



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0086861  
(43) 공개일자 2014년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 413/04 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0162164  
(22) 출원일자 2013년12월24일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
61/746,748 2012년12월28일 미국(US)

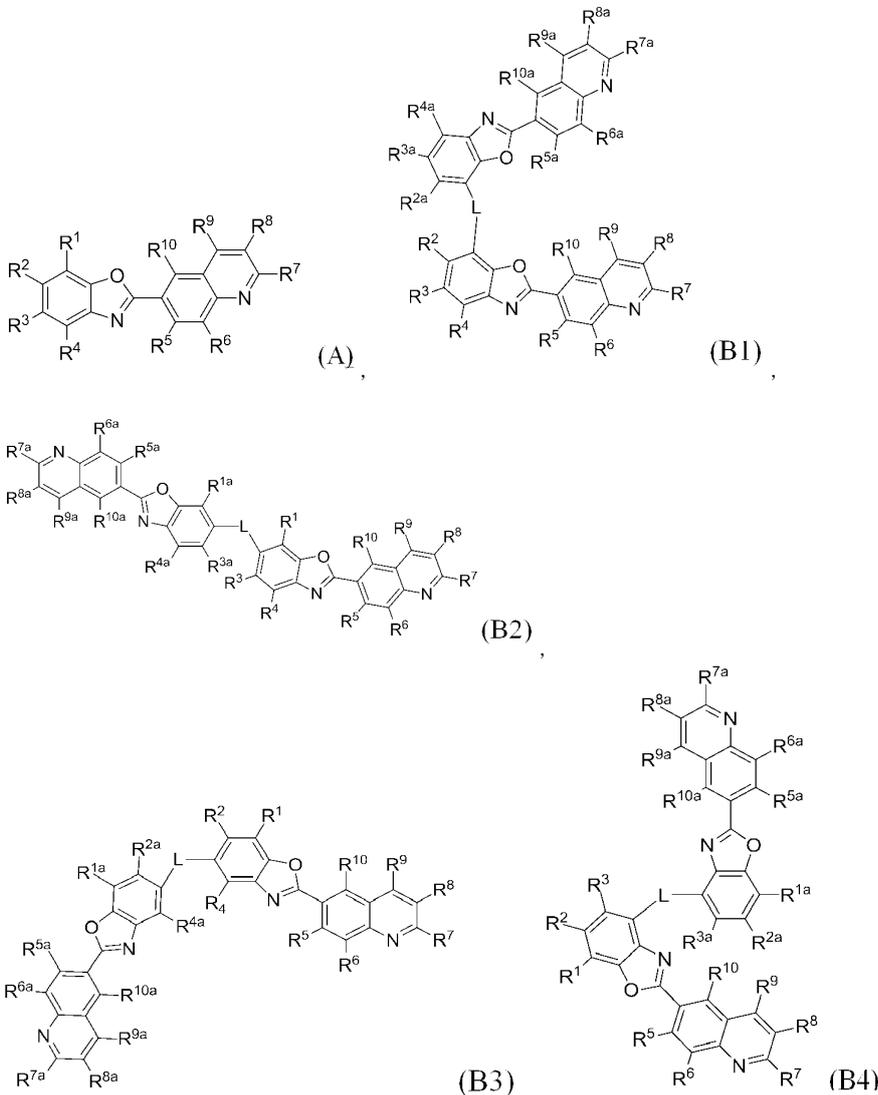
(71) 출원인  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
오버 매티아스 에스.  
미국 48642 미시건주 미들랜드 위스퍼링 오크 서클 5007  
프로에스 로버트 디  
미국 48640 미시건주 미들랜드 이스트 올슨 로드 200  
(74) 대리인  
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전자 필름 및 소자를 위한 퀴놀린-벤즈옥사졸 유도된 화합물

(57) 요약

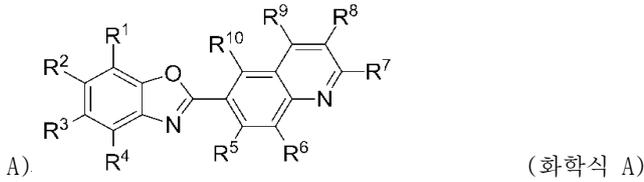
본 발명은 하기 화학식 A, B1, B2, B3, B4 또는 C, 또는 이의 조합 (C)으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 각각의 화학식에 있어서, R기는 본원에 기재되어 있다.



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 A, B1, B2, B3, B4 또는 C로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물.



상기 식에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각, 독립적으로: a) 수소 원자; b) 중수소 원자; c) (C1-C30) 알킬기; d) 치환된 (C1-C30) 알킬기; e) (C6-C50) 아릴기; f) 치환된 (C6-C50) 아릴기; g) (C3-C50) 헤테로아릴기; h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기; i) (C3-C30) 시클로알킬기; j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기; 또는 k)  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 로 나타내어지는 기로부터 선택되며,

여기서  $Ar_1$ 은 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴렌기, 및 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$Ar_2$ 는 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴기, 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴옥시기, 및 치환되거나 비치환된 (C4-C30) 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

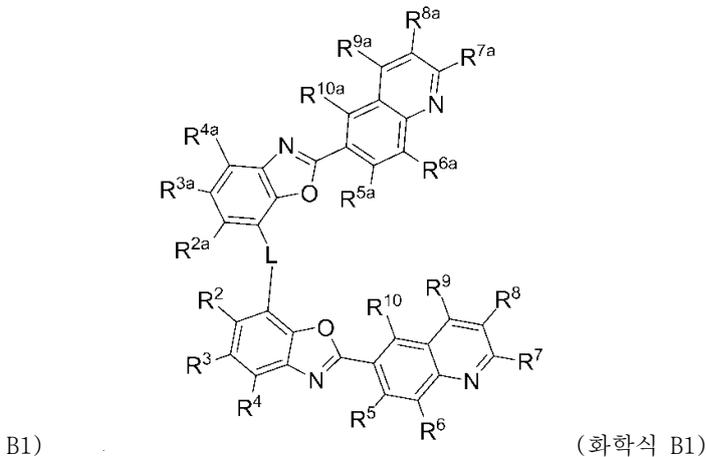
$m$ 은 0 내지 5의 정수이고,

$-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 에서  $-(Ar_1)_m-$  기는 서로 동일하거나 상이하고;

단, R1, R2, R3, 및 R4 중 하나 이상이 10개 이상의 탄소 원자 및 1개의 환형 방향족 고리를 포함하며;

임의로, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10 중 어느 것도 히드록실, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아마이드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않는다.



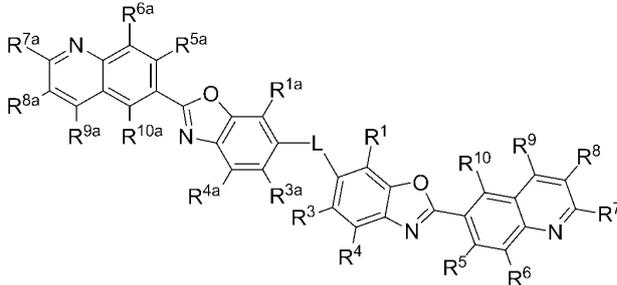
상기 식에서, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되며;

여기서, 임의로, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로겐, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리디논 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B2)

(화학식 B2)

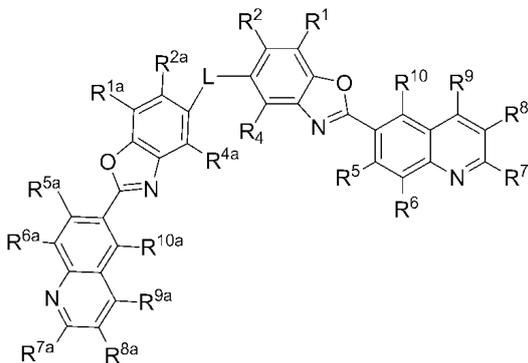
상기 식에서, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되며;

여기서, 임의로, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단 R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로겐, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리디논 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B3)

(화학식 B3)

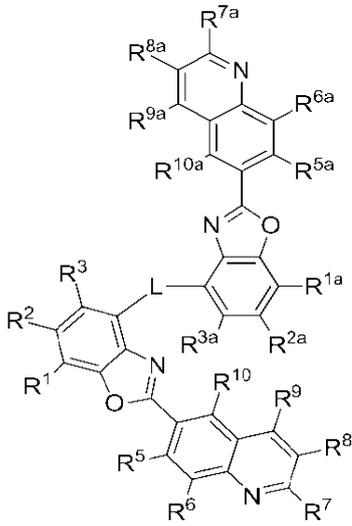
상기 식에서, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;

여기서, 임의로, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리디논 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않고;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B4) (화학식 B4)

상기 식에서, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;

여기서, 임의로, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리디논 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.

또는

C) 이의 조합.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 A 또는 화학식 B3으로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 3**

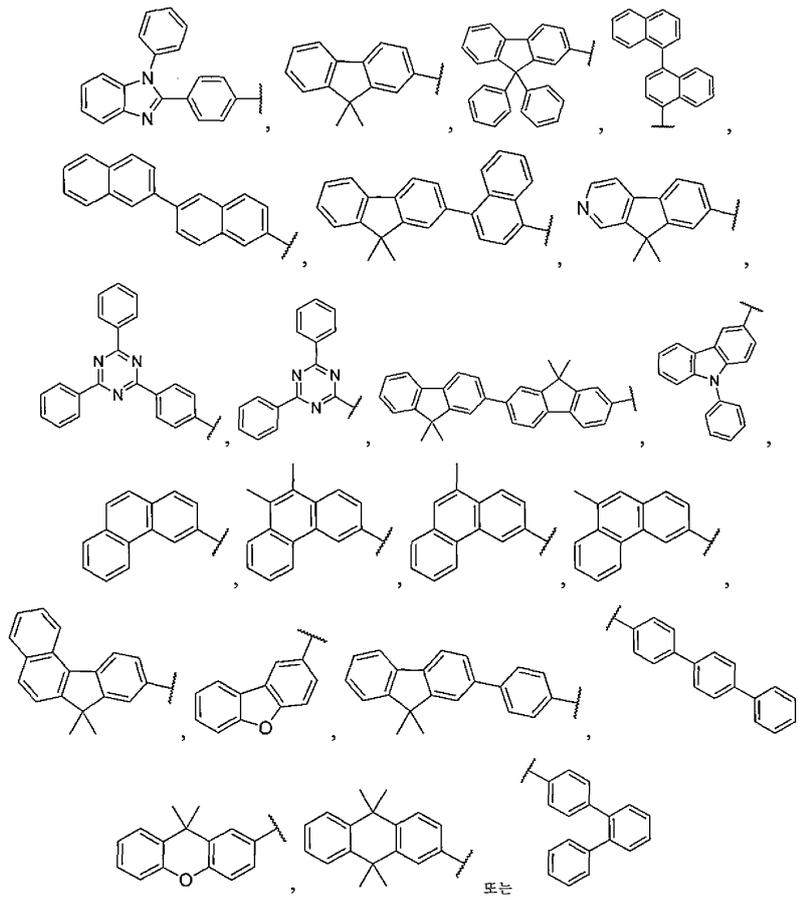
제1항 또는 제2항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 A로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R5, R6, R7, R8, R9 및 R10이 수소인 조성물.

