



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월12일
 (11) 등록번호 10-0812178
 (24) 등록일자 2008년03월04일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0006082

(22) 출원일자 2007년01월19일

심사청구일자 2007년01월19일

(65) 공개번호 10-2007-0078698

(43) 공개일자 2007년08월01일

(30) 우선권주장

1020060008840 2006년01월27일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문현

JP 2004-277368 A

US 2003/91859 A1

JP 2005-119994 A

JP 2005-325097 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

(주)그라쎄

서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자

최일원

서울 성동구 송정동 72-192번지

김치식

서울 동작구 사당1동 1016-17

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

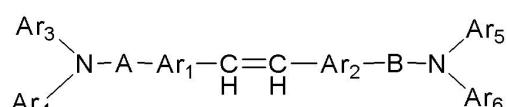
심사관 : 손창호

(54) 풀루오렌기를 함유하는 전기발광화합물 및 이를 발광재료로 채용하고 있는 표시소자

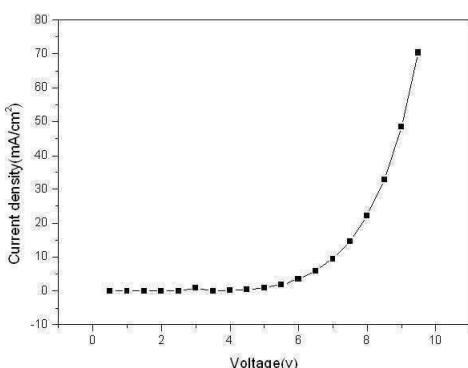
(57) 요 약

본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 전기 발광 화합물 및 이를 발광층에 함유하는 전기 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



본 발명에 따른 전기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도4

(72) 발명자

신효님

서울 성동구 하왕십리동 930-3 동인레マン트오피스텔
406호

이미애

서울 마포구 창전동 439번지 태영테시앙아파트
106-1801

신환승

서울 용산구 청파동1가 101-6호 17/7

곽미영

서울 강남구 청담1동 65번지 진홍아파트 5동 607호
권혁주

서울 동대문구 장안동 삼성래미안2차 224동 2001호

조영준

서울 도봉구 방학3동 신동아APT 31-203

김남균

서울 송파구 풍납2동 현대아파트 103-1305

백정수

서울 광진구 군자동 125-234

김봉옥

서울시 광진구 군자동 99번지 일성파크APT
101-801호

김성민

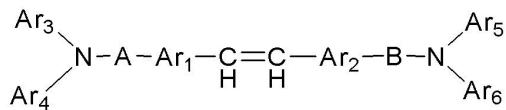
서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 10
2호

특허청구의 범위

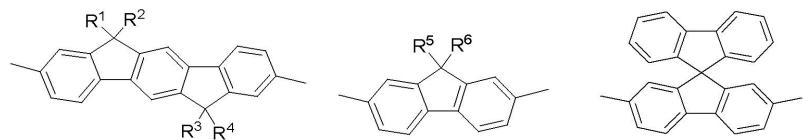
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전기 발광 화합물.

[화학식 1]



Ar_1 은 화학결합이거나 하기의 인데노플루오렌(indenofluorene), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로-플루오렌(spiro-fluorene)으로부터 선택되고, Ar_2 는 하기의 인데노플루오렌(indenofluorene), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로-플루오렌(spiro-fluorene)으로부터 선택되고;



A 및 B는 독립적으로 화학결합이거나, 폐닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라세닐렌기, 페릴레닐렌기 또는 피페닐렌기로부터 선택되며;

R^1 내지 R^6 은 독립적으로 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, 시클로알킬, 하나 이상의 할로젠 원소가 치환된 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_5$ 의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 페닐 또는 나프틸에서 선택되며;

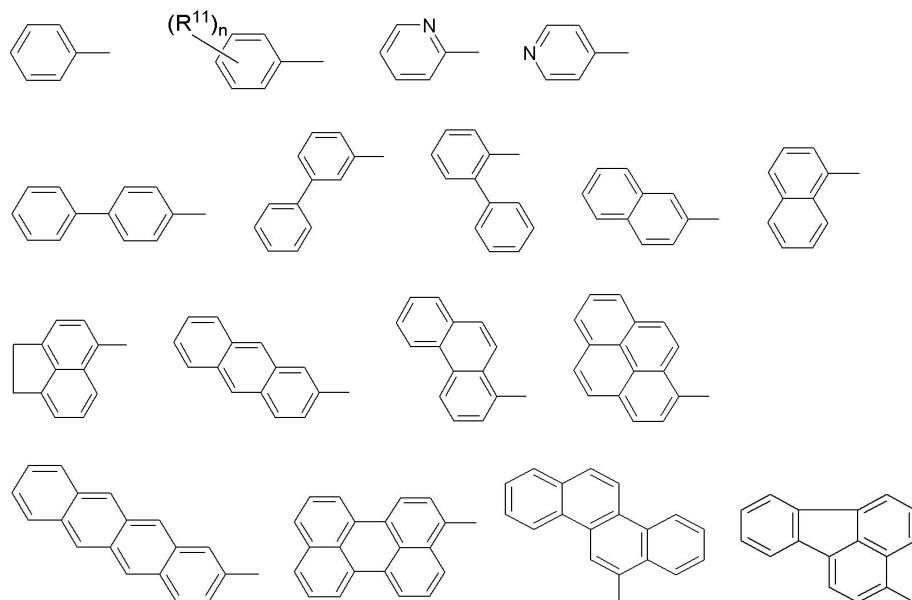
Ar_3 내지 Ar_6 는 독립적으로 $C_5\text{--}C_{20}$ 의 방향족 또는 다환방향족 고리에서 선택되고, 상기 방향족 고리에 헤테로 원소를 포함할 수 있으면:

상기 식에서 A 및 Ar_1 이 모두 화학결합인 경우는 제외한다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Ar_3 내지 Ar_6 는 독립적으로 하기의 구조로부터 선택되고;



R^{11} 은 할로겐 원소로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1 \sim C_5$ 의 알킬기에서 선택되며; n 은 1 내지 5의 정수인 것을 특징으로 하는 전기 발광 화합물.

청구항 3

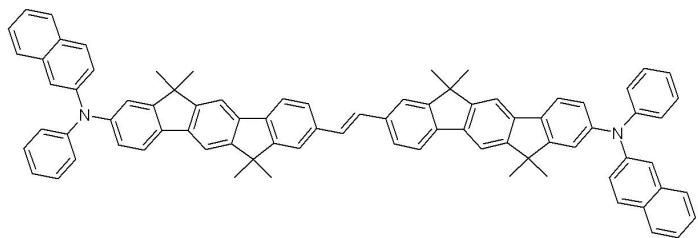
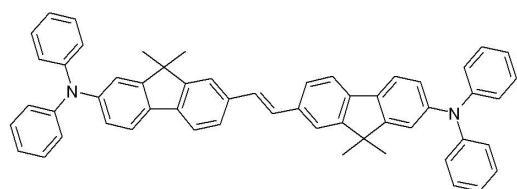
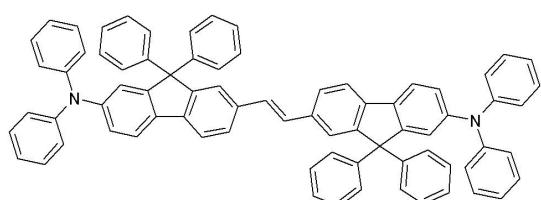
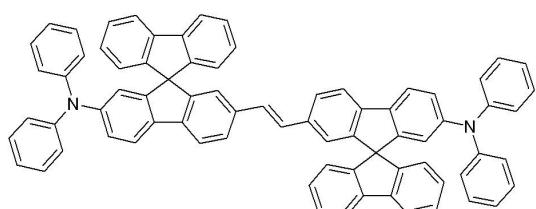
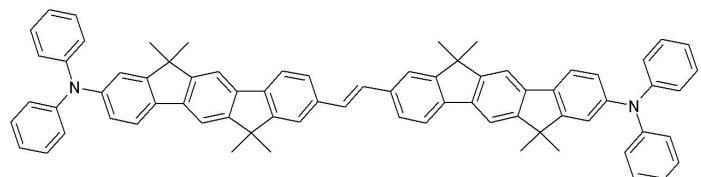
제 2항에 있어서,

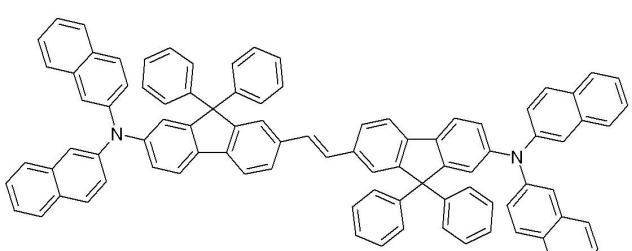
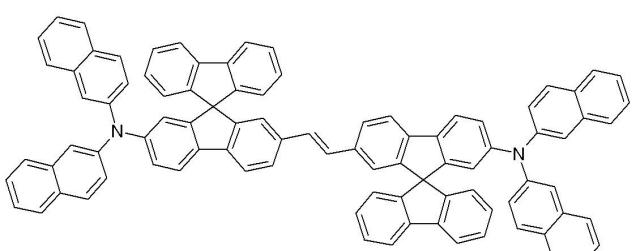
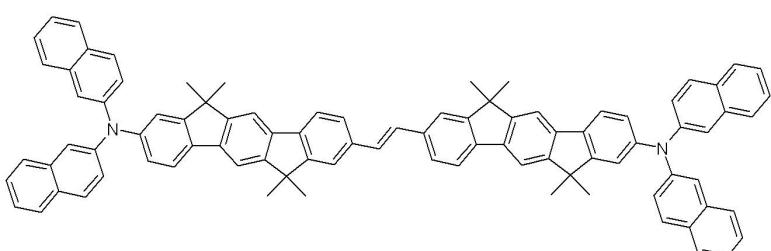
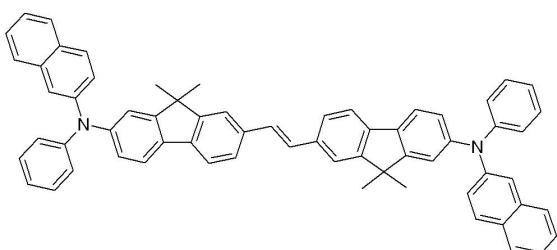
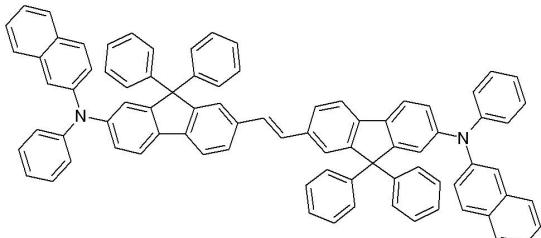
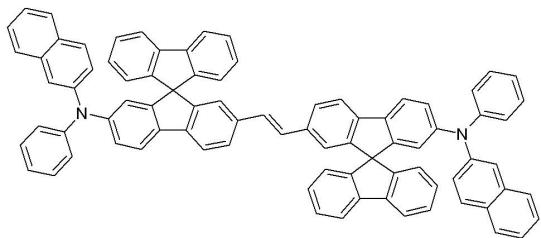
R^1 내지 R^6 은 독립적으로 $C_1 \sim C_5$ 의 알킬, $C_5 \sim C_7$ 의 시클로알킬, 페닐 또는 나프틸에서 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 발광 화합물.

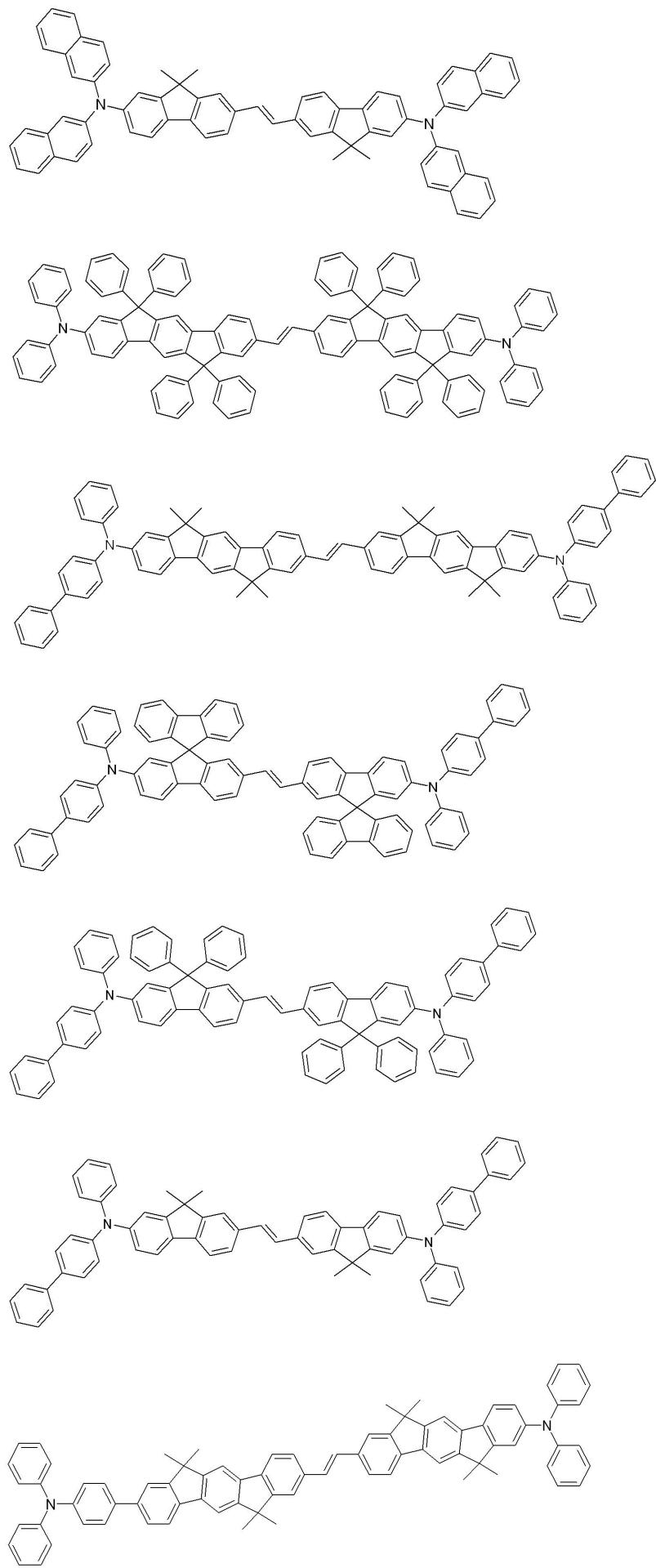
청구항 4

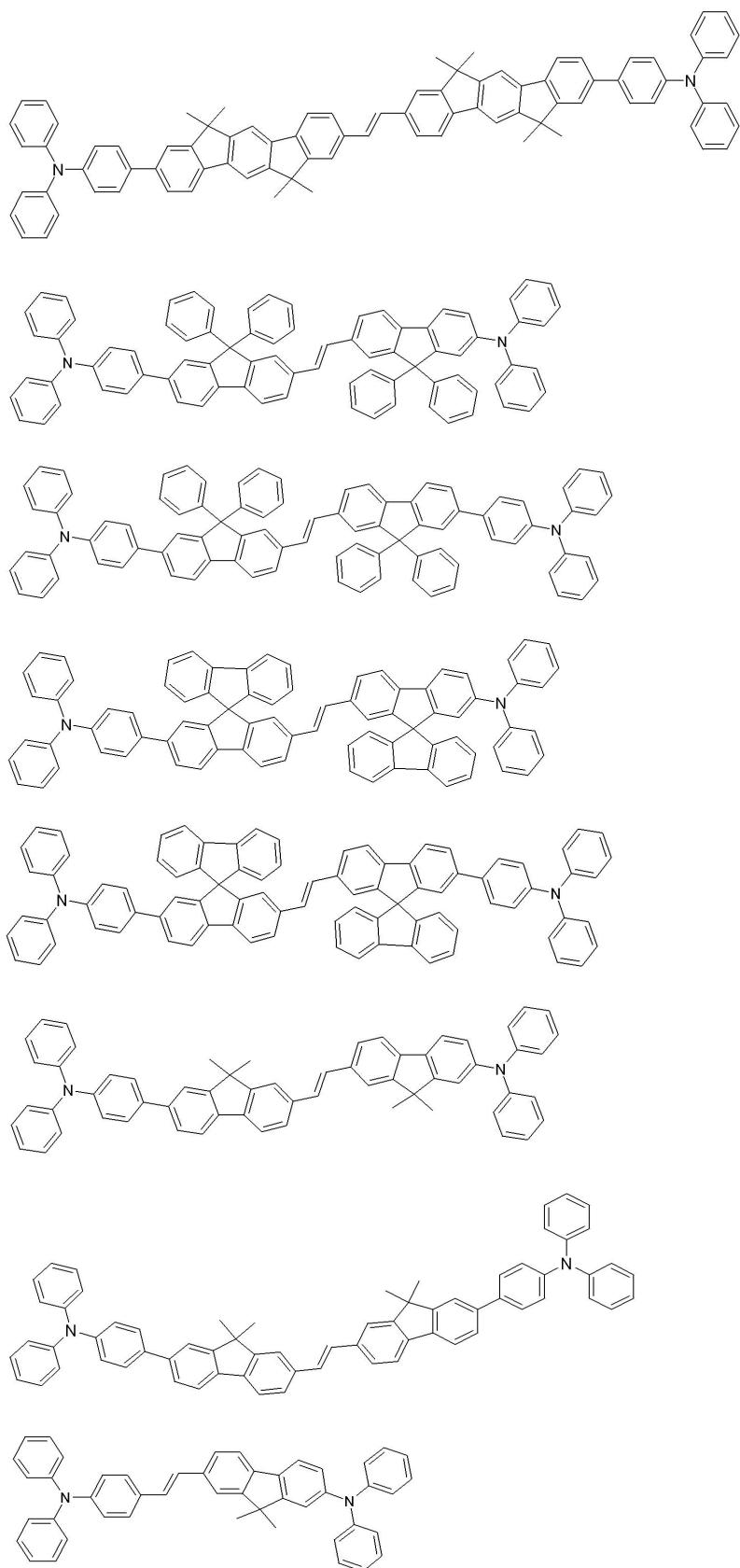
제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물.









