(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월28일
(11) 등록번호 10-1423375
(24) 등록일자 2014년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 407/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0068932
(22) 출원일자 2012년06월27일
심사청구일자 2012년06월27일
(65) 공개번호 10-2014-0006179
(43) 공개일자 2014년01월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080085001 A

(73) 특허권자
(주) 에프엔지리서치
충북 청주시 흥덕구 비하동 784 1-503
(72) 발명자
윤도배
충청북도 청원군 강외면 오송생명3로 111 601-1703 (오송호반베르디움)
구영삼
충청북도 청주시 흥덕구 대신로73번길 14 청주금호어울림아파트 101-2001
(74) 대리인
사광영

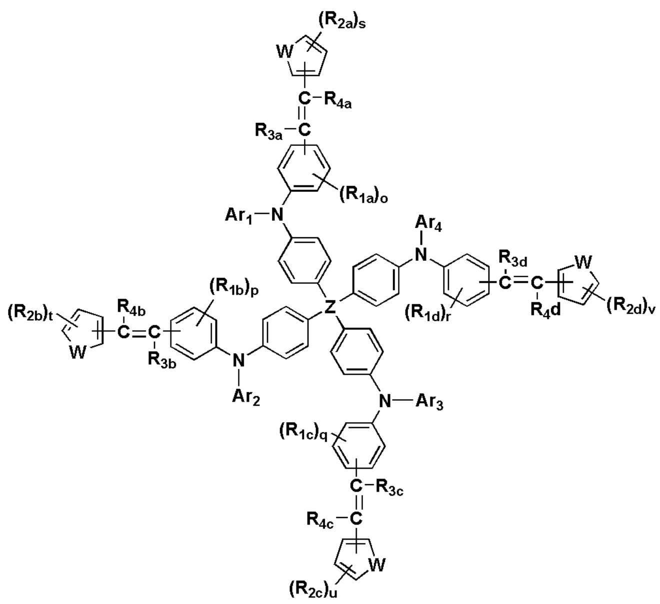
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 나영민

(54) 발명의 명칭 **유기전계발광 소자 제조용 테트라키스 페닐계 유기화합물**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 유기전계발광 소자용 화합물을 제공한다.

[화학식 I]



(상기 식에서,

Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

W는 산소원자 또는 황원자이고,

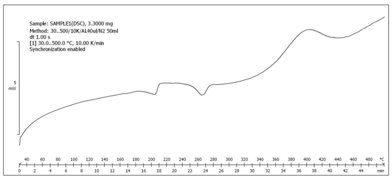
Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

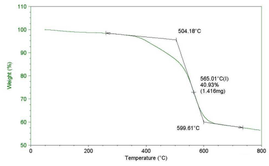
o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

대 표 도 - 도9



(a)



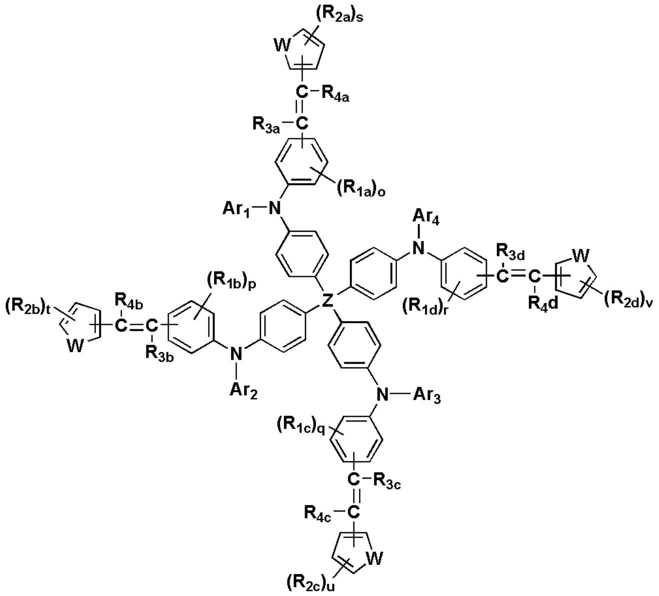
(b)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 I]



(상기 식에서,

Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

W는 산소원자 또는 황원자이고,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

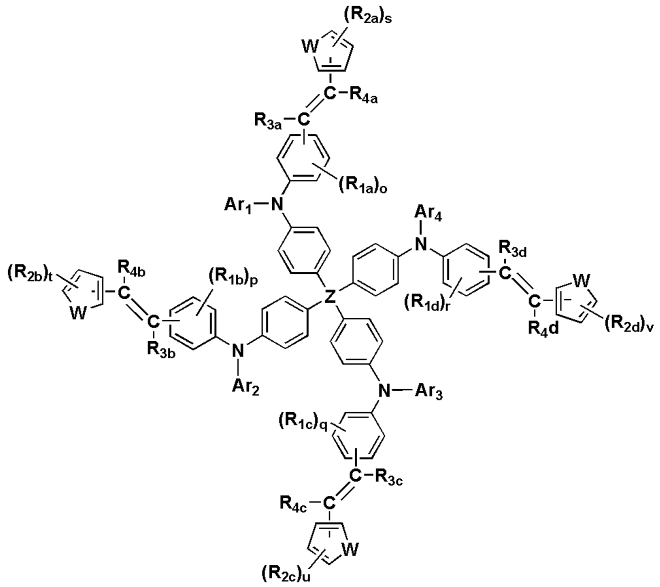
s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 II로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자용 화합물.

[화학식 Ⅱ]



(상기 식에서,

Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

W는 산소원자 또는 황원자이고,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

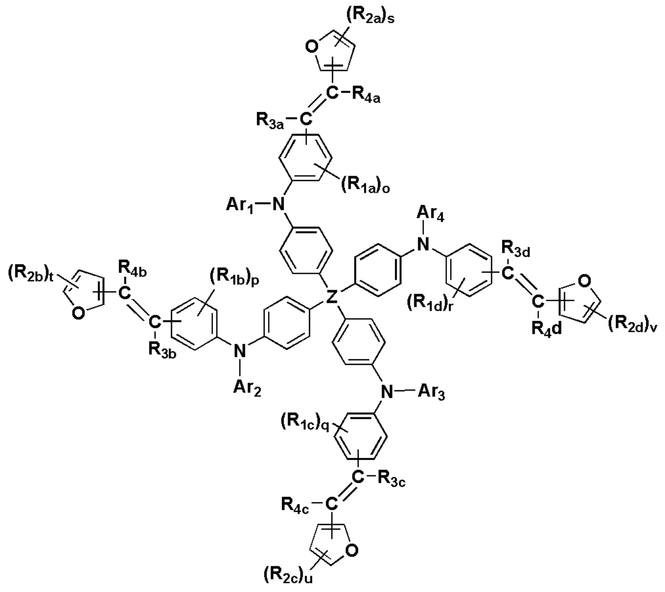
s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

하기 화학식 Ⅲ으로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 Ⅲ]



(상기 식에서,

Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

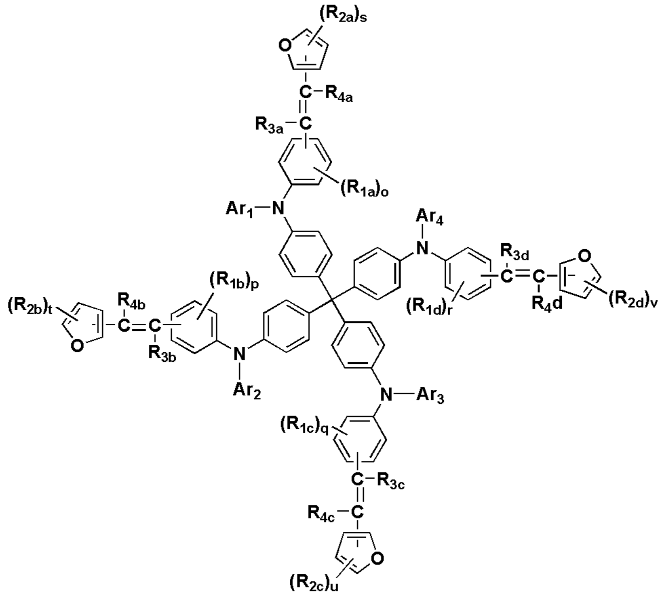
s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화학식 Ⅳ로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 Ⅳ]



(상기 식에서,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 5

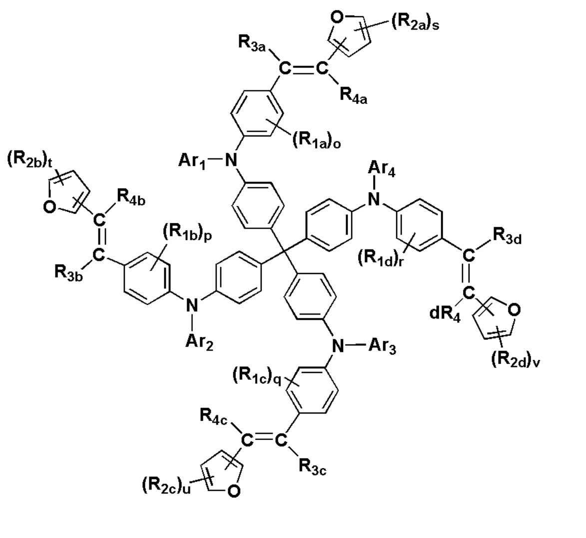
삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

하기 화학식 Ⅵ로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 VI]



(상기 식에서,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

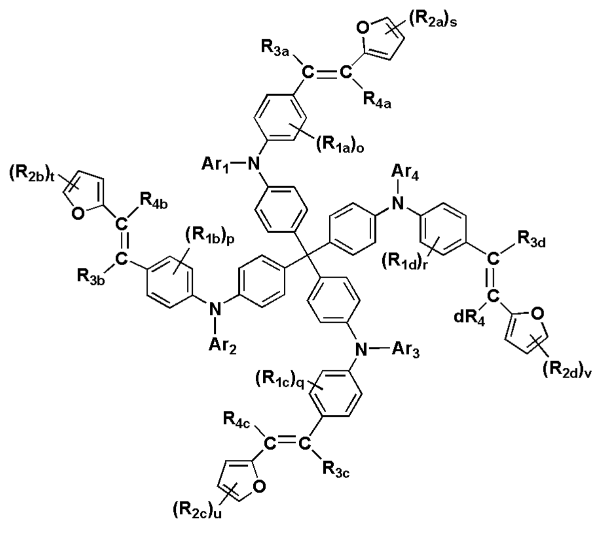
s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

하기 화학식 Ⅶ로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 Ⅶ]



(상기 식에서,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이고,

R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이고,

o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

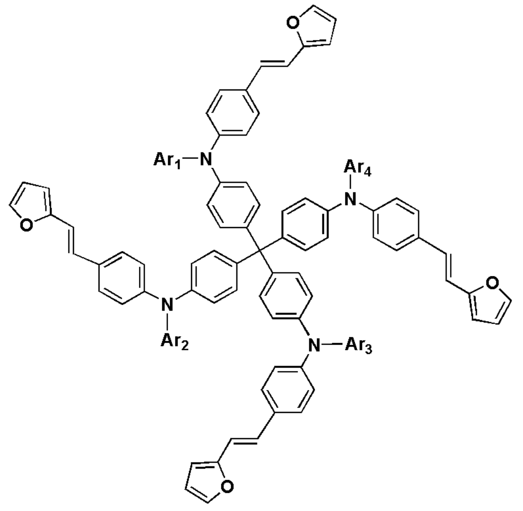
s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

하기 화학식 Ⅷ로 표시되는 것인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

[화학식 Ⅷ]



(상기 식에서,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 메틸기 또는 에틸기로 치환된 플루오렌기이다.)

청구항 9

제8항에 있어서,

Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4은 동일하며, 페닐기, o-톨루일기, m-톨루일기, p-톨루일기, 4-비페닐기, 9,9-디메틸-2-플루오렌기 중에서 선택된 치환기인, 유기전계발광 소자 제조용 화합물.

청구항 10

제1항 내지 제4항, 제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 발광층에 포함하는 유기전계발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기전계발광 소자의 제조에 이용되는 화합물에 관한 것으로, 보다 상세히는 발광층 재료로 유용하게 이용될 수 있는 테트라키스 페닐계 유기화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기전계발광 소자(Organic electroluminescent device)는 형광성 유기 화합물에 전류가 흐르면 스스로 빛을 내는 자체 발광형 유기물질을 말하며, 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diodes, 이하 'OLED')로도 지칭된다.

[0003] OLED는 종래 디스플레이 소자로 이용되는 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) 등에 비해 반응속도(응답속도), 휘도, 시야각, 콘트라스트, 소비전력 등의 물성에서 매우 우수하여 차세대 디스플레이 소자로 주목받아 왔다. 초기에는 수동형 OLED (Passive Matrix OLED; PMOLED) 형태로 개발되어 휴대폰과 같은 소형 디스플레이 소자로 양산되었으나, 지속적인 기술 개발을 통해 최근에는 능동형 OLED (Active Matrix OLED; AMOLED)를 이용한 대형 TV 양산을 앞두고 있다.

[0004] OLED의 전계발광 현상은 1963년 Pope, Kallmann, Magnete 에 의해 안트라센 결정에서 처음 발견되었으나, 400V 이상의 높은 구동 전압이 요구되며, 발광 효율(약 0.05% 이하)도 아주 낮아 실용화에 어려움이 있었다.

[0005] 1987년 C. W. Tang과 S. A. VanSlyke는 양극과 Mg-Ag 합금으로 된 음극 사이에 디아민을 정공수송층(HTL)으로 하고, 녹색 유기 발광물질인 트리스-8(하이드로퀴놀린)알루미늄(Alq_3)을 발광층 및 전자수송층으로 하여 각각 약 50nm 정도의 아주 얇은 박막으로 적층하여 10V 이하의 낮은 구동 전압에서도 1,000cd/m^2 이상의 휘도와 1.5 lm/W 수준의 높은 발광 효율을 나타내는 녹색 OLED 소자를 개발하였다(C.W. Tang, App. Phys. Lett. 1986, 48, 183; C.W. Tang and S.A. VanSlyke, App. Phys. Lett. 1987, 51, 913; A. Tsumura, et. al., App. Phys. Lett. 1986, 49, 1210). 상기 방법은 고휘도, 고효율의 차세대 디스플레이의 개발 가능성을 제시한 것으로, 현재까지 대표적인 OLED 제작 기법으로 이용되고 있다.

