



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0096458
(43) 공개일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0045909
(22) 출원일자 2017년04월10일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020170022730 2017년02월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,
706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호
정성욱
충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호
(74) 대리인
정은열

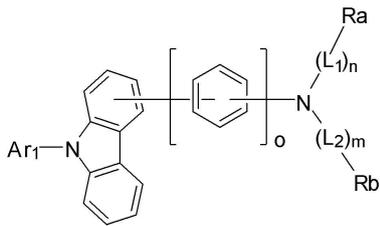
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 이를 정공수송층, 전자저지층 또는 발광층 등에 채용하는 경우, 양자효율 및 발광효율 특성이 우수하고, 특히 수명 특성이 매우 우수한 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[화학식 I]



(52) CPC특허분류
C09K 2211/1033 (2013.01)

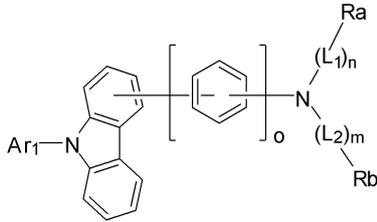
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,

Ar₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이거나 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이거나 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이며, n 및 m은 0 내지 3의 정수이며, n이 2인 경우, 복수 개의 L₁ 및 L₂는 각각 서로 동일하거나 상이하고,

o는 1 내지 3의 정수이며,

Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기 및 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기 Ra 및 Rb는 서로 또는 각각 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

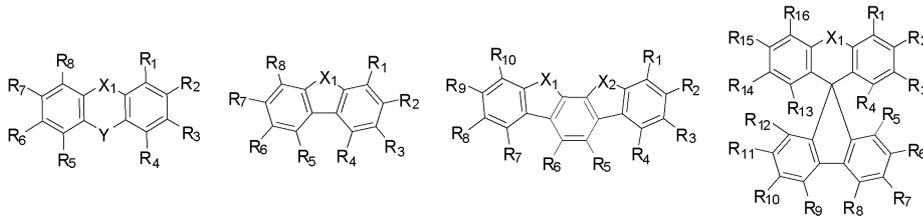
상기 Ra 및 Rb 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ra 및 Rb 중 적어도 하나는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

[구조식 1]



상기 [구조식 1]에서,

X_1 , X_2 및 Y 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, $CR_{17}R_{18}$, NR_{19} , O 및 S 중에서 선택되는 어느 하나이고,

R_1 내지 R_{19} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 아미노기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O , N 및 S 중에서 선택된 1종 이상을 갖는 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_1 내지 R_{19} 중의 1개는 연결을 형성하는 단일결합 연결기이며,

상기 R_1 내지 R_{19} 및 이의 치환기는 서로 인접하는 치환기와 함께 지방족, 방향족, 지방족 헤테로 또는 방향족 헤테로의 축합고리를 형성할 수 있다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 [구조식 1]에서의 상기 X_1 은 O 인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

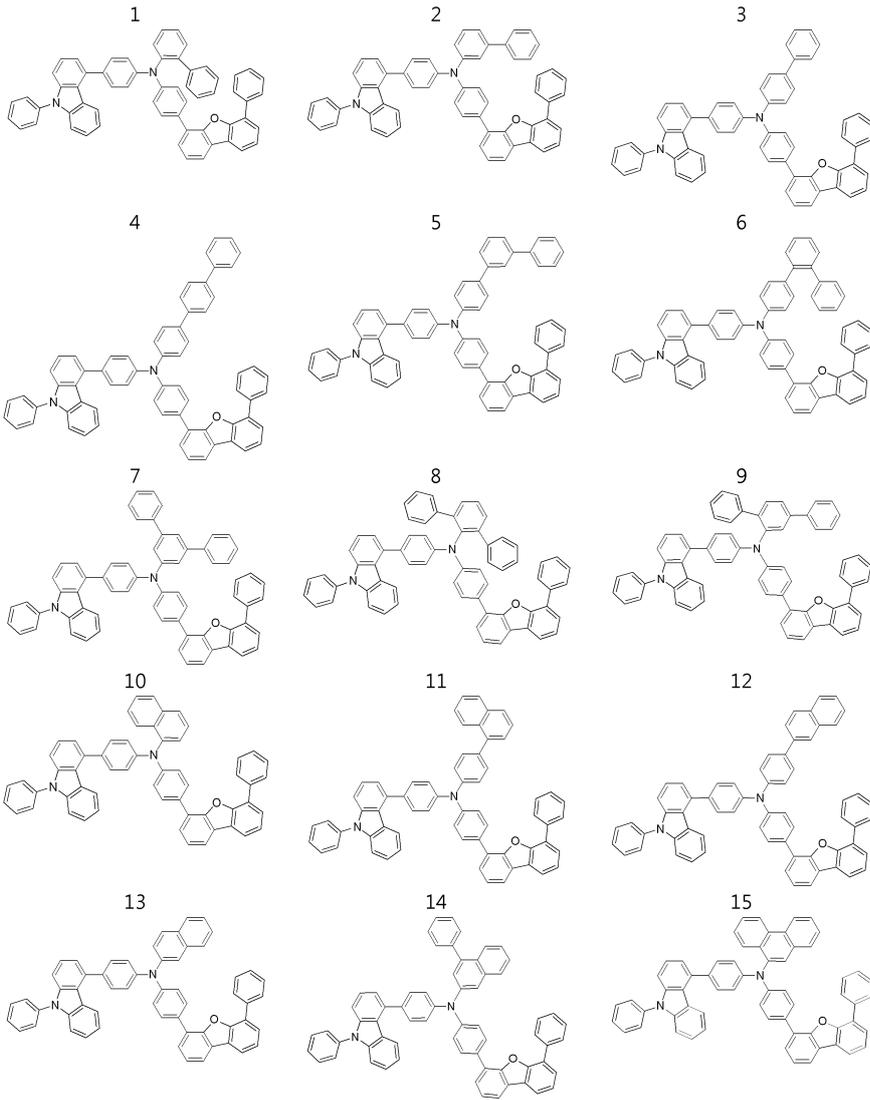
청구항 5

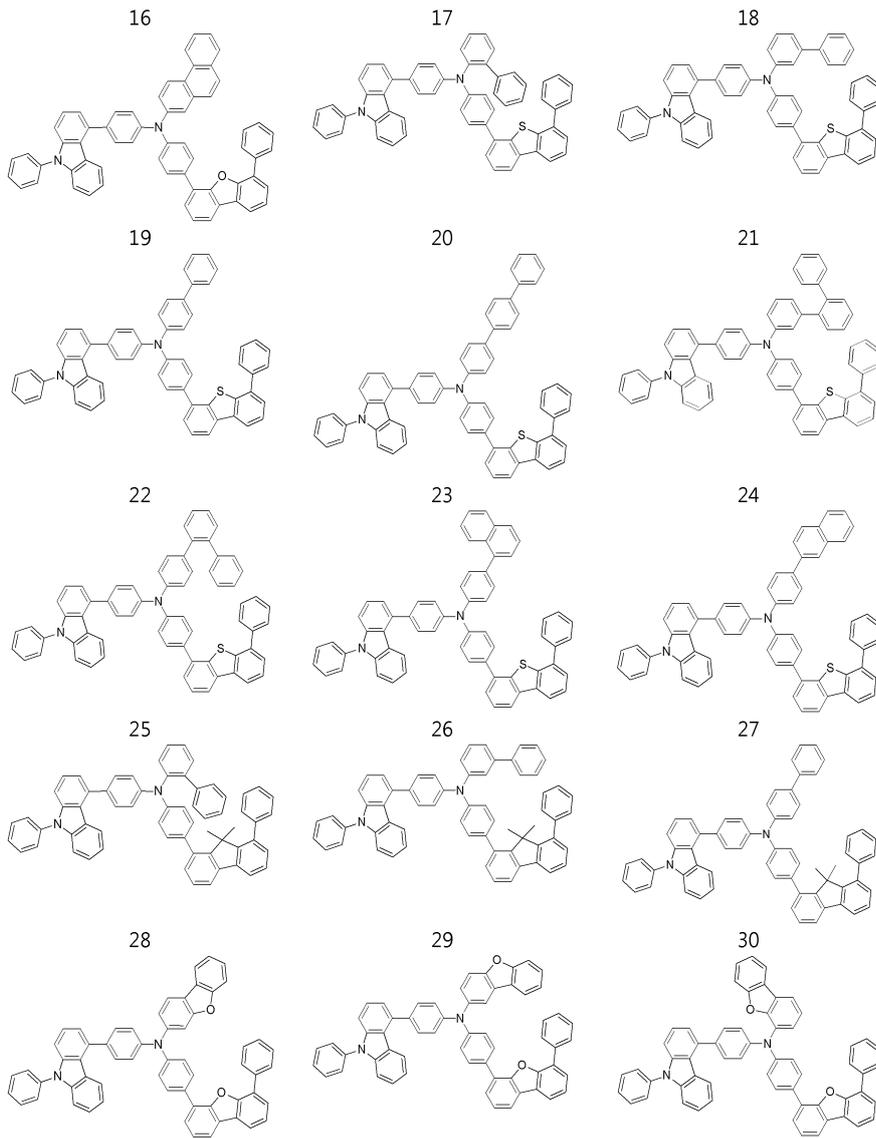
제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,

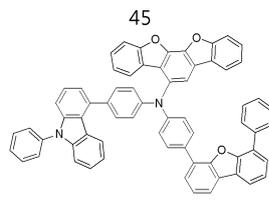
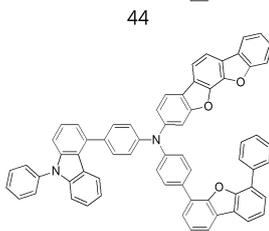
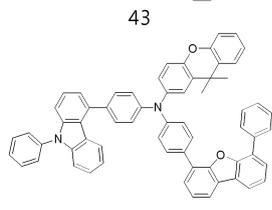
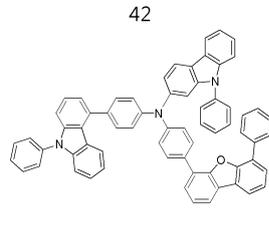
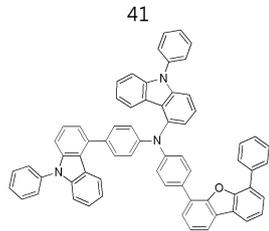
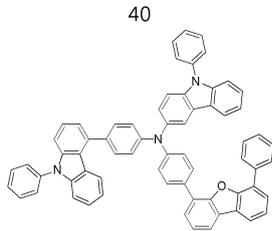
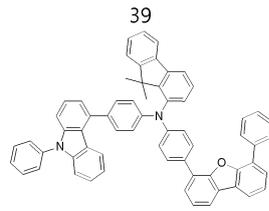
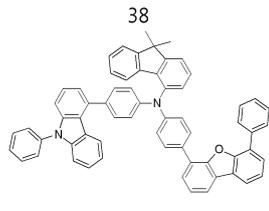
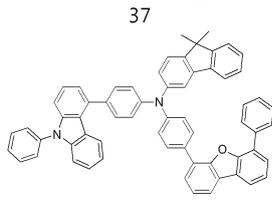
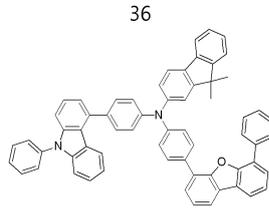
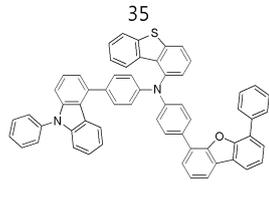
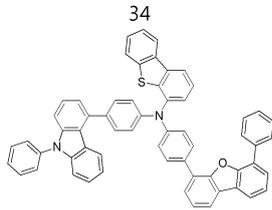
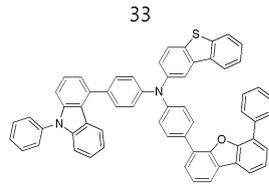
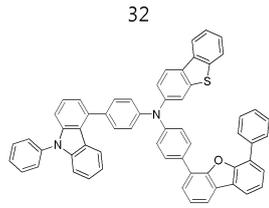
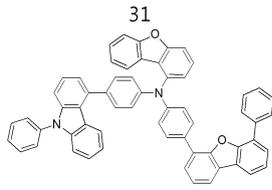
상기 R_a , R_b , L_1 , L_2 , L_3 , Ar_1 및 R_1 내지 R_{19} 의 정의에서 치환 또는 비치환이란 상기 R_a , R_b , L_1 , L_2 , L_3 , Ar_1 및 R_1 내지 R_{19} 가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미하는 유기발광 화합물.

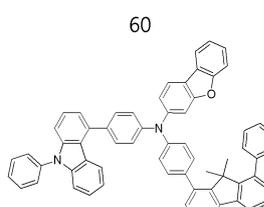
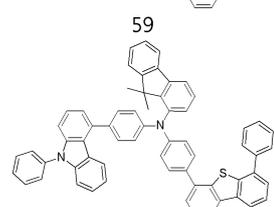
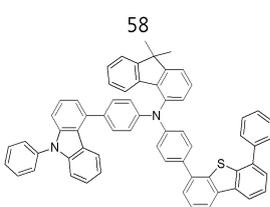
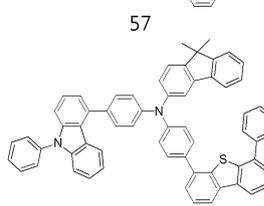
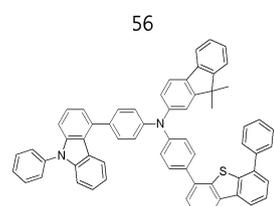
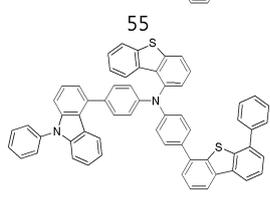
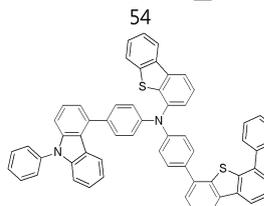
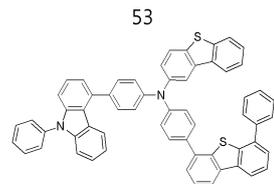
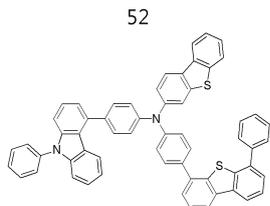
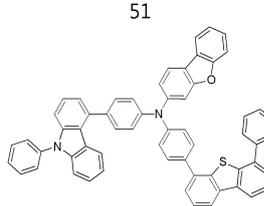
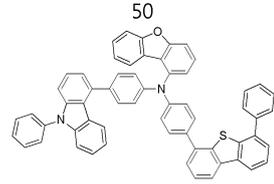
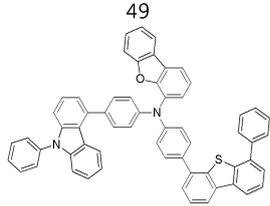
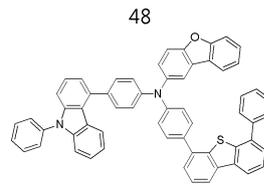
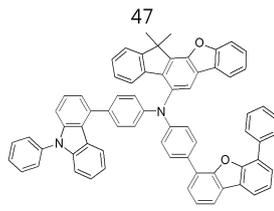
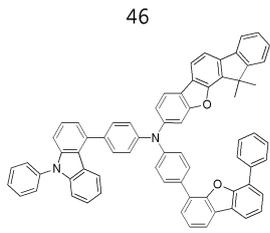
청구항 6

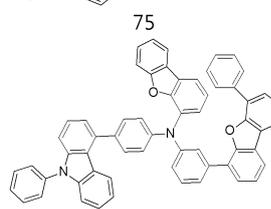
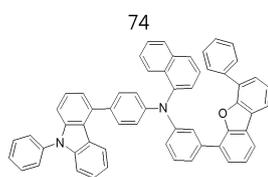
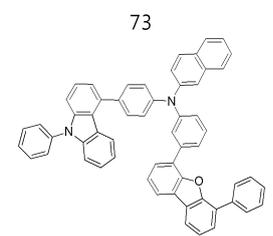
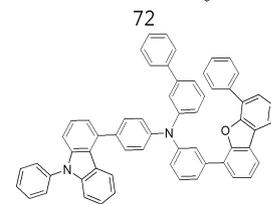
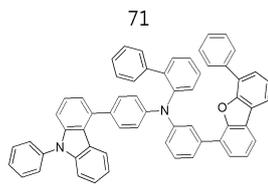
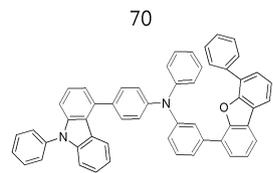
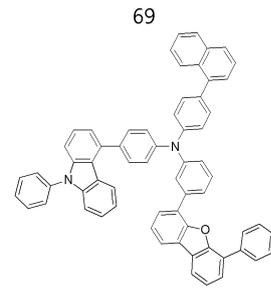
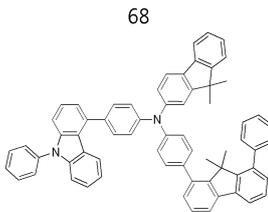
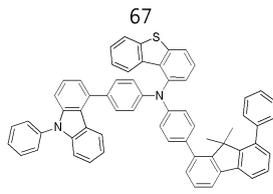
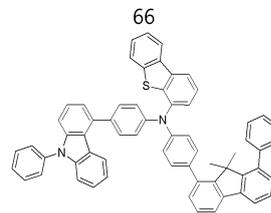
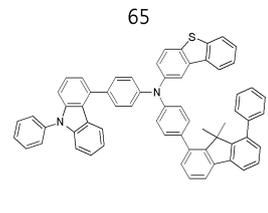
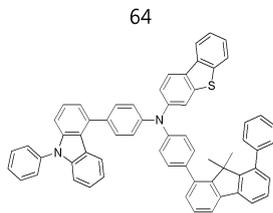
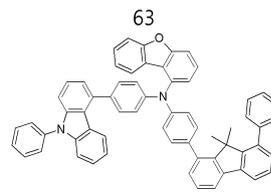
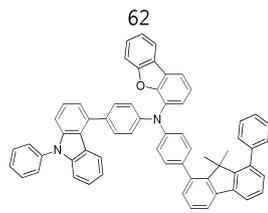
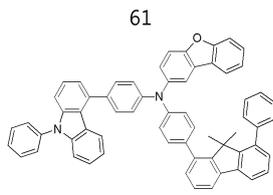
제1항에 있어서, 상기 [화학식 I]은 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 246] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