청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 전기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전기 발광 화합물을 발광층의 도판트 물질로 사용하는 것을 특징으로 하는 전기 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

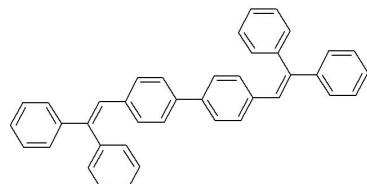
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 본 발명은 고효율의 발광특성을 가지며 수명 특성이 우수한 청색 발광 재료 및 이를 발광층에 함유하는 전기발광소자에 관한 것이다.
- <7> 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].
- <8> 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 전공 충착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.
- <9> 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착제 등의 킬레이트 착제, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고 되었고 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다.
- <10> 한편, 청색 재료의 경우, 이데미쓰-고산의 DPVBi(화학식 a) 이후로 많은 재료들이 개발되어 상업화되어 있으며, 이데미쓰-고산의 청색 재료 시스템과 코닥의 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracen, 화학식 b), 테트라(t-부틸)페닐렌(tetra(t-butyl)perlyene, 화학식 c) 시스템 등이 알려져 있으나, 아직도 많은 연구 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 현재까지 가장 효율이 좋다고 알려진 이데미쓰-고산의 디스트릴(distryl)화합물의 시스템은 파워 효율의 경우, 6 lm/W이고, 소자 수명이 30,000 시간 이상으로 좋기는 하나, 구동 시간에 따른 색순도의 저하로 인하여 풀컬러 디스플레이에 적용했을 때, 수명이 불과 수천시간에 불과하다. 청색 발광은 발광 과장이 장과장 쪽으로 조금만 이동해도 발광 효율 측면에서는 유리해지나, 순청색을 만족시키지 못해 고품위의 디스플레이에는 적용이 쉽지 않은 문제점을 갖고 있으며, 색순도, 효율 및 열안정성에 문제가 있어 연구 개발이 시급한 부분이라고 하겠다.

<11>

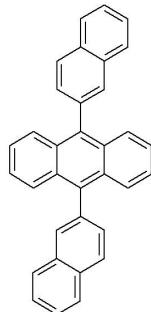
[화학식 a]



<12>

<13>

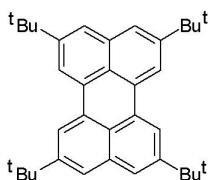
[화학식 b]



<14>

<15>

[화학식 c]



<16>

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<17>

따라서, 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 이러한 청색 재료의 약점을 보완하고 발광 효율 및 소자 수명을 보다 개선시킨 전기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상기 전기 발광화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율, 장수명의 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<18>

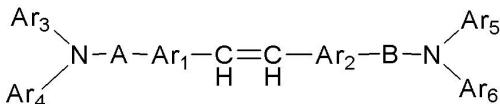
본 발명자들은 상기의 종래의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 발광 효율이 뛰어나고 수명이 획기적으로 개선된 유기 EL 소자를 실현하기 위한 새로운 발광 화합물을 발명하게 되었다.

<19>

따라서 본 발명은 새로운 청색 발광 재료 및 상기 발광 화합물을 발광층에 함유하는 전기발광소자를 제공하며, 상세하게는 본 발명에 따른 전기 발광 재료는 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

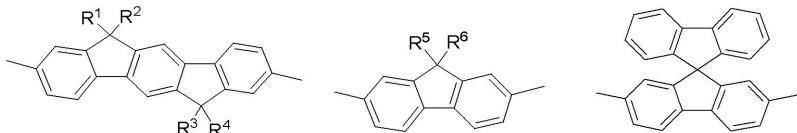
<20>

[화학식 1]



<21>

Ar₁은 화학결합이거나 하기의 인데노플루오렌(indenofluorene), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로-플루오렌(spiro-fluorene)으로부터 선택되고, Ar₂는 하기의 인데노플루오렌(indenofluorene), 플루오렌(fluorene) 또는 스피로-플루오렌(spiro-fluorene)으로부터 선택되고;



<22>

A 및 B는 독립적으로 화학결합이거나, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라세닐렌기, 페닐레닐렌기 또는 피페닐렌기로부터 선택되며, 상기 식에서 A 및 Ar이 모두 화학결합인 경우는 제외한다.

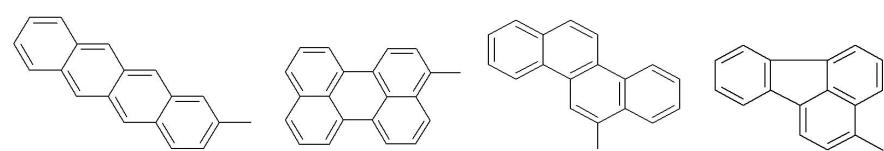
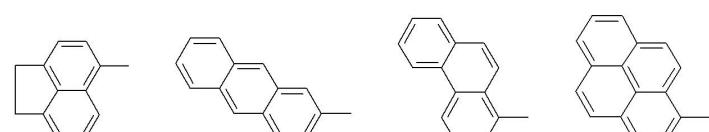
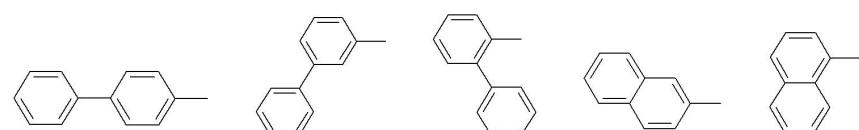
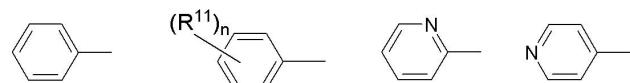
<23>

R¹ 내지 R⁶은 독립적으로 C₁~C₂₀의 알킬, 시클로알킬, 하나 이상의 할로겐 원소가 치환된 C₁~C₂₀의 알킬, C₁~C₅의 알킬이 치환되거나 치환되지 않은 페닐 또는 나프틸에서 선택되며, 보다 바람직하게는 R¹ 내지 R⁶은 독립적으로 C₁~C₅의 알킬, C₅~C₇의 시클로알킬, 페닐 또는 나프틸에서 선택되고, 상기 할로겐 원소는 F, Cl, Br에서 선택된

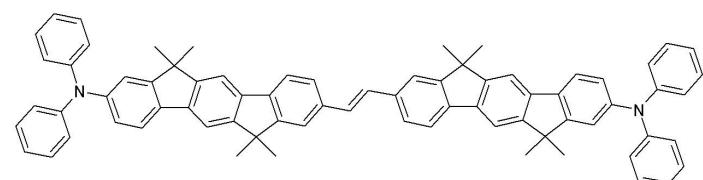
다. R^1 내지 R^6 은 구체적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아밀, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 나프틸 등이 예시될 수 있다.

<26> Ar_3 내지 Ar_6 는 독립적으로 $C_5 \sim C_{20}$ 의 방향족 또는 다환방향족 고리에서 선택되고, 상기 방향족 고리에 헤테로 원소를 포함할 수 있다.

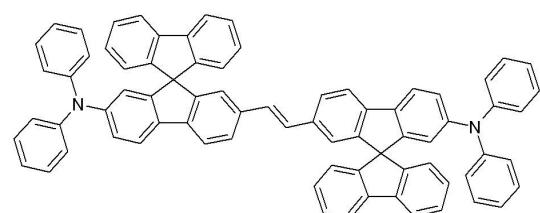
<27> Ar_3 내지 Ar_6 는 독립적으로 하기 알킬기(R^{11})로 치환되거나 치환되지 않은 페닐(phenyl), 토릴(tolyl), 자이릴(xylyl), 퍼리딜(pyridy1), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthy1), 안트릴(anthryl), 페난트릴(phenanthryl), 파이레닐(pyrenyl), 나프타세닐(naphthacenyl), 아세나프틸(acenaphthy1), 페릴레닐(perylenyl), 크리세닐(chrysensy1), 플루오란테닐(fluoranthenyl) 등이 바람직하며, R^{11} 은 탄소수 1 내지 5의 알킬기에 선택되고, n은 1 내지 5의 정수이다.



<32> 본 발명에 따른 화학식 1의 전기 발광 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있다.



