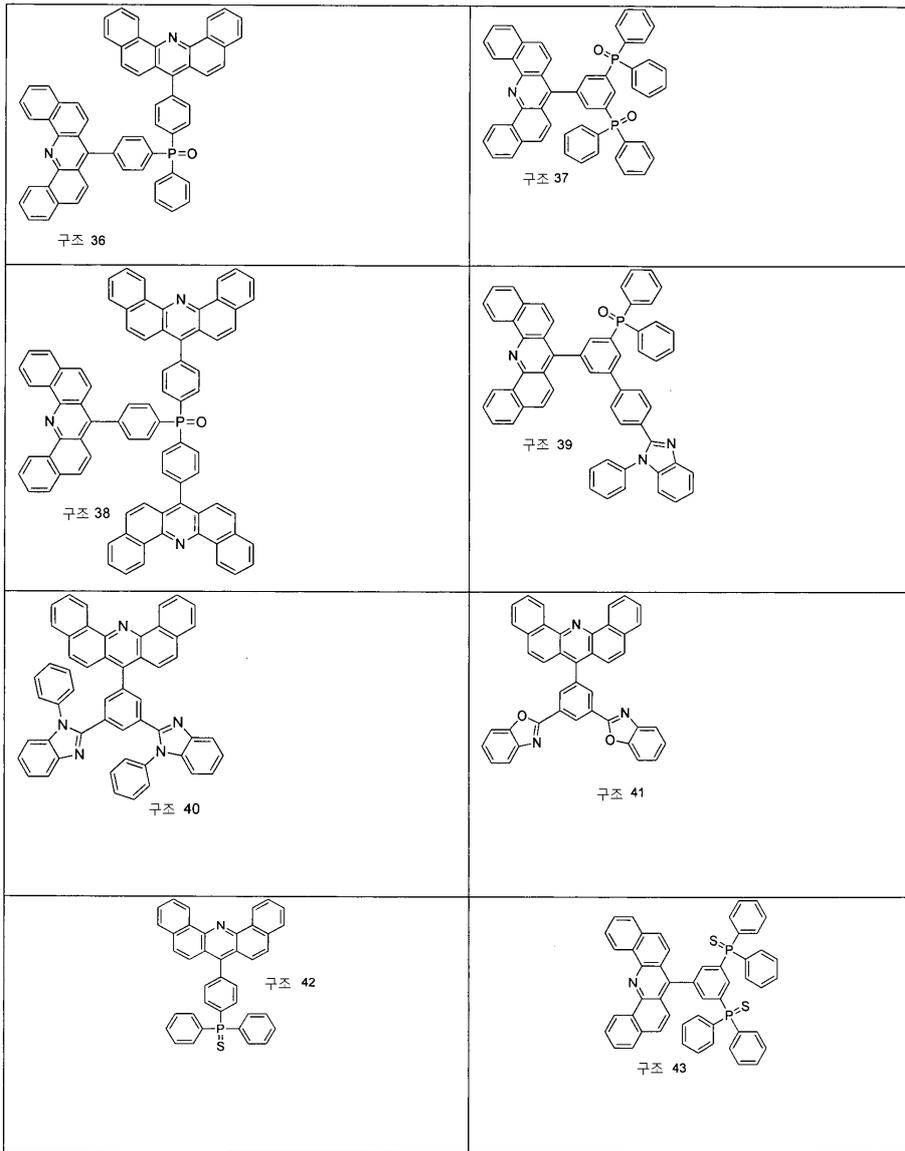
[0166]



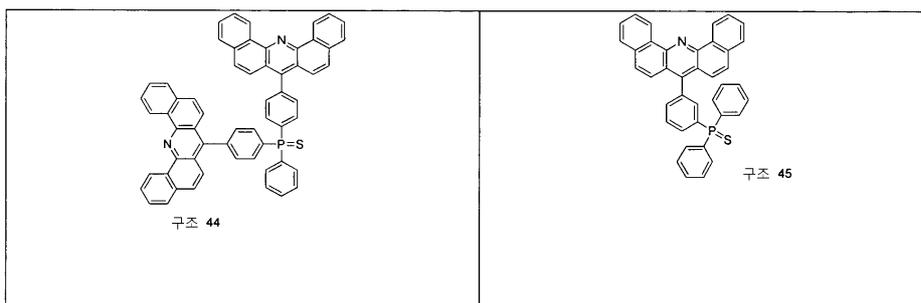
[0167]



[0168]



[0169]

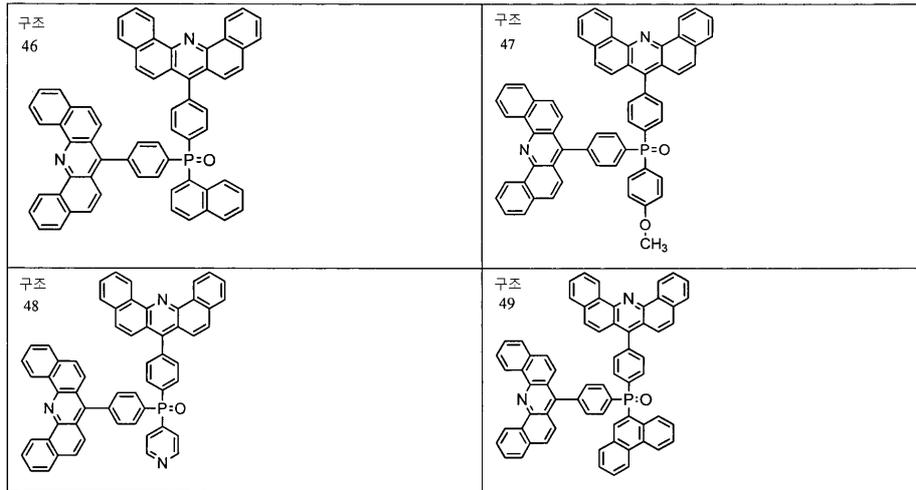


[0170]

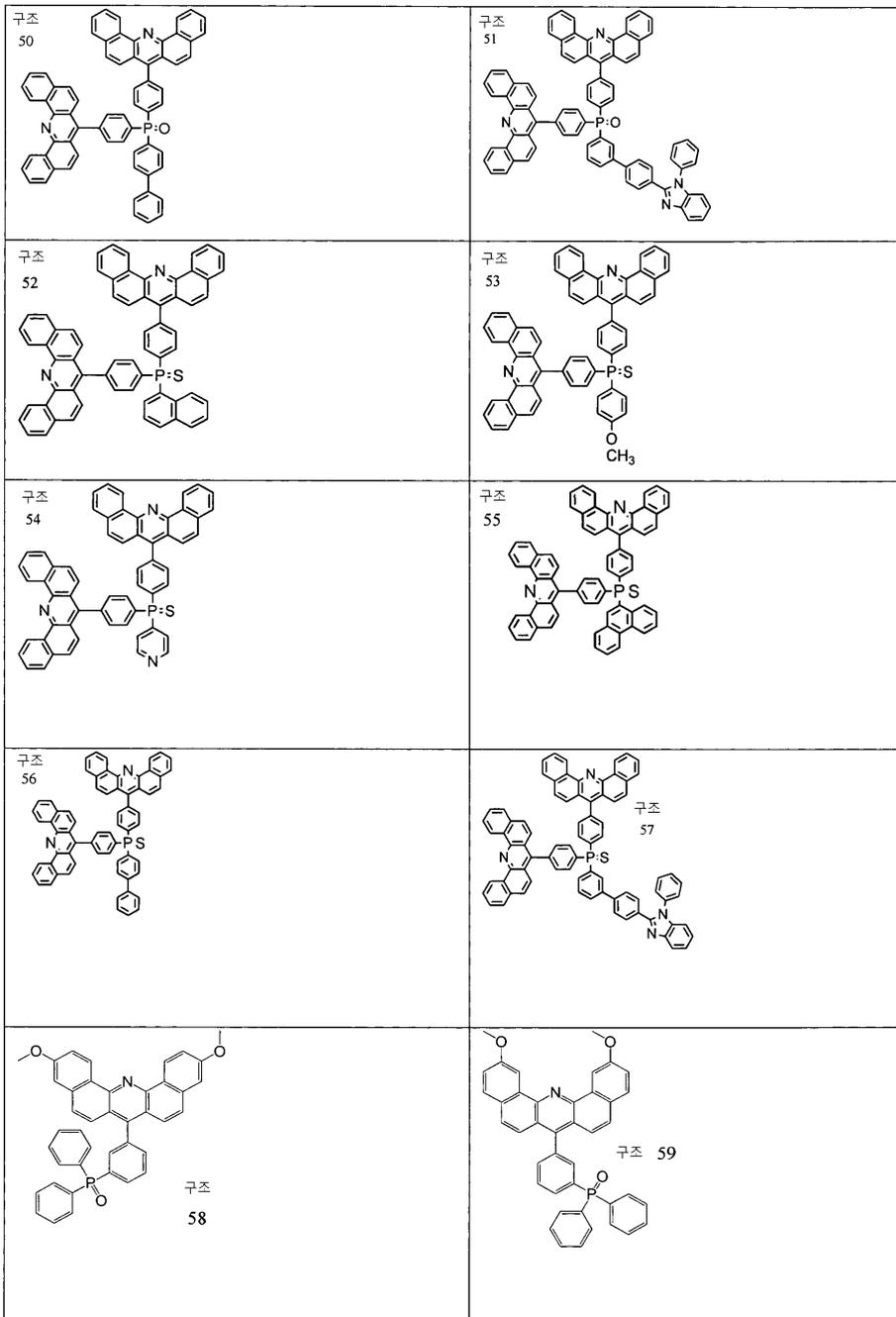
[0171]

상기 표로부터 채택될 수 있는 바와 같이, Ar 및 R₅는 다수의 상이하게 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀-아릴 또는 C₅-C₂₀-헤테로아릴로부터 선택될 수 있다. 적합한 치환기는, 예를 들어, 할로젠, 예컨대 Br, 아릴, 피렌, 또는 CF₃일 수 있다.

[0172] 또한 하기 표 2에 예시된 구조가 바람직하다:

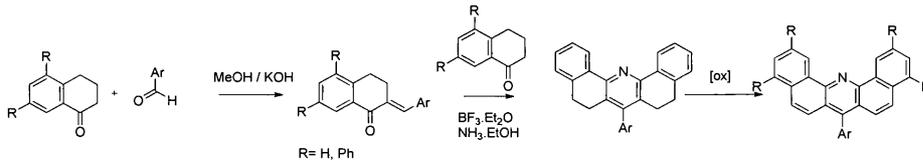


[0173]



[0174]

[0175] 일반적인 합성 방법



[0176]

[0177] 물론, 상기 일반적인 합성 도식에서의 R들은 화학식 (I)에 따른 R₁₋₄를 나타낼 것이다. 추가로, 이러한 일반적인 합성 도식에서의 Ar은 화학식 (I)에 따른 모이어티 "A3"을 나타내는 것임이 이해될 것이다.

[0178] R₁₋₄는 적절한 테트라론 유도체 (예컨대 모두 상업적인 물질인 6-플루오로-3,4-디하이드로-7-메톡시-1(2H)-나프탈레논 또는 3,4-디하이드로-5,8-디메틸-1(2H)-나프탈레논, 또는 6,7-디클로로-3,4-디하이드로 1(2H)-나프탈레논, 또는, 3,4-디하이드로-6-니트로-1(2H)-나프탈레논, 또는 3,4-디하이드로-7-페닐-1(2H)-나프탈레논)를 선택 함에 의해 일반적인 합성 도식의 단계 1 및/또는 2에 독립적으로 도입된다.

