



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월18일
(11) 등록번호 10-2467800
(24) 등록일자 2022년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 251/24 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
C07D 251/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7019366
(22) 출원일자(국제) 2015년12월21일
심사청구일자 2020년11월20일
(85) 번역문제출일자 2017년07월12일
(65) 공개번호 10-2017-0098247
(43) 공개일자 2017년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/066992
(87) 국제공개번호 WO 2016/109274
국제공개일자 2016년07월07일
(30) 우선권주장
62/097,720 2014년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140006134 A
KR1020130025854 A
WO2003017731 A1

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
그레이, 케이틀린
미합중국 48623 미시간주 프리랜드 리버 로드 엔.
8110
라치포드, 아론
미합중국 48642 미시간주 미들랜드 토레이 파인
드라이브 4804
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경, 김영

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김효욱

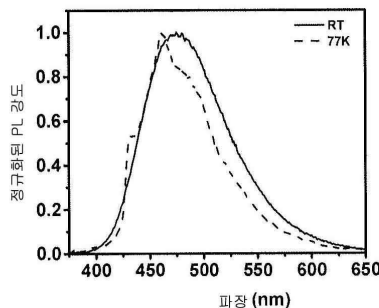
(54) 발명의 명칭 **전계발광 디바이스용 발광 요소로서의 플루오렌 유도체**

(57) 요약

본 개시내용은 이하에서 나타내고 본 명세서에서 기재된 화합물 1, 화합물 2, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다:

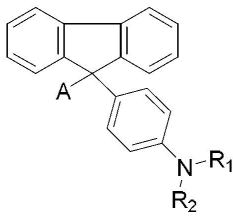
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

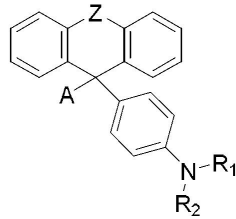


도 1. 355 nm 여기 시, 실온 및 77K에서 PMMA에서 실시예 1의 광루미네선스 스펙트럼.

(화합물 1)

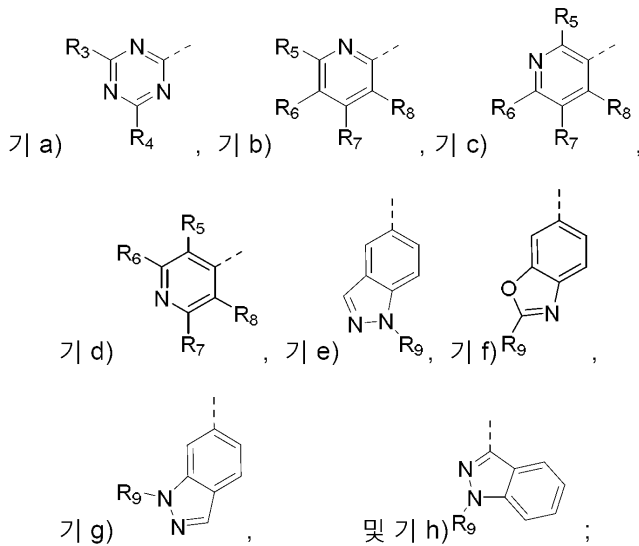


(화합물 2)



식 중, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 헤테로알킬, 비치환된 헤테로알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

식 중, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 상기 구성요소 A는 기 a) 내지 기 h)로 구성된 군으로부터 선택된다:



기 a) 내지 기 h)는 본 명세서에 기재되어 있다.

(52) CPC특허분류

- C07D 401/04 (2013.01)
- C09K 11/06 (2022.01)
- H01L 51/0052 (2013.01)
- H01L 51/0059 (2013.01)
- H01L 51/0072 (2013.01)
- H01L 51/5016 (2013.01)
- C09K 2211/1029 (2013.01)
- C09K 2211/1059 (2013.01)

(72) 발명자

레이탈, 데이비드

미합중국 48642 미시간주 미들랜드 폴리머스 스트리트 2402

무코파드히아이, 수크릿

미합중국 48642 미시간주 미들랜드 이. 페트릭스 3011

프로스, 로버트

미합중국 48640 미시간주 미들랜드 올슨로드 200 이.

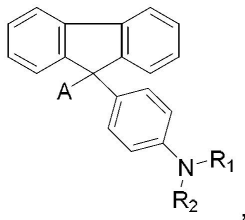
명세서

청구범위

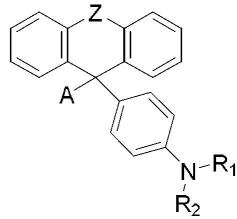
청구항 1

이하에 나타낸 화합물 1, 화합물 2, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 조성물:

(화합물 1)

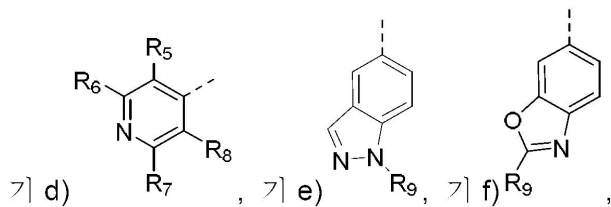
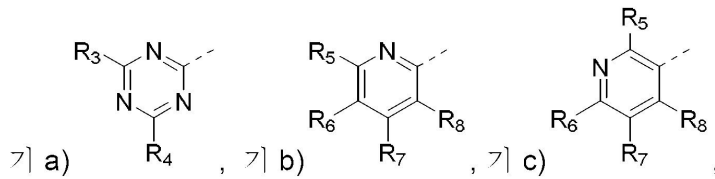


(화합물 2)



식 중, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, R₁ 및 R₂ 각각은 독립적으로 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 헤테로알킬, 비치환된 헤테로알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 상기 구성요소 A는 기 a) 내지 기 h)로 구성된 군으로부터 선택되고:



식 중,

기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 독립적으로 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

기 c)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

기 d)에 대해, R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

기 e)에 대해, R_9 는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

기 f)에 대해, R_9 는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

기 g)에 대해, R_9 는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

기 h)에 대해, R_9 는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고; 그리고

식 중, 화합물 2에 대해, 구성요소 Z는 $C(R_Z)_2$, NR_Z , $P(O)R_Z$, PR_Z , S, SO, SO_2 , $Si(R_Z)_2$, 및 O로 구성된 군으로부터 선택되고;

각 R_Z 는, 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고; 그리고

선택적으로, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자는 중수소로 치환될 수 있다.

청구항 2

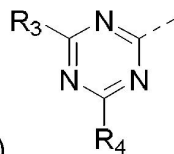
청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1에 대한 R_1 및 R_2 각각은 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1에 대한 R_1 및 R_2 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1에 대한 구성요소 A는 기 a)인, 조성물:

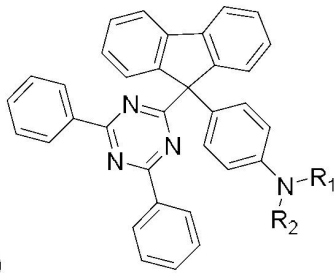


기 a)

기 a)에 대해, R_3 및 R_4 각각은 수소, 비치환된 아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1은 구조 (i)을 갖는, 조성물:

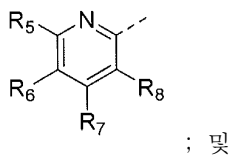


구조 (i)

구조 (i)에 대한 R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 6

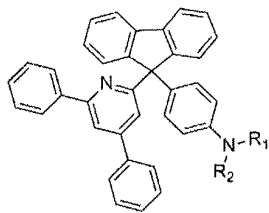
청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1에 대한 A는 기 b)인, 조성물:



기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1은 구조 (vi)을 갖는, 조성물:

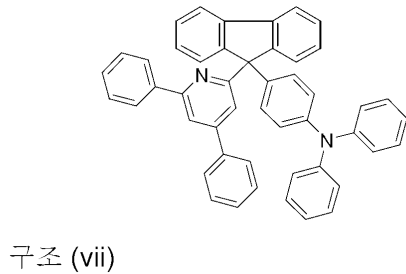
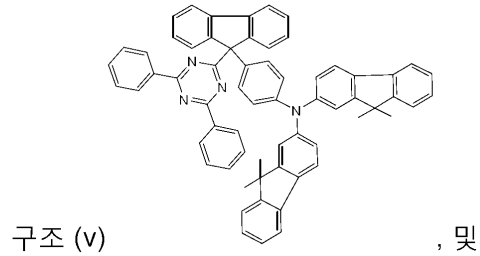
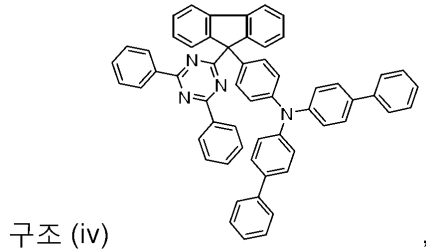
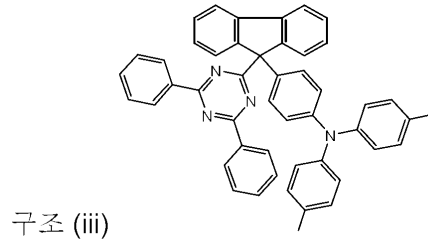
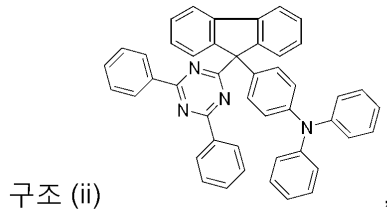


구조 (vi) ; 및

구조 (vi)에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 화합물 1을 포함하고, 그리고 화합물 1은 아래에서 나타낸 구조 (ii), (iii), (iv), (v), 및 (vii)로 구성된 군으로부터 선택되는, 조성물:

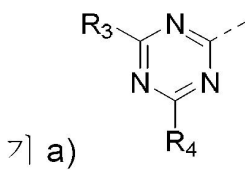


청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 화합물 2를 포함하고, 그리고 화합물 2에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 조성물.

청구항 10

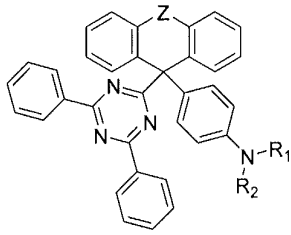
청구항 1 또는 9에 있어서, 상기 조성물은 화합물 2를 포함하고, 그리고 상기 화합물 2에 대한 구성요소 A는 기 a)인, 조성물:



기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 수소, 비치환된 아릴, 또는 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 조성물은 구조 (viii)을 갖는 화합물 2를 포함하는 조성물:



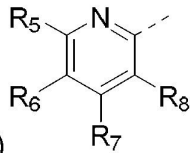
구조 (viii) ; 및

구조 (viii)에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고; 그리고

구조 (viii)에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로 구성된 군으로부터 선택되며, R_Z는 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 12

청구항 1 또는 9에 있어서, 상기 조성물은 화합물 2를 포함하고, 그리고 상기 화합물 2에 대한 구성요소 A는 아래에서 나타낸 기 b)인, 조성물:

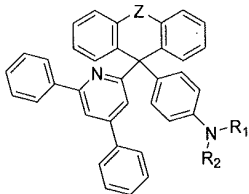


기 b) ; 및

기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 조성물은 화합물 2를 포함하고, 그리고 상기 화합물 2는 구조 (xiv)를 갖는, 조성물:



구조 (xiv) ; 및

식 중,

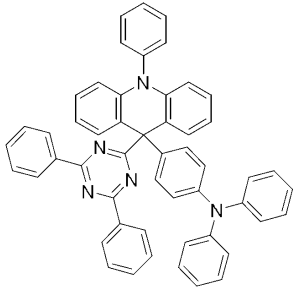
구조 (xiv)에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고; 그리고

구조 (xiv)에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로 구성된 군으로부터 선택되고, 그리고

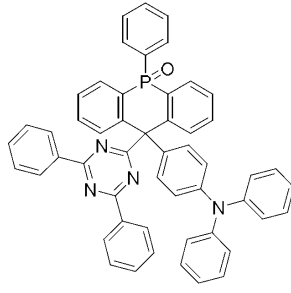
R_Z는 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 14

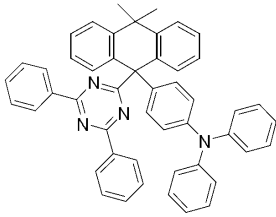
청구항 12에 있어서, 상기 조성물은 화합물 2를 포함하고, 그리고 상기 화합물 2는 아래에 제공된 구조 (ix), (x), (xi), (xii), (xiii), (xv), (xvi), (xvii), (xviii), 및 (xix)로 구성된 군으로부터 선택된 구조를 갖는, 조성물.



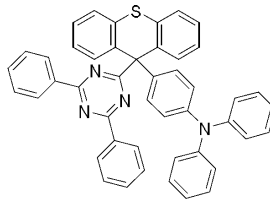
구조 (ix)



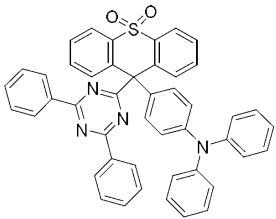
구조 (x)



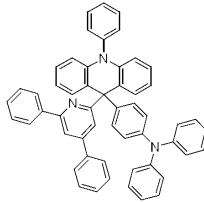
구조 (xi)



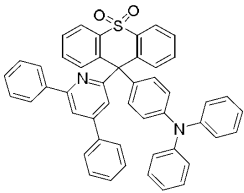
구조 (xii)



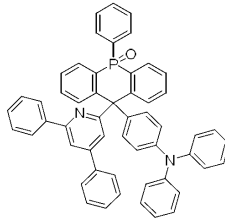
구조 (xiii)



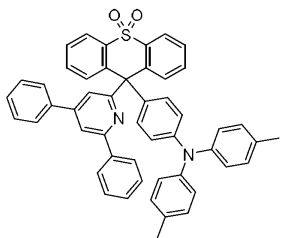
구조 (xv)



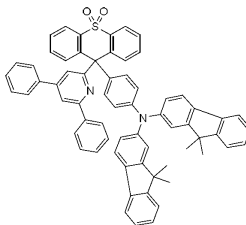
구조 (xvi)



구조 (xvii)



구조 (xviii)



구조 (xix)

청구항 15

청구항 14의 조성물로 형성된 적어도 1종의 구성요소를 포함하는 전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본원은 미국 가특허 출원 번호 62/097,720(2014년 12월 30일 출원)을 우선권으로 주장하고, 그것의 전체 내용은 본 명세서에 참고로 편입된다.