**청구항 5**

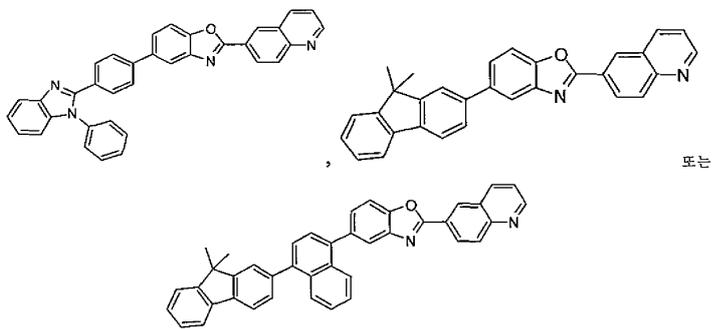
제3항에 있어서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10이 독립적으로 수소 또는 하기 치환기로부터 선택되는 것인 조성물.



단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10 중 하나 이상은 수소가 아니다.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 화학식 A의 화합물이 다음으로부터 선택되는 것인 조성물.

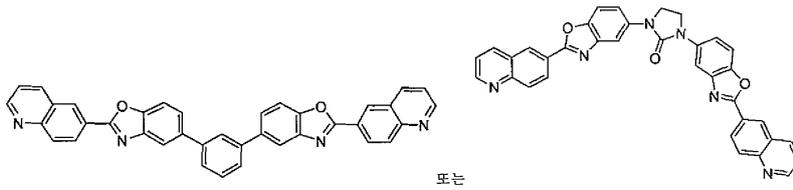


**청구항 7**

제1항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 B3으로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 화학식 B3의 화합물이 다음으로부터 선택되는 것인 조성물.



**청구항 9**

제1항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 B1로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 B2로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 1종 이상의 화합물이 화학식 B4로부터 선택되는 것인 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 화합물의 CLogP 값이 6.4 초과인 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 화합물의 삼중항 에너지 수준이 1.9eV 내지 4.0eV인 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 1개 이상의 층을 포함하는 필름.

**청구항 15**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물로부터 형성되는 하나 이상의 성분을 포함하는 전자 소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본 출원은 2012년 12월 28일에 출원된 미국 가출원 61/746,748에 대한 우선권을 청구한다.

**배경기술**

[0003] 유기 발광 소자 (OLED)는 전계발광 층이 전류에 반응하여 빛을 방출하는 1종 이상의 유기 화합물을 함유하는 필름인 소자이다. 대부분의 OLED는 잘 정의된 HOMO 및 LUMO 수준을 갖는 여러 방향족 화합물의 스택으로 이루어진다. 이러한 화합물은 일반적으로 전계발광 재료 및 전하 수송 재료로 분류된다. 이러한 전계발광 및 전하 수송 화합물에 요구되는 여러 특성에는 고체 상태에서의 높은 형광 양자 수율, 전자 및 정공의 높은 이동도, 진공 중 증착 동안의 화학적 안정성 및 안정한 필름을 형성하는 능력이 포함된다. OLED와 관련된 통상적 문제에는 빠른 노화/짧은 수명, 바람직하지 않은 높은 조작 전압 또는 불충분한 효율성이 포함된다. 따라서, 오래 지속되고 고도로 효율적인 소자를 가능하게 하는 OLED 소자를 위한 신규한 화합물이 요구된다. 이러한 특징을 갖는 화합물에는 전형적으로 특정 HOMO 및 LUMO 에너지 수준 및 HOMO와 LUMO 사이의 충분한 에너지 갭이 요구된다. 또한, 인광 이미터(emitter)를 지원하기 위해서는 높은 삼중항 에너지를 갖는 화합물이 특히 바람직하다.

[0004] KR2009131958A (요약서)에는 유기 광전 소자에 사용하기 위한 특정 2-(퀴놀린-6-일)-벤즈옥사졸 예를 비롯한 방향족 화합물의 다양한 세트가 기재되어 있다. 이러한 화합물은 전하 이동도의 개선 및 다양한 광학 특성을 야기하는 고유의 쌍극자 모멘트를 가지는 것으로 개시되어 있고, 수명, 효율성, 열적 및 전기화학적 안정성을 갖는 것으로 개시되어 있다.

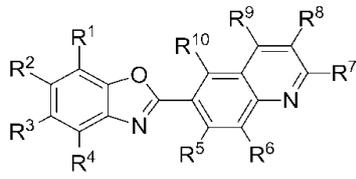
[0005] 다른 퀴놀린-벤즈옥사졸 화합물이 하기 참고문헌에 개시되어 있다. EP1460067A1; JP2011168515A (요약서); JP2000017261A (요약서); JP2000191657 (요약서); US20110081428; WO2009021750; WO2008073451; WO2002016333; WO1996009822; EP694599A2; EP641850A1; EP640676A1; EP640677A1; 및 WO1992015579. 그러나, 상기 논의한 바와 같이, 오래 지속되고 고도로 효율적인 소자를 가능하게 하고, 형광 및 인광 이미터 둘 다에서 사용하기에 적합한 OLED 소자를 위한 신규한 화합물에 대한 요구가 존재한다. 이러한 및 기타 요구는 하기 본 발명에 의해 충족되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 요약

[0007] 본 발명은 하기 화학식 A, B1, B2, B3, B4 또는 C로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.



A) (화학식 A)

[0009] 상기 식에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각, 독립적으로: a) 수소 원자; b) 중수소 원자; c) (C1-C30) 알킬기; d) 치환된 (C1-C30) 알킬기; e) (C6-C50) 아릴기; f) 치환된 (C6-C50) 아릴기; g) (C3-C50) 헤테로아릴기; h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기; i) (C3-C30) 시클로알킬기; j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기; 또는 k)  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 로 나타내어지는 기로부터 선택되며,

[0010] 여기서  $Ar_1$ 은 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴렌기, 및 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0011]  $Ar_2$ 는 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴기, 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴옥시기, 및 치환되거나 비치환된 (C4-C30) 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

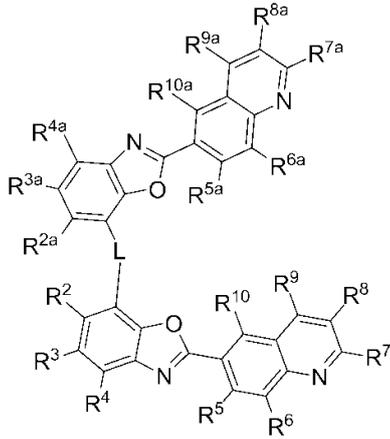
[0012] m은 0 내지 5의 정수이고,

[0013]  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 에서  $-(Ar_1)_m-$  기는 서로 동일하거나 상이하고;

[0014] 단, R1, R2, R3, 및 R4 중 하나 이상이 10개 이상의 탄소 원자 및 1개의 환형 방향족 고리를 포함하며;

[0015] 임의로, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

[0016] 단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10 중 어느 것도 히드록실, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아마이드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않는다.



B1) (화학식 B1)

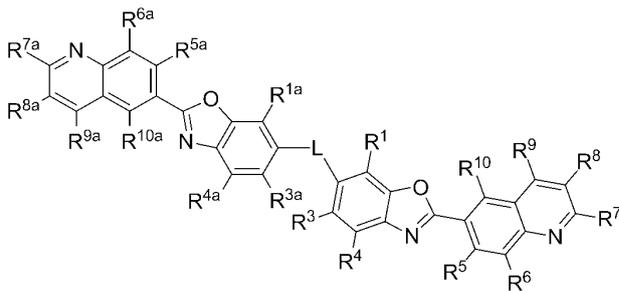
상기 식에서, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되며;

여기서, 임의로, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B2) (화학식 B2)

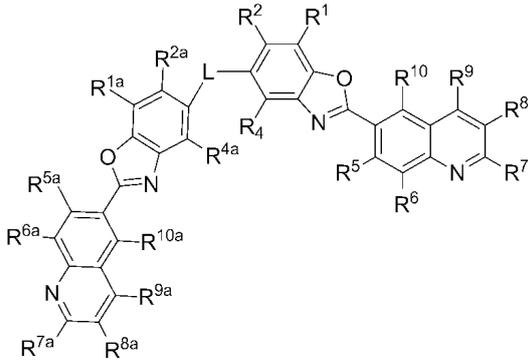
상기 식에서, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되며;

여기서, 임의로, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단 R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B3) (화학식 B3)

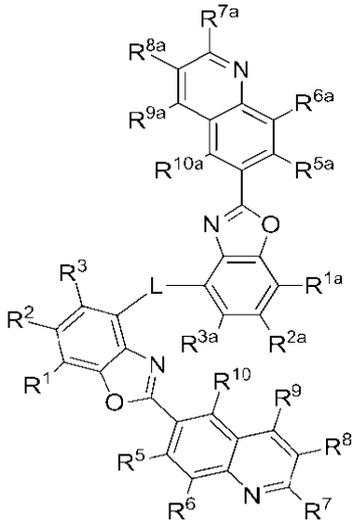
상기 식에서, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;

여기서, 임의로, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로겐, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않고;

L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.



B4) (화학식 B4)

상기 식에서, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;

여기서, 임의로, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10으로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

임의로, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a로부터 선택되는 둘 이상의 R 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성할 수 있고;

단, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도

OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘온, 티옥소티아졸리딘온 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;

[0040] L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.

[0041] 또는

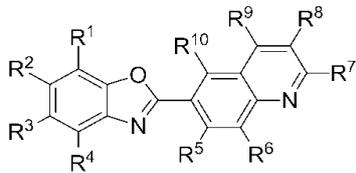
[0042] C) 이의 조합.

