



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월21일
(11) 등록번호 10-1809899
(24) 등록일자 2017년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0012832
(22) 출원일자 2011년02월14일
심사청구일자 2015년11월05일
(65) 공개번호 10-2012-0092909
(43) 공개일자 2012년08월22일
(56) 선행기술조사문헌
US20100051928 A1
WO2010150593 A1

(73) 특허권자
에스에프씨 주식회사
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89
(72) 발명자
제종태
충청북도 청주시 상당구 중흥로 71 106동 801호
(용암동, 건영아파트)
정성욱
충청북도 청주시 흥덕구 산남로 23, 101동 701호
(산남동, 계룡리슈빌아파트)
박석배
충청남도 금산군 금산읍 상옥로 37-36 3동 202호
(상옥리, 신대다세대빌라)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 7 항

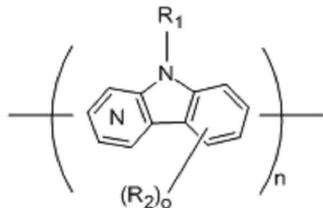
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 피리딘 유도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 유도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 피리딘 유도체 화합물은 높은 삼중항 에너지(T1)와 높은 열적 안정성을 가지는 화합물이고, 이를 포함하는 유기전계발광소자는 안정적이고, 휘도, 색순도 및 장수명 등의 발광 특성이 우수하다.

[화학식 1]



대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

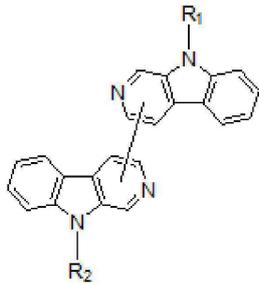
명세서

청구범위

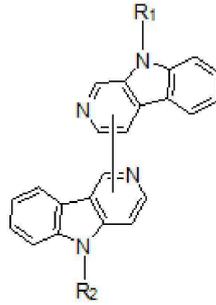
청구항 1

하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 어느 하나로 표시되는 피리딘 유도체 화합물:

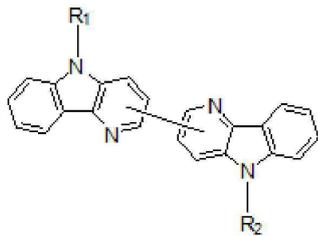
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3]에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 아릴기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 중수소 원자, 시아노기, 할로젠기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기 및 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기 중에서 1종 이상 선택되어 치환된다.

청구항 2

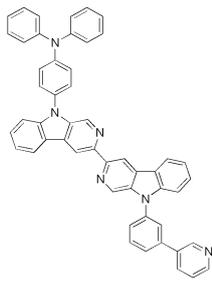
삭제

청구항 3

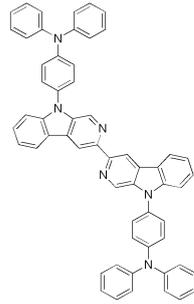
제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 어느 하나로 표시되는 피리딘 유도체 화합물은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 145]로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 피리딘 유도체 화합물:

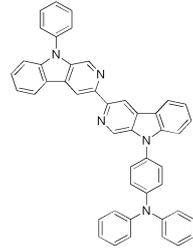
[화학식 2]



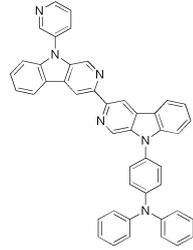
[화학식 3]



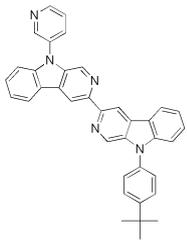
[화학식 4]



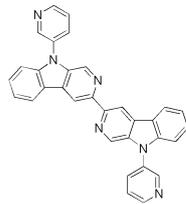
[화학식 5]



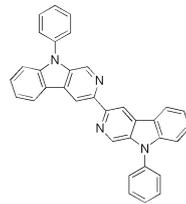
[화학식 6]



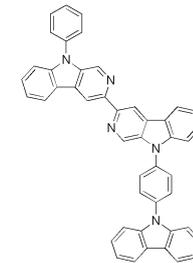
[화학식 7]



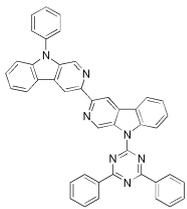
[화학식 8]



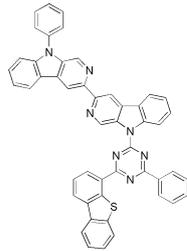
[화학식 9]



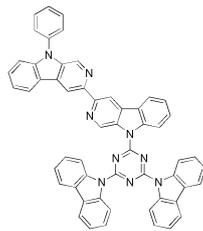
[화학식 10]



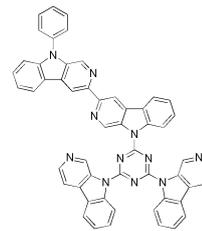
[화학식 11]



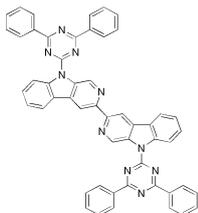
[화학식 12]



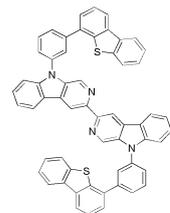
[화학식 13]



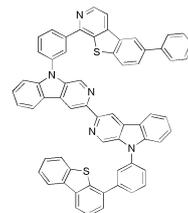
[화학식 14]



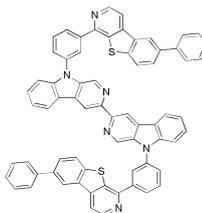
[화학식 15]



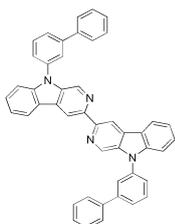
[화학식 16]



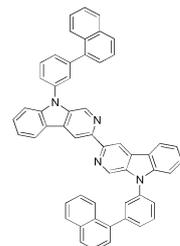
[화학식 17]



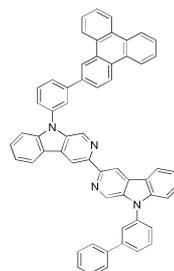
[화학식 18]



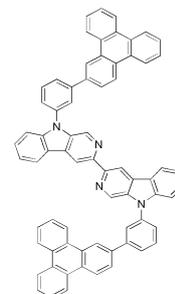
[화학식 19]



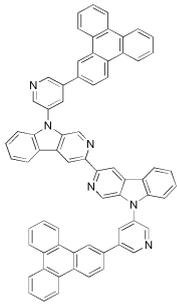
[화학식 20]



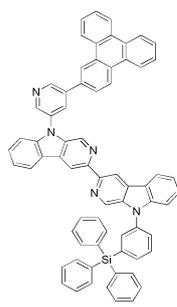
[화학식 21]



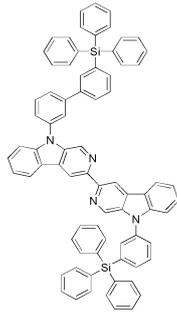
[화학식 22]



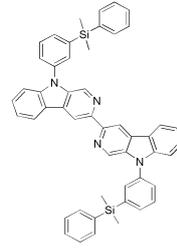
[화학식 23]



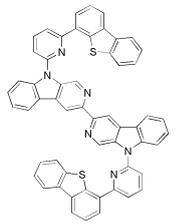
[화학식 24]



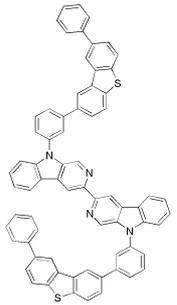
[화학식 25]



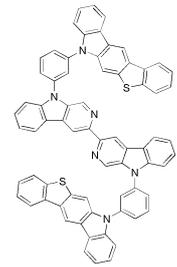
[화학식 26]



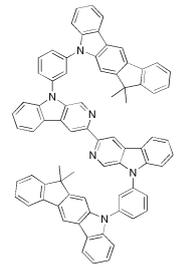
[화학식 27]



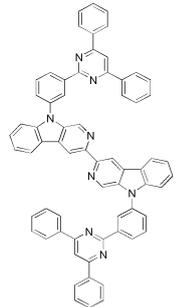
[화학식 28]



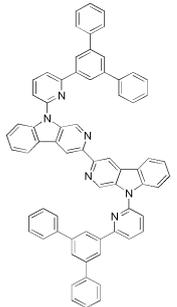
[화학식 29]



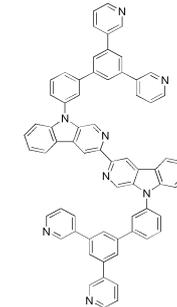
[화학식 30]



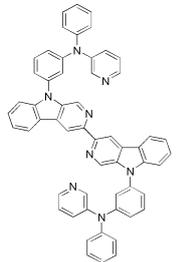
[화학식 31]



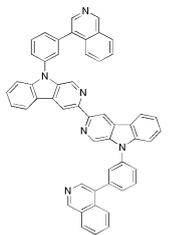
[화학식 32]



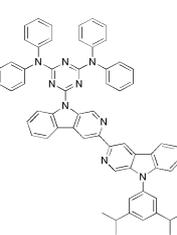
[화학식 33]



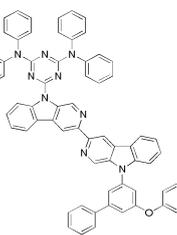
[화학식 34]



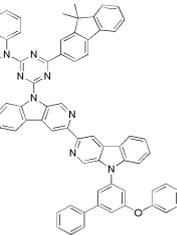
[화학식 35]



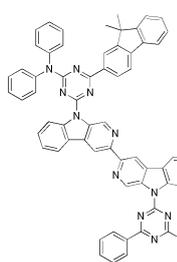
[화학식 36]



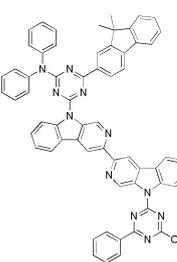
[화학식 37]



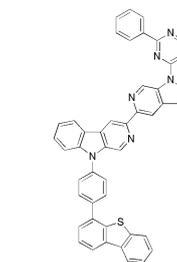
[화학식 38]



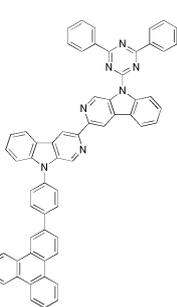
[화학식 39]



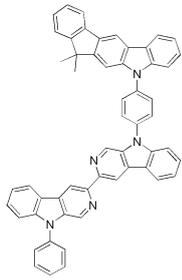
[화학식 40]



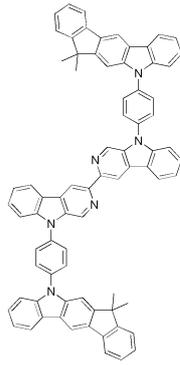
[화학식 41]



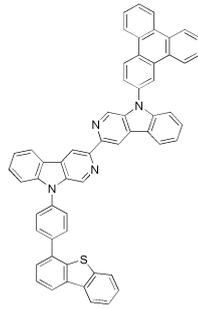
[화학식 42]



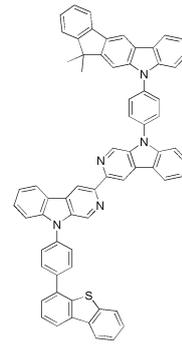
[화학식 43]



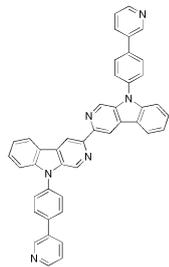
[화학식 44]



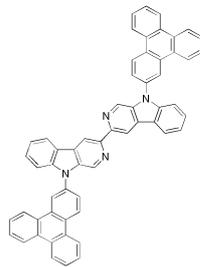
[화학식 45]



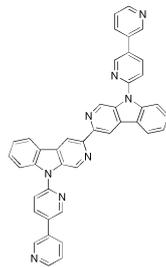
[화학식 46]



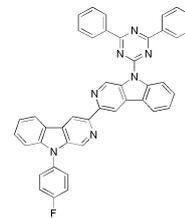
[화학식 47]



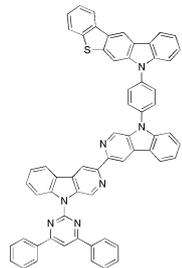
[화학식 48]



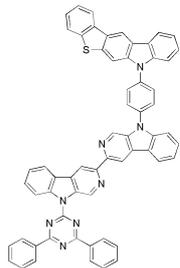
[화학식 49]



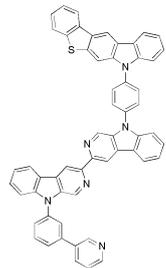
[화학식 50]



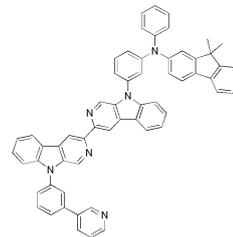
[화학식 51]



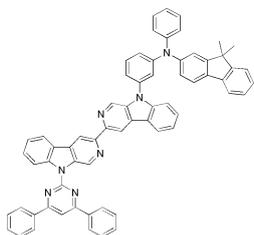
[화학식 52]



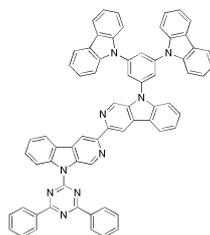
[화학식 53]



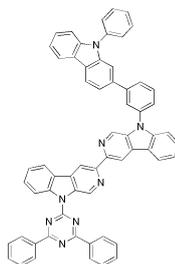
[화학식 54]



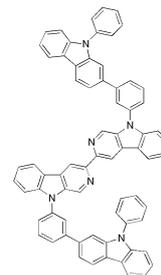
[화학식 55]



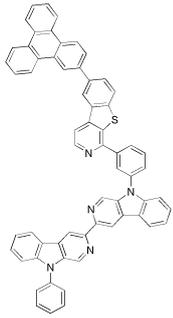
[화학식 56]



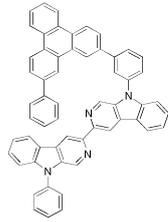
[화학식 57]



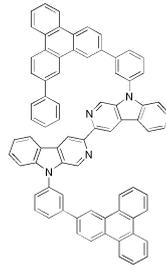
[화학식 58]



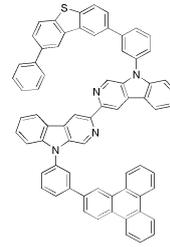
[화학식 59]



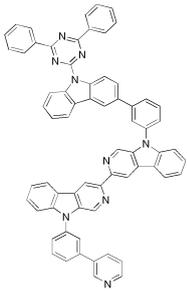
[화학식 60]



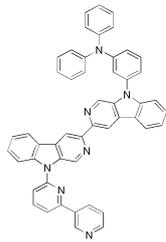
[화학식 61]



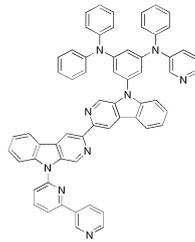
[화학식 62]



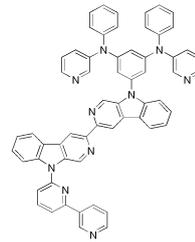
[화학식 63]



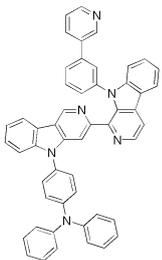
[화학식 64]



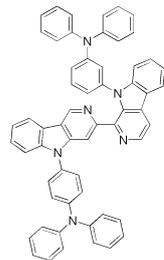
[화학식 65]



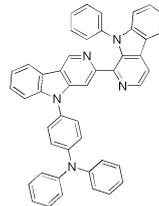
[화학식 66]



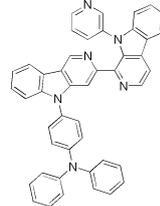
[화학식 67]



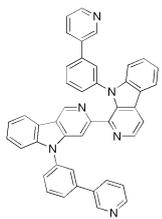
[화학식 68]



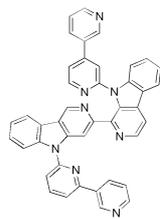
[화학식 69]



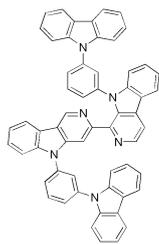
[화학식 70]



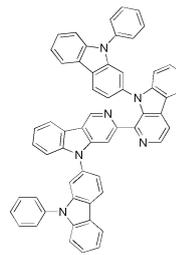
[화학식 71]



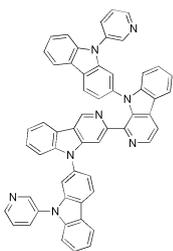
[화학식 72]



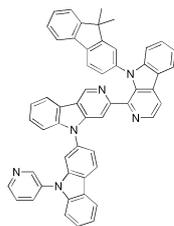
[화학식 73]



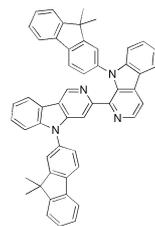
[화학식 74]



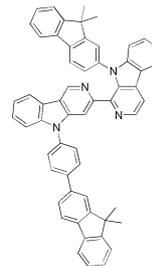
[화학식 75]



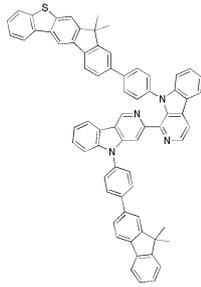
[화학식 76]



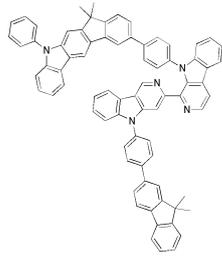
[화학식 77]



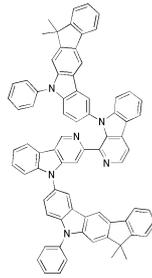
[화학식 78]