[0179] 바람직한 추가 물질

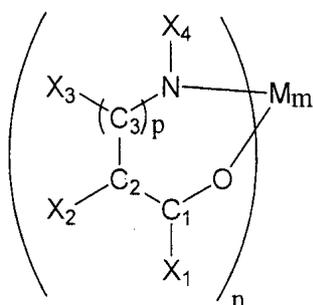
[0180] 전기 (산화환원) 도펀트로서의 도너(donor)

[0181] 본 발명의 한 방식에서, IETL은 강력한 도너 또는 도너 전구체인 n-도펀트로 도핑된다. 전형적인 n-도펀트는 Li 또는 Cs와 같은 알칼리 금속 또는 Ba와 같은 알칼리 토금속, 테트라티아나프탈렌, [Ru(terpy)₂]⁰; 로다민 B; 피로닌 B 클로라이드; 아크리딘 오렌지 염기; 류코 크리스탈 바이올렛; 2,2'-디이소프로필-1,1',3,3'-테트라메틸-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7'-도데카하이드로-1H, 1'H-2,2-디벤조[d]이미다졸; 4,4',5,5'-테트라사이클로헥실-1,1',2,2',3,3'-헥사메틸 -2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-2,2'-비스이미다졸 (NDOP1); 2,2'-디이소프로필-4,4',5,5'-테트라키스(4-메톡시페닐)-1,1',3,3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-2,2'-비스이미다졸;

2-이소프로필-1,3-디메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H-5,8-디옥사-1,3-디아자-사이클로펜타[b]-나프텐; 비스-[1,3-디메틸-2-이소프로필-1,2-디하이드로-벤조이미다졸릴-(2)]; 테트라키스 (1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도[1,2-a]피리미디나토)디텅스텐(II) (W₂(hpp)₄); 2,2'-디이소프로필-4,5-비스(2-메톡시페닐)-4',5'-비스(4-메톡시페닐)-1,1',3,3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-2,2'-비스이미다졸; 2,2'-디이소프로필-4,5-비스(2-메톡시페닐)-4',5'-비스(3-메톡시페닐)-1,1',3,3'-테트라메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-2,2'-비스이미다졸이다 (예를 들어, 특허 공개 US 2005/0040390호, US 2009/0212280호, 및 US 2007/0252140호를 참조하라).

[0182] 사용된 산화환원 도펀트 또는 이의 전구체 대 도핑된 매트릭스의 몰 비는 일반적으로 1:1 미만이어서, 층에 과량의 n-도펀트가 존재하지 않는다 (":"은 나눗셈 부호로서 해석될 수 있어서, "미만"은 더 작은 값을 의미한다). 바람직하게는 도핑 비는 1:4 미만, 보다 바람직하게는 1:10 미만 내지 1:10 000 초과이다.

[0183] 대안적으로, IETL은 하기 화학식 (III)에 따른 세슘 카르보네이트 또는 세슘 포스페이트 또는 금속 착물과 같은 금속 염을 포함한다.



화학식 (III)

p = 0, 1

M = 알칼리 금속, 알칼리 토금속

[0184]

[0185] - 상기 식에서, C₁, C₂ 및 C₃는 탄소 원자이고 화학식 (III)에서의 X₁-X₄는 독립적으로 H, 헤테로원자, C₁-

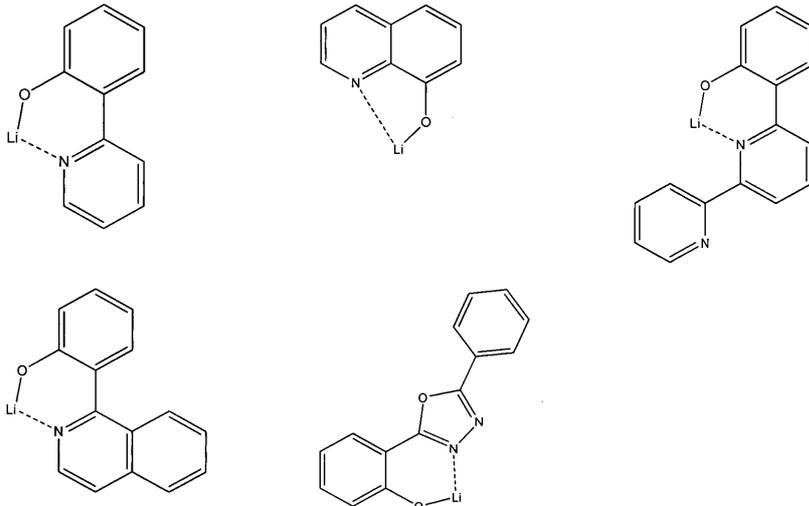
C₂₀-알킬 또는 분지형 C₄-C₂₀-알킬, C₃-C₂₀-사이클로알킬, C₁-C₂₀을 지닌 알케닐, C₁-C₂₀을 지닌 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0186] - 상기 식에서, m 및 n은 착물 상에 중성 전하를 제공하기 위해 독립적으로 선택되는 정수이며,

[0187] - 상기 식에서, X1-C1-C2-X2, 및 X3-C3-N-X4는 융합되거나 융합되지 않은 포화, 불포화, 방향족 또는 헤테로방향족 사이클릭 또는 폴리사이클릭 시스템의 각각의 다른 부분으로부터 동시에 또는 독립적으로 유래되고,

[0188] 바람직하게는 p=0이고 X1-C1-C2-X2 및 X2-C2-N-X4는 치환되거나 비치환된 퀴놀린 구조의 부분이다. 가장 바람직하게는, 금속 착물은 리튬 퀴놀레이트 또는 LiQ로도 알려진 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트이다.

[0189] 추가로 바람직하게는, 추가의 전자 주입 물질은 하기 화합물로부터 선택될 수 있다:



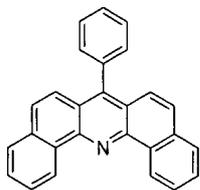
[0190]

[0191] 또한 2,3-디페닐-5-하이드록시퀴놀살리노라토 리튬, 세슘 퀴놀레이트, 포타슘 퀴놀레이트, 루비듐 퀴놀레이트가 바람직하다. 상기 물질의 추가 정보는 문헌[Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) pp. L1253-L1255; Liang, Journal of Materials Chemistry v.13, pp. 2922-2926 (2003); Pu et al, 10, pp-228-232, Organic Electronics (2009)]에서 찾아볼 수 있다.

[0192] 층에서 금속염 또는 금속 착물 : IETM의 중량비는 1:1 또는 그 미만인 것이 바람직하다.

[0193] **VII. 실시예**

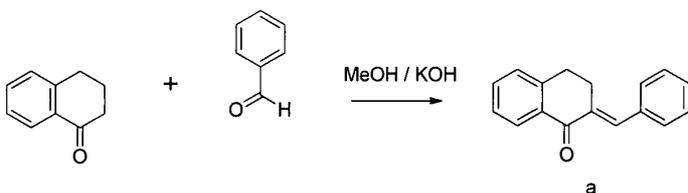
[0194] 실시예 1



구조 1 의 합성

[0195]

[0196] 제 1 단계: 2-벤질리덴-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (a)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



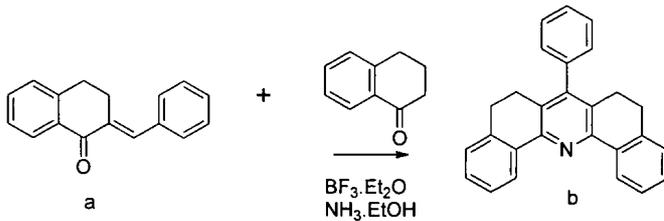
[0197]

[0198] 250 mL의 플라스크에 테트라론 (4 g, 27.4 mmol) 및 벤즈알데히드 (3.88 g, 36.6 mmol)를 담았다. 이것을 가온된 테트라하이드로푸란 (THF, 15 mL)에 용해시키고, 이러한 황색 용액에 메탄올 (125 mL) 중 4 wt% KOH 용액을 천천히 첨가하였다. 반응물을 실온에서 4일 동안 교반시켰다. 그 후 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 150 mL의 물에 붓고, 메틸렌 클로라이드 (DCM)로 추출하였다. 유기 추출물을 마그네슘 설페이트 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압하에 제거시켜 4.1 g의 백색 분말을 수득하였다 (테트라론에 기반하여, 64%의 이론적 수율).

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.01 (dd, J = 64.7, 65.4, 2H), 7.71 – 6.92 (m, 8H), 3.39 – 2.64 (m, 4H).

[0199]

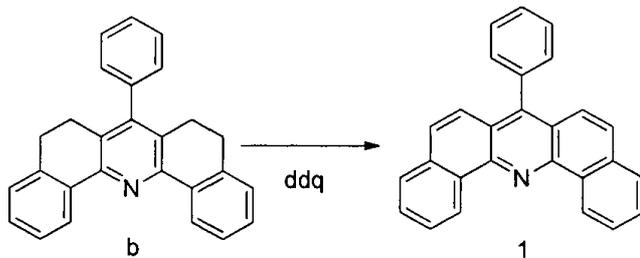
[0200] 제 2 단계: 7-페닐-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]아크리딘 (b)의 합성. 두 반응 단계 모두는 아르곤 하에 수행되었다.



[0201]

[0202] a (2.9 g, 12.4 mmol) 및 테트라론 (1.7 g, 11.6 mmol)을 BF₃·Et₂O (1.8 mL, 14.2 mmol)와 함께 플라스크에 도입시켰다. 혼합물을 100°C에서 4시간 동안 교반시키고, 실온까지 냉각시켰다. Et₂O를 첨가하고 (15 mL) 혼합물을 추가 1시간 동안 교반시켰다. 침전물을 여과하고 Et₂O (15 mL)로 세척하였다. 그 후 건조된 분말 (1.9 g)을 암모니아-에탄올 용액과 함께 플라스크에서 0°C에서 도입시켰다. 혼합물이 실온에서 6 h 동안 교반되고, 고형물을 여과시키고, 에탄올로 수회 세척하였다. 1.4 g의 백색 분말을 수득하였다 (34% 수율).

[0203] 제 3 단계: 7-페닐디벤조[c,h]아크리딘 (1)의 합성. 산화성 탈수소화를 건조 용매를 이용하여 아르곤 하에 수행하였다.



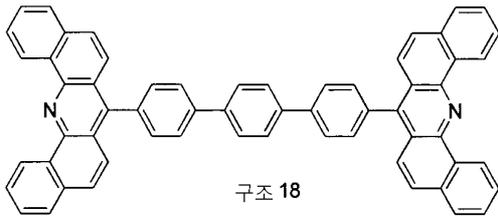
[0204]

[0205] b (1.55 g, 4.31 mmol)를 100 mL의 디옥산에 용해시키고 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논을 첨가하였다 (6.88 g, 30.3 mmol). 혼합물을 아르곤 하에 2일 동안 환류시켰다. 그 후 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 300 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 붓고, 65°C에서 30분 동안 교반시켰다. 그 후 혼합물을 실온까지 냉각시키고; 침전물을 여과하고 물과 메틸렌 클로라이드로 세척하였다. 수율: 1.1g (72%).

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.02 – 7.94 (m, 4H), 7.86 (dd, J = 1.2, 7.8, 2H), 7.71 (ddd, J = 5.9, 11.0, 25.9, 3H), 7.45 (dd, J = 7.3, 8.4, 4H), 7.20 (d, J = 8.7, 2H), 7.05 (ddd, J = 1.5, 7.0, 8.6, 2H).

[0206]

[0207] 실시예 2

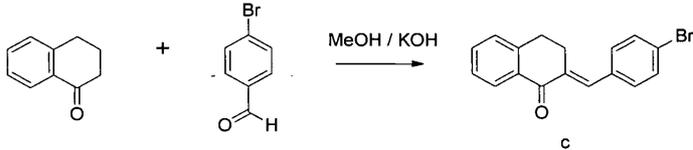


[0208]

의 합성

[0209]

제 1 단계: (E)-2-(4-브로모벤질리덴)-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (c)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



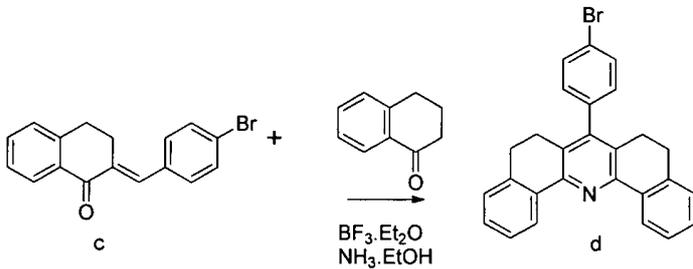
[0210]

[0211]

250 mL의 플라스크에 테트라론 (3.22 g, 22 mmol) 및 4-브로모벤즈알데히드 (5.3 g, 28.6 mmol)를 담았다. 이것을 가온된 테트라하이드로푸란 (12 mL)에 용해시키고, 이러한 황색 용액에 메탄올 (100 mL) 중 KOH의 4 wt% 용액을 천천히 첨가하였다. 반응물을 실온에서 4일 동안 교반시켰다. 혼합물을 농축시키고 약 10% 부피로 감소시켰다. 잔류물을 여과시키고, 메틸-3차-부틸에테르 (MTBE, 3*50 mL)로 세척하고, 건조시켜 연황색 분말을 수득하였다 (6.61g, 96%).