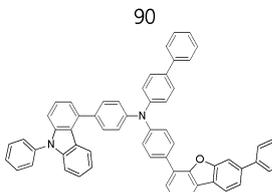
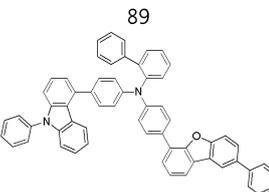
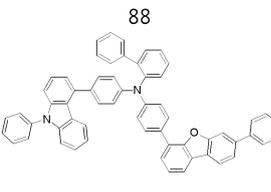
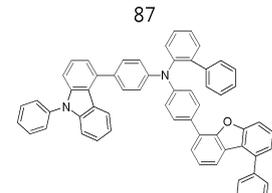
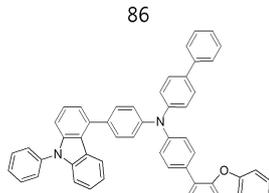
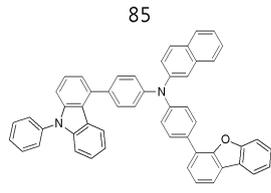
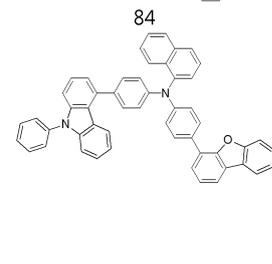
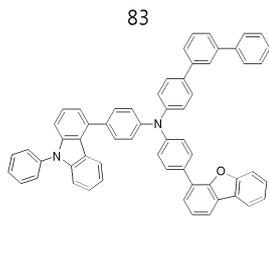
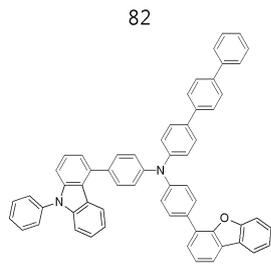
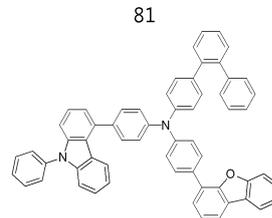
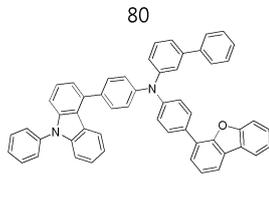
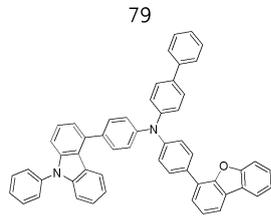
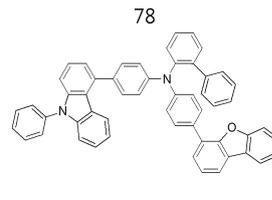
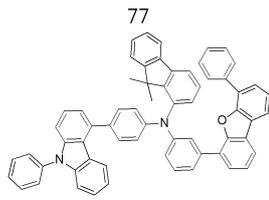
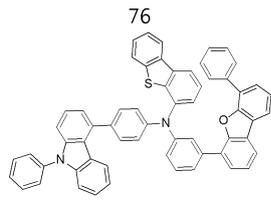


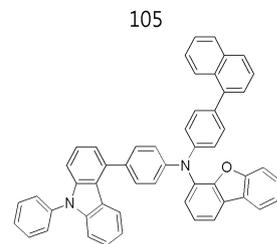
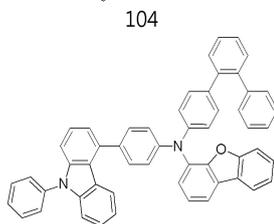
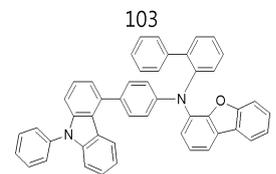
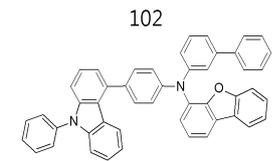
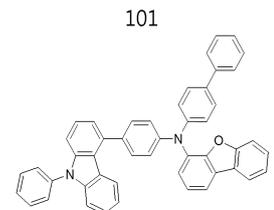
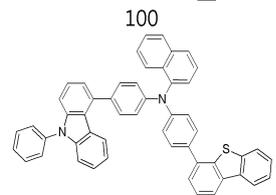
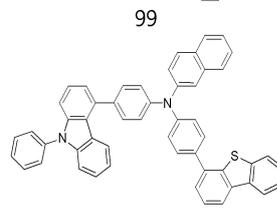
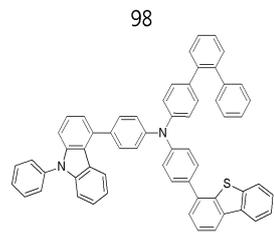
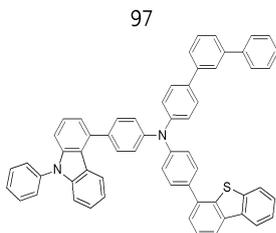
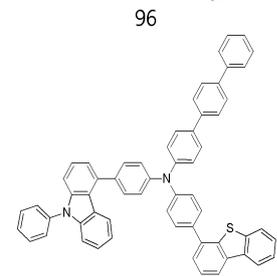
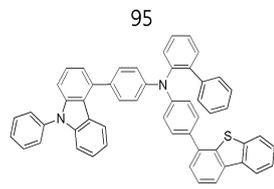
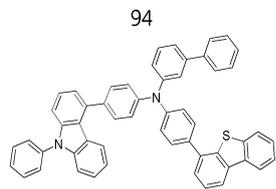
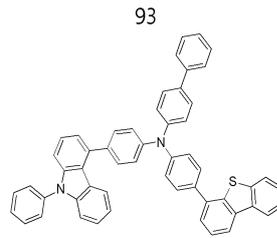
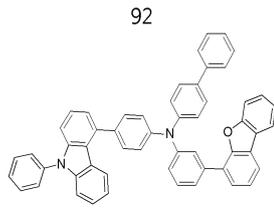
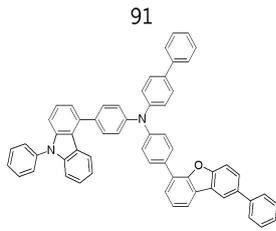


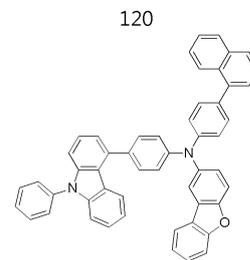
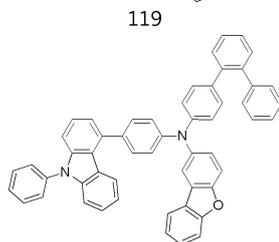
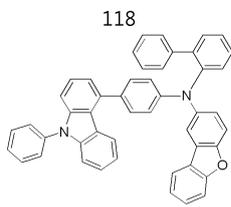
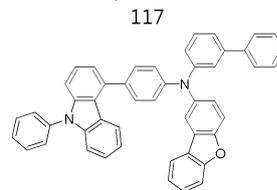
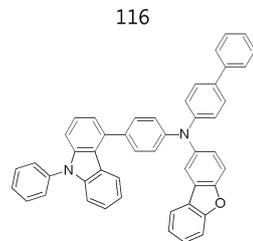
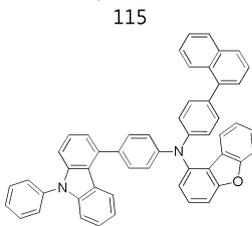
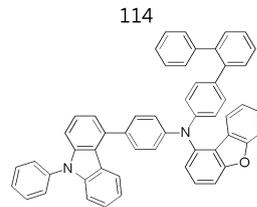
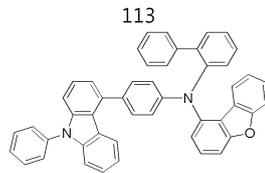
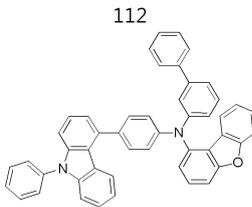
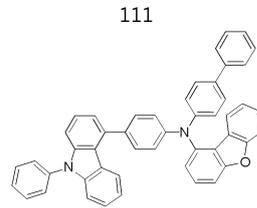
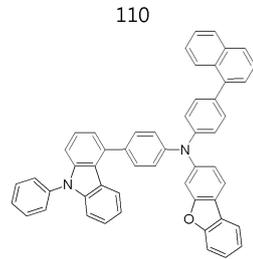
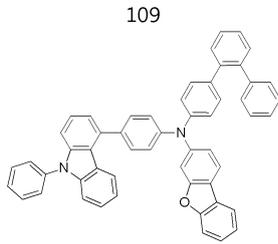
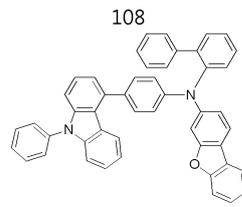
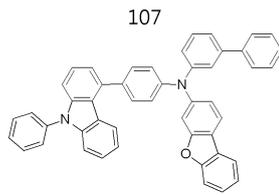
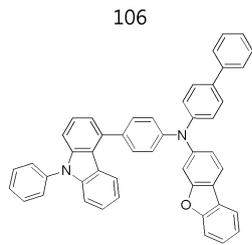


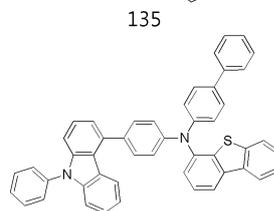
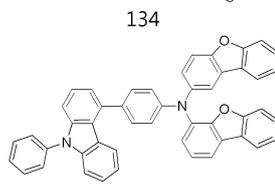
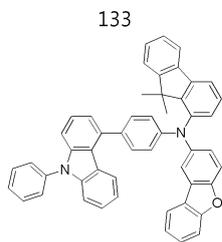
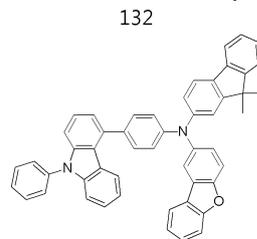
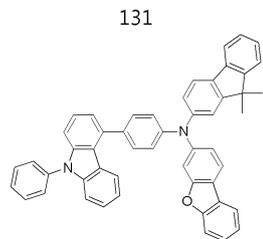
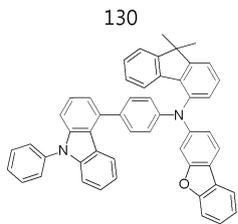
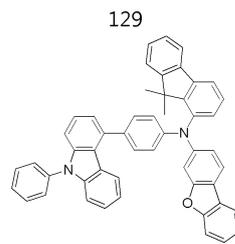
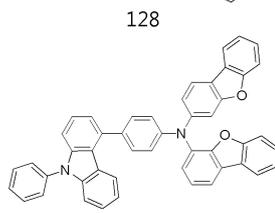
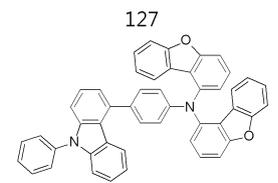
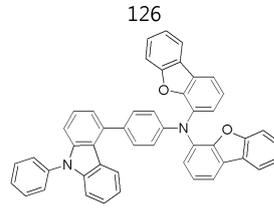
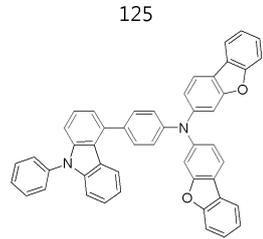
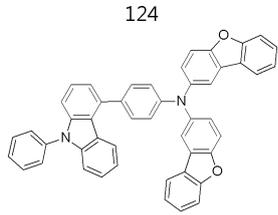
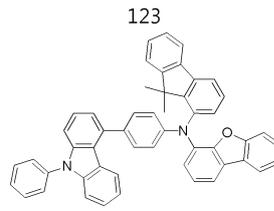
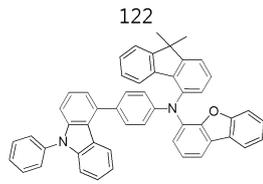
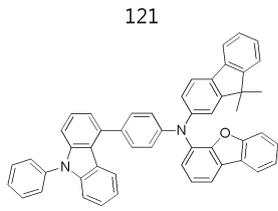


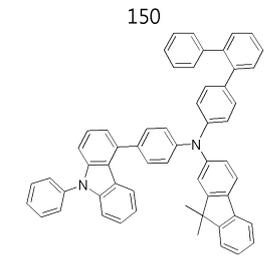
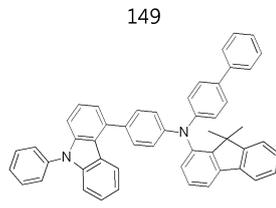
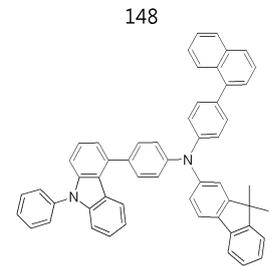
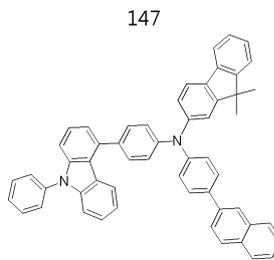
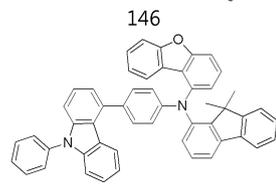
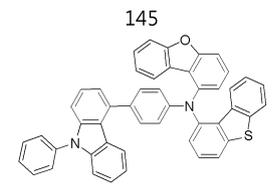
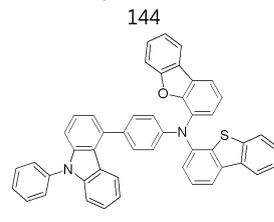
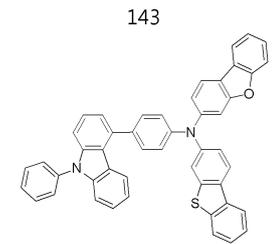
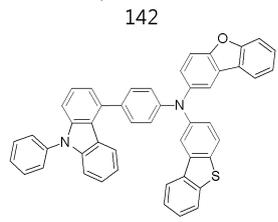
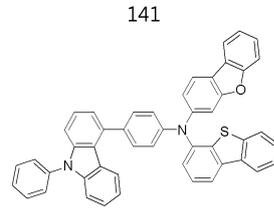
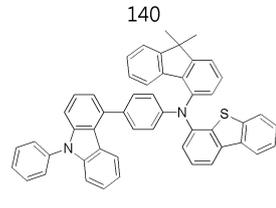
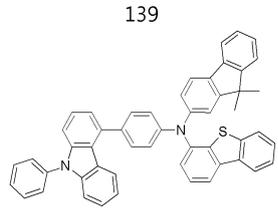
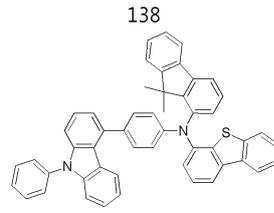
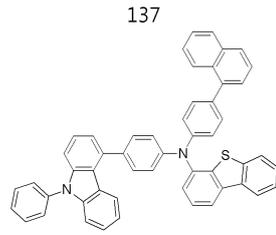
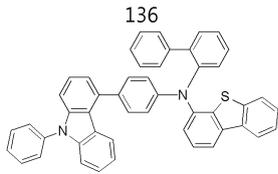


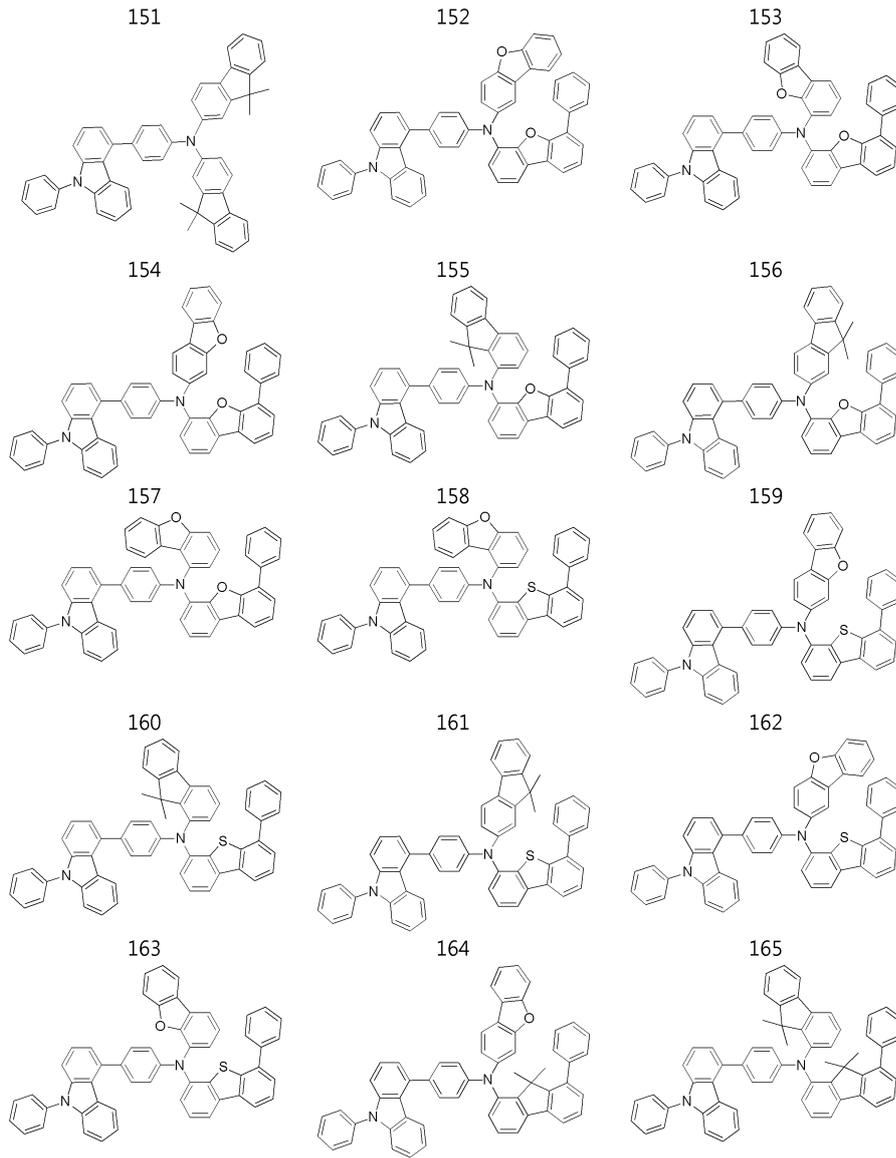


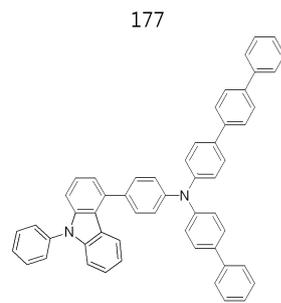
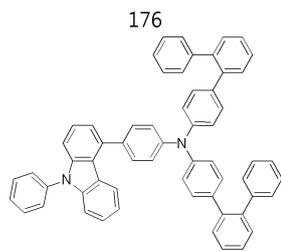
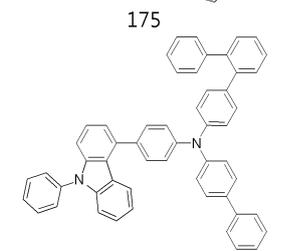
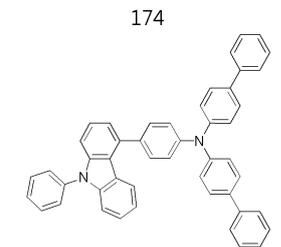
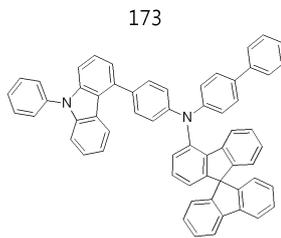
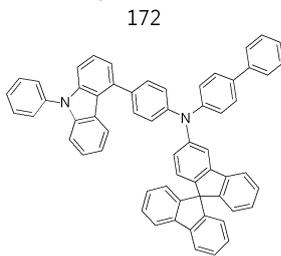
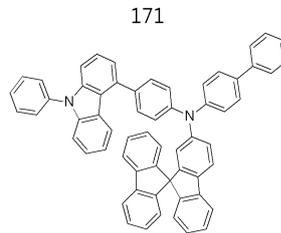
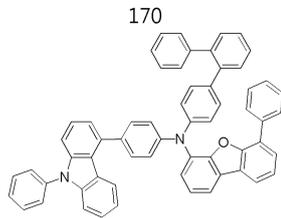
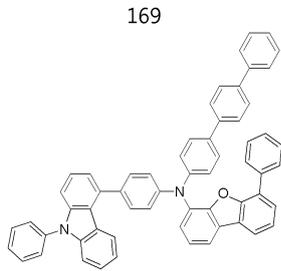
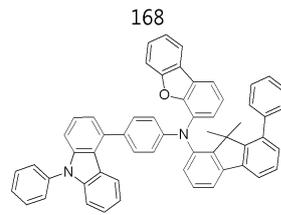
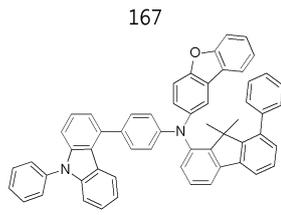
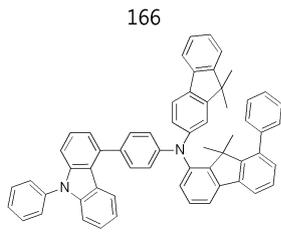