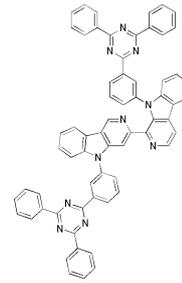
[화학식 79]



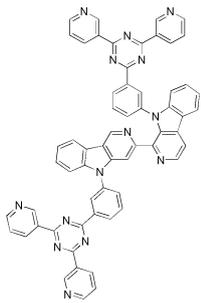
[화학식 80]



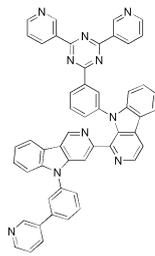
[화학식 81]



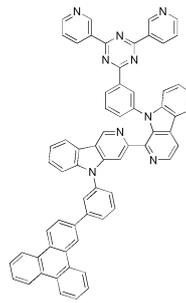
[화학식 82]



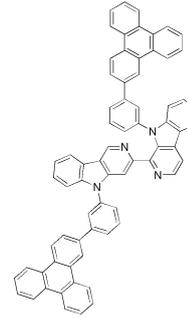
[화학식 83]



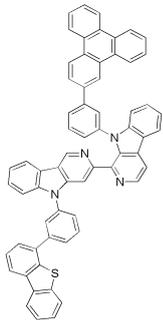
[화학식 84]



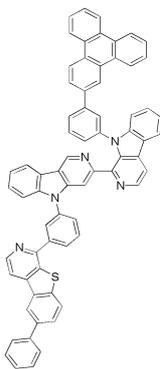
[화학식 85]



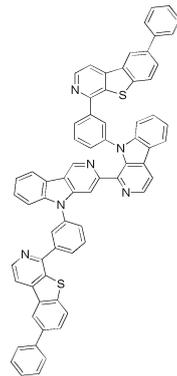
[화학식 86]



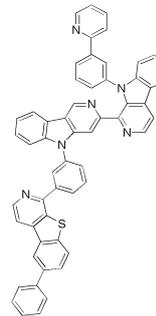
[화학식 87]



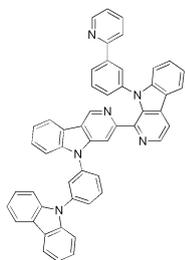
[화학식 88]



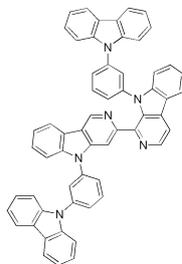
[화학식 89]



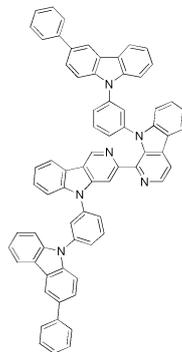
[화학식 90]



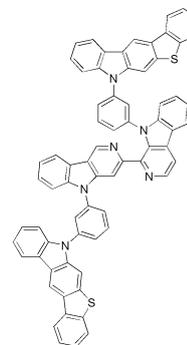
[화학식 91]



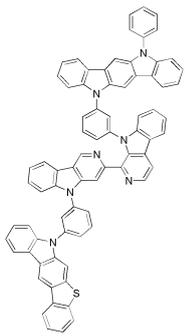
[화학식 92]



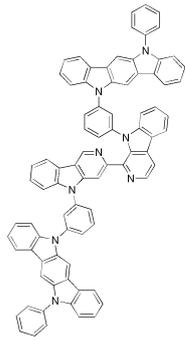
[화학식 93]



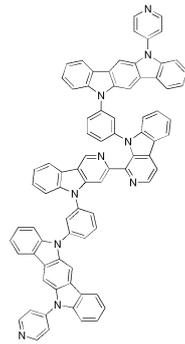
[화학식 94]



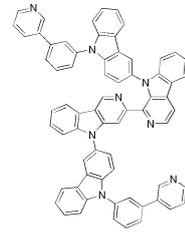
[화학식 95]



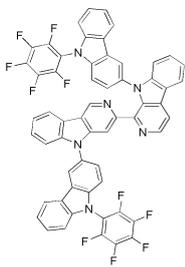
[화학식 96]



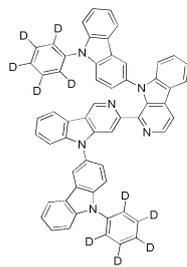
[화학식 97]



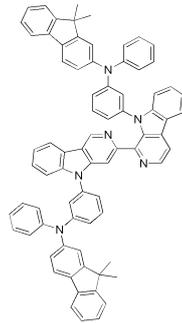
[화학식 98]



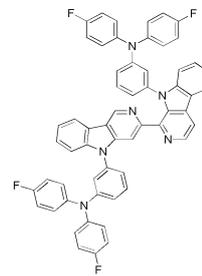
[화학식 99]



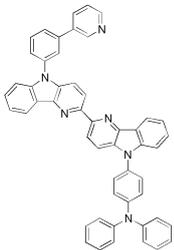
[화학식 100]



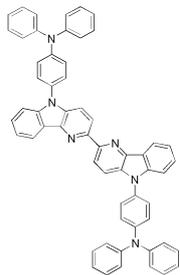
[화학식 101]



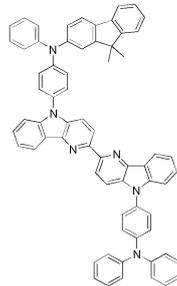
[화학식 102]



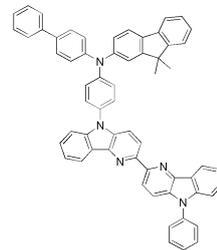
[화학식 103]



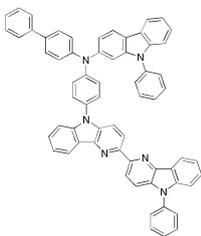
[화학식 104]



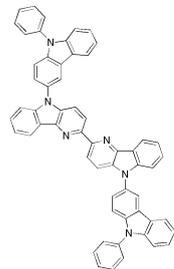
[화학식 105]



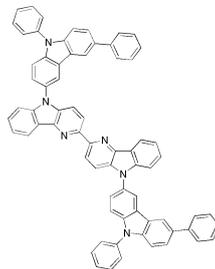
[화학식 106]



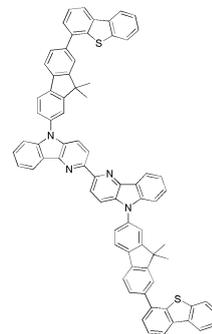
[화학식 107]



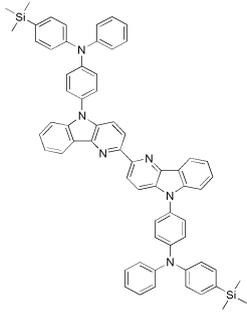
[화학식 108]



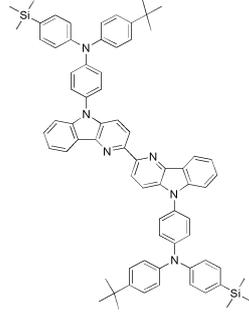
[화학식 109]



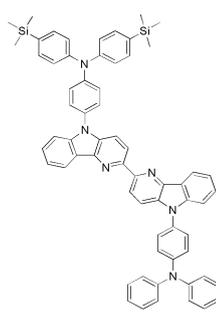
[화학식 110]



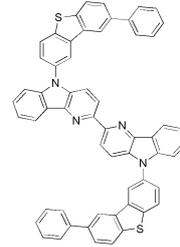
[화학식 111]



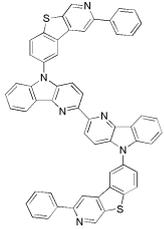
[화학식 112]



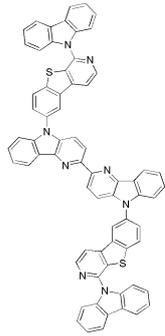
[화학식 113]



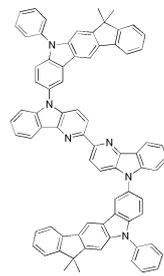
[화학식 114]



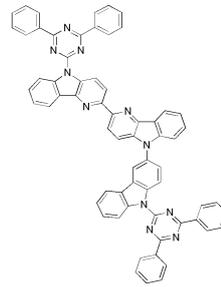
[화학식 115]



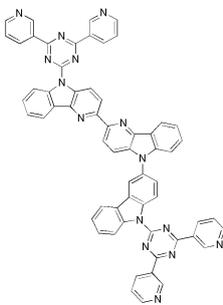
[화학식 116]



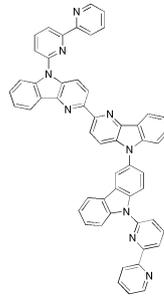
[화학식 117]



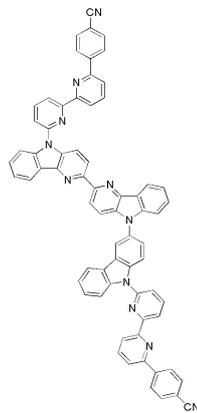
[화학식 118]



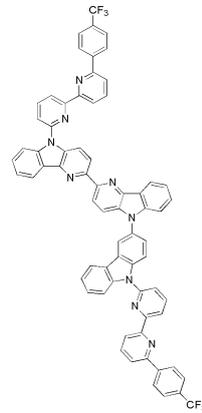
[화학식 119]



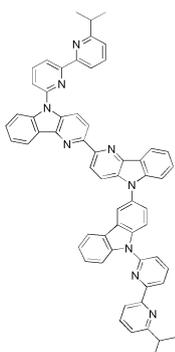
[화학식 120]



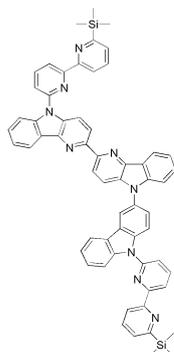
[화학식 121]



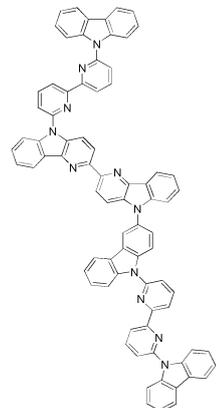
[화학식 122]



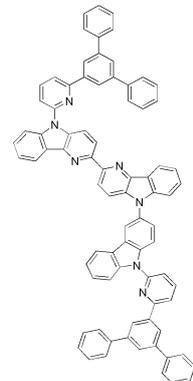
[화학식 123]



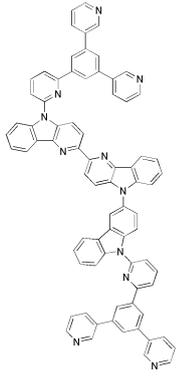
[화학식 124]



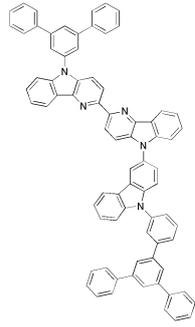
[화학식 125]



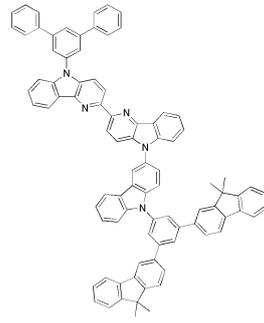
[화학식 126]



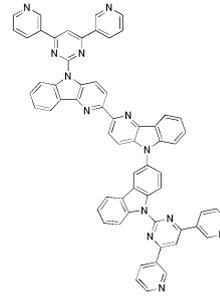
[화학식 127]



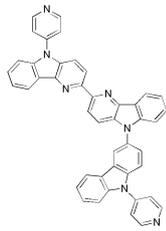
[화학식 128]



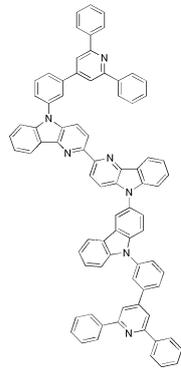
[화학식 129]



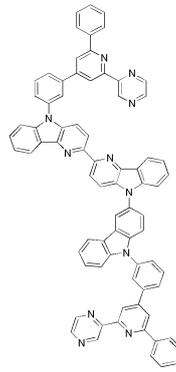
[화학식 130]



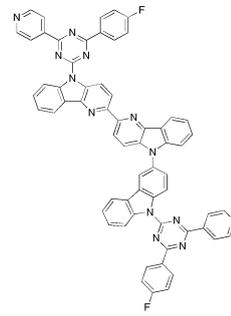
[화학식 131]



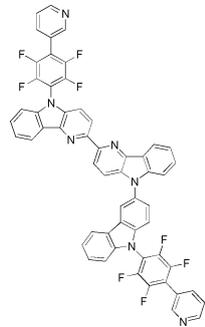
[화학식 132]



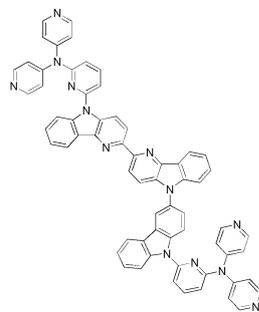
[화학식 133]



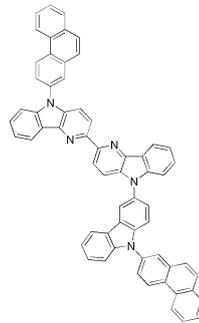
[화학식 134]



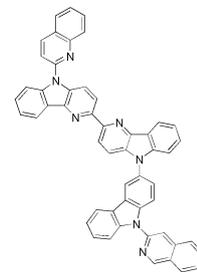
[화학식 135]



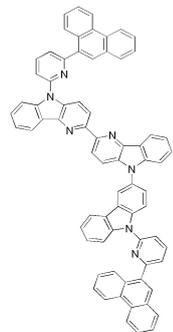
[화학식 136]



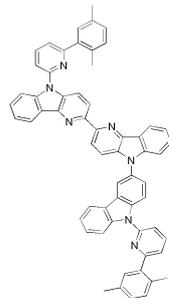
[화학식 137]



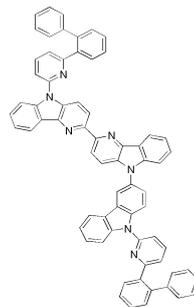
[화학식 138]



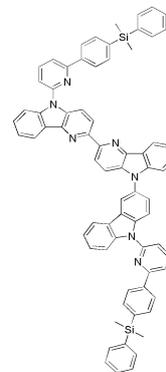
[화학식 139]



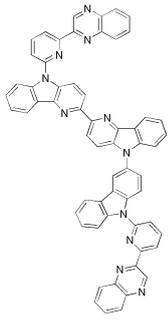
[화학식 140]



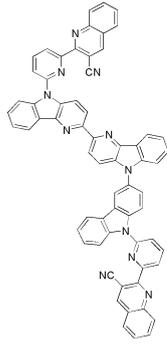
[화학식 141]



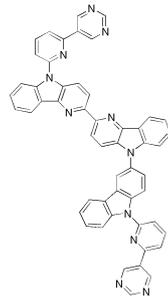
[화학식 142]



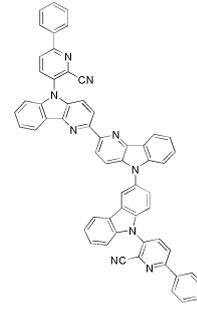
[화학식 143]



[화학식 144]



[화학식 145]



청구항 4

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되며, 제 1 항에 따른 피리딘 유도체 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 피리딘 유도체 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층 중에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자, 또는 단색 또는 백색 조명용 소자에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 피리딘 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구동전압이 낮고, 휘도, 색순도 및 장수명 등의 발광 특성이 우수한 피리딘 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시

소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT (cathode ray tube)에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각 (viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode; OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있으며, 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이 또는 조명으로의 응용이 기대되고 있다.

- [0003] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다.
- [0004] 유기 발광 현상을 이용하는 유기전계발광소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기전계발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기전계발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기전계발광소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 유기전계발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.
- [0006] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이 때, 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.
- [0007] 유기전계발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전계발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 당 기술분야에서는 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

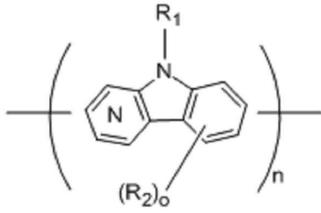
해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 녹색 인광의 휘도, 색순도가 우수하며, 장수명의 피리딘 유도체 화합물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 피리딘 유도체 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,
- [0011] 하기 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 유도체 화합물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 [화학식 1]에서,

[0015] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 40의 아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 알릴실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 50의 아릴알킬아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환의 게르마늄기, 치환 또는 비치환의 인, 치환 또는 비치환의 보론으로부터 선택되고,

[0016] n은 2 내지 4의 정수이며,

[0017] o는 0 내지 5의 정수이고,

[0018] n 및 o가 2 이상인 경우 복수의 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 같거나 다를 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 시아노기, 할로젠기, 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 24의 실릴기, 수소 및 중수소로 이루어진 군 중에서 선택되어 치환될 수 있다.