[0006] 오늘날 OLED는 도 1 및 도 2에서와 같은 다층 구조로 정립되어 있다. OLED는 음극(Cathode), 전자주입층(Electron Injection Layer; EIL), 전자수송층(Electron Transfer Layer; ETL), 발광층(Emission Material Layer; EML), 정공수송층(Hole Transfer Layer; HTL), 정공주입층(Hole Injection Layer; HIL), 양극(Anode), 투명기판(Glass)으로 구성된다. 전원이 공급되면 음극(Cathode)에서는 전자(-)가 전자수송층(Electron Transfer Layer; ETL)의 도움으로 유기물질인 발광층(Emission Material Layer; EML)으로 이동하고, 양극(Anode)에서는 정공(+)이 정공수송층(Hole Transfer Layer; HTL)의 도움으로 발광층(Emission Material Layer; EML)으로 이동하게 되어 발광층에서 만난 전자와 정공이 재결합하면서 여기자(exciton)를 형성하고 여기자가 기저상태(ground state)로 전이하면서 방출되는 에너지는 특정 파장의 빛으로 전환되어 발광된다.

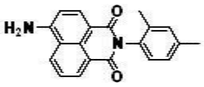
[0007] OLED에 사용되는 모든 재료들의 바람직한 특성은 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 하고, 유리전이온도(T_g)와 열분해온도(T_d)에서 높은 열안정성을 나타내야 하며 소자 작동시 발생하는 주울(Joule) 열로 야기되는 결정화에 의해 소자가 파괴되지 않도록 무정형이어야 하며 인접층과의 접착력은 좋은 반면 다른 층으로 이동되지 않아야 한다.

[0008] OLED용 발광층 재료는 단일항 여기상태에서 유래되는 형광재료와 삼중항 여기자에서 유래되는 인광재료로 나뉘며 발광색에 따라 청색·녹색·적색 등의 발광재료로 구분할 수 있다. 이러한 유기반도체 발광재료의 색상과 색순도는 밴드갭(Band gap)에 의해 정해지는 데, 밴드갭 2.75 eV 주변은 450 nm 부근의 빛 파장으로서 청색, 2.4 eV 주변은 510 nm 부근의 빛 파장으로 녹색, 2.0 eV 주변은 620 nm 부근의 빛 파장으로 적색으로 발광된다. 또한 발광층 재료는 호스트(Host) 물질과 게스트(Guest) 물질(이하, Dopant)로 나뉜다. 호스트 또는 도판트 각각의 물질만으로도 빛을 낼 수 있으나 자체 소광(Quenching) 현상으로 효율 및 휘도가 매우 낮아지고, 각각 분자들끼리 셀프-패킹(Self-Packing) 현상 때문에 각 분자의 고유한 특성이 아닌 엑시머(Excimer, 들뜬 이합체) 특성이 나타나기 때문에 발광효율 및 소자 안정성을 높이기 위해서는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만든다. 호스트 재료에 요구되는 특성으로는 먼저 우수한 전하수송 특성이 있어야 한다. 발광층에서도 정공이나 전

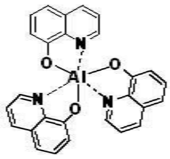
자를 이동시켜야 하기 때문에 적절한 이동도가 꼭 필요하다. 또 호스트 재료는 에너지를 도판트에 전달해야 하기 때문에 호스트의 발광 스펙트럼이 도판트의 흡수 스펙트럼과 잘 오버랩(Overlap)이 되어야 에너지 전이가 잘 일어난다. 에너지 측면에서도 호스트의 밴드갭(Band Gap)이 당연이 도판트의 갭보다는 넓어야 하며, 호스트의 LUMO 레벨이 도판트의 LUMO 보다 높아야 한다. 또한, 결정성이 없고 균일해야 한다. 도판트에 요구되는 특성으로는 EL 효율이 매우 높아야 하기 때문에 기본적으로 광발광(Photoluminescence)이 높아야 한다. 또 호스트에 잘 분산(Dispersion)되고 호스트와 같이 엑시프렉스(Exciplex, 엑시머)를 만들지 않아야 한다.

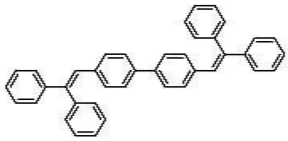
[0009] 현재 널리 사용되고 있는 형광 호스트 재료를 아래에 나타내었다. 대표적인 Host 재료로 알려져 있는 것은 Alq_3와 같은 금속착물계가 적색이나 녹색의 호스트 재료로 널리 알려져 있으며, 청색 호스트 재료로는 DPVBi 유도체가 널리 사용되고 있다.

[0010]

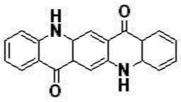

NA (Red)

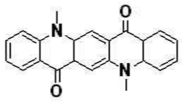
Bebq$_2$(Green)

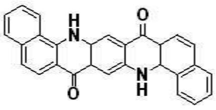

Alq_3 (Green)


DPVBi (Blue)

[0011] 대표적인 형광 도판트 재료를 하기에 나타내었다.

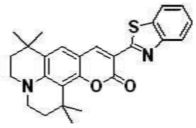

Qd-1


Qd-2


Qd-3

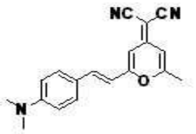
[0012]

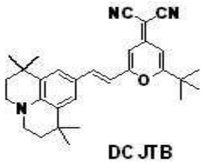
C540

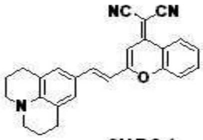

C545T

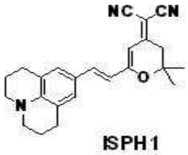
[0013] < Green Fluorescent Dopant >

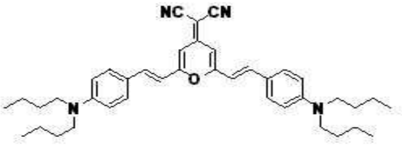
[0014]

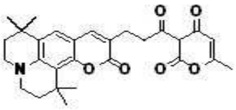

DCM1

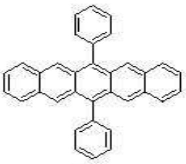

DCJTB

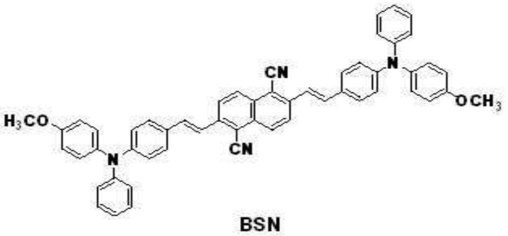

CHRO1

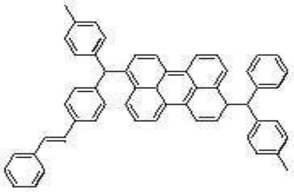

ISPH1


DADB


AAAP

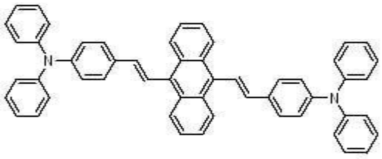

DPP

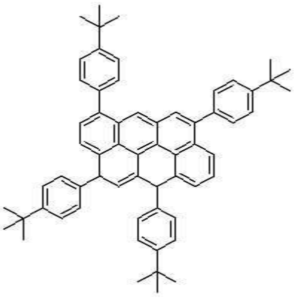

BSN

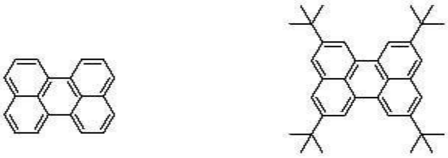

(PPA)(PSA)Pe-1

[0015] <Red Fluorescent Dopant >

[0016]


DSA


Anthanthrene


Perylene

[0017] < Blue Fluorescent Dopant >

발명의 내용

해결하려는 과제

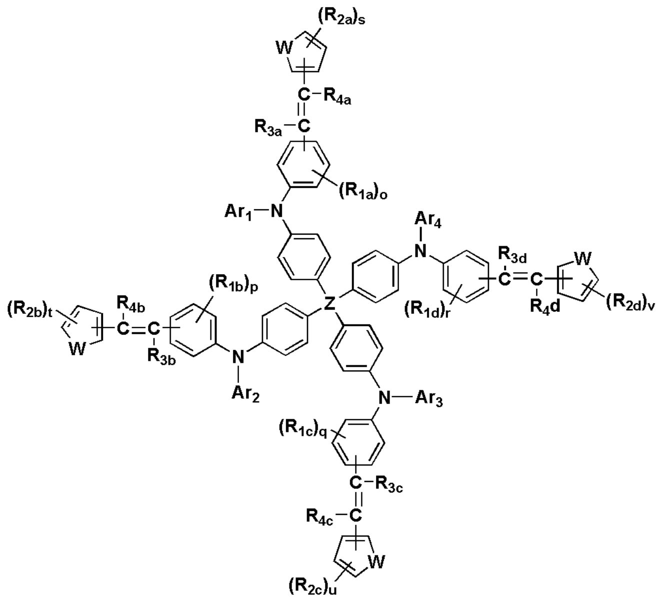
[0018] 본 발명은 UV 흡광, 발광, HOMO-LUMO 밴드갭이 양호하면서도 높은 열 안정성을 가지는 테트라키스 페닐계 청색 발광재료를 제공하는 데 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 화합물로부터 형성된 발광층을 포함하는 유기전계발광 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제공한다.

[0021] [화학식 I]



[0022]

[0023] (상기 식에서,

[0024] Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

[0025] W는 산소원자 또는 황원자이고,

[0026] Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 플루오렌기이고,

[0027] R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0028] o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

[0029] s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

[0030] 상기 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 발광층 재료로 이용될 수 있다.

[0031] 상기 화학식 I에서 알켄기는 E-형의 구조를 가지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 테트라키스 페닐계 유기 화합물은 높은 T_d값(313~410℃)을 가져 유기전계발광 소자에 요구되는 열안정성을 가지며, 371~381nm에서 최대 흡광을 450~466nm에서 최대 발광을 보이고, 2.92~2.99eV에서 HOMO-LUMO 밴드갭을 가지므로 OLED용 청색 발광 재료로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 유기전계발광 소자의 다층 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 유기전계발광 소자의 발광 원리를 나타낸 모식도이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 화합물 10a의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 4는 실시예 2에 따라 제조된 화합물 10b의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 5는 실시예 3에 따라 제조된 화합물 10c의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 6은 실시예 4에 따라 제조된 화합물 10d의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 7은 실시예 5에 따라 제조된 화합물 10e의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 8은 실시예 6에 따라 제조된 화합물 10f의 (a) ^{1}H NMR, (b) ^{13}C NMR 스펙트럼 데이터이다.

도 9는 실시예 1에 따라 제조된 화합물 10a의 (a) DSC, (b) TGA 스펙트럼 데이터이다.

도 10은 실시예 2에 따라 제조된 화합물 10b의 (a) DSC, (b) TGA 데이터이다.

도 11은 실시예 3에 따라 제조된 화합물 10c의 (a) DSC, (b) TGA 데이터이다.

도 12는 실시예 4에 따라 제조된 화합물 10d의 (a) DSC, (b) TGA 데이터이다.

도 13은 실시예 5에 따라 제조된 화합물 10e의 (a) DSC, (b) TGA 데이터이다.

도 14은 실시예 6에 따라 제조된 화합물 10f의 (a) DSC, (b) TGA 데이터이다.

도 15는 실시예 1에 따라 제조된 화합물 10a의 UV 흡수(UV Absoption) 및 발광(Photoluminescence) 스펙트럼 데이터이다.

도 16은 실시예 2 내지 4에 따라 제조된 화합물 10b, 10c, 10d의 UV 흡수(UV Absoption) 및 발광(Photoluminescence) 스펙트럼 데이터이다.

도 17은 실시예 5 및 6에 따라 제조된 화합물 10e, 10f의 UV 흡수(UV Absoption) 및 발광(Photoluminescence) 스펙트럼 데이터이다.

도 18은 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 화합물 10a, 10b, 10c, 10d, 10e, 10f의 순화전압전류곡선(Cyclic voltammogram, CV) 데이터이다.

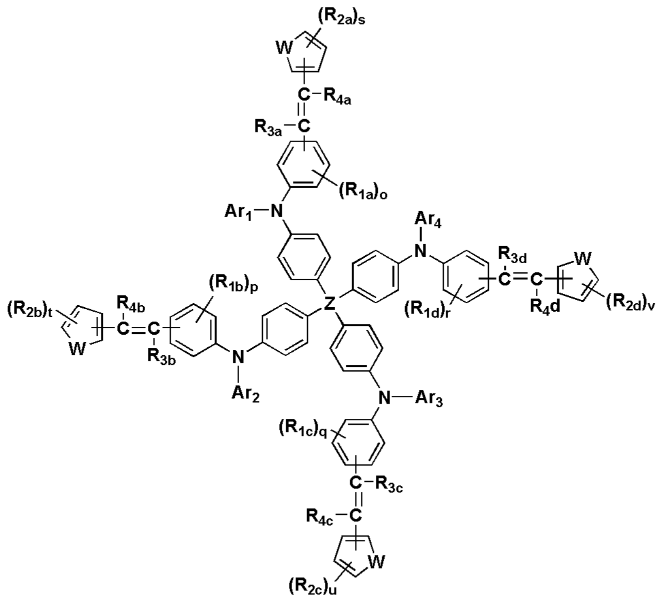
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명자들은 테트라키스 스피로 다환 구조 화합물과 9-페닐카바졸 유도체가 아민 결합된 특정한 아릴 아민 유도체가 유기전계발광 소자, 특히 전공수송재료로 유용하게 이용될 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0036] 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 유기전계발광 소자용 화합물을 제공한다.

[0037] [화학식 I]



[0038]

[0039] (상기 식에서,

[0040] Z는 탄소원자 또는 규소원자이고,

[0041] W는 산소원자 또는 황원자이고,

[0042] Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 비페닐기; 치환되지 않거나 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬기로 치환된 플루오렌기이고,

[0043] R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고,

[0044] o,p,q,r 은 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하고,

[0045] s,t,u,v 는 각 고리의 치환 갯수로서 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 치환수가 복수개인 경우 각 치환기는 동일하거나 상이하다.)

[0046] 상기 화학식 I의 화합물은 바람직하게는 청색 발광층 재료로 이용될 수 있다.