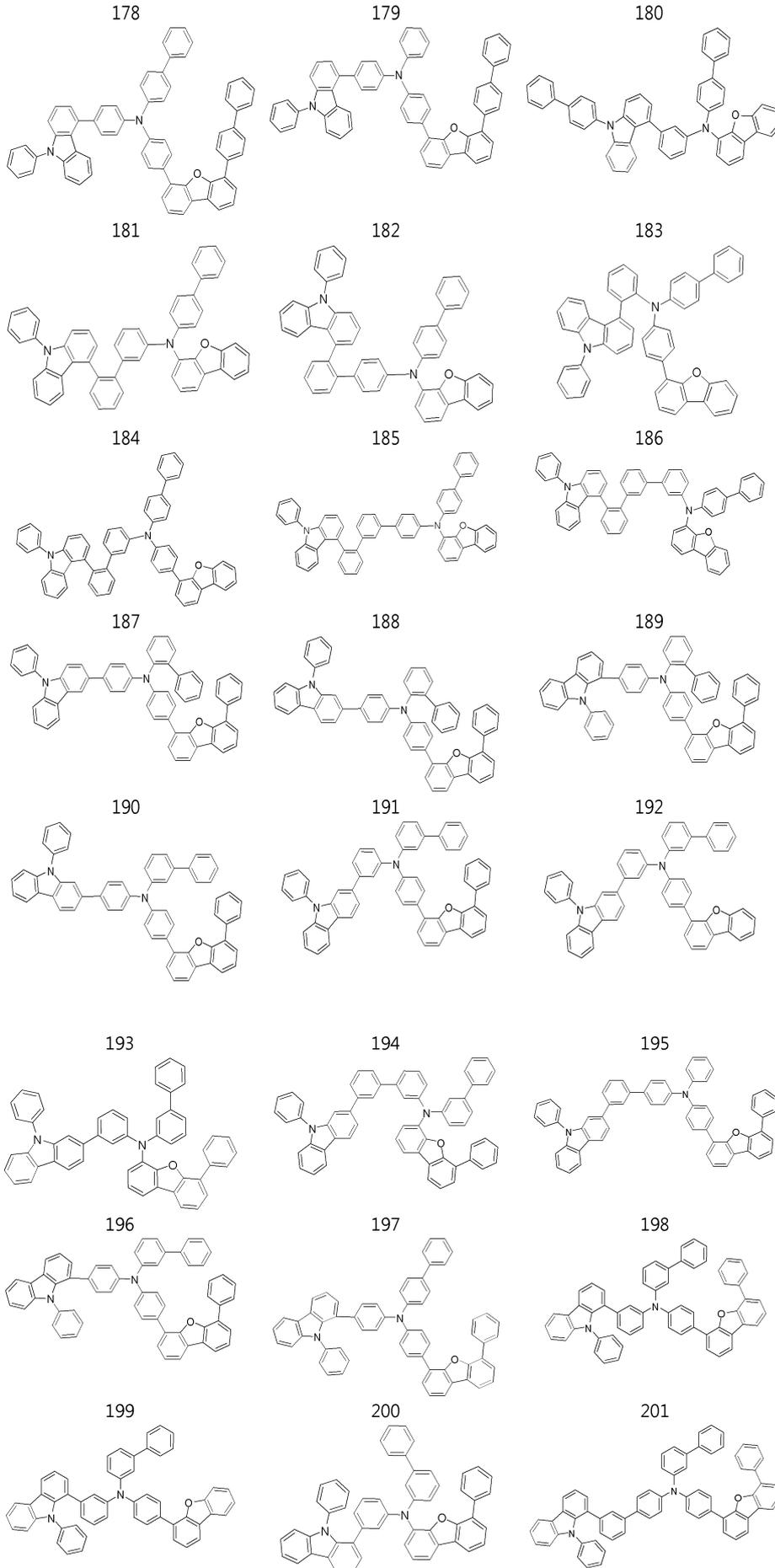




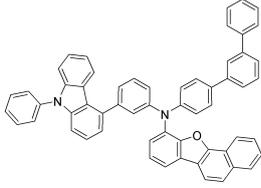




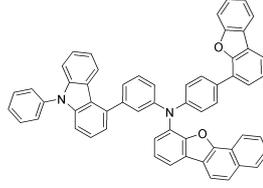




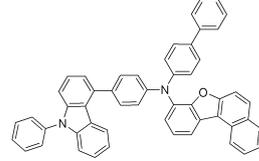
202



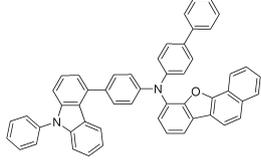
203



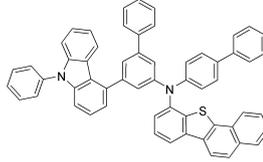
204



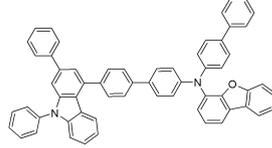
205



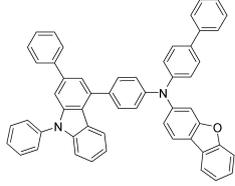
206



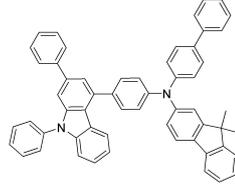
207



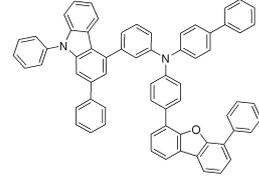
208



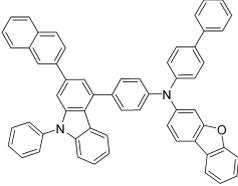
209



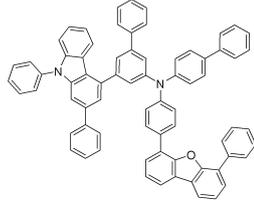
210



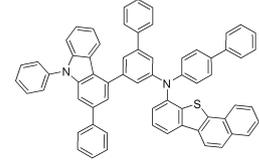
211



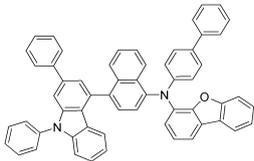
212



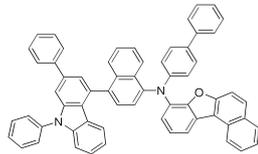
213



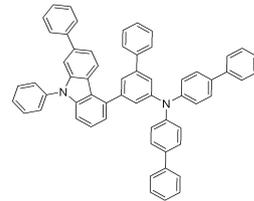
214

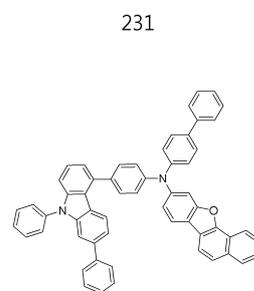
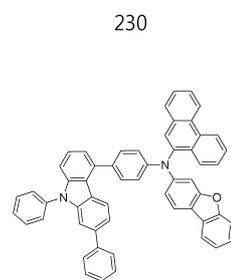
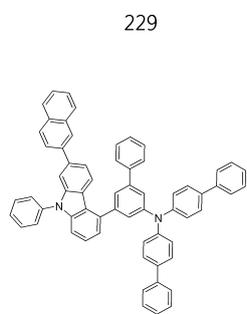
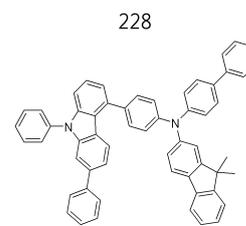
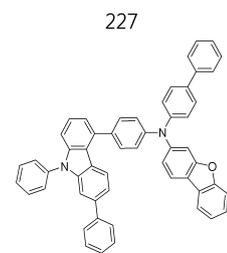
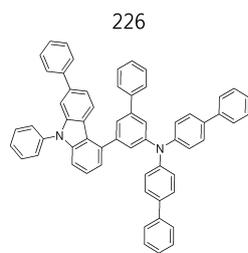
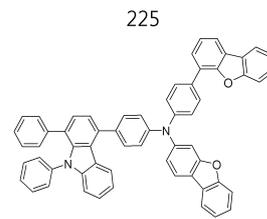
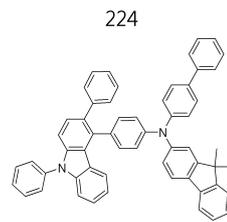
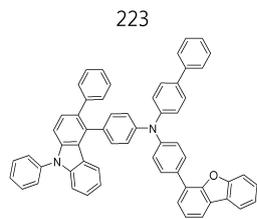
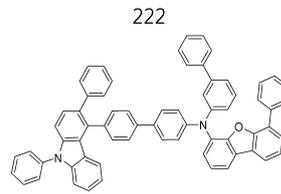
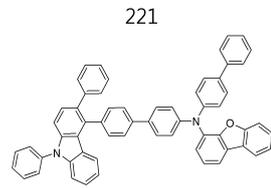
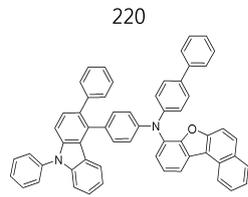
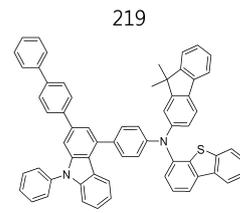
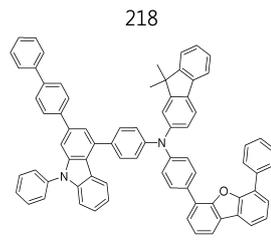
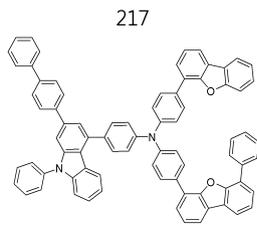


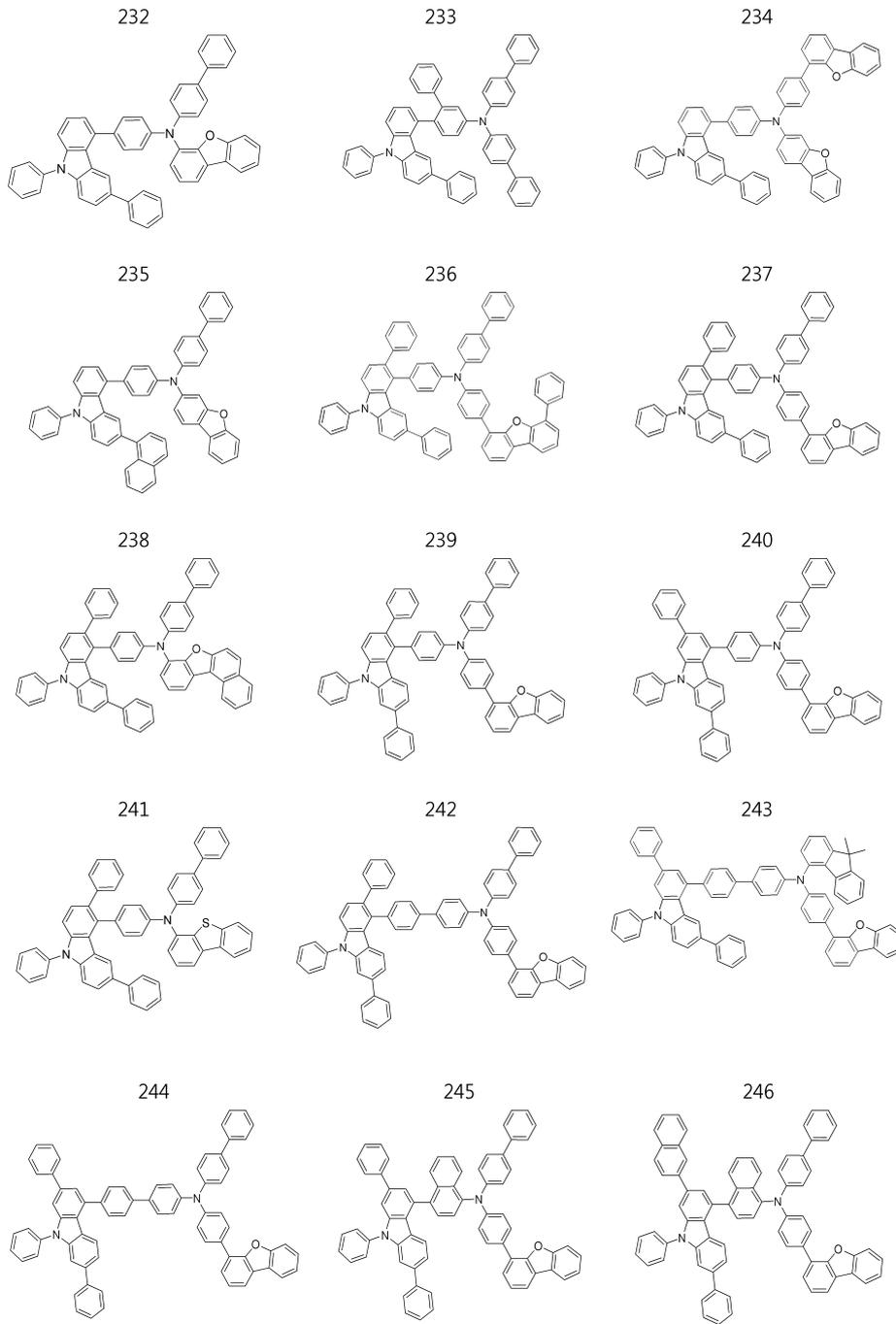
215



216







청구항 7

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자로서,

상기 유기물층 중 1 층 이상은 제1항에 따른 [화학식 I]로 구현되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층 및 발광층 중 1층 이상을 포함하고,

상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전

계발광소자.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 정공수송층이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 전자저지층이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 발광층이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기전계발광소자 내의 유기물층에 채용되는 유기발광 화합물 및 이를 채용하여 발광 효율 및 양자 효율이 우수하고, 특히 수명 특성이 현저히 향상된 유기 전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계발광소자는 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기전계발광(EL) 디스플레이에 비해 10 V 이하의 저전압 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있고, 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 최근에 차세대 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0003] 다만, 이러한 유기전계발광소자가 상기와 같은 특징으로 발휘하기 위해서는 소자 내 유기층을 이루는 물질인 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지는 안정하고 효율적인 유기전계발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 발광 특성을 개선할 수 있는 새로운 재료의 개발과 소자 내 유기물층 구조에 대한 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

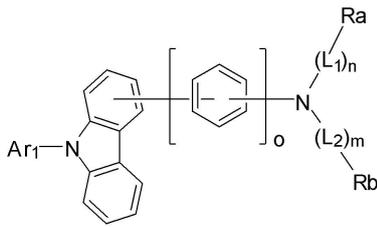
해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자 내의 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층의 호스트 화합물로 채용되어 발광 효율 및 양자 효율을 향상시키고, 특히 수명 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계발광소자를 제공한다.

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] 상기 [화학식 I]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

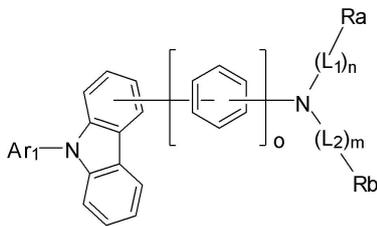
[0009] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층에 채용한 유기전계발광소자는 종래 소자에 비하여 우수한 발광 효율과 현저히 향상된 수명 특성을 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0011] 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 유기전계발광소자 내의 정공수송층, 전자저지층, 발광층 등의 유기층에 채용하는 경우에 양자효율 및 발광효율이 우수하고, 특히 수명 특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[0012] [화학식 I]



[0013]

[0014] 상기 [화학식 I]에서,

[0015] Ar₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이거나 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기이다.

[0016] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이거나 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이며, n 및 m은 0 내지 3의 정수이며, n이 2인 경우, 복수 개의 L₁ 및 L₂는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0017] o는 1 내지 3의 정수이다.

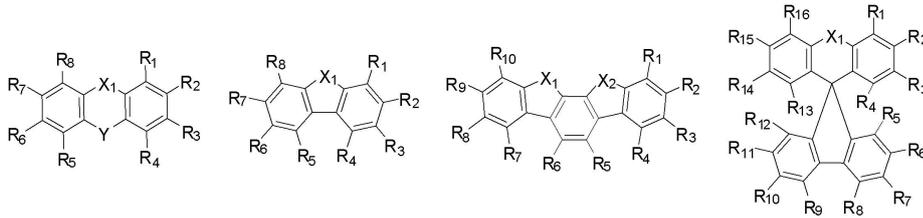
[0018] Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기 및 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0019] 또한, 상기 Ra 및 Rb는 서로 또는 각각 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

[0020] 본 발명의 구체적인 일 구현예에 의하면, 상기 Ra 및 Rb 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0021] 본 발명의 구체적인 일 구현예에 의하면, Ra 및 Rb 중 적어도 하나 이상은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0022] [구조식 1]



[0023] .

[0024] 상기 [구조식 1]에서, X₁, X₂ 및 Y는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, CR₁₇R₁₈, NR₁₉, O 및 S 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[0025] R₁ 내지 R₁₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 아미노기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 및 S 중에서 선택된 1종 이상을 갖는 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R₁ 내지 R₁₉ 중의 1개는 연결을 형성하는 단일결합 연결기이며, 상기 R₁ 내지 R₁₉ 및 이의 치환기는 서로 인접하는 치환기와 함께 지방족, 방향족, 지방족 헤테로 또는 방향족헤테로의 축합고리를 형성할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 구체적인 일 구현예에 의하면, 상기 [구조식 1]에서의 상기 X₁은 0일 수 있다.

[0028] 한편, 상기 Ra, Rb, L₁, L₂, Ar₁ 및 R₁ 내지 R₁₉의 정의에서 치환 또는 비치환이란 상기 Ra, Rb, L₁, L₂, Ar₁ 및 R₁ 내지 R₁₉가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[0029] 구체적인 예를 들면, 치환된 아릴기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페틸렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0030] 치환된 헤테로아릴기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헥틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필헵틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명에 사용되는 아릴옥시기는 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등을 들 수 있고, 아릴옥시기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 추가로 치환가능하다.

[0035] 본 발명에 사용되는 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로뷰틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0037] 또한, 상기 아릴기 역시 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기 등으로 치환될 수 있다.