[0020] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0021] 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되며, 상기 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 유도체 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 유도체 화합물은 높은 삼중항 에너지(T1)와 높은 열적 안정성을 가지는 화합물이기 때문에 상기 피리딘 유도체 화합물을 포함하는 유기전계발광소자는 휘도, 색순도, 수명특성이 우수하여 디스플레이 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 유기전계발광소자의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 [화학식 12]의 TGA 및 DSC를 표시한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 [화학식 29]의 TGA 및 DSC를 표시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 [화학식 29]와 <비교예 1>의 EL스펙트럼을 표시한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 피리딘 유도체 화합물의 구조를 나타낸 대표도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

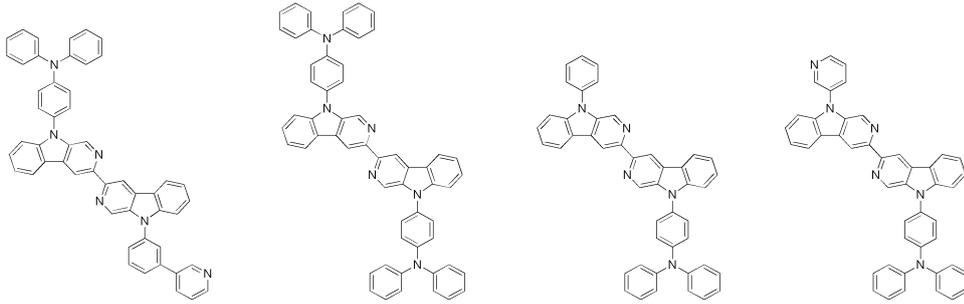
[0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명에 따른 피리딘 유도체 화합물은 상기 [화학식 1]로 표시되고, 높은 삼중항 에너지(T1)와 높은 열적 안

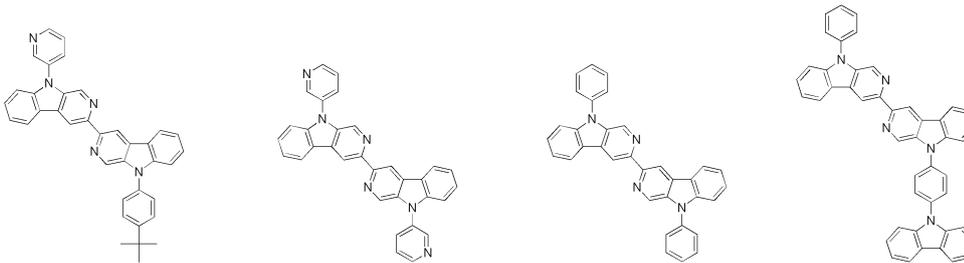
정성을 가지는 것을 특징으로 하며, 피리딘 유도체 화합물에 다양한 치환기가 결합된 것을 특징으로 한다.

- [0026] 본 발명에 따른 피리딘 화합물에 있어서, 상기 [화학식 1]의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0027] 상기 [화학식 1]에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 중수소 원자, 시아노기, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로아릴기, 케르마늄기, 인 및 보론으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해서 치환될 수 있고, 상기 치환기에 의해 추가로 치환될 수 있다.
- [0028] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플루오르메틸기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 트리플루오르메틸기, 실릴기(이 경우 "알킬실릴기"라 함), 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R")), 여기서 R, R' 및 R"은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 24의 알킬기임(이 경우 "알킬아미노기"라 함)), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 2 내지 24의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 3 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 펜틸옥시기, iso-아밀옥시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0030] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 할로젠기의 구체적인 예로는 플루오르(F), 클로린(Cl), 브롬(Br) 등을 들 수 있다.
- [0031] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0032] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리디닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀린닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 모폴리디닐기, 피페라디닐기, 카바졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 치아졸릴기, 치아디아졸릴기, 벤조치아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기, 벤조이미다졸기 등이 있으며, 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.
- [0033] 본 발명에 있어서, "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소, 할로젠기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 아릴알케닐기, 헤테로아릴기, 카바졸릴기, 플루오레닐기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되는 것을 의미한다.
- [0034] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 상기 [화학식 1]에 따른 피리딘 유도체 화합물에 대한 구체적인 예에 의해서 본 발명이 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 [화학식 2] 내지 [화학식 145]로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

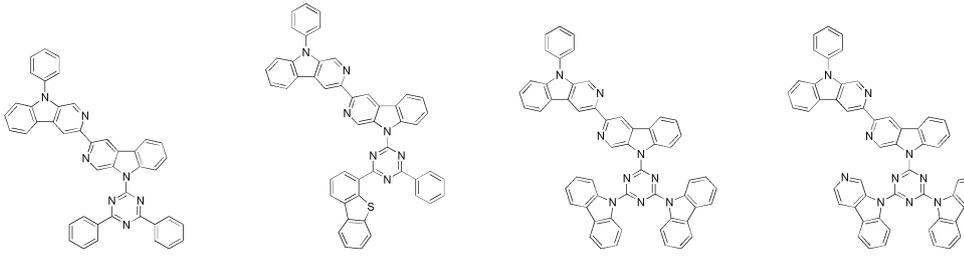
[0035] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5]



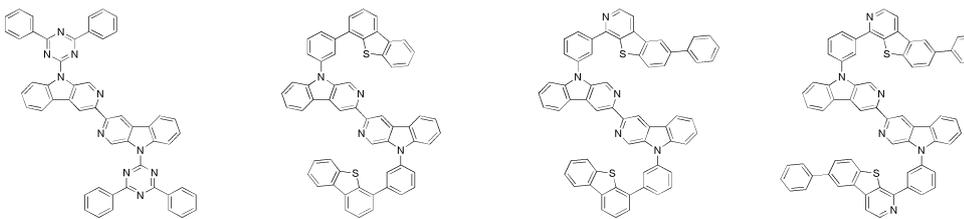
[0036] [0037] [화학식 6] [화학식 7] [화학식 8] [화학식 9]



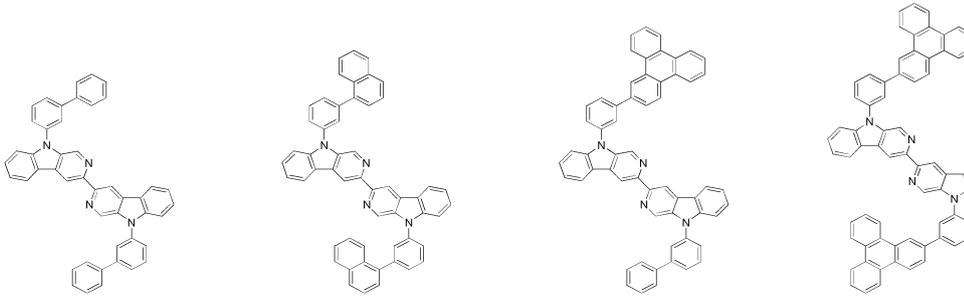
[0038] [0039] [화학식 10] [화학식 11] [화학식 12] [화학식 13]



[0040] [0041] [화학식 14] [화학식 15] [화학식 16] [화학식 17]

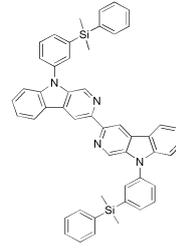
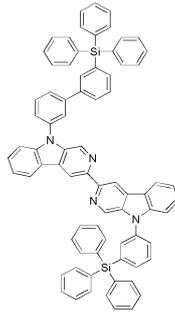
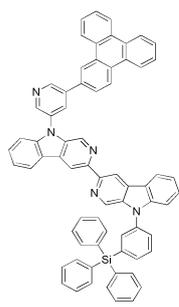
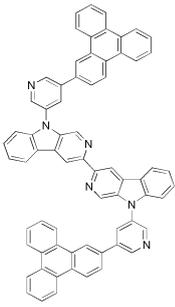


[0042] [0043] [화학식 18] [화학식 19] [화학식 20] [화학식 21]

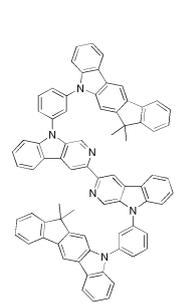
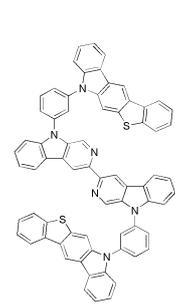
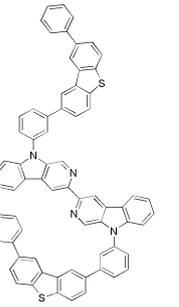
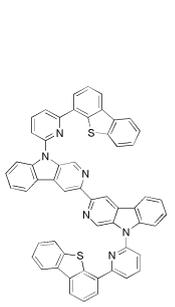


[0044]

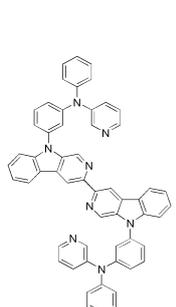
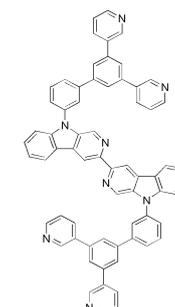
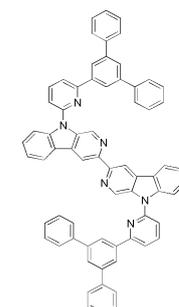
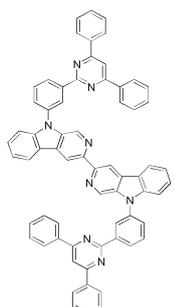
[0045] [화학식 22] [화학식 23] [화학식 24] [화학식 25]



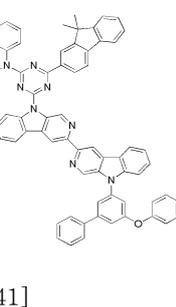
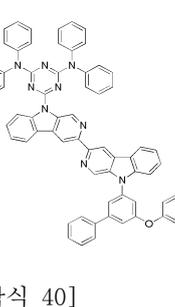
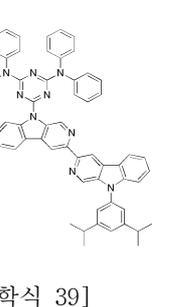
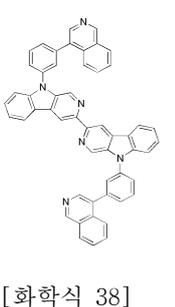
[0046] [0047] [화학식 26] [화학식 27] [화학식 28] [화학식 29]



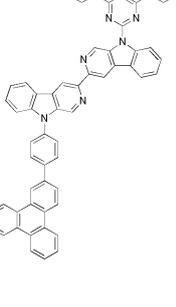
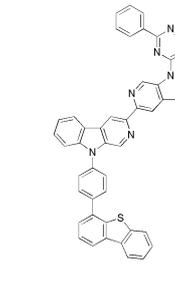
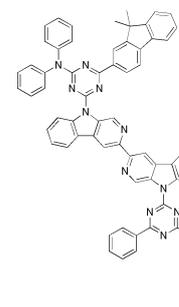
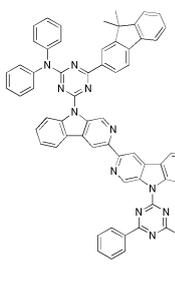
[0048] [0049] [화학식 30] [화학식 31] [화학식 32] [화학식 33]



[0050] [0051] [화학식 34] [화학식 35] [화학식 36] [화학식 37]

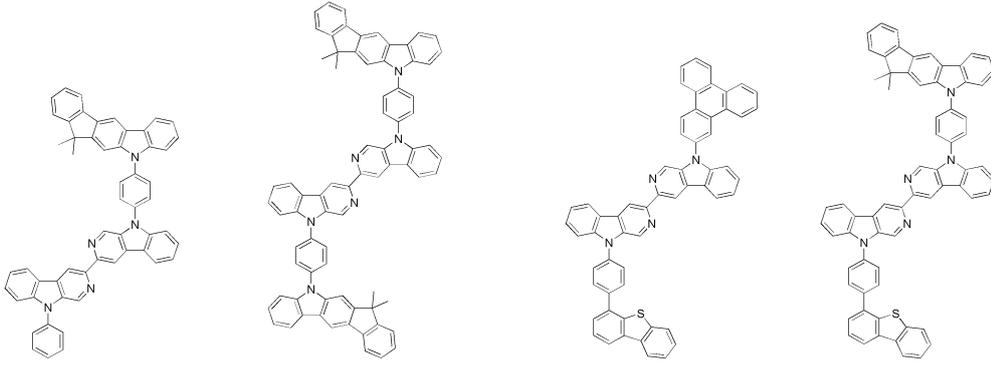


[0052] [0053] [화학식 38] [화학식 39] [화학식 40] [화학식 41]

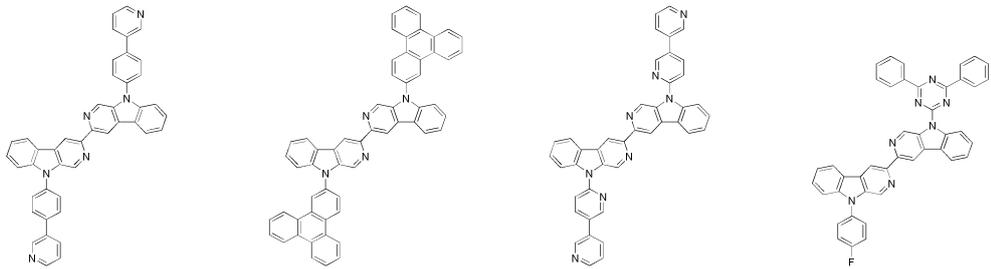


[0054]

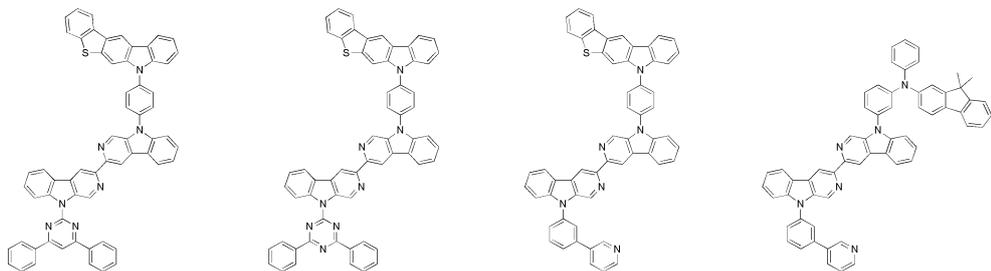
[0055] [화학식 42] [화학식 43] [화학식 44] [화학식 45]



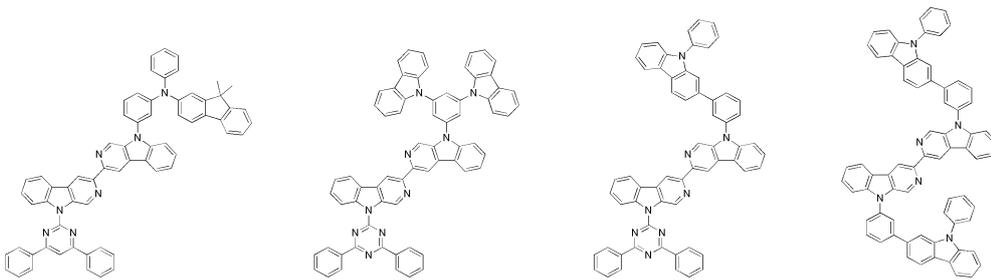
[0056]
[0057] [화학식 46] [화학식 47] [화학식 48] [화학식 49]



[0058]
[0059] [화학식 50] [화학식 51] [화학식 52] [화학식 53]

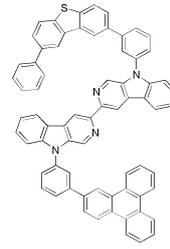
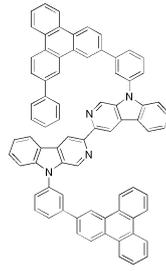
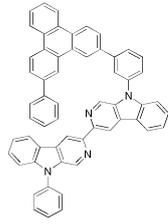
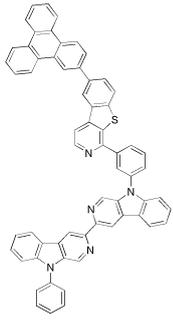


[0060]
[0061] [화학식 54] [화학식 55] [화학식 56] [화학식 57]

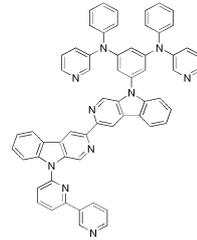
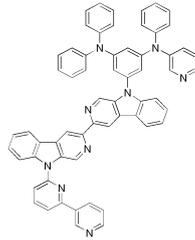
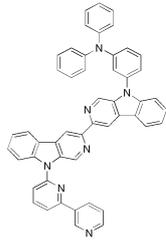
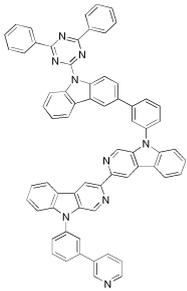


[0062]

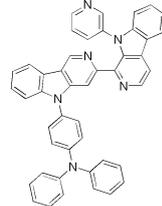
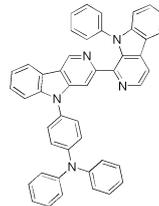
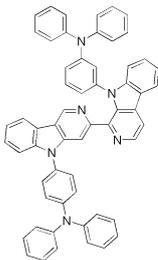
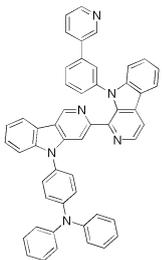
[0063] [화학식 58] [화학식 59] [화학식 60] [화학식 61]



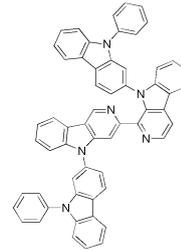
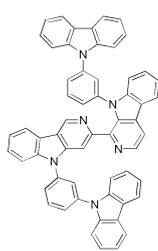
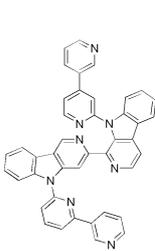
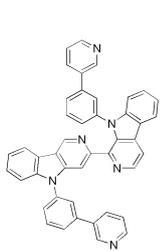
[0064] [화학식 62] [화학식 63] [화학식 64] [화학식 65]