배경 기술

[0003] OLED(유기 발광 다이오드)는, 발광성 전계발광층이 전류에 반응하여 발광하는 유기 화합물의 필름인 발광 다이오드(LED)이다. 전형적인 OLED는 다층 구조를 가지며, 전형적으로 인듐 주석 옥사이드(ITO) 애노드, 및 금속 캐소드를 포함한다. ITO 애노드와 금속 캐소드 사이에 몇 개의 유기 층, 예컨대 정공 주입 층(HIL), 정공 이동층(HTL), 발광 물질층(EML), 전자 이동층(ETL), 및 전자 주입 층(EIL)이 있다.

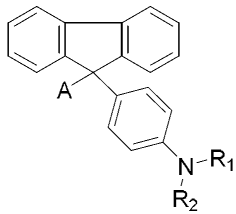
[0004] 종래의 OLED 디바이스는 비싼 이리듐 인광 복합체 또는 비효율적인 형광 기반 유기 소분자를 기반으로 한 발광성 물질을 사용한다. 당업계는 종래의 이리듐계 발광성 물질 또는 형광계 발광성 물질보다 더 경제적 및/또는 더 효율적인 신규한 발광성 물질에 대한 지속적인 필요성을 인식한다. 당업계는 특히 유기 열활성화 지연 형광(TADF) 에미터를 위한 그와 같은 발광성 물질에 대한 필요성을 인식한다.

발명의 내용

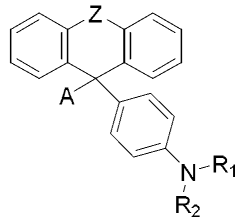
[0005] 본 개시내용은 신규한 부류의 유기 열활성화 지연 형광(TADF) 에미터에 관한 조성물을 제공한다.

[0006] 본 개시내용은 이하에 나타낸 화합물 1, 화합물 2, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다:

(화합물 1)



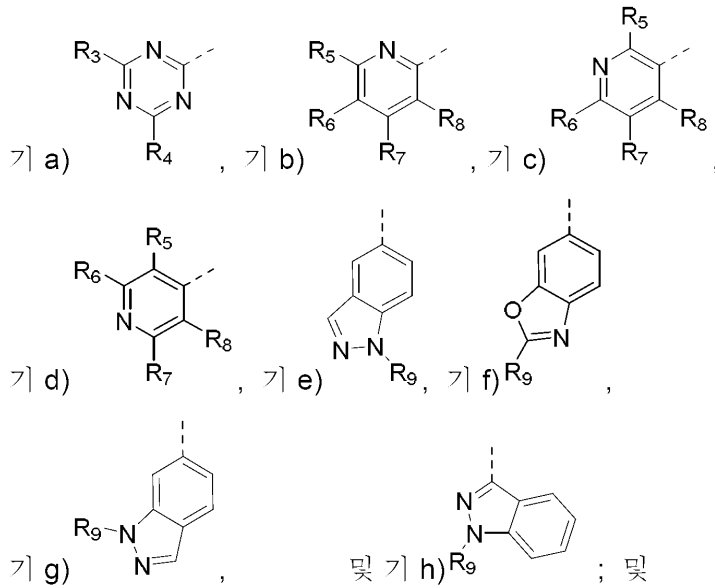
(화합물 2)



[0007]

[0008] 식 중, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 헤테로알킬, 비치환된 헤테로알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0009] 식 중, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 상기 구성요소 A는 기 a) 내지 기 h)로 구성된 군으로부터 선택된다:



- [0010]
- [0011] 기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;
- [0012] 기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;
- [0013] 기 c)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;
- [0014] 기 d)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고;
- [0015] 기 e)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0016] 기 f)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0017] 기 g)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0018] 기 h)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고; 그리고
- [0019] 식 중, 화합물 2에 대해, 구성요소 Z는 C(R_Z)₂, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, Si(R_Z)₂, 및 O로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [0020] 각 R₂는, 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고; 그리고
- [0021] 선택적으로, 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 1개 이상의 수소 원자는 중수소로 치환될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 개시내용의 구현예에 따른 조성물의 광루미네센스 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 개시내용의 구현예에 따른 조성물의 광루미네센스 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 개시내용의 구현예에 따른 화합물에 대한 시간-분해능 방출 스펙트럼 (TRES)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 정의
- [0024] 반대로 언급되지 않는 한, 문맥으로부터 암시적으로, 또는 당해 기술에서 관례적으로, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실시의 목적을 위해, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보의 내용은, 특허 (본 개시내용에서 구체적으로 제공된 임의의 정의와 불일치하지 않는 정도로) 정의 개시내용 및 당해 기술의 일반적인 지식에 대해서 참고로 그 전체가 편입되어 있다(또는 그것의 등가물 US 버전은 참고로 편입되어 있다).
- [0025] 본 명세서에서 개시된 수치 범위는 하한값 및 상한값으로부터 그리고 그것을 포함하는 모든 값을 포함한다. 명백한 값(예를 들면, 1 또는 2, 또는 3 내지 5, 또는 6, 또는 7)을 포함하는 범위에 대해, 임의의 2개의 명백한 값 사이의 임의의 하위범위가 포함된다(예를 들면, 1 내지 2; 2 내지 6; 5 내지 7; 3 내지 7; 5 내지 6; 등).
- [0026] 본원에서 기재된 용어 "알킬시"는, 적어도 1개의 수소 원자가 산소 원자, 0로 치환된 알킬을 지칭한다.
- [0027] 본원에서 기재된 용어 "알킬"은, 1개의 수소 원자를 지방족 탄화수소로부터 제거하여 상기 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼을 지칭한다. 알킬기는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된 알킬"은, 적어도 1개의 수소 원자가 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하는 치환체로 치환된 알킬을 지칭한다. 헤테로원자는, 비제한적으로, O, N, P 및 S를 포함한다. 치환체는, 비제한적으로, 할라이드, OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃를 포함하고; 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기이다.
- [0028] 본원에서 기재된 용어 "아릴"은, 1개의 수소 원자를 방향족 탄화수소로부터 제거하여 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼을 지칭한다. 아릴기는 단환식 및/또는 융합 고리계일 수 있고, 이것의 각 고리는 적합하게 5 내지 7, 바람직하게는 5 또는 6개의 원자를 함유한다. 2개 이상의 아릴기가 단일 결합(들)을 통해 결합된 구조가 또한 포함된다. 구체적인 예는, 비제한적으로, 페닐, 톨릴, 나프틸, 바이페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 벤조플루오레닐, 펜안트릴, 트리페닐에닐, 피레닐, 페릴레닐, 크리세닐, 나프타세닐, 플루오르안테닐 등을 포함한다. 나프틸은 1-나프틸 또는 2-나프틸일 수 있고, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 또는 9-안트릴일 수 있고, 그리고 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐 중 임의의 하나일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된 아릴"은, 적어도 1개의 수소 원자가 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하는 치환체로 치환된 아릴을 지칭한다. 헤테로원자는, 비제한적으로, O, N, P 및 S를 포함한다. 치환체는, 비제한적으로, 할라이드 OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃를 포함하고; 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기이다.
- [0029] 용어들 "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "가지고 있는(having)", 및 그것의 파생어는, 구체적으로 개시되었는지 여부와 관계없이 임의의 추가의 구성요소, 단계 또는 절차의 존재를 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 의식의 여지를 피하기 위해, 용어 "포함하는"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 폴리머성이거나 달리, 반대로 언급되지 않는 한, 임의의 추가의 첨가제, 아췌반트 또는 화합물을 포함할 수 있다. 그에 반해서, 용어, "로 본질적으로 구성된"은 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 계속되는 설명의 범위로부터 임의의 다른 구성요소, 단계 또는 절차를 배제한다. 용어 "로 구성된"은 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 구성요소, 단계 또는 절차를 배제한다.
- [0030] "도펀트" 등 용어들은, 여기 상태로부터 복사 방출을 겪는 물질을 지칭한다. 이러한 여기 상태는 전계발광 디바이스에서 전류를 인가함으로써 생성될 수 있고 그 특성은 단일항 또는 삼중항이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "형광 방출"은, 단일항 여기 상태로부터의 복사 방출을 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "인광 방출"은, 삼중항 여기 상태로부터의 복사 방출을 지칭한다. 주로 형광 방출을 겪는 도펀트에 대해, 본 명세서에서 사용된 용어 "삼중항 수확"은, 삼중항 엑시톤을 엑시톤을 수확하는 능력을 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "열활성화 지연 형광(TADF)"은, 열적으로 접근가능한 단일항 여기 상태에 의해 가능한 삼중항 수확을 이용하는 형광 방출을 지칭한다.
- [0031] "전자 볼트" 또는 "eV"는 1 볼트의 전위 차이를 가로질러 이동한 단일 전자의 전하에 의해 얻거나 (잃은) 에너지의 양이다.
- [0032] "발광층" 등 용어들은, 도펀트 및 1종 이상의 호스트 물질로 구성된 층을 지칭한다.
- [0033] 본원에서 기재된 용어 "헤테로알킬"은, 적어도 1종의 탄소 원자 또는 CH기 또는 CH₂가 헤테로원자 또는 적어도 1종의 헤테로원자를 함유하는 화합기에 의해 치환된 알킬기를 지칭한다. 헤테로원자는, 비제한적으로, O, N, P

및 S를 포함한다. 헤테로알킬기는 선형, 분지형, 사이클릭 또는 이들의 조합일 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된 헤테로알킬"은, 적어도 1개의 수소 원자가 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하는 치환체로 치환된 헤테로알킬을 지칭한다. 헤테로원자는 비제한적으로, O, N, P 및 S를 포함한다. 치환체는, 비제한적으로, 할라이드, OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃를 포함하고; 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기이다.

[0034] 본원에서 기재된 용어 "헤테로아릴"은, 적어도 1종의 탄소 원자 또는 CH기 또는 CH₂가 헤테로원자 또는 적어도 1종의 헤테로원자를 함유하는 화학기로 치환된 아릴기를 지칭한다. 헤테로원자는 비제한적으로, O, N, P 및 S를 포함한다. 헤테로아릴은 5- 또는 6-원 단환식 헤테로아릴 또는 다환식 헤테로아릴(이것은 1종 이상의 벤젠 고리(들)과 융합된)일 수 있고, 부분적으로 포화될 수 있다. 단일 결합을 통해 결합된 1개 이상의 헤테로아릴기(들)를 갖는 구조가 또한 포함된다. 헤테로아릴기는 헤테로원자가 산화되거나 4원화되어 N-산화물, 4차 염 등을 형성하는 2가 아릴기를 포함할 수 있다. 구체적인 예는, 비제한적으로, 단환식 헤테로아릴기, 예컨대 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라자닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐; 다환식 헤테로아릴기, 예컨대 벤조푸라닐, 플루오레노[4, 3-b]벤조푸라닐, 벤조티오펜일, 플루오레노[4, 3-b]벤조티오펜일, 이소벤조푸라닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이소티아졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아-디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 펜안트리디닐 및 벤조디옥솔릴; 및 이들의 대응하는 N-산화물(예를 들면, 피리딜 N-산화물, 퀴놀릴 N-산화물) 및 4차 염을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된 헤테로아릴"은, 적어도 1개의 수소 원자가 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하는 치환체로 치환된 헤테로아릴을 지칭한다. 헤테로원자는 비제한적으로, O, N, P 및 S를 포함한다. 치환체는, 비제한적으로, 할라이드 OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃를 포함하고; 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기이다.

[0035] "정공 수송층(HTL)" 등 용어들은, 정공을 수송하는 물질로부터 만들어진 층을 지칭한다. 높은 정공 이동도는 OLED 디바이스에 대해 권고된다. HTL는 발광층에 의해 수송된 전자의 통로를 차단하는데 도움이 되도록 사용된다. 작은 전자 친화도는 전형적으로 전자를 차단하도록 요구된다. HTL는 바람직하게는 인접한 EML 층으로부터 엑시톤 이동을 차단하기 위해 더 큰 삼중항을 가져야 한다. HTL 화합물의 예는, 비제한적으로, 디(p-톨릴)아미노펜일]사이클로헥산(TPAC), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD), 및 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민(NPB)을 포함한다.

[0036] "호스트" 등 용어들은 도펀트로 도핑된 물질을 지칭한다. 호스트 물질의 광-전기적 특성은, 도펀트의 유형(인광 또는 형광)이 사용되는 것을 기반으로 상이할 수 있다. 형광 도펀트에 대해, 보조 호스트 물질은 도펀트로의 양호한 포스트 이동을 유도하기 위해 도펀트의 흡착과 호스트의 방출 사이의 양호한 스펙트럼 중첩을 가져야 한다. 인광 도펀트 및 TADF 도펀트에 대해, 보조 호스트 물질은 삼중항을 도펀트 상에 한정하기 위해 높은 삼중항 에너지를 가져야 한다.

[0037] 본원에서 사용된 용어 "탄화수소"는, 수소 원자와 탄소 원자만을 함유하는 화학기를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "치환된 탄화수소"는, 적어도 1개의 수소 원자가 적어도 1개의 헤테로원자를 포함하는 치환체로 치환된 탄화수소를 지칭한다. 헤테로원자는, 비제한적으로, 할라이드, O, N, P 및 S를 포함한다. 치환체는, 비제한적으로, 할라이드, OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃를 포함하고; 각 R'는 독립적으로 C₁-C₂₀ 하이드로카르빌기이다.