[0212]

제 2 단계: 7-(4-브로모페닐)-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]아크리딘 (d)의 합성. 두 반응 단계 모두는 아르곤 하에 수행되었다.



[0213]

[0214]

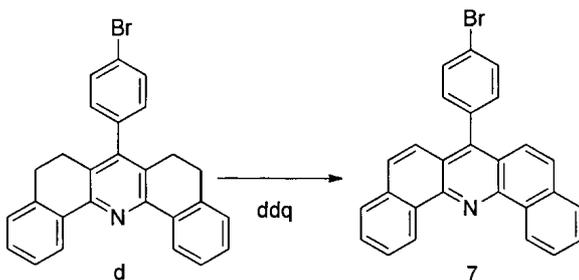
c (6.54 g, 20.9 mmol) 및 테트라론 (2.93g, 20.0 mmol)을 BF₃.Et₂O (3 mL, 23.7 mmol)와 함께 플라스크에 도입시켰다. 혼합물을 100 °C에서 4시간 동안 교반시키고 실온으로 냉각시켰다. Et₂O를 첨가하고 (25 mL), 혼합물을 추가 1시간 동안 교반시켰다. 침전물을 여과하고, Et₂O (20 mL)로 세척하였다. 그 후 건조된 분말 (3.8 g)을 암모니아-에탄올 용액과 함께 플라스크에 0 °C에서 도입시켰다. 혼합물이 실온에서 5 h 동안 교반되게 하고, 침전물을 여과하고, 에탄올로 수회 세척하였다.

[0215]

2.98 g (34% 수율)의 백색 분말을 수득하였다.

[0216]

제 3 단계: 7-(4-브로모페닐)디벤조[c,h]아크리딘 (7)의 합성. 산화성 탈수소화를 아르곤 하에 수행하였다.



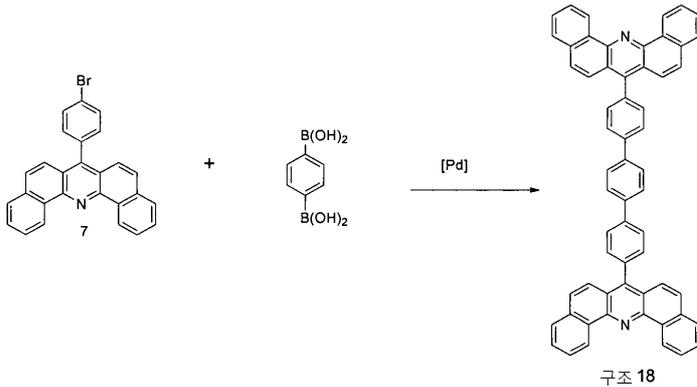
[0217]

[0218] d (2.98 g, 6.80 mmol)를 190 mL의 디옥산에 용해시키고 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논을 첨가하였다 (10.9 g, 48 mmol). 혼합물을 아르곤 하에 2일 동안 환류시켰다. 그 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 600 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 붓고, 65°C에서 30분 동안 교반시켰다. 그 후 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 여과시키고, 물과 디클로로메탄으로 세척하였다.

수율 : 2g (68 %). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.80 (d, J = 8.0, 2H), 8.00 – 7.68 (m, 10H), 7.53 (d, J = 9.2, 2H), 7.45 – 7.34 (m, 2H).

[0219]

[0220] 제 4 단계: 4,4"-비스(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)-1,1':4',1"-터페닐 (18)의 합성. 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 Pd 촉매작용되는 반응을 아르곤 하에 수행하였다.

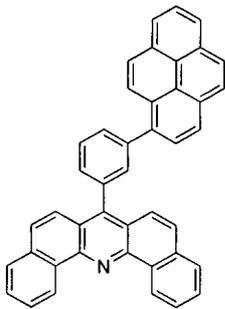


[0221]

[0222] (7) (700 mg, 1.61 mmol), 1,4-페닐렌디보론산 (146 mg, 0.88 mmol), 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀 (186 mg, 0.16 mmol) 및 포타슘 카르보네이트 (1.34 g, 9.66 mmol)를 17 mL의 톨루엔, 8.8 mL의 에탄올 및 2.6 mL의 증류수와 함께 플라스크에 도입시켰다. 이러한 혼합물을 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후 여과시켰다. 그 후, 고형물을 헥산, 물 및 수 mL의 클로로포름으로 세척한 후 건조시켰다.

[0223] 수율: 200 mg (20%).

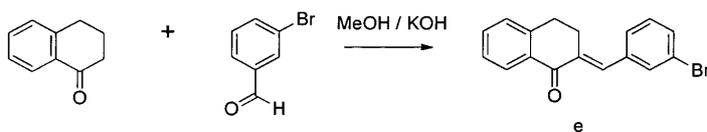
[0224] 실시예 3



구조 16 의 합성

[0225]

[0226] 제 1 단계: (E)-2-(3-브로모벤질리덴)-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (e)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



[0227]

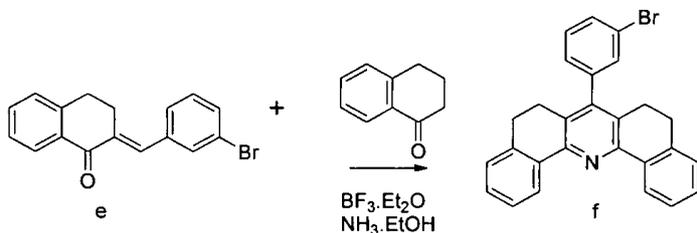
[0228] 250 mL의 플라스크에 테트라론 (5.2 g, 35.6 mmol) 및 3-브로모벤즈알데히드 (8.51 g, 56 mmol)를 담았다. 이것을 가온된 테트라하이드로푸란 (20 mL)에 용해시키고, 이러한 황색 용액에 메탄올 (160 mL) 중 KOH의 4 wt% 용액을 천천히 첨가하였다. 반응물을 4일 동안 실온에서 교반시켰다. 혼합물을 농축시키고, 약 10% 부피로 감소시켰다. 잔류물을 여과시키고, MTBE (3*50 mL)로 세척하고, 건조시켜 연황색 분말을 수득하였다 (10.3 g,

92%).

NMR: ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.01 (dd, J = 64.7, 65.4, 2H), 7.71 – 6.92 (m, 8H), 3.39 – 2.64 (m, 4H).

[0229]

[0230] 제 2 단계: 7-(3-브로모페닐)-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]아크리딘 (f)의 합성. 두 반응 단계 모두는 아르곤 하에 수행되었다.



[0231]

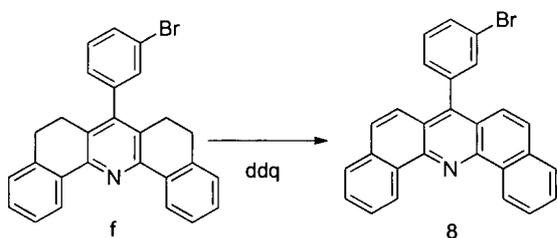
[0232] e (10.2 g, 32.6 mmol) 및 테트라론 (4.52 g, 30.9 mmol)을 BF₃·Et₂O (4.7 mL, 37.1 mmol)와 함께 플라스크에 도입시켰다. 이러한 혼합물을 100°C에서 4시간 동안 교반시키고, 실온으로 냉각시켰다. Et₂O를 첨가하고 (70 mL), 혼합물을 추가 1시간 동안 교반시켰다. 침전물을 여과시키고, Et₂O (20 mL)로 세척하였다. 그 후 건조된 분말 (5.6 g)을 0°C에서 암모니아-에탄올 용액과 함께 플라스크에 도입시켰다. 혼합물이 실온에서 5 h 동안 교반되게 하고, 고형물을 여과시키고, 에탄올로 수회 세척하였다.

[0233]

4.5 g (33% 수율)의 백색 분말을 수득하였다.

[0234]

제 3 단계: 7-(3-브로모페닐)디벤조[c,h]아크리딘 (8)의 합성. 산화성 탈수소화를 아르곤 하에 수행하였다.



[0235]

[0236] f (4.49 g, 10.2 mmol)를 220 mL의 디옥산에 용해시키고, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논을 첨가하였다 (14.3 g, 63 mmol). 혼합물을 아르곤 하에 2일 동안 환류시켰다. 그 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 700 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 붓고, 65°C에서 30분 동안 교반시켰다. 그 후 혼합물을 실온으로 냉각시키고; 고형 침전물을 여과시키고 물과 디클로로메탄으로 세척하였다.

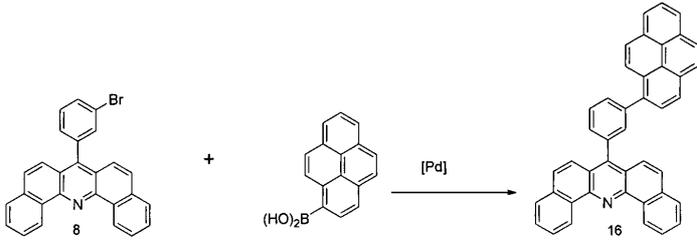
[0237]

수율: 3.3g (74%).

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.80 (d, J = 8.1, 2H), 8.01 – 7.63 (m, 11H), 7.61 – 7.40 (m, 4H).

[0238]

[0239] 제 4 단계: 7-(3-(피렌-1-일)페닐)디벤조[c,h]아크리딘 (16)의 합성. 아르곤 하에 Pd 촉매작용되는 반응을 수행하였다.



[0240]

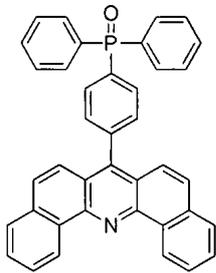
[0241] (8) (700 mg, 1.61 mmol), 피렌-1-일보론산 (434 mg, 1.76 mmol), 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀 (186 mg, 0.16 mmol) 및 포타슘 카르보네이트 (1.34 g, 9.66 mmol)를 17 mL의 톨루엔, 8.8 mL의 에탄올 및 2.6 mL의 증류수와 함께 플라스크에 도입시켰다. 이러한 혼합물을 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후 여과시켰다. 그 후 고형물을 헥산, 물 및 수 mL의 클로로포름으로 세척한 후 건조시켰다.

[0242]

수율: 392 mg (44%).

[0243]

실시예 4

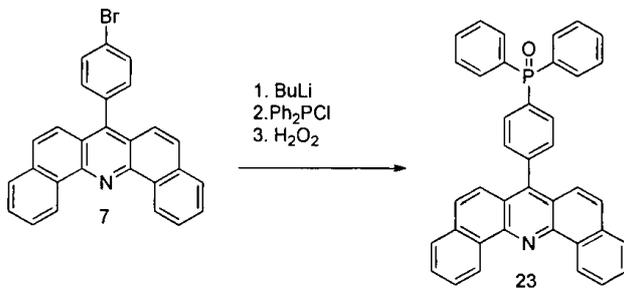


구조 23

의 합성

[0244]

[0245] 제 4 단계: (4-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (23)의 합성. 부틸리튬 및 디페닐포스핀 클로라이드와의 반응은 건조 용매에서 아르곤 하에 수행되었다.



[0246]

[0247] (7) (2,84 g, 5,11 mmol)을 40 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78°C까지 냉각시키고 20분 내에 n-BuLi (2.5 mol/L, 3.5 mL, 8.68 mmol)을 적가시킨 후, 그 온도에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도가 -50°C까지 상승되게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (1.13 g, 5.11 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 밤새 실온에서 교반시켰다. 그 후 반응물을 메탄올 (25 mL)로 퀀칭시키고, 용매를 증발시켰다. 잔류물을 40 mL의 디클로로메탄에 용해시킨 다음, 8 mL의 수성 H₂O₂를 첨가하고 (30% 수용액 w/w) 및 밤새 교반시켰다. 이어서 혼합물을 50 mL의 염수로 수회 세척한 다음, 유기상을 건조시키고 증발시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, 디클로로메탄, 이후 DCM/MeOH 97:3)를 통해 정제시켰다. 이어서 진공 증발에 의해 얻어진 거품 같은 생성물을 200 mL의 MTBE로 세척하였다.