**과제의 해결 수단**

[0043] 본 발명의 상세한 설명

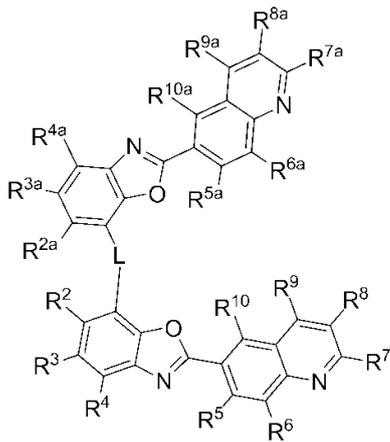
[0044] 전자 필름 및 소자, 예컨대 OLED를 위한 신규한 화합물이 개발되었다. 이러한 화합물은 적합한 HOMO 및 LUMO 수준, HOMO와 LUMO 사이의 적합한 에너지 갭, 높은 삼중항 에너지, 낮은 전류 밀도 및 높은 발광 효율을 가진다. 본 발명의 화합물은 또한 이러한 필름 및 소자에 있어서 적합한 CLogP 값을 가진다. 보다 높은 CLogP 값은 주어진 분자량에 있어서 보다 낮은 헤테로원자- 및 관능기 밀도와 상관관계를 이루는 경향이 있으며, 이러한 특징부가 없는 분자는 보다 우수한 온도 안정성을 지니는 경향이 있다.

[0045] 상기 논의한 바와 같이, 본 발명은 하기 화학식 A, B1, B2, B3, B4 또는 C로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다:



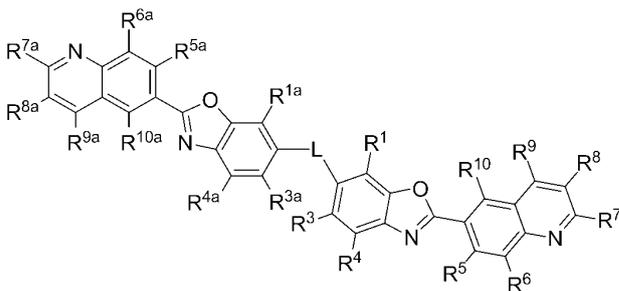
[0046] A) (화학식 A)

[0047] 상기 식에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 상기 정의된 바와 같다.



[0048] B1) (화학식 B1)

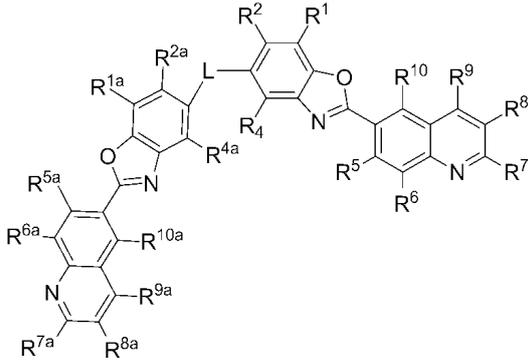
[0049] 상기 식에서, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 상기 정의된 바와 같다.



[0050] B2) (화학식 B2),

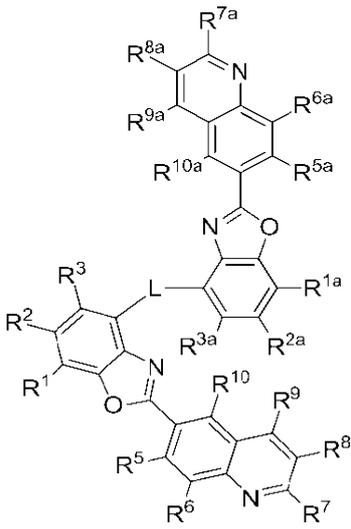
[0051] 상기 식에서, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 상

기 정의된 바와 같다.



[0052] B3) . (화학식 B3),

[0053] 상기 식에서, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 상기 정의된 바와 같다.



[0054] B4) . (화학식 B4),

[0055] 상기 식에서, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 상기 정의된 바와 같다.

[0056] 또는

[0057] C) 이의 조합.

[0058] 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명의 화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의 화합물은 본원에 기재된 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.

[0060] 본원에서 사용되는 R1은 R<sup>1</sup>, R2는 R<sup>2</sup>, R3은 R<sup>3</sup> 등이다. 본원에서 사용되는 R1a는 R<sup>1a</sup>, R2a는 R<sup>2a</sup>, R3a는 R<sup>3a</sup> 등이다.

[0061] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각, 독립적으로, a) 수소 원자; b) 중수소 원자; c) (C1-C30) 알킬기; d) 치환된 (C1-C30) 알킬기; e) (C6-C50) 아릴기; f) 치환된 (C6-C50) 아릴기; g) (C3-C50) 헤테로아릴기; h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기; i) (C3-C30) 시클로알킬기; j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기 또는 k) -(Ar<sub>1</sub>)<sub>m</sub>-(Ar<sub>2</sub>)로 나타내어지는 기로부터 선택되고,

[0062] Ar<sub>1</sub>은 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴렌기, 및 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0063] Ar<sub>2</sub>는 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴기, 치환되거나 비치환된 (C5-C30) 아릴옥시기 및 치환되거나 비치환

된 (C4-C30) 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

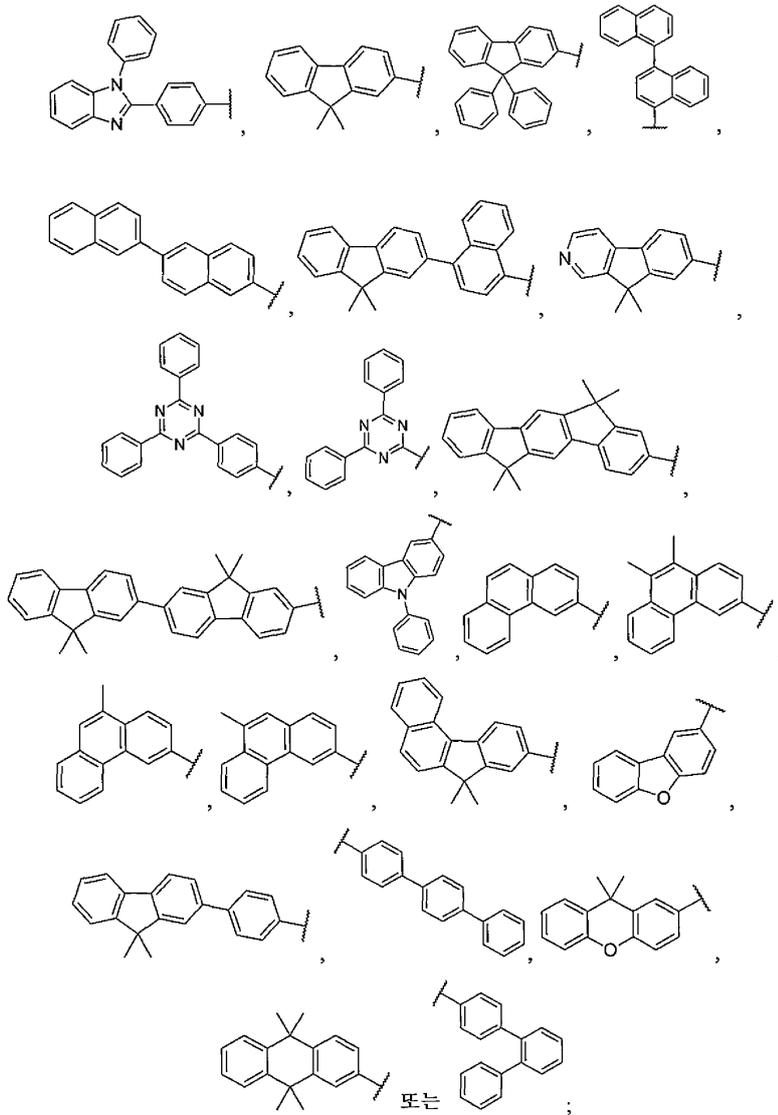
- [0064] m은 0 내지 5의 정수이고,
- [0065]  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 에서  $-(Ar_1)_m-$  기는 서로 동일하거나 상이하고;
- [0066] 단, R1, R2, R3, 및 R4 중 하나 이상은 10개 이상의 탄소 원자 및 1개의 환형 방향족 고리를 포함하며;
- [0067] 단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10 중 어느 것도 히드록실, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며;
- [0068] 화학식 B1에 있어서, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;
- [0069] 단, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R2a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며; L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이고;
- [0070] 화학식 B2에 있어서, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;
- [0071] 단, R1, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R3a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며; L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이고;
- [0072] 화학식 B3에 있어서, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;
- [0073] 단, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며; L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이고;
- [0074] 화학식 B4에 있어서, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각, 독립적으로, a) 수소 원자, b) 중수소 원자, c) (C1-C30) 알킬기, d) 치환된 (C1-C30) 알킬기, e) (C6-C50) 아릴기, f) 치환된 (C6-C50) 아릴기, g) (C3-C50) 헤테로아릴기, h) 치환된 (C3-C50) 헤테로아릴기, i) (C3-C30) 시클로알킬기 또는 j) 치환된 (C3-C30) 시클로알킬기로부터 선택되고;
- [0075] 단, R1, R2, R3, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R1a, R2a, R3a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a 중 어느 것도 OH, 니트릴, 이소니트릴, 술폰, 술폰아미드, 1급 아민, 2급 아민, 4급 암모늄, 아미드, 티오아미드, 할로젠, 황을 함유하는 이환형 잔기, 티아졸리딘디온, 티옥소티아졸리딘 또는 벤즈옥사졸 잔기를 포함하지 않으며; L은 1개 이상의 탄소 원자를 포함하는 연결기이다.
- [0076] 한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물이 화학식 A 또는 화학식 B3으로부터 선택된다.
- [0077] 한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물은 화학식 A로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 수소이다.
- [0078] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R1, R2 및 R4는 수소이다.
- [0079] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 수소이고, 여기서 R1, R2, R3 또는

R4 중 하나 이상은 12개 이상의 탄소 원자를 포함한다. 추가의 실시양태에서, R3은 12개 이상의 탄소 원자를 포함한다.

[0080] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은, 독립적으로, 수소 또는 상기 정의된 바와 같은  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 이고, 여기서 각각의  $Ar_1$ 은, 서로 독립적으로, 페닐렌기, (C1-C10 알킬)페닐렌기, 나프틸렌기, (C1-C10 알킬)나프틸렌기, 플루오레닐렌기, (C1-C10 알킬)플루오레닐렌기, 디(C1-C10 알킬)플루오레닐렌기, 페난트릴렌기, (C1-C10 알킬)페난트릴렌기, 디(C1-C10 알킬)페난트릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 또는 R9 중 하나 이상은 수소가 아니다.