[0038] 용어 "독립적으로", 또는 "각각은 로부터 독립적으로 선택되고" 등의 용어들은 표적 기 내의 각 개별적인 구성원에 대한 원소의 별개의 선택을 지칭한다. 예를 들어, 용어 "각각의 화합물 1 내지 화합물 5에 대해, 독립적으로, R₁ 내지 R₅ 각각은 메틸, 에틸, 및 프로필로부터 독립적으로 선택된다"란, 하기를 의미한다: (i) 각 화합물 1 내지 5에 대한 주어진 치환체 R₁ 내지 R₅의 특성은 별개이고 개별적이다(즉, 화합물 1의 R₁(메틸)은 화합물 2, 3, 4, 또는 5에 대한 R₁(메틸, 에틸, 또는 프로필)과 동일 또는 상이한 원소일 수 있다), 그리고 (ii) 치환체 R₁ 내지 R₅에 대한 선택은 각 개별적인 치환체에 대해 별개이다(즉, R₁(에틸)은 R₂, R₃, R₄ 및 R₅(메틸, 에틸, 또는 프로필)에 대해 동일 또는 상이한 원소일 수 있다).

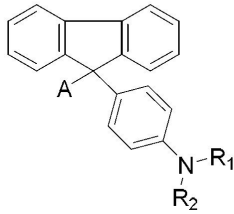
[0039] S1-T1 갭은 최저 에너지 단일항 여기 상태와 최저 에너지 삼중항 여기 상태 사이의 에너지 차이로서 정의된다.

[0040] 1. 조성물

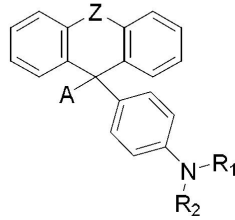
[0041] 본 개시내용은 조성물을 제공한다. 조성물은 화합물 1, 화합물 2, 및 화합물 1과 화합물 2의 조합물로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함한다.

[0042] 화합물 1 및 화합물 2에 대한 구조는 아래에 제공된다.

(화합물 1)



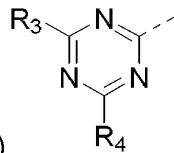
(화합물 2)



[0043]

[0044] 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, R₁ 및 R₂ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 헤테로알킬, 비치환된 헤테로알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

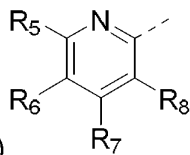
[0045] 화합물 1 및 화합물 2에 대해, 독립적으로, 상기 구성요소 A는 기 a) 내지 기 h)로부터 선택된다. 각각의 기 a) 내지 기 h)에 대한 구조는 아래에 제공된다.



[0046] 기 a)

[0046]

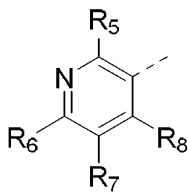
[0047] 기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.



[0048] 기 b)

[0048]

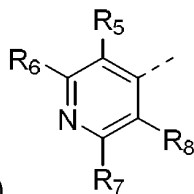
[0049] 기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.



[0050] 기 c)

[0050]

[0051] 기 c)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

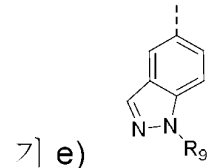


[0052] 기 d)

[0052]

[0053] 기 d)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

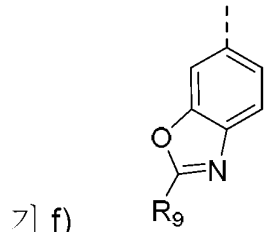
된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.



[0054]

[0055]

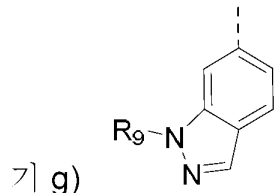
기 e)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.



[0056]

[0057]

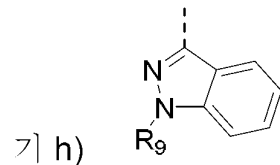
기 f)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.



[0058]

[0059]

기 g)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.



[0060]

[0061]

기 h)에 대해, R₉는 수소, 치환된 알킬, 비치환된 알킬, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

[0062]

화합물 2에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로부터 선택된다. R_Z는 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로부터 선택된다.

[0063]

일 구현예에서, 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 독립적으로, 분석 방법, 예를 들면, 고-성능 액체 크로마토그래피 (HPLC), 액체 크로마토그래피 (LC), 및/또는 액체 크로마토그래피-질량 분광분석법 (LC-MS 또는 HPLC-MS)으로 측정 시, 99 퍼센트 (%) 초과 순도를 갖는다.

[0064]

일 구현예에서, 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 독립적으로, -4.5 전자 볼트 (eV), 또는 -4.75 eV, 또는 -5.0 eV, 또는 -5.25 eV 내지 -5.50 eV, 또는 -5.75 eV, 또는 -6.0 eV 의 최고 점유 분자 궤도함수 (HOMO) 수준을 갖는다.

[0065]

일 구현예에서, 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 독립적으로, -1.2 eV, 또는 -1.3 eV, 또는 -1.4 eV, 또는 -1.5 eV 내지 -1.6 eV, 또는 -1.8 eV, 또는 -2.0 eV, 또는 -2.2 eV 의 최저 비점유 분자 궤도함수 (LUMO) 수준을 갖는다.

[0066]

일 구현예에서, 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 독립적으로, 2.5 eV, 또는 2.6 eV, 또는 2.7 eV 내지 2.8 eV,

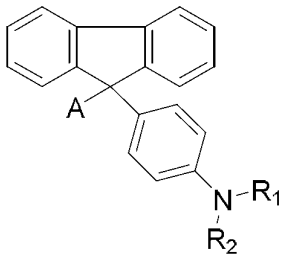
또는 2.9 eV, 또는 3.0 eV, 또는 3.1 eV, 또는 3.2 eV 의 삼중항 에너지 준위 (T1)를 갖는다.

[0067] 일 구현예에서, 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 독립적으로, 0.01 eV, 또는 0.05 eV, 또는 0.1 eV, 또는 0.20 eV, 또는 0.25 eV, 내지 0.29 eV, 0.30 eV, 또는 0.34 eV, 또는 0.35 eV, 또는 0.39 eV 또는 0.4 eV 의 S1-T1 갭을 갖는다.

[0068] A. 화합물 1

[0069] 일 구현예에서, 본 조성물은 이하에 나타낸 화합물 1을 포함한다.

화합물 1

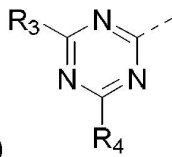


[0070]

[0071] 화합물 1에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

[0072] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 1을 포함한다. 화합물 1에 대한 R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

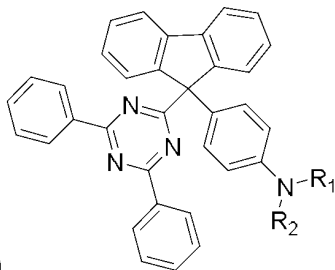
[0073] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 1을 포함한다. 화합물 1에 대한 구성요소 A는 아래의 기 a)이다.



[0074] 기 a)

[0075] 기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 수소, 비치환된 아릴, 또는 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

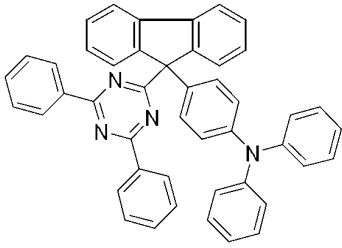
[0076] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 기 a)를 갖는 화합물 1은 아래의 구조 (i)을 갖는다.



[0077] 구조 (i)

[0078] 구조 (i)에 대한 R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

[0079] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 기 a)를 갖는 화합물 1은 아래의 구조 (ii)을 갖는다:

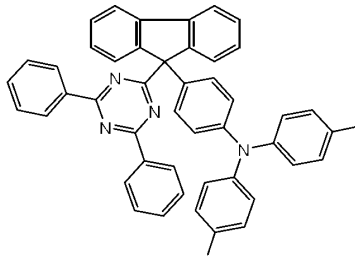


구조 (ii)

[0080]

[0081]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 화합물 1은 이하에 나타낸 구조 (iii)을 갖는다.

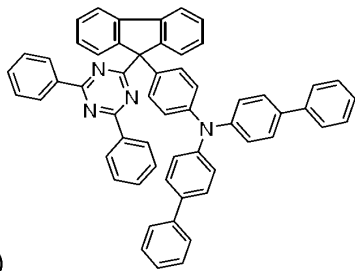


구조 (iii)

[0082]

[0083]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 화합물 1은 이하에 나타낸 구조 (iv)를 갖는다.

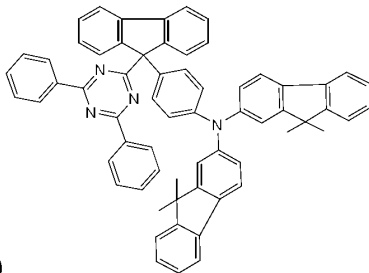


구조 (iv)

[0084]

[0085]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 화합물 1은 이하에 나타낸 구조 (v)를 갖는다.

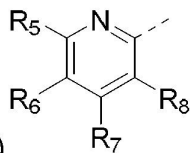


구조 (v)

[0086]

[0087]

일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 1을 포함한다. 화합물 1에 대한 구성요소 A는 기 b)이다.



기 b)

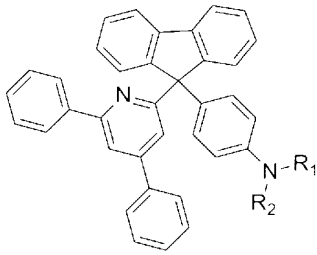
[0088]

[0089]

기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

[0090]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 기 b)를 갖는 화합물 1은 아래의 구조 (vi)을 갖는다.



구조 (vi)

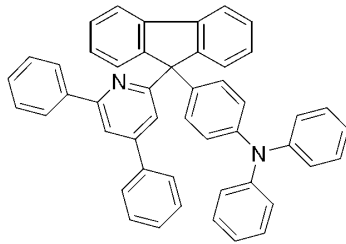
[0091]

[0092]

[0093]

구조 (vi)에 대한 R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 1을 포함한다. 기 b)를 갖는 화합물 1은 아래의 구조 (vii)을 갖는다.



구조 (vii)

[0094]

[0095]

[0096]

[0097]

[0098]

[0099]

일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 1을 포함한다. 화합물 1은 이전에 개시된 구조 (i) 내지 구조 (vii) 중 임의의 것을 가질 수 있다. 화합물 1은 0.01 eV, 또는 0.05 eV, 또는 0.1 eV, 또는 0.20 eV, 또는 0.25 eV, 내지 0.29 eV, 0.30 eV, 또는 0.34 eV, 또는 0.35 eV, 또는 0.39 eV, 또는 0.4 eV 의 S1-T1 갭을 갖는다.

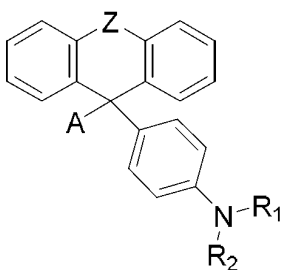
일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 1을 포함한다. 화합물 1은 이전에 개시된 구조 (i) 내지 구조 (vii) 중 임의의 것을 가질 수 있다. 화합물 1은 1.7 eV, 또는 1.9 eV, 또는 2.0 eV, 또는 2.5 eV 내지 2.7 eV, 또는 2.9 eV, 또는 3.0 eV, 또는 3.1 eV, 또는 3.2 eV 의 삼중항 에너지 준위를 갖는다.

화합물 1은 본 명세서에서 개시된 2개 이상의 구현예를 포함할 수 있다.

B. 화합물 2

일 구현예에서, 본 조성물은 이하에 나타낸 화합물 2를 포함한다.

화합물 2



[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

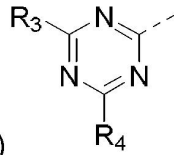
화합물 2에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

화합물 2에 대해, 구성요소 A는 상기에서 기재된 기 a) 내지 기 h)로부터 선택된다.

화합물 2에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로부터 선택된다. 구성요소 Z에 대해, R_Z는 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로부터 선택된다.

일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

[0105] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2에 대한 구성요소 A는 이하에 나타낸 기 a)를 갖는다.



기 a)

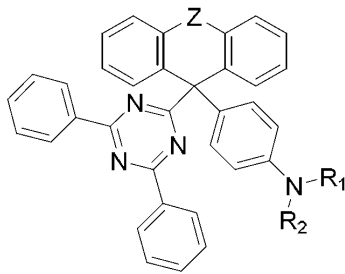
[0106]

기 a)에 대해, R₃ 및 R₄ 각각은 독립적으로 수소, 비치환된 아릴, 또는 비치환된 헤테로아릴이다.

[0107]

[0108]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함한다. 기 a)를 갖는 화합물 2는 아래의 구조 (viii)을 갖는다.



구조 (viii)

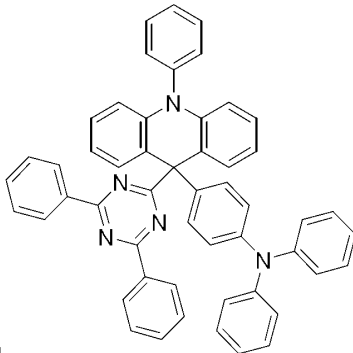
[0109]

[0110]

구조 (viii)에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다. 구조 (viii)에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로부터 선택된다. R_Z는 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로부터 선택된다.

[0111]

일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함하고, 그리고 구성요소 Z는 NR_Z이다. 화합물 2의 기 a)는 이하에 나타낸 구조 (ix)를 갖는다.

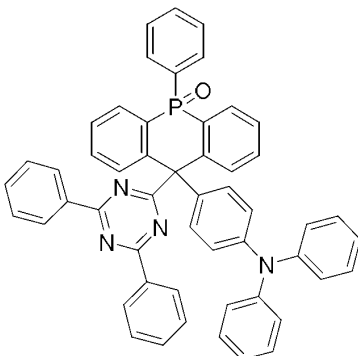


구조 (ix)

[0112]

[0113]

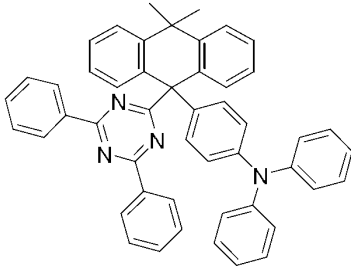
일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함하고, 그리고 구성요소 Z는 P(O)R_Z이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (x)을 갖는다.