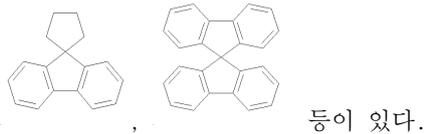
[0038] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0039] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴놀살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

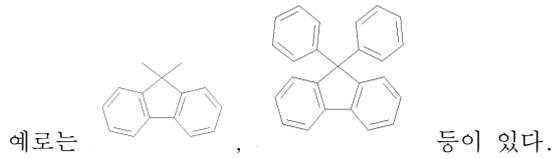
[0040] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0041] 본 발명에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조로서, 예로는



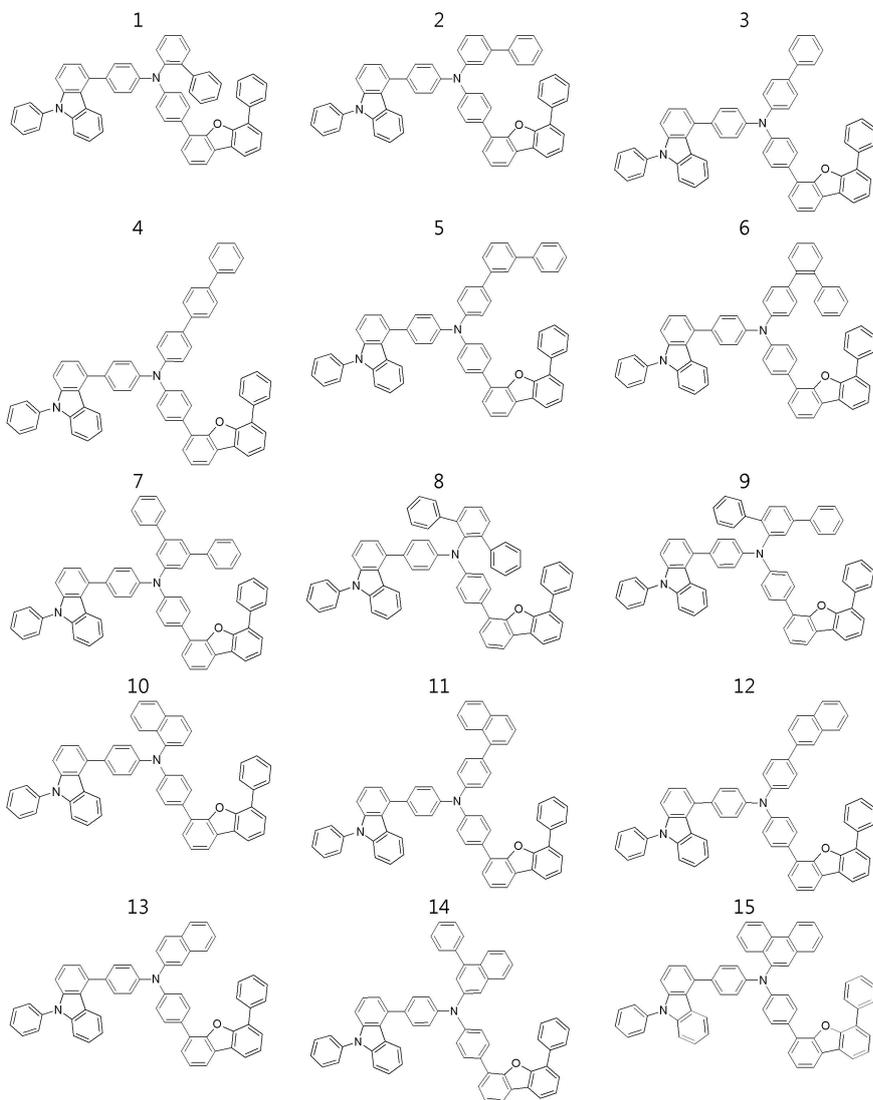
[0043] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 열린 플루오레닐기의 구조를 포함하며, 여기서 열린 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조에서 한쪽 고리 화합물의 연결이 끊어진 상태의 구조로서,



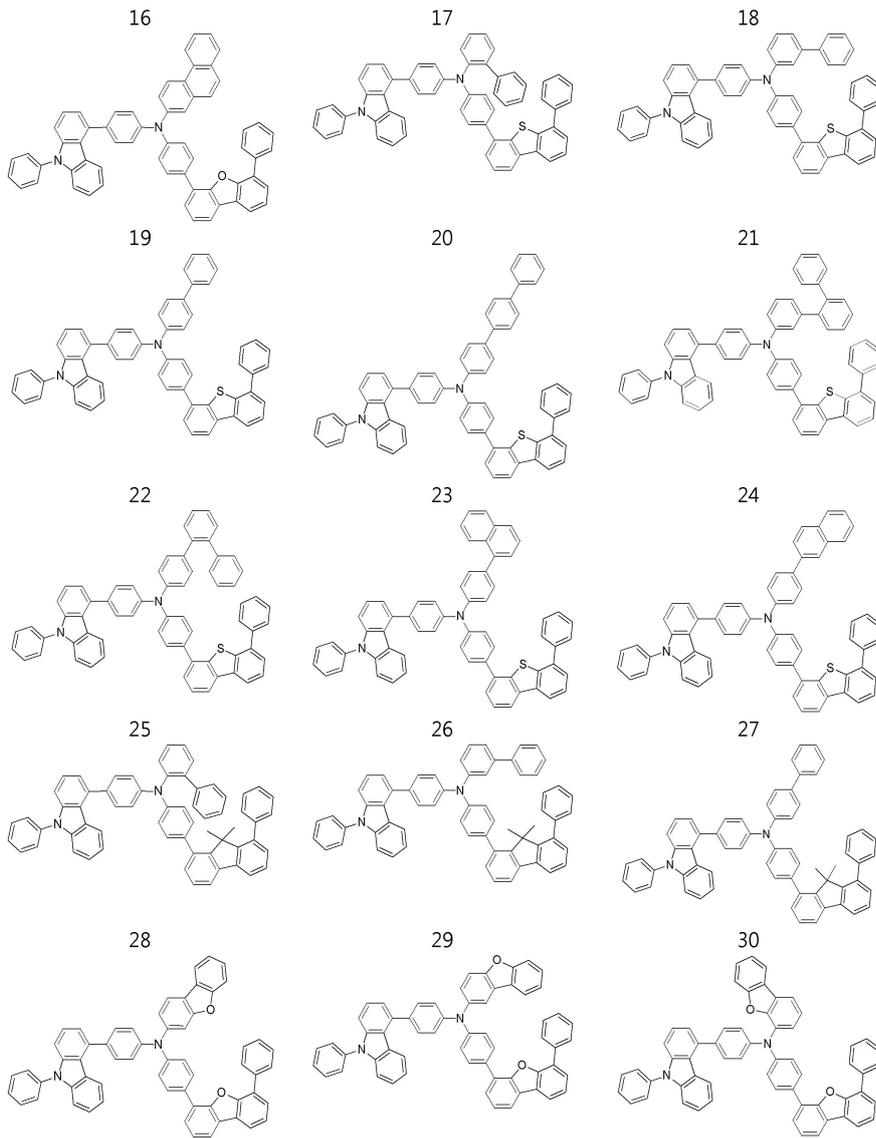
[0044] 또한, 본 발명에 따른 치환기의 다양한 구체적인 예는 하기 기재된 구체적인 화합물에서 확인할 수 있다.

[0046] 상기 [화학식 I]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로는 도입되는 다양한 치환기의 특성에 따라 유기물층의 정공수송층, 전자저지층 또는 발광층의 호스트 화합물로 사용될 수 있다.

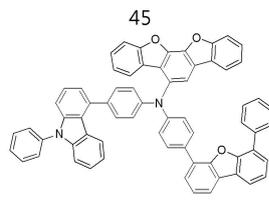
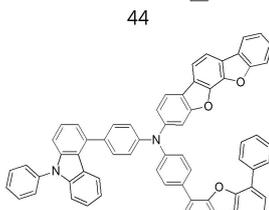
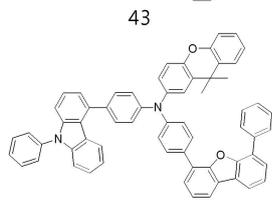
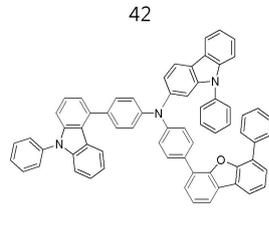
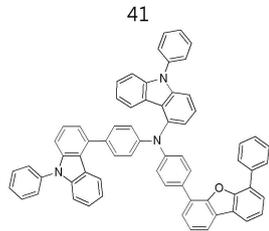
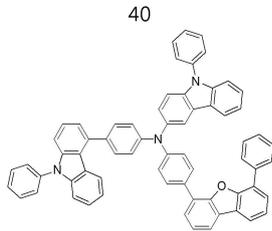
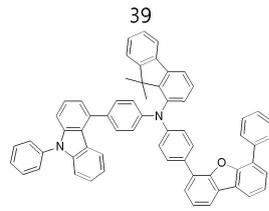
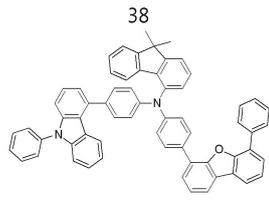
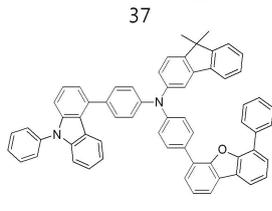
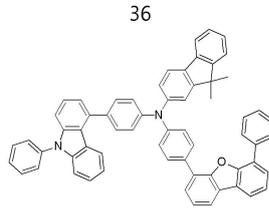
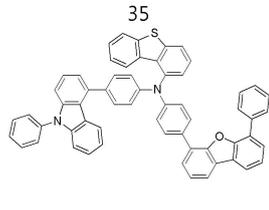
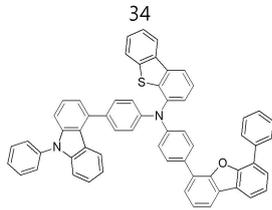
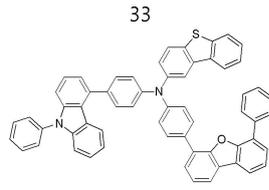
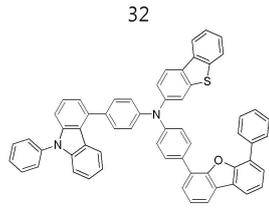
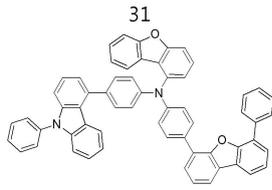
[0047] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



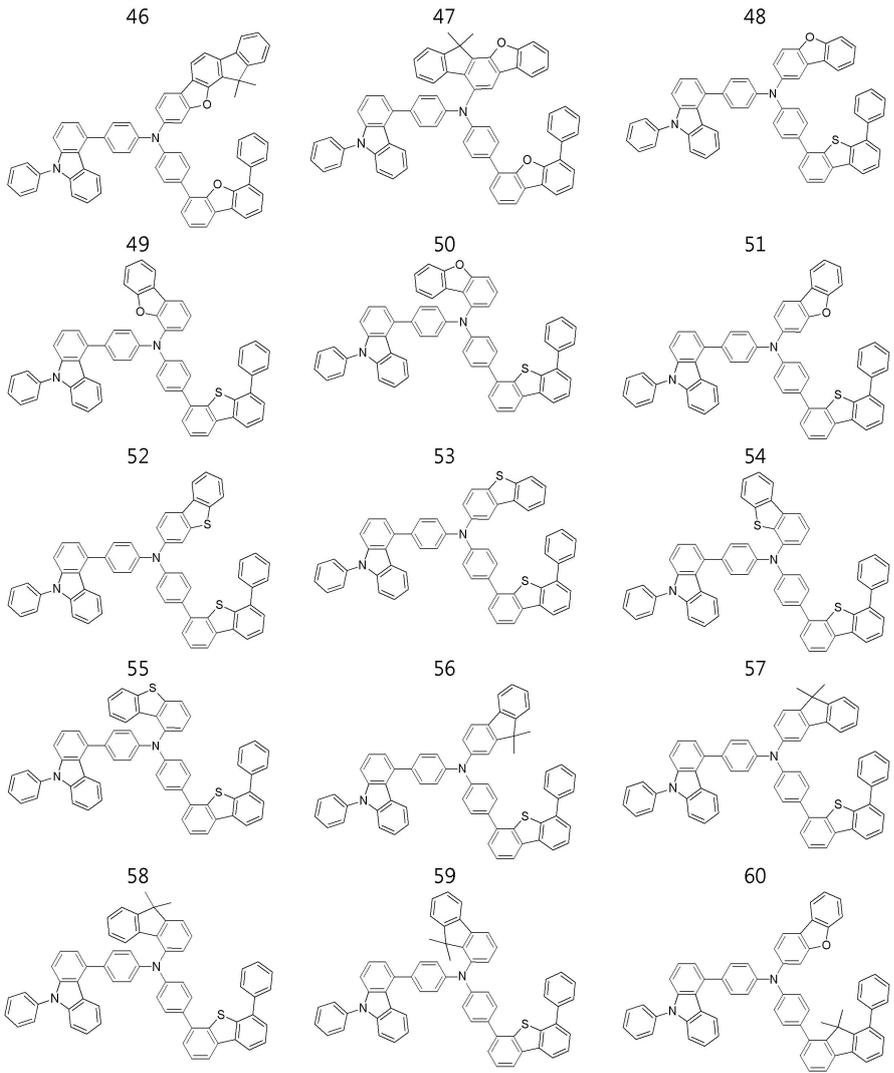
[0048]



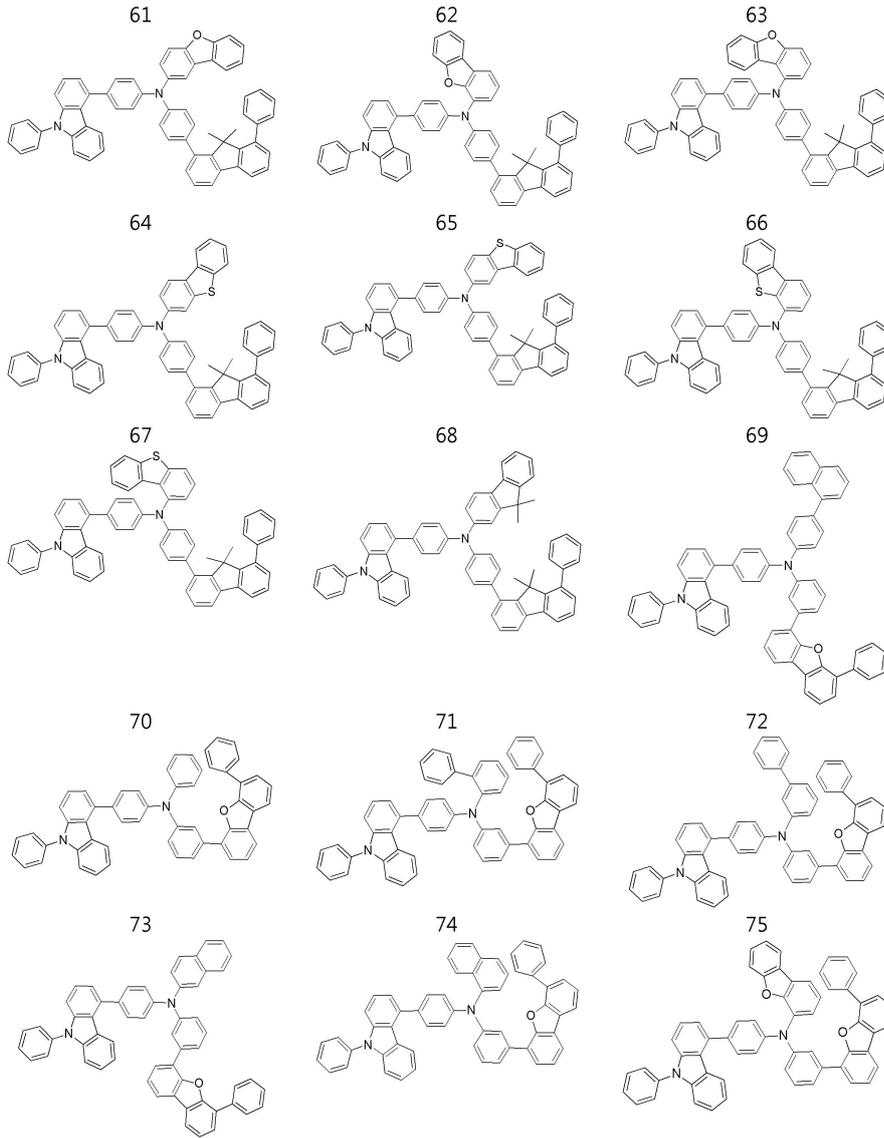
[0049]



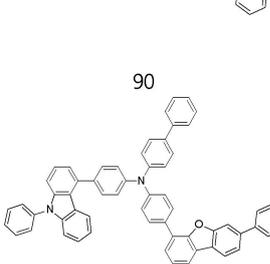
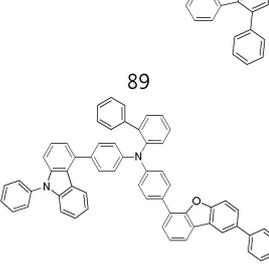
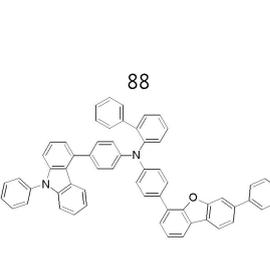
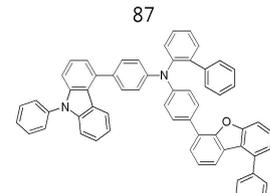
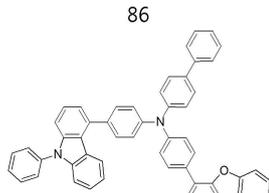
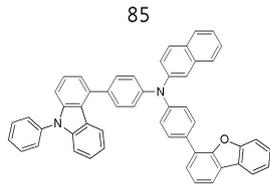
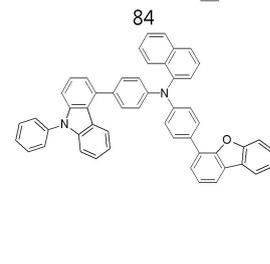
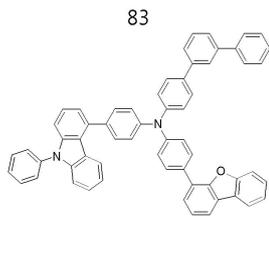
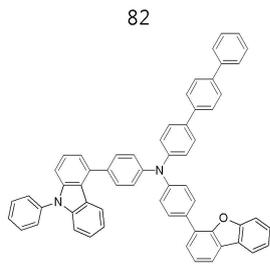
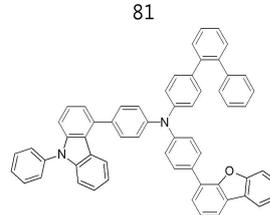
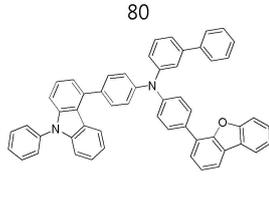
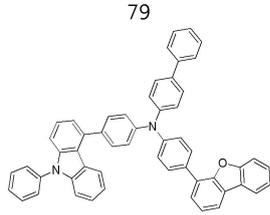
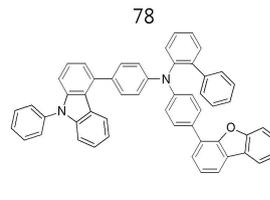
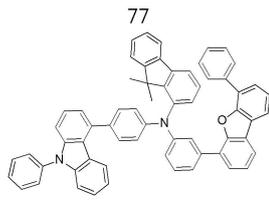
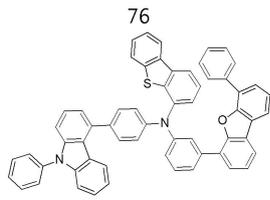
[0050]



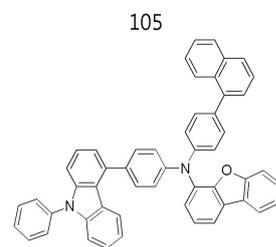
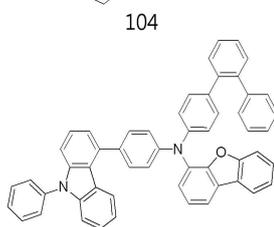
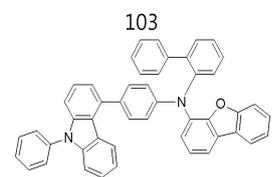
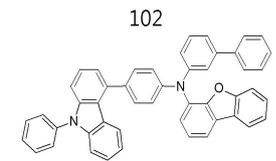
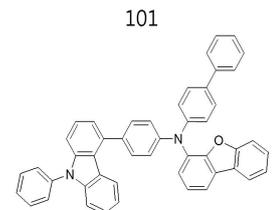
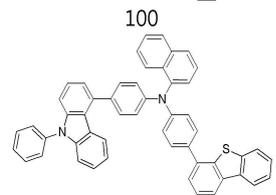
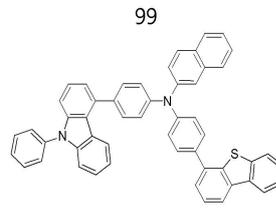
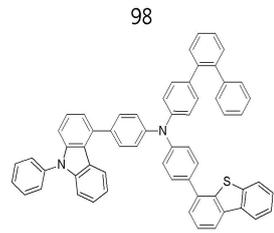
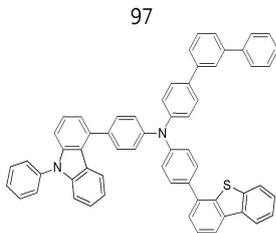
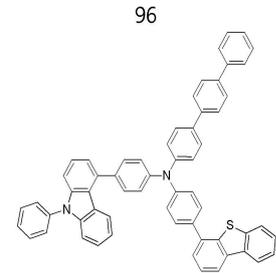
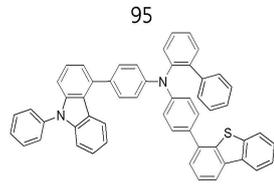
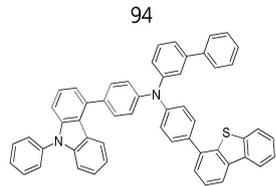
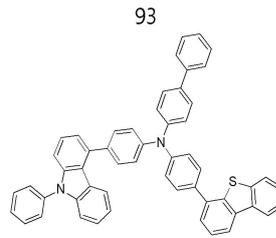
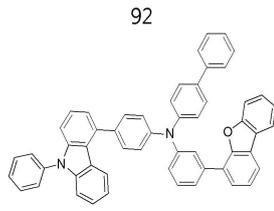
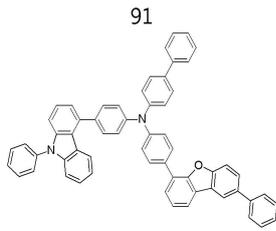
[0051]