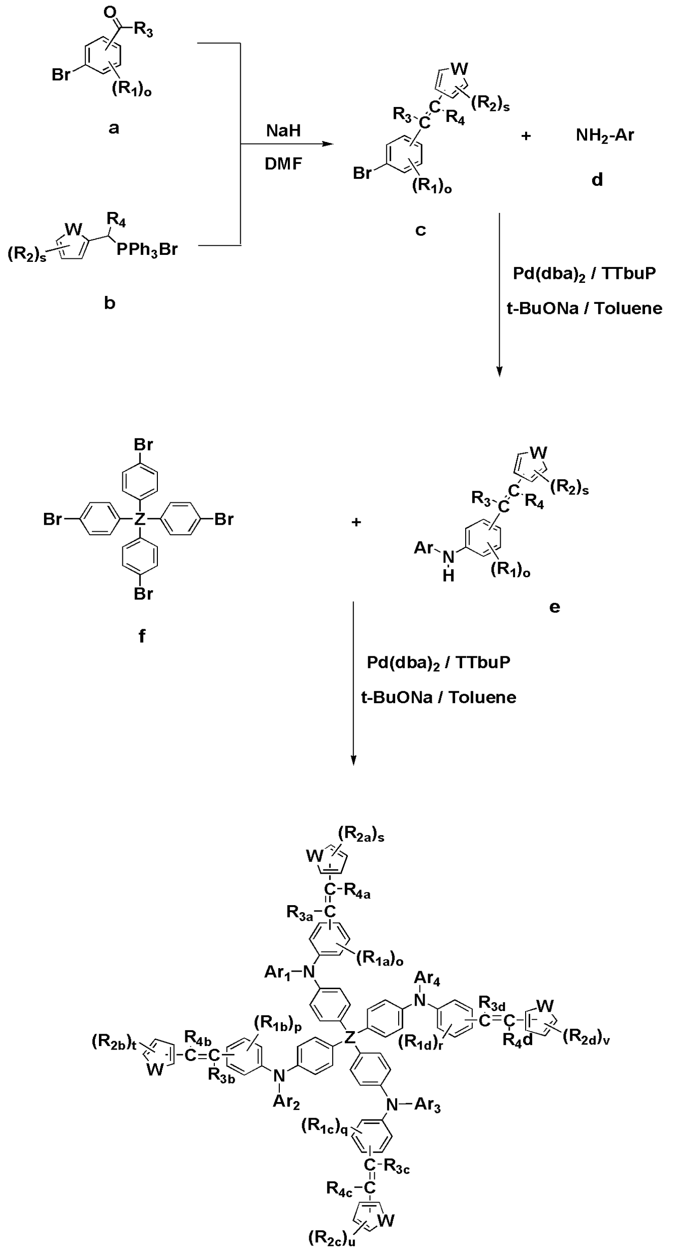
[0047] 상기 화학식 I에서 W는 산소원자, Z는 탄소원자인 것이 바람직하고, 알켄기는 E-형의 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0048] 또한, Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4는 바람직하게는 동일하며, 페닐기, o-톨루일기, m-톨루일기, p-톨루일기 또는 4-비페닐기를 가진다.

[0049] 또한, R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}는 동일, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}는 동일, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}는 동일, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 동일한 대칭 구조(symmetric structure)인 것이 바람직하다. 상기 R_{1a}, R_{1b}, R_{1c}, R_{1d}, R_{2a}, R_{2b}, R_{2c}, R_{2d}, R_{3a}, R_{3b}, R_{3c}, R_{3d}, R_{4a}, R_{4b}, R_{4c}, R_{4d}는 PL 값에 크게 영향을 주지 않는다. 상기 치환기는 바람직하게는 수소원자 또는 C_1~C_{15}의 직쇄 또는 측쇄 알킬이다.

[0050] 상기 화학식 I의 화합물은 하기 반응식 1에 따라 합성될 수 있다. 다만, 하기 반응식 I은 바람직한 합성 방법을 예시한 것으로, 공지의 다른 합성법의 조합으로 제조될 수도 있다.

[0051] [반응식 1]



화학식 I

[0052]

[0053] 화합물 a와 화학물 b를 유기용매, 산 조건 하에서 비티히 반응(wittig reaction)시켜 화합물 c를 합성한다.

[0054] 상기 제조된 화합물 c에 1차 아민 화합물(화합물 d)를 반응시켜 화합물 e를 합성한다. 이때 1차 아민에 Ar이 두 개 결합되는 것을 방지하기 위하여 화합물 d는 화합물 c에 대해 1.3 당량 이상 사용되는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 제조된 2차 아민 화합물(화합물 e)을 테트라키스(4-브로모페닐)메탄 또는 테트라키스(4-브로모페닐)실란과 반응시켜 상기 화학식 I을 합성한다.

[0056] 이 때 상기 화합물 e의 단일 종을 사용하면 대칭 구조의 테트라키스 화합물이 생성되고, 여러 종류의 화합물 e를 혼합하여 화합물 f와 반응시키면 비대칭 구조의 테트라키스 화합물이 생성된다.

[0057] 상기 화학식 I의 화합물은 합성 공정상 대칭 구조를 가지는 것이 바람직하다.

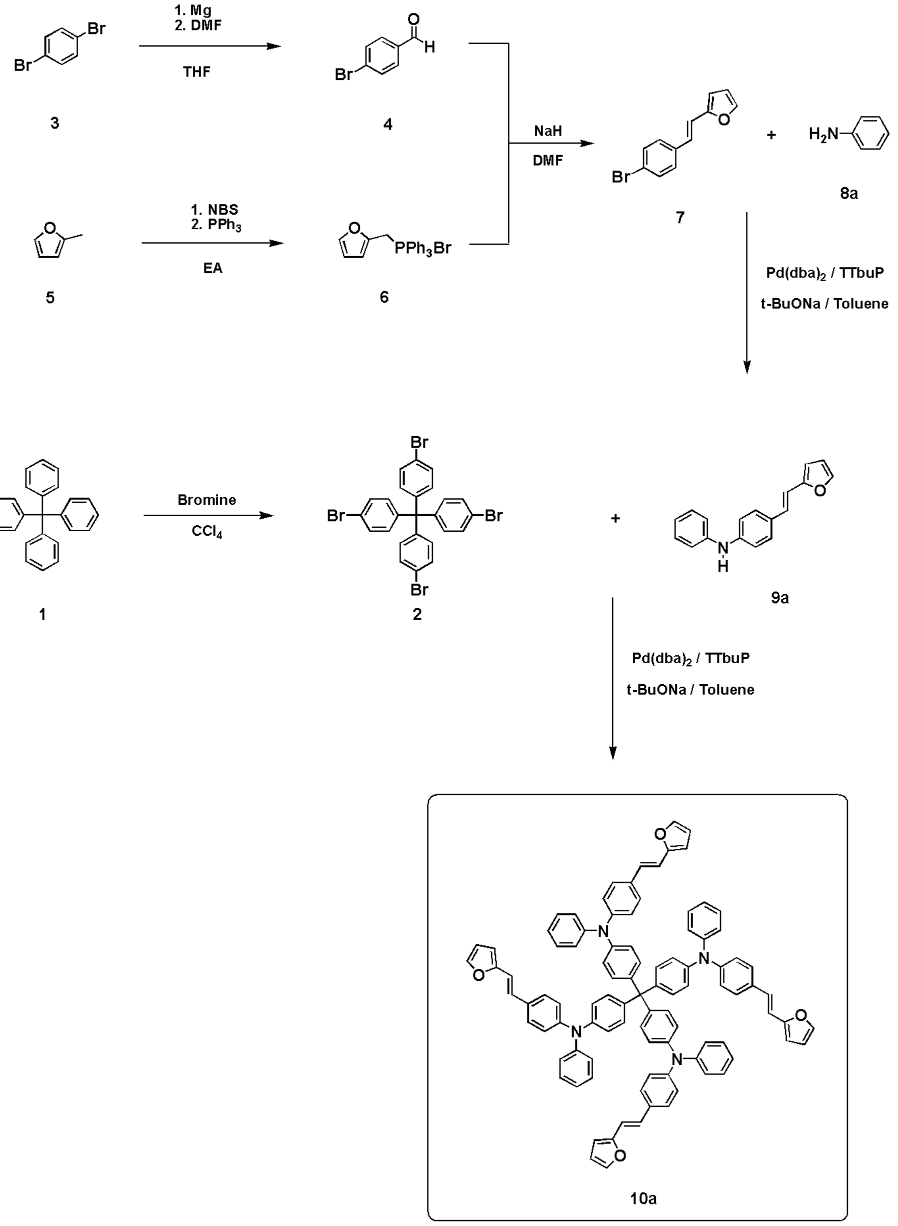
[0058] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0059] 하기 실시예에서 반응물 및 생성물의 NMR, LC-MS, CV, DSC, TGA, UV, PL 스펙트럼은 각각 JEOL NMR 400 Spectrometer, BRUKER NMR 400 Spectrometer, Agilent 1200 LC/MS, Agilent 6130 Quadruple LC/MS, EC epsilon cyclic voltammetry, Mettler Toledo DSC 1, SDT Q600, Perkin-Elmer Lambda 2S UV-visible spectrometer, Perkin LS Fluorescence Spectrometer를 사용하여 측정하였다. 합성에 필요한 시약은 Aldrich 와 TCI 그리고 Alfa Aesar 의 GR급 시약을 별도의 정제 없이 사용하였다.

[0060] <u>실시예 1 : 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylaniline)의 합성(화합물 10a)</u>

[0061] 하기 반응식 2에 따라 합성을 진행하였다.

[0062] [반응식 2]



[0063]

[0064] <u>A. Tetrakis(4-Bromophenyl)methane 합성(화합물 2)</u>

[0065] Tetraphenylmethane (화합물 1, 5.0g, 15.6mmol)과 Bromine (19.9g, 124.8mmol)를 Carbon tetrachloride (50ml)에 투입하고 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결되면 용매를 진공 증류한 후 Ethanol를 투입하여 결정

화하고 실온 여과한 여과물을 Ethanol:Chloroform (1:1 v/v 200ml)용액으로 정제하여 황토색 고체의 표제화합물 6.6g을 얻었다.(수율: 66.5%)

[0066] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39 (d, 8H *J* =8.8Hz) 7.00 (d, 8H *J* =8.8Hz)

[0067] B. 4-Bromobenzaldehyde합성(화합물 4)

[0068] 1,4-Dibromobenzene (화합물 3, 15.0g, 635.8mmol)를 dry THF (150ml)에 용해 시킨 후 Mg (1.5g, 635.8mmol)투입 후 40~50℃ 교반하여 Grignard reagent를 만든 후 온도를 0℃로 냉각 후 DMF (24ml)를 투입 후 상온으로 승온 교반 한다. 반응이 종결되면 과량의 정제수를 투입하고 EA로 추출하고 NH_4Cl 수용액으로 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 120~130℃에서 vacuum distillation하여 흰색 고체의 표제화합물 7.5g을 얻었다.(수율: 63.8%)

[0069] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.97 (s, 1H), 7.76 (d, 2H, *J* =8.4), 7.70 (d, 2H, *J* =8.4)

[0070] C. 2-Methylfuran TPP salt 합성(화합물 6)

[0071] 2-Methylfuran (화합물 5, 10.0g, 121.8mmol)를 EA (100ml)에 용해 시킨 후 N-Bromosuccinimide (22.7g 127.9mmol)를 투입하고 55~60℃ 2hr 교반한다. 반응이 종결되면 10~15℃로 냉각 후 여과하여 고체 부산물을 제거한다. 여과한 용액에 Triphenylphosphine (31.9g 121.8mmol)를 투입하고 승온하여 3hr reflux 교반한다. 반응이 종결되면 10~15℃ 로 냉각 후 여과 하여 황토색 고체의 표제화합물 48.0g을 얻었다.(수율: 93.1%)

[0072] ^{1}H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.89 (m, 3H), 7.68 (m, 15H), 7.42 (t, 1H, *J* =2.0Hz), 6.36 (d, 1H, *J* =3.2Hz), 6.18 (t, 1H), 5.12 (d, 2H, *J* =14.0Hz)

[0073] D. (E)-2-(4-Bromostyryl) furan합성(화합물 7)

[0074] 상기 (B)단계에 얻어진 4-Bromobenzaldehyde (화합물 4, 11.9g, 64.3mmol)과 상기 (C)단계에서 얻어진 2-Methylfuran TPP salt (화합물 6, 28.6g, 67.5mmol)를 DMF (178ml)에 투입 하고 온도를 -15~-10℃로 냉각한다. NaH (4.6g, 115.0mmol)를 투입 후 -15~-10℃에서 1hr 교반후 서서히 상온으로 승온하여 교반한다. 반응이 종결되면, 과량의 정제수를 투입하여 quenching 한 후 여과하여 crude (E)-2-(4-Bromostyryl)furan을 얻어 건조 한다. 건조된 화합물을 Silicagel column (Eluent solution: Toluene)으로 분리 농축한 후 Ethanol로 재결정하여 엷은 풀색 고체의 표제화합물 6.9g을 얻었다.(수율: 43.2%)

[0075] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ7.45 (m, 2H), 7.41 (d, 1H, *J* =2.0Hz), 7.32 (m, 2H), 6.96 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.87 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.43 (q, 1H, *J* =3.2, 2.0Hz), 6.37 (d, 1H, *J* =3.2Hz)

[0076] E. (E)-4-(2-(furan-2-yl)vinyl)-N-phenylaniline의 합성(화합물 9a)

[0077] 상기 (D)단계에서 얻어진 (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (화합물 7, 16.0g, 64.2mmol)과 aniline (화합물 8a, 16.1g, 173.4mmol)과 t-BuONa (8.0g, 83.5mmol)를 Toluene (160ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (2.22g, 3.8mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (1.3g, 3.2mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 노란색 계통 고체의 표제화합물 13.6g을 얻었다.(수율: 81.2%)

[0078] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.37 (m, 3H), 7.29 (m, 2H), 7.04 (m, 6H), 6.77 (d, 1H, *J* =16.0Hz), 6.41 (dd, 1H, *J* =3.2, 2.0Hz), 6.30 (d, 1H, *J* =3.2Hz), 5.79 (s, 1H)

[0079] F. 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylaniline)의 합성(화합물 10a)