[0081] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은, 독립적으로, 수소 또는 상기 정의된 바와 같은  $-(Ar_1)_m-(Ar_2)$ 이고, 여기서  $Ar_2$ 는 페닐기, (C1-C10 알킬)페닐기, 디(C1-C10 알킬)페닐기, (C6-C14 아릴)페닐기, 디(C6-C14 아릴)페닐기, 나프틸기, (C1-C10 알킬)나프틸기, 디(C1-C10 알킬)나프틸기, (C6-C14 아릴)나프틸기, 디(C6-C14 아릴)나프틸기, 안트릴기, (C1-C10 알킬)안트릴기, 디(C1-C10 알킬)안트릴기, (C6-C14 아릴)안트릴기, 디(C6-C14 아릴)안트릴기, 테트라(C1-C10 알킬)-9,10-디히드로안트라세닐기, 페난트릴기, (C1-C10 알킬)페난트릴기, 디(C1-C10 알킬)페난트릴기, (C6-C14 아릴)페난트릴기, 디(C6-C14 아릴)페난트릴기, 플루오레닐기, C1-C10 알킬 플루오레닐기, 디(C1-C10 알킬)플루오레닐기, (C6-C14 아릴)플루오레닐기, 디(C6-C14 아릴)플루오레닐기, 피리딜기, (C1-C10 알킬)피리딜기, 디(C1-C10 알킬)피리딜기, 피레닐기, (C1-C10 알킬)피레닐기, 디(C1-C10 알킬)피레닐기, (C6-C14 아릴)피레닐기, 디(C6-C14 아릴)피레닐기, 페난트롤리닐기, (C1-C10 알킬)페난트롤리닐기, 디(C1-C10 알킬)페난트롤리닐기, (C6-C14 아릴)페난트롤리닐기, 디(C6-C14 아릴)페난트롤리닐기, 벤즈이미다졸릴기, (C1-C10 알킬)벤즈이미다졸릴기, 디(C1-C10 알킬)벤즈이미다졸릴기, (C6-C14 아릴)벤즈이미다졸릴기, 디(C6-C14 아릴)벤즈이미다졸릴기, 이미다졸피리디닐기, (C1-C10 알킬)이미다졸피리디닐기, 디(C1-C10 알킬)이미다졸피리디닐기, (C6-C14 아릴)이미다졸피리디닐기, 디(C6-C14 아릴)이미다졸피리디닐기, 이미다졸피리미디닐기, (C1-C10 알킬)이미다졸피리미디닐기, 디(C1-C10 알킬)이미다졸피리미디닐기, (C6-C14 아릴)이미다졸피리미디닐기, 디(C6-C14 아릴)이미다졸피리미디닐기, 카르바졸릴기, (C1-C10 알킬)카르바졸릴기, 디(C1-C10 알킬)카르바졸릴기, (C6-C14 아릴)카르바졸릴기, 디(C6-C14 아릴)카르바졸릴기, 디(C1-C10)알킬-9H-인데노[2,1-c]피리딘기, 디(C6-C14 아릴)-1,3,5-트리아지닐기, 테트라(C1-C10)알킬-6,12-디히드로인데노[1,2-b]플루오레닐기, 이미다졸피리미디닐기, 디(C1-C10)알킬-9H-잔테닐기, 벤조푸라닐기, 디벤조[b,d]푸라닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고; 단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 또는 R9 중 하나 이상은 수소가 아니다. 추가의 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, 각각의 R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 수소이다.

[0082] 한 실시양태에서, 화학식 A에 있어서, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각, 독립적으로, 수소이거나 하기 치환기의 군으로부터 선택된다.



[0083]

[0084]

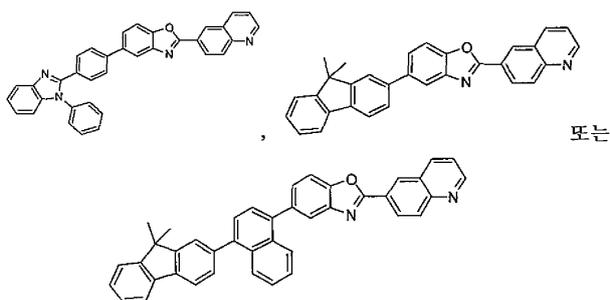
상기 식에서, 각각 치환기의 외부 연결점은 현 IUPAC 표준: 문헌 [*Pure Appl. Chem.*, 2008, 80, 277 (*Graphical representation standards for chemical structural diagrams*)]에서 권고되는 바와 같이 물결선으로 표시되나,

[0085]

단, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10 중 하나 이상은 수소이다. 추가의 실시양태에서, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각 수소이다. 추가의 실시양태에서, R1 및 R4는 각각 수소이다. 추가의 실시양태에서, R2는 수소이다.

[0086]

한 실시양태에서, 화학식 A의 화합물은 다음으로부터 선택된다.



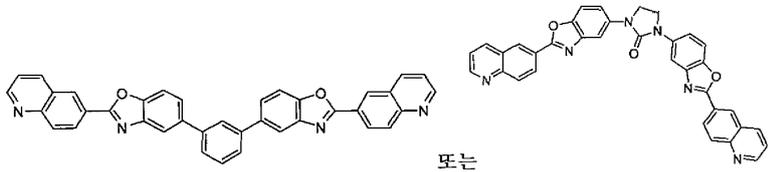
[0087]

화학식 A의 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.

[0089]

한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물은 화학식 B3으로부터 선택된다.

- [0090] 한 실시양태에서, 화학식 B3에 있어서, L은 2개 이상의 탄소 원자를 포함한다.
- [0091] 한 실시양태에서, 화학식 B3에 있어서, L은 5개 이상의 원자를 포함하는 환형 구조이다.
- [0092] 한 실시양태에서, 화학식 B3에 있어서, L은 1개 이상의 C=C 이중 결합 또는 1개 이상의 C=O 이중 결합을 포함한다.
- [0093] 한 실시양태에서, 화학식 B3에 있어서, R1, R2, R4, R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각 수소이다. 추가의 실시양태에서, R1a, R2a, R4a, R5a, R6a, R7a, R8a, R9a 및 R10a는 각각 수소이다.
- [0094] 한 실시양태에서, 화학식 B3의 화합물은 다음으로부터 선택된다.



- [0095]
- [0096] 화학식 B3의 화합물은 본원에 기재되는 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0097] 한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물은 화학식 B1로부터 선택된다.
- [0098] 한 실시양태에서, 화학식 B1에 있어서, L은 2개 이상의 탄소 원자를 포함한다.
- [0099] 한 실시양태에서, 화학식 B1에 있어서, L은 5개 이상의 원자를 포함하는 환형 구조이다.
- [0100] 한 실시양태에서, 화학식 B1에 있어서, L은 1개 이상의 C=C 이중 결합 또는 1개 이상의 C=O 이중 결합을 포함한다.
- [0101] 화학식 B1의 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0102] 한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물은 화학식 B2로부터 선택된다.
- [0103] 한 실시양태에서, 화학식 B2에 있어서, L은 2개 이상의 탄소 원자를 포함한다.
- [0104] 한 실시양태에서, 화학식 B2에 있어서, L은 5개 이상의 원자를 포함하는 환형 구조이다.
- [0105] 한 실시양태에서, 화학식 B2에 있어서, L은 1개 이상의 C=C 이중 결합 또는 1개 이상의 C=O 이중 결합을 포함한다.
- [0106] 화학식 B2의 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0107] 한 실시양태에서, 1종 이상의 화합물은 화학식 B4로부터 선택된다.
- [0108] 한 실시양태에서, 화학식 B4에 있어서, L은 2개 이상의 탄소 원자를 포함한다.
- [0109] 한 실시양태에서, 화학식 B4에 있어서, L은 5개 이상의 원자를 포함하는 환형 구조이다.
- [0110] 한 실시양태에서, 화학식 B4에 있어서, L은 1개 이상의 C=C 이중 결합 또는 1개 이상의 C=O 이중 결합을 포함한다.
- [0111] 화학식 B4의 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0112] 한 실시양태에서, "CLogP" 함수 컴바이오드로우 울트라(ChemBioDraw Ultra), 버전 12.0.2.1076, 캠브리지소프트 2010에서 실행되는 바와 같은 "화학적 특성" 계산으로 결정했을 때 (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 CLogP 값은 6.4 초과이다. Log P는 분배 계수이고, 이는 화합물의 친수성 척도이다. CLogP는 Log P를 예측하기 위한 통상적인 예측적 계산 방법이다. 추가의 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 CLogP 값은 6.8 초과, 또한 7.0 초과, 또한 7.2 초과 또는 또한 7.4 초과이다.
- [0113] 한 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 분자량은 400g/몰 이상, 또한 450g/몰 이상이다.
- [0114] 한 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 HOMO 수준은 -7.0eV 내지 -5.0eV,

또한 -6.5eV 내지 -5.0eV, 또한 -6.0eV 내지 -5.0eV이다.

- [0115] 한 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 LUMO 수준은 -1.6eV 내지 -2.2eV, 또한 -1.7eV 내지 -2.2eV, 또한 -1.8eV 내지 -2.2eV이다.
- [0116] 한 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 삼중항 에너지 수준은 1.9 eV 내지 4.0eV, 또한 2.0eV 내지 3.5eV, 또한 2.1eV 내지 3.0eV이다.
- [0117] 한 실시양태에서, (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 1종 이상의 화합물의 승화 온도 200°C 이상이다.
- [0118] 본 발명의 (화학식 A, B1, B2, B3 또는 B4의) 화합물은 본원에 기재된 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0119] 한 실시양태에서, 조성물은 금속 퀴놀레이트를 추가로 포함한다. 추가의 실시양태에서, 금속 퀴놀레이트는 리튬 퀴놀레이트이다.
- [0120] 한 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 10 내지 90중량%의 금속 퀴놀레이트를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 10 내지 50중량%의 금속 퀴놀레이트를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 20 내지 50중량%의 금속 퀴놀레이트를 포함한다.
- [0121] 한 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 10 내지 90중량%의 리튬 퀴놀레이트를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 10 내지 50중량%의 리튬 퀴놀레이트를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 조성물의 중량을 기준으로 조성물은 20 내지 50중량%의 리튬 퀴놀레이트를 포함한다.
- [0122] 본 발명의 조성물은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0123] 본 발명은 또한 본원에 기재된 하나 이상의 실시양태의 본 발명의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 층을 포함하는 필름을 제공한다.
- [0124] 본 발명은 또한 본원에 기재된 하나 이상의 실시양태의 본 발명의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 층을 포함하는 전자 소자를 제공한다.
- [0125] 본 발명은 또한 본원에 기재된 하나 이상의 실시양태의 본 발명의 조성물로부터 형성된 하나 이상의 성분을 포함하는 전자 소자를 제공한다.
- [0126] 본 발명의 조성물은 유기 발광 다이오드 (OLED) 또는 유기 태양 전지를 비롯한 관련 유기 전자 소자에서의 적용에 유용하다. 더 구체적으로, 본 발명의 조성물은 HIL (정공 주입 층), HTL (정공 수송 층), EML (호스트 및 도판트를 포함한 발광층), ETL (전자 수송 층)을 비롯한 OLED의 개별 층에서 적용된다.
- [0127] 본 발명의 필름은 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 소자는 본원에 기재된 바와 같은 둘 이상의 실시양태의 조합을 포함할 수 있다.
- [0129] 본원에 사용되는 용어 "아릴"은 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼을 나타낸다. 아릴기는 단일환형 및/또는 융합 고리 시스템일 수 있으며, 이의 각각의 고리는 적합하게는 4 내지 7, 바람직하게는 5 또는 6개의 환형 원자를 함유할 수 있다. 2개 이상의 아릴기가 단일 결합(들)을 통해 조합된 구조가 또한 포함된다. 특정 예에는, 비제한적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피레닐, 페릴레닐, 크리세닐, 나프타세닐, 플루오르안테닐 등이 포함된다. 나프틸은 1-나프틸 또는 2-나프틸일 수 있고, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 또는 9-안트릴일 수 있고, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 또는 9-플루오레닐 중 임의의 하나 일 수 있다.
- [0130] 본원에 사용되는 "헤테로아릴"은, 예를 들어 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로원자를 함유하는 아릴기를 의미한다. 헤테로아릴은 1개 이상의 벤젠 고리(들)에 융합되고, 부분적으로 포화될 수 있는, 5- 또는 6-원 단일환형 헤테로아릴 또는 폴리환형 헤테로아릴일 수 있다. 단일 결합을 통해 결합된 1개 이상의 헤테로아릴기(들)를 갖는 구조가 또한 포함된다. 헤테로아릴기는 2가 아릴기를 포함할 수 있고, 이의 헤테로원자는 산화 또는 4급화되어 N-산화물, 4급 염 등을 형성한다. 특정 예에는, 비제한적으로 단일환형 헤테로아릴기, 예컨대 푸릴, 티오펜, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 티아디아졸, 이소티아졸, 이속사졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸, 테트라졸, 푸라지닐, 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐; 폴리환형 헤테로아릴기, 예컨대 벤조푸라닐, 벤조티오펜, 이소벤조푸라닐, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 벤즈이속사졸, 벤즈옥사졸, 이소인돌, 인돌,