[0248]

수율: 1.6g (43%)

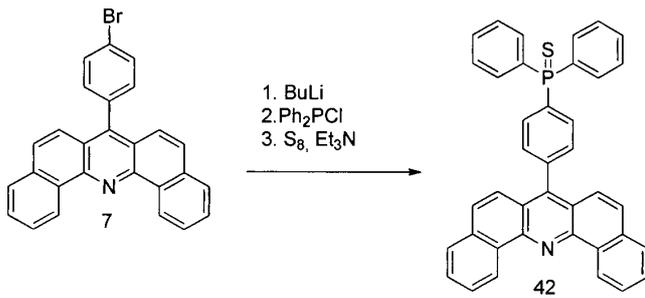
[0249] HPLC: > 97%

NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 29 (m). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.79 (d, 8.06 Hz, 2H), 7.86 (m, 10 Hz), 7.75 (m, 2 Hz), 7.69 (d, 9.20 Hz, 2H), 7.58 (m, 8 Hz), 7.44 (d, 9.18 Hz, 2H).

[0250]

[0251] 구조 42의 합성

[0252] 제 4 단계: ((4-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 설파이드 (42)의 합성. 아르곤 하에 반응을 수행하였다.



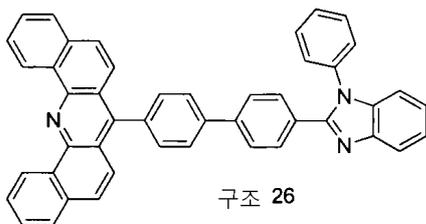
[0253]

[0254] (7) (3 g, 6.9 mmol)을 40 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78°C까지 냉각시키고, 20분 내에 n-BuLi (2.5 mol/L, 4.15 mL, 10.35 mmol)을 적가시킨 후, 반응 혼합물을 그 온도에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도가 -50°C까지 상승되게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (1.13 g, 5.11 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 밤새 실온에서 교반시켰다. 이어서 황 원소를 3방울의 트리에틸아민과 함께 반응 혼합물에 첨가하였다. 현탁액을 실온에서 주말 동안 (48시간) 교반시켰다. 그 후 미정제 생성물을 크로마토그래피 처리하였다.

[0255] 수율: 1.6 g

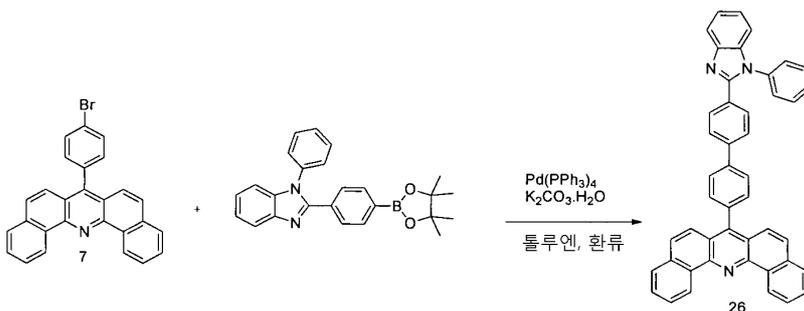
[0256] NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 29 (m), DSC 피크로부터 m.p. 339°C.

[0257] 실시예 5



[0258]

[0259] 제 4 단계: 7-(4'-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)-[1,1'-바이페닐]-4-일)디벤조[c,h]아크리딘 (26)의 합성. 아르곤 하에 Pd-촉매작용되는 축합을 수행하였다.



[0260]

[0261] (7) (2.1 g, 4.8 mmol), 1-페닐-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸

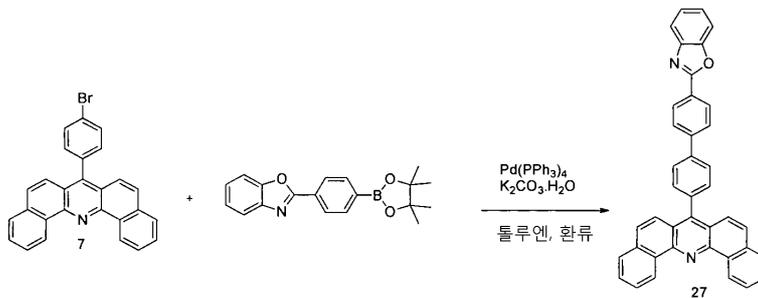
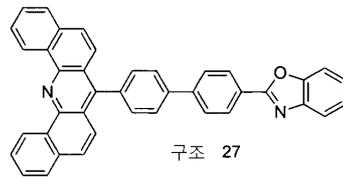
(3.8 g, 9.6 mmol), 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀 (830 mg) 및 17 mL의 1M 포타슘 카르보네이트 수용액을 35 mL의 탈기된 톨루엔과 함께 플라스크에 도입시켰다. 상기 혼합물을 80°C에서 36시간 동안 교반시키고, 실온으로 냉각시키고, 여과시켰다. 그 후 수득된 고형물을 600 mL의 DCM에 용해시키고, 셀라이트 패드 상에서 여과시켰다. 휘발성 물질을 회전 증발에 의해 제거한 다음, 고형 잔류물을 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0262] 수율: 1.2 g (40%)

HPLC 순도 > 98%. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.82 (d, 8.16 Hz, 2H), 7.85 (d, 7.60 Hz, 2H), 7.88 (m, 5H), 7.79 (m, 2H), 7.76 (s, 4H), 7.74 (s, 1H), 7.63 (d, 9.2 Hz, 2H), 7.59 (m, 3H), 7.56 (m, 1H), 7.43 (dd, 3.13 Hz, 5.32 Hz, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.29 (dt, 3.01 Hz, 3.01 Hz, 7.35 Hz, 2H).

[0263]

[0264] 실시예 6



[0265]

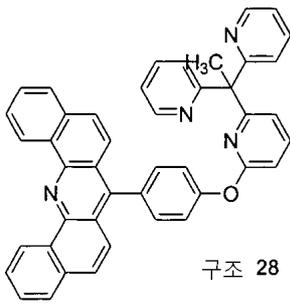
[0266] (7) (3 g, 6.9 mmol), 1-페닐-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸 (3.3 g, 10.36 mmol), 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀 (1.2 g) 및 30 mL의 1M 포타슘 카르보네이트 수용액을 100 mL의 톨루엔과 함께 플라스크에 도입시켰다. 이러한 혼합물을 95°C에서 48시간 동안 교반시키고, 실온으로 냉각시키고, 여과지로 여과하고, 수득된 회색 고형물을 톨루엔으로 세척하였다. 그 후 고형물을 500 mL의 고온 크실렌 (150°C 조에서)에 분산시키고, 현탁액을 셀라이트 패드를 통해 고온 여과시킨 다음, 휘발성 물질을 회전 증발에 의해 제거하였다. 이어서 수득된 고형물을 진공 오븐에서 건조시켰다. 수율: 2.4 g (65%).

[0267] HPLC 순도: > 98%

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.83 (d, 8.29 Hz, 2H), 8.42 (d, 8.27 Hz, 2H), 7.94 (d, 8.16 Hz, 2H), 7.91 (d, 7.64 Hz, 1 Hz), 7.85 (t, 7.38 Hz, 7.38 Hz, 1H), 7.81 (d, 9 Hz, 1H), 7.76 (t, 7.02 Hz, 2H), 7.71 (d, 9.28 Hz, 1H), 7.61 (dd, 4.02 Hz, 8.63 Hz, 2H), 7.38 (dd, 3.21 Hz, 5.93 Hz, 2H).

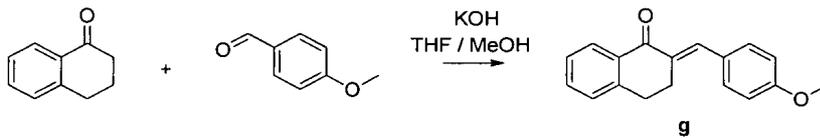
[0268]

[0269] 실시예 7



[0270] 의 합성

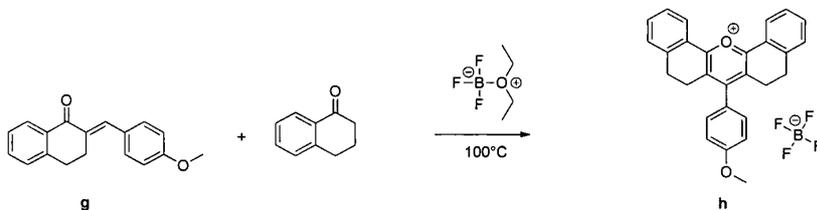
[0271] 제 1 단계: (E)-2-(4-메톡시벤질리덴)-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (g)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



[0272]

[0273] *p*-메톡시벤즈알데히드 (10.00 g, 73.4 mmol, 1.3 eq) 및 1-테트라론 (8.24 g, 56.4 mmol, 1 eq)의 혼합물을 THF (30 mL)에 용해시키고, 포타슘 하이드록사이드의 메탄올성 용액 (4% 용액 w/w, 250 mL, 7.9 g KOH, 141 mmol, 2.5 eq)을 15분의 기간에 걸쳐 교반된 혼합물에 첨가하였다. 그 후 주위 온도에서 3일 동안 계속 교반하고, 형성된 침전물을 여과에 의해 분리시키고, MTBE로 세척함에 의해 정제시켰다. 진공에서 건조시킨 후 옅은 황색 고형물 (8.57 g, 60% 수율, GC-MS 순도 99%)을 수득하였다. 여과액을 그 4분의 1 부피로 감소시키고, 제 2 분획 (3.7 g, 26% 수율, GC-MS 순도 100%)을 여과 및 소량의 메탄올 및 더 많은 양의 MTBE로 세척함에 의해 분리시킬 수 있었다. 전체 수율은 86%였고, 생성물을 어떠한 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 이용하였다.

[0274] 제 2 단계: 7-(4-메톡시페닐)-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]크산텐-14-움 테트라-플루오로보레이트 (h)의 합성. 아르곤 하에 반응을 수행하였다.

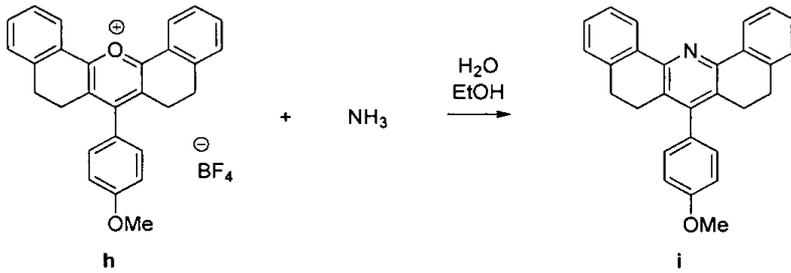


[0275]

[0276] 비활성 아르곤 대기에서 (디에틸옥소니오)트리플루오로보레이트 (7.83 g, 7.0 mL, 55.2 mmol, 1.2 eq)를 (E)-2-(4-메톡시벤질리덴)-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (g) (12.20 g, 46.2 mmol, 1 eq) 및 1-테트라론 (6.73 g, 46.0 mmol, 1 eq)의 교반된 혼합물에 첨가하였다. 첨가 완료 후에 혼합물을 100°C에서 5½시간 동안 가열시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 디에틸에테르 (50 mL)를 첨가하고 - 30분의 기간에 걸쳐 교반시킨 후 - 고형 생성물을 여과에 의해 분리시키고 디에틸 에테르로 세척함에 의해 정제시켰다. 진공에서 건조시킨 후, 황토색 고형물을 수득하였다. 생성물을 어떠한 추가 정제 없이 다음 단계에 이용하였다.

[0277] 수율: 6.66 g (30%)

[0278] 제 3 단계: 7-(4-메톡시페닐)-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]아크리딘 (i)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



[0279]

[0280] **h** (6.63 g, 13.9 mmol, 1 eq)를 에탄올 (175 mL, 1% 메틸에틸 케톤으로 변성됨)에 현탁시켰다. 강렬한 교반 하에 암모니아 용액 (32% 수용액, 18.3 g NH₃, 1.075 mol, 77 eq)을 적가하고, 혼합물을 주위 온도에서 17½시간 동안 교반시켜 라벤더색 현탁액을 수득하였다. 생성물을 여과에 의해 분리시키고, 에탄올 (250 mL)을 이용한 연속 세척에 의해 정제시켰다. 라벤더색 고형물 (91% 수율)을 수득할 수 있었다. 화합물을 어떠한 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 이용하였다.