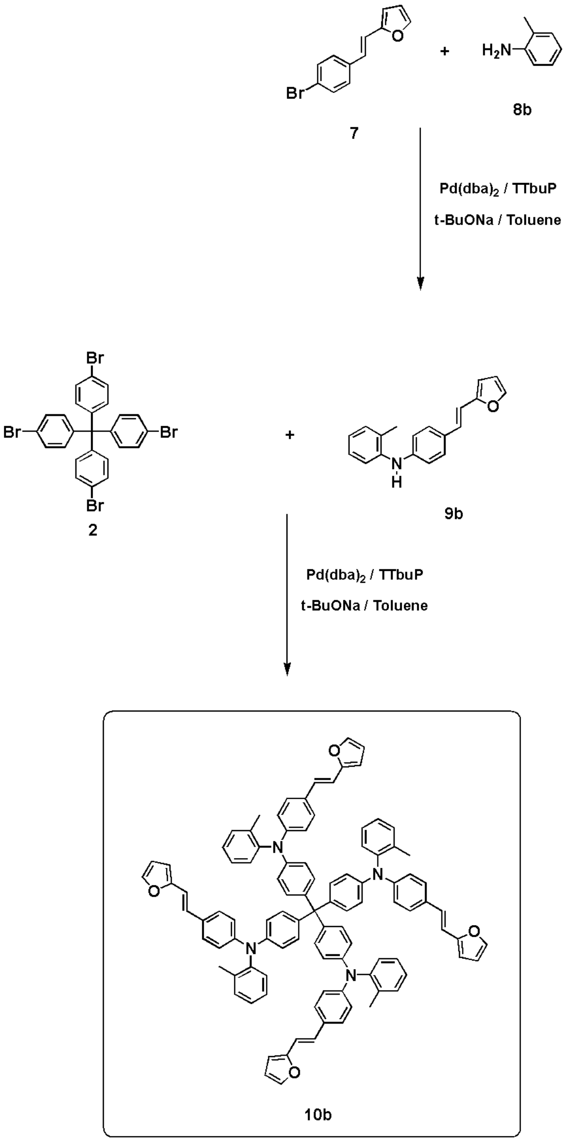
[0080] 상기 (A)단계에서 얻어진 Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol), 상기 (E)단계에서 얻어진 (E)-4-(2-(furan-2-yl)vinyl)-N-phenylaniline (화합물 9a, 1.64g, 6.29mmol), t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제화합물 1.6g을 얻었다.(수율: 75.1%)

[0081] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.38~6.95 (m, 60H), 6.77 (d, 4H), 6.41 (q, 4H), 6.30 (d, 4H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.59, 147.44, 147.21, 145.33, 141.89, 141.27, 131.99, 131.32, 129.37, 127.24, 126.71, 124.80, 123.81, 123.22, 122.59, 115.05, 111.67, 107.99, 63.17; LC/MS APCI+MM-ES Positive : Calcd. For $C_{97}H_{73}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1357.5, Found: 1357.5

[0082] 실시예 2 : 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-o-tolylaniline)의 합성(화합물 10b)

[0083] 하기 반응식 3에 따라 합성을 진행하였다.

[0084] [반응식 3]



[0085]

[0086] E. (E)-N-(4-(2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-2-methylaniline의 합성(화합물 9b)

[0087] 실시예 1의 (D)단계에서 얻어진 (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (화합물 7, 11.0g, 44.1mmol), o-Toluidine (화합물 8b, 8.0g, 75.0mmol), t-BuONa (6.3g, 66.2mmol)를 Toluene (165ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (1.52g, 2.6mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.89g, 2.2mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 노란색 계통 고체의 표제화합물 10.1g을 얻었다.(수율: 83.0%)

[0088] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ7.36 (m, 3H), 7.27 (m, 1H), 7.20 (d, 1H, *J* =7.6Hz), 7.16 (t, 1H, *J* =7.6Hz), 6.59 (m, 4H), 6.76 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.40 (q, 1H, *J* =3.2, 2.0Hz), 6.28 (d, 1H, *J* =2.8Hz), 5.46 (s, 1H), 2.26 (s, 3H)

[0089] F. 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-o-tolylaniline)의 합성

(화합물 10b)

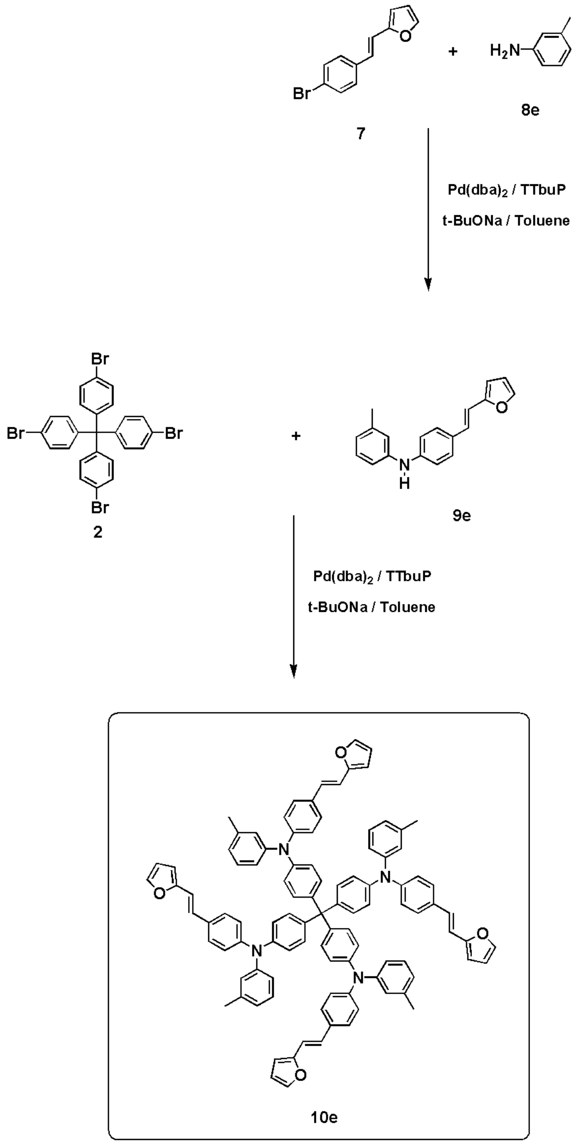
[0090] 상기 실시예 1의 (A)단계에서 얻어진 Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol), 상기 (E)단계에서 얻어진 BSF o-Toluene (화합물 9b, 1.73g, 6.29mmol)과 t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제화합물 1.17g을 얻었다.(수율: 52.7%)

[0091] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.29~6.85 (m, 56H), 6.73 (d, 4H), 6.39 (q, 4H), 6.28 (d, 4H), 2.02 (s, 12H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.74, 146.93, 145.03, 144.74, 141.76, 140.49, 136.60, 131.83, 129.95, 129.69, 127.49, 127.16, 126.93, 126.28, 121.01, 120.54, 114.44, 111.65, 1107.68, 62.93, 18.69; LC/MS APCI+MM-ES Positive : Calcd. For $C_{101}H_{81}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1413.6, Found: 1413.6

[0092] 실시예 3 : 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-m-tolylaniline)의 합성 (화합물 10c)

[0093] 하기 반응식 4에 따라 합성을 진행하였다.

[0094] [반응식 4]



[0095]

[0096] E. (E)-N-(4-(2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-3-methylaniline의 합성 (화합물 9c)

[0097] (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (화합물 7, 9.0g, 36.1mmol)과 m-Toluidine (화합물 8c, 5.8g, 54.2mmol)과 t-BuONa (5.2g, 54.2mmol)를 Toluene (135ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (1.25g, 2.1mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.73g, 1.8mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 노란색 계통 고체의 표제화합물 11.0g을 얻었다.(수율: 82.9%)

[0098] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ7.37 (m, 3H), 7.17 (m, 1H), 6.90 (m, 5H), 6.77 (d, 1H, *J* =16.0Hz), 6.41 (q, 1H, *J* =3.2, 2.0Hz), 6.29 (d, 1H, *J* =3.2Hz), 5.75 (b, 1H), 2.32 (s, 3H)

[0099] F. 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-m-tolylaniline)의 합성 (화합물 10c)

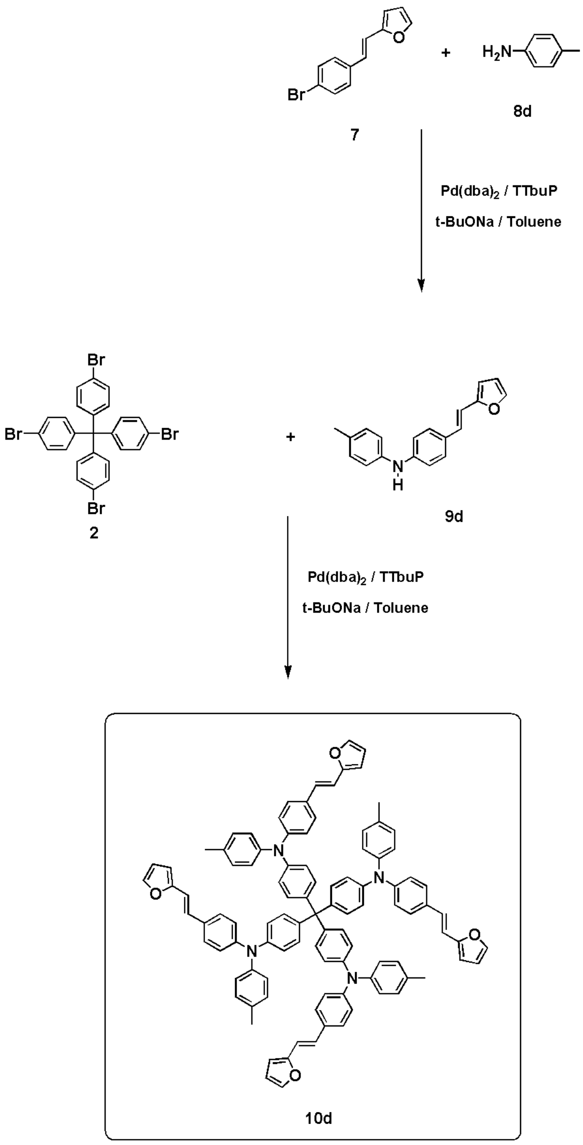
[0100] Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol)과 BSF m-Toluene (화합물 9c, 1.73g, 6.29mmol)과 t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제 화합물 0.8g을 얻었다.(수율: 36.0%)

[0101] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.37~6.85 (m, 56H), 6.77 (d, 4H), 6.40 (q, 4H), 6.29 (d, 4H), 2.26 (s, 12H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.63, 147.35, 145.37, 141.86, 141.18, 139.25, 132.41, 131.96, 131.09, 129.20, 127.20, 126.76, 125.68, 124.29, 123.64, 122.47, 122.24, 114.95, 111.65, 107.91, 63.16, 21.50; LC/MS APCI+MM-ES Positive : Calcd. For $C_{101}H_{81}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1413.6, Found: 1413.6

[0102] <u>실시예 4 : 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-p-tolylaniline)의 합성 (화합물 10d)</u>

[0103] 하기 반응식 5에 따라 합성을 진행하였다.

[0104] [반응식 5]



[0105]

[0106] E. (E)-N-(4-(2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-2-methylaniline의 합성 (화합물 9d)

[0107] (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (화합물 7, 11.0g, 44.1mmol)과 p-Toluidine (화합물 8d, 9.5g, 88.3mmol)과 t-BuONa (6.3g, 66.2mmol)를 Toluene (165ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 Pd(dba)$_2$ (1.52g, 2.6mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.89g, 2.2mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 MgSO$_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 노란색 계통 고체의 표제화합물 9.6g을 얻었다.(수율: 78.9%)

[0108] ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$): δ7.35 (m, 3H), 7.03 (m, 7H), 6.75 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.40 (q, 1H, *J* =3.4, 2.0Hz), 6.28 (d, 1H, *J* =3.2Hz), 5.70 (s, 1H), 2.31 (s, 3H)

[0109] F. 4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-N-p-tolylaniline)의 합성 (화합물 10d)

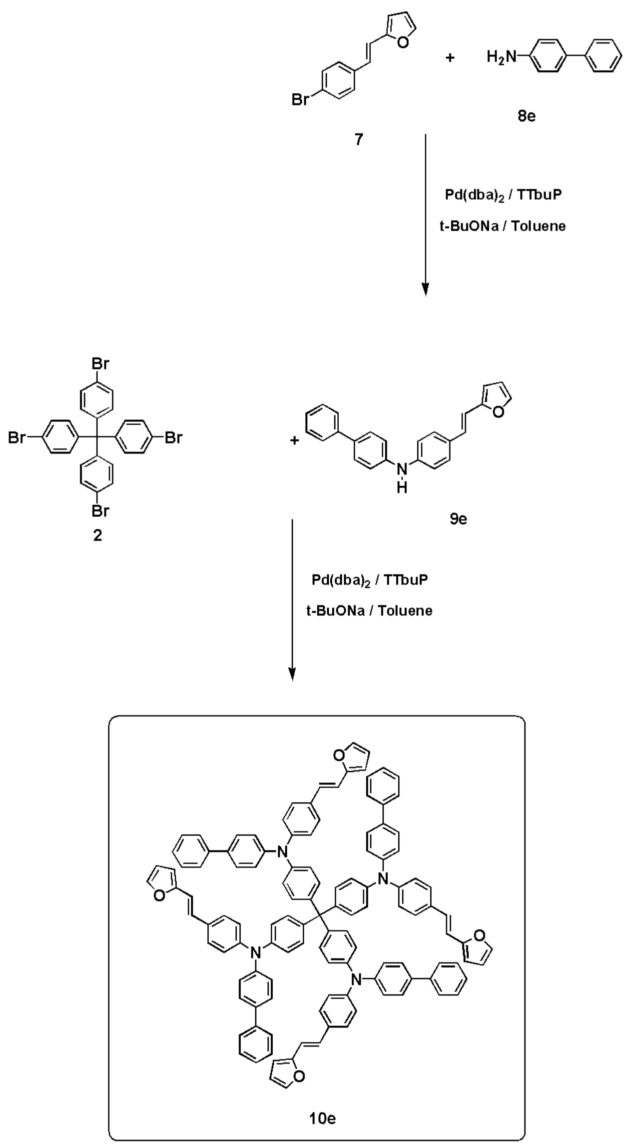
[0110] Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol)과 BSF p-Toluene (화합물 9d, 1.73g, 6.29mmol)과 t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제 화합물 0.9g을 얻었다.(수율: 42.8%)

[0111] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.37~6.94 (m, 56H), 6.75 (d, 4H), 6.40 (q, 4H), 6.28 (d, 4H), 2.31 (s, 12H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.66, 147.43, 145.40, 144.83, 141.82, 141.02, 133.28, 131.92, 130.80, 130.08, 127.16, 126.82, 125.47, 123.13, 122.16, 114.78, 111.64, 107.83, 63.09, 20.93; LC/MS APCI+MM-ES Positive : Calcd. For $C_{101}H_{81}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1413.6, Found: 1413.6

[0112] <u>실시예 5 : N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)bipenyl-4-aniline)의 합성 (화합물 10e)</u>

[0113] 하기 반응식 6에 따라 합성을 진행하였다.