구조 (x)

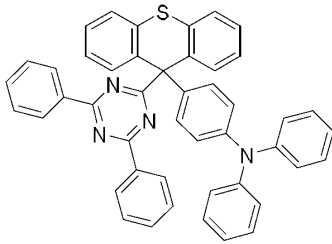
[0114]

[0115] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함하고, 그리고 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xi)를 갖는다.



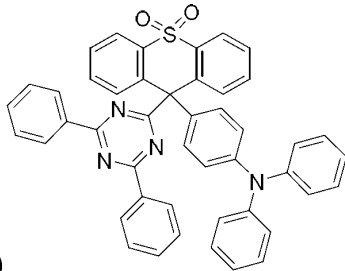
[0116] 구조 (xi)

[0117] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함하고, 그리고 구성요소 Z는 황, S이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xii)을 갖는다.



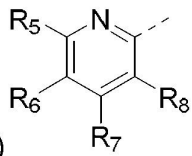
[0118] 구조 (xii)

[0119] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 a)를 갖는 화합물 2를 포함하고, 그리고 구성요소 Z는 SO₂이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xiii)을 갖는다.



[0120] 구조 (xiii)

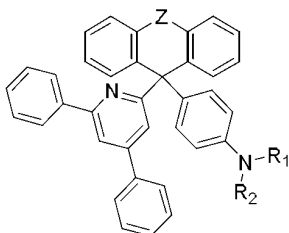
[0121] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2에 대한 구성요소 A는 아래에서 나타낸 기 b)이다.



[0122] 기 b)

[0123] 기 b)에 대해, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 각각은 수소, 치환된 아릴, 비치환된 아릴, 치환된 헤테로아릴, 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

[0124] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xiv)를 갖는다.

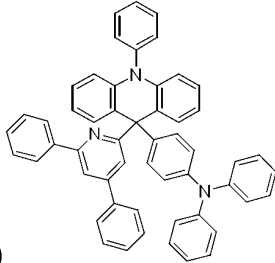


[0125] 구조 (xiv)

[0126] 구조 (xiv)에 대해, R₁ 및 R₂ 각각은 비치환된 아릴 및 비치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

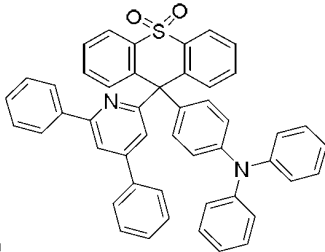
[0127] 구조 (xiv)에 대해, 구성요소 Z는 CR_{(Z)2}, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, SiR_{(Z)2}, 및 O로부터 선택된다. 구성요소 Z에 대한 R_Z는 수소, 비치환된 알킬, 비치환된 아릴, 및 알콕시로부터 선택된다.

[0128] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 2를 포함하고 구성요소 Z는 NR_Z이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xv)를 갖는다.



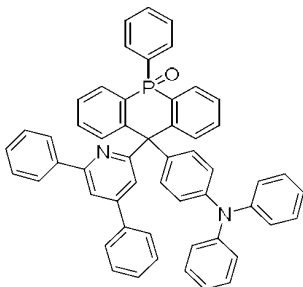
[0129] 구조 (xv)

[0130] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 2를 포함하고 구성요소 Z는 SO₂이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xvi)를 갖는다.



[0131] 구조 (xvi)

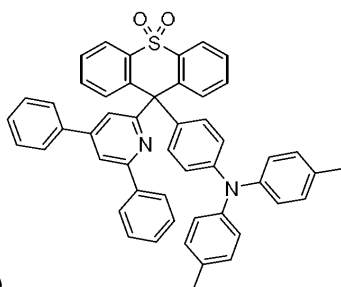
[0132] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 2를 포함하고 구성요소 Z는 P(O)R_Z이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xvii)을 갖는다.



[0133] 구조 (xvii)

[0134] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 2를 포함하고

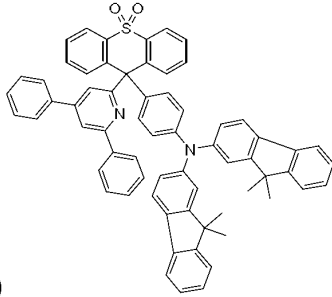
[0135] 구성요소 Z는 SO₂이다. 화합물 2는 이하에 나타낸 구조 (xviii)을 갖는다.



[0136] 구조 (xviii)

[0137] 일 구현예에서, 본 조성물은 기 b)를 갖는 화합물 2를 포함하고 구성요소 Z는 SO₂이다. 화합물 2는 이하에 나타

낸 구조 (xix)를 갖는다.



구조 (xix)

- [0138]
- [0139] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2는 이전에 개시된 구조 (viii) 내지 구조 (xix) 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 화합물 2는 0.01 eV, 또는 0.05 eV, 또는 0.1 eV, 또는 0.20 eV, 또는 0.25 eV, 내지 0.29 eV, 0.30 eV, 또는 0.34 eV, 또는 0.35 eV, 또는 0.39 eV 또는 0.4 eV 의 S1-T1 갭을 갖는다.
- [0140] 일 구현예에서, 본 조성물은 화합물 2를 포함한다. 화합물 2는 이전에 개시된 구조 (viii) 내지 구조 (xix) 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 화합물 2는 1.7 eV, 또는 1.9 eV, 또는 2.0 eV, 또는 2.5 eV 내지 2.7 eV, 또는 2.9 eV, 또는 3.0 eV, 또는 3.1 eV, 또는 3.2 eV 의 삼중항 에너지 준위를 갖는다.
- [0141] 화합물 2는 본 명세서에서 개시된 2개 이상의 구현예를 포함할 수 있다.
- [0142] 2. 필름
- [0143] 본 개시내용은 필름을 제공한다. 필름은 본 조성물을 포함하거나 달리 그것으로 형성된다.
- [0144] 일 구현예에서, 필름은 화합물 1, 화합물 2, 또는 화합물 1과 화합물 2의 조합물로 구성된 조성물을 포함한다. 화합물 1 및 화합물 2는 본 명세서에서 이전에 개시된 임의의 구조를 가질 수 있다.
- [0145] 일 구현예에서, 필름은 화합물 1, 화합물 2, 또는 화합물 1과 화합물 2의 조합물로 구성된 조성물을 포함한다. 각각의 화합물 1 및 화합물 2, 개별적으로, 기 a), 기 b), 기 c), 기 d), 기 e), 및 기 f), 기 g), 및 기 h)로부터 선택된 구성요소 A를 포함한다. 화합물 2는 C(R_Z)₂, NR_Z, P(O)R_Z, PR_Z, S, SO, SO₂, Si(R_Z)₂, 및 O로부터 선택된 구성요소 Z를 포함한다.
- [0146] 일 구현예에서, 필름은 2종 이상의 화합물로 구성된 조성물을 포함한다. 2종 이상의 화합물은 하기일 수 있다: (i) 상이한 기 a) 내지 기 h)를 갖는 화합물 1s 중 임의의 2종 이상, (ii) 상이한 기 a) 내지 기 h)를 단독으로, 또는 2종 이상의 상이한 Z 구성요소와 함께 갖는 화합물 2s 중 임의의 2종 이상, 및 (iii) (i) 및 (ii)의 임의의 조합.
- [0147] 일 구현예에서, 본 조성물로 형성된 필름은 TADF에 의해 발광한다.
- [0148] 일 구현예에서, 필름은 증발 공정으로 형성된다.
- [0149] 일 구현예에서, 필름은 용액 공정에서 형성된다.
- [0150] 본 필름은 본 명세서에서 개시된 2개 이상의 구현예를 포함할 수 있다.
- [0151] 3. 디바이스
- [0152] 본 개시내용은 전자 디바이스를 제공한다. 전자 디바이스는, 본 조성물을 포함하거나 달리 그것으로 형성된 적어도 1종의 구성요소를 포함한다.
- [0153] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 필름 또는 필름 층을 포함한다. 필름 또는 필름 층은 본 명세서에서 전술한 임의의 필름을 포함한다.
- [0154] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 화합물 1, 화합물 2, 또는 화합물 1과 화합물 2의 조합물로 구성된 조성물을 포함하는 구성요소를 갖는다. 화합물 1 및 화합물 2는 본 명세서에서 이전에 개시된 임의의 구조를 가질 수 있다.
- [0155] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 화합물 1, 화합물 2, 또는 화합물 1과 화합물 2의 조합물로 구성된 조성물을 포함하는 구성요소를 갖는다. 각각의 화합물 1 및 화합물 2는, 개별적으로, 기 a), 기 b), 기 c), 기 d), 기

e), 및 기 f), 기 g), 및 기 h)로부터 선택된 구성요소 A를 포함한다. 화합물 2는 $C(R_z)_2$, NR_z , $P(O)R_z$, PR_z , S, SO, SO_2 , $Si(R_z)_2$, 및 O로부터 선택된 구성요소 Z를 포함한다.

- [0156] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 2종 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 포함하는 구성요소를 갖는다. 2종 이상의 화합물은 하기일 수 있다: (i) 상이한 기 a) 내지 기 h)를 갖는 임의의 2종 이상의 화합물 1, (ii) 상이한 기 a) 내지 기 h)를 단독으로, 또는 2종 이상의 상이한 Z 구성요소와 함께 갖는 임의의 2종 이상의 화합물 2, 및 (iii) (i) 및 (ii)의 임의의 조합.
- [0157] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 유기 발광 다이오드(OLED) 디바이스이다. 본 조성물은 다음의 층 중 하나, 일부, 또는 모두에 존재할 수 있다: 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광 물질층(EML), 전자 수송층(ETL), 및 전자 주입층(EIL). 층으로서, 본 조성물은 5 나노미터(nm), 또는 10 nm, 또는 20 nm, 또는 25 nm 내지 30 nm, 또는 35 nm, 또는 40 nm, 또는 50 nm, 또는 60 nm, 또는 70 nm, 또는 80 nm, 또는 90 nm의 층 두께를 갖는다.
- [0158] 일 구현예에서, 본 조성물은 OLED 디바이스 중 호스트 물질이다.
- [0159] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 OLED 디바이스이고, 여기서 가시광은 OLED 디바이스를 가로질러 전류를 인가시 방출된다.
- [0160] 일 구현예에서, 전자 디바이스는 OLED 디바이스이고 본 조성물은 발광층 중 도펀트이다. 본 조성물이 도펀트일 때, 호스트 물질은 도핑된 에미터 분자보다 더 높은 삼중항 에너지 준위를 갖는다. 본 조성물이 도펀트일 때, 적합한 호스트 물질의 비제한적인 예는 (옥시비스(2,1-페닐렌))비스(디페닐포스핀 옥사이드)(DPEPO)이다. 추가의 호스트 물질은 문헌[Yook 등 "Organic Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes" Adv. Mater. 2012, 24, 3169-3190, 및 Mi 등 "Molecular Hosts for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes and the Corresponding Working Principle" Sci. China Chem. 2010, 53, 1679]에서 발견될 수 있다.
- [0161] 일 구현예에서, 본 조성물은 OLED 디바이스의 발광층 내에 있고 발광층의 총 중량을 기준으로 1.0 wt%, 또는 5 wt%, 또는 15 wt% 내지 25 wt%, 또는 30 wt%, 또는 40 wt%의 양으로 존재한다.
- [0162] 일 구현예에서, OLED 디바이스는 발광층에서 본 조성물을 함유하고 OLED 디바이스는 TADF에 의해 광을 방출한다. 추가 구현예에서, TADF-방출된 광은 가시광이다.
- [0163] 본 전자 디바이스는 본 명세서에서 기재된 2개 이상의 구현예의 조합을 포함할 수 있다.
- [0164] 개시내용의 일부 구현예는 이제 하기 실시예에서 상세히 기재될 것이다.
- [0165] 실시예
- [0166] 1. 시약 및 시험 방법
- [0167] 모든 용매 및 시약은 Sigma-Aldrich, CombiBlocks, 및 AK Scientific을 포함하는 상업적 판매사로부터 얻어지고, 최고 입수 가능한 순도로 사용되고/거나, 및/또는 필요할 때, 사용 전에 재결정화된다. 건조 용매는 Sigma-Aldrich로부터 구매된다. "수감수성 화합물"을 수반하는 모든 실험은 "오븐 건조된" 유리그릇에서, 질소 분위기 하에서, 또는 클러브박스에서 수행된다. 반응은 Zorbax SB-C8(4.6 x 150 mm, 3.5 마이크론) 칼럼이 구비된 Agilent 1260 Infinity HPLC 상에서의 고-성능 액체 크로마토그래피(HPLC)로 모니터링된다. 플래시 크로마토그래피는 GRACERESOLV 카트리지를 갖는 ISCO COMBIFLASH 시스템 상에서 수행된다.
- [0168] 1H -NMR-스펙트럼은, 달리 지적되지 않는 한 B-ACS 60 샘플 체인저 및 Z-구배를 갖는 5 mm PABBO 광대역 프로브가 구비된 Bruker 400 MHz Spectrometer 상에서 취득된다. 화학적 이동은 $CDCl_3$ 에서 TMS ($\delta=0.00$)를 기준으로 한다.
- [0169] ^{13}C -NMR 스펙트럼(100 MHz)은 B-ACS 60 샘플 체인저 및 Z-구배를 갖는 5 mm PABBO 광대역 프로브가 구비된 Bruker 400 MHz Spectrometer 상에서 취득되고, $CDCl_3$ 에서 TMS ($\delta=0.00$)를 기준으로 한다.
- [0170] 일상적인 LC/MS 연구는 아래와 같이 수행된다. "THF 중 3 mg/ml 용액으로서" 샘플의 5마이크로리터 분취액은 AGILENT 1200SL 2원 구매, 액체 크로마토그래피에 주입되고, 이중 분무 전기분무(ESI) 인터페이스를 통해 사중극자 비행시간 MS 시스템인 AGILENT 6520 QToF에 커플링되고, PI 방식으로 작동된다. 하기 분석 조건이 사용된

다: 칼럼: 150 x 4.6 mm ID, 3.5 μ m ZORBAX SB-C8; 칼럼 온도: 40°C; 이동상: 40분에 75/25 A/B 내지 15/85 A/B; 용매 A = 수중 0.1v% 포름산; 용매 B = THF; 유동 1.0 mL/min; UV 검출: 다이오드 어레이 210 내지 600 nm(추출된 파장 250,280nm); ESI 조건: 가스 온도 365°C; 가스 흐름 - 8ml/min; 모세관 - 3.5 kV; 분무기 - 40PSI; 단편화기 -145V.