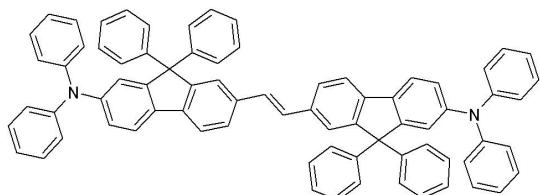
DIF-1



<35>

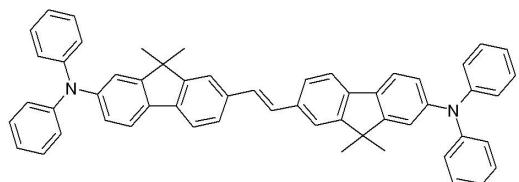
<36>

DSF-1



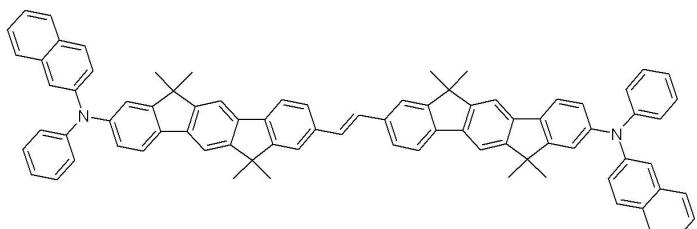
<37>

DPF-1



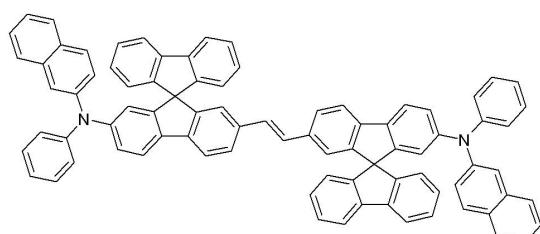
<39>

DMF-1



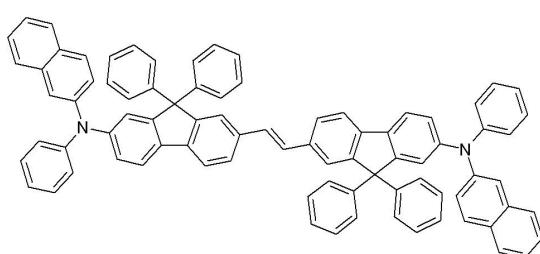
<41>

DIF-2



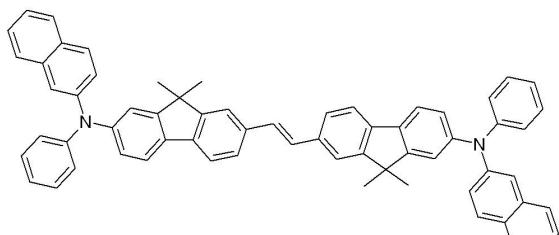
<43>

DSF-2



<45>

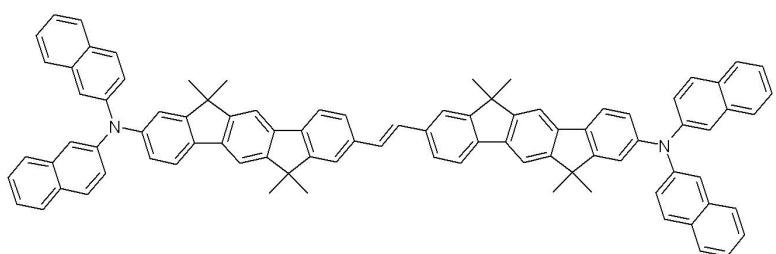
DPF-2



<47>

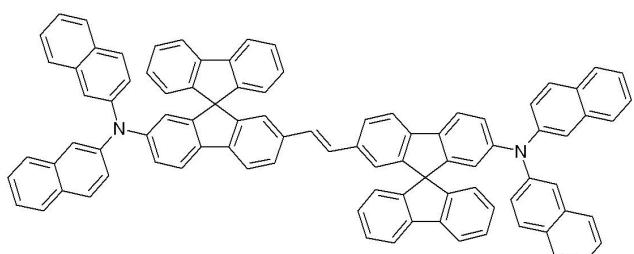
<48>

DMF-2



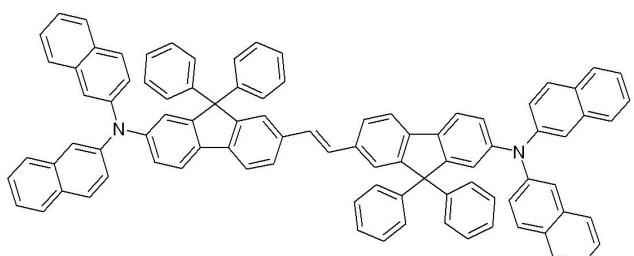
<49>

DIF-3



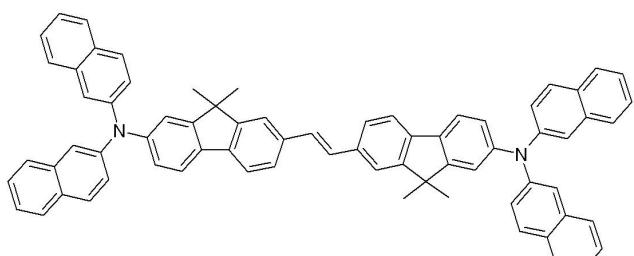
<51>

DSF-3



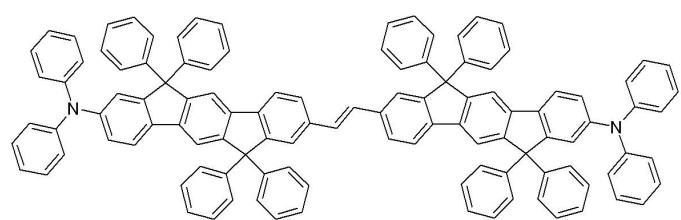
<53>

DPF-3



<55>

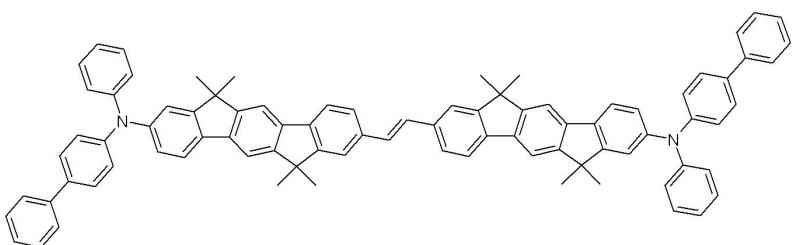
DMF-3



<57>

<58>

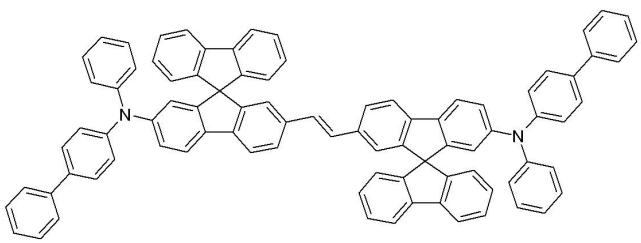
DTPIF-1



<59>

<60>

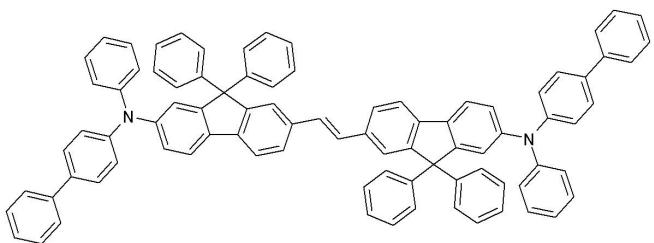
DIF-4



<61>

<62>

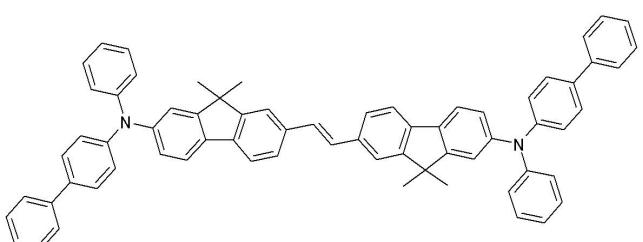
DSF-4



<63>

<64>

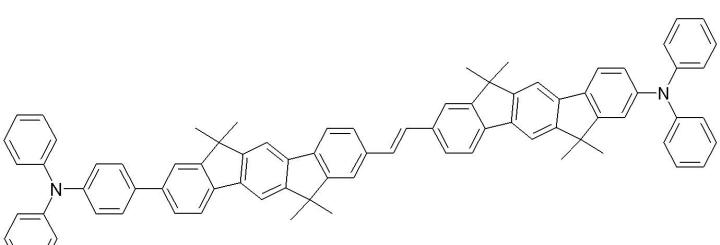
DPF-4



<65>

<66>

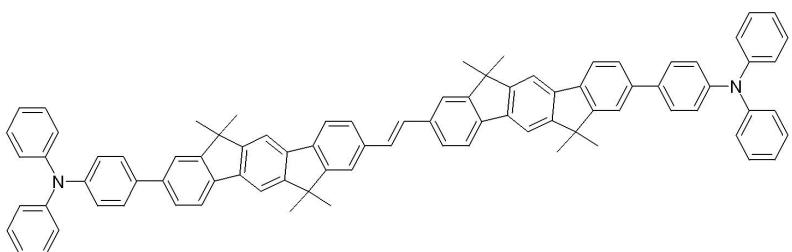
DMF-4



<67>

<68>

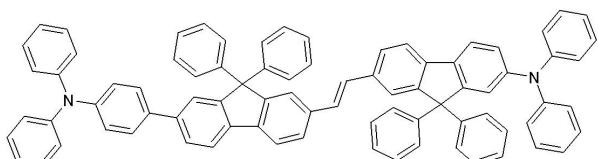
DIF-11



<69>

<70>

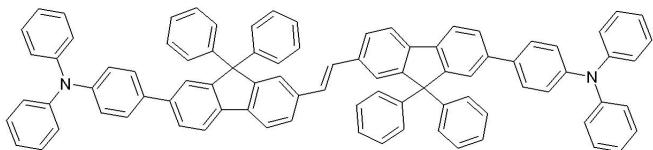
DIF-12



<71>

<72>

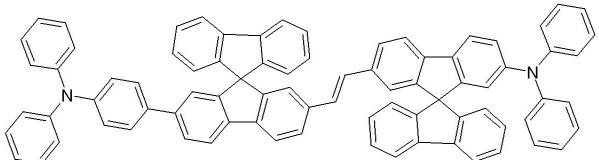
DPF-11



<73>

<74>

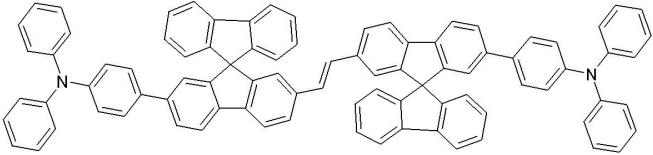
DPF-12



<75>

<76>

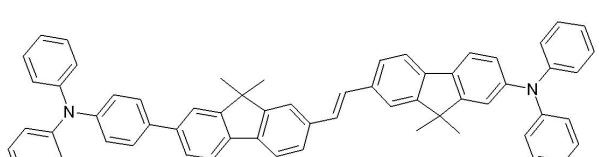
DSF-11



<77>

<78>

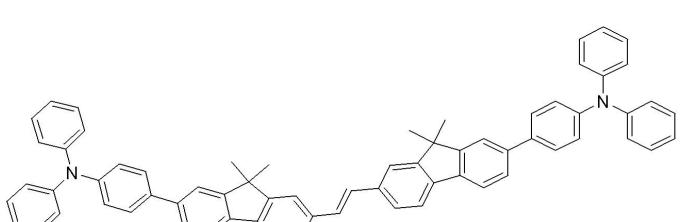
DSF-12



<79>

<80>

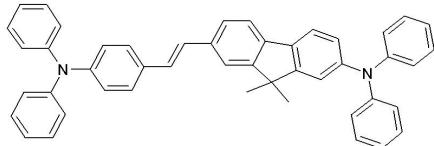
DMF-11



<81>

<82>

DMF-12



<83>

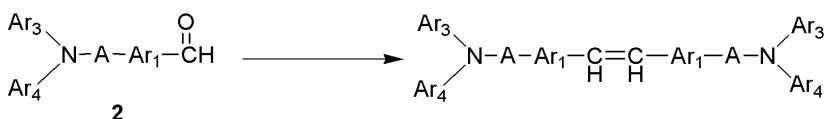
DMF-21

<85>

본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 전기 발광화합물 가운데 Ar_1 와 Ar_2 가 동일하고, Ar_3 와 Ar_5 가 동일하며, Ar_4 와 Ar_6 이 동일하고, A와 B가 동일한 경우, 즉 이중결합을 중심으로 대칭인 경우는 반응식 1에 도시한 바와 같이 알데히드 화합물 2 몇을 MacMurtry 반응에 의하여 커플링하는 것에 의하여 제조할 수 있다.

<86>

[반응식 1]

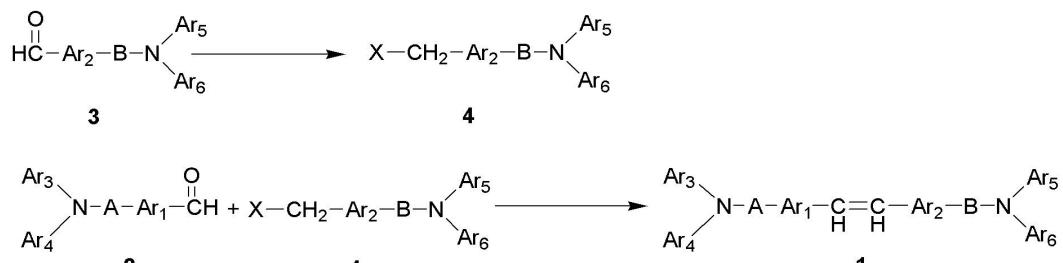


<87>

또한 화학식 1 화합물 가운데 비대칭인 화합물의 경우는 반응식 2에 도시된 바와 같이 화학식 3 알데히드 화합물로부터 환원하고 할로겐화 반응에 의하여 제조된 화학식 4 화합물과 화학식 2 화합물을 Wittig 반응 또는 Wadsworth-Horner-Emmons 반응(modification of Wittig reaction)을 이용하여 커플링 함으로써 제조할 수 있다.

<89>

[반응식 2]



<90>

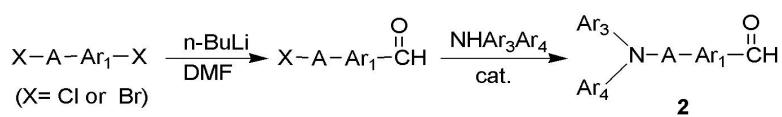
[상기 반응식에서 Ar_1 내지 Ar_6 , A 및 B는 상기에서 정의한 바와 같고, X는 할로겐 원소를 나타내며, Cl 또는 Br이다.]

<92>

한편 본 발명에 따른 화합물을 제조하는데 있어서 중요한 중간체인 상기 화학식 2의 화합물은 하기 반응식 3에 도시된 바와 같이 디브로모 아릴 화합물을 부틸리튬으로 치환한 후 DMF와 반응시켜 디브로모 알데히드 화합물을 제조한 후 2차 아민을 촉매 존재 하에 치환반응에 의하여 제조할 수 있다.

<93>

[반응식 3]



<94>

본 발명은 본 발명에 따른 화합물 및 중간체를 제조함에 있어서 상기의 반응식에 기재된 바에만 한정하는 것은 아니며 당업자라면 공지의 유기화학 반응을 응용하여 제조할 수 있다.

<96>

또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 전기 발광화합물을 발광층에 함유하는 전기 발광 소자를 제공하며, 보다 상세하게는 본 발명에 따른 화학식 1의 전기 발광화합물을 도판트로 사용하여 종래에 알려진 호스트 물질과 함께 발광층에 사용하는 전기 발광 소자를 제공한다.

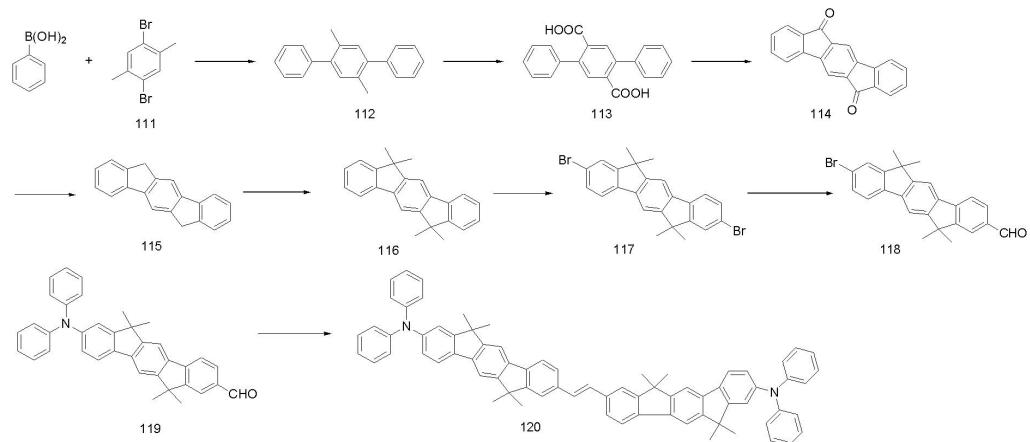
<97>

이하, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표적인 화합물을 들어 본 발명에 따른 신규한 전기 발광 화합물 및 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본

발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<98>

[합성 예 1] DIF-1(화합물 120)의 제조



<99>

화합물 112의 제조

<101>

화합물 111인 1,4-디브로모-p-자일렌(1,4-dibromo-p-xylene) 200 g(0.76 mol)과 페닐 보론산(phenyl boronic acid) 204 g(1.67 mol), $Pd(OAc)_2$ 0.34 g(1.52 mmol), 포타슘 카보네이트 524 g(3.79 mol), $n\text{-}Bu_4NBr$ 490 g(1.51 mol)을 중류수 1.9 L에 혼탁한 후, 70 °C에서 24 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 중류수 2 L를 반응액에 가한 다음, 생성된 고체를 감압 여과하여, 회색 고체 형태의 화합물 112 196 g(0.76 mol)을 얻었다.

<102>

화합물 113의 제조

<103>

196 g(0.76 mol)의 화합물 112를 피리딘 1.23 L(15.17 mol), H_2O 2 L에 용해한 후, $KMnO_4$ 420 g(2.66 mol)을 10 회에 나누어 반응액에 서서히 가하고 48 시간 환류시켰다.

<104>

50 °C의 중류수 5 L를 가하여 부생성된 고체를 감압 여과하여 제거한 후, 35 % 염산 3 L를 가하여 생긴 백색 고체 형태인 화합물 113 174 g(0.55 mol)을 얻었다.

<105>

화합물 114의 제조

<106>

얻어진 화합물 113 174 g(0.55 mol)을 진한 황산 1.8 L에 가하고, 25 °C에서 4 시간 교반하였다.

<107>

반응 완료 후 염음을 6 L를 가한 뒤, 1 시간 동안 교반하고 감압 여과하여 고체를 얻었다. 이 고체에 포타슘 카보네이트 200 g을 중류수 5 L에 용해한 용액을 가하고, 1 시간 교반한 다음 감압 여과하여 자주색 고체인 화합물 114 120 g(0.43 mol)을 얻었다.

<108>

화합물 115의 제조

<109>

얻어진 화합물 114 120 g(0.43 mol)을 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol) 1.4 L에 용해하고, 수산화칼륨 240 g(4.25 mol), 히드라진 수화물(hydrazine hydrate) 207 mL(4.25 mol)를 가하고, 220 °C에서 48 시간 교반하였다.

<110>

상온으로 식힌 후, 20 % 염산용액 4 L를 가하여 1 시간 교반한 후, 생성된 고체를 감압 여과하여 고체를 얻었다. 이렇게 얻어진 고체를 아세톤, 테트라히드로퓨란 각각 2 L씩 가하여 20 시간 동안 교반한 후, 감압 여과하고 건조하여 회색 고체인 인데노플루오렌(indenofluorene)으로 명명되는 화합물 115 85 g(0.34 mol, 수율 79 %)를 얻었다.

<111>

화합물 116의 제조

<112>

화합물 115 5.2 g(20.5 mmol)을 테트라히드로퓨란 50 mL에 녹이고, -78 °C에서 $n\text{-}BuLi$ (1.6 M in n-Hexane) 29.4 mL (47.0 mmol)을 천천히 적가해 주었다. 1 시간 반응을 시킨 후, 아이오도메탄(iodomethane) 7.55 mL(53.2 mmol)를 가한 다음, 온도를 서서히 올려 상온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 다시 반응 혼합물의 온도를 -78 °C로 낮추고 $n\text{-}BuLi$ (1.6 M in n-Hexane) 37.1 mL(59.3 mmol)를 천천히 적가해 주었다. 1 시간 반응 후, 아이오도메탄(iodomethane) 7.55 mL(53.2 mmol)를 가하였다. 온도를 서서히 올려 상온에서 15 시간 교반시킨 다음, 염화암모늄 수용액 20 mL와 중류수 15 mL를 가하여 반응을 종료하고, 유기층을 감압 제거시킨 후, n-헥산

100 mL로 재결정하여 화합물 116 1.7 g(5.48 mmol)을 얻었다.

화합물 117의 제조

화합물 116 1.7 g(4.64 mmol), FeCl₃ 11.3 mg(0.07 mmol)을 넣고 클로로포름 30 mL에 녹인 다음, 얼음 중탕을 이용하여 0 °C로 온도를 조절하였다. 5 mL의 클로로포름에 녹아 있는 브롬 0.72 mL(13.9 mmol)를 천천히 적가한 후, 24 시간 동안 교반하고, 반응 완료 후, 포화 소듐 티오실페이트(sodium thiosulfate) 수용액 50mL로 반응을 종료하였다. 이를 분리하여 유기층을 감압 제거한 후, n-헥산 100 mL로 재결정하여 화합물 117 1.6 g(3.42 mmol)을 얻었다.