인다졸릴, 벤조티아-디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 쿠나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카르바졸릴, 페난트리디닐 및 벤조디옥솔릴; 및 이의 상응하는 N-산화물 (예를 들어, 피리딜 N-옥시드, 퀴놀릴 N-옥시드) 및 4급 염이 포함된다.

[0131] 치환기의 일부 예에는 다음이 포함된다: 중수소, 할로젠, 할로젠 치환기(들)를 갖거나 갖지 않는 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴 치환기(들)를 갖거나 갖지 않는 (C3-C30)헤테로아릴, 예를 들어 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1종 이상의 헤테로원자(들)를 함유하는 5- 내지 7-원 헤테로시클로알킬, 1개 이상의 방향족 고리(들)와 융합된 5- 내지 7-원 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 1개 이상의 방향족 고리(들)와 융합된 (C6-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C30)비시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카르바졸릴, NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, BR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>, PR<sub>25</sub>R<sub>26</sub>, P(=O)R<sub>27</sub>R<sub>28</sub> [여기서, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>28</sub>은 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴을 나타냄], (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카르보닐, (C1-C30)알킬카르보닐, (C6-C30)아릴카르보닐, (C6-C30)아릴옥시카르보닐, (C1-C30)알콕시카르보닐옥시, (C1-C30)알킬카르보닐옥시, (C6-C30)아릴카르보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카르보닐옥시, 카르복실, 니트로 및 히드록실; 또는 인접 치환기가 함께 연결되어 고리를 형성하는 것.

**발명의 효과**

[0132] 오래 지속되고 고도로 효율적인 소자를 가능하게 하고, 형광 및 인광 이미터 둘 다에서 사용하기에 적합한 OLED 소자를 위한 신규한 화합물이 수득된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0133] 실험

[0134] 시약 및 시험 방법

[0135] 모든 용매 및 시약은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific), 아크로스(Acros), TCI 및 알파 에이사(Alfa Aesar)를 비롯한 판매사로부터 수득했고, 이는 이용가능한 최고 순도로 사용했고/했거나 필요시 사용전에 재결정화했다. 건조 용매를 인-하우스 정제/조제 시스템 (헥산, 톨루엔, 테트라히드로푸란 및 디에틸 에테르)으로부터 수득했거나, 시그마-알드리치로부터 구매했다. 물에 민감한 화합물을 포함한 모든 실험은 질소 분위기하 "오븐 건조된" 유리기구에서 또는 글러브박스 내에서 수행했다. 반응은 UV 광 및/또는 과광간산칼륨 염색으로 시각화되는, 예비코팅된 알루미늄 판 (VWR 60 F254) 상 분석 박막 크로마토그래피(TLC)로 모니터링하였다. 플래시 크로마토그래피를 그레이스리졸브(GRACERESOLV) 카트리지를 갖는 ISCO 콤비플래시(COMBIFLASH) 시스템 상에서 수행했다.

[0136] 1H-NMR-스펙트럼 (500MHz 또는 400MHz)은 달리 지시되지 않는 한 30°C에서 바리안(Varian) VNMR5-500 또는 VNMR5-400 분광계에서 수득했다. 화학적 이동은 사용된 NMR 용매에 따라 다음 중 하나를 참고한다: CDC1<sub>3</sub> 중 CHCl<sub>3</sub> (δ=0.00) 중의 TMS, 벤젠-d<sub>6</sub> 중 벤젠-d<sub>6</sub> (7.15) 또는 DMSO-d<sub>6</sub> 중 DMSO-d<sub>6</sub> (δ 2.50). 필요시, 피크 배정은 구조 정체를 확인하기 위해 COSY, HSQC 또는 NOESY 실험의 도움을 받아 수행했다.

[0137] <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 (125MHz 또는 100MHz)은 바리안 VNMR5-500 또는 VNMR5-400 분광계 상에서 수득했고, 사용된 NMR 용매에 따라 용매 또는 기준 신호 (0.0 - CDC1<sub>3</sub> 중 TMS, 128.02 - 벤젠-d<sub>6</sub>, 39.43 - DMSO-d<sub>6</sub>)를 참고한다.

[0138] 루틴한 LC/MS 연구를 아래와 같이 수행했다. "THF 중 3mg/ml 용액"으로서의 샘플의 5μl 분취량을 애질런트 6520 QToF, 4중극 비행 시간 MS 시스템에 커플링된 애질런트(AGILENT) 1200SL 2원 구매 액체 크로마토그래피에 PI 모드에서 작동하는 이중 분무 전자분무 (ESI) 인터페이스를 통해 주입했다. 하기 분석 조건을 사용했다: 컬럼: 150 x 4.6mm ID, 3.5μm ZORBAX SB-C8; 컬럼 온도: 40°C; 이동상: 75/25 A/B에서 40분에 15/85 A/B; 용매 A = 물 중 0.1v% 포름산; 용매 B = THF; 유속 1.0mL/min; UV 검출: 다이오드 어레이 210 내지 600nm (추출된 파장 250,280nm); ESI 조건: 기체 온도 365°C; 기체 유속 - 8ml/min; 모세관 - 3.5kV; 네블라이저 - 40PSI; 프래그멘터 -145V.

[0139] 모든 계산 (오비탈 에너지 등)에는 가우시안(Gaussian)09 프로그램<sup>1</sup>을 이용했다. 계산은 하이브리드 밀도 범함

수 이론 (DFT) 방법, B3LYP<sup>2</sup> 및 6-31G\* (5d) 기초 세트에 수행했다.<sup>3</sup> 일중항 상태 계산에는 닫힌 껍질 (closed shell) 근사치를 이용했고, 삼중항 상태 계산에는 열린 껍질 근사치를 이용했다. 모든 값은 전자 볼트(eV)로 표시했다. HOMO 및 LUMO 값은 일중항 기저 상태의 최적화 기하구조의 오비탈 에너지로부터 결정했다. 삼중항 에너지를 최적화 삼중항 상태와 최적화 일중항 상태의 총 에너지의 차이로 측정했다.

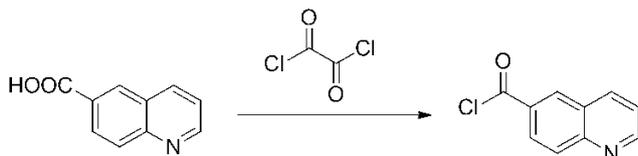
[0140] 또한 다음을 참고한다: 1. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, N.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[0141] 2. (a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev B* 1988, *37*, 785. (c) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* 1989, *157*, 200.

[0142] 3. (a) Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* 1971, *54*, 724. (b) Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* 1972, *56*, 2257. (c) Gordon, M.S. *Chem. Phys. Lett.* 1980, *76*, 163.

[0143] 개별 반응

[0144] 퀴놀린-6-카르보닐 클로라이드 (전구체 1)



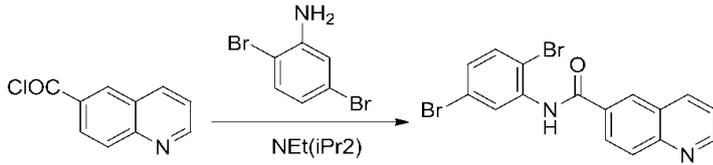
[0145]

[0146] 질소하에서, 가스 스크러버 셋업에 부착된 격막 및 건조 튜브가 장착된 1L 둥근 바닥 플라스크에 25.4g (146.5mmol) 퀴놀린-6-카르복실산을 채웠다. 1,4-디옥산 (250mL)을 10개의 DMF 액적과 함께 첨가했다. 글러브 박스 내에서, 옥살릴 클로라이드 (25.1g, 197.8mmol, 1.35eq)를 격막 바이알에 넣어 칭량했다. 바이알을 막고, 글러브박스로부터 꺼내고, 칭량한 옥살릴 클로라이드를 질소하에서 주사기를 통해 분량으로 반응물에 첨가했다. 대부분의 기체 발생이 멈출때까지 반응물을 교반했다. 반응물은 밤새 실온에서 교반했다. 휘발물질을 회전 증발기를 사용하여 제거했다. 미량의 HCl을, 회전 증발기를 사용하여 계속적으로 증발되는 여러 분취량의 건조 톨루엔 첨가로 제거했다. 최종 생성물은 무색 내지 약간 황색의 분말 형태로 수득했다(28.0g, 146.4mmol, 100%).

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.35 (dd, *J* = 5.2, 1.5 Hz, 1H), 9.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 9.09 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 9.01 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.64 (dd, *J* = 9.1, 2.0 Hz, 1H), 8.14 (dd, *J* = 8.4, 5.2 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 122.92, 123.90, 128.21, 133.44, 133.79, 134.55, 140.95, 146.44, 147.11, 166.69.