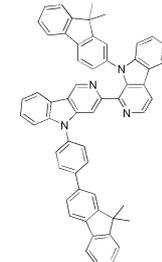
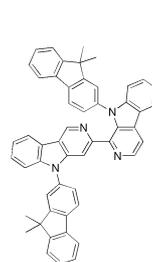
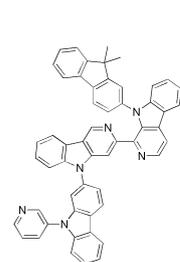
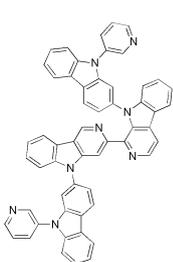
[0066] [화학식 66] [화학식 67] [화학식 68] [화학식 69]



[0068] [화학식 70] [화학식 71] [화학식 72] [화학식 73]

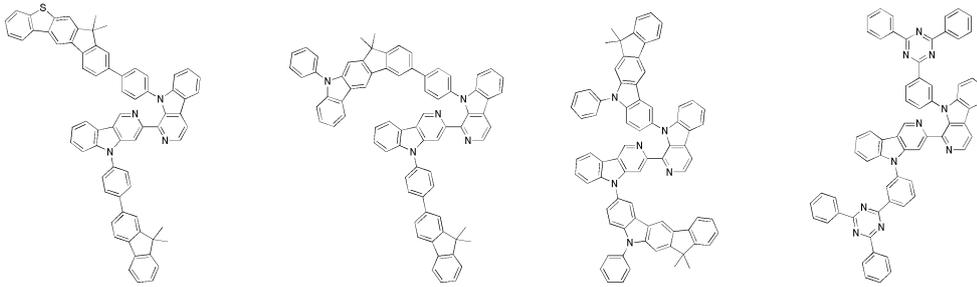


[0070] [화학식 74] [화학식 75] [화학식 76] [화학식 77]

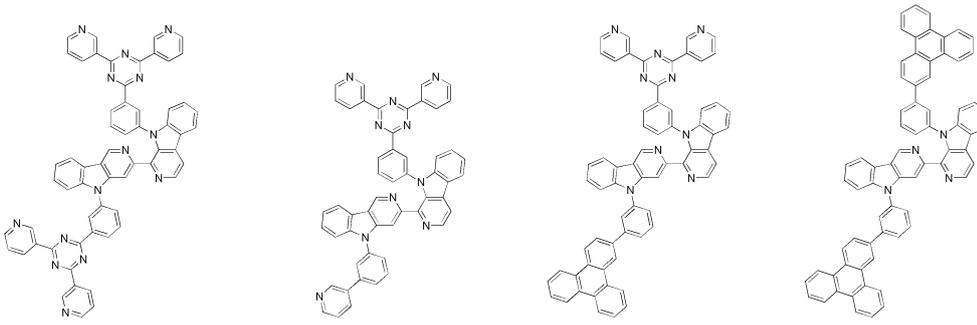


[0072]

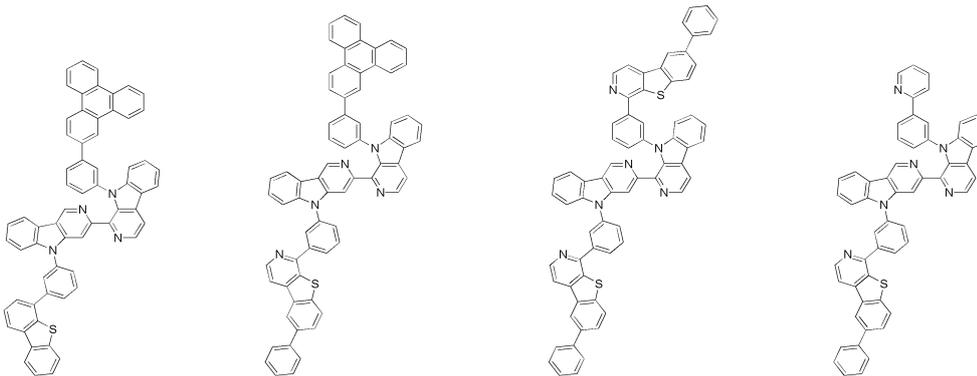
[0073] [화학식 78] [화학식 79] [화학식 80] [화학식 81]



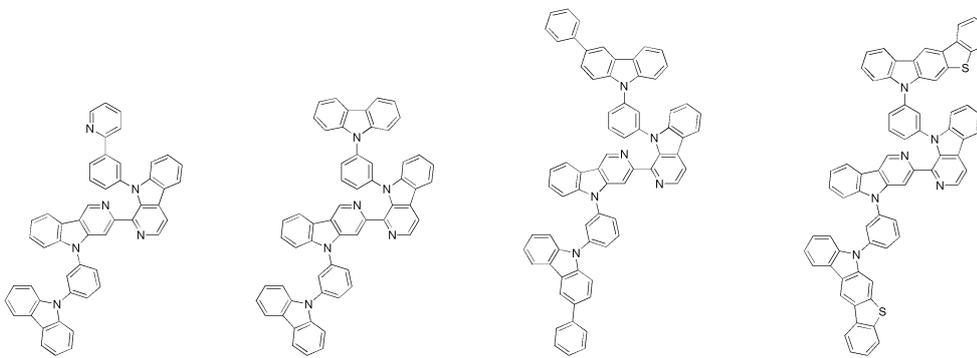
[0074]
[0075] [화학식 82] [화학식 83] [화학식 84] [화학식 85]



[0076]
[0077] [화학식 86] [화학식 87] [화학식 88] [화학식 89]

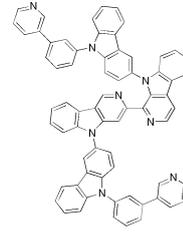
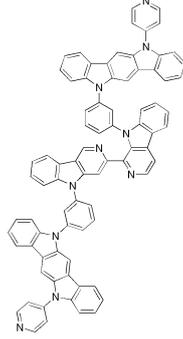
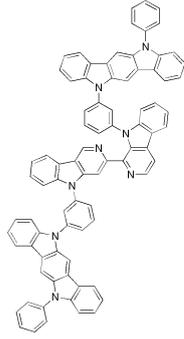
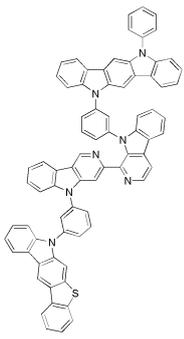


[0078]
[0079] [화학식 90] [화학식 91] [화학식 92] [화학식 93]

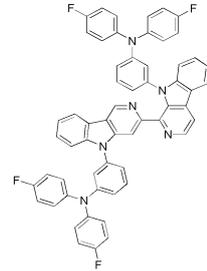
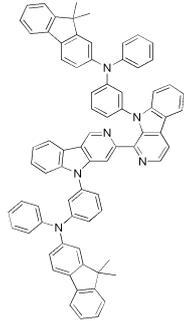
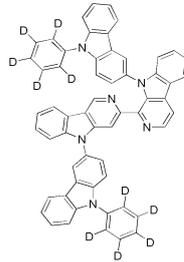
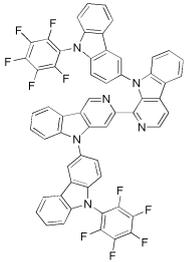


[0080]

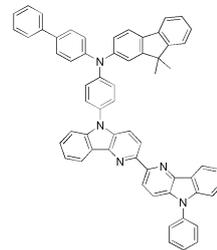
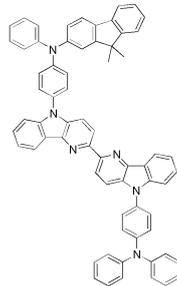
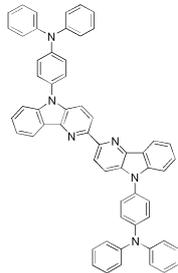
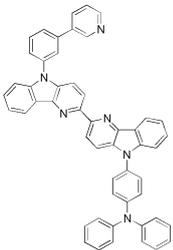
[0081] [화학식 94] [화학식 95] [화학식 96] [화학식 97]



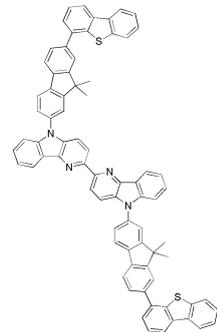
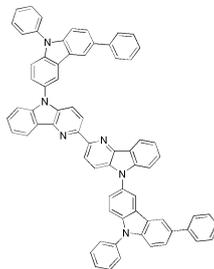
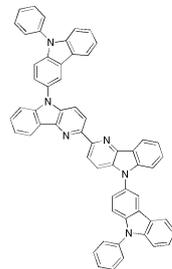
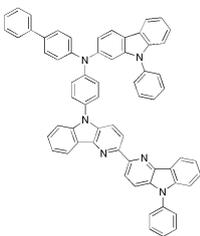
[0082] [화학식 98] [화학식 99] [화학식 100] [화학식 101]



[0084] [화학식 102] [화학식 103] [화학식 104] [화학식 105]

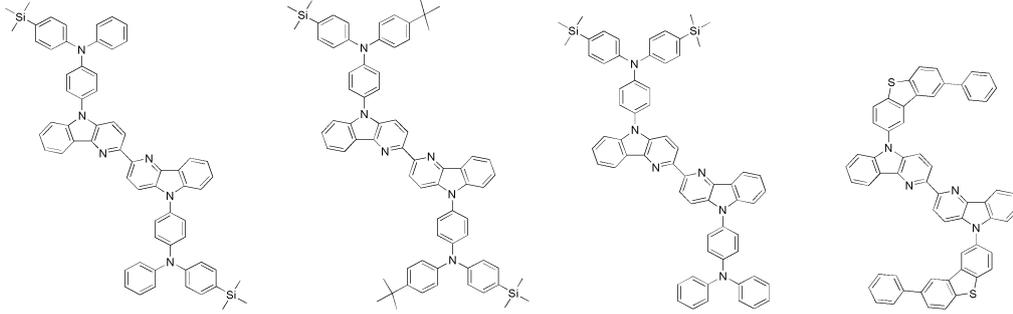


[0086] [화학식 106] [화학식 107] [화학식 108] [화학식 109]

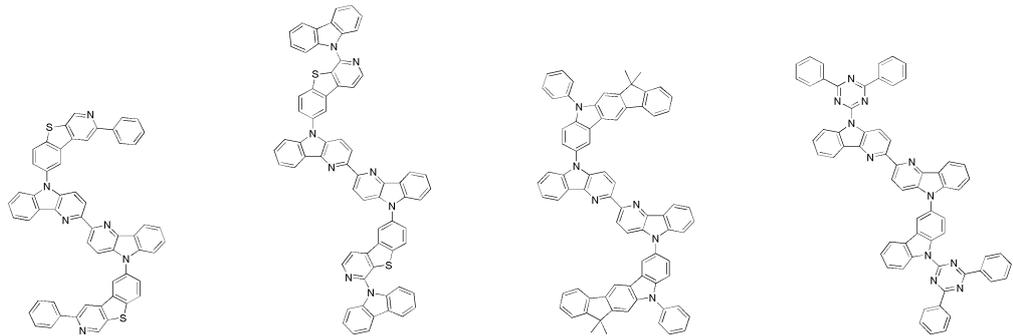


[0088]

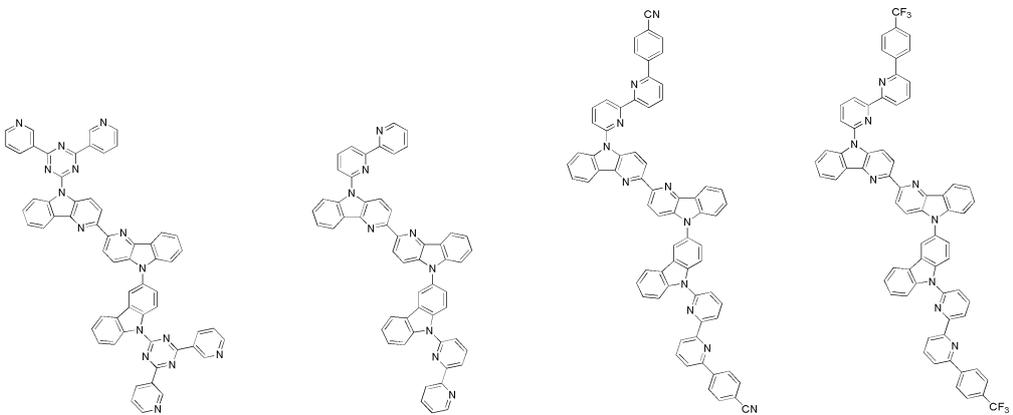
[0089] [화학식 110] [화학식 111] [화학식 112] [화학식 113]



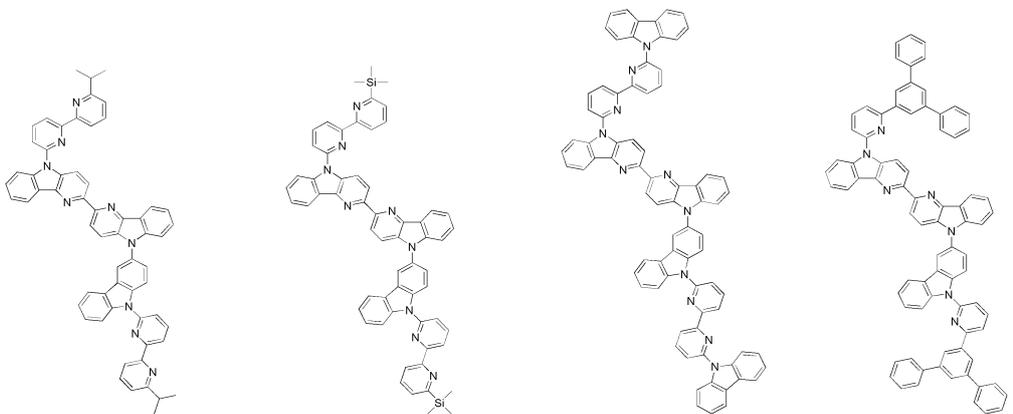
[0090] [화학식 114] [화학식 115] [화학식 116] [화학식 117]



[0092] [화학식 118] [화학식 119] [화학식 120] [화학식 121]

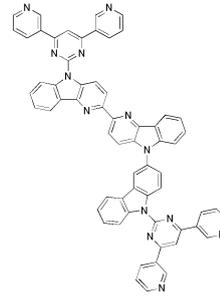
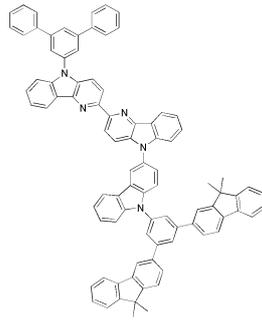
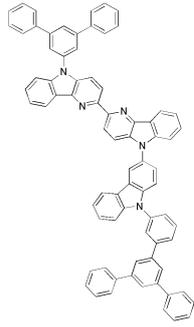
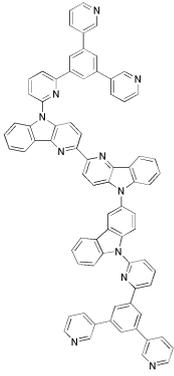


[0094] [화학식 122] [화학식 123] [화학식 124] [화학식 125]

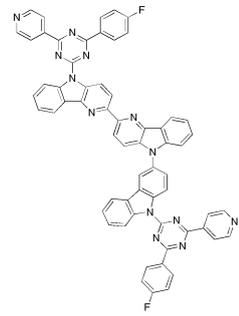
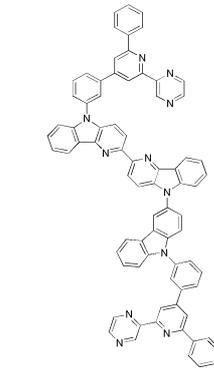
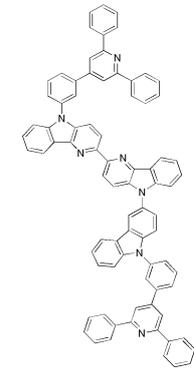
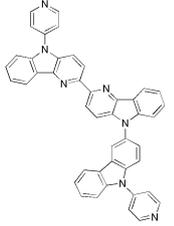


[0096]

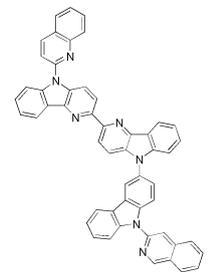
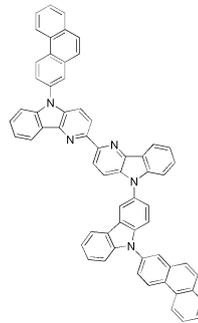
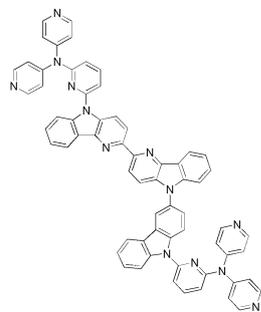
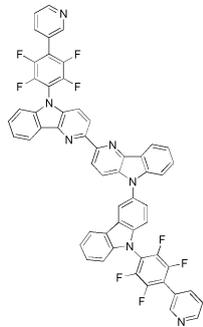
[0097] [화학식 126] [화학식 127] [화학식 128] [화학식 129]



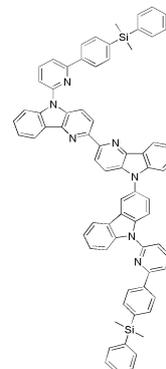
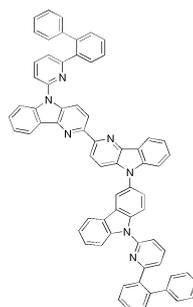
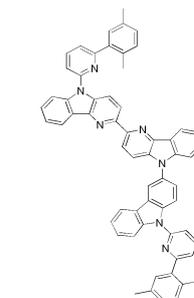
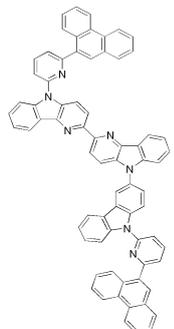
[0098] [0099] [화학식 130] [화학식 131] [화학식 132] [화학식 133]



[0100] [0101] [화학식 134] [화학식 135] [화학식 136] [화학식 137]

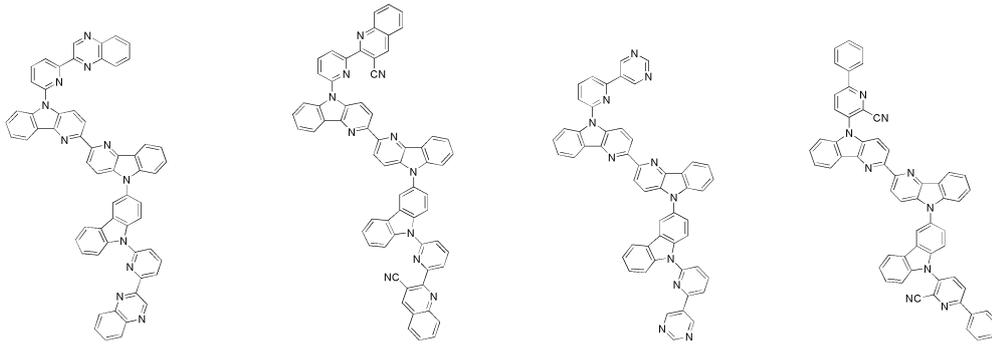


[0102] [0103] [화학식 138] [화학식 139] [화학식 140] [화학식 141]



[0104]

[0105] [화학식 142] [화학식 143] [화학식 144] [화학식 145]



[0106]

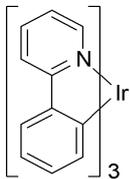
[0107] 본 발명에 따른 피리딘 유도체 화합물의 제조방법은 후술하는 실시예에 구체적으로 나타내었다.