화합물 118의 제조

얻어진 화합물 117 1.6 g(3.42 mmol)을 테트라하이드로퓨란 40 mL에 녹이고, -78 °C에서 n-BuLi(1.6 M in n-Hexane) 4.8 mL(3.0mmol)를 천천히 적가해 주었다. 30 분 동안 교반시킨 후, N,N-디메틸 포름아미드 0.3 mL(4.14 mmol)를 넣어 주었다. 온도를 천천히 올려 2 시간 동안 교반한 다음, NH₄Cl 수용액 20mL와 중류수 20 mL를 가해 반응을 종료시키고, 유기층을 분리하여 감압 제거한 후, 메탄올:n-헥산(1/1, v/v) 100 mL로 재결정하여 화합물 118 1.1 g(2.64 mmol)을 얻었다.

화합물 119의 제조

얻어진 알데히드 화합물 118 1.1 g(2.6 mmol), 디페닐아민 0.67 g(4.0 mmol), 탄산세슘 1.29 g(3.96 mmol), 팔라듐 아세테이트(Pd(OAc)₂) 18 mg(0.08 mmol)을 툴루엔 100 mL에 혼탁한 후, 트리 t-부틸 포스핀(P(t-Bu)₃) 32 mg(0.16 mmol)을 가하고, 120 °C에서 4 시간 동안 교반하였다. 포화 염화암모늄 수용액 30 mL를 가하고, 에틸아세테이트 50 mL로 추출, 여과하여, 메탄올:n-헥산(1/1, v/v) 50 mL로 재결정, 화합물 119 1.2 g(2.4 mmol)을 얻었다.

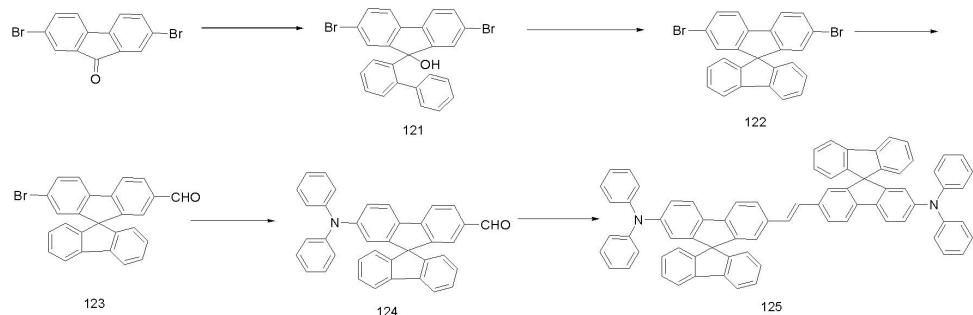
화합물 120의 제조

아연 분말(Zinc dust) 6.0 g(92.4 mmol), TiCl₄ 31 mL(30.8 mmol), 테트라하이드로퓨란 26 mL를 -10 °C에서 아르곤 하에서 교반한다. 4 시간 후, 화합물 119 1.2 g(2.4 mmol)을 가하고 24 시간 교반하였다. 중류수 30 mL를 가해 1 시간 교반하고 감압 여과하고, 다시 아세톤 30 mL와 디클로로메탄 30 mL를 가하여 교반한 뒤 감압 여과하였다. 생성된 고체에 N,N-디메틸포름아미드 50 mL를 가하여 2 시간 환류 교반한 뒤 감압 여과하고, 건조하여 노란 고체인 화합물 120(DIF-1) 0.93 g(0.95 mmol, 화합물 118을 기준으로 수율 72 %)을 얻을 수 있었다.

<121> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 24H), 6.46(m, 8H), 6.61–6.62(m, 6H), 6.78(m, 2H), 6.99–7.01(m, 10H), 7.57(m, 2H), 7.70–7.74(m, 8H), 7.95(m, 2H)

<122> MS/FAB : 978(found) 979.30(calculated)

[합성 예 2] DSF-1(화합물 125)의 제조



<124>

화합물 121 및 122의 제조

2-브로모비페닐(2-Bromobipenyl) 6.27 g(26.9 mmol)과 마그네슘 파우더(magnesium powder) 0.68 g(28.2 mmol)을 넣고, 디에틸 에테르 5 mL를 가하여, 3 시간 동안 환류 교반시켰다. 2,7-디브로모플루레온(2,7-Dibromofluorenone) 10 g(29.6 mmol)에 디에틸에테르 5 mL를 용매로 넣은 후 교반시켜, 반응 혼합용액에 서서히 가하였다. 25 °C에서 24 시간 동안 교반시킨 후, 포화 염화암모늄 수용액 50 mL를 얼음 중탕 하에서 넣어 두

었다. 1 시간 교반시킨 후 여과하고, 중류수 100 mL로 세척한 후, 감압 여과하여 미정제(crude) 화합물 121을 얻어서, 이 화합물을 냉초산 40 mL에 넣고 2 시간 동안 환류 교반시켰다. 이 반응 용액에 30 % 염산 용액 40 mL를 서서히 가하여 고체를 생성시킨 후, 감압 여과하여, 중류수 100 mL로 세척하고 이를 메탄올 50 mL로 재결정한 후, 감압 건조하여 화합물 122 9.8 g(20.7 mmol)을 얻었다.

화합물 123의 제조

화합물 123은 화합물 118의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 위에서 얻어진 화합물 122 9.8 g(20.7 mmol), 테트라히드로퓨란 40 mL, *n*-BuLi(1.6 M in *n*-Hexane) 33.6 mL(21 mmol), *N,N*-디메틸포름아미드 2.1 mL(29.0 mmol)를 이용하여 반응시키고, 메탄올 30 mL, *n*-헥산 30 mL로 재결정하여 화합물 123 5.23 g(12.36 mmol)을 얻을 수 있었다.

화합물 124의 제조

화합물 124는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 위에서 얻어진 알데히드 화합물 123 5.23 g(12.4 mmol), 디페닐아민 3.14 g(18.5 mmol), 탄산세슘 6.04 g(18.5 mmol), Pd(OAc)₂ 83 mg(0.37 mmol), 톨루엔 200 mL, P(t-Bu)₃ 150 mg(0.74 mmol)을 이용하여 반응시키고, 메탄올:*n*-헥산 100mL(1/1, v/v)로 재결정하여 화합물 124 3.8 g(7.4 mmol)을 얻을 수 있었다.

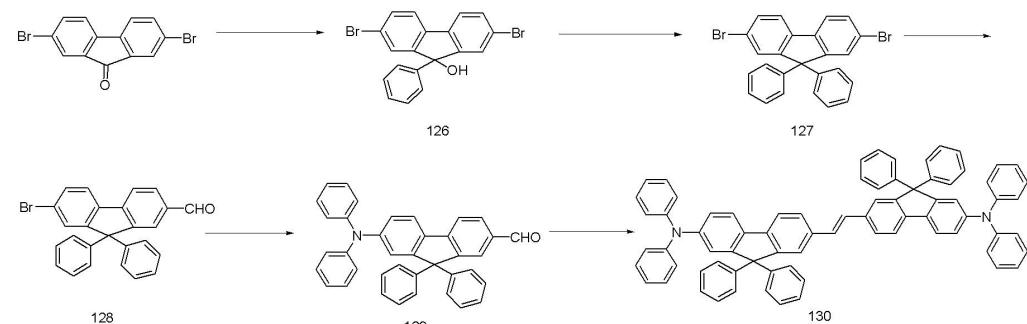
화합물 125의 제조

화합물 125는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 4.85g(74.2 mmol), TiCl₄(1M solution in dichloromethane) 30 mL(29.7 mmol), 테트라히드로퓨란 26 mL, 화합물 124 3.8 g(7.4 mmol)을 이용하여, 흰색파우더의 화합물 125(DSF-1) 2.4 g(2.4 mmol), 화합물 123 기준으로 수율 39 %)을 얻을 수 있었다.

<133> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46(m, 8H), 6.58-6.62(m, 6H), 7.35(d, 2H), 6.99-7.01(m, 10H), 7.16-7.19(m, 8H), 7.35(m, 4H), 7.54-7.59(m, 4H), 7.71-7.72(m, 6H), 7.84(d, 2H)

<134> MS/FAB : 990(found) 991.22(calculated)

[합성 예 3] DPF-1(화합물 130)의 제조



<136>

화합물 126 및 127의 제조

<138> 마그네슘 4.9 g(0.20 mol)에 디에틸에테르 50 mL를 넣고, 브로모벤젠(bromobenzene) 31.4 g(0.20 mmol)을 디에틸에테르 150 mL에 녹인 용액을 천천히 적가한 후, 3 시간 동안 환류시켰다. 그리고 나서, 디에틸에테르 40 mL에 2,7-디브로모플루오렌(2,7-dibromofluorenone) 33.8 g(0.10 mol)을 녹인 용액을, 반응 혼합물에 서서히 적가하고, 12 시간 동안 환류시킨다.

<139> 반응 완료 후, 생성된 침전물을 감압 여과하여 화합물 126 41.5 g(0.10 mmol)을 얻은 다음, 이를 벤젠 145 mL에 녹이고 온도를 서서히 올리면서, 트리플루오로메탄술폰산(trifluoromethanesulfonic acid) 45 mL를 천천히 적가하였다. 100 °C에서 30 분 교반시킨 후, 반응 용액을 열음물에 가하여 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 감압 여과하고, 메탄올 50 mL, 디에틸에테르 100 mL로 세척한 후, 감압 건조하여, 연노랑색 고체인 화합물 127 27.1 g (57.0 mmol)을 얻을 수 있었다.

화합물 128의 제조

<141> 화합물 128은 화합물 118의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 화합물 127 27.1 g(56.9 mmol), 테트라하이드로퓨란 120 mL, *n*-BuLi(1.6 M in *n*-Hexane) 35.6 mL(56.9 mmol), *N,N*-디메틸포름아미드 6.2 mL(79.7 mmol)을 이용하여, 화합물 128 12.1 g(28.4 mmol)을 얻었다.

화합물 129의 제조

<143> 화합물 129도 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데하이드 화합물 128 12.1 g(28.4 mmol), 디페닐아민 7.3 g(42.6 mmol), 탄산세슘 13.9 g(42.6 mmol), Pd(OAc)₂ 192 mg(0.85 mmol), 툴루엔 600 mL, P(t-Bu)₃ 347 mg(1.7 mmol)을 이용하여, 화합물 129 8.8 g(17.1 mmol)을 얻었다.

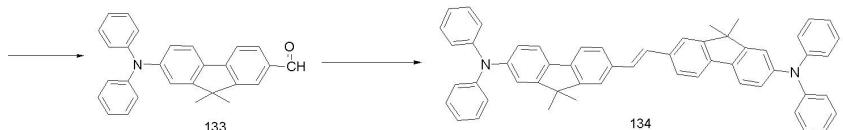
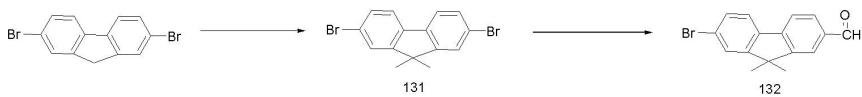
화합물 130의 제조

<145> 화합물 130은 화합물 120의 합성법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 11.2 g(171 mmol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 69 mL(68.4 mmol), 테트라하이드로퓨란 60 mL 및 화합물 124 8.8 g(17.1 mmol)을 이용하여, 흰색 고체인 화합물 130(DSF-1) 5.6 g(5.1 mmol, 화합물 128을 기준으로 수율 35 %)을 얻었다.

<146> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46(m, 8H), 6.58–6.62(m, 6H), 6.75(d, 2H), 6.99–7.17(m, 30H), 7.54–7.59(m, 4H), 7.71(d, 2H), 7.84(m, 2H)

<147> MS/FAB : 994(found) 995.26(calculated)

[합성 예 4] DMF-1(화합물 134)의 제조



<149>

화합물 131의 제조

<151> 질소 하에서, 2,7-디브로모플로렌(2,7-dibromofluorene)(50.0 g, 154.3 mmol), 수산화칼륨 69.2 g(1.23 mol)을 DMSO 700 mL에 녹인 후, 0 °C로 냉각, 중류수 113 mL를 천천히 적가하여 1 시간 동안 교반시켰다. 그리고 나서, 요오드메탄(CH₃I) 38.5 mL(0.617 mol)를 천천히 첨가한 후, 온도를 천천히 올려 상온에서 15 시간 동안 교반시켰다. 반응 용액에 중류수 200 mL를 첨가하여 반응을 종결하고, 디클로로메탄 300 mL로 추출하였다. 얻어진 유기층을 감압 농축시킨 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(*n*-헥산:디클로로메탄 = 20:1)를 이용하여 화합물 131 53.0 g(0.15 mol)을 얻었다.

화합물 132의 제조

<153> 화합물 132는 화합물 118의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 화합물 131 53.0 g(0.15 mol), 테트라하이드로퓨란 350 mL, *n*-BuLi(1.6 M in *n*-Hexane) 63.2 mL(158 mmol), *N,N*-디메틸 포름아미드 16.3 mL(211 mmol)을 이용하여, 화합물 132 20.9 g (69.4 mmol)을 얻었다.

화합물 133의 제조

<155> 화합물 133은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데하이드 화합물 132 20.9 g(69.4 mmol), 디페닐아민 12.5 g(104.1 mmol), 탄산세슘 24.1 g(104.1 mmol), Pd(OAc)₂ 332 mg(2.1 mmol), 툴루エン 800 mL, P(t-Bu)₃ 0.60 g(4.2 mmol)을 이용하여, 화합물 133 15.2 g(39.0 mmol)을 얻었다.

화합물 134의 제조

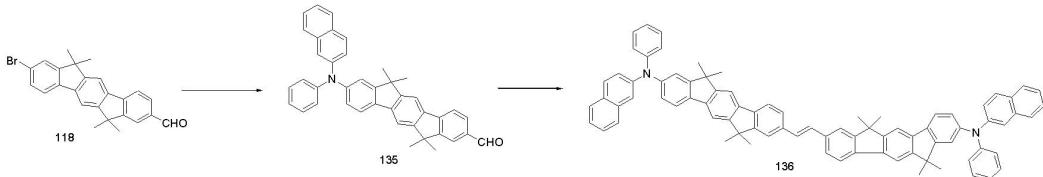
<157> 화합물 134는 화합물 120의 합성법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 19.4 g(390

mmol), TiCl_4 (1 M solution in dichloromethane) 120 mL(156 mmol), 테트라하이드로퓨란 104 mL 및 화합물 133 15.2 g(39.0 mmol)을 이용하여, 흰색 고체인 화합물 134(DMF-1) 9.7 g(12.9 mmol, 화합물 132를 기준으로 수율 37 %)을 얻었다.

<158> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.46(m, 8H), 6.58–6.62(m, 6H), 6.75(d, 2H), 6.99–7.01(m, 10H), 7.54–7.59(m, 4H), 7.71(d, 2H), 7.84(m, 2H)

<159> MS/FAB : 745(found) 746.98(calculated)

<160> [합성 예 5] DIF-2(화합물 136)의 제조



<161>

<162> 화합물 135의 제조

<163>

화합물 135는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 118 3.0 g(7.2 mmol), *N*-페닐나프탈렌-2-아민(*N*-phenyl naphthalen-2-amine) 3.5 g(10.8 mmol), 탄산세슘 1.3 g(10.8 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 48 mg(0.22 mmol), 틀루엔 100 mL, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 87 mg(0.43 mmol)을 이용하여 화합물 135 2.8 g(5.0 mmol)을 얻었다.

<164>

화합물 136의 제조

<165>

화합물 136은 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 4.0 g(60.4 mmol), TiCl_4 (1 M in dichloromethane) 21 mL(20.1 mmol), 테트라하이드로퓨란 50 mL 및 화합물 135 2.8 g(5.0 mmol)을 이용하여, 노란색 고체인 화합물 136(DIF-2) 2.3 g(2.1 mmol, 수율 58 %)을 얻었다.