[0147]

[0148] N-(2,5-디브로모페닐)퀴놀린-6-카르복스아미드 (전구체 2)



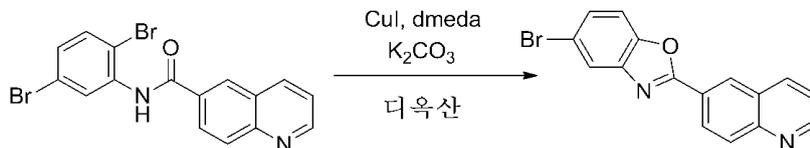
[0149]

[0150] 2,5-디브로모아닐린을 톨루엔/헥산 용매 혼합물로부터 재결정화했다. 질소하에서, 보다 큰 교반 막대 및 환류 응축기가 장착된 1L 1구 둥근 바닥 플라스크 내에서, 2,6-디브로모아닐린 (36.1g, 144mmol) 및 퀴놀린-6-카르보닐 클로라이드 (전구체 1, 27.3g, 142mmol, 0.99eq)를 건조 1,4-디옥산 (350mL) 중에 용해시켰다. 후니그 염기 (37.2g, 288mmol, 2.0eq)를 교반하면서 첨가했다. 플라스크의 내용물이 반응 발열에 의해 대략 40℃로 가열되었다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 다시 냉각시켰다. 반응물을 오일조 내에서 20시간 동안 100℃로 가열했다. TLC를 수행하여 2,5-디브로모아닐린의 완전한 소비를 확인했다. 반응 혼합물을 1.5L의 물에 고온일 때 붓고, 이 때 미세한 침전물이 형성되었다. 용액을 탄산나트륨으로 염기성화하고 여과했다. 수집된 잔류물을 석션으로 건조시키고, 아세톤 (25mL) 및 톨루엔 (25mL)으로 세척했다. 여과 케이크를 1L 플라스크로 옮기고, 미량의 물을 회전 증발기 상에서 톨루엔과 공비 증류로 제거한 후, 밤새 고 진공을 적용했다. 건조된 잔류물을, 탈색제로서 활성탄을 사용하여 모노클로로벤젠 (1.5L)으로부터 재결정화시켰다. 결정을 여과하여 단리하고, 고 진공하에서 건조시켰다 (45.05g, 111mmol, 77.1%, 희백색 침상). 1,4-디옥산 (~0.9 L)으로부터 재결정화시켜 추가의 정제를 달성했다. 최종 생성물 (40.0g, 98.5mmol, 68.5%)을 희백색 결정 (판상) 형태로 수득했다.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10.38 (s, 1H), 9.03 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.68 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.55 (ddd, *J* = 8.3, 1.6, 0.8 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.65 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 119.73, 120.70, 122.78, 127.59, 128.26, 129.19, 129.77, 131.01, 131.25, 132.09, 134.78, 137.63, 138.58, 149.45, 152.86, 165.52. GC/CI<sup>+</sup> m/z (%): 404.96 (50) [M+H, 2 × <sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>, 406.97 (100) [M+H, <sup>79</sup>Br, <sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>, 408.96 (50) [M+H, 2 × <sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>.

[0151]

[0152] 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3)



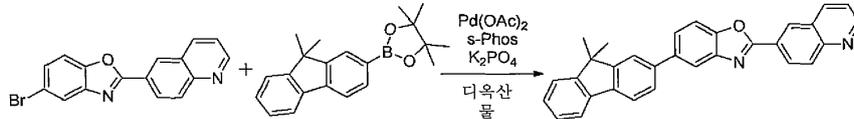
[0153]

[0154] 모든 반응 단계를 글러브 박스 내에서 수행했다. 요오드화구리 (821mg, 4.31mmol, 0.05eq)를 1,4-디옥산 (8mL) 중에 용해시키고, *N,N'*-디메틸에틸렌-디아민 (928μl, 760mg, 8.62mmol, 0.1eq)을 첨가했다. 전구체 2 (35.0g, 86.2mmol, 1.0eq)를 별도의 1L 플라스크에 넣어 칭량했다. 트리칼륨 포스페이트 (54.9g, 259mmol, 3.0eq)를 막자사발로 미세하게 분쇄하고 (글러브 박스 내에서), 플라스크에 300mL의 1,4-디옥산과 함께 첨가했다. 요오드화구리 / *N,N'*-디메틸에틸렌디아민 용액을 첨가하여 반응을 시작하고, 강하게 교반하고, 밤새 90℃로 가열했다. 반응 용기의 내용물을 희석된 수산화암모늄 수용액에 부어 넣어 생성물을 침전시켰다. 침전물을 여과하여 단리하고, 물로 세척하고, 이어 소량의 아세톤으로 세척하고, 고 진공 하에서 건조시켰다. 건조된 침전물을 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 및 염기성 알루미늄의 짧은 플러그를 통해 여과했다. 용리액을 수집하고, 용매를 회전 증발기로 제거했다. 잔류물을 최소량의 비등 에틸 아세테이트 (대략 1L) 중에 용해시켰다. 듀어(Dewar) 용기 내에서 점진적으로 냉각시켜, 그 결과 순수한 벤조옥사졸이 무색 미세결정 형태로 결정화되었다. 생성물은 여과하여 단리하고 고 진공하에서 건조시켰다 (17.0g, 52.3mmol, 60.7%).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.00 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.71 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.51 (dd, *J* = 8.9, 2.0 Hz, 1H), 8.31 – 8.24 (m, 1H), 8.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.93 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.53 – 7.45 (m, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 111.84, 117.55, 122.13, 123.17, 124.67, 127.57, 127.95, 128.19, 128.44, 130.56, 136.81, 143.74, 149.58, 149.91, 152.18, 163.47; GC/ESI<sup>+</sup> *m/z* (%): 326.03 (100) [M+H], <sup>79</sup>Br<sup>+</sup>, 328.03 (100) [M+H, <sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>.

[0155]

[0156] 5-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (화합물 1)



[0157]

[0158]

글러브 박스 내에서, Pd(OAc)<sub>2</sub> (20.7mg, 92μmol, 0.005eq) 및 s-Phos [2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 알드리치로부터 입수가가능함] (75.8mg, 185μmol, 0.01eq)를 2.5mL의 1,4-디옥산 중에 용해시켰다. 트리칼륨 포스페이트 (11.8g, 55.4mmol, 3eq)를 250mL 둥근 바닥 플라스크에 넣어 칭량하고, 12mL의 물을 첨가했다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3, 6.00g, 18.5mmol) 및 2-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (알파 에이사로부터 입수가가능함, 7.09g, 22.14mmol, 1.2eq)을 1,4-디옥산 (75mL) 중에 용해시키고, 트리칼륨 포스페이트/물 슬러리에 첨가했다. 교반하는 동안, 촉매 용액을 반응물에 첨가하고, 이를 밤새 실온에서 계속 교반했다. 반응물을 그 후 대략 300mL 클로로포름으로 희석하고, 염기성 알루미늄 및 실리카의 플러그를 통해 여과했다. 플래시 컬럼 정제 (클로로포름 중 0 - 2% 메탄올)로 생성물의 깨끗한 분리가 초래되었다. 회전 증발을 통해 용매를 제거한 후, 잔류물을 저해제-무함유 1,4-디옥산으로부터 재결정화시켰다.

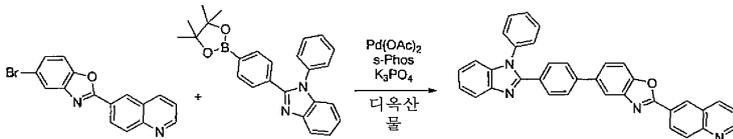
[0159]

생성물을 무색 침상 형태로 수득했고, 이를 여과하여 단리하고 소량의 1,4-디옥산 (4.15g, 9.46mmol, 51.3%, 유기 순도: LC/MS에 따라 100.0%)으로 세척했다. 결정의 제2 회분을 고온에서 농축시켜 모액으로부터 수득한 후, 밤새 실온으로 천천히 냉각시켰다 (1.94g, 4.41mmol, 23.9%, 유기 순도: 99.8%). 이 반응의 합한 수율 (combined yield)은 75.2%였다.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.99 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.75 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.58 (dd, *J* = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 8.28 (dt, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.07 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.77 – 7.73 (m, 1H), 7.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.67 (s, 2H), 7.62 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.35 (pd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 1.56 (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 27.25, 67.08, 110.63, 118.57, 120.10, 120.38, 121.68, 122.06, 122.62, 125.15, 126.45, 127.05, 127.33, 127.66, 127.90, 128.00, 130.47, 136.82, 138.55, 138.73, 139.07, 140.01, 142.81, 149.47, 150.41, 152.00, 153.84, 154.38, 162.94; ESI/LC/MS/MS: *m/z* = 439 (베이스 피크, [M+H]<sup>+</sup>), 423, 241, 239, 129, 155, 268 로 단편화. CLogP: 8.259 (캠바이오드로우 울트라, 버전 12.0.2.1076, 캠브리지소프트 2010). 부가적으로 계산된 데이터: HOMO: -5.56eV, LUMO: -1.91eV, 삼중항 에너지: 2.42eV.

[0160]

[0161] 5-(4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐)-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (화합물 2)



[0162]

[0163]

글러브 박스 내에서, Pd(OAc)<sub>2</sub> (19.0mg, 85μmol) 및 s-Phos [2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 알드리치로부터 입수가가능함] (69.4mg, 169μmol)를 1,4-디옥산 (1mL) 중에 용해시켰다. 트리칼륨 포스페이트 (10.8g, 50.7mmol, 3eq)를 20mL 바이알에 넣어 칭량하고, 10.6mL의 탈기된 물을 첨가했다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 ((전구체 3, 5.50g, 16.9mmol) 및 1-페닐-2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸 (7.04g, 17.8mmol, 1.05eq; 이러한 보론산 에스테르의 합성은 당업계, 예

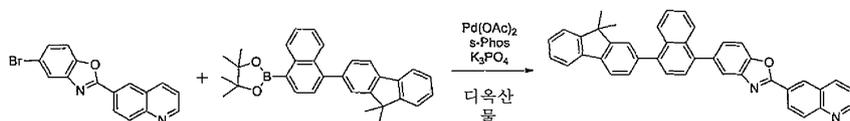
US20100326526A1에 공지되어 있음))을 70mL 1,4-디옥산 중에 용해시키고, 트리칼륨 포스페이트 수용액을 첨가한 후 촉매 용액을 첨가했다. 혼합물을 밤새 실온에서 교반했다.