[0108] 또한, 본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 개재되며, 상기 [화학식 1]로 표시되는 피리딘 유도체 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0109] 이 때, 상기 피리딘 유도체 화합물이 함유된 층은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층인 것이 바람직하며, 애노드 및 캐소드 사이에는 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0110] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 발광층의 두께는 0.5nm 내지 500nm인 것이 바람직하며, 상기 발광층은 하기 구조식의 Ir(ppy)₃을 추가로 포함할 수 있다.

[0111] [Ir(ppy)₃]



[0112]

[0113] 구체적인 예로서, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본 골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다.

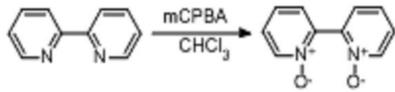
[0114] 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다.

[0115] 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 CuPc(copper phthalocyanine) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA (4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenyl-amine), m-MTDATA (4,4',4"-tris-(3-methylphenylphenyl amino)triphenylamine) 등을 사용할 수 있다.

[0116] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.

- [0117] 한편, 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등에 사용될 수 있다.
- [0119] 도 1은 본 발명의 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.
- [0120] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0121] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.
- [0122] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있으며, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자에 사용될 수 있다.
- [0124] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0125] <실시예>
- [0126] <합성예 1> [화학식 3]으로 표시되는 화합물의 제조
- [0127] (1) [화학식 1-a]로 표시되는 화합물의 합성
- [0128] 하기 [반응식 1]에 의하여 [화학식 1-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0129] [반응식 1]



[0130]

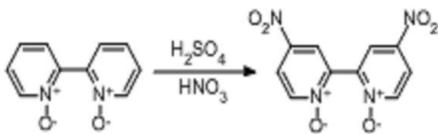
[0131] [화학식 1-a]

[0132] 5L 둥근 바닥 플라스크에 2,2'-비피리딘 165g(1.05mol)을 넣고, 클로로포름 570mL로 용해시킨 후, -78℃까지 온도를 내렸다. m-클로로퍼벤조산 389g (2.25mol)을 클로로포름 1.5L에 용해시켜 첨가하였다. 상온에서 12시간 교반한 뒤 고체를 여과하였다. 메탄올로 고체를 씻어준 뒤 여과하였다. 이 과정을 두 번 되풀이 하여 [화학식 1-a]로 표시되는 화합물을 172.3g(수율 89.4%) 얻었다.

[0133] (2) [화학식 1-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0134] 하기 [반응식 2]에 의하여 [화학식 1-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0135] [반응식 2]



[0136]

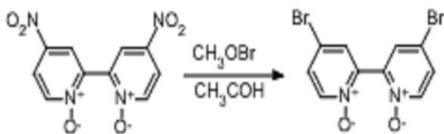
[0137] [화학식 1-b]

[0138] 2L 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 1]로부터 얻은 [화학식 1-a] 199g (1.06mol)을 넣고 올레움 황산 1038g(10.58mol)을 넣고 교반하였다. 발연 질산을 저온에서 천천히 적가하고 80℃에서 12시간 교반하였다. 온도를 상온으로 내리고 차가운 물 4.5L에 천천히 부어 생긴 고체를 여과하여 물로 충분히 씻어 [화학식 1-b]로 표시되는 화합물을 126.9g(수율43%) 얻었다.

[0139] (3) [화학식 1-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0140] 하기 [반응식 3]에 의하여 [화학식 1-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0141] [반응식 3]



[0142]

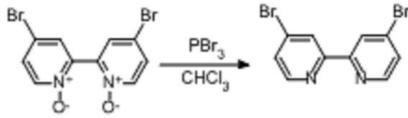
[0143] [화학식 1-c]

[0144] 5L 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 2]로부터 얻은 [화학식 1-b] 126g (0.456mol)을 넣고 아세트산 1.9L를 넣은 뒤 40℃에서 아세틸브로마이드 140g (1.14 mol)를 천천히 적가하였다. 3시간 뒤 상온으로 식힌 후, 차가운 물 19L에 넣고 수산화나트륨으로 중화시켰다. 고체를 메탄올로 씻어준 뒤 여과하였다. 이 과정을 두 번 되풀이하여 [화학식 1-c]로 표시되는 화합물을 116g(수율 74%) 얻었다.

[0145] (4) [화학식 1-d]로 표시되는 화합물의 합성

[0146] 하기 [반응식 4]에 의하여 [화학식 1-d]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0147] [반응식 4]



[0148]

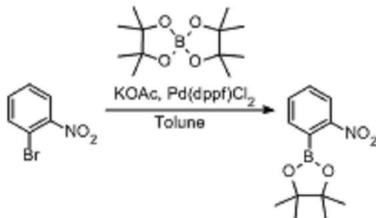
[0149] [화학식 1-d]

[0150] 2L 둥근 바닥 플라스크를 질소 가스로 치환하고 [반응식 3]으로부터 얻은 [화학식 1-c] 37g(0.1mol)을 넣고 클로로포름 950mL를 넣어 용해시켰다. -3℃에서 트리브로모포스핀 297g(1.1mol)을 천천히 적가한 후 60℃에서 두 시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후, 물 1L에 넣고 가성 소다로 pH 11로 맞추었다. 염화메틸렌으로 추출한 후, 유기층을 분리하여 수분을 제거하고 용매를 감압증류로 제거하였다. 석출된 고체를 에탄올로 씻은 뒤 여과하여 [화학식 1-d]로 표시되는 화합물을 26g(수율 77%) 얻었다.

[0151] (5) [화학식 1-e]로 표시되는 화합물의 합성

[0152] 하기 [반응식 5]에 의하여 [화학식 1-e]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0153] [반응식 5]



[0154]

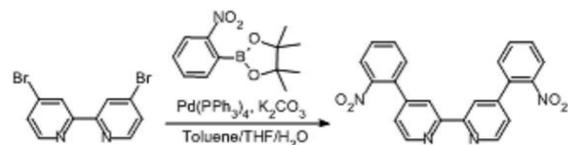
[0155] [화학식 1-e]

[0156] 2L 둥근 바닥 플라스크에 브로모니트로벤젠 100g(0.501mol)을 넣고, 톨루엔 1.5L로 용해시킨 뒤 이 용액에 비스(피나콜레이트)디보론 150.9g(0.593 mol), Pd(dppf)Cl₂ 12.1g(0.015mol), 아세트산칼륨 145.8g(1.493mol)을 가한 뒤 10시간 환류시켰다. 상기 용액을 상온으로 냉각시킨 뒤 용매를 감압증류하여 제거한 뒤 생긴 고체를 노르말헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 1-e]로 표시되는 화합물을 80g(수율 65%) 얻었다.

[0157] (6) [화학식 1-f]로 표시되는 화합물의 합성

[0158] 하기 [반응식 6]에 의하여 [화학식 1-f]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0159] [반응식 6]



[0160]

[0161] [화학식 1-f]

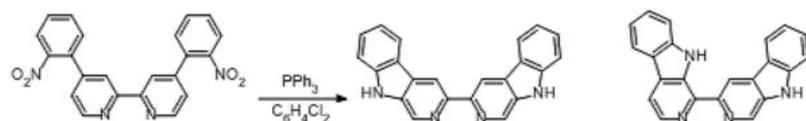
[0162] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 4]로부터 얻은 [화학식 1-d] 25g (0.080mol), [반응식 5]로부터 얻은 [화학식 1-e] 47.6g(0.191mol), 탄산칼륨 22.1g(0.160mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 4.6g, 물 40mL, 톨루엔 100mL 및 테트라히드로퓨란 100mL를 투입하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 반응의 결과물을 층 분리하여 수층을 제거하고 유기층을 분리하여 감압농축한 후, 헥산과 디클로로메탄을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조한 결과, [화학식 1-f]로 표시되는 화합물을 12.7 g(수율 87%)

얻었다.

[0163] (7) [화학식 1-g], [화학식 1-h]로 표시되는 화합물의 합성

[0164] 하기 [반응식 7]에 의해 [화학식 1-g], [화학식 1-h]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0165] [반응식 7]



[0166]

[0167]

[화학식 1-g]

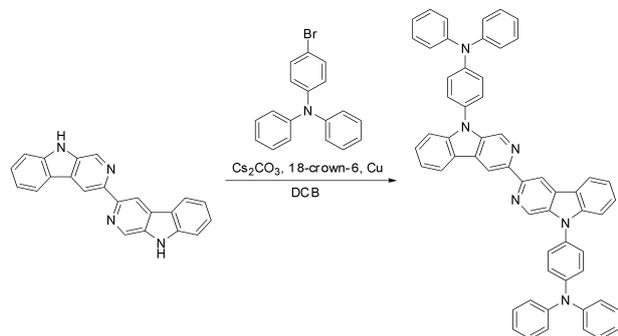
[화학식 1-h]

[0168] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 6]으로부터 얻은 [화학식 1-f] 13.0g(0.033mol), 트리페닐포스핀 42.7g(0.163mol)을 *o*-디클로로벤젠 200mL에 녹인 뒤 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상기 용액을 상온으로 냉각 후 용매를 감압증류로 제거한 후 생긴 고체를 디클로로메탄을 전개용매로 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 1-g], [화학식 1-h]로 표시되는 화합물 5.9g (수율 54%), 2.4g(수율 22%)을 각각 얻었다.

[0169] (8) [화학식 3]으로 표시되는 화합물의 합성

[0170] 하기 [반응식 8]에 의하여 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0171] [반응식 8]



[0172]

[0173]

[화학식 3]

[0174] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 브로모트리페닐아민 5.4g(0.0167mol), 탄산세슘 5.9g(0.0180mol), 구리 0.7g(0.0102mol), 18-크라운-6 0.03g(0.0001mol) 및 디클로로벤젠 30mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 염화메틸렌과 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 3]으로 표시되는 화합물을 3.0g(61.4%) 얻었다.

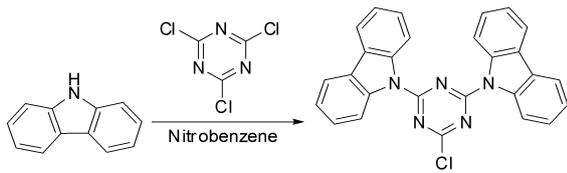
[0175] MS: m/z calcd 820.33 ; found 820. Anal. Calcd. for C₅₈H₄₀N₆: C, 84.55; H, 4.91; N, 10.24. Found: C, 83.98; H, 4.83; N, 10.11.

[0176] <합성에 2> [화학식 12]로 표시되는 화합물의 제조

[0177] (1) [화학식 2-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0178] 하기 [반응식 9]에 의하여 [화학식 2-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0179] [반응식 9]



[0180]

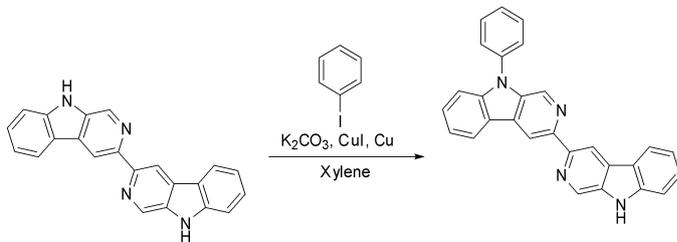
[0181] [화학식 2-a]

[0182] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 카바졸 6.53g(0.039mol), 2,4,6-클로로-1,3,5-트리아진 3g(0.016mol)에 나이트로벤젠 50mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 용매를 감압증류해서 제거하였다. 디클로로메탄과 메탄올로 재결정하고 고체를 건조하여 [화학식 2-a]로 표시되는 화합물을 4.2g(58.9%) 얻었다.

[0183] (2) [화학식 2-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0184] 하기 [반응식 10]에 의하여 [화학식 2-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0185] [반응식 10]



[0186]

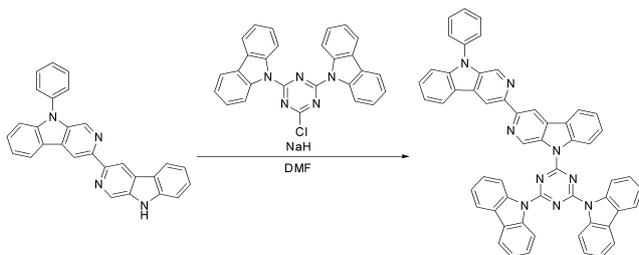
[0187] [화학식 2-b]

[0188] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 아이오도벤젠 1.4g(0.0066mol), 탄산칼륨 1.7g(0.0120mol), 구리 0.4g(0.0060mol) 요오드화구리 0.2g(0.0012mol), o-자이렌 20mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 o-자이렌을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 헥산과 에틸아세테이트를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 2-b]로 표시되는 화합물을 2.0g(83.1%) 얻었다.

[0189] (3) [화학식 12]로 표시되는 화합물의 합성

[0190] 하기 [반응식 11]에 의하여 [화학식 12]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0191] [반응식 11]



[0192]

[0193] [화학식 12]

[0194] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 수소화 나트륨 0.4g(0.00974mol), N,N-디메틸포름아미드 10mL를 넣고 0°C에서 교반하였다. 상기 [반응식 10]으로부터 얻은 [화학식 2-b]로 표시되는 화합물 2.0g(0.00487mol)을 디메틸포름아미

드 20mL에 녹인 후 천천히 적가하고, 1시간 교반해주었다. 상기 [반응식 9]로부터 얻은 [화학식 2-a]로 표시되는 화합물 2.6g(0.005844mol)을 디메틸포름아미드 20mL에 녹인 다음 상기 반응물에 적가하고 승온시킨 후, 5시간 교반하였다. 반응이 종결되면 물을 부어 고체를 생성시켰다. 고체를 여과하고, 디클로로메탄과 헥산을 전개 용매로 컬럼크로마토그래피로 분리하고 디클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 [화학식 12]로 표시되는 화합물을 1.7g(42.4%) 얻었다.

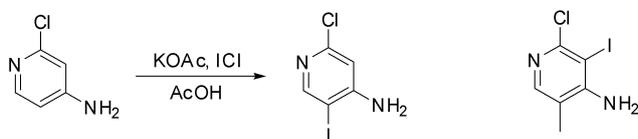
[0195] MS: m/z calcd 819.29 ; found 819. Anal. Calcd. for C₅₅H₃₃N₉: C, 80.57; H, 4.06; N, 15.37. Found: C, 80.21; H, 3.97; N, 15.61.

[0196] <합성에 3> [화학식 17]로 표시되는 화합물의 제조

[0197] (1) [화학식 3-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0198] 하기 [반응식 12]에 의해 [화학식 3-a], [화학식 3-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0199] [반응식 12]



[0200]

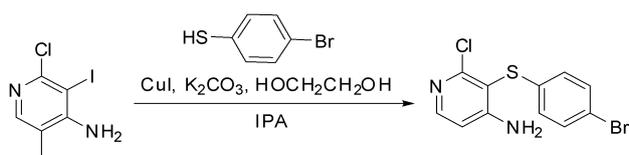
[0201] [화학식 3-a] [화학식 3-b]

[0202] 1L 둥근 바닥 플라스크에 4-아미노-2-클로로피리딘 20.0g(0.1556mol), 염화요오드 27.8g(0.1711mol), 아세트산 칼륨 98.1g(0.3111mol), 초산 60mL을 넣고 60~70°C에서 14시간 동안 교반하였다. 온도를 상온으로 내린 다음 반응물을 감압 농축한 다음 염화메틸렌과 헥산 용매로 재결정하여 [화학식 3-a] 16.0g (40.4%), [화학식 3-b] 18g(45.5%)을 각각 얻었다.