[0171] DSC는 모든 사이클 동안에 10 °C/min의 스캔 속도에서, 그리고 질소 분위기에서 200 기기를 사용하여 수행된다. 샘플(약 7-10 mg)은 실온 내지 300°C에서 스캐닝되고, -60°C로 냉각되고, 300°C로 재가열된다. 유리 전이 온도(T_g)는 제2 가열 스캔 상에서 측정된다. 데이터 분석은 TA Universal Analysis 소프트웨어를 사용하여 수행된다. T_g 는 "굴절의 중점" 방법을 사용하여 계산된다.

[0172] 2. 모델링

[0173] 모든 계산은 Gaussian09 프로그램¹을 이용했다. 계산은 혼성 밀도 함수 이론(DFT) 방법, B3LYP², 및 6-31G* 바탕 집합으로 수행된다.³ 단일항 상태 계산은 폐쇄된 셸 근사치를 사용했고, 그리고 삼중항 상태 계산은 개방 셸 근사치를 사용했다. 모든 값은 전자볼트(eV)로 표기된다. HOMO 및 LUMO 값은 단일항 기저 상태의 최적화된 기하의 궤도 에너지로부터 결정된다. 삼중항 에너지는 최적화된 삼중항 상태와 최적화된 단일항 상태의 총 에너지의 차이로서 결정된다. 단일항-삼중항 겹은 시간 의존적 밀도 함수 이론(TDDFT)을 사용하여 최적화된 삼중항 기하를 기반으로 계산된, 제1 삼중항 상태(T_1)와 단일항 상태(S_1) 사이의 에너지 차이이다.

[0174] 1. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, N.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[0175] 2. (a) Becke, A.D. J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev B **1988**, 37, 785. (c) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Chem. Phys. Lett. **1989**, 157, 200.

[0176] 3. (a) Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. **1971**, 54, 724. (b) Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. **1972**, 56, 2257. (c) Gordon, M.S. Chem. Phys. Lett. **1980**, 76, 163.

[0177] 표 1.

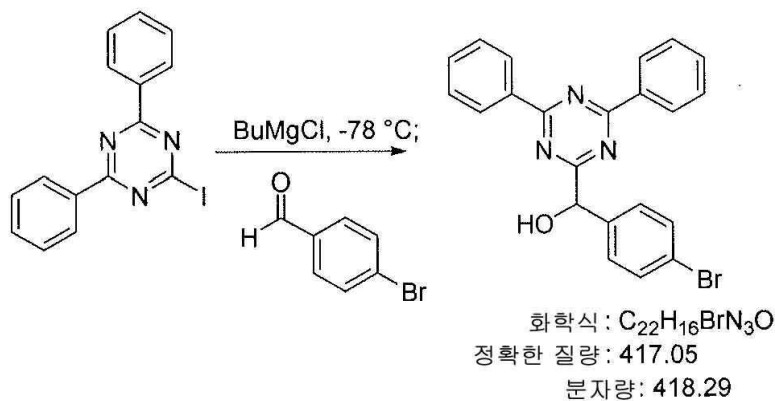
[0178] B3LYP/6-31G* 방법에 의해 계산된 HOMO, LUMO, 삼중항 및 S1-T1 갭 값

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	T ₁ (eV)	S ₁ -T ₁ 갭 (eV)
구조 (ii)	-4.88	-1.84	3.04	0.03
구조 (iii)	-4.74	-1.82	2.94	0.05
구조 (iv)	-4.83	-1.86	2.99	0.02
구조 (v)	-4.69	-1.85	2.92	0.03
구조 (ix)	-4.80	-1.80	2.90	0.03
구조 (x)	-4.75	-1.98	2.79	0.04
구조 (xi)	-4.87	-1.84	3.01	0.01
구조 (xii)	-5.03	-1.79	3.02	0.16
구조 (xiii)	-5.18	-1.82	3.11	0.08
구조 (xv)	-4.83	-1.23	3.16	0.20
구조 (xvi)	-4.90	-1.57	2.98	0.29
구조 (xvii)	-4.92	-1.52	3.03	0.32
구조 (xviii)	-4.97	-1.31	3.06	0.20
구조 (xix)	-4.65	-1.65	2.64	0.38

[0179]

[0180] 3. 합성

[0181] 실시예 1. 구조 (ii)의 합성



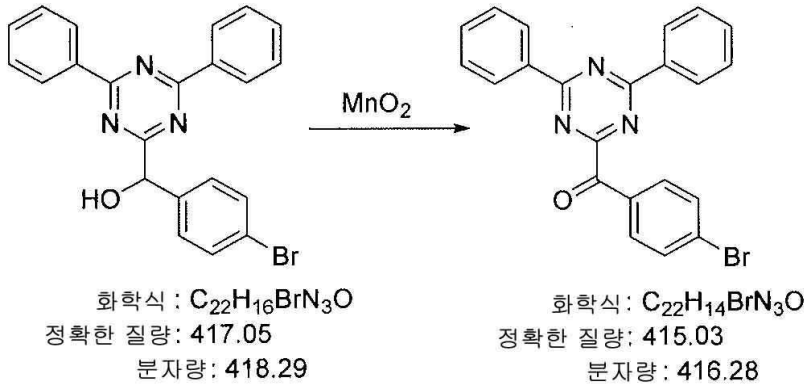
[0182]

[0183] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)메탄올

[0184] 교반 바 및 질소 유입구가 구비된 50 mL 3구, 둥근바닥 플라스크에 아이오도디페닐 트리아진(Peng, Z.; Haag, B.A.; Knochel, P. Org. Lett. 2010, 12, 5398)(4.7 g, 13.09 mmol) 및 무수 테트라하이드로푸란(THF, 13 mL)을 주입하고, 플라스크를 드라이아이스/아세톤 배스에서 냉각시켰다. 부틸마그네슘 클로라이드(THF 중 2M, 7.5 mL, 15 mmol)를 5분에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 교반된 -78°C에서 30분 동안 교반했다. 4-브로모벤즈알데하이드(2.79 g, 15.08 mmol)를 첨가하고, 그리고 드라이아이스 배스를 제거했다. 반응물은 초기에 어두운 색으로 변했지만, 1시간에 걸쳐 밝은 황색으로 변했다. 상기 반응은 염수로 2시간 후 실온에서 퀀칭하고, 디클로로메탄(3 x)으로 추출했다. 래그(rag) 층을 유기 층으로 분리하고, 이로써 이러한 층에 물이 남게 되었다. 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 조 물질을 실리카 겔 상에 건조로 덩하고, 콤비플래시(CombiFlash)(에틸 아세테이트/헥산) 상에서 정제했다. 분획 1B 내지 4C를 수집

하고, 이로써 표제 화합물을 백색 고형물로서 얻었다(2.36 g, 5.64 mmol, 43%).

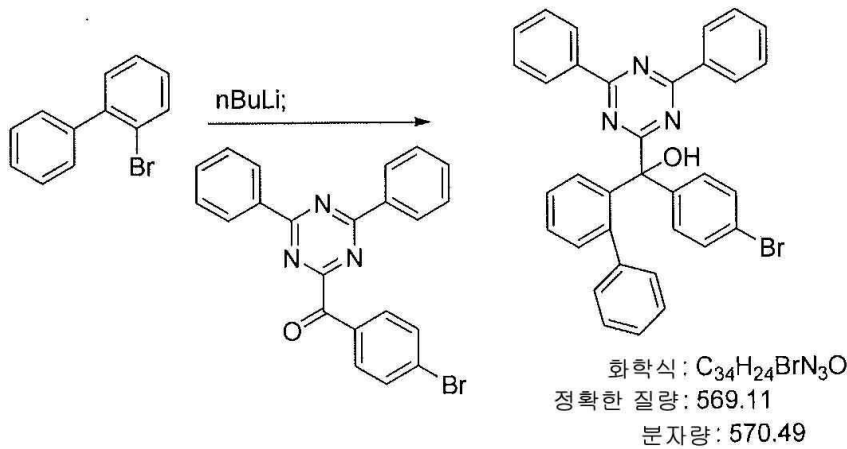
[0185] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.67 - 8.59 (m, 4H), 7.68 - 7.59 (m, 2H), 7.59 - 7.52 (m, 6H), 7.53 - 7.43 (m, 2H), 5.87 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 4.97 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H).



[0186]
 [0187] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)메탄온

[0188] 질소 유입구를 가지고 있는 250 mL 플라스크에 2차 알코올(2.3 g, 5.5 mmol) 및 디클로로메탄(65 mL)을 주입하여 맑은 용액을 얻었다. 이산화망간(2.9 g)을 첨가하고 반응물을 4(h)시간 동안 실온에서 교반했다. 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고 디클로로메탄으로 세정했다. 여과물을 회전식 증발에 의해 농축시켜 백색 고형물을 얻었다(1.92 g, 84%). 추가 정제는 행해지지 않았다.

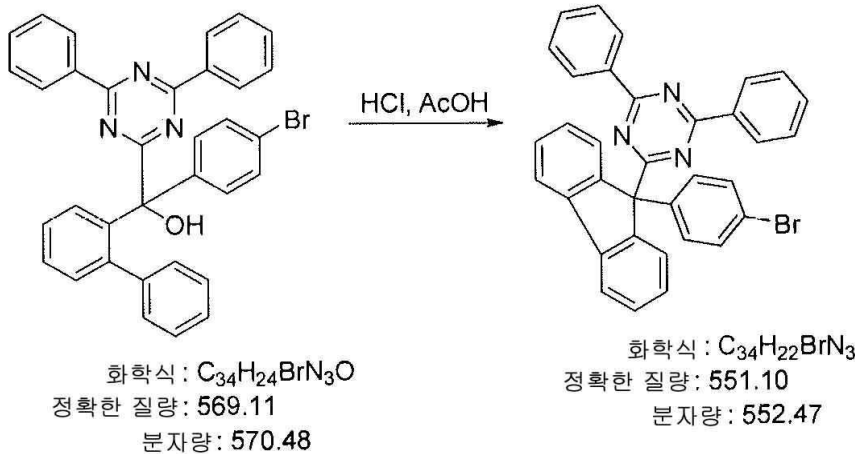
[0189] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.72 - 8.66 (m, 4H), 8.06 - 7.98 (m, 2H), 7.72 - 7.66 (m, 2H), 7.67 - 7.60 (m, 2H), 7.60 - 7.53 (m, 4H).



[0190]
 [0191] [1,1'-바이페닐]-2-일(4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)메탄올

[0192] 100 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 2-브로모바이페닐(0.760 g, 3.26 mmol) 및 무수 THF(40 mL)를 주입하고 -78°C로 냉각시켰다. hexan 중 1.6M n-부틸리튬(1.9 mL, 3.04 mmol)을 5분에 걸쳐 첨가하고 반응물을 -78°C에서 30분 동안 교반했다. 20 mL 무수 THF 중 케톤(1.14 g, 2.74 mmol)을 리튬산화된 종에 첨가하여, 어두운 색의 혼합물을 형성했다. -78°C에서 15분 후, 빙육을 제거하고 상기 반응물을 실온에서 2시간 동안 교반했다. 물, 2N HCl, 및 디클로로메탄을 반응물에 첨가했다. 수성 층을 디클로로메탄으로 1회 역추출하고 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고 농축시켜 1.86 g의 황색 고형물을 얻었고, 이것을 다음 반응에 정제없이 사용했다.

[0193] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.45 - 8.35 (m, 4H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.63 - 7.55 (m, 4H), 7.54 - 7.47 (m, 4H), 7.47 - 7.38 (m, 5H), 7.39 - 7.32 (m, 2H), 7.14 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 2H).



[0194]

[0195]

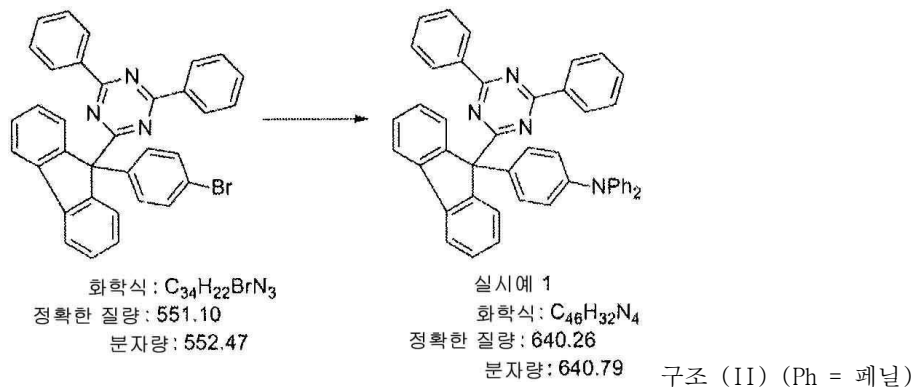
2-(9-(4-브로모페닐)-9H-플루오렌-9-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진

[0196]

3차 알코올(1.86 g)을 디클로로메탄에 용해시키고, 100 mL 3구, 둥근바닥 플라스크로 이동시키고, 디클로로메탄을 질소로 취입 제거했다. 플라스크에 질소 유입구와 함께 교반 바, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 콘덴서를 구비했다. 아세트산(40 mL) 및 농축된 염산(1 mL)을 고형물에 첨가하여, 불용성 혼합물을 형성했다. 상기 반응물을 17시간 동안 112°C로 가열하였다(물질은 최초 가열 30분에 걸쳐 용해되었다). 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 하고, 그리고 300 mL의 물에 부어서, 물질이 나오도록 했다. 디클로로메탄(300 mL)을 사용하여 제1 추출을 수행하고, 층을 분리했다. 수성 층을 디클로로메탄(3 x 100 mL)으로 역추출하고, 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 조 물질을 디클로로메탄에 용해시키고, 실리카겔 상에서 농축시키고, 콤비플래시 상에서 정제하여 표제 화합물을 백색/핑크색 고형물로서 얻었다(0.61 g, 1.1 mmol, 2 단계에 걸쳐 40%,).