[0281]

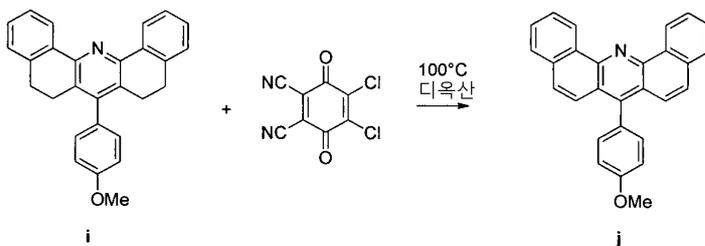
수율: 4.93 g (91%)

[0282]

HPLC: 91% (및 5%의 구성 이성질체)

[0283]

제 4 단계: 7-(4-메톡시페닐)디벤조[c,h]아크리딘 (**j**)의 합성. 산화성 탈수소화를 아르곤 하에 수행하였다.



[0284]

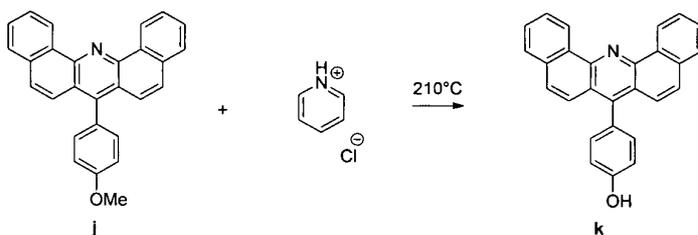
[0285] 비활성 아르곤 대기에서 **i** (4.93 g, 12.7 mmol, 1 eq)를 강렬한 교반 하에 80°C에서 무수 1,4-디옥산 (300 mL, 소듐 상에서 건조됨)에 용해시켰다. 2,3-디클로로-5,6-디시아노-*p*-벤조퀴논 (DDQ, 17.25 g, 76 mmol, 6 eq)을 5분의 기간에 걸쳐 부분씩 첨가하고 DDQ-용기를 무수 디옥산 (20 mL)으로 플라싱하였다. 거의 흑색인 혼합물을 비활성 대기를 유지하면서 80°C에서 2일 동안 교반시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 조심스럽게 500 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 첨가하고, 반응 용기를 포화된 Na₂CO₃ 용액 (250 mL) 및 물 (200 mL)로 플라싱하였다. 혼합물을 65°C에서 75분 동안 교반시킨 후 침전물이 가라앉게 하고, 고형 생성물을 여과에 의해 분리시키고 물 (전체 약 1000 mL)에서의 다중 슬러리화에 의해 정제하였다. 미정제 생성물을 진공에서 40°C에서 밤새 건조시킨 후, 고형물을 메틸렌 클로라이드 (20 mL)에 현탁시키고, 45분 동안 교반하고, 여과에 의해 분리시키고, DCM (2x 20 mL)으로 세척하고, 밤새 건조시켰다. 3.53 g의 황토색 고형물 (72% 수율)을 99.5%의 HPLC 순도로 수득하였다.

[0286]

구배 진공 승화에 의한 물질의 추가 정제가 가능하였다 (초기량: 1.00 g, 승화 수율: 67%).

[0287]

제 5 단계: 4-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페놀 (**k**)의 합성. 아르곤 하에 탈메틸화 반응을 수행하였다.



[0288]

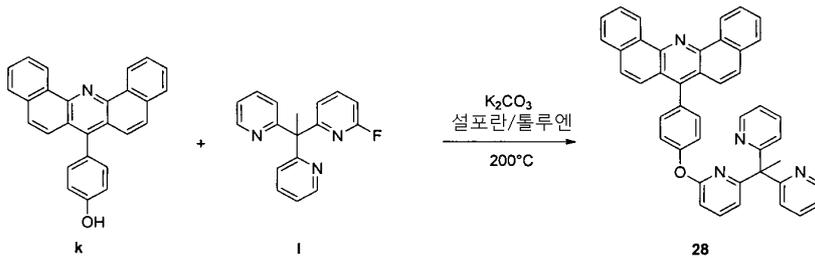
[0289] 압력 용기에서 **j** (1.00 g, 2.6 mmol, 1 eq) 및 피리디늄 하이드로클로라이드 (1.75 g, 15.1 mmol, 5.8 eq)의

혼합물을 비활성 대기하에 210℃까지 가열시키고 이 온도에서 3일의 기간 동안 강렬하게 교반시켰다. 혼합물이 실온으로 냉각되게 하였다. 굳어진 용융물을 클로로포름 (50 mL) 및 물 (50 mL)에 용해시키고 초음파 조에서 5분 동안 처리하였다. 층들을 분리시키고, 수성층을 클로로포름으로 추출하였다 (3x 50 mL). 그 후에, 합친 유기층들을 포화된 소듐 하이드로겐카르보네이트 수용액으로 세척한 후에 (5x 50 mL) 물로 세척하고 (3x 50 mL) 마그네슘 설페이트 상에서 건조시켰다. 40℃에서 용매의 증발은 울드로즈 색의 고형물을 생성하였다. 생성물을 임의의 추가 정제 없이 다음 단계에 직접 이용하였다.

[0290] 수율: 810 mg (84%)

[0291] HPLC: 98%

[0292] 제 6 단계: 7-(4-((6-(1,1-디(피리딘-2-일)에틸)피리딘-2-일)옥시)페닐)디벤조-[c,h]아크리딘 (28)의 합성. 축합 반응은 아르곤 하에 수행되었다.



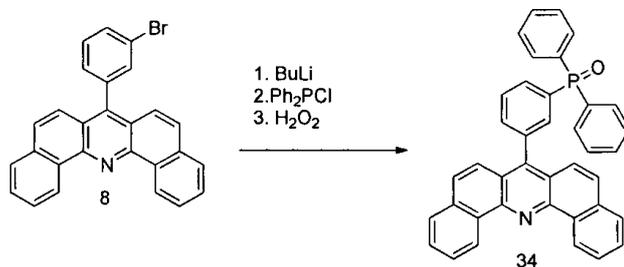
[0293]

[0294] 비활성 아르곤 대기에서, **k** (700 mg, 1.9 mmol, 1 eq), 포타슘 카르보네이트 (1.31 g, 9.5 mmol, 5 eq) 및 **l** (531 mg, 1.9 mmol, 1 eq)의 혼합물을 압력 용기에 두었다. 용기를 밀봉하고, 혼합물을 강한 교반 하에 200℃로 가열시켰다. 이러한 온도에서 5일의 반응 후에, 혼합물이 냉각되게 한 다음, 얼음/물 (300 mL)에 부었다. 압력 용기를 물로 플러싱하고 (2x 50 mL), 유기층이 거의 무색을 유지할 때까지 용액을 디클로로메탄으로 추출하였다 (3x 100 mL). 그 후에, 합친 유기층을 물로 세척한 다음 (3x 500 mL) 2 N 수성 염산 (2x 100 mL) 및 물 (300 mL)로 다시 세척하였다. 마그네슘 설페이트 상에서 건조시킨 후에, 용매를 진공에서 40℃에서 제거하였다. 10분에 걸쳐 교반하면서 물 (1,000 mL)을 첨가함에 의해 남아 있는 용액으로부터 생성물을 침전시키고, 여과, 물 (500 mL)을 이용한 세척 및 진공 건조 상자에서 40℃로 밤새 건조시킴에 의해 분리시켰다. 황토색 고형물 (0.94 g, 78% 수율, HPLC 순도 99.2%)을 수득하였다.

[0295] 상기 물질의 추가 정제를 구배 승화에 의해 수행하였다 (초기량: 0.93 g, 승화 수율: 43%).

[0296] 구조 34의 합성

[0297] 제 4 단계: ((3-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (34)의 합성. 부틸리튬 및 디페닐 포스핀 클로라이드와의 반응을 아르곤 하에 수행하였다.



[0298]

[0299] (**8**) (4.06 g, 9.35 mmol)을 60 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78℃로 냉각시키고, n-BuLi을 25분 내에 적가하고 (2.5 mol/L, 5.6 mL, 14.0 mmol), 반응 혼합물을 30분 동안 그 온도에서 교반하였다. 그 후 온도가 -50℃까지 상승하게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (2.17 g, 9.82 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 이어서 반응을 메탄올 (30 mL)로 쉐킹시키고, 용매를 증발시켰다. 고체 잔류물을 50 mL의 DCM에 용해시킨 다음, 8 mL의 수성 H₂O₂ (30 중량%)를 첨가하고, 혼합물을 24시간 동안 교반시켰다. 그 다음 반응 혼합물을 50 mL의 염수 및 2x50 mL의 물로 세척하고, 유기상을 건조시키고 증발시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크

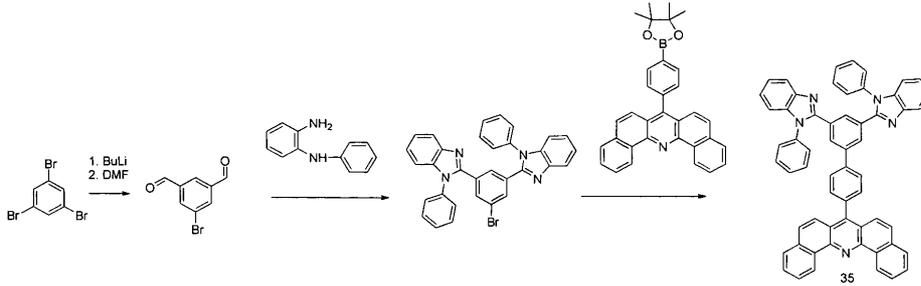
로마토그래피 (SiO₂, DCM, 이후 DCM/MeOH 99:1)에 의해 정제시켰다. 이어서 수득된 거품 같은 생성물을 40 mL의 아세트니트릴로 2회 세척하였다.

[0300] 수율: 3.1g (60%). 옅은 황색 고형물.

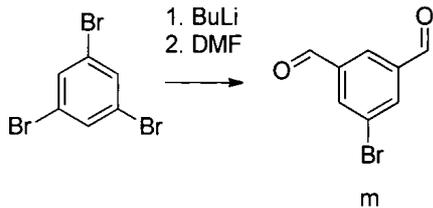
NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 27 (m) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.78 (d, 8.03 Hz, 2H), 7.95 (m, 3H), 7.85 (m, 2H), 7.76 (m, 11H), 7.57 (ddd, 1.39 Hz, 9.84 Hz, 7.24 Hz, 2H), 7.50 (m, 6H).

[0301] , m.p. 250°C (DSC 피크로부터).

[0303] 구조 35의 합성



[0304] 제 1 단계: 5-브로모이소프탈알데히드 (m)의 합성

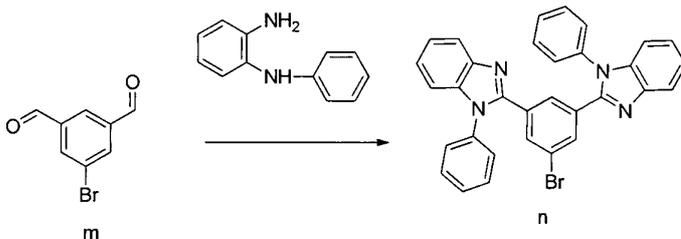


[0305] 트리브로모벤젠 (11.25 g, 35.7 mmol)을 380 mL의 디에틸에테르에 아르곤 하에 용해시킨 다음, 100 mL의 ^tBuLi (100 mL, 1.6 mol/L)을 -78°C에서 천천히 첨가하였다. 용액을 2시간 동안 -78°C에서 교반시키고, 8.5 mL의 디메틸포름아미드 (DMF)를 적가하였다. 그 후 용액이 실온까지 가온되게 하고 추가 2시간 동안 교반시켰다. 반응을 물로 퀸칭시키고, 생성물을 디에틸에테르로 추출하고, 용매를 증발시켰다. 8 g의 미정제 생성물을 수득하고, 크로마토그래피 처리하였다.