[0203] (2) [화학식 3-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0204] 하기 [반응식 13]에 의하여 [화학식 3-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0205] [반응식 13]



[0206]

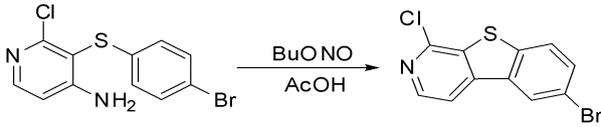
[0207] [화학식 3-c]

[0208] 250mL 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 12]로부터 얻은 [화학식 3-b] 18.0g(0.0715mol), 4-브로모사이오펜올 12.8g(0.0679mol), 요오드화구리 0.7g (0.0036mol), 에틸렌글리콜 8.9g(0.1430mol), 탄산칼륨 19.8g(0.1430mol)을 이소프로판올 180mL을 넣고 24시간 동안 환류교반시킨 후 온도를 상온으로 내린 다음 반응물을 감압 농축한 다음 염화메틸렌과 헥산 용매로 재결정하여 [화학식 3-c]로 표시되는 화합물을 14.6g(68.1%) 얻었다.

[0209] (3) [화학식 3-d]로 표시되는 화합물의 합성

[0210] 하기 [반응식 14]에 의하여 [화학식 3-d]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0211] [반응식 14]



[0212]

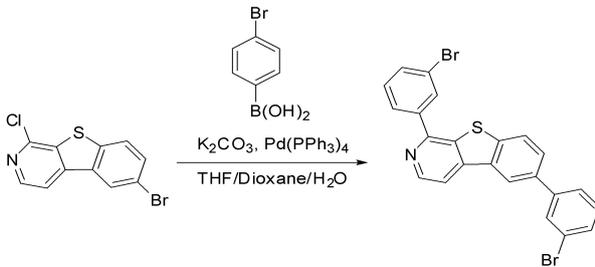
[0213] [화학식 3-d]

[0214] 1L 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 13]으로부터 얻은 [화학식 3-c]로 표시되는 화합물 14.6g(0.0463mol), 아세톤 600mL을 넣고 교반한 후 부틸 니트라이트 4.8g(0.0463mol)을 천천히 가한 후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응물에 부틸니트라이트 2.1g(0.0199mol)을 가한 후 2시간 동안 교반시킨 다음 물을 천천히 가하여 반응을 종결하였다. 생성된 고형물을 거르고 염화 메틸렌으로 재결정하여 [화학식 3-d] 8.0g(57.9%)를 얻었다.

[0215] (4) [화학식 3-e]로 표시되는 화합물의 합성

[0216] 하기 [반응식 15]에 의하여 [화학식 3-e]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0217] [반응식 15]



[0218]

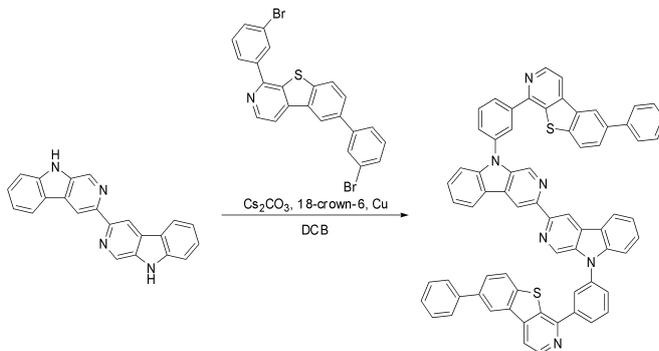
[0219] [화학식 3-e]

[0220] 200mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 14]로부터 얻은 [화학식 3-d]로 표시되는 화합물 8.0g(0.0268mol), 브로모페닐보론산 12.4g(0.0616mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 1.5g(0.00134mol), 탄산칼륨 7.4g(0.0536mol), 테트라하이드로퓨란 50mL, 다이옥산 50mL, 물 20mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 에틸 아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축하여 결정을 얻고 염화메틸렌과 헥산으로 재결정하여 [화학식 3-e] 7.8g(58.7%) 얻었다.

[0221] (5) [화학식 17]로 표시되는 화합물의 합성

[0222] 하기 [반응식 16]에 의하여 [화학식 17]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0223] [반응식 16]



[0224]

[0225] [화학식 17]

[0226] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 [반응식 15]로부터 얻은 [화학식 3-e] 5.5g(0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 17]로 표시되는 화합물을 3.3g(55.1%) 얻었다.

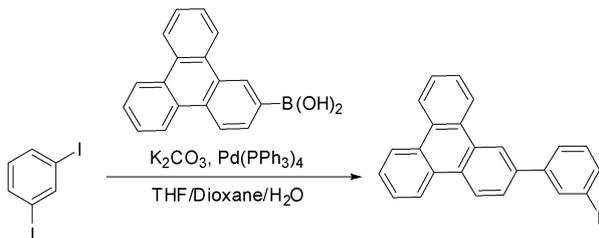
[0227] MS: m/z calcd 1004.28 ; found 1004. Anal. Calcd. for C₆₈H₄₀N₆S₂: C, 81.25; H, 4.01; N, 8.36; S, 6.38. Found: C, 81.55; H, 4.18; N, 8.19.

[0228] <합성에 4> [화학식 21]로 표시되는 화합물의 제조

[0229] (1) [화학식 4-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0230] 하기 [반응식 17]에 의하여 [화학식 4-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0231] [반응식 17]



[0232]

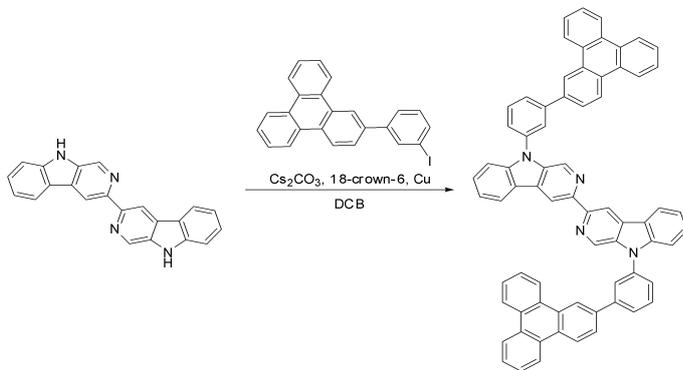
[0233] [화학식 4-a]

[0234] 200mL 둥근 바닥 플라스크에 디아이오도벤젠 20.0g(0.0606mol), 트리페닐렌-2-보론산 14.8g(0.0545mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 3.5g (0.00303mol), 탄산칼륨 16.7g(0.1212mol), 테트라하이드로퓨란 200mL, 다이옥산 200mL, 물 80mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 염화메틸렌과 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축하여 결정을 얻고 염화메틸렌과 헥산으로 재결정하여 [화학식 4-a]로 표시되는 화합물을 15.2g(65.1%) 얻었다.

[0235] (2) [화학식 21]로 표시되는 화합물의 합성

[0236] 하기 [반응식 18]에 의하여 [화학식 21]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0237] [반응식 18]



[0238]

[0239] [화학식 21]

[0240] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 [반응식 17]로부터 얻은 [화학식 4-a] 4.8g (0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 21]로 표시되는 화합물을 2.8g(51.1%) 얻었다.

[0241] MS: m/z calcd 938.34 ; found 938. Anal. Calcd. for C₇₀H₄₂N₄: C, 89.53; H, 4.51; N, 5.97. Found: C,

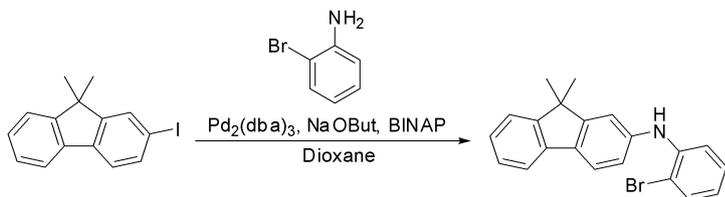
88.76; H, 4.38; N, 6.09.

[0242] <합성예 5> [화학식 29]로 표시되는 화합물의 제조

[0243] (1) [화학식 5-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0244] 하기 [반응식 19]에 의하여 [화학식 5-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0245] [반응식 19]



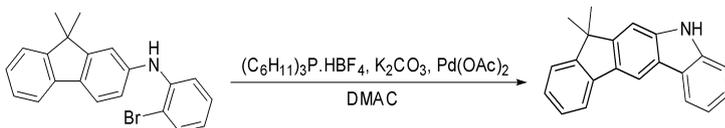
[0246] [화학식 5-a]

[0247] 2L 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모아닐린 51.6g(0.304mol), 2-아이오도-9,9-디메틸플로렌 81.0g(0.253mol), 비스디페닐포스피노바이나프탈렌 6.3g(0.010 mol), 비스디벤질덴아세톤팔라듐 4.6g(0.0051mol), 쇼듐틸트뷰톡사이드 36.5g (0.379mol), 다이옥산 810mL 넣고 12시간 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 추출한 뒤 유기층을 감압 농축 후 염화메틸렌과 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 5-a]로 표시되는 화합물을 62.6g(68%) 얻었다.

[0249] (2) [화학식 5-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0250] 하기 [반응식 20]에 의하여 [화학식 5-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0251] [반응식 20]



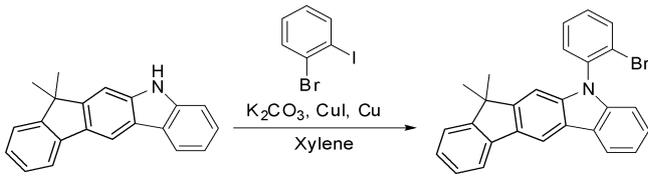
[0252] [화학식 5-b]

[0253] 2L 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 19]로부터 얻은 [화학식 5-a] 59.0g (0.162mol), 트리시클로헥실포스핀 테트라플로루보레이트 1.2g(0.003mol), 팔라듐 아세테이트 0.4g(0.002mol), 탄산칼륨 44.8g(0.324mol), N,N-디메틸아세터아마이드 700mL 넣고 130℃에서 15시간 교반시켰다. 상온으로 온도를 내리고 추출한 뒤 유기층을 감압 농축 후 염화메틸렌과 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 5-b]로 표시되는 화합물을 34.0g(74.1%) 얻었다.

[0255] (3) [화학식 5-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0256] 하기 [반응식 21]에 의하여 [화학식 5-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0257] [반응식 21]



[0258]

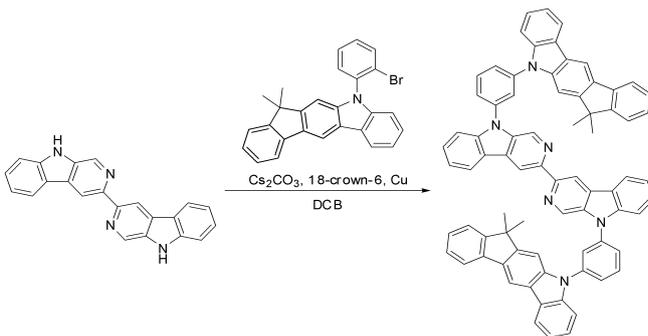
[0259] [화학식 5-c]

[0260] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 20]으로부터 얻은 [화학식 5-b]로 표시되는 화합물 18.0g(0.0636mol)과 브로모아이오도벤젠 26.8g(0.0954mol), 탄산칼륨 35.2g(0.254mol), 구리 10.2g(0.159mol), o-자이렌 348mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 o-자이렌을 증류로 제거한 뒤 물과 염화메틸렌 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 헥산과 염화메틸렌을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 5-c]로 표시되는 화합물을 22.1g(79.2%) 얻었다.

[0261] (4) [화학식 29]로 표시되는 화합물의 합성

[0262] 하기 [반응식 22]에 의하여 [화학식 29]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0263] [반응식 22]



[0264]

[0265] [화학식 29]

[0266] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 [반응식 21]로부터 얻은 [화학식 5-c] 4.9g (0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 29]로 표시되는 화합물을 3.0g(48.5%) 얻었다.

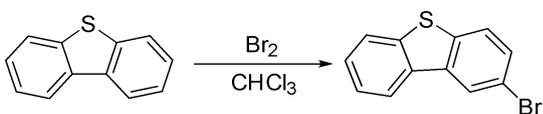
[0267] MS: m/z calcd 1048.43 ; found 1048. Anal. Calcd. for C₇₆H₅₂N₆: C, 87.00; H, 5.00; N, 8.01. Found: C, 86.25; H, 4.87; N, 8.15.

[0268] <합성예 6> [화학식 52]로 표시되는 화합물의 제조

[0269] (1) [화학식 6-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0270] 하기 [반응식 23]에 의하여 [화학식 6-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0271] [반응식 23]



[0272]

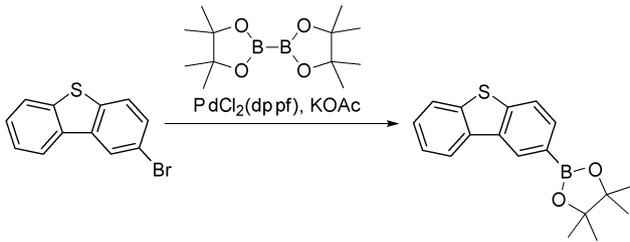
[0273] [화학식 6-a]

[0274] 5L 둥근 바닥 플라스크에 디벤조사이오펜 200g(1.085mol), 클로로름 2L 넣고 교반시키면서 0℃로 낮추었다. 브로민 170.8g(1.0678mol)을 클로로름 512mL에 녹인 후 천천히 적가시켰다. 완료 후 상온에서 12 시간 교반시켰다. 반응이 종결된 후 쇼튡사이오설페이트를 녹인 물로 추출한 뒤 유기층을 모아 농축 후 에탄올로 고체를 생성시켰다. 고체를 여과하고 염화메틸렌과 에탄올로 재결정하여 [화학식 6-a]로 표시되는 화합물을 142g(50.5%) 얻었다.

[0275] (2) [화학식 6-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0276] 하기 [반응식 24]에 의하여 [화학식 6-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0277] [반응식 24]



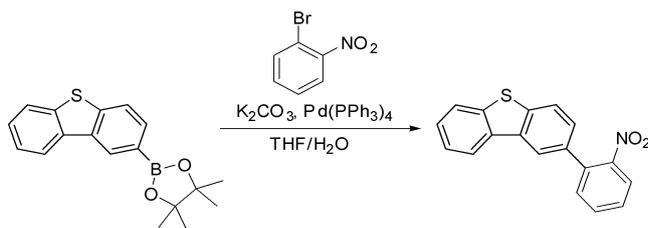
[0278] [화학식 6-b]

[0280] 2L 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 23]으로부터 얻은 [화학식 6-a]로 표시되는 화합물 143g(0.544mol), 비스피나콜디보론 152g(0.598mol), 비스디페닐 포스피노페로센디클로로팔라듐 8.8g(0.01mol), 칼륨 아세테이트 107g(2.02mol), 톨루엔 1440mL를 넣고, 6시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 뜨거운 상태에서 여과하고 톨루엔과 물을 사용하여 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축시키고, 염화메틸렌과 헥산으로 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 6-b]로 표시되는 화합물을 161g(95%) 얻었다.

[0281] (3) [화학식 6-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0282] 하기 [반응식 25]에 의하여 [화학식 6-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0283] [반응식 25]



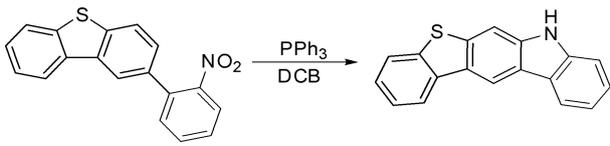
[0284] [화학식 6-c]

[0286] 2L 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 24]로부터 얻은 [화학식 6-b]로 표시되는 화합물 158.4g(0.51mol), 브로모나이트로벤젠 86g(0.426mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 9.8g(0.008mol), 탄산칼륨 118g(0.852mol), 테트라하이드로퓨란 430mL, 다이옥산 430mL, 물 172mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 에틸 아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축하여 결정을 얻고 염화메틸렌과 헥산으로 재결정하여 [화학식 6-c]로 표시되는 화합물을 62g(93%) 얻었다.

[0287] (4) [화학식 6-d]로 표시되는 화합물의 합성

[0288] 하기 [반응식 26]에 의하여 [화학식 6-d]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0289] [반응식 26]



[0290]

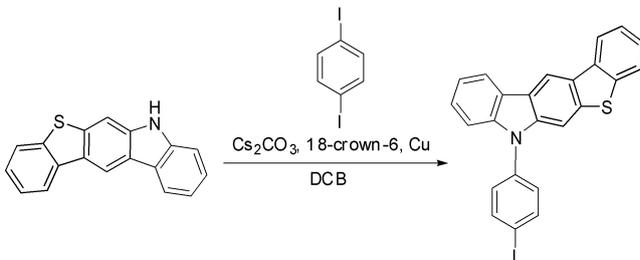
[0291] [화학식 6-d]

[0292] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 디클로로벤젠 200mL 넣고 끓인 후 상기 [반응식 25]로부터 얻은 [화학식 6-c]로 표시되는 화합물 20g(0.0654mol)와 트리페닐포스핀 42.8g을 넣고 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 에틸아세테이트와 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고 고체를 건조하여 [화학식 6-d]로 표시되는 화합물을 16.6g(93.1%)을 얻었다.

[0293] (5) [화학식 6-e]로 표시되는 화합물의 합성

[0294] 하기 [반응식 27]에 의하여 [화학식 6-e]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0295] [반응식 27]



[0296]

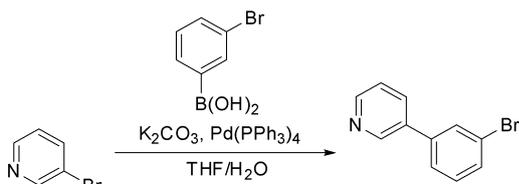
[0297] [화학식 6-e]

[0298] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 26]으로부터 얻은 [화학식 6-d]로 표시되는 화합물 16.0g(0.0585mol)과 다이아이오도벤젠 21.2g(0.0643mol), 탄산세슘 57.2g(0.1755mol), 구리 6.3g(0.0995mol), 18-크라운-6 0.3g(0.0012 mol) 및 디클로로벤젠 200mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 염화메틸렌과 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 6-e]로 표시되는 화합물을 27.8g(76.3%) 얻었다.