[0197]

1H NMR (400 MHz, 클로로포름-d) δ 8.59 - 8.49 (m, 4H), 7.88 (ddd, J = 7.6, 1.2, 0.7 Hz, 2H), 7.79 (ddd, J = 7.6, 1.3, 0.6 Hz, 2H), 7.59 - 7.52 (m, 2H), 7.52 - 7.46 (m, 4H), 7.43 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 7.37 (td, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.32 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 171.28, 143.93, 140.83, 135.90, 132.65, 131.46, 129.19, 129.01, 128.64, 128.16, 127.45, 119.93.



[0198]

[0199]

4-(9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-플루오렌-9-일)-N,N-디페닐아닐린

[0200]

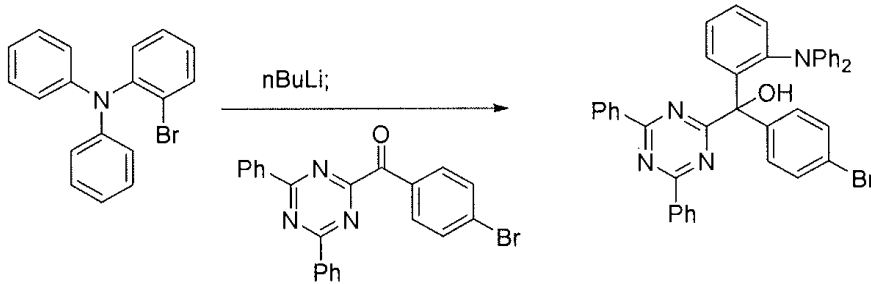
아릴 브로마이드(0.610 g, 1.1 mmol)를 디클로로메탄 용액으로서 100 mL, 3 목, 둥근바닥 플라스크에 이동시키고, 디클로로메탄을 질소의 스트림으로 취입 제거했다. 디페닐아민(0.187, 1.1 mmol), 나트륨 tert-부톡시드(0.161 g, 1.7 mmol), 및 Pd(크로틸)(PtBu₃)Cl(0.020 g, 0.05 mmol)을 첨가하고, 그리고 플라스크에 질소 유입구와 함께 열전쌍, 교반 바, 및 물 응축기를 구비했다. 5분 동안 질소가 살포된 톨루엔(60 mL)을 첨가하고, 그리고 반응물을 2시간 동안 110°C로 가열했다. 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 하고, 그리고는 실리카겔의 패드를 통해 여과하고, 디클로로메탄으로 세정했다. 물질을 디클로로메탄(~40 mL)에 용해시키고, 및 아세톤(~50 mL)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하고 그 시간에 걸쳐 고형물이 형성되기 시작했다. 더 많은 아세톤(~40 mL)을 첨가하고, 그리고 혼합물을 2시간 동안 냉각고에 두었고, 그 다음 여과하고 아세톤으로 세정하여, 표제 화합물을 황백색 고형물로서 얻었다(0.367 g, 52%, HPLC에 의한 ~98% 순도). 여과물을 회전증발기

상에서 ~10 mL로 농축시키고, 실온으로 냉각시켜, 더 많은 고형물을 얻었고, 이것을 여과에 의해 단리시켰다. 얻은 황색 고형물을 아세톤으로 세정하여, 제2 수확의 물질을 얻었다(0.154 g, 22%, HPLC에 의한 ~90% 순도).

[0201] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.62 - 8.53 (m, 4H), 8.07 - 8.00 (m, 2H), 7.81 - 7.74 (m, 2H), 7.60 - 7.53 (m, 2H), 7.50 (ddt, *J* = 8.4, 6.6, 1.5 Hz, 4H), 7.46 - 7.36 (m, 4H), 7.22 - 7.15 (m, 4H), 7.07 - 7.00 (m, 4H), 7.00 - 6.91 (m, 4H), 6.90 - 6.84 (m, 2H).

[0202] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 180.14, 171.10, 148.06, 147.62, 146.26, 140.79, 138.40, 136.12, 132.51, 129.14, 129.03, 128.60, 128.53, 128.07, 127.90, 127.16, 124.37, 123.20, 122.76, 119.73, 67.42.

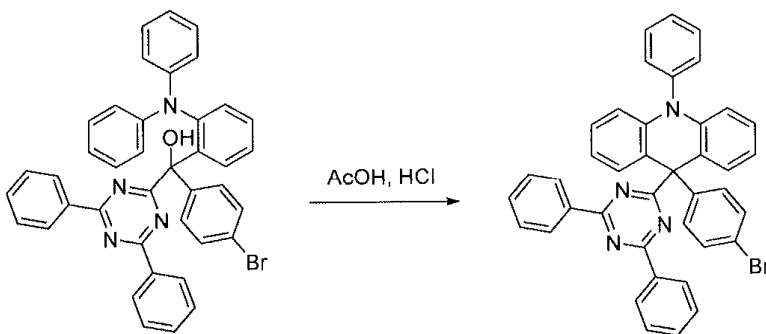
[0203] 실시예 2. 구조 (ix)의 합성



[0204] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)(2-(디페닐아미노)페닐)메탄올

[0205] 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 (2-브로모페닐)디페닐아민(0.527 g, 1.63 mmol) 및 무수 THF(20 mL)를 주입하고 -78°C로 냉각시켰다. 헥산 중 1.6M *n*-부틸리튬(1.0 mL, 1.6 mmol)을 5분에 걸쳐 첨가하고 반응물을 -78°C에서 30분 동안 교반했다. 10 mL 무수 THF 중 케톤(0.547 g, 1.31 mmol)을 리튬산화된 종에 첨가하여 어두운 색 혼합물을 형성했다. -78°C에서 5분 후 병목을 제거하고 황색 반응물을 실온에서 밤새 교반했다(1.5 h에서 완료되었다). 물, 2N HCl, 및 디클로로메탄을 반응에 첨가했다. 수성 층을 디클로로메탄으로 1회 역추출하고 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고 농축시켜 황색 고형물을 얻었고, 이것을 다음 반응에 정제없이 사용했다.

[0207] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.52 - 8.43 (m, 4H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.64 - 7.56 (m, 2H), 7.55 - 7.48 (m, 4H), 7.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.35 (ddd, *J* = 7.8, 6.9, 2.0 Hz, 1H), 7.25 - 7.18 (m, 1H), 7.12 - 7.03 (m, 4H), 7.00 - 6.92 (m, 2H), 6.76 - 6.68 (m, 2H), 6.63 - 6.56 (m, 2H), 6.55 - 6.43 (m, 2H).



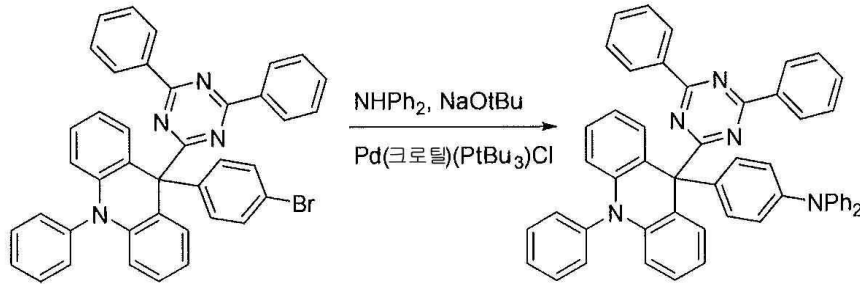
[0208] 9-(4-브로모페닐)-9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-10-페닐-9,10-디하이드로아크리딘

[0210] 3차 알코올을 디클로로메탄에 용해시키고 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소로 취급 제거했다. 플라스크에 질소 유입구와 함께 교반 바, 열전장, 가열 맨틀, 및 콘덴서를 구비했다. 아세트산(20 mL) 및 농축된 염산(0.5 mL)을 고형물에 첨가하여 불용성 혼합물을 형성했다. 상기 반응물을 5시간 동안 최대 112°C로 가열했다(물질은 가열의 처음 1시간에 걸쳐 용해되었고, 반응의 과정에 걸쳐 암녹색으로 변했다). 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 했다. 디클로로메탄 및 물을 첨가하고 층을 분리했다. 수성 층을 디클로로메탄으로 역추출하고 합한 유기 층은 10 wt% NaOH로 세정하면 녹색 용액은 농황색으로 변했다. 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켰다. 조 물질을 실리카겔 상에서 농축시키고 플래시 크로

마토그래피(디클로로메탄/헥산)로 정제하여 0.80 g 생성물(2단계에 걸쳐 89%)을 얻었다.

[0211] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.48 - 8.40 (m, 4H), 7.59 - 7.50 (m, 4H), 7.50 - 7.41 (m, 7H), 7.34 - 7.26 (m, 2H), 7.25 - 7.19 (m, 2H), 7.09 - 6.97 (m, 4H), 6.83 (ddd, $J = 7.8, 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 6.35 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H).

[0212] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171.24, 145.94, 141.59, 140.85, 136.01, 132.74, 132.52, 131.37, 131.26, 130.74, 130.69, 128.99, 128.59, 128.29, 127.47, 125.76, 120.50, 120.14, 114.03.



[0213]

[0214] 구조 (ix) (Ph = 페닐)

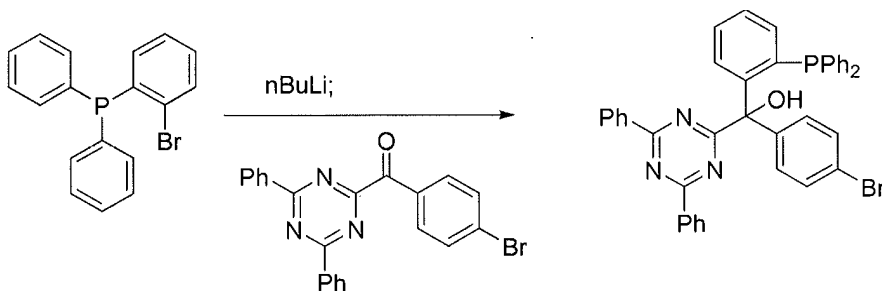
[0215] 4-(9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-10-페닐-9,10-디하이드로아크리딘-9-일)-N,N-디페닐아닐린

[0216] 아릴 브로마이드(0.8 g, 1.2 mmol)를 디클로로메탄 용액으로서 250 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소의 스트림으로 취입 제거했다. 디페닐아민(0.217, 1.3 mmol), 나트륨 *tert*-부톡시드(0.187 g, 1.9 mmol), 및 Pd(크로틸)(PtBu₃)Cl(Colacot, T.J. 등, J. Org. Chem. 2011, 76, 7918-7932)(0.025 g, 0.06 mmol)을 첨가하고 플라스크에 질소 유입구와 함께 열전쌍, 교반 바, 및 물 응축기를 구비했다. 5분 동안 질소를 살포한 톨루엔(68 mL)을 첨가하고 반응물을 1시간 동안 110°C로 가열했다. 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 하고 디클로로메탄과 물 간에 분배시켰다. 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켰다. 물질을 플래시 크로마토그래피(디클로로메탄/헥산)로 정제시켜 표제 화합물을 백색 고형물로서 제공했다. 아세톤(~15 mL)을 첨가하고 고형물을 여과에 의해 단리시키고 아세톤(0.52 g, 0.7 mmol, 57%)으로 세정했다.

[0217] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.49 - 8.39 (m, 4H), 7.59 - 7.49 (m, 4H), 7.49 - 7.40 (m, 5H), 7.29 - 7.21 (m, 4H), 7.21 - 7.12 (m, 9H), 7.08 - 6.97 (m, 7H), 6.89 (ddd, $J = 7.7, 7.1, 1.2$ Hz, 2H), 6.36 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H).

[0218] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171.08, 141.72, 132.38, 131.41, 131.37, 130.64, 129.20, 129.02, 128.53, 127.20, 124.37, 122.75, 122.58, 119.97, 113.93.

[0219] 실시예 3. 구조 (x)의 합성



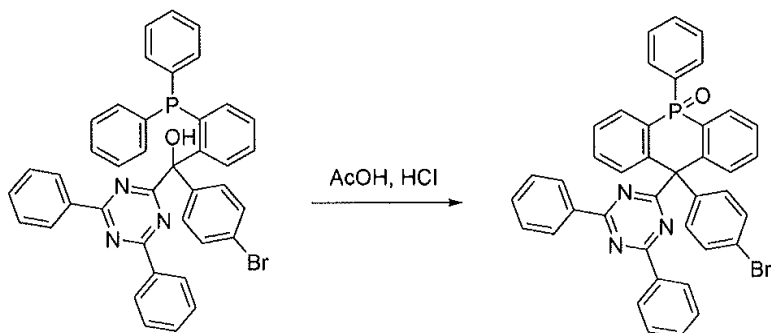
[0220]

[0221] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)(2-(디페닐포스파닐)페닐)메탄올

[0222] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)(2-(디페닐포스파닐)페닐)메탄올

[0223] 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 (2-브로모페닐)디페닐포스핀(0.5 g, 1.47 mmol) 및 무수 THF(20 mL)를 주입하

고 -78℃로 냉각시켰다. 헥산 중 1.6M n-부틸리튬(1 mL, 1.6 mmol)을 5분에 걸쳐 첨가하고 반응물을 -78℃에서 30분 동안 교반했다. THF(10 mL) 중 케톤(0.555 g, 1.33 mmol)을 리튬산화된 종에 첨가하여, 어두운 색의 혼합물을 형성했다. -78℃에서 5분 후 빙욕을 제거하고 반응물을 실온에서 3시간 동안 교반했다. 상기 반응물을 디클로로메탄과 물 간에 분배시켰다. 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켜 점착성 오일을 얻었다. 물질을 추가 정제없이 다음 반응에 제공했다.