[0306] 수율: 4.6g (60%)

[0309] GC/MS 순도: 100%

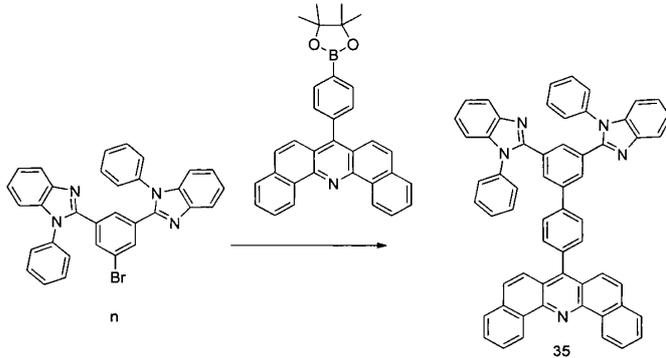
[0310] 제 2 단계: 2,2'-(5-브로모-1,3-페닐렌)비스(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸) (n)의 합성



[0311] 3 g의 5-브로모이소프탈알데히드 (m) 및 5.2 g의 페닐렌디아민을 25 mL의 톨루엔 및 270 mL의 아세트산에 아르곤 하에 용해시켰다. 용액을 72시간 동안 110°C에서 교반시켰다. 반응 혼합물을 증발시키고, 8 mL의 MTBE로 처리하고, 여과시켰다.

[0313] 수율: 2 g (27%), HPLC 순도 97.5%

[0314] 제 3 단계: 7-(3',5'-비스(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)-[1,1'-바이페닐]-4-일)디벤조[c,h]아크리딘 (35)의 합성



[0315]

[0316] 2.5g의 n, 3.3 g의 7-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)디벤조[c,h]-아크리딘, 800 mg의 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀을 아르곤 하에 50 mL의 톨루엔에 현탁시키고, 20 mL의 1M 포타슘 카르보네이트 수용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 48시간 동안 95°C에서 교반시켰다.

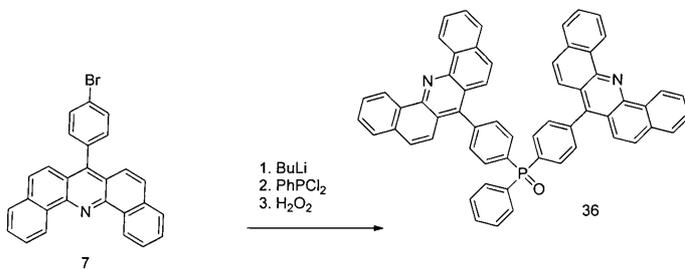
[0317] 그 후 반응 혼합물을 여과시키고, 수득된 고형물을 500 mL의 클로로포름에서 교반시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과시키고, 여과액을 증발시켰다.

[0318] 수율: 1.45g (45%), HPLC 순도 98%.

[0319] Mp. DSC 피크로부터 341°C.

[0320] 구조 36의 합성

[0321] 제 4 단계: 비스(4-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)(페닐)포스핀 옥사이드 (36)의 합성



[0322]

[0323] (7) (5.0 g, 11.5 mmol)을 65 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78°C로 냉각시키고, n-BuLi을 20분 내에 적가하고 (2.5 mol/L, 6.8 mL, 17.2 mmol), 반응 혼합물을 그 온도에서 30분 동안 교반시켰다. 이어서 온도가 -50°C까지 상승되게 하고, 디클로로(페닐)포스핀 (0.78 mL, 1.02 g, 5.75 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 그 후 반응을 50 mL의 메탄올로 킨칭시키고, 용매를 증발시켰다. 잔류물을 85 mL의 DCM에 용해시키고, 20 mL의 H₂O₂ aq. (30 중량%)를 첨가하고, 혼합물을 3일 동안 실온에서 교반시켰다. 그 후 반응 혼합물을 50 mL의 염수 및 2x25 mL의 물로 세척하고, 유기상을 건조시키고, 증발시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, DCM, 이후 DCM/MeOH 99.6:0.4)에 의해 정제시켰다. 이어서, 수득된 거품 같은 고형물을 20 mL의 아세토니트릴로 2회 세척하여, 1.9 g의 연오렌지색 고형물을 수득하였다 (40% 수율, HPLC 순도 96.0%).

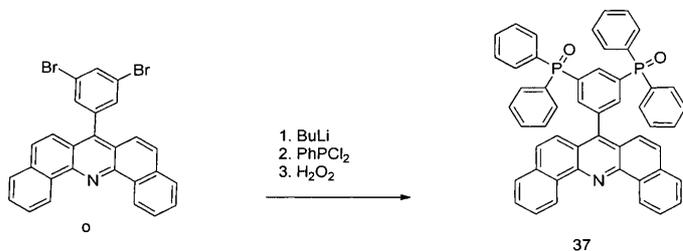
[0324] 상기 물질의 추가 정제를 구배 승화에 의해 수행하였다 (초기량: 1.92 g, 승화 수율: 77%, m.p. DSC 피크로부터 364°C).

NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 29.2 (m) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.82 (d, 8.13 Hz, 2H), 8.09 (dd, 8.12 Hz, 11.81 Hz, 2H), 8.00 (m, 1H), 7.90 (d, 7.68 Hz, 2H), 7.85 (m, 2H), 7.72 (m, 7H), 7.51 (d, 9.18 Hz, 2H),

[0325]

[0326] 구조 37의 합성

[0327] 제 4 단계: (5-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)-1,3-페닐렌)비스(디페닐포스핀 옥사이드) (37)의 합성



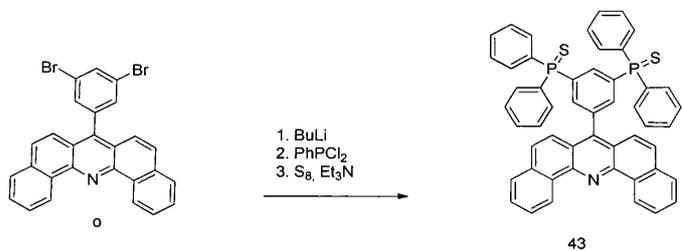
[0328]

[0329] 1 g의 **o**를 20 mL의 THF에 용해시키고, 3.65 mL의 부틸리튬 (1.6 M 용액)을 -78°C에서 첨가한 다음, 30분 동안 -78°C에서 교반시켰다. 용액을 -50°C까지 가온시키고, 1.2 mL의 디페닐포스핀 클로라이드를 적가하였다. 반응 혼합물이 자발적으로 실온까지 가온되게 하고, 밤새 교반시켰다. 그 후 반응을 몇 방울의 메탄올로 퀘칭시키고, 증발시키고, 잔류물을 50 mL의 DCM에 용해시켰다. 5.2 mL의 하이드로젠 퍼옥사이드 수용액 (30 중량%)을 0°C에서 상기 혼합물에 첨가하고, 실온에서 밤새 교반을 계속하였다. 그 후 반응 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 물로 세척하고, 건조시키고, 증발시켰다.

[0330] 이어서, 잔류물을 SiO₂ 상에서 크로마토그래피 처리하였다 (헥산:에틸 아세테이트 1:2 v/v).

[0331] 수율: 930 mg (63%), m.p. 315°C (DSC 피크로부터).

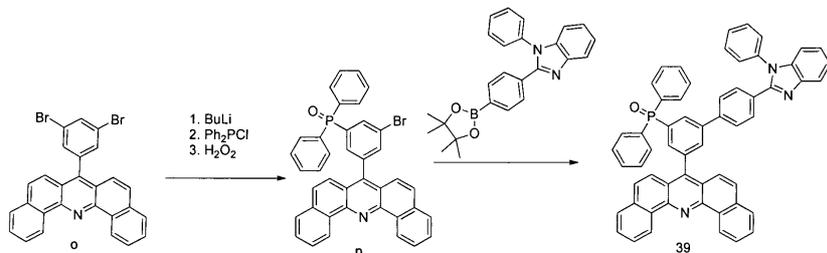
[0332] 구조 43의 합성: (5-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)-1,3-페닐렌)비스(디페닐포스핀 설파이드) (43)의 합성



[0333]

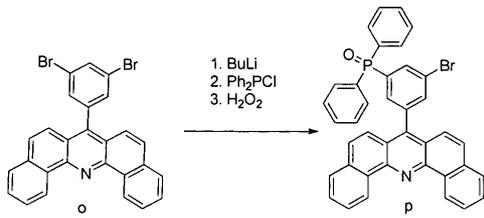
[0334] 43에 대한 합성 절차는, **o**를 출발 물질로서 이용하면서, 42와 유사하였다.

[0335] 구조 39의 합성



[0336]

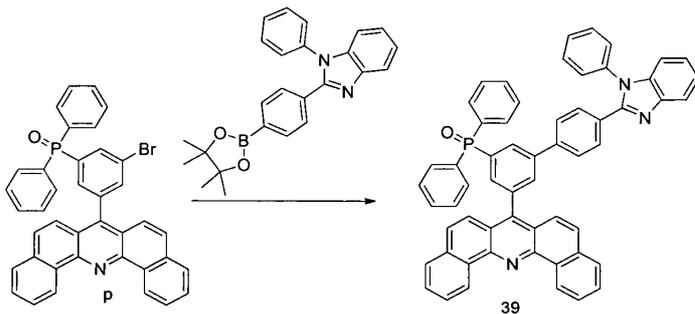
[0337] 제 4 단계: (3-브로모-5-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드의 합성



[0338]

[0339] **o** (1.62 g, 3.15 mmol)를 30 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78℃로 냉각시키고, n-BuLi를 15분 내에 적가하고 (2.5 mol/L, 1.5 mL, 3.78 mmol), 반응 혼합물을 그 온도에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도가 -50℃까지 상승되게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (0.73 g, 3.31 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 이어서, 반응을 20 mL의 메탄올로 퀸칭시키고, 용매를 증발시켰다. 잔류물을 30 mL의 디클로로메탄에 용해시키고, 4 mL의 H₂O₂ (aq., 30 중량% 용액)를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 24 h 동안 교반시켰다. 그 후 반응 혼합물을 40 mL의 염수 및 2 x 40 mL의 물로 세척하고, 유기상을 건조시키고, 증발시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, 디클로로메탄, 그 후 DCM/MeOH 99.5:0.5 v/v)에 의해 정제시켰다. 1.37 g의 옅은 황색 고형물을 수득하였다 (69% 수율, HPLC 순도 97.6%).

[0340] 제 5 단계: (5-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)-4'-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)-[1,1'-바이페닐]-3-일)디페닐포스핀 옥사이드 (39)의 합성



[0341]

[0342] 1.25 g의 **p**, 1.17 g의 1-페닐-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸 및 340 mg의 팔라듐 테트라키스 트리페닐포스핀을 아르곤 하에 20 mL의 톨루엔에 현탁시켰다. 9 mL의 1M 포타슘 카르보네이트 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 95℃에서 48시간 동안 교반시켰다.

[0343] 그 후 반응 혼합물을 여과시키고, 생성물을 여과액에 유지시켰다.

[0344] 여과액을 셀라이트 상에서 여과시키고, 증발시키고, 잔류물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피 처리하였다 (헥산 / 에틸 아세테이트 1:1 v/v).

[0345] 수율: 1 g (60%), HPLC 순도 99%.

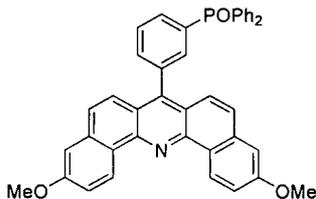
[0346] DSC 곡선 상에서 용융점 검출되지 않음, 분해 온도 Td: 610℃.

[0347] 구조 46-57의 합성

[0348] 구조 46-51을 적절한 디클로로아릴포스핀, 및 산화제로서 하이드로젠 퍼옥사이드를 이용하여, 구조 36과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0349] 구조 52-57을 적절한 디클로로아릴포스핀, 및 산화제로서 황 원소를 이용하여, 구조 42와 동일한 방식으로 제조하였다.