<166>

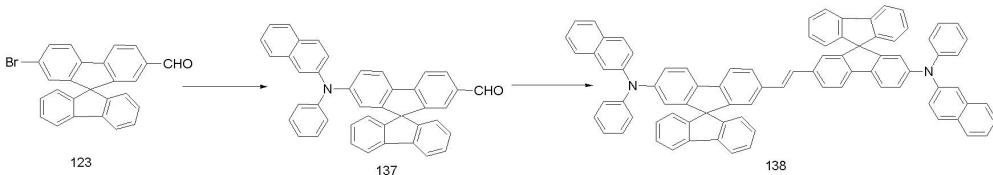
^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ 1.67(s, 24H), 6.46(m, 4H), 6.61–6.62(m, 4H), 6.76–6.78(m, 6H), 6.99–7.09(m, 8H), 7.23(m, 2H), 7.44–7.55(m, 8H), 7.70–7.74(m, 8H), 7.95(m, 2H)

<167>

MS/FAB : 1078(found) 1079.41(calculated)

<168>

[합성 예 6] DSF-2(화합물 138)의 제조



<169>

<170> 화합물 137의 제조

<171>

화합물 137은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 123 6.8 g(16.0 mmol), *N*-페닐나프탈렌-2-아민(*N*-phenyl naphthalen-2-amine) 5.3 g(24.0 mmol), 탄산세슘 7.8 g(24.1 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 107 mg(0.48 mmol), 틀루엔 150 mL, $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 194 mg(0.96 mmol)을 이용하여 화합물 137 7.5 g(13.3 mmol)을 얻었다.

<172>

화합물 138의 제조

<173>

화합물 138은 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 8.7 g(133 mmol), TiCl_4 (1 M solution in dichloromethane) 53 mL(53.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 65 mL 및 화합물 137 7.5 g(13.3 mmol)을 이용하여, 연회색 고체인 화합물 138(DSF-2) 8.1 g(7.5 mmol, 수율 93 %)을 얻었다.

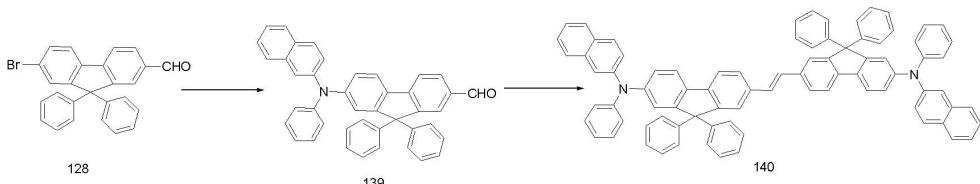
<174>

^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ 6.46(m, 4H), 6.58–6.62(m, 4H), 6.75–6.79(m, 6H), 6.99–7.23(m, 18H), 7.71(m,

4H), 7.44–7.59(m, 10H), 7.71–7.72(m, 6H), 7.84(m, 2H)

MS/FAB : 1090(found) 1091.34(calculated)

[합성예 7] DPF-2(화합물 140)의 제조



화합물 139의 제조

화합물 139은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 128 6.8 g(16.0 mmol), *N*-페닐나프탈렌-2-아민(*N*-phenyl naphthalen-2-amine) 5.3 g(24.0 mmol), 탄산세슘 7.8 g(24.1 mmol), Pd(OAc)₂ 107 mg(0.48 mmol), 툴루엔 150 mL, P(t-Bu)₃ 194 mg(0.96 mmol)을 이용하여, 화합물 139 7.5 g(13.3 mmol)을 얻었다.

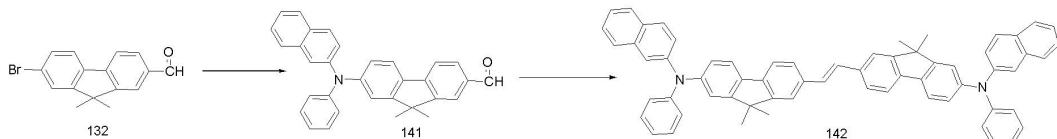
화합물 140의 제조

화합물 140는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 8.7 g(133 mmol), $TiCl_4$ (1 M solution in dichloromethane) 53 mL(53.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 65 mL, 화합물 139 7.48 g(13.3 mmol)을 이용하여, 연회색 고체인 화합물 140(DPF-2) 8.1 g(7.5 mmol, 수율 93 %)을 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46(m, 4H), 6.58–6.62(m, 4H), 6.75–6.79(m, 6H), 6.99–7.23(m, 30H), 7.44–7.59(m, 10H), 7.06(m, 2H), 7.84(m, 2H)

MS/FAB : 1096(found) 1095.37(calculated)

[합성예 8] DMF-2(화합물 142)의 제조



회한문 141회 제3

화합물 141은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 132 5.3 g(17.5 mmol), *N*-페닐나프탈렌-2-아민(*N*-phenyl naphthalen-2-amine) 4.1 g(26.3 mmol), 탄산세슘 6.1 g(26.3 mmol), Pd(OAc)₂ 84 mg(0.52 mmol), 툴루엔 117 mL, P(t-Bu)₃ 152 mg(1.1 mmol)을 이용하여, 화합물 141 5.8 g(13.2 mmol)을 얻었다.

한학문 142의 제주

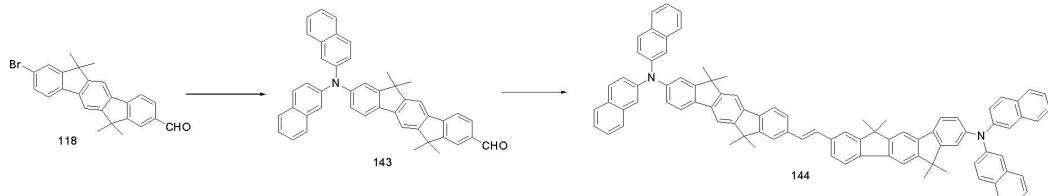
화합물 142는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 6.7 g(68.0 mmol), TiCl_4 (1 M solution in dichloromethane) 41 mL(27.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 50 mL, 화합물 139 5.8 σ (6.8 mmol)을 이용하여 연희생 고체의 화합물 142(DMF-2) 6.3 σ (7.4 mmol, 수율 84%)을 얻었다.

¹H NMR(CDCI₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.46–6.62(m, 8H), 6.76–6.79(m, 6H), 6.99–7.09(m, 8H), 7.23(m, 2H), 7.44–7.59(m, 10H), 7.71(m, 2H), 7.84(m, 2H).

MS/EAB : 846(found) 847.10(calculated)

<192>

[합성 예 9] DIF-3(화합물 144)의 제조



<193>

<194>

화합물 143의 제조

<195>

화합물 143는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 118 5.0 g(12.0 mmol), 디(나프탈렌-3-일)아민(di(naphthalen-3-yl)amine) 4.8 g(18.0 mmol), 탄산세슘 5.9 g(18.0 mmol), Pd(OAc)₂ 81 mg(0.36 mmol), 톨루엔 90 mL, P(t-Bu)₃ 145 mg(0.72 mmol)을 이용하여, 화합물 143 5.7 g(9.5 mmol)을 얻었다.

<196>

화합물 144의 제조

<197>

화합물 144는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 7.4 g(0.11 mol), TiCl₄(1 M in dichloromethane) 38 mL(38 mmol), 테트라하이드로퓨란 75 mL 및 화합물 143 5.7 g(9.5 mmol)을 이용하여, 노란색 고체인 화합물 144(DIF-3) 4.0 g(3.4 mmol, 수율 57 %)을 얻었다.

<198>

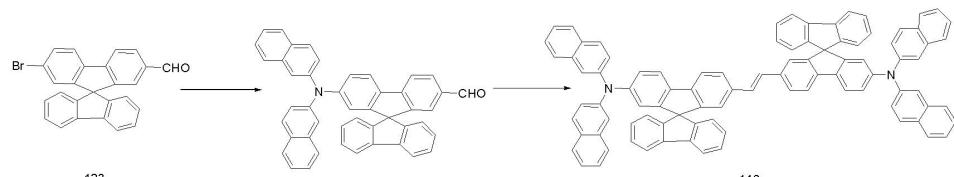
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 24H), 6.61-6.79(m, 12H), 6.99(d, 2H), 7.09-7.23(m, 8H), 7.44-7.57(m, 14H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.95(m, 2H)

<199>

MS/FAB : 1178(found) 1179.53(calculated)

<200>

[합성 예 10] DSF-3(화합물 146)의 제조



<201>

화합물 145의 제조

<203>

화합물 145은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 스피로형태의 알데히드 화합물 123 5.9 g(13.9 mmol), 디(나프탈렌-3-일)아민(di(naphthalen-3-yl)amine) 4.8 g(18.0 mmol), 탄산세슘 6.8 g(20.9 mmol), Pd(OAc)₂ 93 mg(0.42 mmol), 톨루엔 90 mL, P(t-Bu)₃ 169 mg(0.84 mmol)을 이용하여, 화합물 145 6.6 g(10.7 mmol)을 얻었다.

<204>

화합물 146의 제조

<205>

화합물 146는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 7.0 g(0.11 mol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 43 mL(43 mmol), 테트라하이드로퓨란 65 mL 및 화합물 145 6.6 g(10.7 mmol)을 이용하여, 회색 고체인 화합물 146(DSF-3) 7.0 g(5.9 mmol, 수율 84 %)을 얻었다.

<206>

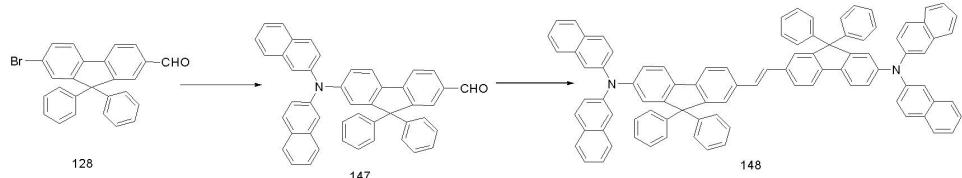
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.58(m, 2H), 6.75-6.79(m, 10H), 6.99(s, 2H), 7.09-7.23(m, 16H), 7.35-7.55(m, 20H), 7.71-7.72(m, 6H), 7.84(m, 2H)

<207>

MS/FAB : 1190(found) 1191.46(calculated)

<208>

[합성 예 11] DPF-3(화합물 148)의 제조



<209>

화합물 147의 제조

<211>

화합물 147은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 스피로형태의 알데히드 화합물 128 4.3 g(10.1 mmol), 디(나프탈렌-3-일)아민(di(naphthalen-3-yl)amine) 3.5 g(15.2 mmol), 탄산세슘 5.0 g(15.2 mmol), Pd(OAc)₂ 68 mg(0.30 mmol), 툴루엔 66 mL, P(t-Bu)₃ 123 mg(0.61 mmol)을 이용하여, 화합물 147 4.8 g(7.8 mmol)을 얻었다.

<212>

화합물 148의 제조

<213>

화합물 148는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 5.1 g(78.0 mmol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 31 mL(31.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 47 mL, 화합물 147 4.8 g(7.8 mmol)을 이용하여, 회색 고체인 화합물 148(DPF-3) 5.1 g(4.2 mmol, 수율 83 %)을 얻었다.

<214>

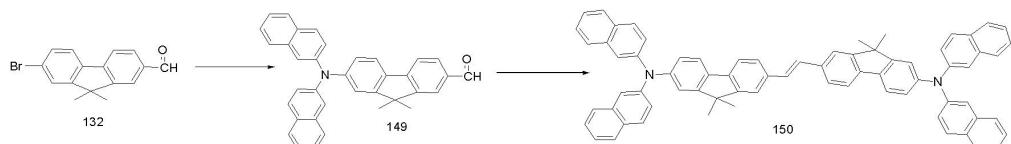
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.58(m, 2H), 6.75–6.79(m, 10H), 6.99–7.23(m, 30H), 7.44–7.55(m, 16H), 7.71–7.84(m, 4H)

<215>

MS/FAB : 1194(found) 1195.49(calculated)

<216>

[합성 예 12] DMF-3(화합물 150)의 제조



<217>

화합물 149의 제조

<219>

화합물 149는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 스피로형태의 알데히드 화합물 132 5.6 g(18.5 mmol), 디(나프탈렌-3-일)아민(di(naphthalen-3-yl)amine) 4.6 g(27.8 mmol), 탄산세슘 6.5 g(27.8 mmol), Pd(OAc)₂ 89 mg(0.56 mmol), 툴루엔 86 mL, P(t-Bu)₃ 160 mg(1.11 mmol)을 이용하여, 화합물 149 6.3 g(12.8 mmol)을 얻었다.

<220>

화합물 144의 제조

<221>

화합물 150은 화합물 120의 합성법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 6.7 g(0.128 mol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 41 mL(51.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 62 mL 및 화합물 149 6.3 g(12.8 mmol)을 이용하여, 회색 고체인 화합물 150(DMF-3) 7.5 g(7.9 mmol, 수율 85 %)을 얻었다.

<222>

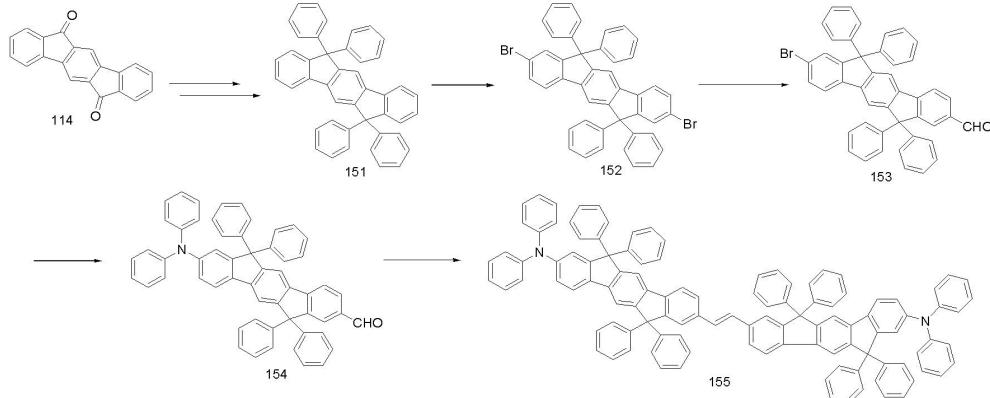
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.58(m, 2H), 6.75–6.79(m, 10H), 6.99(s, 2H), 7.09–7.23(m, 8H), 7.44–7.55(m, 16H), 7.71(m, 2H), 7.84(m, 2H)

<223>

MS/FAB : 946(found) 947.21(calculated)

<224>

[합성 예 13] DTPIF-1(화합물 155)의 제조



<225>

화합물 151의 제조

<226>

마그네슘 5.8 g(0.283 mol)에 디에틸에테르 59 mL를 넣고, 디에틸에테르 178 mL에 둑힌 브로모벤젠(Bromobenzene) 37.2 g (0.283 mol)을 천천히 적가하였다. 반응 용액을 3 시간 동안 환류 교반킨 후, 화합물 114 20.0 g (70.8 mmol)을 디에틸에테르 47 mL에 녹인 용액을 천천히 적가하였다. 적가 완료 후, 12 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 완료 후, 형성된 침전물을 감압 여과하여 중간생성물 24.6 g(44.0 mmol)을 얻고, 이를 벤젠 172 mL에 녹여 온도를 서서히 올리면서 트리플루오로메탄술폰산(trifluoromethanesulfonic acid) 53 mL에 천천히 적가하였다. 100 °C에서 30 분 교반시킨 후, 반응 용액을 얼음물 200 mL에 가하고 생성된 고체를 감압 여과하여, 메탄올 59 mL와 디에틸에테르 119 mL로 세척하고 감압 건조하여, 연노랑 고체인 화합물 151 32.1 g(57.4 mmol)을 얻었다.

<227>

화합물 152의 제조

<228>

화합물 151 32.1 g(57.4 mmol)과 염화철(III) 56 mg을 넣고, 클로로포름 338 mL에 녹인 다음, 브롬 33.9 g(121 mmol)을 클로로포름 56 mL에 둑힌 용액을 드롭핑 펀넬(dropping funnel)에 넣고, 0 °C에서 천천히 적가하여 주었다. 적가 완료 후, 1 시간 동안 교반시키고, 포화 소듐 티오설레이트(sodium thiosulfate) 수용액으로 반응을 종료시키고, 디클로로메탄 500 mL로 추출, 유기층을 건조 여과하고, 디클로로메탄:헥산(1/1, v/v) 200 mL로 재결정하여, 화합물 152 33.0 g(46.0 mmol)을 얻었다.