[0224]

[0225]

10-(4-브로모페닐)-10-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-페닐-10H-아크리도포스핀 5-옥사이드

[0226]

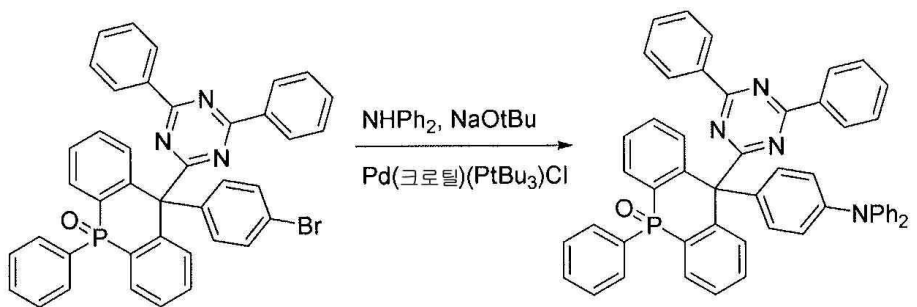
차 알코올을 디클로로메탄에 용해시키고 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소로 취입 제거했다. 플라스크에 질소 유입구와 함께 교반 바, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 콘덴서를 구비했다. 아세트산(20 mL) 및 농축된 염산(0.5 mL)을 고형물에 첨가하여 불용성 혼합물을 형성했다. 상기 반응물을 17시간 동안 최대 112℃로 가열했다(상기 물질은 처음 1h에 걸쳐 용해되었다). 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 했다. 디클로로메탄 및 물을 첨가하고 층을 분리했다. 유기 층을 포화 중탄산나트륨으로 세정하고 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켰다. 물질을 플래시 크로마토그래피 (메탄올/디클로로메탄)로 정제하여 표제 화합물을 황백색 고형물로서 얻었다 (0.450 g, 0.066 mmol, 59%).

[0227]

¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.47 - 8.40 (m, 4H), 7.78 (dd, *J* = 7.9, 4.1 Hz, 1H), 7.65 (ddd, *J* = 11.9, 8.2, 1.4 Hz, 2H), 7.60 - 7.37 (m, 10H), 7.36 - 7.30 (m, 2H), 7.23 - 7.16 (m, 3H), 7.12 - 7.02 (m, 1H), 7.01 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.00 - 6.92 (m, 3H).

[0228]

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 32.06.



[0229]

구조 (x) (Ph = 페닐)

[0230]

10-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-10-(4-(디페닐아미노)페닐)-5-페닐-10H-아크리도포스핀 5-옥사이드

[0231]

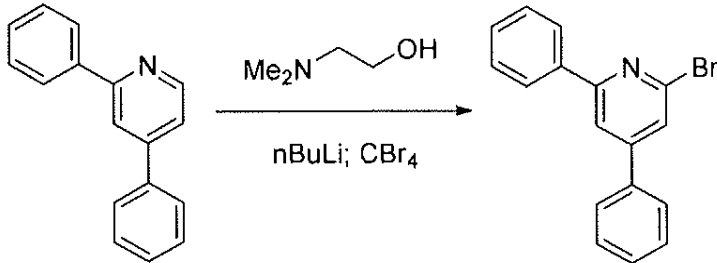
[0232]

아릴 브로마이드(0.45 g, 0.7 mmol)를 디클로로메탄 용액으로서 100 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소의 스트림으로 취입 제거했다. 디페닐아민(0.121 g, 0.7 mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드(0.096 g, 1.0mmol), 및 Pd(크로틸)(PtBu₃)Cl(Colacot, T.J. 등, J. Org. Chem. 2011, 76, 7918-7932)(0.014 g, 0.04 mmol)을 첨가하고 플라스크에 질소 유입구와 함께 열전쌍, 교반 바, 및 물 응축기를 구비했다. 5분 동안 질소를 살포한 톨루엔(40 mL)을 첨가하고 반응물을 2시간 동안 110℃로 가열했다. 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 하고 디클로로메탄과 물 간에 분배시켰다. 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켰다. 물질을 플래시 크로마토그래피(에틸 아세테이트/디클로로메탄)로 정제하여 표제 화합물을 제공했다 (0.07 g, 14%).

[0233] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.49 - 8.39 (m, 4H), 7.98 - 7.92 (m, 1H), 7.73 - 7.64 (m, 2H), 7.64 - 7.58 (m, 1H), 7.58 - 7.53 (m, 2H), 7.52 - 7.39 (m, 7H), 7.24 - 7.13 (m, 7H), 7.08 (ddd, $J = 14.2, 7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.05 - 7.00 (m, 4H), 6.99 - 6.88 (m, 8H).

[0234] ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 31.78.

[0235] 실시예 4. 구조 (xv)의 합성



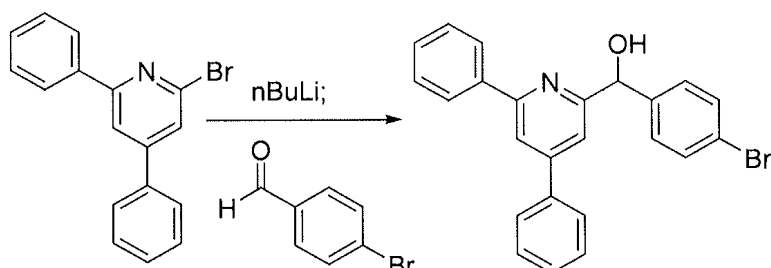
[0236]

[0237] 2-브로모-4,6-디페닐피리딘

[0238] 질소 유입구 및 교반 바가 구비된 3-구 500 mL 둥근바닥 플라스크에 2-디메틸아미노에탄올(4.0 mL, 39.76 mmol) 및 헥산(40 mL)을 주입했다. 그 다음 플라스크를 빙수 혼합물로 0°C로 냉각시켰다. 그 다음 N-부틸리튬(헥산 중 1.6 M, 48 mL, 76.8 mmol)을 첨가하여 내부 온도를 5°C 미만으로 유지했다. 혼합물은 0°C에서 30분 동안 교반되도록 했다. 20ml 바이알에서 2,4-디페닐피리딘(3.0092 g, 13.01 mmol)을 헥산(10 mL)에 용해시키고 그 다음 n-부틸리튬 용액에 첨가하여 온도를 5°C 미만으로 유지했다. 그 다음 반응 혼합물을 0°C에서 1시간 동안 교반되도록 했다. 그 다음 온도를 드라이아이스/아세톤 혼합물을 사용하여 -69°C로 낮추었다. 그 다음 헥산(45 mL) 중 테트라브로모메탄(30.12 g, 90.82 mmol)을, 내부 온도를 -50°C 미만으로 유지하면서 서서히 첨가했다. 그 다음 혼합물을 1시간 동안 -70°C에서 교반되도록 했다. 그 다음 드라이아이스/아세톤 혼합물을 제거하고 RBF를 실온으로 가온되도록 했다. 1시간 후 플라스크는 0°C로 역냉각시키고, 50 mL의 물을 첨가하여 가수분해를 수행했다(15°C 발열이 관측됨). 그 다음 혼합물을 분별 깔때기에 부었고 메틸렌 클로라이드로 추출했다. 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 조 물질을 실리카 겔 상에 건조 장입시키고 플래시 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트)로 정제시켜 표제 화합물을 제공했다(3.35 g, 10.8 mmol, 83%).

[0239] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.06 - 8.01 (m, 2H), 7.86 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.68 - 7.63 (m, 2H), 7.62 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.55 - 7.40 (m, 6H).

[0240] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 158.88, 151.96, 142.78, 137.84, 137.24, 129.65, 129.59, 129.28, 129.24, 128.89, 128.82, 127.24, 127.12, 124.20, 117.56.



[0241]

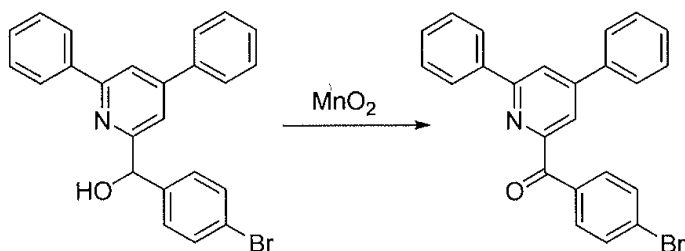
[0242] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐피리딘-2-일)메탄올

[0243] 열전쌍 및 교반 바가 구비된 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 2-브로모-4,6-디페닐피리딘(0.45 g, 1.45 mmol) 및 무수 THF(15 mL)를 주입하고 드라이아이스/아세톤 배스로 -60°C 미만으로 냉각시켰다. n-부틸리튬(헥산 중 1.6M, 0.9 mL, 1.44 mmol)을, 온도를 -55°C 미만으로 유지하면서 ~5분에 걸쳐 적가하였다. 용액은 흑색으로 변했다. -60°C 미만에서 30분 후 4-브로모벤즈알데하이드(0.275, 1.49 mmol)를 첨가하고 빙육을 제거했다. 20분

후 상기 반응은 완료되었지만, 밤새 실온에서 교반되도록 한 후, 물(~10 mL) 및 2M HCl(~5 mL)로 켄칭했다. 층을 분리하고 수성 층을 디클로로메탄으로 역추출했다. 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고 회전식 증발에 의해 농축시켰다. 조질의 암적색 오일은 아세톤에 용해시키고 실리카겔 상에서 농축시키고 플래시 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트)로 정제시켜 표제 화합물을 황색 오일로서 제공했다(0.36 g, 0.86 mmol, 60%).

[0244] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.14 - 8.07 (m, 2H), 7.89 - 7.82 (m, 1H), 7.63 - 7.56 (m, 2H), 7.56 - 7.39 (m, 8H), 7.39 - 7.34 (m, 2H), 7.21 (dd, J = 1.4, 0.6 Hz, 1H), 5.81 (s, 1H).

[0245] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160.51, 156.12, 150.70, 138.57, 138.21, 131.74, 129.46, 129.28, 129.13, 128.94, 128.86, 128.77, 127.16, 127.10, 127.05, 121.85, 117.84, 117.78.

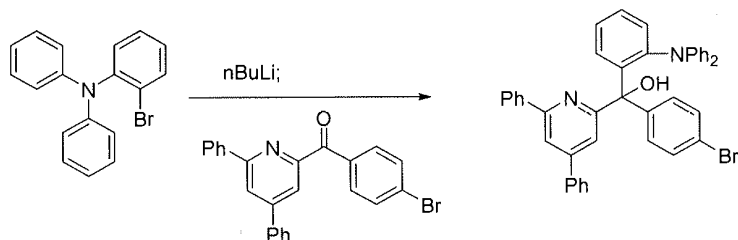


[0246]

[0247] (4-브로모페닐)(4,6-디페닐피리딘-2-일)메탄온

[0248] 교반 바가 구비된 40 mL 바이알에 2차 알코올(0.36 g, 0.86 mmol), 디클로로메탄(10 mL), 및 산화망간(IV)(0.48, 5.52 mmol)을 주입했다. 바이알을 밀봉하고 실온에서 밤새 교반했다. 상기 반응물을 셀라이트의 패드를 통해 여과하고 디클로로메탄(~120 mL)으로 세정했다. 물질을 회전식 증발에 의해 농축시켜 얻은 황색 고형물을 얻었다(0.30 g, 0.72 mmol, 84%). 물질을 정제 없이 다음 반응에서 사용했다.

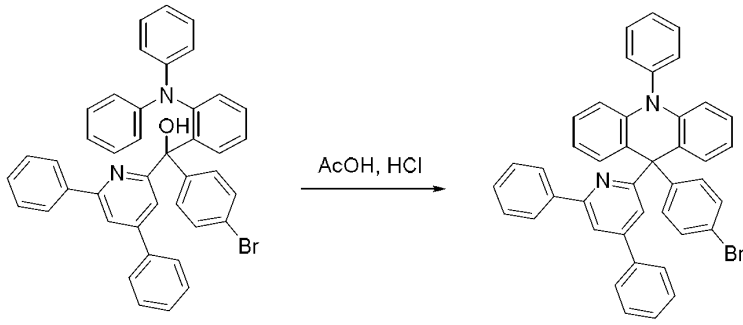
[0249] ^1H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 8.25 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 8.19 - 8.13 (m, 3H), 8.10 - 8.05 (m, 2H), 7.81 - 7.75 (m, 2H), 7.69 - 7.65 (m, 2H), 7.59 - 7.42 (m, 6H).



[0250]

[0251] (4-브로모페닐)(2-(디페닐아미노)페닐)(4,6-디페닐피리딘-2-일)메탄올

[0252] 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 (2-브로모페닐)디페닐아민(0.255 g, 0.79 mmol) 및 무수 THF(10 mL)를 주입하고 -78°C로 냉각시켰다. 헥산 중 1.6M *n*-부틸리튬(0.5 mL, 0.8 mmol)을 5분에 걸쳐 첨가하고 반응물을 -78°C에서 30분 동안 교반했다. 5 mL 무수 THF 중 케톤(0.3 g, 0.72 mmol)을 리튬산화된 종에 첨가하여, 어두운 색의 혼합물을 형성했다. -78°C에서 5분 후 빙육을 제거하고 황색 반응물을 실온에서 1.5시간 동안 교반했다. 물, 2N HCl, 및 디클로로메탄을 반응에 첨가했다. 수성 층을 디클로로메탄으로 1회 역추출하고 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고 농축시켜 황색 고형물을 얻었고, 이것을 다음 반응에 정제없이 사용했다.