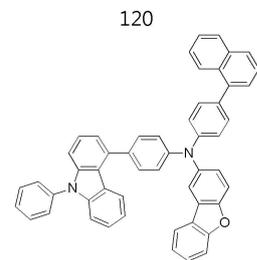
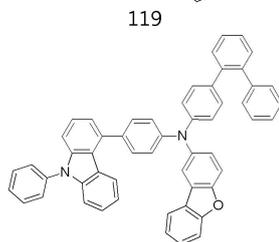
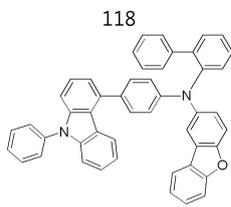
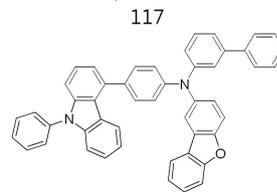
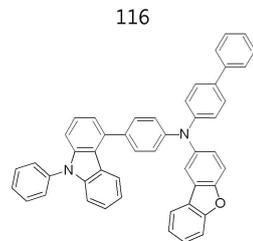
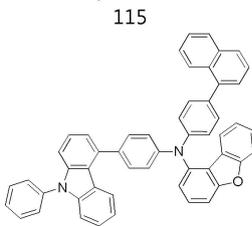
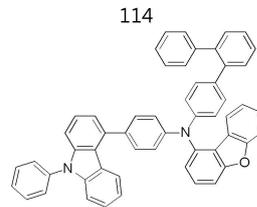
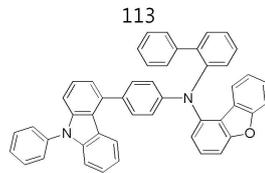
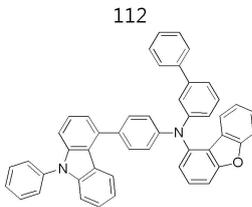
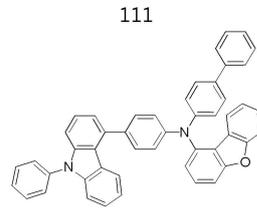
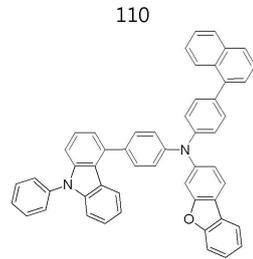
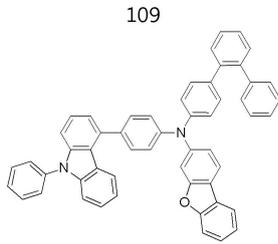
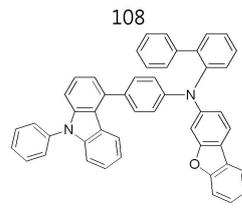
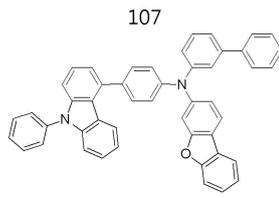
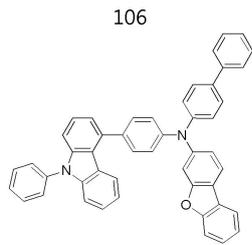
[0052]



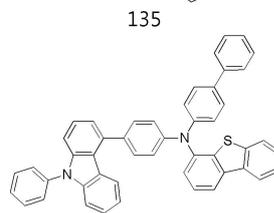
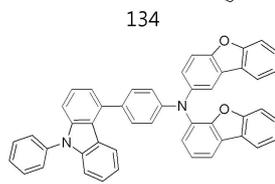
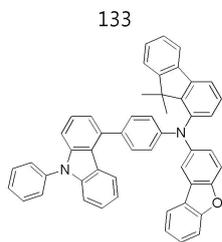
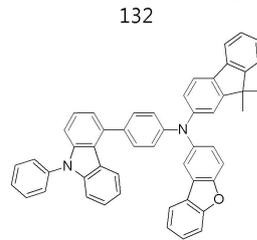
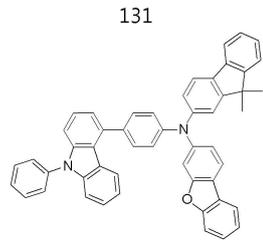
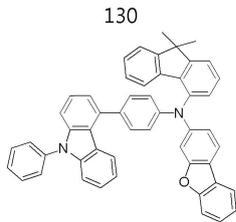
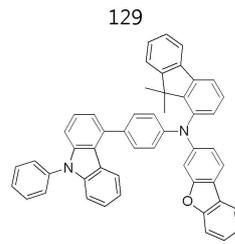
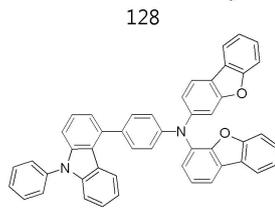
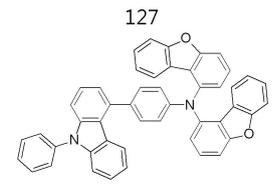
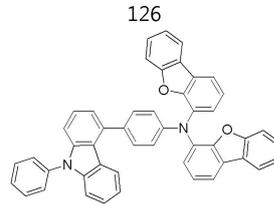
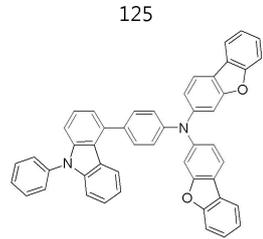
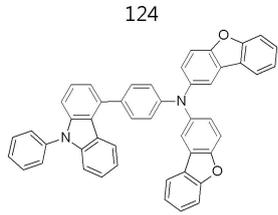
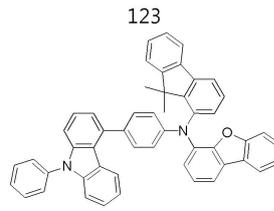
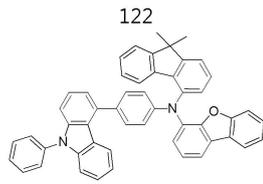
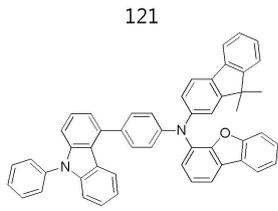
[0053]



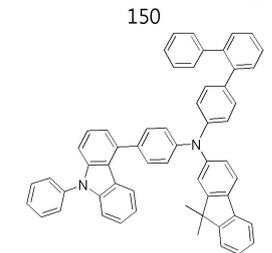
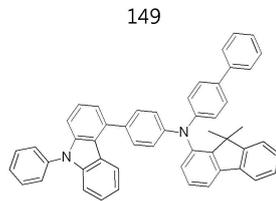
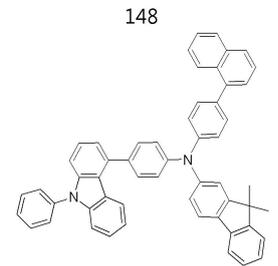
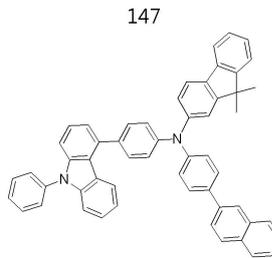
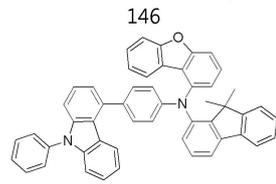
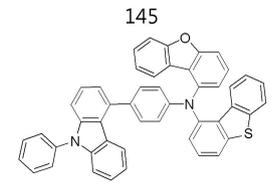
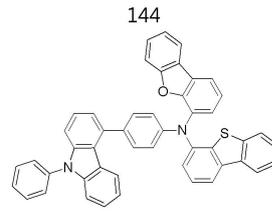
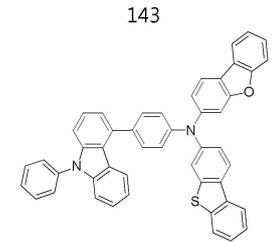
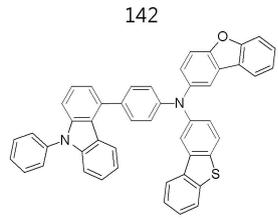
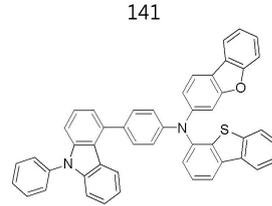
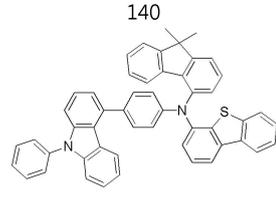
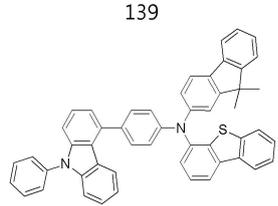
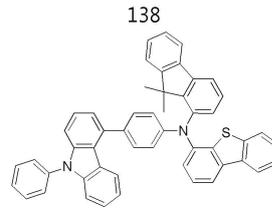
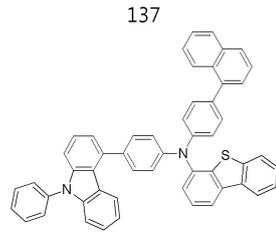
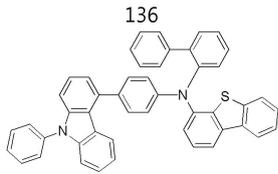
[0054]



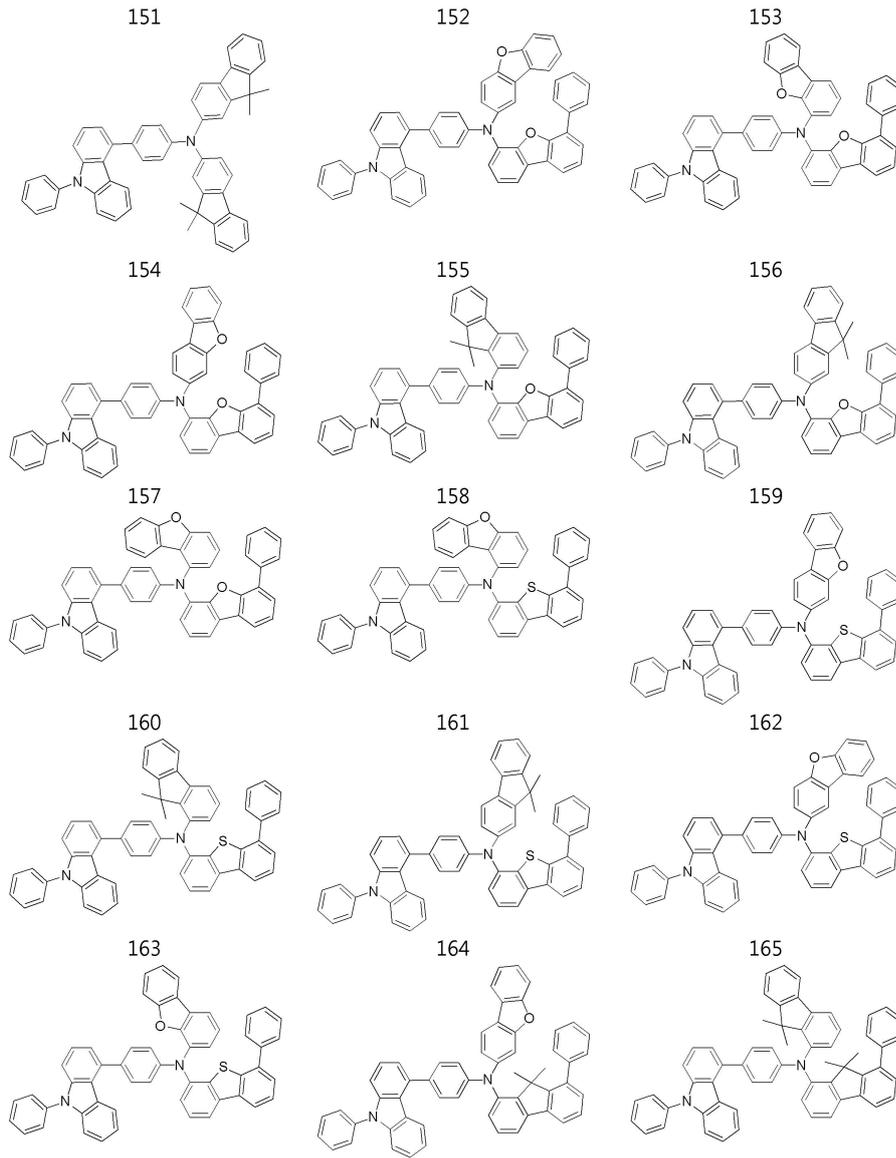
[0055]



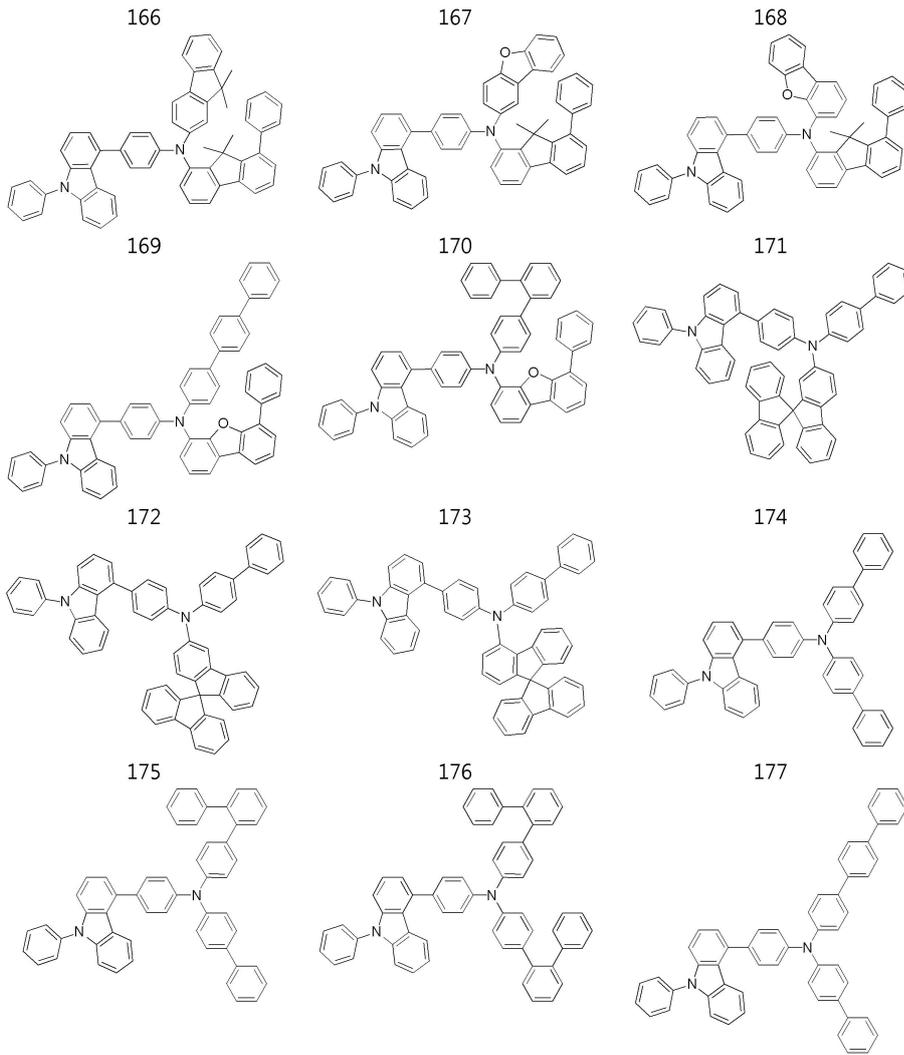
[0056]



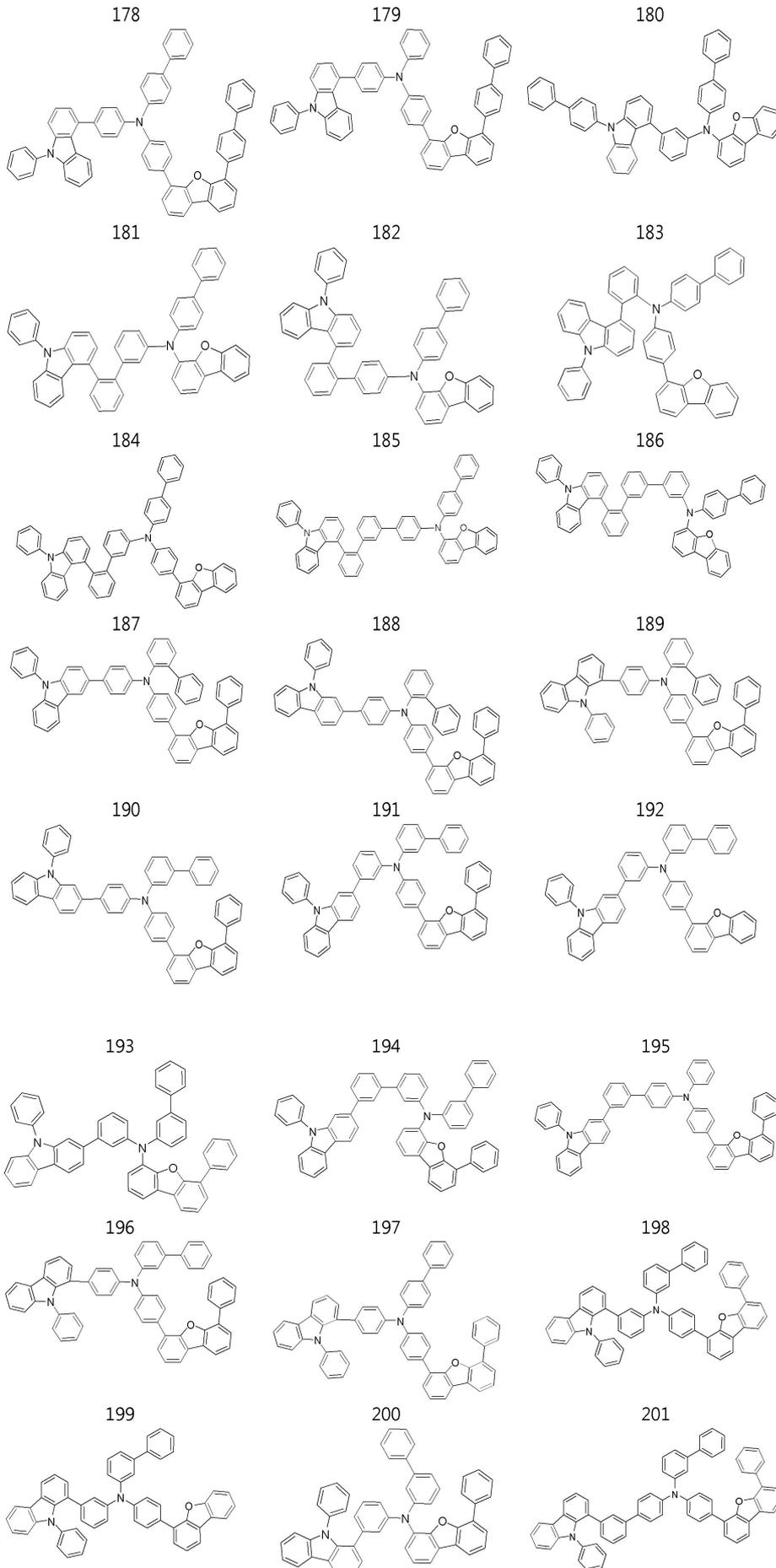
[0057]