<229>

화합물 153의 제조

<230>

화합물 151은 화합물 118의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 화합물 152 33.0 g(46.0 mmol), 테트라하이드로퓨란 146 mL, *n*-BuLi(1.6 M in *n*-Hexane) 43 mL(55.2 mmol), *N,N*-디메틸포름아미드 6.2 mL(64.4 mmol)을 이용하여, 화합물 153 23.0 g(34.5 mmol)을 얻었다.

<231>

화합물 154의 제조

<232>

화합물 154는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 153 23.0 g(34.5 mmol), 디페닐아민 13.8 g(51.8 mmol), 탄산세슘 26.4 g(51.8 mmol), Pd(OAc)₂ 365 mg(1.0 mmol), 톨루엔 1.2 L, P(t-Bu)₃ 660 mg(2.1 mmol)을 이용하여, 화합물 154 23.4 g(31.0 mmol)을 얻었다.

<233>

화합물 155의 제조

<234>

화합물 155는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 30.0 g(0.31 mol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 183 mL(0.124 mol), 테트라하이드로퓨란 160 mL 및 화합물 154 23.4 g(31.0 mmol)을 이용하여, 흰색파우더인 화합물 155(DTPIF-1) 14.9 g(10.0 mmol, 화합물 153 기준으로 수율 57 %)을 얻었다.

<235>

¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) :

δ 6.46(m, 8H), 6.61-6.62(m, 6H), 6.78(m, 2H), 7.01-7.14(m, 50H), 7.57(m, 2H),

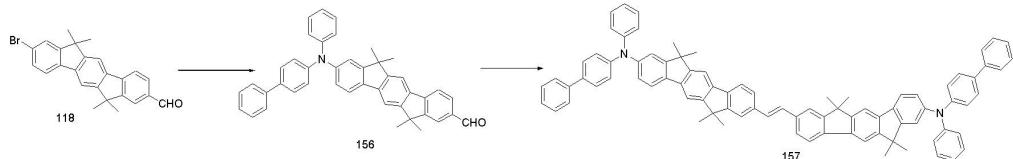
7.67-7.70(m, 8H), 7.95(m, 2H)

<236>

MS/FAB : 1474(found) 1475.85(calculated)

<238>

[합성 예 14] DIF-4(화합물 157)의 제조



<239>

<240>

화합물 156의 제조

<241>

화합물 156은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 알데히드 화합물 118 10.0 g(24.0 mmol), N-페닐비페닐아민(*N*-phenylbiphenylamine) 8.8 g(36.0 mmol), 탄산세슘 11.7 g(36.0 mmol), Pd(OAc)₂ 161 mg(0.72 mmol)을 틀루엔 90 mL, P(*t*-Bu)₃ 291 mg(1.44 mmol)을 이용하여, 화합물 156 12.6 g(21.6 mmol)을 얻었다.

<242>

화합물 157의 제조

<243>

화합물 157은 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 17.0 g(0.26 mol), TiCl₄(1 M in dichloromethane) 86 mL(86 mmol), 테트라하이드로퓨란 150 mL 및 화합물 156 12.6 g(21.6 mmol)을 이용하여, 노란색 고체인 화합물 157(DIF-4) 5.6 g(5.0 mmol, 수율 41 %)을 얻었다.

<244>

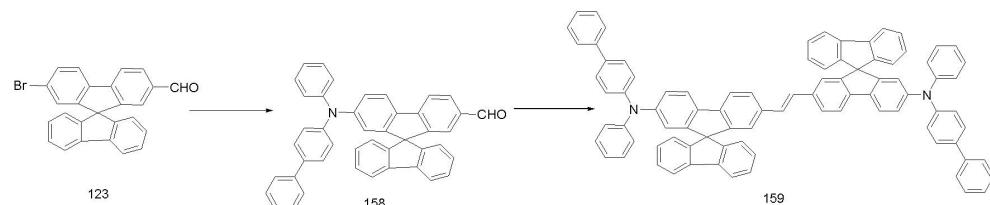
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 24H), 6.46–6.62(m, 12H), 6.78(m, 2H), 6.99–7.01(m, 6H), 7.22–7.32(m, 10H), 7.48–7.57(m, 6H), 7.70–7.73(m, 8H), 7.95(m, 2H)

<245>

MS/FAB : 1130(found) 1131.49(calculated)

<246>

[합성 예 15] DSF-4(화합물 159)의 제조



<247>

화합물 158의 제조

<249>

화합물 158은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 스피로형태의 알데히드 화합물 123 4.54 g(10.7 mmol), N-페닐비페닐아민(*N*-phenylbiphenylamine) 4.4 g(18.0 mmol), 탄산세슘 5.25 g(16.1 mmol), Pd(OAc)₂ 71.6 mg(0.32 mmol), 틀루엔 75 mL, P(*t*-Bu)₃ 130 mg(0.65 mmol)을 이용하여, 화합물 158 4.16 g(7.1 mmol)을 얻었다.

<250>

화합물 159의 제조

<251>

화합물 159는 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 4.7 g(70.8 mmol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 29 mL(28.3 mmol), 테트라하이드로퓨란 40 mL 및 화합물 158 4.16 g(7.1 mmol)을 이용하여, 회색 고체인 화합물 159(DSF-4) 6.02g(5.2 mmol, 수율 97 %)을 얻었다.

<252>

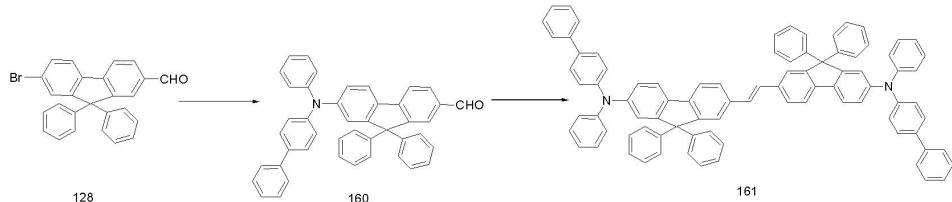
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.58(m, 12H), 6.75(d, 2H), 6.99–7.01(m, 6H), 7.16–7.32(m, 22H), 7.48–7.59(m, 8H), 7.71–7.84(m, 8H)

<253>

MS/FAB : 1142(found) 1143.42(calculated)

<254>

[합성 예 16] DPF-4(화합물 161)의 제조



<255>

화합물 160의 제조

<257>

화합물 160은 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 스피로(spiro-) 형태의 알데히드 화합물 128 4.0 g(9.40 mmol), N-페닐비페닐아민(*N*-phenylbiphenylamine) 3.9 g(14.1 mmol), 탄산세슘 4.6 g(14.1 mmol), Pd(OAc)₂ 63 mg(0.28 mmol), 톨루엔 66 mL, P(*t*-Bu)₃ 115 mg(0.56 mmol)을 이용하여, 화합물 160 3.7 g(6.2 mmol)을 얻었다.

<258>

화합물 161의 제조

<259>

화합물 161은 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 4.2 g(62.0 mmol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 26 mL(24.8 mmol), 테트라하이드로퓨란 36 mL, 화합물 160 3.7 g(6.2 mmol)을 이용하여 회색 고체인 화합물 161(DPF-4) 5.3 g(4.6 mmol, 수율 98 %)을 얻었다.

<260>

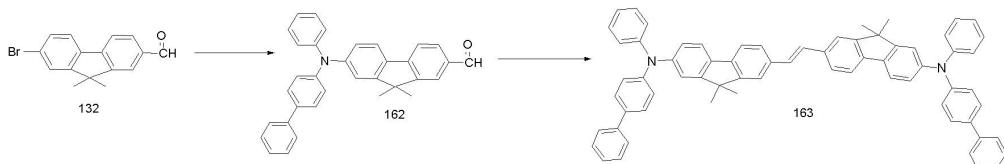
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.62(m, 12H), 6.75(d, 2H), 6.99–7.32(m, 36H), 7.48–7.59(m, 8H), 7.71(m, 2H), 7.84(m, 2H)

<261>

MS/FAB : 1176(found) 1147.75(calculated)

<262>

[합성 예 17] DMF-4(화합물 163)의 제조



<263>

화합물 162의 제조

<265>

화합물 162는 화합물 119의 합성 방법과 동일한 방법으로 알데히드 화합물 132 6.0 g(19.9 mmol), N-페닐비페닐아민(*N*-phenylbiphenylamine) 5.8 g(29.9 mmol), 탄산세슘 6.9 g(29.9 mmol), Pd(OAc)₂ 65 mg(0.60 mmol), 톨루엔 99 mL, P(*t*-Bu)₃ 172 mg(1.2 mmol)을 사용하여 메탄올 60 mL로 재결정하여 화합물 162 5.5 g(11.8 mmol)을 얻을 수 있었다.

<266>

화합물 163의 제조

<267>

화합물 163은 화합물 120의 합성 방법과 동일한 방법으로 얻을 수 있었다. 아연 분말(Zinc dust) 6.2 g(118.0 mmol), TiCl₄(1 M solution in dichloromethane) 38 mL(47.2 mmol), 테트라하이드로퓨란 53 mL 및 화합물 162 5.5 g(11.8 mmol)을 이용하여, 회색 고체인 화합물 163(DMF-4) 8.0 g(8.8 mmol, 수율 88 %)을 얻을 수 있었다.

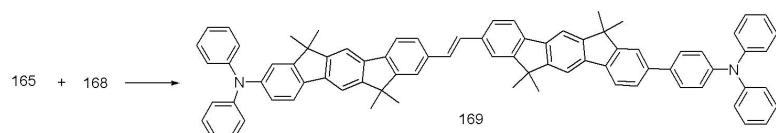
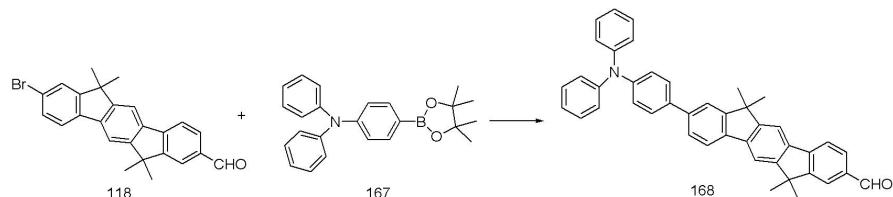
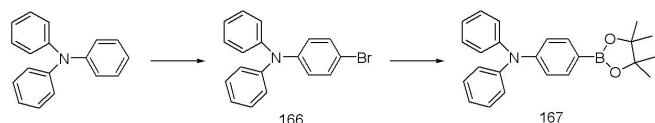
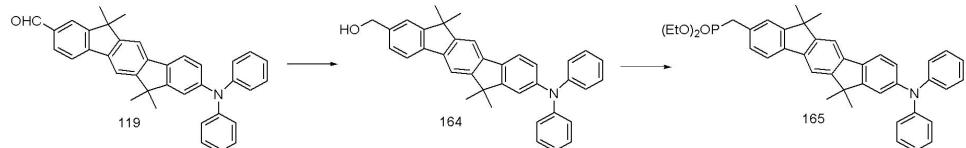
<268>

¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.46–6.62(m, 12H), 6.75(m, 2H), 6.99–7.01(m, 6H), 7.22–7.32(m, 10H), 7.48–7.59(m, 8H), 7.71–7.84(m, 4H)

<269>

MS/FAB : 888(found) 899.17(calculated)

<270> [합성 예 18] DIF-11(화합물 169)의 제조



<271>

<273> 화합물 164의 제조

화합물 119 1.2 g(2.4 mmol), NaBH₄ 0.1 g(3.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란 20 mL에 녹이고 0°C로 냉각, 메탄올 10 mL을 천천히 적가해 주었다. 30분간 교반한다음 중류수 50 mL를 넣어 반응을 종료하고 에틸아세테이트 30 mL로 추출, 감압 건조하여 컬럼크로마토그래피(디클로로메탄/헥산=1/1)으로 화합물 164 0.9 g(1.8 mmol)을 얻었다.

<275> 화합물 165의 제조

화합물 164 0.9 g(1.8 mmol)을 반응용기에 넣은 후 질소 기류 하에 트리에틸포스파이트 20 mL를 넣고서 녹인다. 다른 반응용기에 트리에틸포스파이트 10 mL를 넣고서 뚜껑을 열고 요오드 0.6 g(1.8 mmol)를 조금씩 넣어주면서 0°C에서 30분 동안 교반하였다. 요오드와 트리에틸포스파이트가 있는 이 혼합물을 화합물 109 가 들어있는 반응 용기에 넣는다. 150°C까지 온도를 올린 후 4시간 동안 교반 하였다. 반응이 종료되면 감압증류를 통해 트리에틸포스파이트를 제거한 후 물 500 mL로 세척하고 에틸아세테이트 500 mL로 추출, 감압 건조하여 컬럼크로마토그래피(에틸아세테이트/헥산=1/1)으로 화합물 165 1.1 g(1.7 mmol)을 얻었다.

<277> 화합물 166의 제조

트리페닐아민(Triphenylamine) 5.0 g(20.4 mmol), N-브로모愫시니이미드(N-bromo-succinimide) 3.6 g(20.4 mmol)을 질소기류 하에서 디클로로메탄 40 mL에 녹인다음 25°C에서 5시간동안 교반하였다. 그런다음 중류수 100 mL를 가해 반응을 종료하고 디클로로메탄 30 mL로 추출, 감압 건조하여 헥산 100 mL로 재결정, 목적화합물 166 5.2 g(16.0 mmol)을 얻었다.

<279> 화합물 167의 제조

얻어진 화합물 166 5.2 g(16.0 mmol)을 질소기류하에서 깨끗이 정제한 테트라하이드로퓨란 100 mL에 녹인다음 -78°C로 냉각, 여기에 n-부틸리튬(1.6M in Hexane) 15.0 mL(24.0 mmol)을 천천히 적가한 후 1시간 동안 교반하였다. 그리고 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.5 mL(32.0 mmol)을 첨가해 주었다. 그리고 온도를 천천히 올려 25°C에서 하루동안 교반한 다음, 중류수 200 mL를 가해 반응을 종료하고 에틸아세테이트 100 mL로 추출, 감압 건조하여 테트라하이드로퓨란 20 mL와 메탄올 200 mL로 재결정, 목적화합물 167 3.2 g(8.6 mmol)을 얻었다.

<281> 화합물 168의 제조

미리 온도를 120°C로 맞춰 놓은 다음, 화합물 118 5.0 g(11.9 mmol), 화합물 167 5.3 g(14.4 mmol), 테트라카

스 팔라듐 트리페닐포스핀($Pd(PPh_3)_4$) 1.4 g(1.2 mmol), 알리퀴트336(aliquat336) 0.6mL(1.2 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 다음 2M 탄산칼륨수용액 60 mL을 첨가하고 4시간 동안 환류 교반하였다. 그런 다음 온도를 25°C로 낮추고 중류수 150 mL를 가해 반응을 종료하고 에틸아세테이트 100 mL로 추출, 감압 건조하여 메탄올 100 mL과 테트라하이드로퓨란 20 mL으로 재결정하여 목적화합물 168 5.8 g(9.9 mmol)을 얻었다.

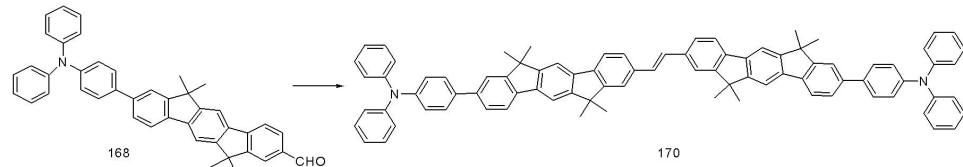
<283> 화합물 169의 제조

<284> 화합물 165 6.2 g(9.9 mmol)과 화합물 168 5.8 g(9.9 mmol)을 반응용기에 넣은 후, 감압 건조하였다. 질소 분위기를 만든 후 테트라하이드로퓨란 200 mL를 넣고 녹인 다음 0 °C로 냉각, 다른 용기에 칼륨터트부톡사이드($t-BuOK$) 1.7 g(14.8 mmol)를 테트라하이드로퓨란 20 mL에 녹여 이를 천천히 적가해 주었다. 0 °C에서 2시간 동안 교반한 다음 중류수 300 mL를 넣고 교반하였다. 이때 고체가 생성되는데 이를 감압여과하여 고체를 얻었다. 메탄올 200 mL로 세척하며 3회 반복한다. 에틸아세테이트 50 mL로 씻어주고 테트라하이드로퓨란 50 mL과 메탄올 300 mL로 재결정하여 목적화합물 301 5.7 g(5.4 mmol, 55%)을 얻었다.