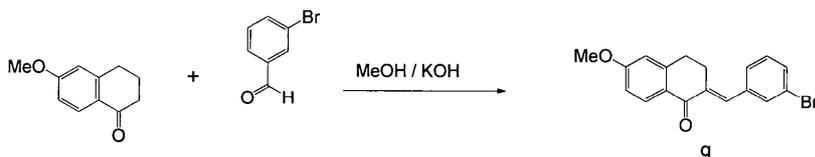
[0350] 구조 58의 합성



구조 58

[0351]

[0352] 제 1 단계: 2-(3-브로모페닐)-6-메톡시-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (q)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



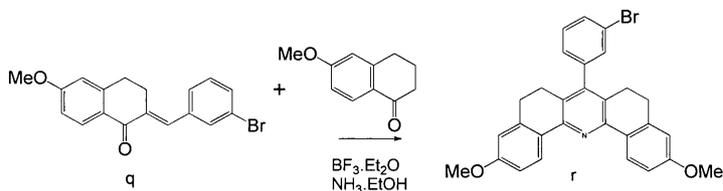
[0353]

[0354] 500 mL의 플라스크에 3-벤즈알데히드 (27.5 g, 0.148 mol)를 넣고, 20 mL의 THF를 첨가한 후에 6-메톡시테트라랄론 (20 g, 0.113 mol)을 첨가하였다. 그 결과 옅은 황색 현탁액이 생성되었다. 메탄올 (34.2 mL) 중 KOH의 4 wt% 용액을 적가하였고, 이로 인해 현탁액은 황색에서 회-적색으로 변했다. 현탁액을 4시간 동안 교반시켰다. 그 후 이것을 여과시키고, 고형물을 30 mL의 MeOH로 4회 그리고 30 mL의 MTBE로 1회 세척하였다. 여과액은 진한 적색으로 유지되었다.

[0355]

수율: 32 g 81.6%, HPLC 순도: 99.85%

[0356] 제 2 단계: 7-(3-브로모페닐)-3,11-디메톡시-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]-아크리딘 (r)의 합성. 두 반응 단계 모두는 아르곤 하에 수행되었다.



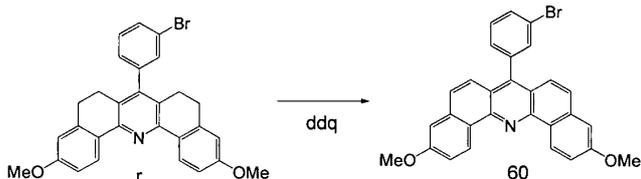
[0357]

[0358] q (15 g, 43.45 mmol) 및 6-메톡시테트라랄론 (7.43 g, 42.2 mmol)을 BF₃.THF (5.56 mL, 50.4 mmol)와 함께 500 mL의 2-웨이 플라스크에 도입시켰다. 혼합물을 110°C에서 18시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시켰다. 200 mL의 THF를 첨가하고, 초음파 조 하에서 교반시켰다 (10분). 그 후 현탁액을 여과시켜 9.76 g의 적색 고형물을 수득하였다. ESI-MS로 원하는 질량을 확인하였다. 수득된 고형물을 에탄올 (200 mL)에 넣어서, 오렌지색 현탁액을 발생시켰다. 그 후 암모늄 하이드록사이드의 수용액을 첨가함으로써 현탁액이 녹색으로 바뀌었다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 생성된 현탁액을 여과하고, 50 mL의 에탄올로 3회 세척하고, 건조시켰다.

[0359]

수율: 3.9g (18.5%). 순도 HPLC 98.4%.

[0360] 제 3 단계: 7-(3-브로모페닐)-3,11-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘 (60)의 합성. 산화성 탈수소화를 건조 용매를 이용하여 아르곤 하에 수행하였다.



[0361]

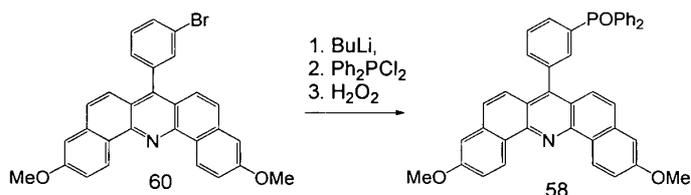
[0362] r (2 g, 4.0 mmol)을 125 mL의 디옥산에 용해시키고, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논을 첨가하였다 (12 g, 53 mmol). 혼합물을 아르곤 하에 5일 동안 환류시켰다. 그 후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 500 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 붓고, 70°C에서 30분 동안 교반시켰다. 이어서, 혼합물을 실온으로 냉각시키고; 침전된 물질을 여과시키고, 200 mL의 물로 세척하였다..

[0363] 수율: 1.8g 연갈색 분말 (90.9%). HPLC 순도 97%

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.65 (d, 8.98 Hz, 2H), 7.76 (ddd, 1.04 Hz, 1.92 Hz, 8.09 Hz, 1H), 7.65 (dd, 5.50 Hz, 8.22 Hz, 3H), 7.53 (t, 7.81 Hz, 1H), 7.48 (d, 9.2 Hz, 2H), 7.44 (dd, 2.58 Hz, 8.96 Hz, 3H), 7.32 (d, 2.55 Hz, 2H), 4.01 (s, 6H).

[0364]

[0365] 제 4 단계: (3-(3,11-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (58)의 합성. 부틸리튬 및 디페닐포스핀 클로라이드와의 반응을 건조 용매에서 아르곤 하에 수행하였다.



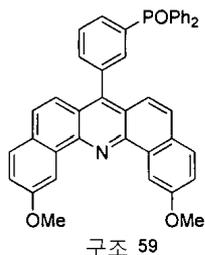
[0366]

[0367] 60 (1.8 g, 3.6 mmol)을 17.5 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78°C까지 냉각시키고, n-BuLi을 25분 내에 적가하고 (2.5 mol/L, 2.2 mL, 5.46 mmol), 반응 혼합물을 그 온도에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도가 -50°C까지 상승되게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (0.8 g, 3.65 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반시켰다. 이어서, 반응을 메탄올 (15 mL)로 킨칭시키고, 용매를 증발시켰다. 고형 잔류물을 50 mL의 DCM에 용해시킨 다음, 10 mL의 수성 H₂O₂ (30 중량%)를 첨가하고, 혼합물을 48시간 동안 교반시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 여과시키고, 회수된 고형물을 50 mL의 염수 및 2x50 mL의 물로 세척하고, 건조시켰다.

[0368] 수율: 670 mg 연갈색 분말, HPLC 순도 29.8%.

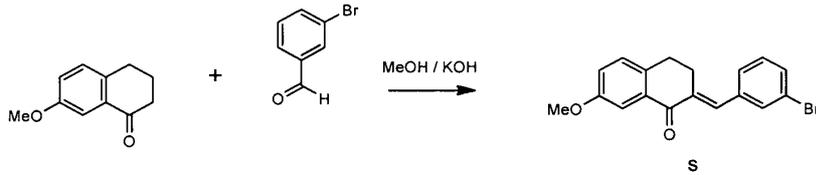
[0369] 한 번의 고진공 승화 후에, 순도는 99.3%에 도달했고 (연황색 분말) DSC로부터의 m.p.(1 K/분에서 개시)는 266 °C였다.

[0370] 구조 59의 합성



[0371]

[0372] 제 1 단계: 2-(3-브로모벤질리텐)-7-메톡시-3,4-디하이드로나프탈렌-1(2H)-온 (s)의 합성. 모든 조작은 상업적 용매/화학물질의 어떠한 추가 정제 없이 공기 중에서 수행되었다.



[0373]

[0374]

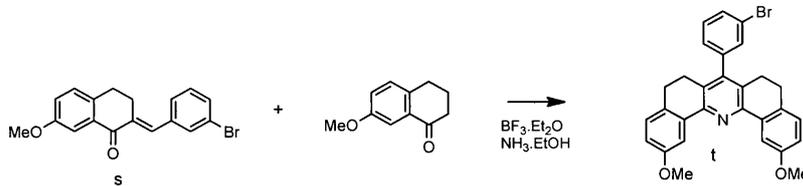
100 mL의 플라스크에 3-벤즈알데히드 (13.75g, 74.34 mmol)를 담은 후; 10 mL의 THF를 첨가하고 나서 7-메톡시테트라랄론 (10 g, 56.75 mmol)을 첨가하였다. 이에 의해 옅은 황색 현탁액이 생성되었다. 메탄올 (34.2 mL) 중 KOH의 4 wt% 용액을 적가함으로써, 현탁액이 황색에서 녹색으로, 그 후에 회색으로 바뀌었다. 10분의 교반 후에, 현탁액은 분홍색을 띠었다. 현탁액을 추가 3시간 동안 교반시켰다. 그 후 이것을 여과시키고, 고형물을 30 mL의 MeOH로 4회 그리고 30 mL의 MTBE로 1회 세척하였다. 여과액은 진한 적색으로 유지되었다.

[0375]

수율: 18.5g, 95%. HPLC 순도: 98.6%.

[0376]

제 2 단계: 7-(3-브로모페닐)-2,12-디메톡시-5,6,8,9-테트라하이드로디벤조[c,h]-아크리딘 (t)의 반응. 두 반응 단계 모두는 아르곤 하에 수행되었다.



[0377]

[0378]

s (19.9 g, 57.64 mmol) 및 7-메톡시테트라랄론 (9.86 g, 55.96 mmol)을 BF₃.THF (7.2 mL, 64.91 mmol)와 함께 500 mL의 2-웨이 플라스크에 도입시켰다. 혼합물을 110°C에서 18시간 동안 교반시키고, 실온으로 냉각시켰다. 200 mL의 MTBE를 첨가시키고, 혼합물을 초음파 조에서 10분 동안 교반시켰다. 100 mL의 MTBE를 다시 첨가하였다. 그 후 현탁액을 여과시키고, 회수된 고형물을 MTBE로 세척시켜 14.9 g의 적색 고형물을 수득하였다. ESI-MS로 예상되는 몰 질량을 확인하였다. 미정제 중간체를 에탄올 (250 mL)에 넣어서, 오렌지색 현탁액을 수득하였다. 그 후 암모늄 하이드록사이드의 수용액을 첨가함으로써 현탁액이 녹색으로 바뀌었다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 생성된 현탁액을 여과시키고, 회수된 고형물을 50 mL의 에탄올로 3회 세척하고, 건조시켰다.

[0379]

녹색 고형물을 EtOH로부터 재결정화시켰다.

[0380]

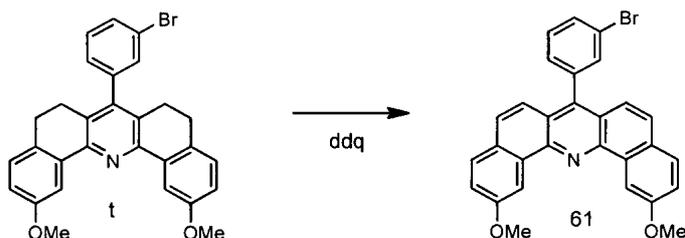
수율: 10.3g (32%). 순도 HPLC 98%.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 8.10 (d, 2.75 Hz, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.40 (m, 2H), 7.18 (d, 7.63 Hz, 1H), 7.14 (d, 8.23 Hz, 2H), 6.86, (dd, 2.78 Hz, 8.21 Hz, 2H), 2.78 (t, 7.27 Hz, 4H), 2.62 (m, 4H)

[0381]

[0382]

제 3 단계: 7-(3-브로모페닐)-2,12-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘 (61)의 합성. 산화성 탈수소화를 건조 용매를 이용하여 아르곤 하에 수행하였다.



[0383]

[0384]

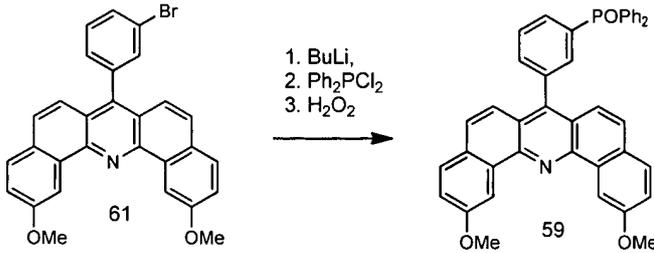
t (5 g, 10.03 mmol)를 250 mL의 디옥산에 용해시키고, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논을 첨가하였다 (13.66 g, 60.19 mmol). 그 후 혼합물을 아르곤 하에 2일 동안 환류시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로

냉각시키고, 500 mL의 포화된 소듐 카르보네이트 수용액에 붓고, 70°C에서 30분 동안 교반시켰다. 그 후 혼합물을 실온으로 냉각시키고; 침전된 물질을 여과시키고, 200 mL의 물 및 50 mL의 EtOH로 세척하였다.

[0385] 수율: 4.4 g (89%). ¹H NMR은 예상된 구조와 일치하였다:

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.21 (d, 2.41 Hz, 2H), 7.85 (d, 8.61 Hz, 2H), 7.76 (d, 8.06 Hz, 1H), 7.67 (m, 3H), 7.53 (t, 7.8 Hz, 1H), 7.44 (d, 7.52 Hz, 1H) 7.39 (m, 4H), 4.16 (s, 6H).