[0164] 클로로포름 및 물을 첨가하여, 두 상이 맑게 보일 때까지 반응물을 워크업했다. 클로로포름 상을 분리했고, 수성 상을 클로로포름으로 재추출했고, 조합된 유기 상을 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 혼합물을 염기성 알루미늄 및 활성탄의 짧은 플러그를 통해 여과하고, 용매의 회전 증발을 통해 실리카에 흡착시켰다. 분말을 ISCO 드라이로딩(dryloading) 카트리지 내 염기성 알루미늄의 플러그의 상부에 적재했다. 화합물을 350g 그레이스(Grace) 순상 실리카 카트리지 및 클로로포름 중 1% MeOH, 등용매 구배를 이용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제했다. TLC-순수 분획을 조합하고, 용매를 회전 증발로 제거했다. 고온의 톨루엔을 잔류물에 첨가하자 그 결과 결정화가 지연되었다. 미세한 결정을 여과하여 단리하고 밤새 고 진공하 50℃에서 건조시켰다.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.99 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.55 (dd, *J* = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 8.28 (ddd, *J* = 8.6, 1.6, 0.7 Hz, 1H), 8.24 (dd, *J* = 8.8, 0.7 Hz, 1H), 7.98 (dd, *J* = 1.7, 0.7 Hz, 1H), 7.92 (dt, *J* = 8.1, 0.9 Hz, 1H), 7.74 – 7.44 (m, 10H), 7.40 – 7.32 (m, 3H), 7.30 – 7.22 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 110.45, 110.78, 118.56, 119.86, 122.09, 123.04, 123.39, 124.97, 125.04, 127.19, 127.50, 127.65, 127.98, 128.00, 128.68, 128.92, 129.92, 129.97, 130.49, 136.84, 137.07, 137.38, 137.57, 141.72, 142.85, 143.08, 149.49, 150.72, 151.94, 152.06, 163.08; ESI/LC/MS/MS: *m/z* = 515 (베이스 피크, [M+H]<sup>+</sup>), 167, 332, 515 로 단편화. CLogP: 8.918 (캠바이오드로우 울트라, 버전 12.0.2.1076, 캠브리지소프트 2010). 부가적으로 계산된 데이터: HOMO: -5.59eV, LUMO: -1.94eV, 삼중항 에너지: 2.47eV.

[0165]

[0166] 5-(4-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-3-일)나프탈렌-1-일)-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (화합물 3)



[0167]

[0168] 클러브 박스 내에서, Pd(OAc)<sub>2</sub> (9.2mg, 41 μmol) 및 s-Phos [2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 알드리치로부터 입수가능함] (33.7mg, 82.1 μmol)를 1,4-디옥산 (1mL) 중에 용해시켰다. 트리칼륨 포스페이트 (5.23g, 24.6mmol, 3eq)를 20mL 바이알에 넣어 칭량하고, 5.16mL의 물을 첨가했다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3, 2.67g, 8.21mmol) 및 2-(4-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)나프탈렌-1-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (4.40g, 9.85mmol, 1.2eq, 이러한 보론산 에스테르의 합성은 당업계, 예 WO2009139499A1에 공지되어 있음)을 33mL의 1,4-디옥산 중에 용해시키고, 트리칼륨 포스페이트 수용액을 첨가한 후, 촉매 용액을 첨가했다. 반응물을 밤새 실온에서 교반했다. 클로로포름 및 물을 첨가하여 두 상이 맑게 보일 때까지 반응물을 워크업했다. 클로로포름 상을 분리했고, 수성 상을 클로로포름으로 재추출했고, 조합된 유기 상을 황산마그네슘 상에서 건조시키고 활성탄으로 처리했다. 혼합물을 실리카 및 염기성 알루미늄의 짧은 플러그를 통해 여과하고, 회전증발시켜 건조시켰다. 잔류물을, 220g 순상 실리카 카트리지 (그레이스), 및 톨루엔 중 0-12% 에틸 아세테이트 구배를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제했다. TLC-순수 분획을 수집하고, 감압하에서 용매를 제거했다. 유리질 잔류물을 소량의 톨루엔 (~30-50mL)에 용해시키고, 핵산을 침전점 직전에 천천히 첨가했다. 용액을 결정화를 위해 밤새 정치시켰다.

[0169] 결정을 여과하여 단리하고 고 진공하 45℃에서 밤새 건조시켰다. 생성물을 무색의 미세결정의 형태로 수득했다 (2.92g, 5.67mmol, 69.1%, 순도: HPLC로 99.8%). 제2 회분 (0.76g, 1.48mmol, 18.1%, 순도: HPLC로 99.6%)을, 모액을 완전히 증발시키고, 최소량의 톨루엔에 재용해시키고, 침전점 직전에 핵산을 첨가하여 수득했다. 화합물을 승화시켜 추가로 정제했고, 이는 회분의 순도를 각각 99.8% 및 99.7%로 만들었다.

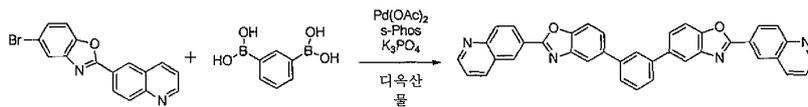
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.01 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H), 8.82 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.62 (dd, *J* = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 8.32 (ddd, *J* = 8.6, 1.6, 0.7 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 8.8, 0.8 Hz, 1H), 8.09 (ddt, *J* = 6.8, 3.3, 1.7 Hz, 1H), 8.04 – 7.97 (m, 2H), 7.86 (dd, *J* = 7.7, 0.6 Hz, 1H), 7.83 – 7.77 (m, 1H), 7.76 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 1.6, 0.6 Hz, 1H), 7.62 – 7.42 (m, 8H), 7.42 – 7.31 (m, 2H), 1.57 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 27.24, 47.01, 110.33, 119.79, 120.10, 121.64, 122.11, 122.66, 124.52, 125.23, 125.99, 126.05, 126.33, 126.54, 126.58, 126.91, 127.07, 127.34, 127.72, 127.91, 128.00, 128.09, 129.04, 130.55, 132.15, 132.22, 136.87, 137.95, 138.48, 138.95, 139.16, 139.73, 140.57, 142.42, 149.56, 150.44, 152.06, 153.81, 153.89, 163.10; ESI/LC/MS/MS: *m/z* = 565 (베이스 피크, [M+H]<sup>+</sup>), 549, 129, 155, 352 로 단편화. CLogP: 11.32 (캠바이오드로우 울트라, 버전 12.0.2.1076, 캠브리지소프트 2010). 부가적으로 계산된 데이터: HOMO: -5.41eV, LUMO: -1.92eV, 삼중항 에너지: 2.47eV.

[0170]

[0171]

1,3-비스(2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸-5-일)벤젠 (화합물 4)

[0172]



[0173]

글러브 박스 내에서, Pd(OAc)<sub>2</sub> (17.3mg, 76.9μmol) 및 s-Phos [2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 알드리치로부터 입수가능함] (63.1mg, 154μmol)를 1,4-디옥산 (1mL) 중에 용해시켰다. 트리칼륨 포스페이트 (9.79g, 46.1mmol, 3eq)를 20mL 바이알에 넣어 칭량하고, 8.59mL의 물을 첨가했다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3, 5.00g, 15.38mmol) 및 1,3-페닐렌이보론산 (1.21g, 7.30mmol, 0.475eq)을 55mL의 1,4-디옥산 중에 용해시키고, 트리칼륨 포스페이트 수용액을 첨가한 후, 이어 촉매 용액을 첨가했다. 반응물을 90°C에서 5일 동안 교반했다. 조질 반응 혼합물을 증발시켜 건조시키고 1L의 비등 클로로포름 중에 용해시키고, 실리카 질에 흡착시킨 후, 이어 용매를 회전 증발시켰다. 화합물을 "80g 실리카 카트리지" 및 "클로로포름 중 2% 메탄올 등용매 구배"를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제했다. 순수 분획을 조합하고, 농축시키고 고 진공하에서 건조시켰다. 화합물을 무색의 유리 형태로 수득했다 (유기 순도: 99.3%). 트레인 승화기 상에서의 승화는 유기 순도를 99.6%로 증가시켰다 (1.40g, 2.47mmol, 16.1%, 무색 미세결정).

[0174]

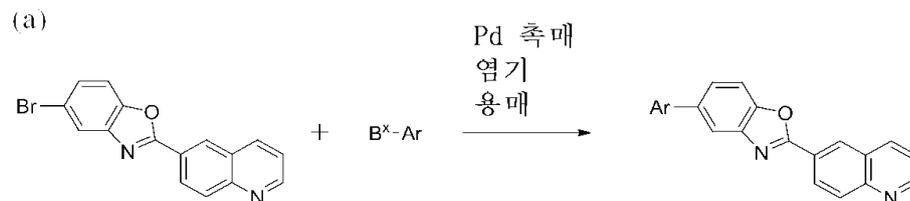
[0175]

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.02 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 2H), 8.81 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.61 (dd, *J* = 8.9, 2.0 Hz, 2H), 8.37 – 8.30 (m, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.14 – 8.07 (m, 2H), 7.96 – 7.90 (m, 1H), 7.78 – 7.58 (m, 7H), 7.52 (dd, *J* = 8.2, 4.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 110.82, 118.79, 122.13, 125.17, 125.23, 126.52, 126.79, 127.72, 128.01, 128.07, 129.54, 130.55, 136.89, 138.58, 141.71, 142.91, 149.55, 150.68, 152.09, 163.12; ESI/LC/MS/MS: *m/z* = 567 (베이스 피크, [M+H]<sup>+</sup>), 567, 385, 203, 202, 129, 155, 231 로 단편화. CLogP: 8.434. (캠바이오드로우 울트라, 버전 12.0.2.1076, 캠브리지소프트 2010). 부가적으로 계산된 데이터: HOMO: -5.90eV, LUMO: -1.93eV, 삼중항 에너지: 2.42eV.