<285> 1H NMR($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 1.68(s, 24H), 6.46–6.62(m, 15H), 6.75(m, 1H), 6.99–7.01(m, 10H), 7.24(m, 2H), 7.54–7.69(m, 6H), 7.71–7.77(m, 4H), 8.06–8.12(m, 12H),

<286> MS/FAB : 1054(found) 1055.4(calculated)

<287> [합성 예 19] DIF-12(화합물 170)의 제조



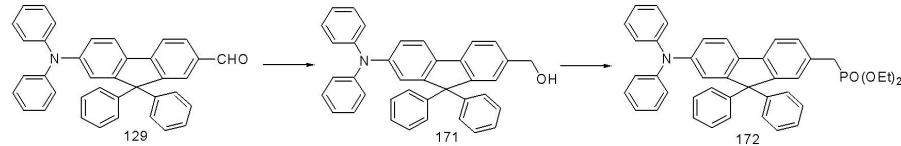
<288>

<289> 화합물 119 대신 화합물 168 3.0g(5.1 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 합성 예 1의 화합물 120 제조방법과 동일하게 진행하여 노란 고체인 화합물 302 2.8 g(2.5 mmol, 48%)를 얻었다.

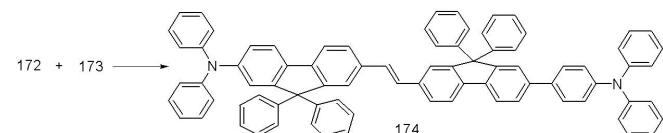
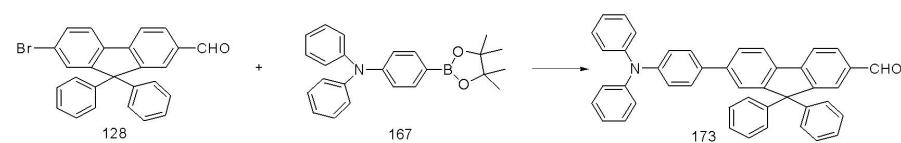
<290> 1H NMR($CDCl_3$, 200 MHz) : δ 1.67(s, 24H), 6.45–6.52(m, 12H), 6.64(m, 4H), 6.99–7.02(m, 10H), 7.23(m, 4H), 7.57–7.63(m, 4H), 7.73–7.74(m, 6H), 7.80(m, 2H), 7.95–8.01(m, 4H)

<291> MS/FAB : 1130(found) 1131.4(calculated)

<292> [합성 예 20] DPF-11(화합물 174)의 합성



<293>

<294> 화합물 172의 제조

<295> 합성 예 3에서 제조된 화합물 129 8.8 g(17.1 mmol)을 사용하여 합성 예 18과 동일한 방법으로 진행하여 목적하는 화합물 172 7.6 g(11.9 mmol)을 얻었다.

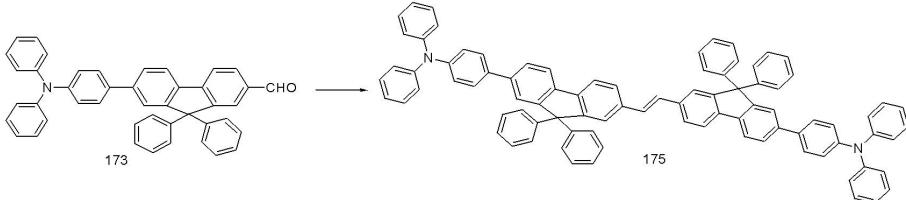
<296> 화합물 174의 제조

<298> 합성 예 3에서 제조된 화합물 128 12.1g(28.4mmol)으로부터 합성 예 18과 동일한 방법으로 화합물 173을 제조한 후, 이를 화합물 172과 반응시켜 목적화합물 174 4.2 g(3.9 mmol)을 얻었다.

<299> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.52(m, 12H), 6.75(m, 1H), 6.99–7.17(m, 32H), 7.54–7.60(m, 4H), 7.71(m, 2H), 7.77(m, 1H), 7.84–7.92(m, 3H)

<300> MS/FAB : 1070(found) 1071.3(calculated)

<301> [합성 예 21] DPF-12(화합물 175)의 제조



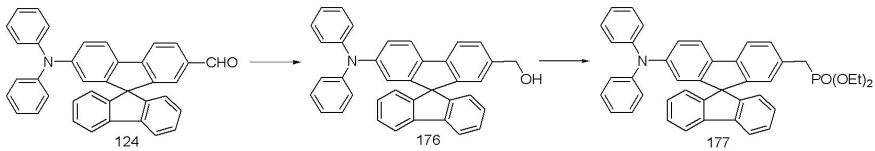
<302>

<303> 화합물 119 대신 화합물 173 3.0g(5.1 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 합성 예 1의 화합물 120 제조방법과 동일하게 진행하여 노란 고체인 화합물 175 2.5 g(2.2 mmol, 43%)를 얻었다.

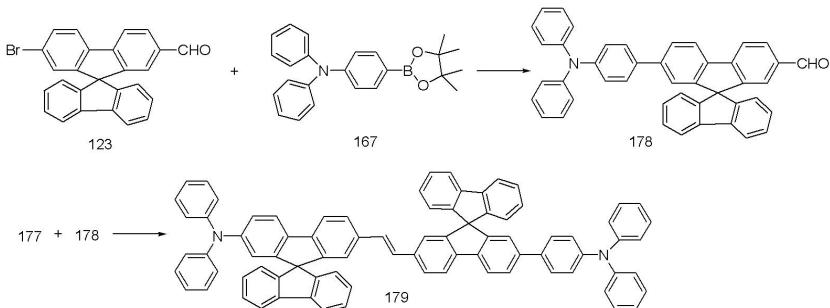
<304> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.52(m, 12H), 6.62(m, 4H), 6.99–7.23(m, 34H), 7.54–7.60(m, 4H), 7.71–7.77(m, 4H), 7.84–7.90(m, 4H)

<305> MS/FAB : 1130(found) 1131.4(calculated)

<306> [합성 예 22] DSF-11(화합물 179)의 제조



<307>



<308>

화합물 177의 제조

<309> 합성 예 2에서 제조된 화합물 124 4.3 g(8.4 mmol)을 사용하여 합성 예 18과 동일한 방법으로 진행하여 목적하는 화합물 177 3.6 g(5.7 mmol)을 얻었다.

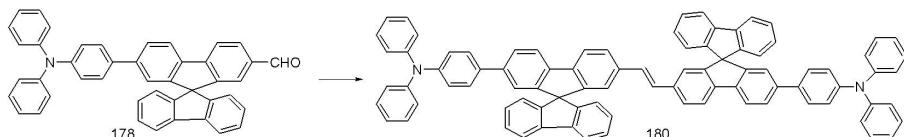
화합물 179의 제조

<310> 합성 예 2에서 제조된 화합물 123 5.0 g(11.8 mmol)으로부터 합성 예 18과 동일한 방법으로 화합물 178을 제조한 후 이를 화합물 177과 반응시켜 목적화합물 305 3.8 g(3.6 mmol)을 얻었다.

<311> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.62(m, 15H), 6.75(m, 1H), 6.93–7.01(m, 10H), 7.16–7.23(m, 10H), 7.35(m, 4H), 7.54–7.60(m, 4H), 7.71–7.90(m, 10H)

<312> MS/FAB : 1066(found) 1067.3(calculated)

<315> [합성 예 23] DSF-12(화합물 180)의 제조

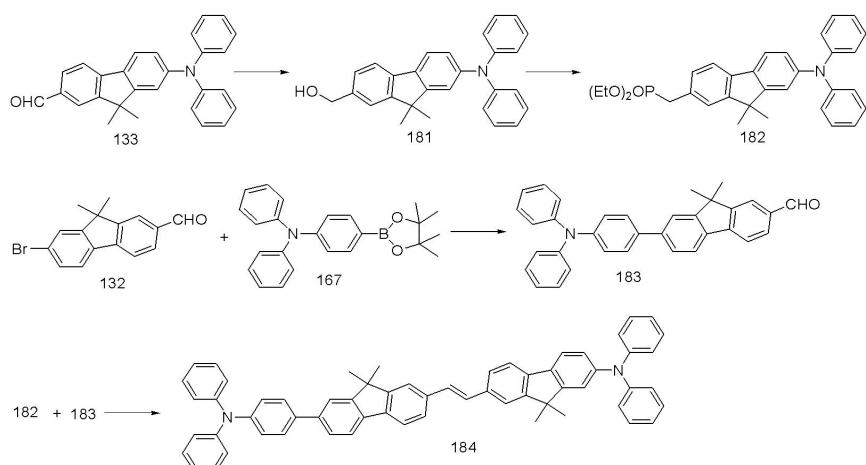


<316> <317> 화합물 119 대신 화합물 178 3.0g(5.1 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 합성 예 1의 화합물 120 제조방법과 동일하게 진행하여 노란 고체인 화합물 180 3.5 g(3.3 mmol, 60%)를 얻었다.

<318> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 6.46–6.52(m, 12H), 6.62(m, 4H), 6.99–7.02(m, 10H), 7.16–7.23(m, 12H), 7.35(m, 4H), 7.54–7.60(m, 4H), 7.71–7.72(m, 8H), 7.84–7.91(m, 4H)

<319> MS/FAB : 1142(found) 1143.4(calculated)

<320> [합성 예 24] DMF-11(화합물 184)의 제조

<321> <323> 화합물 182의 제조

<324> <325> <326> 합성 예 4에서 제조된 화합물 133 5.0 g(12.8 mmol)을 사용하여 합성 예 18과 동일한 방법으로 진행하여 목적하는 화합물 182 4.4 g(8.6 mmol)을 얻었다.

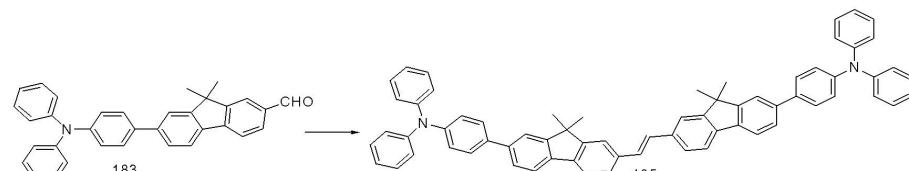
<327> 화합물 184의 제조

<328> <329> <330> <331> <332> 합성 예 4에서 제조된 화합물 132 5.0 g(16.6 mmol)으로부터 합성 예 18과 동일한 방법으로 화합물 183을 제조한 후 이를 화합물 182와 반응시켜 목적화합물 184 3.8 g(3.6 mmol)을 얻었다.

<327> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.46–6.62(m, 15H), 6.75(d, 1H), 6.99–7.01(m, 10H), 7.23(m, 2H), 7.54–7.59(m, 4H), 7.71(m, 2H), 7.77–7.90(m, 4H)

<328> MS/FAB : 822(found) 823.1(calculated)

<329> [합성 예 25] DMF-12(화합물 185)의 제조



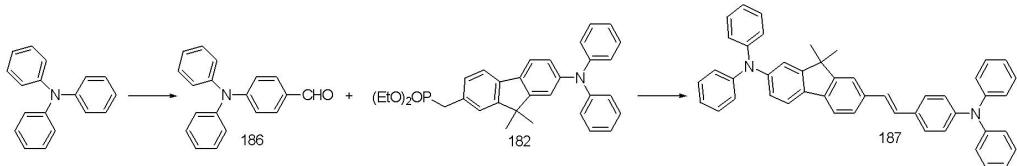
<331> 화합물 119 대신 화합물 183 3.0 g(6.4 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 합성 예 1의 화합물 120 제조방법과 동일하게 진행하여 노란 고체인 화합물 185 3.4 g(3.8 mmol, 60%)를 얻었다.

<332> ^1H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 12H), 6.46–6.52(m, 12H), 6.62(m, 4H), 6.99–7.01(m, 10H), 7.23(m,

4H), 7.54–7.60(m, 4H), 7.71–7.90(m, 8H)

<333> MS/FAB : 898(found) 899.1(calculated)

<334> [합성 예 26] DMF-21(화합물 187)의 제조



<335>

<336> 화합물 186의 제조

<337> 트리페닐아민 10.0 g(40.7 mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 100 mL에 녹인 다음 0 °C로 냉각, 다른 용기에 N,N-디메틸포름아미드 32 mL(407.6 mmol)을 넣고 0 °C로 냉각한 다음 POCl₃를 천천히 첨가해주었다. 이를 30분 동안 교반한 다음 트리페닐아민이 녹아 있는 용기에 0 °C에서 천천히 적가해 주었다. 이를 45 °C에서 18시간 동안 더 교반한 다음 포화된 수산화나트륨 수용액을 천천히 부어주고 여기에 과량의 물을 넣고 저어주었다. 이때 고체가 생기는데 이를 여과, 다시 물로 2번, 메탄올로 2번 씻어주어 목적화합물 186 10.0 g(36.6 mmol)을 얻었다.

<338> 화합물 187의 제조

<339> 화합물 186 2.1 g(7.8 mmol)을 합성 예 18과 동일한 방법으로 화합물 182와 반응시켜 목적화합물 187 3.0 g(4.7 mmol, 62%)를 얻었다.

<340> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ 1.67(s, 6H), 6.46(m, 10H), 6.58–6.62(m, 5H), 6.75(m, 1H), 6.79–7.01(m, 10H), 7.17(m, 2H), 7.54–7.59(m, 2H), 7.71(m, 1H), 7.84(m, 1H)

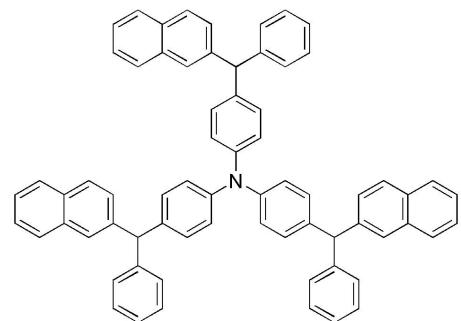
<341> MS/FAB : 629(found) 630.8(calculated)

<342> [실시 예 1] OLED 소자의 제조

<343> 본 발명의 발광 재료를 도판트로 사용하여 도 1에 도시된 바와 같이 OLED 소자를 제작하였다.

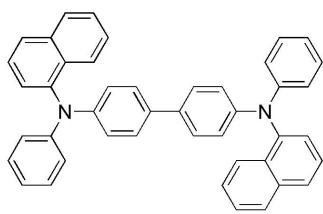
<344> 우선, OLED용 글래스(1)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)(2)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판을 넣어 보관한 후 사용하였다.

<345> 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 2-TNATA (*4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine*)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달 할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층(3)을 증착하였다.



<346> **2-TNATA**

<347> 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 NPB(*N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine*)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층(4)을 증착하였다.

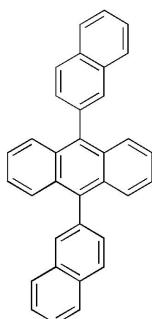


<348>

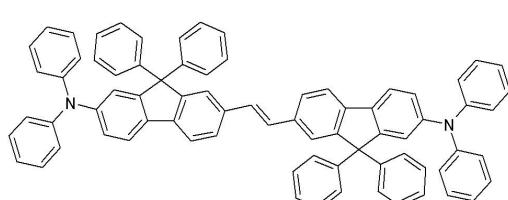
NPB

<349>

정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층(5)을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 발광 재료로 하기 구조의 DNA(dinaphthylanthracene)을 넣고, 또 다른 셀에는 본 발명에 따른 화합물(예: 화합물 DPF-1)의 발광 재료를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

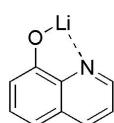


<350>

DNA**DPF-1**

<351>

이어서 전자전달층(6)으로써 하기 구조의 Alq(tris(8-hydroxyquinoline)- aluminum(III))를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층(7)으로 하기 구조의 화합물 Liq(lithium quinolate)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

**Alq****Liq**

<352>

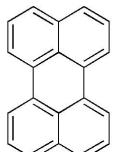
OLED 소자에 사용된 각 재료들은, 각각 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여, 소자 제작에 사용하였다.