[0058]



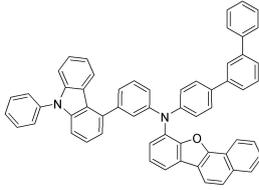
[0059]



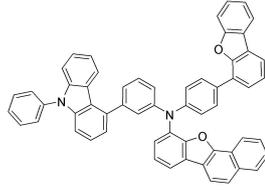
[0060]

[0061]

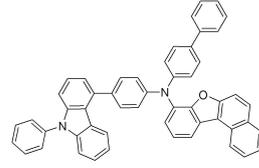
202



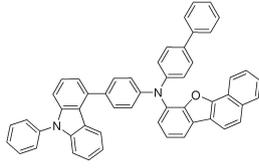
203



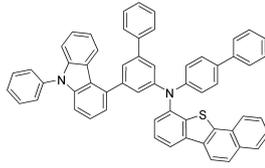
204



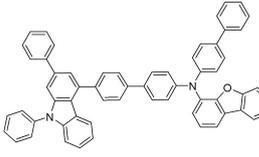
205



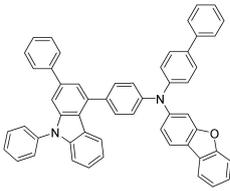
206



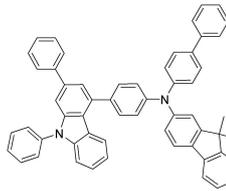
207



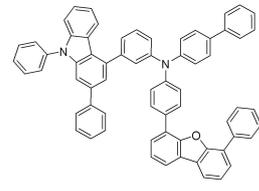
208



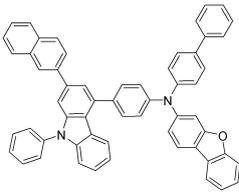
209



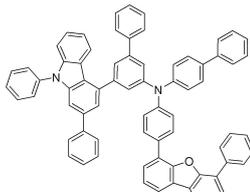
210



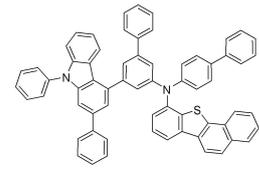
211



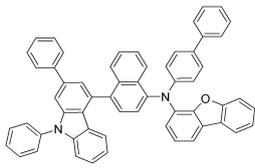
212



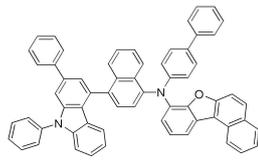
213



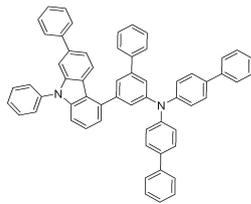
214



215

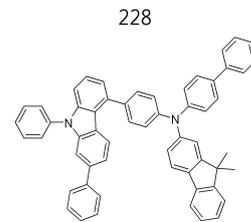
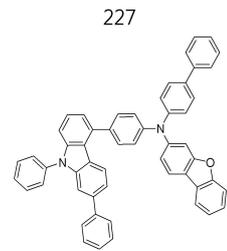
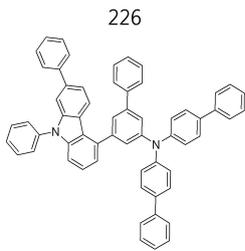
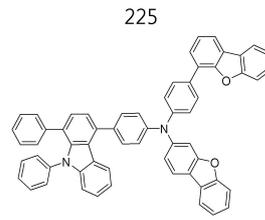
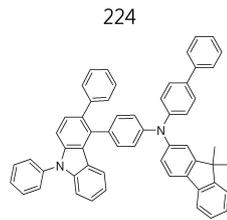
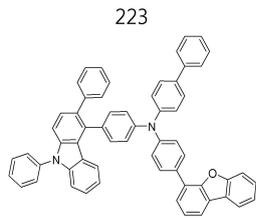
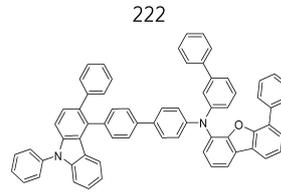
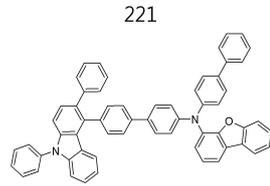
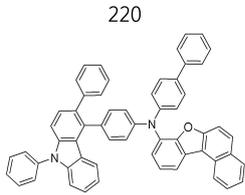
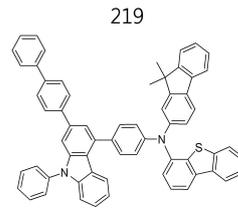
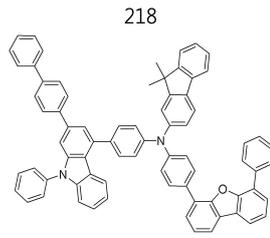
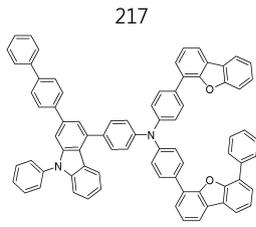


216

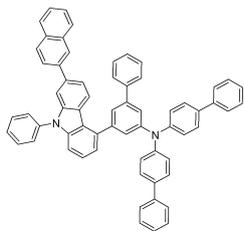


[0063]

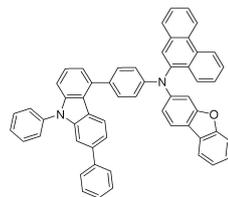
[0064]



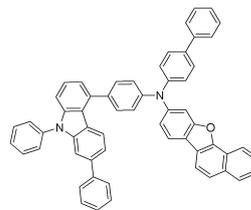
229



230

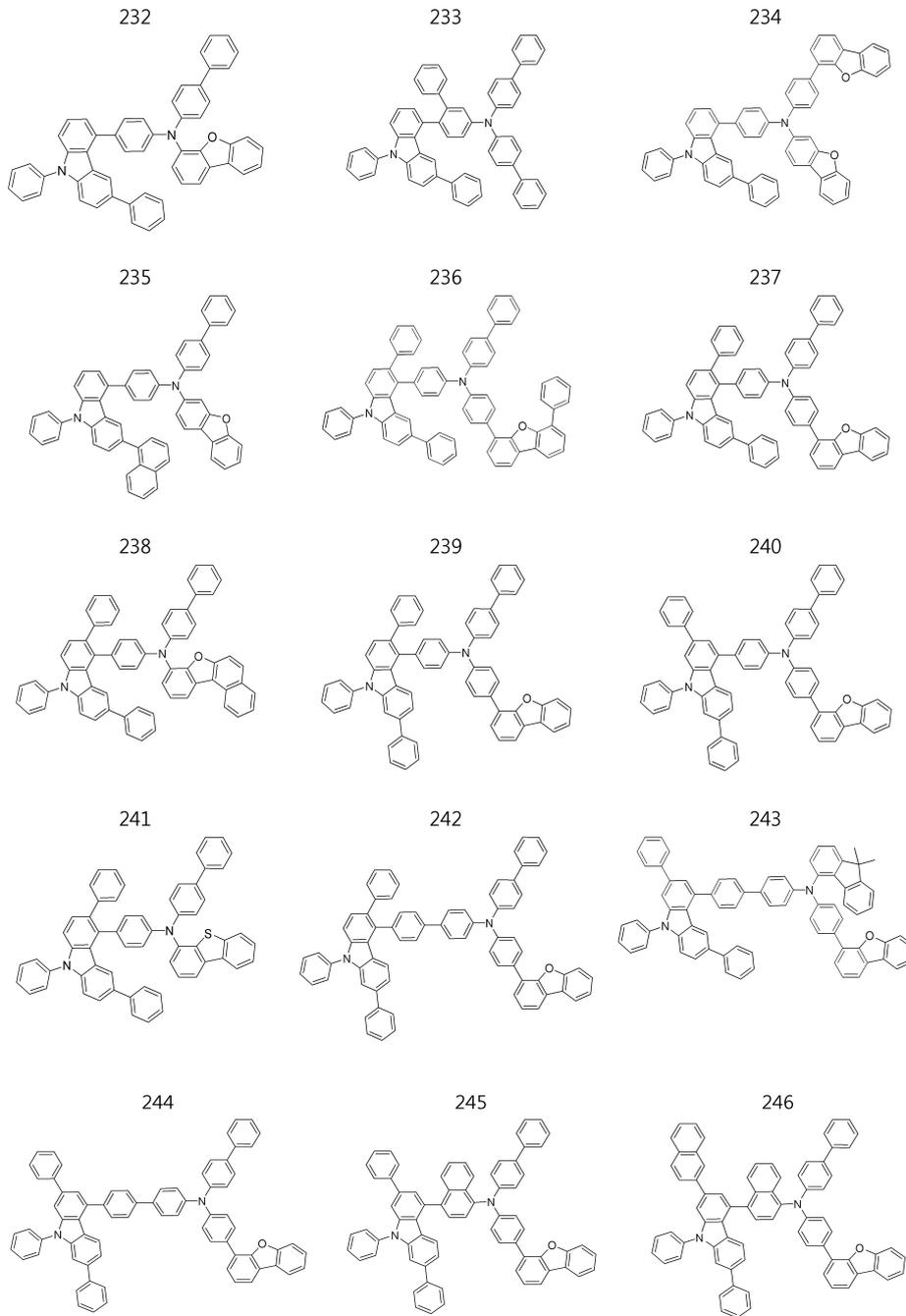


231



[0065]

[0066]



[0067]

[0068]

[0070]

상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기전계발광소자의 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질, 전자 수송층 물질 및 전자 저지층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있으며, 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I]의 화합물을 정공수송층, 전자저지층 및 발광층의 호스트 물질로 채용한 경우 소자의 발광효율 및 양자 효율 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0072]

본 발명에 따른 유기발광 화합물은 통상의 제조방법에 따라 유기전계발광소자에 적용할 수 있다.

[0073]

본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

- [0074] 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.
- [0075] 따라서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서, 상기 유기물층은 정공수송층, 전자저지층 및 발광층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함할 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0078] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0079] 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BAlq, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq₃를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

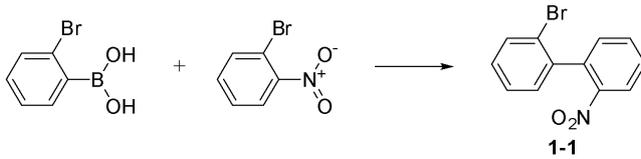
[0086] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0087] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0089] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 화합물의 합성에 및 소자 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0091] 합성예 1 : 화합물 1의 합성

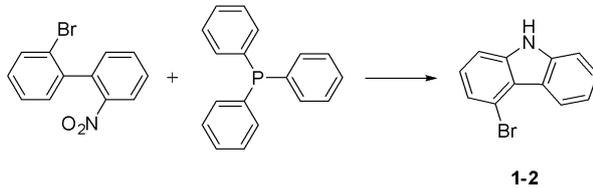
[0092] (1) 제조예 1 : 중간체 1-1의 합성



[0093] .

[0094] 1-bromo-2-nitrobenzene (50 g, 0.247 mol, sigma aldrich), 2-bromophenylboronic acid (59.6 g, 0.297 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (90.4 g, 0.94 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(PPh₃)₄ (17.16 g, 0.015 mol, sigma aldrich)에 THF 400 mL와 물 80 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 1-1>을 66.7 g (수율 96%) 수득하였다.

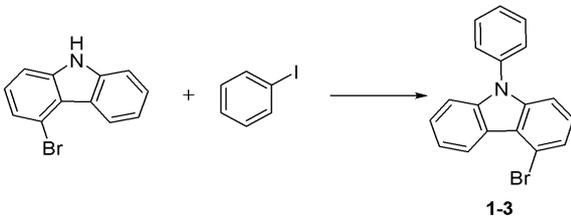
[0096] (2) 제조예 2 : 중간체 1-2의 합성



[0097] .

[0098] 중간체 1-1 (28 g, 0.1 mol), triphenylphosphine (79.2 g, 0.302 mol, sigma aldrich), 1,2-dichlorobenzene 200 mL 넣고 180 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 1-2>를 20 g (수율 80%) 수득하였다.

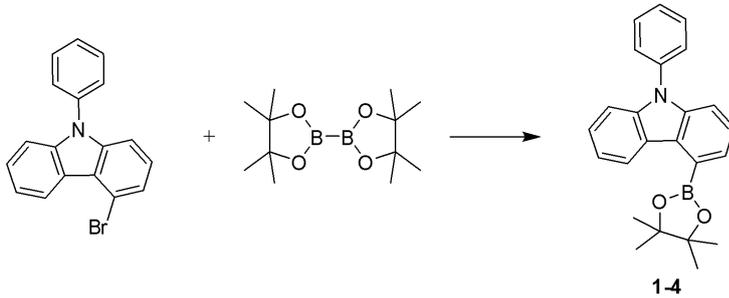
[0100] (3) 제조예 3 : 중간체 1-3의 합성



[0101] .

[0102] 중간체 1-2 (20 g, 0.081 mol), iodobenzene (41.4 g, 0.203 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (33.69 g, 0.244 mol, sigma aldrich), Cu (10.33 g, 0.162 mol, sigma aldrich), dibenzo-18-crown-6 (2.93 g, 0.008 mol, sigma Aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 150 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 1-3>를 24 g (수율 93%) 수득하였다.

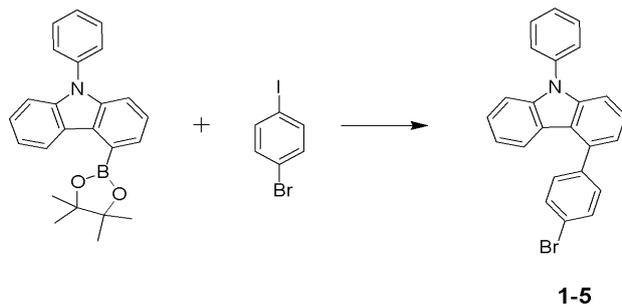
[0104] (4) 제조예 4 : 중간체 1-4의 합성



[0105]

[0106] 중간체 1-3 (36.86 g, 0.114 mol), Bis(pinacolato)diboron (34.86 g, 0.137 mol, sigma aldrich), potassium acetate (33.68 g, 0.343 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (2.488 g, 0.0034 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 400 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : Toluene에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-4>를 19 g (수율 40%) 수득하였다.

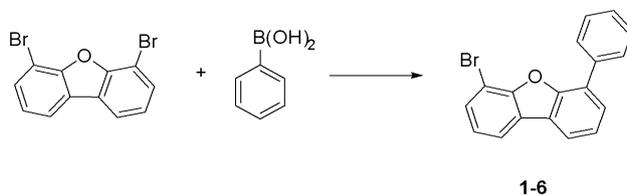
[0108] (5) 제조예 5 : 중간체 1-5의 합성



[0109]

[0110] 중간체 1-4 (17 g, 0.046 mol), 1-bromo-4-iodobenzene (15.68 g, 0.055 mol, sigma aldrich), sodium hydroxide (5.54 g, 0.138 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.26 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), THF 200 mL, 물 60 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-5>를 16.9 g (수율 92%) 수득하였다.

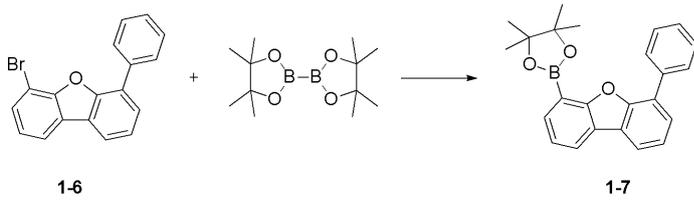
[0112] (6) 제조예 6 : 중간체 1-6의 합성



[0113]

[0114] 4,6-dibromodibenzofuran (20 g, 0.061 mol, Yurui), phenylboronic acid (8.98 g, 0.074 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (16.96 g, 0.123 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.54 g, 0.0031 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-6>를 14.3 g (수율 72%) 수득하였다.

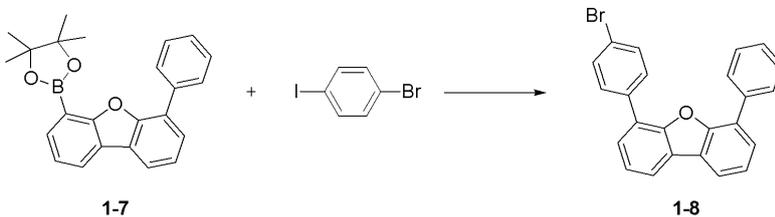
[0116] (7) 제조예 7 : 중간체 1-7의 합성



[0117]

[0118] 중간체 38-1 (14 g, 0.043 mol), Bis(pinacolato)diboron (14.3 g, 0.056 mol, sigma aldrich), potassium acetate (8.50 g, 0.087 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.95 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-7>을 11.3 g (수율 70.5%) 수득하였다.

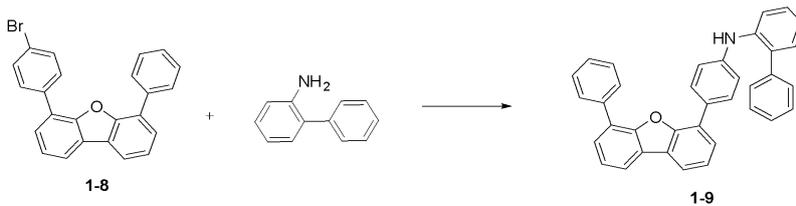
[0120] (8) 제조예 8 : 중간체 1-8의 합성



[0121]

[0122] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 38-2 (15.71 g, 0.042 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (9.77 g, 0.071 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 12시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-8>을 11.6 g (수율 82%) 수득하였다.

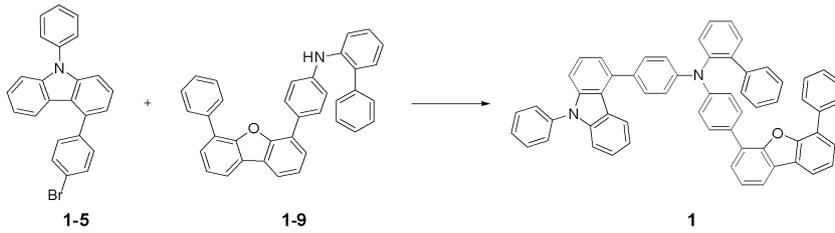
[0124] (9) 제조예 9 : 중간체 1-9의 합성



[0125]

[0126] 중간체 1-8 (10 g, 0.025 mol), 2-aminobiphenyl (5.09 g, 0.03 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 1-9>를 9.8 g (수율 80%) 수득하였다.

[0128] (10) 제조예 10 : 화합물 1의 합성



[0129]

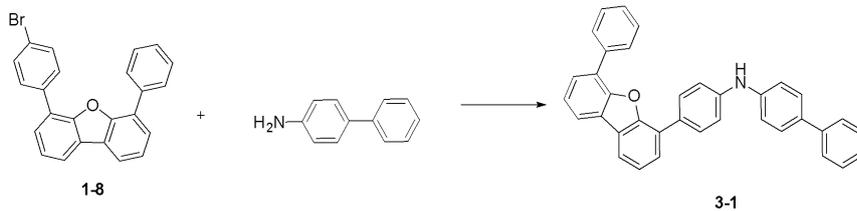
[0130] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 1-9 (7.35 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 1을 13.2 g (수율 74.4%) 수득하였다.