[0114] [반응식 6]



[0115]

[0116] E. (E)-N-(4-(2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)biphenyl-4-amine의 합성 (화합물 9e)

[0117] (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (11, 11.0g, 44.1mmol)과 4-Aminobiphenyl (9.7g, 57.4mmol)과 t-BuONa (6.3g, 66.2mmol)를 Toluene (165ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 Pd(dba)$_2$ (1.52g, 2.6mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.89g, 2.2mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 풀색 계통 고체의 표제화합물 11.6g을 얻었다.(수율: 77.8%)

[0118] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ7.55 (m, 4H), 7.41 (m, 5H), 7.31 (m, 1H), 7.16 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.99 (d, 1H, *J* =16.0Hz), 6.78 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.41 (q, 1H, *J* =2.0, 3.2Hz), 6.30 (d, 1H, *J* =3.6Hz), 5.87 (s, 1H)

[0119] F. N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-

2-yl)vinyl)phenyl)bipenyl-4-aniline)의 합성 (화합물 10e)

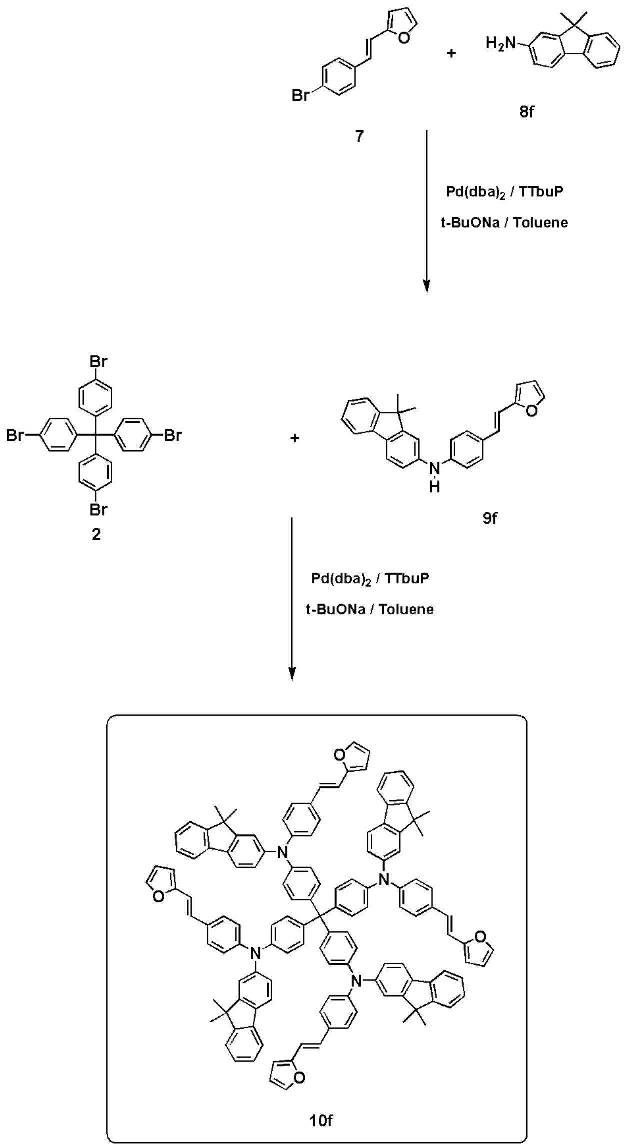
[0120] Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol)과 BSF p-Biphenyl (화합물 8e, 2.12g, 6.29mmol)과 t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제 화합물 0.9g을 얻었다.(수율: 36.4%)

[0121] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.48~7.05 (m, 72H), 6.98 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 6.40 (q, 4H), 6.29 (d, 4H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 153.57, 147.02, 146.75, 145.26, 141.95, 141.47, 140.58, 135.72, 132.09, 131.63, 128.84, 127.95, 127.34, 127.12, 126.97, 126.68, 124.65, 124.13, 122.86, 115.23, 111.70, 108.12, 63.30; LC/MS APCI Positive : Calcd. For $C_{121}H_{89}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1661.6, Found: 1661.6

[0122] 실시예 6 : N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine)의 합성(화합물 10f)

[0123] 하기 반응식 7에 따라 합성을 진행하였다.

[0124] [반응식 7]



[0125]

[0126] E. (E)-N-(4-(2-(furan-2-yl)vinyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine의 합성(화합물 9f)

[0127] (E)-2-(4-Bromostyryl) furan (화합물 7, 10.0g, 44.1mmol)과 9,9-Dimehtyl-2-aminofluorene (화합물 8f, 10.9g, 52.2mmol)과 t-BuONa (5.8g, 60.2mmol)를 Toluene (150ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃ 온도에서 Pd(dba)$_2$ (1.38g, 2.4mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.81g, 2.0mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 2회 세척한다. 얻어진 유기층을 MgSO$_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제화합물 11.9g을 얻었다.(수율: 78.5%)

[0128] ^{1}H NMR (400 MHz, CDCl$_3$): δ 7.63 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.28 (m, 3H), 7.18 (d, 1H, *J* =2.0Hz), 7.07 (m, 2H), 7.01 (d, 1H, *J* =30.4Hz), 6.78 (d, 1H, *J* =16.4Hz), 6.41 (q, 1H, *J* =3.2, 2.0Hz), 6.30 (d, 1H, *J* =3.2Hz), 5.91 (b, 1H), 1.47 (s, 6H)

[0129] F. N,N',N'',N'''-(4,4',4'',4'''-Methanetetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(N-(4-((E)-2-(furan-

2-yl)vinyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine)의 합성(화합물 10f)

[0130] Tetrakis(4-Bromophenyl) methane (화합물 2, 1.00g, 1.57mmol)과 BSF 2DM Fluorene (화합물 9f, 2.37g, 6.29mmol)과 t-BuONa (0.79g, 8.18mmol)를 Toluene (30ml)에 투입하고 40~45℃ 승온 교반한다. 40~45℃온도에서 $Pd(dba)_2$ (0.21g, 0.38mmol)를 투입하고 60~65℃ 승온하여 0.5hr 교반한다. 그리고 Tri-tert-butylphosphine 50% toluene solution (TTBuP-50T) (0.12g, 0.31mmol)을 투입하고 80~90℃에서 3hr 교반하여 반응을 종결한다. 상온으로 냉각하고 과량의 정제수 투입하여 quenching하고 toluene으로 추출한다. 유기층은 3.5% HCl 수용액으로 1회 세척한다. 얻어진 유기층을 $MgSO_4$처리하고 진공 농축하여 고체를 얻는다. 얻어진 고체를 Silicagel column (Eluent solution: toluene)으로 분리한다. 분리한 Toluene 용액을 중성 Aluminum oxide column (Eluent solution: toluene)을 통과시켜 농축한 후 n-Heptane으로 재결정하여 황토색 계통 고체의 표제 화합물 1.3g을 얻었다.(수율: 45.3%)

[0131] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 7.34~7.05 (m, 64H), 6.98 (d, 4H), 6.78 (d, 4H), 6.40 (q, 4H), 6.29 (d, 4H); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ(ppm) 155.21, 153.62, 147.36, 146.85, 145.55, 141.91, 141.37, 138.92, 134.71, 132.04, 131.18, 127.27, 127.07, 126.73, 126.67, 124.01, 123.52, 122.67, 122.57, 120.76, 119.56, 119.36, 115.03, 111.68, 108.00, 63.01, 46.90, 27.16; LC/MS APCI Positive : Calcd. For $C_{133}H_{105}N_4O_4$ (MH^+) m/z 1821.8, Found: 1822.8

[0132] 실험예 1 : DSC(Differential scanning calorimeter) 및 TGA(Thermogravimetry) 평가

[0133] 상기 실시예 1 내지 6에서 얻어진 화합물 10a 내지 10f에 대하여 10K/min속도로 50~400℃까지 DSC를 측정하고, 10K/min 속도로 50~800℃까지 TGA를 측정하여 결과를 도 9 내지 14에 나타내었고, 측정 결과값을 하기 표 1에 정리하였다.

[0134] 도 9는 화합물 10a(실시예 1), 도 10은 화합물 10b(실시예 2), 도 11은 화합물 10c(실시예 3), 도 12는 화합물 10d(실시예 4), 도 13은 화합물 10d(실시예 5),도 14는 화합물 10d(실시예 6)의 (a) DSC, (b) TGA 스펙트럼 데이터이다.

표 1

[0135]

실시예	화합물	T_g(℃)	T_m(℃)	T_d(℃)	T_{onset}(℃)
실시예 1	화합물 10a	-	200	404	504.18
실시예 2	화합물 10b	-	245	410	465.84
실시예 3	화합물 10c	-	150	313	432.90
실시예 4	화합물 10d	-	149	408	512.09
실시예 5	화합물 10e	-	150	391	520.96
실시예 6	화합물 10f	-	183	355	500.43

[0136] 도 9 내지 14에 나타난 DSC 그래프를 보면 분자량이 커서 T_g값은 나타나지 않았고, T_m값은 뚜렷하게 나타나지는 않았으나 그래도 T_m값을 정한다면 149~245℃로 측정되었다.

[0137] TGA 측정 결과 본 발명의 화합물의 T_d값(무게대비 5% 줄어든 지점)은 313~410℃에서 관찰되었다. 또한 베이스라인과 변곡점에서의 접선값(T_{onset})을 통상 분해온도로 보는데 432~520℃로 상당히 높은 온도로 측정되었다. 이 중 화합물 10c와 화합물 10f는 200℃ 이하에서 급격한 무게 변화를 보이는데, 이것은 잔류용매 때문에 생긴 것으로 보여진다. 화합물 10c는 다른 화합물에 비해 낮은 T_d값을 보이는데, 불순하기 때문인 것으로 판단된다.

[0138] 상기 측정된 TGA, DSC(일반적인 모습을 나타내지 않음) 결과로 볼 때, 본 발명에 따른 상기 화합물들은 OLED 소자에 유용하게 이용될 만큼 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 확인되었다.

[0139] 실험예 2: UV, PL,CV 평가

[0140] 상기 실시예 1 내지 6에서 얻어진 화합물들을 $CHCl_3$로 용해하여 0.01mM농도에서 UV 흡수 스펙트럼(UV-Vis spectrum)을 측정하고, 0.1mM 농도에서 PL 스펙트럼(Photoluminescence spectrum)을 측정하여 도 15 내지 17에 나타내었고, 측정 결과값을 하기 표 2에 정리하였다.

[0141] 또한, CV측정은 전해질로는 0.1M Tetraethylammoniumtetrafluoroborate와 MC용매를 사용하였으며, 시료는 0.5mM 농도로 묽혀서 사용하였다. 상온, 아르곤 분위기에서 100mV/s의 스캔 속도로 측정하였으며, Pt전극을 working Electrode로 Pt wire와 Ag/AgCl 전극을 Counter Electrode와 Reference Electrode로 사용 하였으며, 같은 전해질 용액에서 같은 기준 전극을 사용하여 ferrocene을 기준으로 측정하여 도 18에 나타내었고, 측정 결과값을 하기 표 2에 정리하였다.

[0142] 도 15는 화합물 10a, 도 16은 화합물 10b, 10c 및 10d, 도 17은 화합물 10e 및 10f의 UV 흡수(UV Absoption) 및 발광(Photoluminescence) 스펙트럼 데이터이다.

[0143] 도 18은 화합물 10a, 10b, 10c, 10d, 10e 및 10f의 순화전압전류곡선(Cyclic voltammogram, CV) 데이터이다.

표 2

[0144]

실시예	화합물	UV λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO Energy gap (eV)
실시예 1	화합물 10a	378	454	-5.05	-2.07	2.99
실시예 2	화합물 10b	378	450	-5.05	-2.05	2.99
실시예 3	화합물 10c	379	451	-5.03	-2.09	2.94
실시예 4	화합물 10d	381	455	-5.03	-2.08	2.95
실시예 5	화합물 10e	377	453	-5.06	-2.09	2.97
실시예 6	화합물 10f	371	466	-5.04	-2.12	2.92

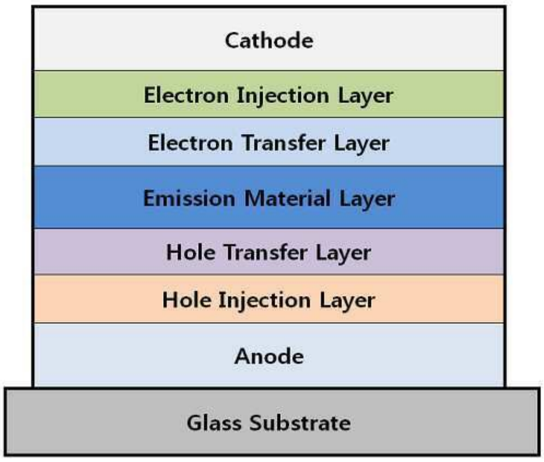
[0145] 도 15 내지 17에 보이는 바와 같이 PL 스펙트럼(Photoluminescence spectrum)은 0.1mM 농도로 측정하였을 때, UV 최대 흡광도는 371~381nm에서 관찰되었으며, PL 최대 피크는 454~466nm에서 측정되었다. 화합물 10a 내지 10e에서는 UV및 PL값이 거의 비슷하게 측정되었으나, 화합물 13f의 경우 플루오렌 치환기의 벤젠 고리가 한 평면을 이뤄 HOMO-LUMO gap이 작아져서 450nm에서 벗어난 PL값이 측정되었다.

[0146] 측정 결과 HOMO-LUMO 에너지 gap이 2.92~2.99eV로 측정되었다. 화합물 10a 내지 10f 모두에서 비슷한 에너지 gap이 측정되었다.

[0147] 이상의 결과로 볼 때, 본 발명에 따른 화합물은 형광 전계발광 소자에 우수한 Blue fluorescent materials로 사용될 수 있는 것으로 확인되었다.