[0299] (6) [화학식 6-f]로 표시되는 화합물의 합성

[0300] 하기 [반응식 28]에 의하여 [화학식 6-f]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0301] [반응식 28]



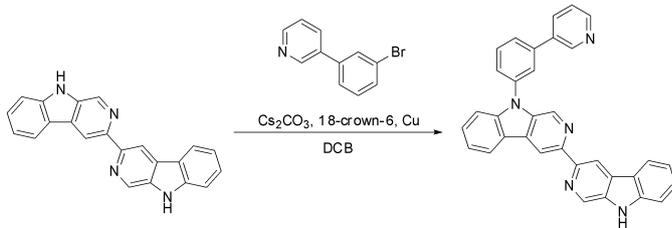
[0302]

[0303] [화학식 6-f]

[0304] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 3-브로모피리딘 20.0g(0.127mol), 3-브로모-1-페닐보론산 28.0g(0.139mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 2.9g(0.0025 mol), 탄산칼륨 35.0g(0.254mol), 테트라하이드로퓨란 200mL, 물

100mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 에틸 아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축하여 결정을 얻고 에틸아세테이트와 헥산으로 재결정하여 [화학식 6-f]로 표시되는 화합물을 26.5g(89.1%) 얻었다.

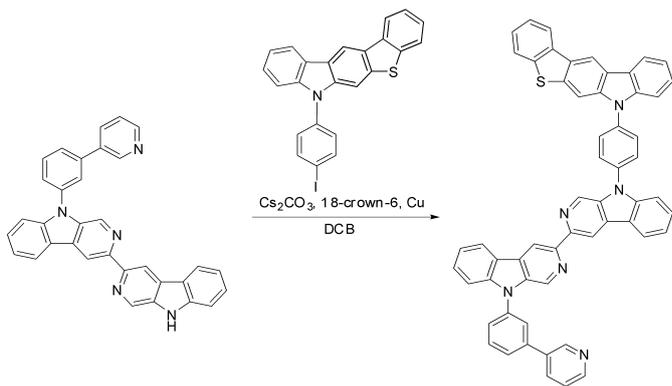
- [0305] (6) [화학식 6-g]로 표시되는 화합물의 합성
- [0306] 하기 [반응식 29]에 의하여 [화학식 6-g]로 표시되는 화합물을 합성하였다.
- [0307] [반응식 29]



- [0308]
- [0309] [화학식 6-g]

[0310] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.00598mol)과 상기 [반응식 28]로부터 얻은 [화학식 6-f] 1.3g(0.00538mol), 탄산세슘 5.8g(0.01794mol), 구리 0.6g(0.01017mol), 18-크라운-6 0.03g(0.00012mol) 및 디클로로벤젠 20mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 에틸아세테이트와 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 6-g]로 표시되는 화합물을 1.8g(69.4%) 얻었다.

- [0311] (7) [화학식 52]로 표시되는 화합물의 합성
- [0312] 하기 [반응식 30]에 의하여 [화학식 52]로 표시되는 화합물을 합성하였다.
- [0313] [반응식 30]



- [0314]
- [0315] [화학식 52]

[0316] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 29]로부터 얻은 [화학식 6-g]로 표시되는 화합물 1.8g(0.00369mol)과 [반응식 27]로부터 얻은 [화학식 6-e] 1.9g(0.00406mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 52]로 표시되는 화합물을 1.6g(51.9%) 얻었다.

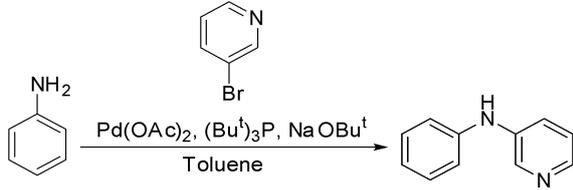
[0317] MS: m/z calcd 834.26 ; found 834. Anal. Calcd. for C₅₇H₃₄N₆S: C, 81.99; H, 4.10; N, 10.06; S, 3.84. Found: C, 80.96; H, 3.91; N, 10.84.

[0318] <합성에 7> [화학식 65]로 표시되는 화합물의 제조

[0319] (1) [화학식 7-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0320] 하기 [반응식 31]에 의하여 [화학식 7-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0321] [반응식 31]



[0322]

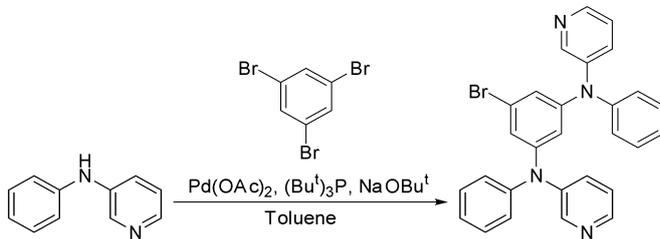
[0323] [화학식 7-a]

[0324] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 아릴린 30.0g(0.3221mol), 3-브로모피리딘 61.1g(0.3866mol), 팔라듐아세테이트 1.4g(0.0064mol), 트리틸트부틸포스핀 1.3g(0.0064mol), 쇼둠틸트부톡사이드 61.9g(0.6442mol), 톨루엔 300mL 넣고 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 추출한 뒤 유기층을 감압 농축 후 에틸아세테이트와 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고 고체를 건조하여 [화학식 7-a]로 표시되는 화합물을 33.1g(60.5%) 얻었다.

[0325] (2) [화학식 7-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0326] 하기 [반응식 32]에 의하여 [화학식 7-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0327] [반응식 32]



[0328]

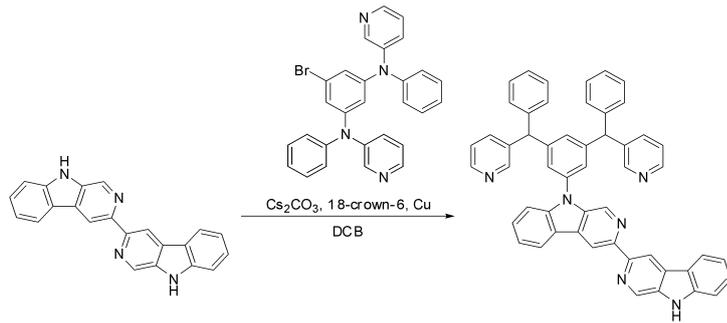
[0329] [화학식 7-b]

[0330] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 [반응식 10]으로부터 얻은 [화학식 7-a] 30.0g(0.1762mol), 1,3,5-트리브로모벤젠 25.2g(0.0801mol), 팔라듐아세테이트 0.8g(0.0035mol), 트리틸트부틸포스핀 0.7g(0.0035mol), 쇼둠틸트부톡사이드 33.9g(0.3524mol), 톨루엔 300mL 넣고 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 추출한 뒤 유기층을 감압 농축 후 에틸아세테이트와 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고 고체를 건조하여 [화학식 7-b]로 표시되는 화합물을 18.1g(45.9%) 얻었다.

[0331] (3) [화학식 7-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0332] 하기 [반응식 33]에 의하여 [화학식 7-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0333] [반응식 33]



[0334]

[0335]

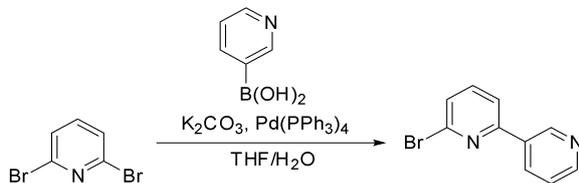
[화학식 7-c]

[0336] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-g]로 표시되는 화합물 2.0g(0.00598mol)과 상기 [반응식 32]로부터 얻은 [화학식 7-b] 2.7g(0.00538mol), 탄산세슘 5.8g(0.01794mol), 구리 0.6g(0.01017mol), 18-크라운-6 0.03g(0.00012mol) 및 디클로로벤젠 20mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 에틸아세테이트와 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 6-g]로 표시되는 화합물을 1.7g(43.7%) 얻었다.

[0337] (4) [화학식 7-d]로 표시되는 화합물의 합성

[0338] 하기 [반응식 34]에 의하여 [화학식 7-d]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0339] [반응식 34]



[0340]

[0341]

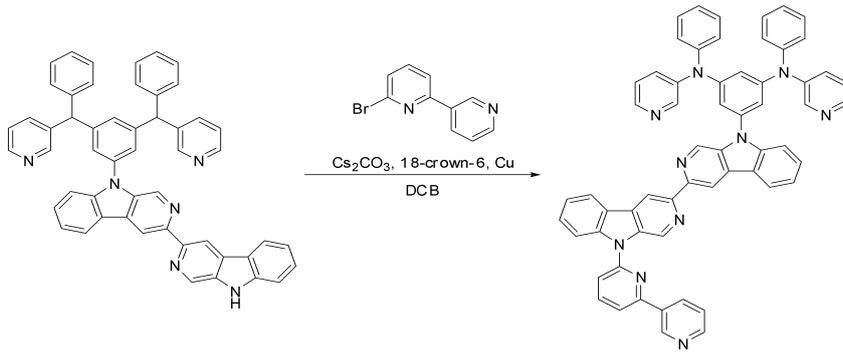
[화학식 7-d]

[0342] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모피리딘 20.0g(0.0844mol), 3-브로모-1-페닐보론산 9.3g(0.0760mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 2.0g (0.0017mol), 탄산칼륨 23.3g(0.1688mol), 테트라하이드로퓨란 200mL, 물 100mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 에틸 아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축하여 결정을 얻고 에틸아세테이트와 헥산으로 재결정하여 [화학식 7-d]로 표시되는 화합물을 13.6g(76.2%) 얻었다.

[0343] (5) [화학식 65]로 표시되는 화합물의 합성

[0344] 하기 [반응식 35]에 의하여 [화학식 65]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0345] [반응식 35]



[0346]

[0347]

[화학식 65]

[0348] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 33]으로부터 얻은 [화학식 7-c]로 표시되는 화합물 1.7g(0.00228mol)과 [반응식 34]로부터 얻은 [화학식 7-d] 0.6g(0.00274mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 65]로 표시되는 화합물을 1.4g(70.5%) 얻었다.

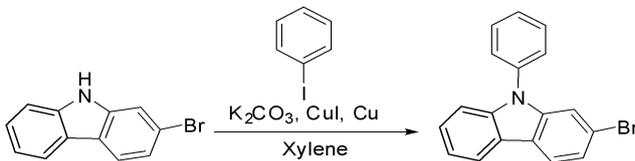
[0349] MS: m/z calcd 900.34 ; found 900. Anal. Calcd. for C₆₀H₄₀N₁₀: C, 79.98; H, 4.47; N, 15.55. Found: C, 79.02; H, 4.35; N, 16.03.

[0350] <합성에 8> [화학식 73]으로 표시되는 화합물의 제조

[0351] (1) [화학식 8-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0352] 하기 [반응식 36]에 의하여 [화학식 8-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0353] [반응식 36]



[0354]

[0355]

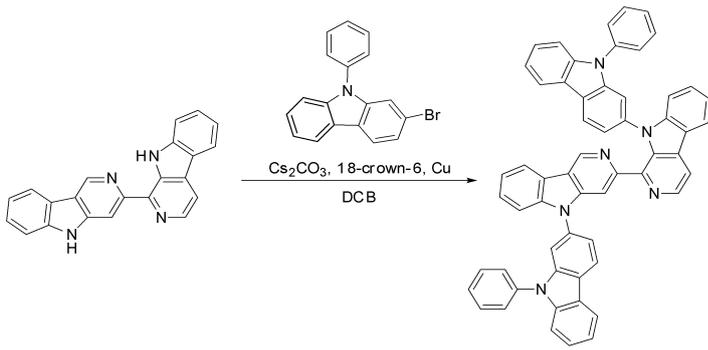
[화학식 8-a]

[0356] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모카바졸 20.0g(0.0813mol), 브로모아이오도벤젠 19.9g(0.0975mol), 탄산칼륨 22.4g(0.1626mol), 구리 8.8g(0.1382 mol), o-자이렌 200mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 o-자이렌을 증류로 제거한 뒤 물과 염화메틸렌 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 헥산과 염화메틸렌을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 8-a]로 표시되는 화합물을 22.4g(85.6%) 얻었다.

[0357] (2) [화학식 73]으로 표시되는 화합물의 합성

[0358] 하기 [반응식 37]에 의하여 [화학식 73]으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0359] [반응식 37]



[0360]

[0361]

[화학식 73]

[0362] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-h]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 상기 [반응식 36]으로부터 얻은 [화학식 8-a]로 표시되는 3.6g(0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 73]으로 표시되는 화합물을 2.4g(49.5%) 얻었다.

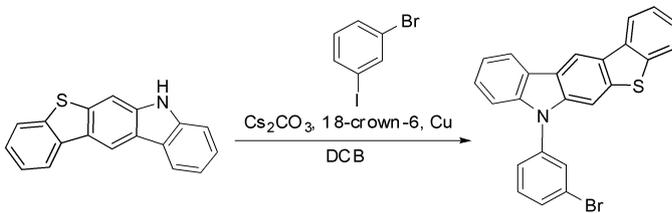
[0363] MS: m/z calcd 816.3 ; found 816. Anal. Calcd. for C₅₈H₃₆N₆: C, 85.27; H, 4.44; N, 10.29. Found: C, 85.89; H, 4.54; N, 10.11.

[0364] <합성에 9> [화학식 93]으로 표시되는 화합물의 제조

[0365] (1) [화학식 9-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0366] 하기 [반응식 38]에 의하여 [화학식 9-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0367] [반응식 38]



[0368]

[0369]

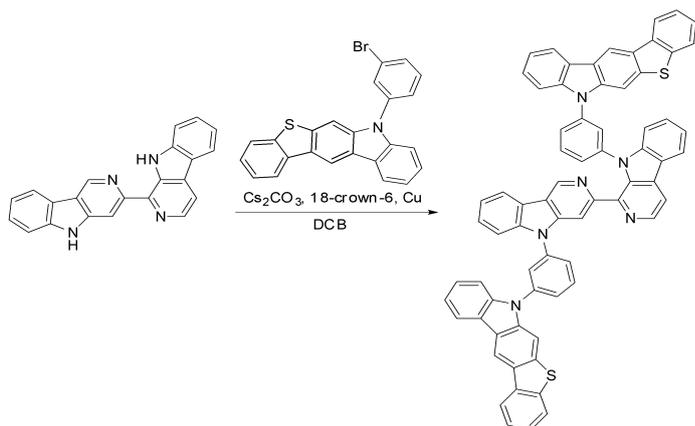
[화학식 9-a]

[0370] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 26]으로부터 얻은 [화학식 6-d]로 표시되는 화합물 16.0g(0.0585mol)과 3-브로모-1-아이오도벤젠 18.2g (0.0643mol), 탄산세슘 57.2g(0.1755mol), 구리 6.3g(0.0995mol), 18-크라운-6 0.3g(0.0012mol) 및 디클로로벤젠 200mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 염화메틸렌과 헥산을 전개 용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 9-a]로 표시되는 화합물을 18.2g(72.5%) 얻었다.

[0371] (2) [화학식 93]으로 표시되는 화합물의 합성

[0372] 하기 [반응식 39]에 의하여 [화학식 93]으로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0373] [반응식 39]



[0374]

[0375]

[화학식 93]

[0376] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 7]로부터 얻은 [화학식 1-h]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 상기 [반응식 38]로부터 얻은 [화학식 9-a]로 표시되는 4.8g(0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 93]으로 표시되는 화합물을 3.3g(53.1%) 얻었다.

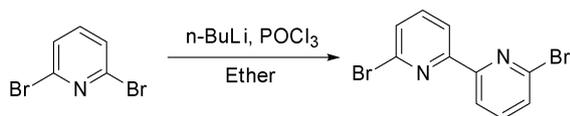
[0377] MS: m/z calcd 1028.28 ; found 1028. Anal. Calcd. for C₇₀H₄₀N₆S₂: C, 81.69; H, 3.92; N, 8.17; S, 6.23. Found: C, 80.88; H, 3.79; N, 8.25.

[0378] <합성에 10> [화학식 112]로 표시되는 화합물의 제조

[0379] (1) [화학식 10-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0380] 하기 [반응식 40]에 의해 [화학식 10-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0381] [반응식 40]



[0382]

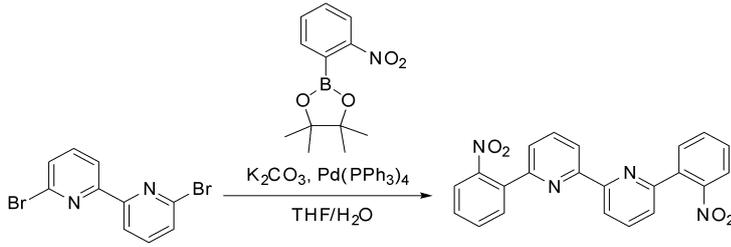
[0383] [화학식 10-a]

[0384] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 2,6-디브로모피리딘 100.0g(0.422mol), 디에틸에테르 200mL을 넣고 질소 상태에서 반응물의 온도를 -78℃까지 내린 다음 1.6몰 헥산 용액의 노말 부틸리튬 290mL(0.464mol)을 1시간 동안 적가 시켰다. 동일한 온도에서 2시간 동안 교반 후 염화포스포릴 16.1g(0.106mol)을 천천히 가하고 같은 온도에서 2시간 동안 교반시켰다. 실온으로 온도를 올리고 물과 디에틸에테르 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 염화메틸렌과 메탄올로 재결정하여 [화학식 10-a]로 표시되는 화합물을 29.0g(18.9%) 얻었다.