[0131] H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.25/m, 7.16/m, 6.87/m) 2H(7.85/d, 7.81/d, 7.58/m, 7.52/d, 7.50/d, 7.41/m, 7.38/m, 7.08/d) 4H(7.51/m) 5H(7.54/d, 6.69/d)

[0132] LC/MS: m/z=804[(M+1)⁺]

[0134] 합성예 2 : 화합물 3의 합성

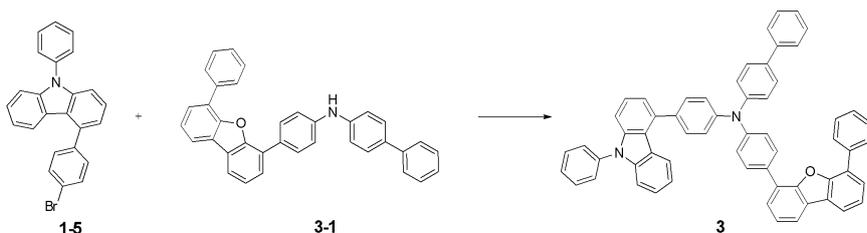
[0135] (1) 제조예 1 : 중간체 3-1의 합성



[0136]

[0137] 중간체 1-8 (10 g, 0.025 mol), 4-aminobiphenyl (5.09 g, 0.03 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 3-1>을 9.8 g (수율 80%) 수득하였다.

[0139] (2) 제조예 2 : 화합물 3의 합성



[0140]

[0141] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 3-1 (7.35 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료

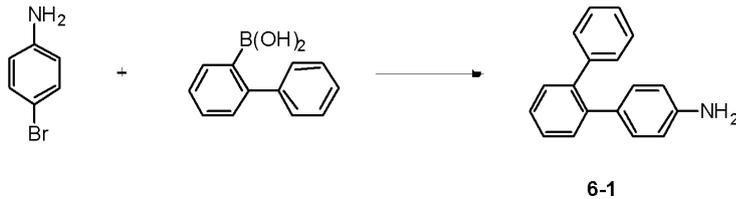
후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 3을 13.2 g (수율 74.4%) 수득하였다.

[0142] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.25/m) 2H(7.85/d, 7.81/d, 7.58/m, 7.50/d, 7.41/m, 7.38/m) 4H(7.52/d, 7.51/m) 6H(7.54/d, 6.69/d)

[0143] LC/MS: m/z=804[(M+1)⁺]

[0145] 합성예 3 : 화합물 6의 합성

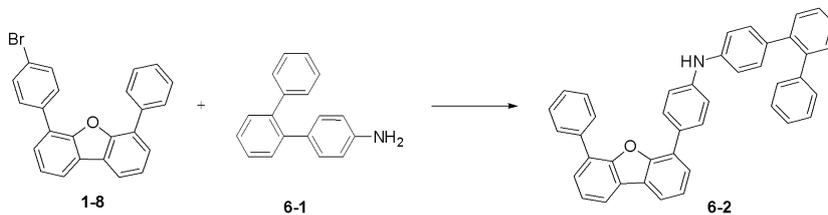
[0146] (1) 제조예 1 : 중간체 6-1의 합성



[0147]

[0148] 4-bromoaniline (10 g, 0.058 mol, sigma aldrich), 2-Biphenylboronic acid (13.81 g, 0.070 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (24.10 g, 0.174 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.36 g, 0.0029 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 12시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 16-1>을 11.4 g (수율 80%) 수득하였다.

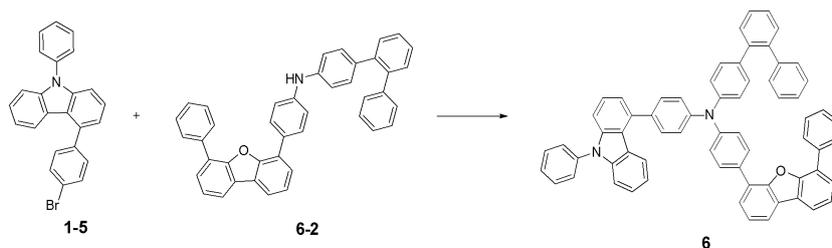
[0150] (2) 제조예 2 : 중간체 6-2의 합성



[0151]

[0152] 중간체 1-8 (10 g, 0.025 mol), 중간체 6-1 (7.37 g, 0.03 mol), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 6-2>를 11 g (수율 78%) 수득하였다.

[0154] (3) 제조예 3 : 화합물 6의 합성



[0155]

[0156] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 6-2 (8.49 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종

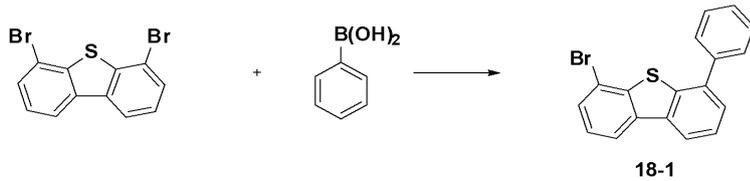
료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 6을 8.6 g (수율 77.8%) 수득하였다.

[0157] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.25/m) 2H(7.81/d, 7.58/m, 7.52/d, 7.50/d, 7.47/m, 7.41/m, 7.38/m) 3H(7.79/d) 4H(7.85/d, 7.51/m) 6H(7.54/d, 6.69/d)

[0158] LC/MS: m/z=880[(M+1)⁺]

[0160] 합성예 4 : 화합물 18의 합성

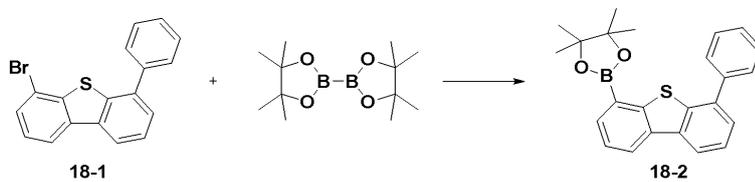
[0161] (1) 제조예 1 : 중간체 18-1의 합성



[0162]

[0163] 4,6-dibromodibenzo[b,d]thiophene (10 g, 0.030 mol, Yurui), phenylboronic acid (4.28 g, 0.035 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (12.12 g, 0.088 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.69 g, 0.0015 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 30 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 18-1>을 7 g (수율 70.6%) 수득하였다.

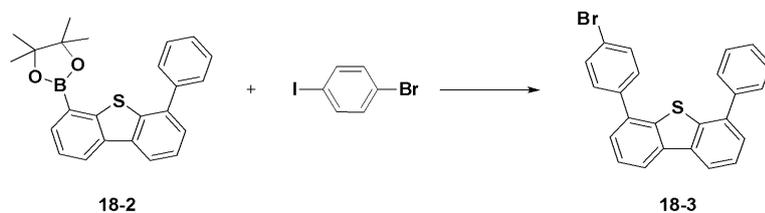
[0165] (2) 제조예 2 : 중간체 18-2의 합성



[0166]

[0167] 중간체 18-1 (10 g, 0.030 mol), Bis(pinacolato)diboron (6.59 g, 0.038 mol, sigma aldrich), potassium acetate (5.79 g, 0.059 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.65 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200ml 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 18-2>를 7.6 g (수율 66.74%) 수득하였다.

[0169] (3) 제조예 3 : 중간체 18-3의 합성

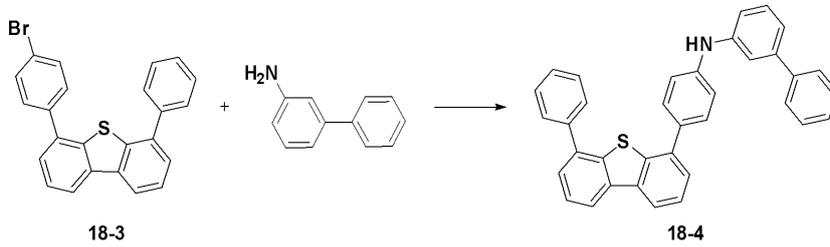


[0170]

[0171] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma Aldrich), 중간체 18-2 (16.39 g, 0.042 mol), Sodium tert-butoxide (9.37 g, 0.098 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.40 g, 0.0024 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.99 g, 0.0049 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 18-3>을

15.8 g (수율 82%) 수득하였다.

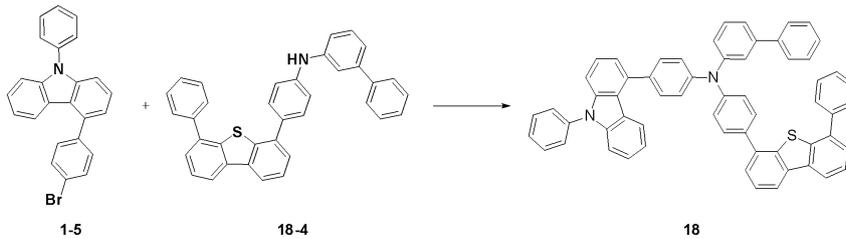
[0173] (4) 제조예 4 : 중간체 18-4의 합성



[0174]

[0175] 중간체 1-8 (10 g, 0.026 mol), 3-aminobiphenyl (5.26 g, 0.031 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (4.98 g, 0.052 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.74 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.52 g, 0.0026 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 18-4>를 9.3 g (수율 71%) 수득하였다.

[0177] (5) 제조예 5 : 화합물 18의 합성



[0178]

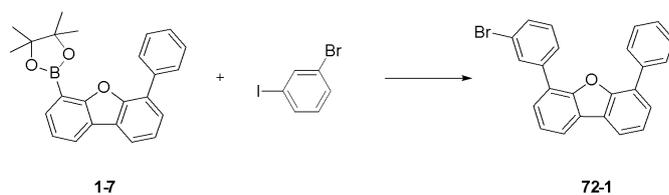
[0179] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 18-4 (7.59 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 18을 7.4 g (수율 71.8%) 수득하였다.

[0180] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.44/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.25/m, 6.89/s, 6.88/d, 6.59/d) 2H(8.41/d, 8.20/d, 7.50/d, 7.41/m) 4H(7.58/m, 7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d)

[0181] LC/MS: m/z=820[(M+1)⁺]

[0183] 합성예 5 : 화합물 72의 합성

[0184] (1) 제조예 1 : 중간체 72-1의 합성

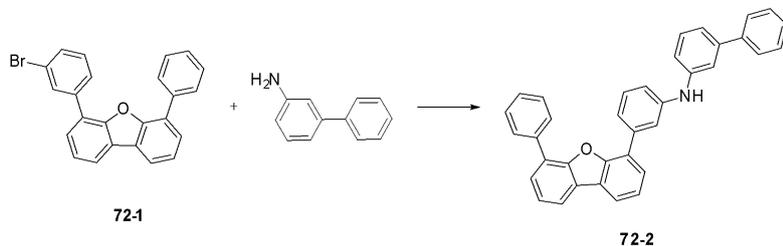


[0185]

[0186] 1-bromo-3-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 1-7 (15.71 g, 0.042 mol), potassium

carbonate (14.66 g, 0.106 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 72-1>을 11 g (수율 78%) 수득하였다.

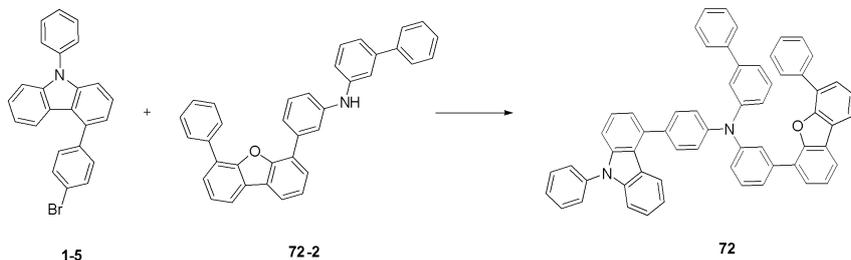
[0188] (2) 제조예 2 : 중간체 72-2의 합성



[0189]

[0190] 중간체 72-1 (10 g, 0.025 mol), 3-aminobiphenyl (5.09 g, 0.030 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 72-2>를 8.8 g (수율 72%) 수득하였다.

[0192] (3) 제조예 3 : 화합물 72의 합성



[0193]

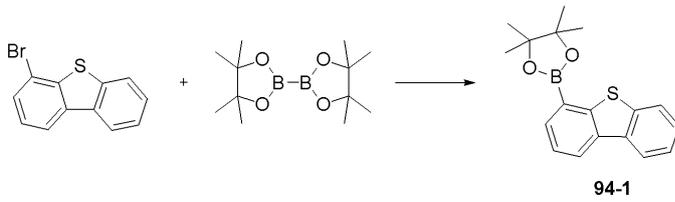
[0194] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 72-2 (7.35 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.0251 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 72를 7.8 g (수율 77%) 수득하였다.

[0195] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m, 7.25/m) 2H(7.85/d, 7.81/d, 7.58/m, 7.54/d, 7.50/d, 7.44/m, 7.41/m, 7.38/m, 6.89/s, 6.88/d, 6.69/d, 6.59/d) 4H(7.52/d, 7.51/m)

[0196] LC/MS: m/z=804[(M+1)⁺]

[0198] 합성예 5 : 화합물 94의 합성

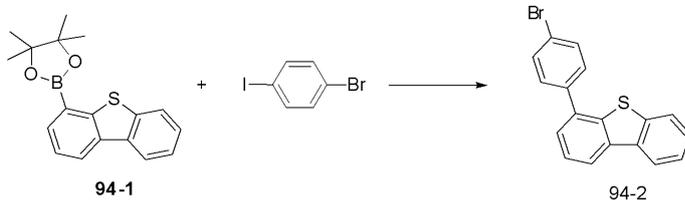
[0199] (1) 제조예 1 : 중간체 94-1의 합성



[0200]

[0201] 4-bromodibenzo[b,d]thiophene (10 g, 0.038 mol, sigma aldrich), Bis(pinacolato)diboron (8.50 g, 0.050 mol, sigma aldrich), potassium acetate (7.46 g, 0.076 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.83 g, 0.0011 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 94-1>을 8.1 g (수율 68.7%) 수득하였다.

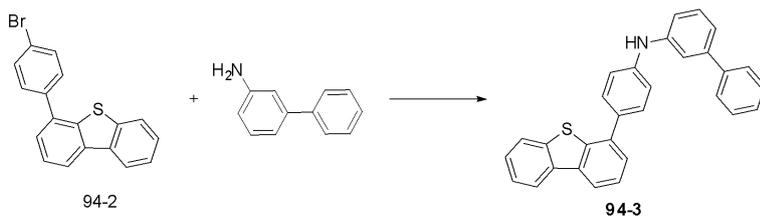
[0203] (2) 제조예 2 : 중간체 94-2의 합성



[0204]

[0205] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 94-1 (13.16 g, 0.042 mol), potassium carbonate (14.66 g, 0.106 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 30 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 94-2>를 9.2 g (수율76.7%) 수득하였다.

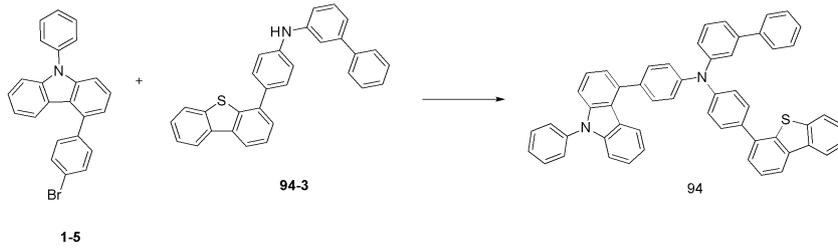
[0207] (3) 제조예 3 : 중간체 94-3의 합성



[0208]

[0209] 중간체 94-2 (10 g, 0.030 mol), 3-aminobiphenyl (5.99 g, 0.035 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (5.67 g, 0.059 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.85 g, 0.0015 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.60 g, 0.0029 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 94-3>을 9.7 g (수율 77%) 수득하였다.

[0211] (4) 제조예 4 : 화합물 94의 합성



[0212]

[0213] 중간체 1-5 (5 g, 0.013 mol), 중간체 94-3 (6.44 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 94를 7 g (수율 74.8%) 수득하였다.

[0214]

¹H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 8.45/d, 8.41/d, 8.20/d, 7.98/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.44/m, 7.43/m, 7.41/m, 7.33/m, 7.25/m, 6.89/s, 6.88/d, 6.59/d) 2H(7.51/m) 3H(7.58/m, 7.52/m, 7.50/m) 4H(7.54/d, 6.69/d)

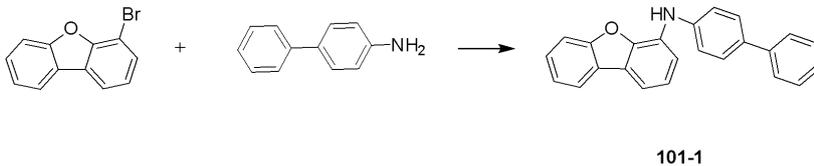
[0215]

LC/MS: m/z=744[(M+1)⁺]

[0217] 합성예 7 : 화합물 101의 합성

[0218]

(1) 제조예 1 : 중간체 101-1의 합성

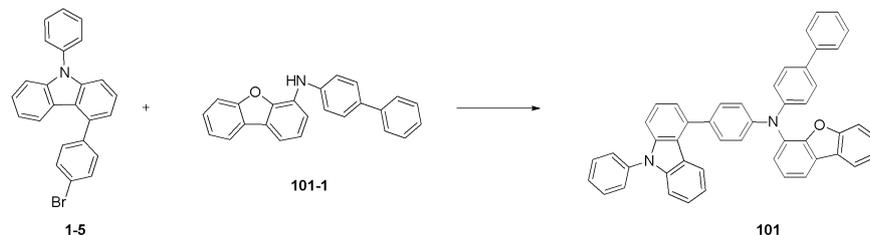


[0219]

[0220] 4-bromodibenzofuran (20 g, 0.081mol, Yurui), 4-aminobiphenyl (16.44 g, 0.097 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (15.56 g, 0.16 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (2.33 g, 0.004 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.64 g, 0.008 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 101-1>을 19.2 g (수율 70.7%) 수득하였다.

[0222]

(2) 제조예 2 : 화합물 101의 합성



[0223]

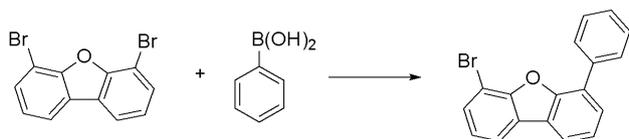
[0224] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 101-1 (5.05 g, 0.0151 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.025 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C 에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 101을 6.5 g (수율 79%) 수득하였다.

[0225] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.89/d, 7.79/d, 7.66/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.41/m, 7.38/m, 7.33/m, 7.32/m, 7.07/m, 6.39/d) 2H(7.58/m, 7.52/d, 7.51/m, 7.50/d, 7.25/m) 4H(7.54/d, 6.69/d)

[0226] LC/MS: $m/z=652[(M+1)^+]$

[0228] 합성예 8 : 화합물 154의 합성

[0229] (1) 제조예 1 : 중간체 154-1의 합성

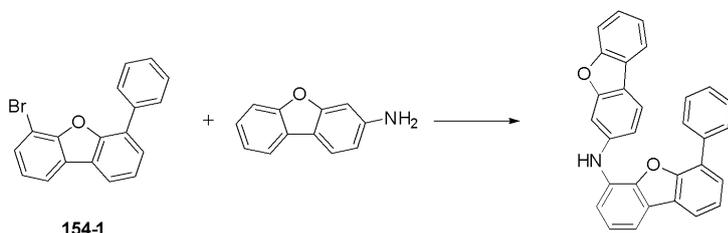


154-1

[0230]

[0231] 4,6-dibromodibenzofuran (20 g, 0.061 mol, Yurui), phenylboronic acid (8.98 g, 0.074 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (16.96 g, 0.123 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.54 g, 0.0031 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 154-1>을 14.3 g (수율 72%) 수득하였다.