추가로 유용한 화합물로의 일반적 합성 접근법

[0176]

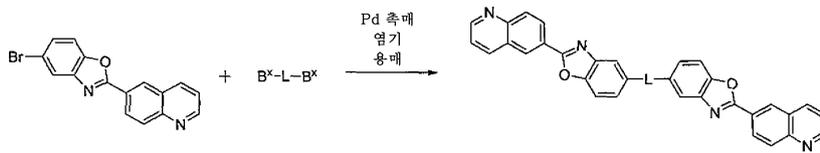
[0177]



부가적으로 유용한 화합물을 아래와 같이 합성할 수 있다. 질소하에서 또는 질소-퍼징 글러브 박스 내에서, 팔라듐 공급원 (전형적으로 팔라듐(II) 아세테이트, 알릴팔라듐(II) 클로라이드 이량체, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 또는 팔라듐(II) 클로라이드)을 적절한 용매 (예를 들어 THF, 디옥산, 디메톡시에탄) 중에서 1 또는 2당량의 리간드 (포스핀 리간드, 예컨대 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 트리스(클로헥실포스핀), 트리(*o*-톨릴)포스핀, 트리-*tert*-부틸포스핀 또는 그의 염, 트리(2-푸릴)포스핀, 트리페닐포스

핀, 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(알드리치로부터 입수가가능) 또는 *N*-헤테로환형 카르벤 리간드, 예컨대 1,3-비스-(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리늄 클로라이드, 1,3-디이소프로필이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(알드리치로부터 입수가가능)와 용해시켰다. 대안적으로, 미리 형성된 팔라듐 촉매 (테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 또는 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]-디클로로팔라듐(II))을 대신 사용할 수 있다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3, 1.0eq) 및 아릴 보론산 에스테르 또는 아릴 보론산 (1.0-1.2eq)을 적합한 용매 (예를 들어, THF, 디옥산, DME) 중에 용해시켰다. 염기 (3eq, 예를 들어 트리칼륨 포스페이트, 세슘 카르보네이트, 수산화나트륨 또는 트리에틸아민)를 반응물에 첨가했다 (건조 상태로 또는 탈기된 물에 용해시켜). 미리형성된 촉매 또는 촉매 용액 (전형적으로 0.01-5mol%)을 반응물에 첨가했다. 반응물을 실온 또는 반응성에 따라 환류 온도 이하의 온도에서 1-48시간 동안 교반했다. 반응물을 통상적 방식으로 워크업했다 (예, 클로로포름 및 물의 첨가, 상 분리, 황산마그네슘 상에서 클로로포름 상의 건조, 이어 플래시 크로마토그래피 및, 필요시, 재결정화)

(b)



[0178]

[0179]

일반적 반응 (b)을 일반적 반응 (a)에 기재된 대로 수행했다. 5-브로모-2-(퀴놀린-6-일)벤조[d]옥사졸 (전구체 3, 1.9-2.5eq) 및 아릴 이보론산 에스테르 또는 아릴 이보론산 (1.0eq)을 일반적 반응 (a)에 사용된 출발 물질 및 양 대신 사용했다.

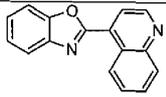
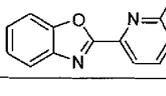
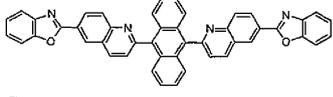
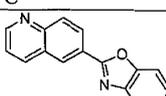
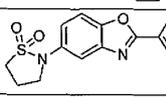
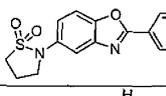
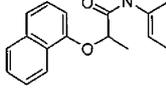
[0180]

비교 실시예

[0181]

표 A에 있는 비교 구조는 OLED 소자에 유용한 바람직한 CLogP 값 및/또는 바람직한 삼중항 에너지 값을 갖지 않는다. 비교예 C를 제외한 모든 비교 화합물은 그의 보다 낮은 CLogP 값으로 보여지듯이 전자 적용에 있어서는 너무 친수성이었다. 비교예 C의 삼중항 에너지 값은 낮고 바람직하지 않다.

[0182] <표 A>

| 구조   | CLogP   | HOMO (eV) | LUMO (eV) | 삼중항 (eV) |
|--|---------|-----------|-----------|----------|
| <br>화합물 A   | 3.508   |           |           |          |
| <br>화합물 B   | 3.718   |           |           |          |
| <br>화합물 C   | 11.202  | -5.20     | -2.07     | 1.62     |
| <br>화합물 D   | 4.326   |           |           |          |
| <br>화합물 E   | 2.86975 |           |           |          |
| <br>화합물 F   | 2.15675 |           |           |          |
| <br>화합물 G  | 4.7634  |           |           |          |
| <br>화합물 H | 4.5309  |           |           |          |

[0183]

[0184] OLED 소자 제작 및 시험

[0185] 모든 유기 재료를 침착 전 승화시켜 정제했다. 애노드로 역할하는 ITO (산화 인듐 주석) 코팅된 유리 기판 상에서 OLED를 제작하고 알루미늄 캐소드를 상부에 올렸다. 모든 유기 층을 진공 챔버내  $10^{-7}$  Torr 미만의 베이스 압력에서 화학적 증착시켜 열 침착시켰다. 유기 층의 침착 속도는 0.1 내지 0.05nm/s로 유지했다. 알루미늄 캐소드는 0.5nm/s에서 침착시켰다. OLED 소자의 활성 영역은 캐소드 침착을 위한 새도우 마스크로 정의되는 "3mm x 3 mm"이다. ITO 층 두께가 1500Å인 유리 기판 (20mm x 20 mm)을 삼성 코팅에서 입수했다.

[0186] 5층 필름을 하기 구성으로 형성했다: ITO / 정공 주입 재료 (HIL): 600Å / 정공 수송 재료 (HTL): 200Å / 2% 형광 청색 도판트 (F1 EML)로 도핑된 형광 청색 호스트: 200Å / 리튬 퀴놀레이트를 갖는 전자 수송 재료 (ETL:Liq): 300Å / 전자 주입 재료 (EIL): 10Å / 알루미늄. 각각의 층에 사용한 화합물을 표 1에 열거했다.

표 1

|           | 명칭  | 상품명                      |
|-----------|---|--------------------------|
| 정공 주입 재료  | $N^1, N^1'-([1,1'-\text{비페닐}]-4,4'-\text{디일})\text{비스}(N^{\sharp}-(\text{나프탈렌}-1-\text{일})-N^{\sharp}, N^{\sharp}-\text{디페닐벤젠}-1,4-\text{디아민})$ | KR 10-2008-0041682<br>참조 |
| 정공 수송 재료  | $N^{\sharp}, N^{\sharp}'-\text{디}(\text{나프탈렌}-1-\text{일})-N^{\sharp}, N^{\sharp}'-\text{디페닐}-[1,1'-\text{비페닐}]-4,4'-\text{디아민}$                 | NPB                      |
| FI 청색 호스트 | 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센  | ADN                      |
| FI 청색 도판트 | (E)-4,4'-(에텐-1,2-디일)비스(N,N-디페닐아닐린)  | DPAVB                    |
| 기준 ETL    | 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄   | Alq3                     |
| 전자 주입 재료  | 리튬 퀴놀레이트  | Liq                      |

[0187]

[0188]

HIL, HTL, EML 호스트, EML 도판트, ETL 또는 EIL을 함유하는 각각의 셀을  $10^{-6}$ Torr에 도달할 때까지 진공 챔버에 두었다. 각각의 재료를 증발시키기 위해 제어된 전류를, 재료를 함유하는 셀에 적용하여 셀의 온도를 증가시켰다. 적절한 온도를 적용하여 재료의 증발 속도가 증발 공정에 걸쳐 일정하도록 했다.

[0189]

HIL 층에 있어서,  $N^{\sharp}, N^{\sharp}'-( [1,1'-\text{비페닐} ]-4,4'-\text{디일})\text{비스}(N^{\sharp}-(\text{나프탈렌}-1-\text{일})-N^{\sharp}, N^{\sharp}-\text{디페닐벤젠}-1,4-\text{디아민})$ 을, 층의 두께가 600Å에 도달할 때까지 일정 속도 1Å/s로 증발시켰다. 동시에  $N^{\sharp}, N^{\sharp}'-\text{디}(\text{나프탈렌}-1-\text{일})-N^{\sharp}, N^{\sharp}'-\text{디페닐}-[1,1'-\text{비페닐}]-4,4'-\text{디아민}$  (NPB) 층을 두께가 200Å에 도달할 때까지 일정 속도 1Å/s로 증발시켰다. EML 층에 있어서, 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센 (ADN, 호스트) 및 (E)-4,4'-(에텐-1,2-디일)비스(N,N-디페닐아닐린) (DPAVB, 도판트)을, 두께가 350Å에 도달할 때까지 공-증발시켰다. 호스트 재료에 있어서 침착 속도는 0.98Å/s이었고, 도판트 재료에 있어서, 침착 속도는 0.02Å/s이어서, 호스트 재료의 2% 도핑이 초래되었다. ETL 층에 있어서, 개별 소자에서, 화합물 1, 화합물 2, 화합물 3 또는 화합물 4를 각각, 두께가 300Å에 도달할 때까지 리튬 퀴놀레이트(Liq)와 공-증발시켰다. 화합물 1, 2, 3 또는 4 각각에 있어서 증발 속도는 0.5Å/s이었고, Liq에 있어서 증발 속도는 0.5Å/s이었다. 화합물 1, 2, 3, 또는 4와 비교하기 위해 Alq3을 기준 재료로 사용했다. Alq3을, 두께가 300Å에 도달할 때까지 오직 1Å/s 속도로만 증발시켰다. 최종적으로 "20Å"의 얇은 전자 주입 층 (Liq)을 0.2Å/s 속도로 증발시켰다.

[0190]

OLED 소자의 전류-전압-휘도 (J-V-L) 특징구멍을 공급원 측정 유닛 (키이틀리(KEITHLY) 238) 및 발광 측정계 (미놀타(MINOLTA) CS-100A)를 사용하여 수행했다. OLED 소자의 EL 스펙트럼을 보정된 CCD 분광사진기를 사용하여 수집했다.

[0191]

결과

[0192]

본 발명의 필름에서 사용된 여러 퀴놀린-6-벤즈옥사졸-기재 ETL이 OLED 소자 시험에 요구되는 고 순도로 합성되었다. 화합물 1, 화합물 2, 화합물 3 및 화합물 4를 형광 청색 OLED에서 각각 시험했다. 결과는 하기 표 2에 보여진다. 화합물 1, 화합물 2, 화합물 3 또는 화합물 4 함유 ETL (전자 수송 층) 필름 층을 함유하는 본 발명의 필름은, 기준 예보다 우수한 (낮은) "턴온 전압" 및 우수한 (높은) 발광 효율성을 보였다.

표 2

|           | 전압<br>@1000nit[V] | 전류 밀도<br>@1000nit<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | 발광 효율성<br>@1000nit<br>[Cd/A] | CIE<br>(X,Y) |
|-----------|-------------------|--|------------------------------|--------------|
| Alq3(기준)  | 6.5               | 21.4                                       | 4.9                          | 149,150      |
| 화합물 1:Liq | 5.5               | 14.3                                       | 7.2                          | 148,146      |
| 화합물 2:Liq | 5.8               | 11.8                                       | 6.5                          | 148,146      |
| 화합물 3:Liq | 6.0               | 21.6                                       | 6.5                          | 148,148      |
| 화합물 4:Liq | 4.7               | 14.2                                       | 7.0                          | 148,146      |

[0193]