[0385] (2) [화학식 10-b]로 표시되는 화합물의 합성

[0386] 하기 [반응식 41]에 의해 [화학식 10-b]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0387] [반응식 41]



[0388]

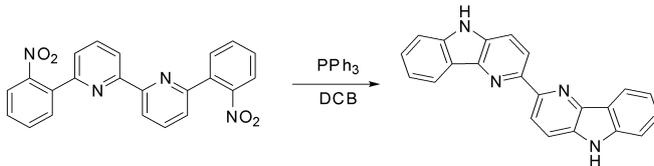
[0389] [화학식 10-b]

[0390] 1L 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 40]으로부터 얻은 [화학식 10-a]로 표시되는 화합물 29.0g(0.0923mol), [반응식 5]로부터 얻은 [화학식 1-e] 55.2(0.2217mol), 탄산칼륨 50.9g(0.3692mol), 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 5.3g(0.0046mol), 테트라히드로퓨란 300mL, 물 150mL을 넣고 16시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 추출한 뒤 유기층을 감압 농축 후 에틸아세테이트와 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고 고체를 건조하여 [화학식 10-b]로 표시되는 화합물을 22.5g(61.3%) 얻었다

[0391] (3) [화학식 10-c]로 표시되는 화합물의 합성

[0392] 하기 [반응식 42]에 의해 [화학식 10-c]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0393] [반응식 42]



[0394]

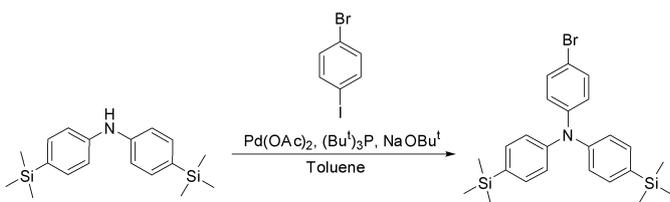
[0395] [화학식 10-c]

[0396] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 41]로부터 얻은 [화학식 10-b] 22.0g(0.0552mol), 트리페닐포스핀 101.4g(0.3866mol)을 *o*-디클로로벤젠 280 mL에 녹인 뒤 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상기 용액을 상온으로 냉각 후 용매를 감압증류로 제거 후 생긴 고체를 염화메틸렌과 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 [화학식 10-c]로 표시되는 화합물 10.8g(수율 58.4%)을 얻었다.

[0397] (4) [화학식 10-d]로 표시되는 화합물의 합성

[0398] 하기 [반응식 43]에 의해 [화학식 10-d]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0399] [반응식 43]



[0400]

[0401] [화학식 10-d]

[0402] 250mL 둥근 바닥 플라스크에 비스(트리메틸실릴페닐)아민 10.0g(0.0319 mol), 3-브로모-1-아이오도벤젠 10.8g(0.0383mol), 팔라듐 아세테이트 0.1g (0.00064mol), 트리틸트부틸포스핀 0.1g(0.00064mol), 쇼둡틸트부톡사이드 6.1g (0.0638mol), 톨루엔 100mL 넣고 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 내리고 추출

한 뒤 유기층을 감압 농축 후 염화메틸렌과 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하고 고체를 건조하여 [화학식 10-d]로 표시되는 화합물을 10.4g(69.5%) 얻었다.

[0403]

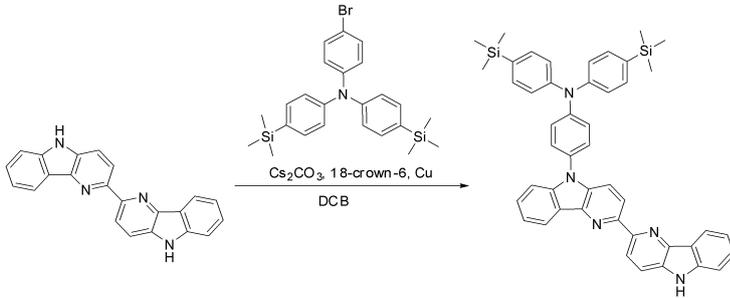
(5) [화학식 10-e]로 표시되는 화합물의 합성

[0404]

하기 [반응식 44]에 의해 [화학식 10-e]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0405]

[반응식 44]



[0406]

[0407]

[화학식 10-e]

[0408]

50mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 42]로부터 얻은 [화학식 10-c]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol), 상기 [반응식 43]으로부터 얻은 [화학식 10-d]로 표시되는 화합물 2.5g(0.0054mol), 탄산세슘 5.9g(0.0180mol), 구리 0.7g(0.0102mol), 18-크라운-6 0.03g(0.0001mol) 및 디클로로벤젠 20mL을 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후 디클로로벤젠을 증류로 제거한 뒤 물과 에틸아세테이트 이용하여 유기층을 분리하고 감압 농축한 후 염화메틸렌과 헥산을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조하여 [화학식 10-e]로 표시되는 화합물을 1.7g(43.8%) 얻었다.

[0409]

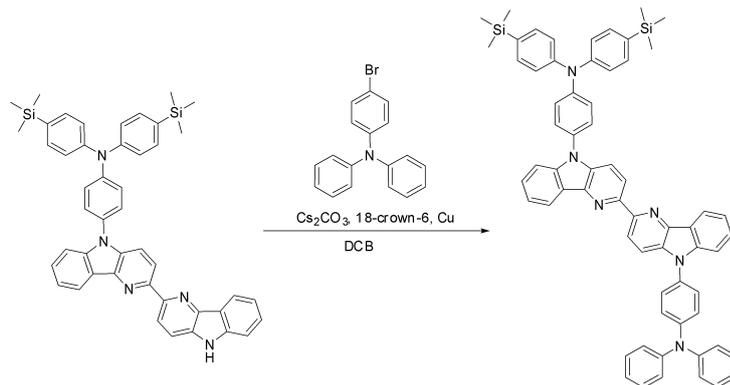
(6) [화학식 112]로 표시되는 화합물의 합성

[0410]

하기 [반응식 45]에 의하여 [화학식 112]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0411]

[반응식 45]



[0412]

[0413]

[화학식 112]

[0414]

100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 44]로부터 얻은 [화학식 10-e]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 브로모트리페닐아민 3.6g(0.0072mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 112]로 표시되는 화합물을 4.1g (70.2%) 얻었다.

[0415]

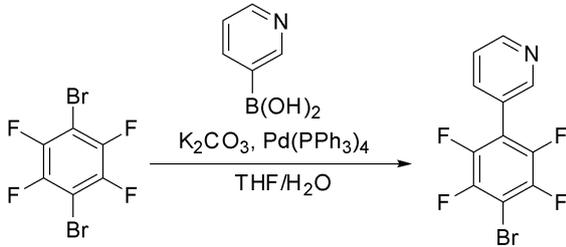
MS: m/z calcd 964.41 ; found 964. Anal. Calcd. for C₆₄H₅₆N₆Si₂: C, 79.63; H, 5.85; N, 8.71; Si, 5.82. Found: C, 80.02; H, 5.99; N, 8.63.

[0416] <합성에 11> [화학식 134]로 표시되는 화합물의 제조

[0417] (1) [화학식 11-a]로 표시되는 화합물의 합성

[0418] 하기 [반응식 46]에 의해 [화학식 11-a]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0419] [반응식 46]



[0420]

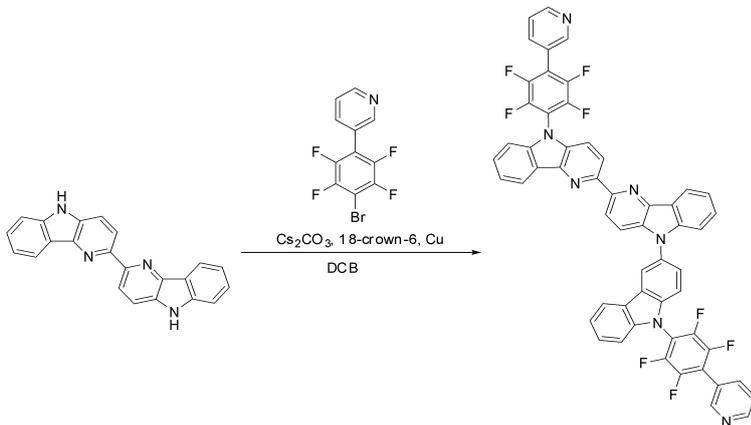
[0421] [화학식 11-a]

[0422] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 1,4-디브로모테트라플로로벤젠 26.0g (0.0844mol), 3-피리딜보론산 9.3g(0.0760mol), 탄산칼륨 23.3g(0.1688mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 2.0g(0.0017mol), 테트라하이드로퓨란 300mL, 물 150mL를 넣고 12시간 환류시켰다. 반응이 종결되면, 상온으로 냉각시키고, 에틸 아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 황산 마그네슘으로 수분 제거하고, 감압 농축한 후 염화메틸렌과 헥산으로 재결정하여 [화학식 11-a]로 표시되는 화합물을 16.6g(71.5%) 얻었다.

[0423] (2) [화학식 134]로 표시되는 화합물의 합성

[0424] 하기 [반응식 47]에 의하여 [화학식 134]로 표시되는 화합물을 합성하였다.

[0425] [반응식 47]



[0426]

[0427] [화학식 134]

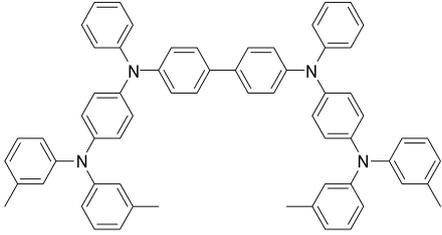
[0428] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 [반응식 42]로부터 얻은 [화학식 10-c]로 표시되는 화합물 2.0g(0.0060mol)과 상기 [반응식 46]으로부터 얻은 [화학식 11-a]로 표시되는 3.4g(0.0112mol)을 가지고 [반응식 8]과 같은 방법으로 [화학식 134]로 표시되는 화합물을 3.1g(54.7%) 얻었다.

[0429] MS: m/z calcd 949.22 ; found 949. Anal. Calcd. for C₅₆H₂₇F₈N₇: C, 70.81; H, 2.87; F, 16.00; N, 10.32. Found: C, 69.91; H, 2.69; N, 10.72.

[0430] <실시에 1 내지 11> 유기전계발광소자의 제조

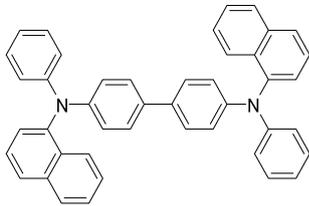
[0431] ITO 글래스의 발광 면적이 2mm×2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 DNTPD(700Å), NPD(300Å), 본 발명에 의해 제조된 화합물 + Ir(ppy)₃(10%)(300Å), Alq₃(350Å), LiF(5Å), Al(1,000Å)의 순서로 성막하였으며, 0.4mA에서 측정을 하였다.

[0432] [DNTPD]



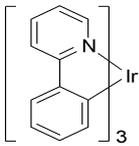
[0433]

[0434] [NPD]



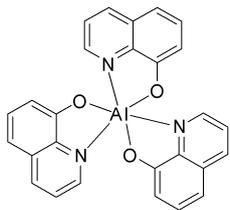
[0435]

[0436] [Ir(ppy)₃]



[0437]

[0438] [Alq₃]



[0439]

[0440] <비교예 1>

[0441] 비교예를 위한 유기전계발광소자는 상기 <실시예 1 내지 11>의 소자 구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 하기 구조식의 CBP를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였다.

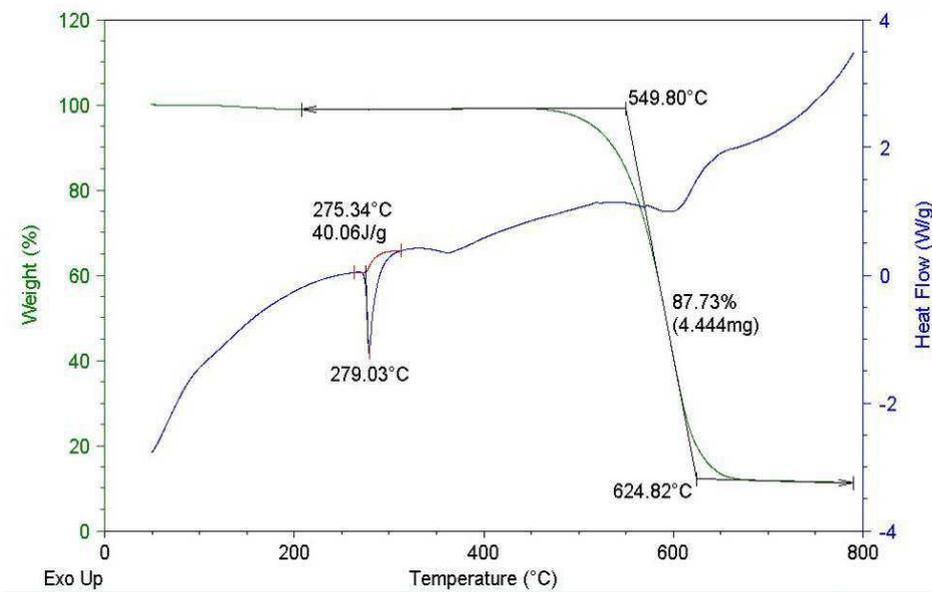
50: 유기발광층 60: 전자수송층
 70: 전자주입층 80: 캐소드

도면

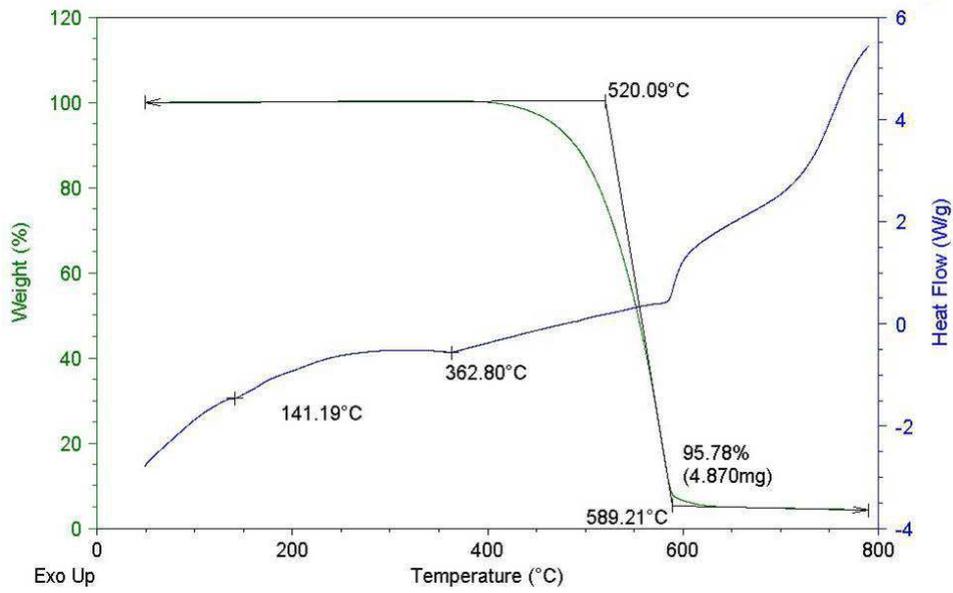
도면1

80
70
60
50
40
30
20
10

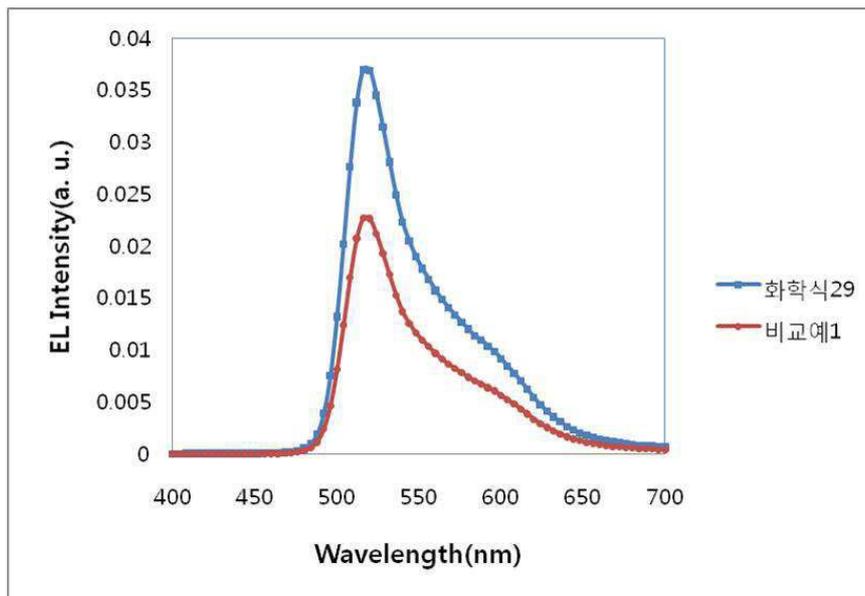
도면2



도면3

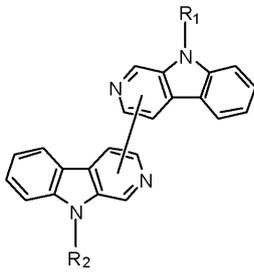


도면4

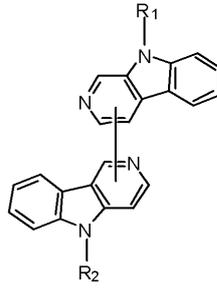


도면5

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]