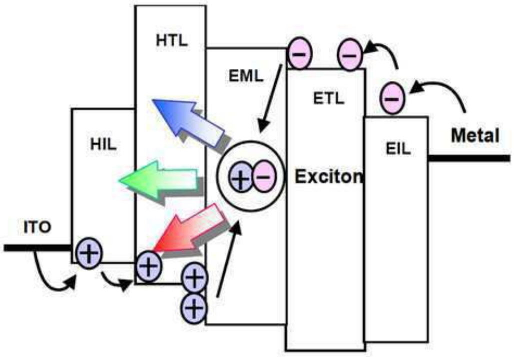
도면

도면1

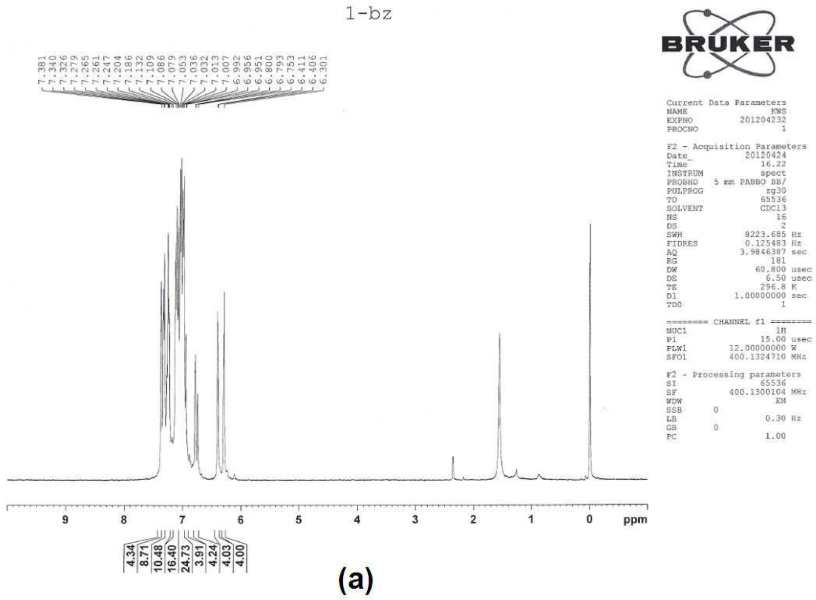


Organic Light Emitting Diodes

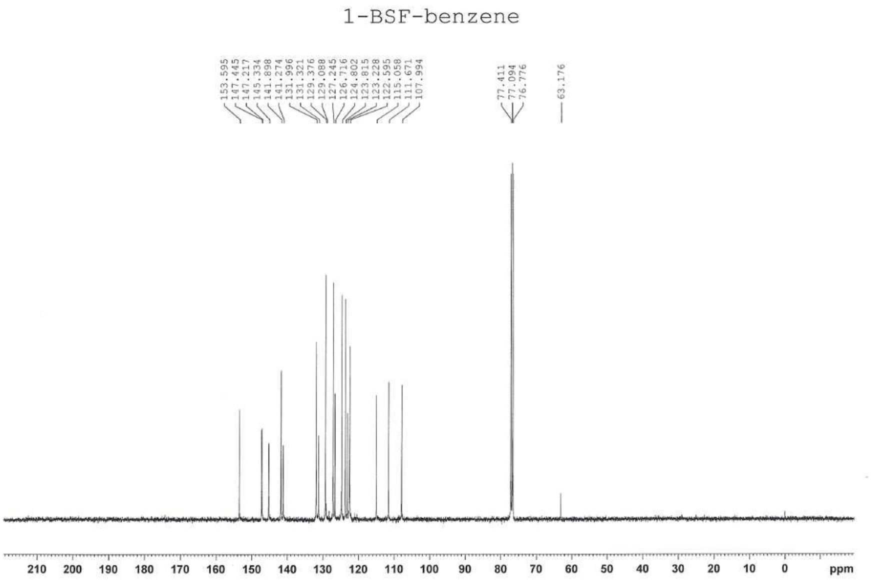
도면2



도면3

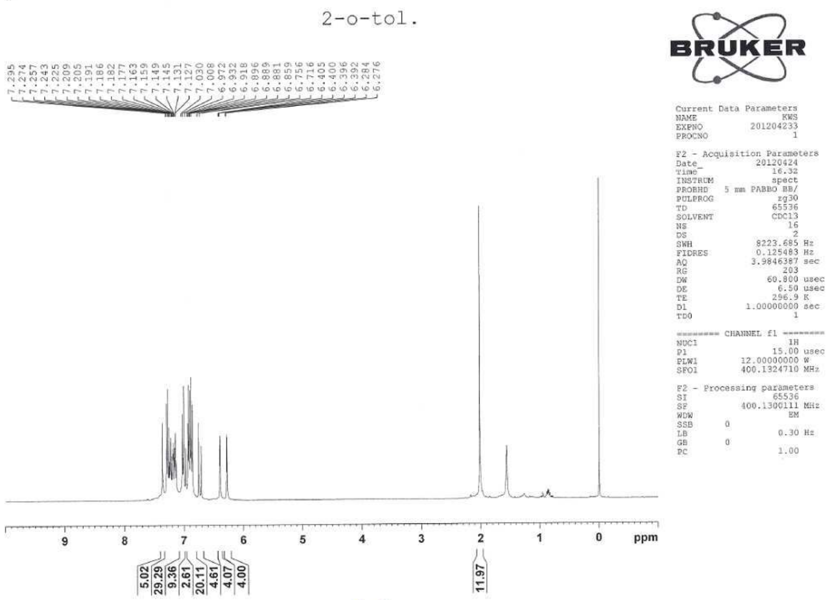


(a)

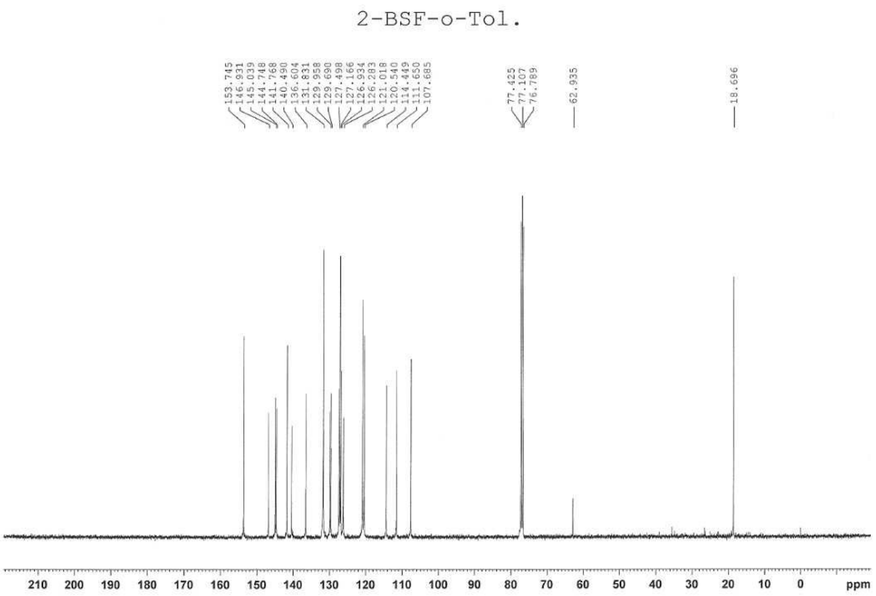


(b)

도면4

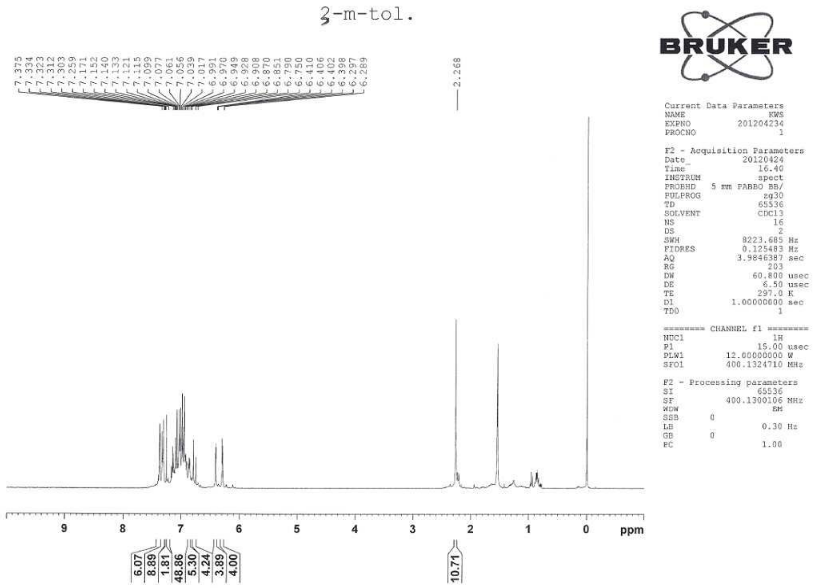


(a)

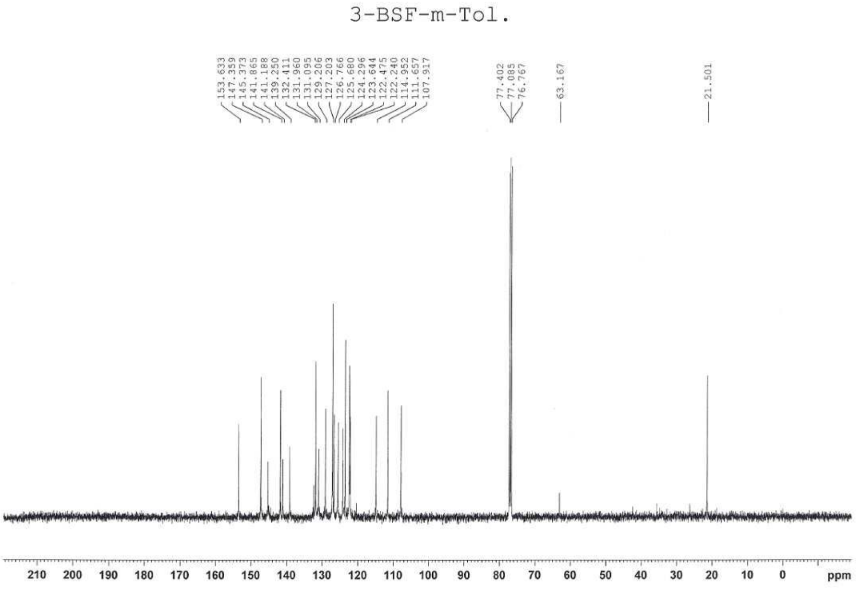


(b)

도면5

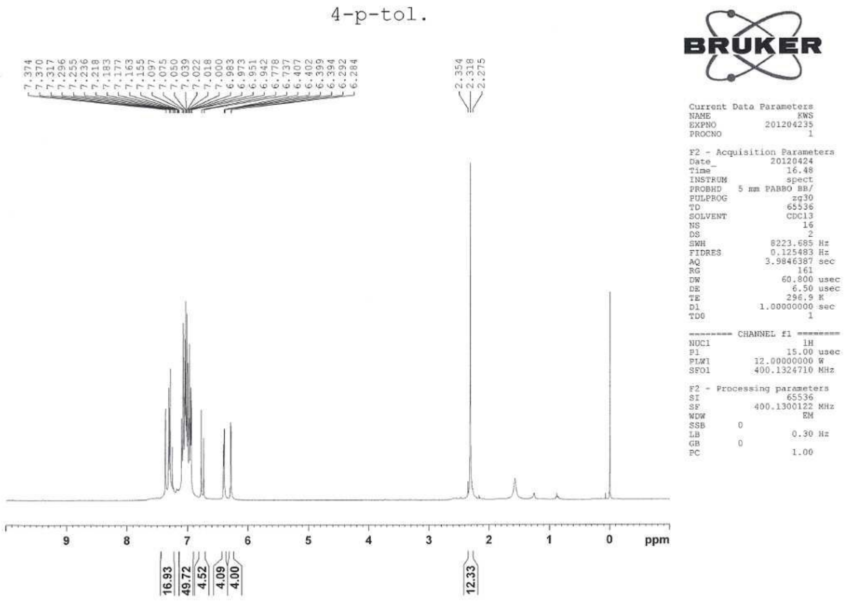


(a)

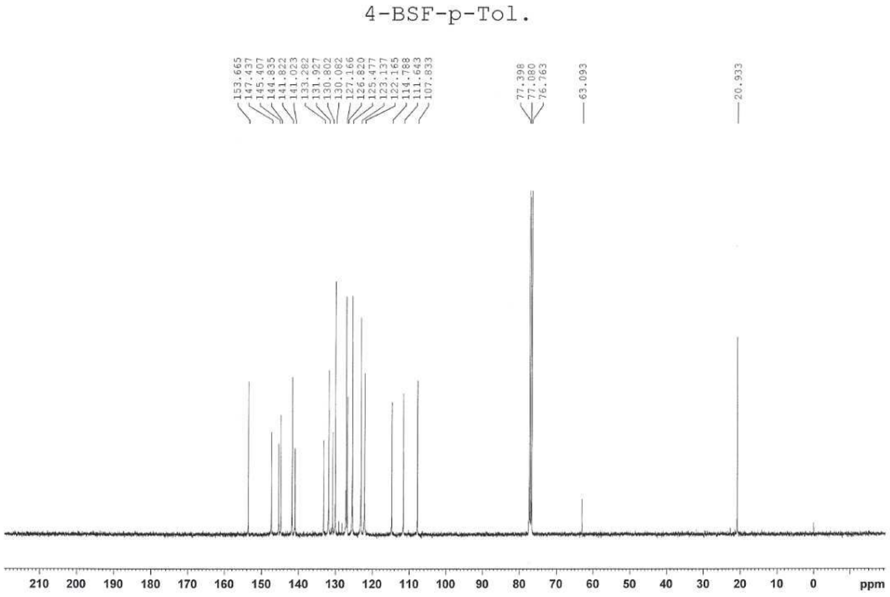


(b)

도면6

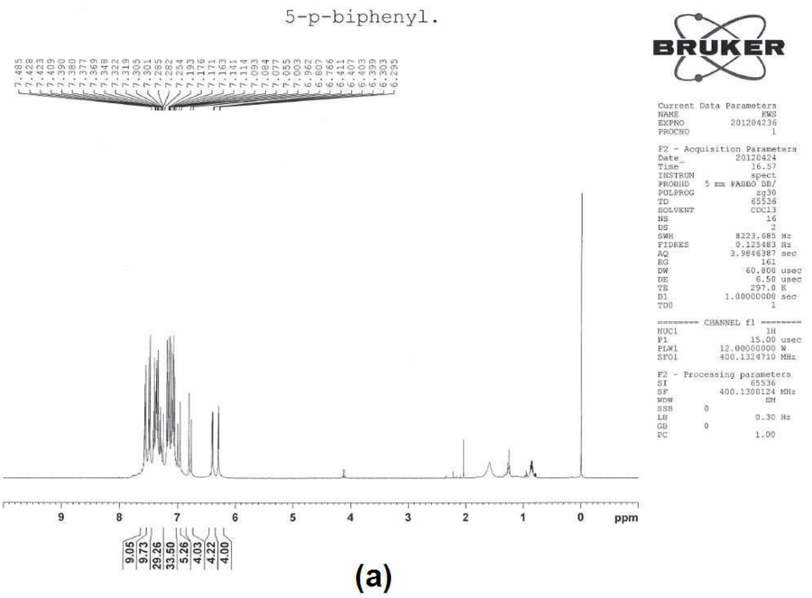


(a)