[0253]

[0254]

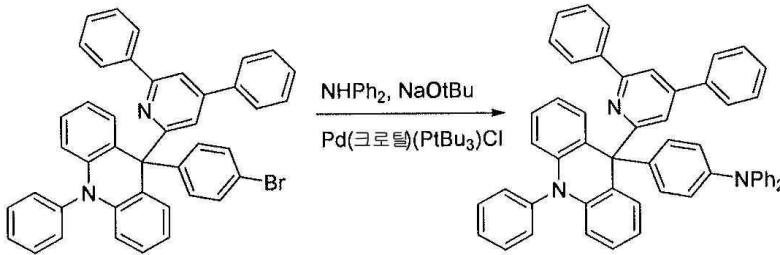
9-(4-브로모페닐)-9-(4,6-디페닐피리딘-2-일)-10-페닐-9,10-디하이드로아크리딘

[0255]

3차 알코올을 디클로로메탄에 용해시키고 50 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소로 취입 제거했다. 플라스크에 질소 유입구와 함께 교반 바, 열전쌍, 가열 맨틀, 및 콘덴서를 구비했다. 아세트산(10 mL) 및 농축된 염산(0.25 mL)을 고형물에 첨가하여 불용성 혼합물을 형성했다. 상기 반응물을 15시간 동안 최대 112°C로 가열했다(상기 물질은 반응 과정에 걸쳐 암녹색으로 변하면서 처음 1h의 가열에 걸쳐 용해되었다). 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 했다. 디클로로메탄 및 물을 첨가하고 층을 분리했다. 수성 층을 디클로로메탄으로 역추출하고 합한 유기 층을, 녹색 용액이 농황색으로 변하면서 10 wt% NaOH로 세정했다. 합한 유기 층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 그리고 농축시켰다. 조 물질을 실리카겔 상에서 농축시키고 플래시 크로마토그래피(헥산/디클로로메탄)로 정제하여 0.360 g 생성물(2단계에 걸쳐, 78%)을 얻었다.

[0256]

¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 7.98 - 7.90 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.60 - 7.32 (m, 13H), 7.22 - 7.15 (m, 2H), 7.14 - 7.08 (m, 2H), 7.08 - 6.98 (m, 5H), 6.92 - 6.82 (m, 2H), 6.37 (dd, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 2H).



[0257]

구조 (xv) (Ph = 페닐)

[0258]

4-(9-(4,6-디페닐피리딘-2-일)-10-페닐-9,10-디하이드로아크리딘-9-일)-N,N-디페닐아닐린

[0259]

아릴 브로마이드(0.36 g, 0.6 mmol)를 디클로로메탄 용액으로서 100 mL 3구 둥근바닥 플라스크로 이동시키고 디클로로메탄을 질소의 스트림으로 취입 제거했다. 디페닐아민(0.100, 0.6 mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드(0.083 g, 0.9 mmol), 및 Pd(크로틸)(PtBu₃)Cl(0.012 g, 0.03 mmol)을 첨가하고 플라스크에 질소 유입구와 함께 열전쌍, 교반 바, 및 물 응축기를 구비했다. 5분 동안 질소를 살포한 톨루엔(28 mL)을 첨가하고 반응물을 3시간 동안 110°C로 가열했다. 상기 반응물을 실온으로 냉각되도록 하고 실리카겔의 패드를 통해 여과하고 디클로로메탄으로 세정했다. 물질을 플래시 크로마토그래피(0 내지 30% 디클로로메탄/헥산)로 정제시켜 표제 화합물을 얻은 황색 고형물로서 제공했다(0.15 g, 0.205 mmol, 34%).

[0261]

¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 7.97 - 7.90 (m, 2H), 7.80 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.58 - 7.48 (m, 4H), 7.48 - 7.31 (m, 7H), 7.27 - 7.19 (m, 4H), 7.19 - 7.08 (m, 9H), 7.07 - 6.95 (m, 8H), 6.90 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.40 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 2H).

[0262]

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 165.61, 155.62, 148.89, 147.88, 145.54, 141.95, 141.57, 140.97, 139.12, 131.45, 131.36, 130.82, 130.56, 129.15, 128.97, 128.79, 128.72, 128.54, 128.51, 128.16, 127.09, 126.96, 126.91, 124.14, 122.92, 122.53, 121.42, 120.08, 115.24, 113.94.

[0263]

4. 필름 제조 및 광루미네센스 특성규명

- [0264] 대표적인 필름 제조: 질소-탈기된 글러브 박스에서, 실시예 1, 구조 (ii)(10.2 mg)를 자석 교반 막대가 구비된 20 mL 스크류-캡 바이알에 첨가했다. 25 wt% 폴리메틸-메타크릴레이트(PMMA)(1 mL)를 함유하는 디클로로메탄 용액을 첨가했다. 바이알을 캡핑하고 혼합물/용액을 밤새 교반했다. 1 또는 2 방울의 혼합물/용액을 유리 현미경 커버 슬립 상의 PTFE 필터(0.2 mm)를 통해 여과하고 밤새 건조되도록 했다. 필름을 진공 오븐에서 60°C에서 48 시간 동안 추가로 건조시켰다. 그 다음 오븐을 실온으로 냉각시키고 필름을 방출 특성규명까지 글러브박스 내에 신속하게 두었다.
- [0265] 방출 스펙트럼 및 양자 수율은 PTI 형광계 상에서 수집된다. 양자 수율은 PMMA 도핑된 필름 상에서 측정되고 하기 참조에 따라 분광기에 커플링된 적분구를 사용하여 취득된다:
- [0266] De Mello, J. C.; Wittman, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* 1997, 9, 230-232.
- [0267] 발광을 355 nm의 여기 파장을 사용하여 수집한다. 필름을 3회 측정하고, 각 측정 사이에서, 필름을 제거하고, 재배치하고 대체했다.
- [0268] 정상상태 또는 시간 분해된 방출 프로파일은, 355 nm를 중심으로 하는 여기 파장을 사용하여 PTI 형광계의 샘플 챔버 내의 폴리머 필름에 대해 실온 또는 77 K에서 수집된다. 필름은 석영 팁 EPR 듀어 병에 위치한 표준 보로 실리케이트 NMR 튜브 내에 수용된다. 저온 스펙트럼은 액체 질소로 듀어 병을 채운 후에 얻어진다. 본 명세서에서 보고된 시간-분해능 방출 스펙트럼은 PTI 형광측정기의 펄스 능력을 사용하여 동일한 샘플에 대해 수집된다.
- [0269] S1-T1 겹에 대한 실험적 추정치는 본 발명의 조성물의 도핑된 PMMA 필름에 대해 시간-분해능 방출 스펙트럼을 수집하여 취득된다. 삼중항 에너지 준위(T1)는 기저 상태 단일항과 최저 에너지 삼중항 여기 상태 사이의 에너지 차이로서 정의된다. 이러한 값은 77 켈빈(K)에서 취한 방출 스펙트럼의 지연된 구성요소의 고에너지 측에서 그려진 점선의 x-축 교차점에 의해 실험적으로 추정된다. 단일항 에너지 준위(S1)는 기저 상태 단일항 에너지와 최저 에너지 단일항 여기 상태 사이의 에너지 차이에 의해 정의된다. 이러한 값은 77 K에서 방출 스펙트럼의 즉각적인 부분의 고에너지 측에서 그려진 점선의 x-축 교차점에 의해 실험적으로 추정된다. S1-T1 겹은 S1 및 T1 값을 제외하여 취득된다.
- [0270] 도 1은 실온 및 77 K에서 수집된 PMMA 중의 실시예 1, 구조 (ii)의 광루미네선스 스펙트럼을 도시한다. 실온에서, 실시예 1은 ~61%의 양자 수율로 475 nm에서 최대 방출을 나타낸다(세부사항은 표 2를 참고한다).
- [0271] 도 2는 클로로포름에 용해될 때, 실시예 1, 구조 (ii)의 광루미네선스 스펙트럼을 도시한다. 발광의 초기 강도(흑색 실선)는, 용액이 N₂로 살포되면서, 용액 내의 임의의 용해된 O₂(점선)를 대체함에 따라 증가된다. 그 다음 큐벳 캡이 간단히 제거되면 강도는 감소된다(쇄선). 종합하면, 이들 데이터는, 실시예 1, 구조 (ii)의 여기 상태가 O₂에 민감하다는 것을 나타낸다.
- [0272] 도 3은 77 K의 PMMA에서 실시예 1, 구조 (ii)에 대한 시간-분해능 방출 스펙트럼(TRES)을 도시한다. 더 높은 에너지 즉각적인 단일항 방출 구성요소는 조기(인-펄스) 디스플레이에서 관측된다. 더 긴 지연 시간에서, 삼중항 방출은 더 낮은 에너지에서 관측된다. 이러한 분석을 기반으로, 2개의 여기 상태 사이의 ~0.08 eV의 에너지 분리가 추정된다.
- [0273] 실시예 1 내지 4의 광물리적 특성규명을 요약한 세부사항은 표 2에 나타나 있다. 이들 데이터는, 높은 양자 효율성이 화합물 1 및/또는 화합물 2로 구성된 조성물로 도핑된 필름으로부터 얻을 수 있다는 것을 나타낸다. 또한, 작은 S1-T1 겹에 대한 실험적인 추정치는 계산된 값과 잘 일치하고, 이들 조성물이 열활성화 지연 형광을 겪을 수 있음을 지지한다.

[0274] 표 2. PMMA에서 실시예 1 내지 4의 광루미네선스 특성규명.

실시예	실온 발광 최대	실온 양자 수율	추정된 S1-T1
실시예 1. 구조 (ii)	475 nm	61 ± 1 %	0.08 eV
실시예 2. 구조 (ix)	488 nm	16 ± 5 %	0.01 eV
실시예 3. 구조 (x)	467 nm	40 ± 5 %	0.03 eV
실시예 4. 구조 (xv)	420 nm	25 ± 5 %	0.34 eV

[0275]

[0276] 전계발광 디바이스

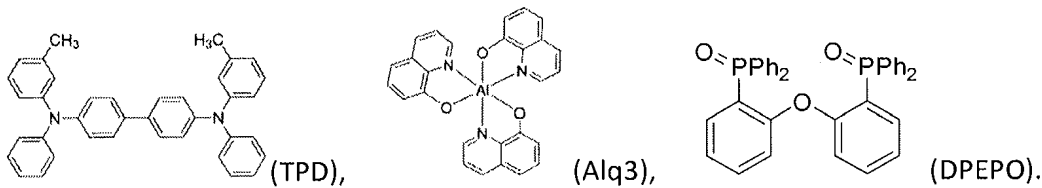
[0277] 전계발광 디바이스는 표준 애노드 (ITO)와 캐소드 (Al) 사이에서 표 3에서 나타낸 하기 HTL, 도펀트/호스트 (10 wt% 도펀트), 및 ETL 층을 사용하여 제작된다. HOMO-LUMO 갭은 HOMO와 LUMO 값 사이의 차이로서 정의된다.

[0278] 표 3: 계산된 에너지(eV)를 갖는 전계발광 디바이스.

	HTL	도펀트	호스트	ETL
물질	TPD	구조 (ii)	DPEPO	Alq3
LUMO	-0.78	-1.84	-1.00	-1.73
HOMO-LUMO 갭	-3.89	-3.04	-5.33	-3.27
HOMO	-4.67	-4.88	-6.33	-5
삼중항	3.1	3.0	3.44	2.88

[0279]

[0280] TPD, Alq3, 및 DPEPO에 대한 구조는 아래에 제공된다.

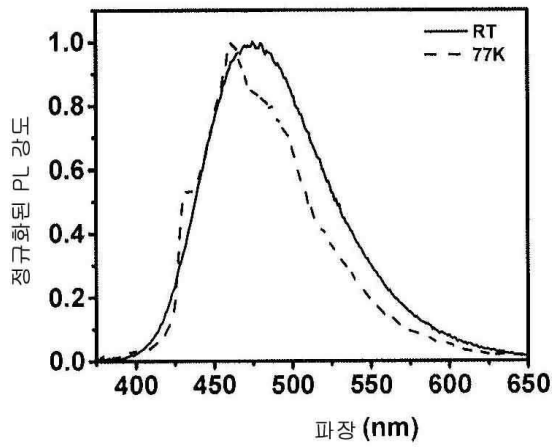


[0281]

[0282] 본 개시내용은 본 명세서에서 포함된 구현예 및 실례로 제한되지 않지만, 하기 청구범위의 범위 내에 있는 상이한 구현예의 요소의 조합 및 구현예의 일부를 포함하는 구현예들의 변형된 형태를 포함하는 것으로 구체적으로 의도된다.

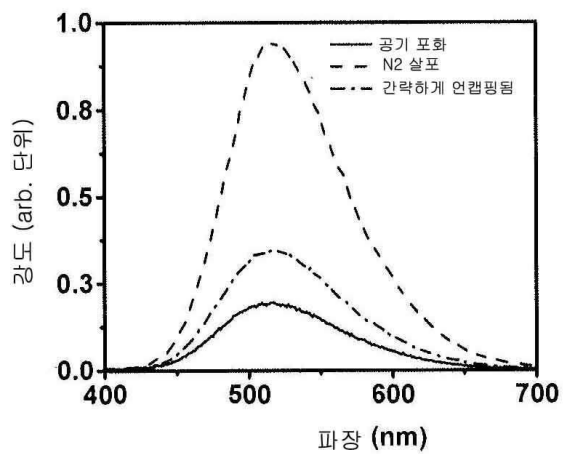
도면

도면1



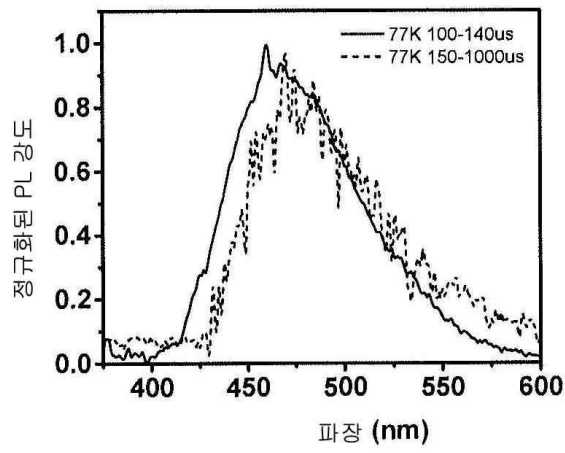
도 1. 355 nm 여기 시, 실온 및 77K에서 PMMA에서 실시예 1의 광루미네선스 스펙트럼.

도면2



도 2. O₂에 대한 여기 상태의 감수성을 설명하는 클로로포름에서 용해된 실시예 1의 광루미네선스. 상기 여기의 파장은 355 nm이다.

도면3



도 3. 77K에서 PMMA에서 실시예 1의 시간-분해능 방출 스펙트럼 (TRES).

상기 여기서 파장은 355 nm이다. 세기는 더 긴 지연 시간에서 낮은 에너지로의 이동을 강조하기 위해 정규화된다.