[0387] 제 4 단계: (3-(2,12-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐-포스핀 옥사이드 (59)의 합성. 부틸리튬 및 디페닐포스핀 클로라이드와의 반응은 건조 용매에서 아르곤 하에 수행되었다.



[0388] [0389] 61) (4.4 g, 8.9 mmol)을 50 mL의 THF에 용해시켰다. 용액을 -78°C로 냉각시키고, n-BuLi을 25분 내에 적가하고 (2.5 mol/L, 3.92 mL, 9.72 mmol), 반응 혼합물을 그 온도에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 온도가 -50°C까지 상승되게 하고, 디페닐포스핀 클로라이드 (1.96 g, 8.9 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반시켰다. 그 후 반응을 메탄올 (15 mL)로 퀸칭시키고, 용매를 증발시켰다. 고형 잔류물을 50 mL의 DCM에 용해시킨 다음, 10 mL의 수성 H₂O₂ (30 중량%)를 첨가하고, 혼합물을 24시간 동안 교반시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 50 mL의 염수 및 2x50 mL의 물로 세척하고, 유기상을 건조시키고, 증발시켰다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, DCM, 그 후 DCM/MeOH 99:1)에 의해 정제시켰다. 용매의 회전 증발 후에 수득된 거품 같은 생성물을 MeOH로부터 재결정화시켰다.

[0390] 수율: 3.5g 연황색 분말, HPLC 순도 97.8%. 고진공 승화 후에, 순도는 99.0%에 도달하였고 m.p.는 293°C였다 (DSC 피크로부터).

NMR: ³¹P NMR (CDCl₃, 121.5 MHz): δ (ppm): 27.1 (m) ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 9.19 (d, 2.60 Hz, 2H), 7.99 (ddt, 1.32 Hz, 7.71 Hz, 11.7 Hz, 1H), 7.87 (d, 8.62 Hz, 2H), 7.81 (m, 6H), 7.72 (dd, 1.38 Hz, 7.55 Hz, 1H), 7.67 (d, 9.18 Hz, 2H), 7.59 (m, 6H), 7.40 (dd, 2.68 Hz, 8.61 Hz, 2H), 7.34 (d, 9.14 Hz, 2H), 4.31 (s, 6H).

[0391] [0392] 디바이스 실시예

[0393] 비교 실시예

[0394] 전면 발광 청색 부분 픽셀을 다음과 같은 층 순서에 따라, 100 nm 두께의 Ag 애노드를 지닌 기판 상에 제작하였다:

[0395] 1. 120 nm의 두께를 지닌 정공 주입 및 수송층으로서의 p-도핑된 a-NPD;

[0396] 2. 10 nm의 두께를 지닌 도핑되지 않은 a-NPD;

[0397] 3. 20 nm의 두께를 지닌 Spiro-Pye:BCzVB (98.5:1.5)를 이용한 에미터 층. Spiro-Pye는 2,7-디-피레닐-9,9-스피로바이플루오렌이다. BCzVB는 1,4-비스[2-(3-N-에틸카르바조릴)비닐]-벤젠이다;

[0398] 4. 20 nm의 두께를 지닌 BPhen:LiQ (60:40) 전자 수송층;

[0399] 5. 전자 주입층으로서의 1 nm 두께의 LiQ 층;

- [0400] 6. 1,5 nm의 Ag, 그 다음 11 nm의 Mg를 지닌 캐소드;
- [0401] 7. 60 nm의 a-NPD의 아웃커플링(outcoupling) 층;
- [0402] 본 발명의 실시예
- [0403] 화합물 27:LiQ (60:40)로 대체된 동일한 층 두께의 전자 수송층을 제외하고는, 상기 설명된 대로 디바이스를 제조하였다.
- [0404] 본 발명의 실시예뿐 아니라 비교 실시예는 CIE 1931 차트 상에 X=0.15 및 Y=0.03-0.04의 컬러 좌표를 지닌 매우 진청색 방출을 지닌다.
- [0405] 도 6은 BPhen을 지닌 디바이스 (빈 사각형) 및 구조 27의 화합물을 지닌 디바이스 (검게 칠해진 사각형)의 IxV 곡선의 비교를 도시한다. 본 발명의 디바이스가 비교 실시예보다 훨씬 높은 전류를 지님을 볼 수 있다. 본 발명자들은 또한 8개의 본 발명의 디바이스에 대해 8개의 비교 디바이스의 전압을 비교하여, 본 발명의 디바이스가 항상 10 mA/cm²에서 적어도 0.5 V 이하의 보다 낮은 동작 전압을 지님을 발견하였다.
- [0406] 도 7은 둘 모두의 디바이스의 양자 효율 (QE_{eff}) 대 이의 휘도의 비교를 도시한다; 비교 데이터는 빈 사각형으로 표시되고 본 발명의 디바이스로부터의 데이터는 검게 칠해진 사각형이다. 전체 효율이 그다지 높지 않다는 사실은 추가 정제 없이 받은 대로 사용된 에미터 물질 때문이다. 본 발명의 디바이스는 BPhen를 지닌 디바이스에 비해 QE_{eff}의 5배 증가를 지님을 볼 수 있다. 본 발명의 디바이스의 동일한 장점은 둘 모두의 디바이스의 전류 효율 대 휘도를 비교한 도 8에서 확인될 수 있다; Bphen은 빈 사각형이고 본 발명은 검게 칠해진 사각형으로 표시된다.
- [0407] 예를 들어 다른 에미터 물질을 지닌, 다른 물질 특성을 요구하는 OLED 스택은 화학식 (I)에 따른 물질을 이용할 수 있다. 적합한 물질의 선택을 위한 최선의 규칙은 하기 표에서 제공되는 화학식 (I)에 따른 물질의 LUMO 수준이다:

물질 구조	THF 에서 LUMO vs. Fc/Fc+ (V)
(1)	-2.28
(2)	-2.28
(3)	-2.25
(4)	-2.26
(19)	-2.21
(23)	-2.20
(26)	-2.24
(27)	-2.24
(28)	-2.29
(29)	-2.22
(34)	-2.20
(36)	-2.19
(37)	-2.19
(39)	-2.19
(42)	-2.24

- [0408]
- [0409] 물질의 선택을 위한 또 다른 주요 수치는 요구되는 전도성이다. 전도성은, 예를 들어, 소위 2점 또는 4점 방법으로 측정될 수 있다. 본원에서, 전도성 물질, 예컨대 금 또는 인듐-주석-옥사이드의 접점들이 기판 상에 배치된다. 그리고 나서, 조사하고자 하는 박막을 기판 위에 적용시켜, 박막으로 접점들을 덮는다. 접점들에 전압을 가한 후에 전류를 측정한다. 접점들의 기하학적 구조 및 샘플의 두께로부터 저항력 및 이에 따라 박막 물질의 전도성이 측정될 수 있다. 4점 또는 2점 방법은 도핑된 층들에 대해 본질적으로 동일한 전도성 값을 제공할

는데, 그 이유는 도핑된 층들이 우수한 저항 접촉을 부여하기 때문이다. 10%의 NDOP1로 도핑된 화학식 (I)에 따른 물질에 대한 측정된 전도성의 예를 하기 표에 제공한다:

물질 구조	전도성 S/cm
(1)	6E-5
(2)	2E-5
(3)	3E-5
(4)	2E-6
(19)	7E-6
(23)	5E-6
(26)	1E-5
(27)	7E-5
(36)	2E-5

[0410]

[0411] 상기 결과는 비교를 위해 제공되며, 보다 강한 도펀트가 이용되는 경우 더 큰 전도성이 수득될 수 있고, 예를 들어 10 중량%의 W₂(hpp₄)로 도핑된 화합물 (4)는 5E-4 S/cm의 전도성을 갖는다.

[0412] 당업자는 상기 설명, 청구범위 및 도면에 기재된 특징들을 인지할 수 있고, 이러한 설명, 청구범위 및 도면은, 별도로 및 이들의 임의의 조합으로서, 본 발명을 그 다양한 형태로 실현하기 위한 재료가 될 수 있다.

[0413] **VIII. 기호, 약어, 용어**

[0414] OLED - 유기 발광 다이오드

[0415] 디스플레이 - 복수의 화소(픽셀)을 포함하는, 정보를 제공하기 위해 사용된 디바이스. 바람직한 디바이스는 능동 매트릭스 디스플레이이다. 픽셀은 상이한 컬러의 부분 픽셀에 의해 포함된다.

[0416] IETM - 본 발명의 전자 수송 물질은 화학식 (I)에 따른 화합물을 포함하는 전자 수송 물질이다.

[0417] IETL - IETM을 포함하는 전자 수송층.

[0418] EIL - 전자 주입층

[0419] ETL - 전자 수송층

[0420] HTL - 정공 수송층

[0421] HIL - 정공 주입층

[0422] EIM - 전자 주입 물질

[0423] ETM - 전자 수송 물질

[0424] HTM - 정공 수송 물질

[0425] HIM - 정공 주입 물질

[0426] EML - 발광층

[0427] p:HTL - p-도핑된 HTL

[0428] n:ETL - n-도핑된 ETL

[0429] QE_{eff} - 양자 효율

[0430] DCM 디클로로메탄

[0431] THF 테트라하이드로푸란

[0432] MTBE 메틸-3차-부틸에테르

[0433] NMR 핵자기공명

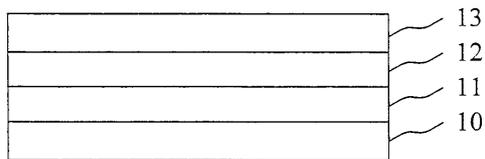
[0434] HPLC 고성능 액체 크로마토그래피; 화합물의 HPLC 순도는 본 출원을 통틀어 일반적인 "면적%" 비교 단위로 제공

된다 - 크로마토그램에서 모든 통합된 피크하 전체 면적에 대한 분석된 화합물에 할당된 피크하 면적의 비교에 기반함

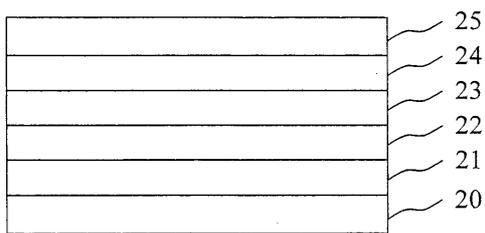
- [0435] GC/MS 가스 크로마토그래피/질량 분광분석법, GC/MS 순도도 면적%로 제공됨
- [0436] ESI-MS 전자분사-이온화 질량 분광법
- [0437] w/w 중량에 의한
- [0438] v/v 부피에 의한
- [0439] mol. 몰의 (예컨대 퍼센트)
- [0440] eq 당량
- [0441] LiQ 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트
- [0442] MeOH 메탄올
- [0443] EtOH 에탄올
- [0444] m.p. 용융점
- [0445] DSC 시차 주사 열량법

도면

도면1



도면2



도면3

삭제

도면4

삭제

도면5

삭제

도면6

삭제

도면7

삭제

도면8

삭제

专利名称(译)	显示		
公开(公告)号	KR102026369B1	公开(公告)日	2019-09-27
申请号	KR1020147018178	申请日	2012-11-30
[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		
发明人	파델, 음라네 프레취, 라모나 로터, 카르스텐 레쓰만, 루돌프 카르디나리, 프란수아		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/00 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C07D221/18 C07F9/5765 C07F9/64 C07F9/65583 H01L51/0072 H01L51/5076 C09B15/00 H01L27/3206 H01L27/3244 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0054		
审查员(译)	Jeonghyeonah		
优先权	2011191345 2011-11-30 EP 2011193070 2011-12-12 EP		
其他公开文献	KR1020140121389A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

包括至少一个有机发光二极管的显示器，其中至少一个有机发光二极管包括阳极，阴极，在阳极和阴极之间的发光层以及至少一层包含根据式(1)的化合物的显示器在阴极和发光层之间)：其中A1和A2独立地选自卤素，CN，取代或未取代的C1-C20-烷基或杂烷基，C6-C20-芳基或C5-C20-杂芳基，C1-C20-烷氧基或C6-C20-芳氧基，A3取代或未取代的C6-C40-芳基或C5-C40-杂芳基，m = 0、1或2，n = 0、1或2。