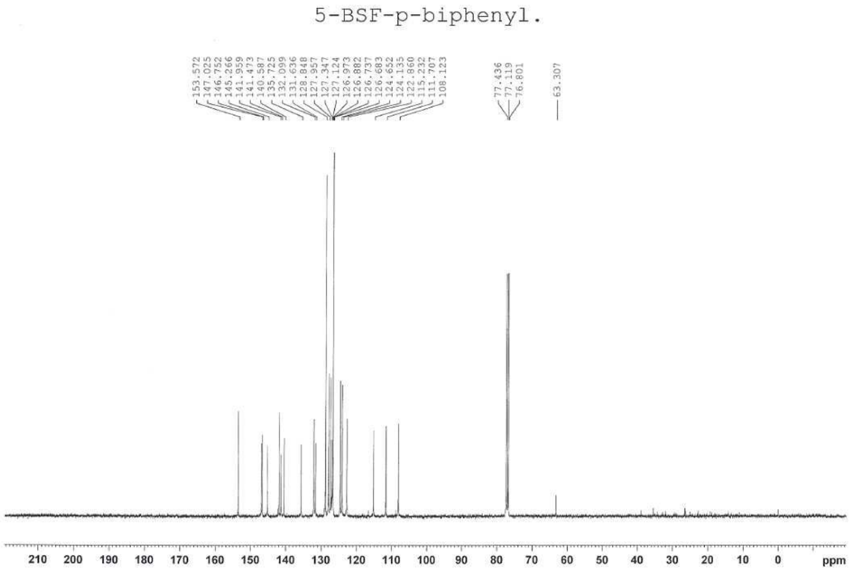


(b)

도면7

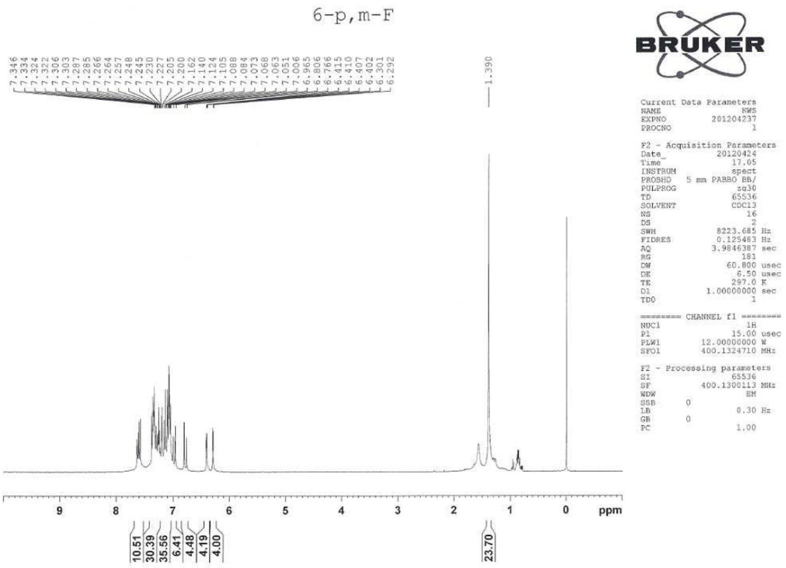


(a)

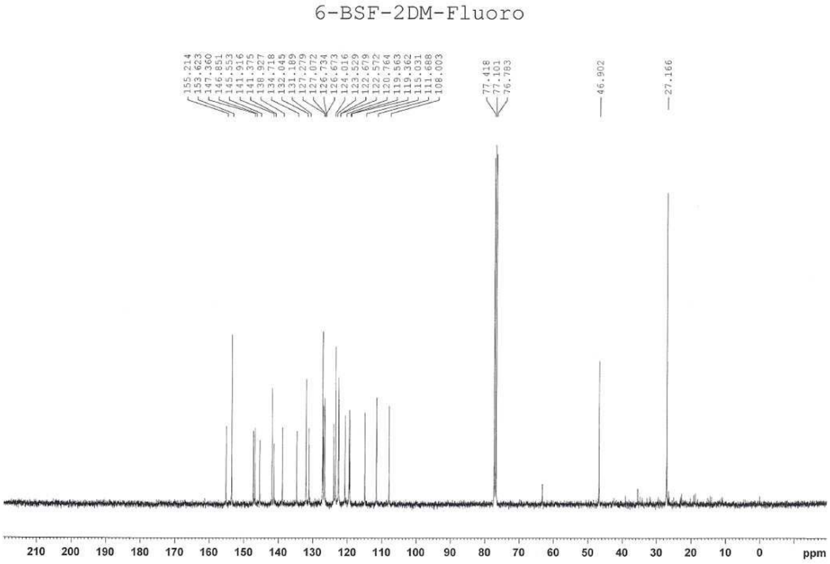


(b)

도면8

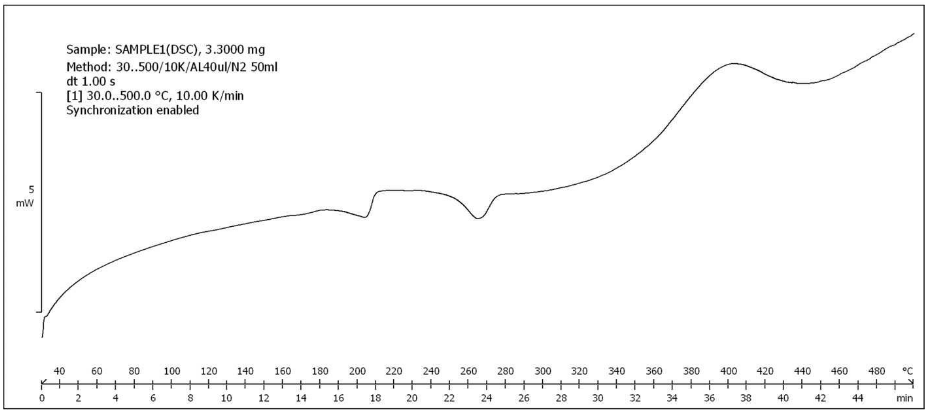


(a)

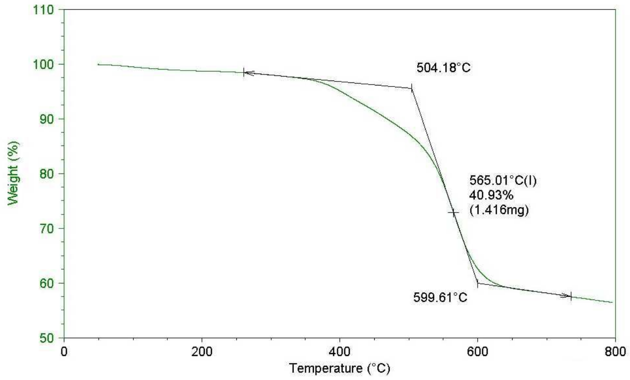


(b)

도면9

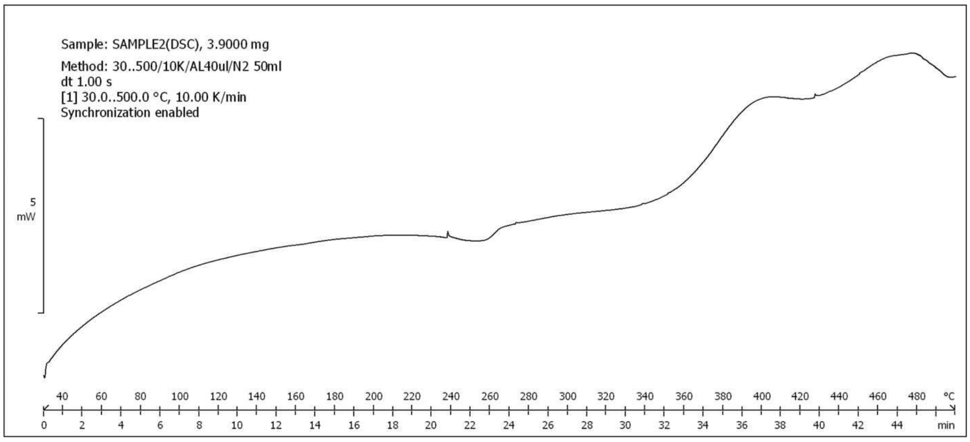

Sample: SAMPLE1(DSC), 3.3000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
5 mW
°C
min

(a)

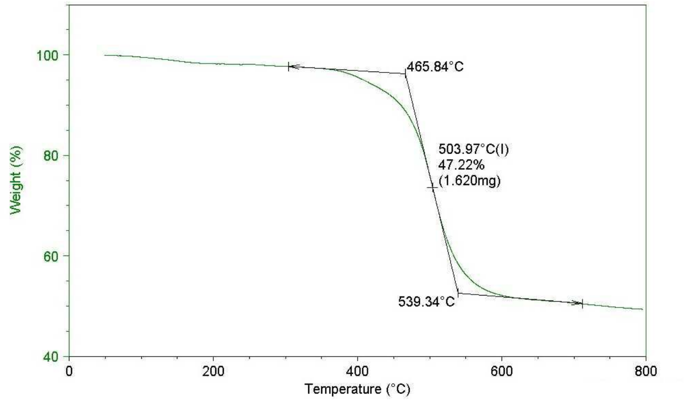

504.18°C
565.01°C(I)
40.93%
(1.416mg)
599.61°C
Weight (%)
Temperature (°C)

(b)

도면10

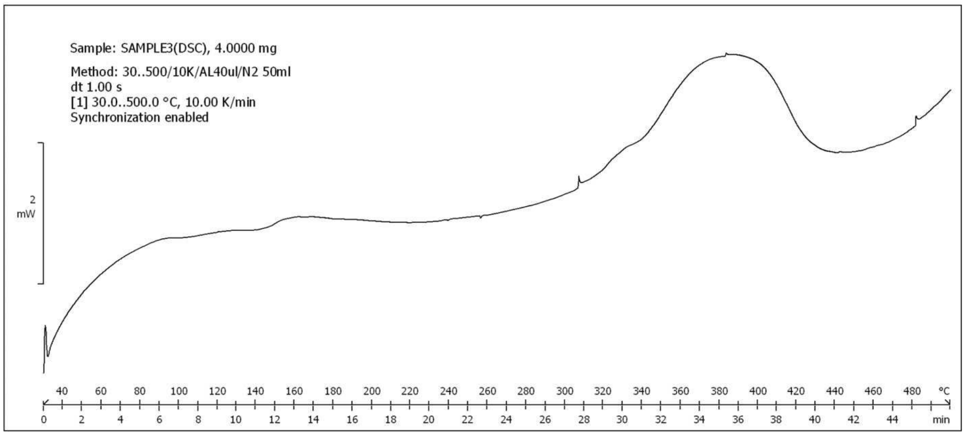

Sample: SAMPLE2(DSC), 3.9000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
5 mW
°C
min

(a)

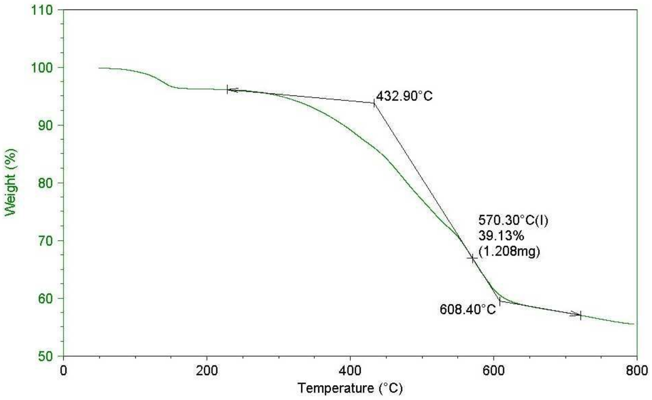

465.84°C
503.97°C(I)
47.22%
(1.620mg)
539.34°C
Weight (%)
Temperature (°C)

(b)

도면11

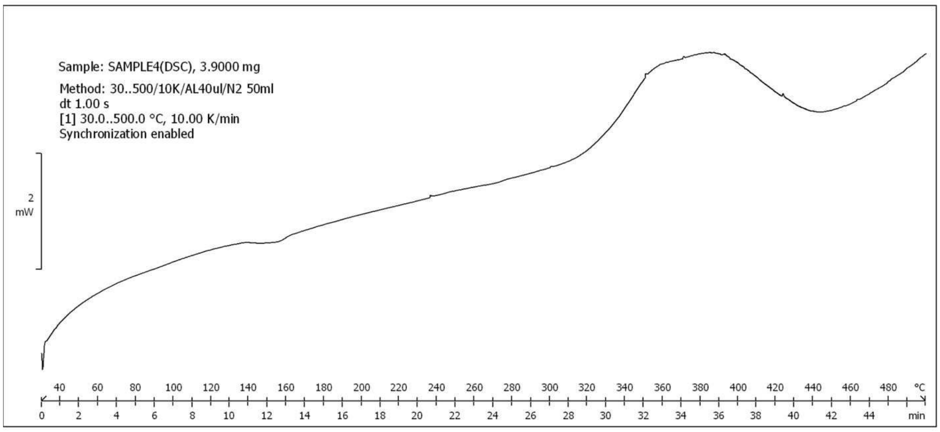

Sample: SAMPLE3(DSC), 4.0000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
2 mW
40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 °C
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 min

(a)

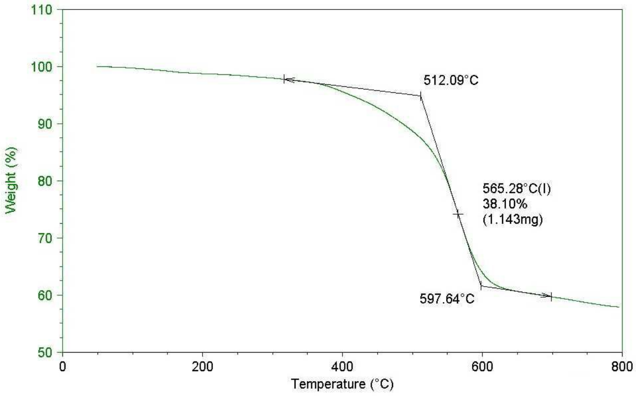

Weight (%)
110
100
90
80
70
60
50
432.90°C
570.30°C(I)
39.13%
(1.208mg)
608.40°C
0
200
400
600
800
Temperature (°C)