<354>

[비]교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제조

<355>

실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층(3), 정공전달층(4)을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 청색 발광 재료인 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracene,DNA)을 넣고, 다른 셀에 다른 청색 발광 재료인 하기 구조의 페릴렌(perylene)을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층(5)을 증착하였다.

**perylene**

<356>

이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층(6)과 전자주입층(7)을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

<358>

[실시예 2] 제조된 OLED 소자의 발광 특성

<359> 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 500 cd/m^2 및 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 측정하여 하여 표 1에 나타내었다. 특히 청색 발광 재료의 경우, 저휘도 영역과 패널에서 적용되는 휘도에서의 발광 특성이 매우 중요하므로 이를 반영하기 위하여 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 정도 되는 휘도 데이터를 기준으로 하였다.

<360> [표 1]

No.	발광재료 1	발광재료 2	EL peak (nm)	발광효율(cd/A)		색좌표		발광효율/Y
				@500cd/m ²	@2,000cd/m ²	X	Y	
1	DNA	DIF-1	468	10.8	10.5	0.167	0.210	50.0
2	DNA	DSF-1	464	11.5	11.8	0.165	0.207	57.0
3	DNA	DPF-1	465	11.6	12.1	0.159	0.199	60.8
4	DNA	DMF-1	466	10.2	9.8	0.167	0.215	45.6
5	DNA	DIF-2	466	10.5	10.3	0.168	0.221	46.6
6	DNA	DSF-2	466	10.8	11.3	0.163	0.214	52.8
7	DNA	DPF-2	465	11.5	11.9	0.165	0.203	58.6
8	DNA	DMF-2	468	10.6	9.7	0.167	0.220	44.1
9	DNA	DIF-3	468	9.9	9.5	0.168	0.227	41.9
10	DNA	DSF-3	469	11.2	11.3	0.169	0.230	49.1
11	DNA	DPF-3	467	12.2	12.2	0.166	0.217	56.2
12	DNA	DMF-3	468	10.0	9.3	0.164	0.218	42.7
13	DNA	DTPIF-1	460	8.7	8.2	0.157	0.189	43.4
14	DNA	DIF-4	467	9.2	9.0	0.164	0.209	43.1
15	DNA	DSF-4	468	10.2	10.4	0.167	0.223	46.6
16	DNA	DPF-4	468	11.1	11.3	0.168	0.220	51.4
17	DNA	DMF-4	465	8.9	8.9	0.166	0.212	42.0
18	DNA	DIF-11	460	8.3	8.0	0.156	0.190	42.1
19	DNA	DIF-12	456	8.0	7.8	0.155	0.184	42.4
20	DNA	DPF-11	460	8.5	8.1	0.156	0.189	42.8
21	DNA	DPF-12	456	8.2	8.0	0.155	0.183	43.7
22	DNA	DSF-11	460	8.7	8.2	0.156	0.191	42.9
23	DNA	DSF-12	456	8.3	7.8	0.154	0.183	42.6
24	DNA	DMF-11	456	8.6	8.4	0.155	0.183	45.9
25	DNA	DMF-12	456	8.5	8.2	0.155	0.186	44.1
26	DNA	DMF-21	454	7.8	7.5	0.153	0.180	41.6
비교예 1	DNA	페릴렌(perylene)	456,484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

<361> <362> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 양자 효율과 유사한 경향을 나타내는 “발광효율/Y” 값을 기준으로, 널리 알려져 있는 종래의 발광재료인 DNA:페릴렌을 함유하는 OLED 소자인 비교예와 본 발명에 따른 유기 발광 화합물들을 발광재료로 사용한 OLED 소자를 비교하였을 때 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광재료로 사용한 OLED 소자가 더 높은 “발광효율/Y” 값을 나타내었다.

<363> 본 발명에 따른 유기 발광 화합물이 높은 “발광효율/Y” 값을 나타내는 것으로서, 본 발명의 유기 발광 화합물들이 높은 양자효율을 갖는 재료라는 것을 알 수 있었으며, 또한 본 발명의 유기 발광 화합물들은 종래의 발광화합물과 동등한 정도의 색좌표를 가지면서도 높은 효율을 구현할 수 있음을 알 수 있었다. 특히, DPF-1,2,3시리즈의 경우에는 “발광효율/Y” 값이 종래의 발광재료와 비교하여 2.5~3배 정도 향상된 것을 확인할 수

있었다.

<364> 따라서 본 발명의 유기 발광 화합물은 고효율의 청색 발광 재료로 사용될 수 있고, 기존의 풀컬러 OLED의 휘도, 소비전력 및 수명 면에서 커다란 장점을 가지고 있다.

<365> 도 2는 본 발명의 발광 재료인 DPF-1과 비교예 1의 EL 스펙트럼을 도시하였고, 도 3 내지 도 5는 본 발명의 발광 재료인 DPF-1 소자를 함유한 OLED의 전류밀도-전압 특성, OLED의 휘도-전압 특성, OLED의 발광효율-전류밀도 특성을 도시하였다. 도 3 내지 5에 나타난 바와 같이 OLED의 전류밀도-전압 특성, OLED의 휘도-전압 특성, OLED의 발광효율-전류밀도 특성이 매우 우수하였다.

발명의 효과

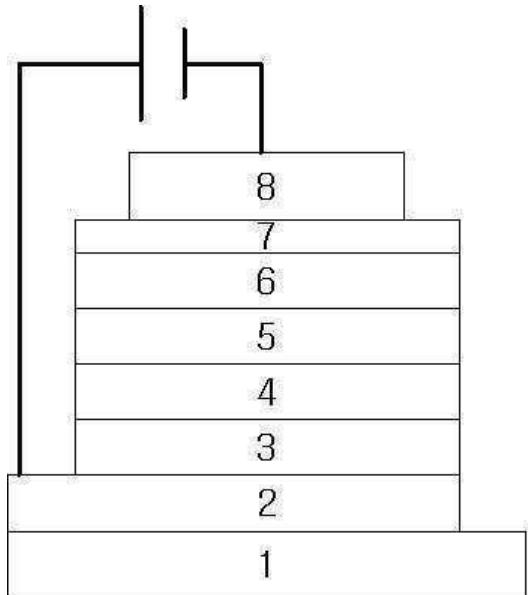
<366> 본 발명에 따른 새로운 전기 발광 화합물은 전기 발광 소자의 발광층에 사용되며, 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

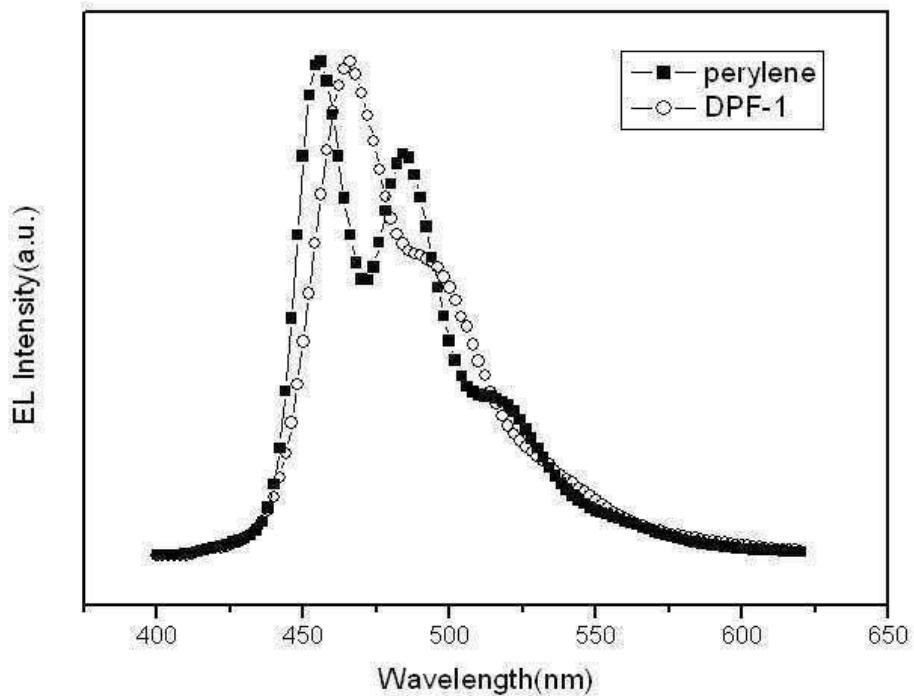
- <1> 도 1은 실시예 1과 비교예 1에서 OLED 소자의 단면 구조를 나타낸 개략도이고,
- <2> 도 2는 실시예 1과 비교예 1에서의 EL 스펙트럼이고,
- <3> 도 3은 실시예 1의 OLED에 대한 구동전압에 따른 휘도 특성 곡선이고,
- <4> 도 4는 실시예 1의 OLED에 대한 구동전압에 따른 전류밀도 특성 곡선이며,
- <5> 도 5는 실시예 1의 OLED에 대한 휘도에 따른 발광효율 특성 곡선이다.

도면

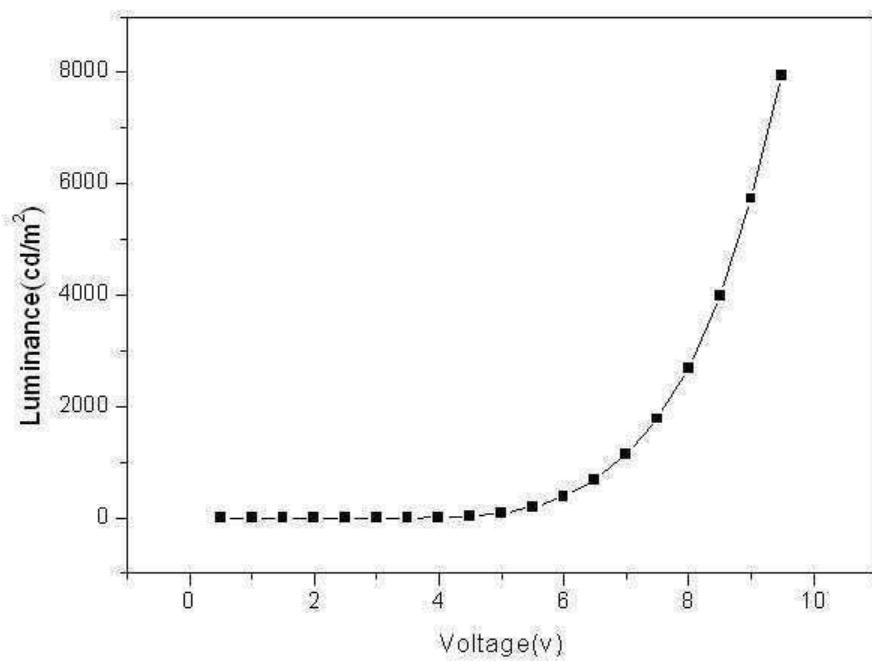
도면1



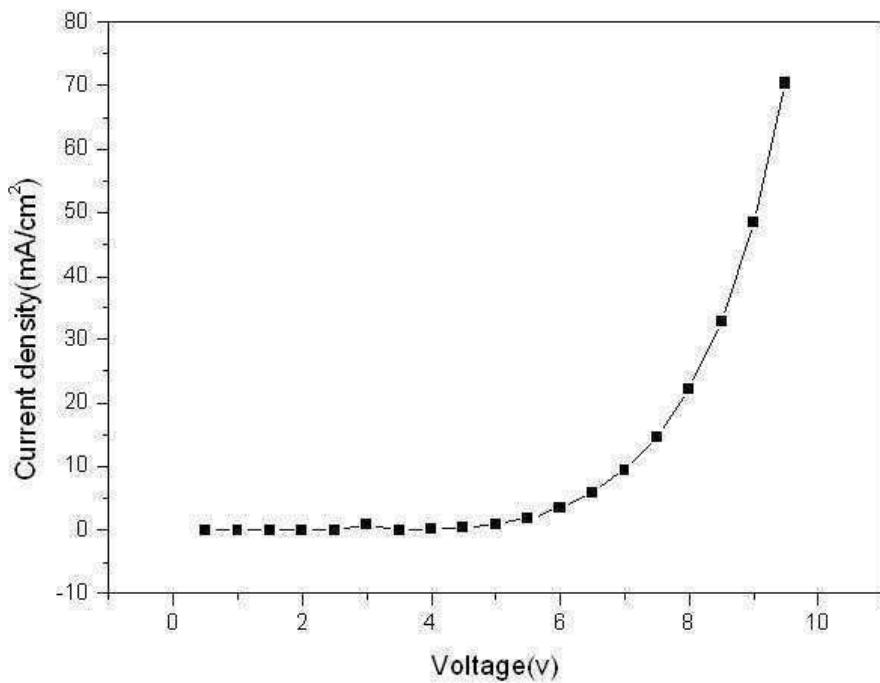
도면2



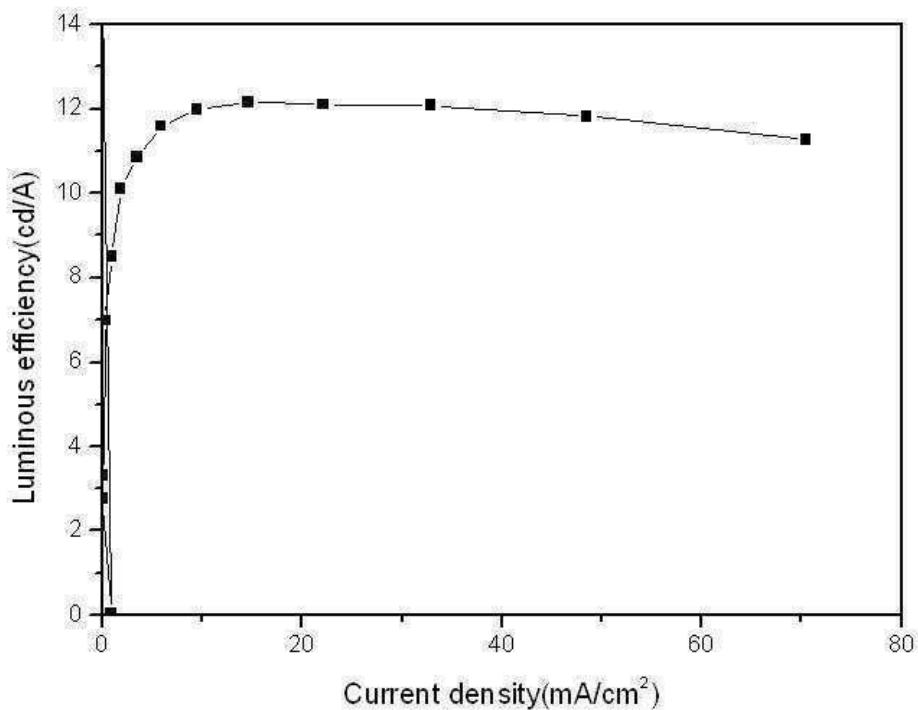
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	含有芴基的电致发光化合物和使用它作为发光材料的显示元件		
公开(公告)号	KR100812178B1	公开(公告)日	2008-03-12
申请号	KR1020070006082	申请日	2007-01-19
申请(专利权)人(译)	宇预支给显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支给显示器材料有限公司		
[标]发明人	CHOL IL WON 최일원 KIM CHI SIK 김치식 SHIN HYO NIM 신효님 LEE MI AE 이미애 SHIN HWAN SEUNG 신환승 KWAK MI YOUNG 곽미영 KWON HYUCK JOO 권혁주 CHO YOUNG JUN 조영준 KIM NAM KYUN 김남균 BAEK JUNG SU 백정수 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민		
发明人	최일원 김치식 신효님 이미애 신환승 곽미영 권혁주 조영준 김남균 백정수 김봉옥 김성민		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H05B33/14 H01L51/006 H01L2251/308 C09K2211/1014 H01L51/0059 H01L51/0058 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/0079		
代理人(译)	昌熙园		

优先权

1020060008840 2006-01-27 KR

其他公开文献

KR1020070078698A

外部链接

[Espacenet](#)

摘要(译)

本发明涉及由下式 (1) 表示的电致发光化合物和在发光层中含有该电致发光化合物的电致发光器件。 [化学式1] 根据本发明的电致发光化合物的优点在于它可以制造具有优异的发光效率和优异的材料寿命特性并具有优异的驱动寿命的OLED器件。