[0233] (2) 제조예 2 : 중간체 154-2의 합성



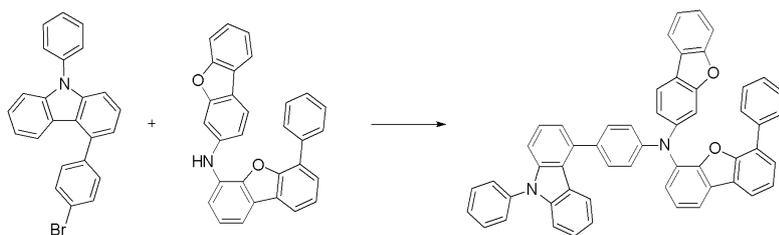
154-1

154-2

[0234]

[0235] 중간체 154-1 (10 g, 0.031 mol, Yurui), 3-aminodibenzofuran (6.80 g, 0.037 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (5.95 g, 0.62 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.89 g, 0.0015 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.63 g, 0.0031 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 154-2>를 10 g (수율 76%) 수득하였다.

[0237] (3) 제조예 3 : 화합물 154의 합성



1-5

154-2

154

[0238]

[0239] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 154-2 (6.41 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.0251

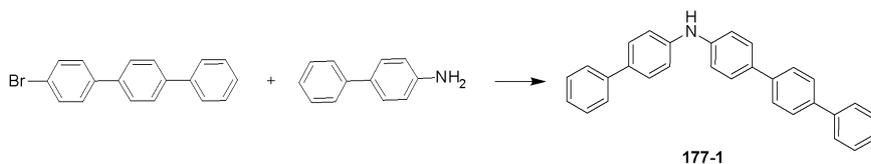
mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 154을 7 g (수율 75%) 수득하였다.

[0240] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.89/d, 7.85/d, 7.81/d, 7.79/d, 7.66/d, 7.64/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.41/m, 7.33/m, 7.32/m, 7.07/m, 6.39/d, 6.33/d) 2H(7.58/m, 7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.50/d, 7.43/m, 7.38/m, 7.25/m, 6.69/d)

[0241] LC/MS: m/z=742[(M+1)⁺]

[0243] 합성예 9 : 화합물 177의 합성

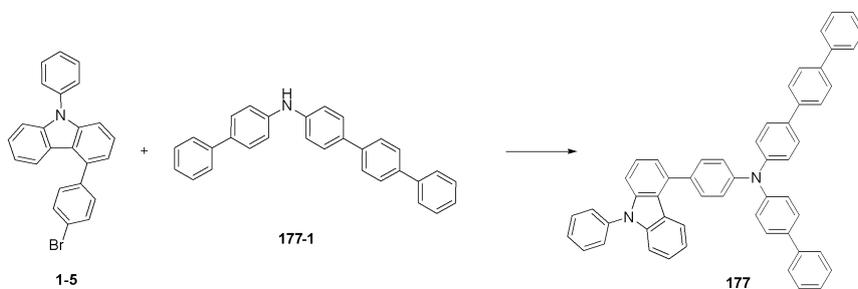
[0244] (1) 제조예 1 : 중간체 177-1의 합성



[0245]

[0246] 4-Bromo-p-terphenyl (10 g, 0.03 2mol, TCI), 4-aminobiphenyl (6.57 g, 0.039 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (6.22 g, 0.065 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.93 g, 0.0016 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.65 g, 0.0032 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 177-1>을 9.4 g (수율 73%) 수득하였다.

[0248] (2) 제조예 2 : 화합물 177의 합성



[0249]

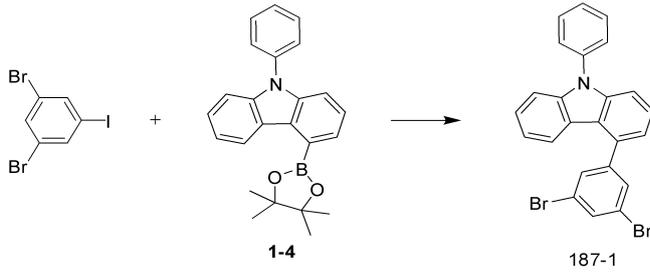
[0250] 중간체 1-5 (5 g, 0.0126 mol), 중간체 177-1 (5.99 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.41 g, 0.0251 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.36 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.25 g, 0.0013 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 177을 6.7 g (수율 74.7%) 수득하였다.

[0251] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.79/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.33/m) 2H(7.58/m, 7.50/d, 7.41/m) 4H(7.52/d, 7.51/m) 5H(7.25/d) 6H(7.54/d, 6.69/d)

[0252] LC/MS: m/z=742[(M+1)⁺]

[0254] 합성예 10 : 화합물 187의 합성

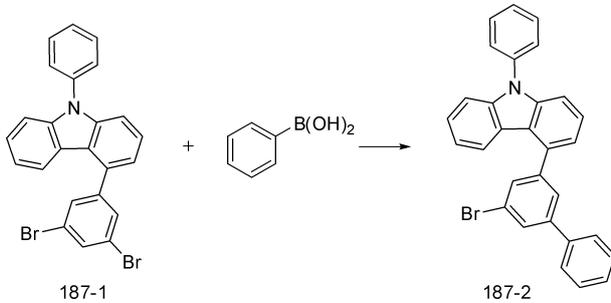
[0255] (1) 제조예 1 : 중간체 187-1의 합성



[0256]

[0257] 1,3-dibromo-5-iodobenzene (10 g, 0.028 mol, TCI), 중간체 1-4 (12.25 g, 0.033 mol), potassium carbonate (11.46 g, 0.83 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.60 g, 0.0014 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 187-1>을 10.3 g (수율 78%) 수득하였다.

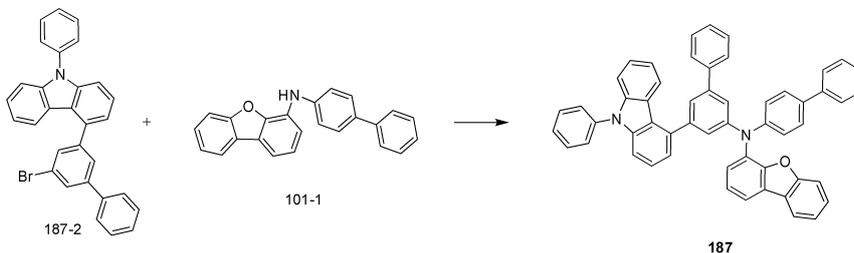
[0259] (2) 제조예 2 : 중간체 187-2의 합성



[0260]

[0261] 중간체 187-1 (10 g, 0.021 mol), phenylboronic acid (3.07 g, 0.025 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (8.69 g, 0.63 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.21 g, 0.001 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 187-2>을 7.8 g (수율 78.5%) 수득하였다.

[0263] (3) 제조예 3 : 화합물 187의 합성



[0264]

[0265] 중간체 187-2 (10 g, 0.0211 mol), 중간체 101-1 (8.48 g, 0.025 mol), Sodium tert-butoxide (4.05 g, 0.0422 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.61 g, 0.0011 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.43 g, 0.0021 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 187을 11.8 g (수율 76.8%) 수득하였다.

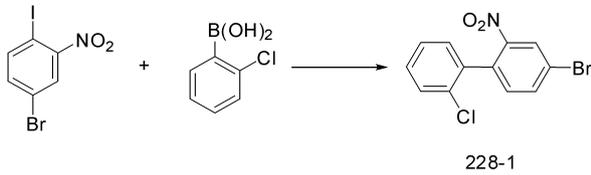
[0266] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.89/d, 7.79/d, 7.66/d, 7.59/d, 7.45/m, 7.43/m, 7.38/m, 7.33/m, 7.32/m, 7.07/m, 7.06/s, 6.39/d) 2H(7.58/m, 7.54/d, 7.50/d, 7.41/m, 7.25/m, 6.85/s,

6.69/d) 4H(7.52/d, 7.51/m)

[0267] LC/MS: m/z=728[(M+1)⁺]

[0269] 합성예 11 : 화합물 228의 합성

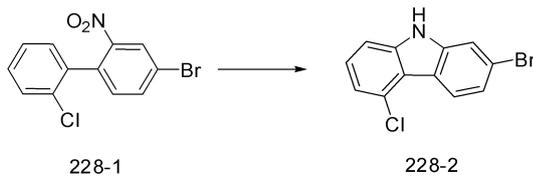
[0270] (1) 제조예 1 : 중간체 228-1의 합성



[0271]

[0272] 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzene (10 g, 0.031 mol, Yurui), 2-chlorophenylboronic acid (5.72 g, 0.037 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (12.65 g, 0.092 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.76 g, 0.0014 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 228-1>을 7.7 g (수율 80.8%) 수득하였다.

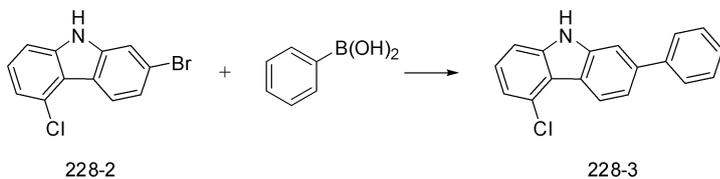
[0274] (2) 제조예 2 : 중간체 228-2의 합성



[0275]

[0276] 중간체 1-1 (10 g, 0.032 mol), triphenylphosphine (25.18 g, 0.096 mol, sigma aldrich), 1,2-dichlorobenzene 150 mL 넣고 180 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 228-2>를 7.2 g (수율 80%) 수득하였다.

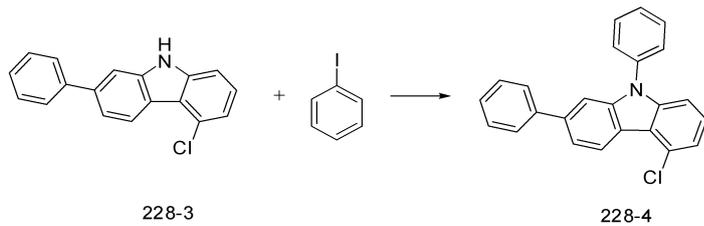
[0278] (3) 제조예 3 : 중간체 228-3의 합성



[0279]

[0280] 중간체 228-2 (10 g, 0.036 mol), phenylboronic acid (5.22 g, 0.043 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (14.78 g, 0.107 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.06 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 228-3>을 7.4 g (수율 74.8%) 수득하였다.

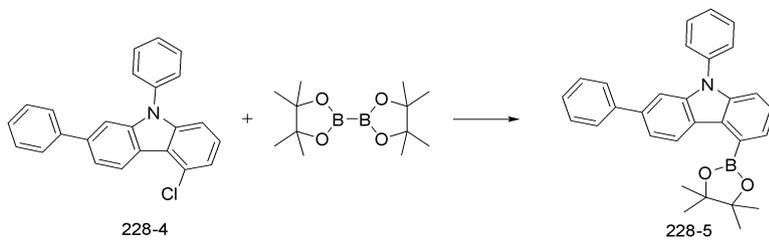
[0282] (4) 제조예 4 : 중간체 228-4의 합성



[0283]

[0284] 중간체 228-3 (10 g, 0.036 mol), iodobenzene (11 g, 0.054 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (12.44 g, 0.090 mol, sigma aldrich), Cu (4.58 g, 0.072 mol, sigma aldrich), dibenzo-18-crown-6 (1.3 g, 0.004 mol, sigma Aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 150 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체228-4>를 9.7 g (수율 76%) 수득하였다.

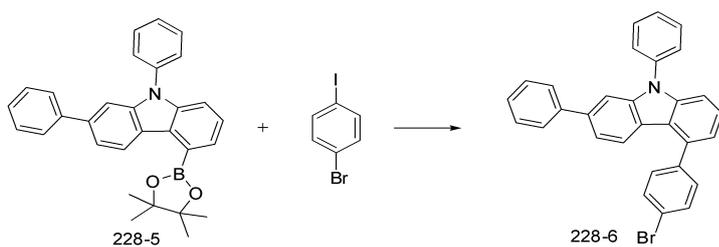
[0286] (5) 제조예 5 : 중간체 228-5의 합성



[0287]

[0288] 중간체 228-4 (10 g, 0.028 mol), Bis(pinacolato)diboron (9.33 g, 0.037 mol, sigma aldrich), potassium acetate (5.55 g, 0.057 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.62 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C 에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : Toluene에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 228-5>를 8.6 g (수율 68%) 수득하였다.

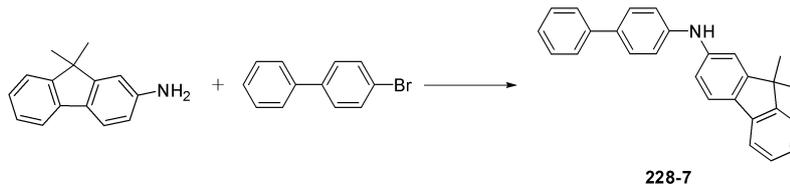
[0290] (6) 제조예 6 : 중간체 228-6의 합성



[0291]

[0292] 중간체 228-5 (10 g, 0.023 mol), 1-bromo-4-iodobenzene (7.62 g, 0.027 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (9.31 g, 0.067 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.30 g, 0.0011mol, sigma aldrich), THF 200 mL, 물 60 mL 넣고 60 °C 에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 228-6>를 16.9 g (수율 92%) 수득하였다.

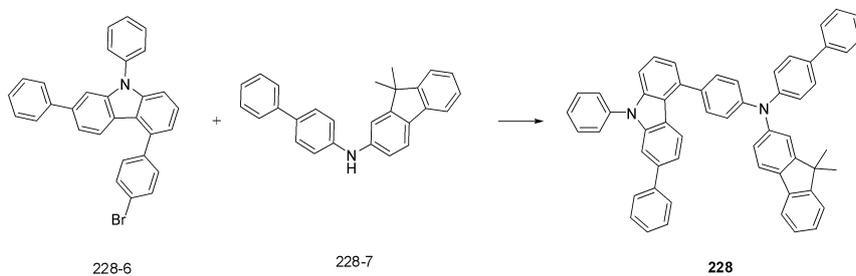
[0294] (7) 제조예 7 : 중간체 228-7의 합성



[0295]

[0296] 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (20 g, 0.096 mol, Yurui), 4-bromobiphenyl (22.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (27.55 g, 0.28 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (2.75 g, 0.005 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.93 g, 0.01 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 228-7>을 28 g (수율 81%) 수득하였다.

[0298] (8) 제조예 8 : 화합물 228의 합성



[0299]

[0300] 중간체 228-6 (10 g, 0.021 mol), 중간체 228-7 (9.14 g, 0.025 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (4.05 g, 0.042 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.61 g, 0.0011 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.43 g, 0.0021 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 화합물 228을 12.4 g (수율 78%) 수득하였다.

[0301] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.18/d, 8.10/d, 7.90/d, 7.87/d, 7.79/d, 7.55/d, 7.45/m, 7.39/m, 7.38/m, 7.28/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.62/m, 7.58/m, 7.50/d, 7.41/m) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d) 6H(1.72/s)

[0302] LC/MS: m/z=754[(M+1)⁺]

[0304] 소자 실시예

[0305] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0307] 소자 실시예 1 내지 12

[0308] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 전자저지층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0309] ITO / 정공주입층(HAT_CN 5 nm) / 정공수송층(α-NPB 100 nm) / 전자저지층(10 nm)/ 발광층 (20 nm) / 전자수

송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0311] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [HAT_CN]을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 α -NPB를 사용하여 성막하였다. 전자 저지층은 본 발명으로 구현되는 화학식 1, 3, 6, 18, 36, 54, 72, 94, 101, 126, 154, 177를 사용하여 10 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1 nm 및 알루미늄 100 nm를 증착방법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0313] 소자 비교예 1

[0314] 소자 비교예 1를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 전자저지층을 사용하지 않는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.

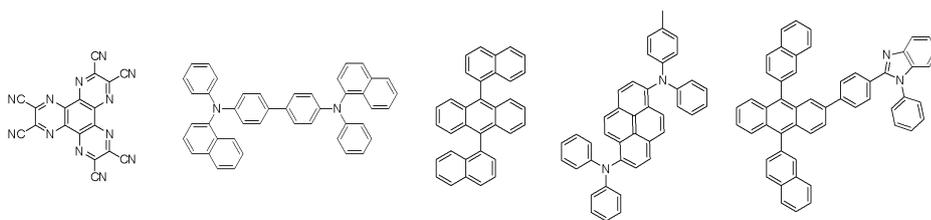
[0316] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 12의 발광 특성

[0317] 상기 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

실시예	전자저지층	V	cd/A	QE(%)	수명
1	화학식 1	3.92	9.22	8.68	146
2	화학식 3	4.06	9.00	8.47	121
3	화학식 6	4.13	8.95	8.39	132
4	화학식 18	4.10	8.64	8.10	122
5	화학식 36	4.16	8.72	8.18	128
6	화학식 54	4.10	8.56	8.02	132
7	화학식 72	4.02	9.07	8.51	136
8	화학식 94	4.04	8.91	8.36	121
9	화학식 101	4.10	8.89	8.38	126
10	화학식 126	4.18	8.77	8.26	117
11	화학식 154	4.12	8.83	8.28	118
12	화학식 177	4.09	8.90	8.35	115
비교예 1	사용안함	4.14	5.4	4.6	2

[0320] 상기 [표 1]에 나타낸 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 전자저지층을 화합물 소자에 적용한 경우에 종래 소자(비교예 1)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 및 수명 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



[0321]

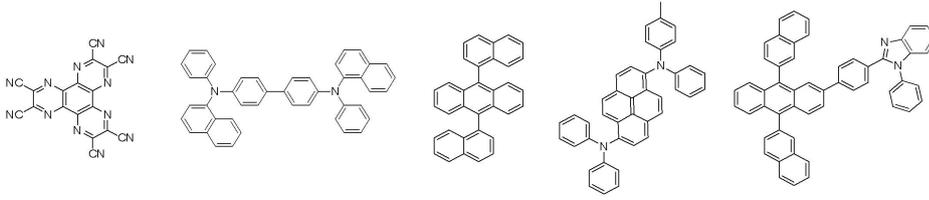
[0322] [HAT_CN] [α -NPB] [BH1] [BD1] [201]

- [0324] 소자 실시예 13 내지 24
- [0325] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 정공수송층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.
- [0326] ITO / 정공주입층(HAT_CN 5 nm) / 정공수송층(100 nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)
- [0328] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [HAT_CN]을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층은 본 발명으로 구현되는 화학식 1, 3, 6, 18, 36, 54, 72, 94, 101, 126, 154, 177를 사용하여 100 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1 nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.
- [0330] 소자 비교예 2
- [0331] 소자 비교예 2를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 정공수송층에 본 발명에 따른 화합물 대신 α -NPB 를 사용하는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.
- [0333] 실험예 2 : 소자 실시예 13 내지 24의 발광 특성
- [0334] 상기 실시예 13 내지 24에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하고 수명은 1000nit 기준 T95% 측정하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 2]와 같다.

표 2

[0335] 실시예	정공수송층	V	cd/A	QE(%)	수명(h)
13	화학식 1	4.09	7.38	6.95	75
14	화학식 3	4.18	7.26	6.84	62
15	화학식 6	4.20	7.34	6.88	68
16	화학식 18	4.19	7.18	6.73	63
17	화학식 36	4.22	7.09	6.65	66
18	화학식 54	4.19	6.97	6.53	68
19	화학식 72	4.13	7.30	6.85	70
20	화학식 94	4.10	7.12	6.68	62
21	화학식 101	4.13	7.04	6.64	65
22	화학식 126	4.23	6.88	6.49	60
23	화학식 154	4.21	7.17	6.73	61
24	화학식 177	4.17	7.20	6.76	59
비교예 2	α -NPB	4.14	5.4	4.6	2

- [0337] 상기 [표 2]에 나타낸 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 정공수송층을 화합물 소자에 적용한 경우에 종래 소자(비교예 2)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 및 수명 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



[0338]

[0339]

[HAT_CN] [α -NPB] [BH1] [BD1] [201]