(b)

도면12

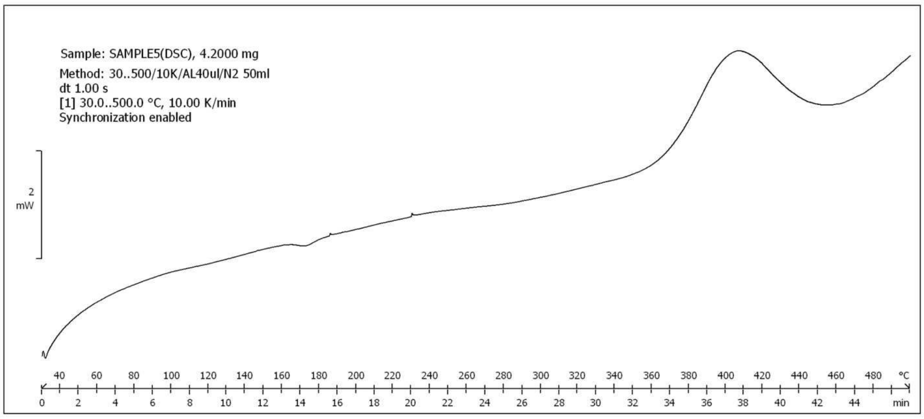

Sample: SAMPLE4(DSC), 3.9000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
2
mW
°C
min

(a)

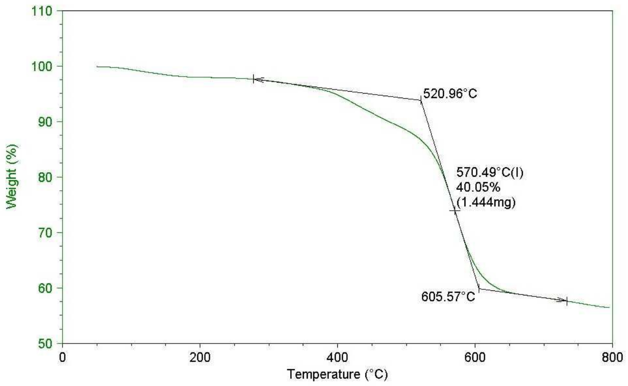

512.09°C
565.28°C(I)
38.10%
(1.143mg)
597.64°C
Weight (%)
Temperature (°C)

(b)

도면13

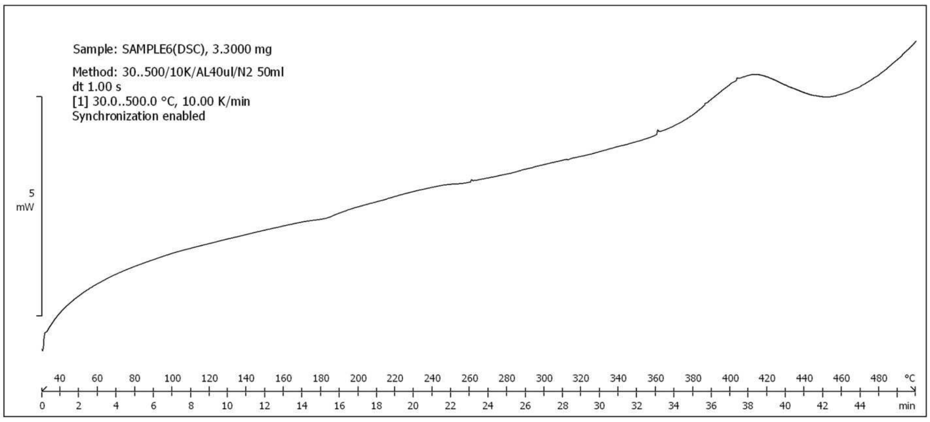

Sample: SAMPLE5(DSC), 4.2000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
2 mW
°C
min

(a)

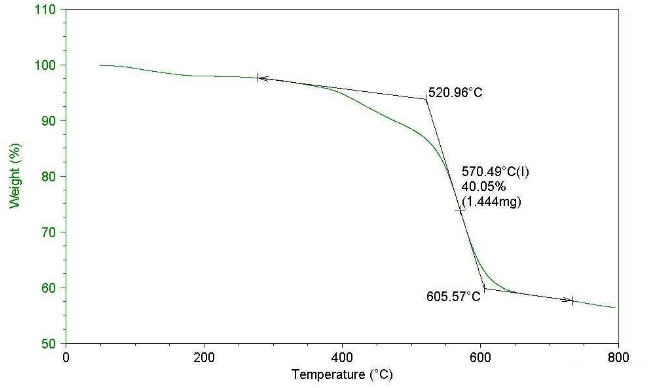

Weight (%)
Temperature (°C)
520.96°C
570.49°C(I)
40.05%
(1.444mg)
605.57°C

(b)

도면14

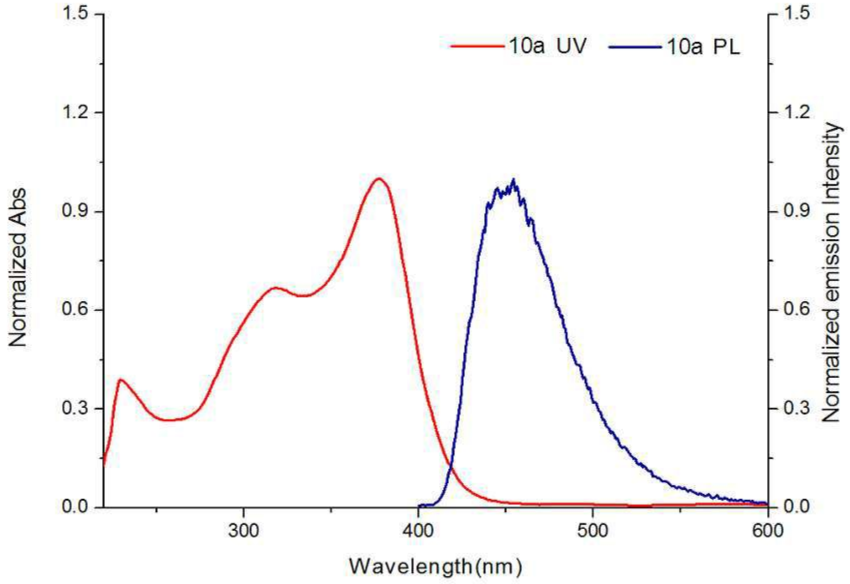

Sample: SAMPLE6(DSC), 3.3000 mg
Method: 30..500/10K/AL40ul/N2 50ml
dt 1.00 s
[1] 30.0..500.0 °C, 10.00 K/min
Synchronization enabled
5 mW
°C
min

(a)

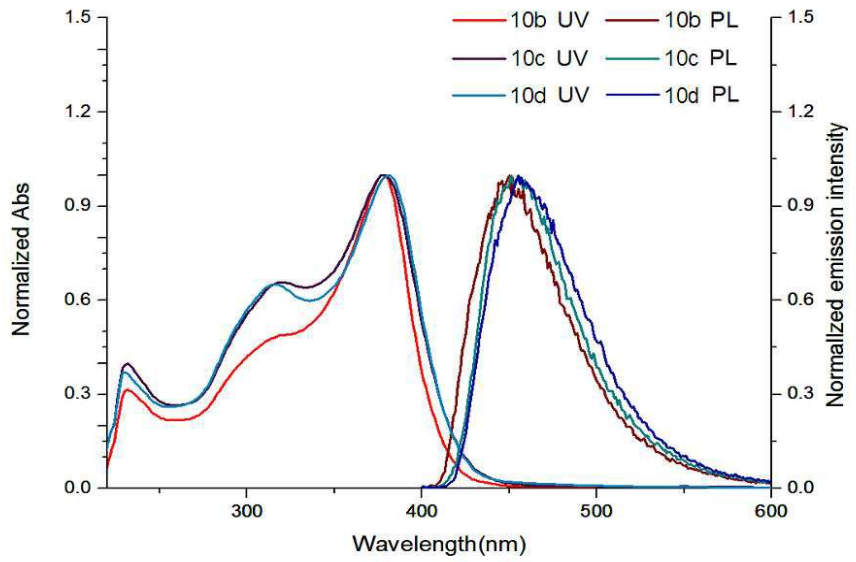

520.96°C
570.49°C(I)
40.05%
(1.444mg)
605.57°C
Weight (%)
Temperature (°C)

(b)

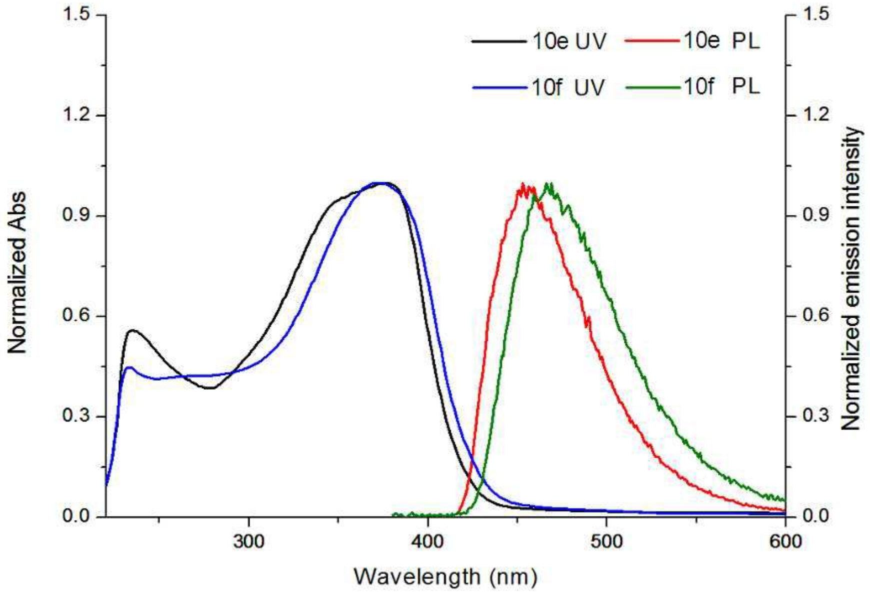
도면15


10a UV
10a PL
Normalized Abs
Normalized emission Intensity
Wavelength(nm)

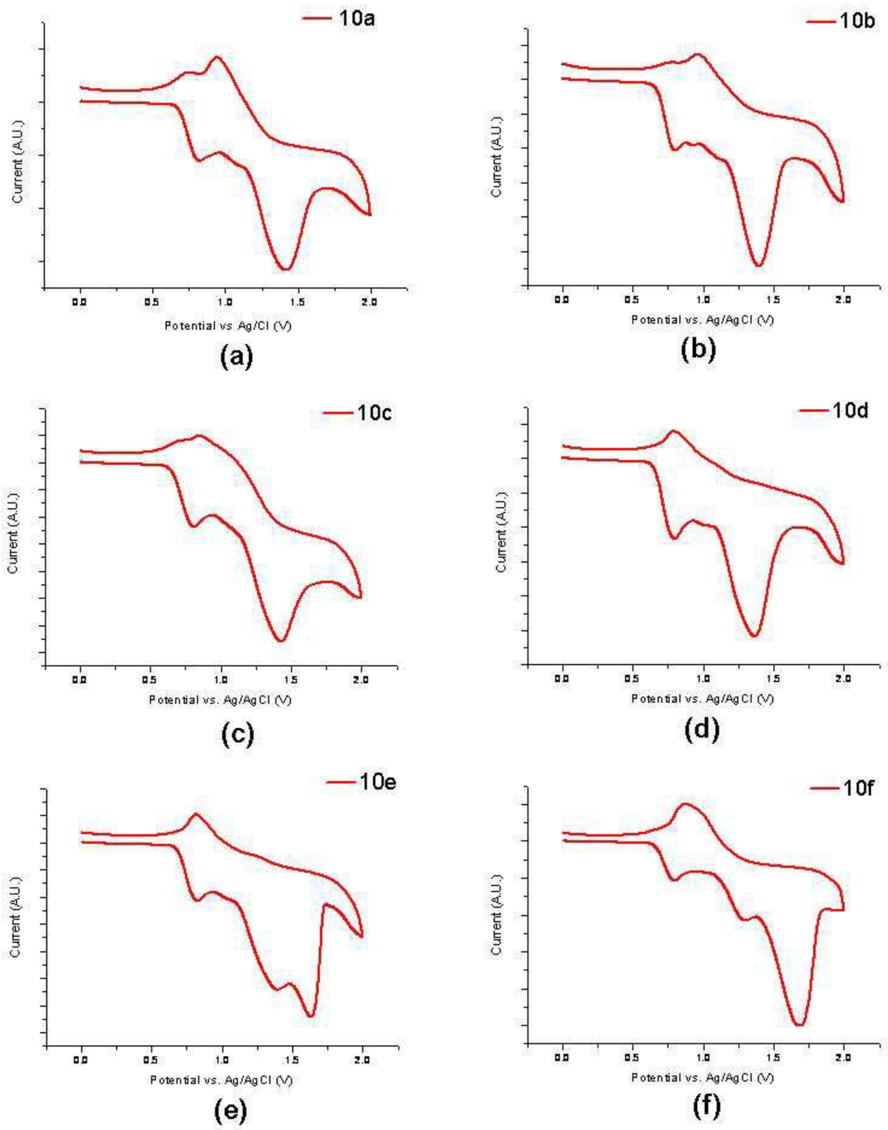
도면16


10b UV
10b PL
10c UV
10c PL
10d UV
10d PL
Normalized Abs
Normalized emission intensity
Wavelength(nm)
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
300
400
500
600

도면17


10e UV
10e PL
10f UV
10f PL
Normalized Abs
Normalized emission intensity
Wavelength (nm)
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
300
400
500
600

도면18


10a
Current (A.U.)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Potential vs Ag/Cl (V)
(a)
10b
Current (A.U.)
Potential vs. Ag/AgCl (V)
(b)
10c
Current (A.U.)
Potential vs. Ag/AgCl (V)
(c)
10d
Current (A.U.)
Potential vs. Ag/AgCl (V)
(d)
10e
Current (A.U.)
Potential vs. Ag/AgCl (V)
(e)
10f
Current (A.U.)
Potential vs. Ag/AgCl (V)
(f)