



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월03일
 (11) 등록번호 10-1249413
 (24) 등록일자 2013년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/30* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7015183
 (22) 출원일자(국제) 2004년12월29일
 심사청구일자 2009년09월03일
 (85) 번역문제출일자 2006년07월27일
 (65) 공개번호 10-2006-0127101
 (43) 공개일자 2006년12월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/DE2004/002833
 (87) 국제공개번호 WO 2005/063919
 국제공개일자 2005년07월14일
 (30) 우선권주장
 103 61 385.4 2003년12월29일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 US06057078 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하
 독일 레겐스부르크 라이브니츠슈트라쎄 4 (우:93055)
 (72) 발명자
카닛츠, 안드레아스
 독일 91315 회흐슈타트 나켄도르프 27
로클러, 볼프강
 독일 91096 뢰렌도르프 프랑켄슈트라쎄 44
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
남상선

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **과아릴화 보란을 기재로 하는 인광성 고분자 유기 반도체이미터 재료, 그 제조 방법 및 용도**

(57) 요약

본 발명은 반도체 특성을 갖는 발광성 화합물, 그 제조 방법 및 유기 발광 다이오드(OLEDs)에서의 상기 화합물의 용도에 관한 것이다. 상기 화합물은 주기율표의 8번째 하위쪽에 속하는 중심 원자를 갖는 금속 착물을 함유한 공중합체이다.

(72) 발명자

로트, 볼프강

독일 91080 우텐로이트 홀룬더베크 12

존아벤트, 토마스

독일 06406 베른부르크 잘츠베크 27

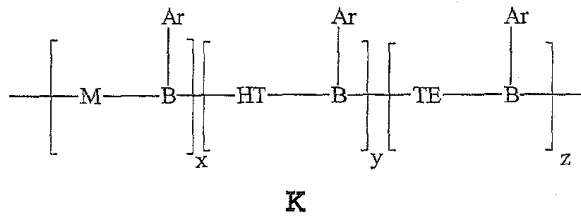
비를레, 야스민

독일 90763 뒤르트 이자크-로비-슈트라쎬 7

특허청구의 범위

청구항 1

하기 K 타입의 인광성 코폴리아릴보란;



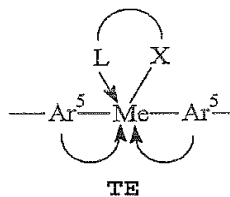
상기 식에서 **x**, **y** 및 **z**는 성분들의 몰분율이고 이들의 합은 1이며, 단, $x \geq 0$, $y > 0$ 및 $z > 0$ 이고, 말단부에 수소 원자가 결합되고,

M, **HT** 및 **TE**는 공중합체 내에서의 각각의 아릴렌 성분의 유형을 나타내며,

여기서 **M**은 매트릭스 구조물로 사용되고 아릴렌 구조물을 가지며, 상기 아릴렌 구조물이라는 개념은 단핵성 또는 다핵성의 이가(二價) 연결 방향족 및/또는 헤테로방향족(heteroaromatic) 구조물을 의미하고,

HT는 정공 수송이 가능한 치환된 2-아미노티오펜 구조물 또는 2-아미노티아졸 구조물이며,

TE는 하기의 구조를 갖는 이가의 인광성 유기금속착물이고;



Me는 8B족 금속을 나타내며,

Ar⁵는 아릴렌 리간드이고,

리간드 (**L-X**)는 백금 착물에는 적용되지 않고, 다른 모든 금속 착물의 경우 결합 가능한 아릴렌 리간드 또는 1,3-디케토네이트 리간드를 나타내며,

Ar은 카르보시클릭 아릴 잔기 또는 헤테로시클릭 아릴 잔기로서, 이의 수소 원자가 분지되거나 분지되지 않은 하나 이상의 탄소수 1 내지 10개의 알킬 잔기 또는 알콕시 잔기, 페닐 잔기 및/또는 디페닐 또는 나프틸페닐-아미노-기들로 치환되거나 치환되지 않은 카르보시클릭 아릴 잔기 또는 헤테로시클릭 아릴 잔기이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 **z** 부분은 0.01 내지 0.1의 값을 가지고, 상기 **x** 부분과 **y** 부분의 비는 1에서 상기 값을 뺀 값의 범위에서 자유롭게 선택될 수 있는,

인광성 코폴리아릴보란.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

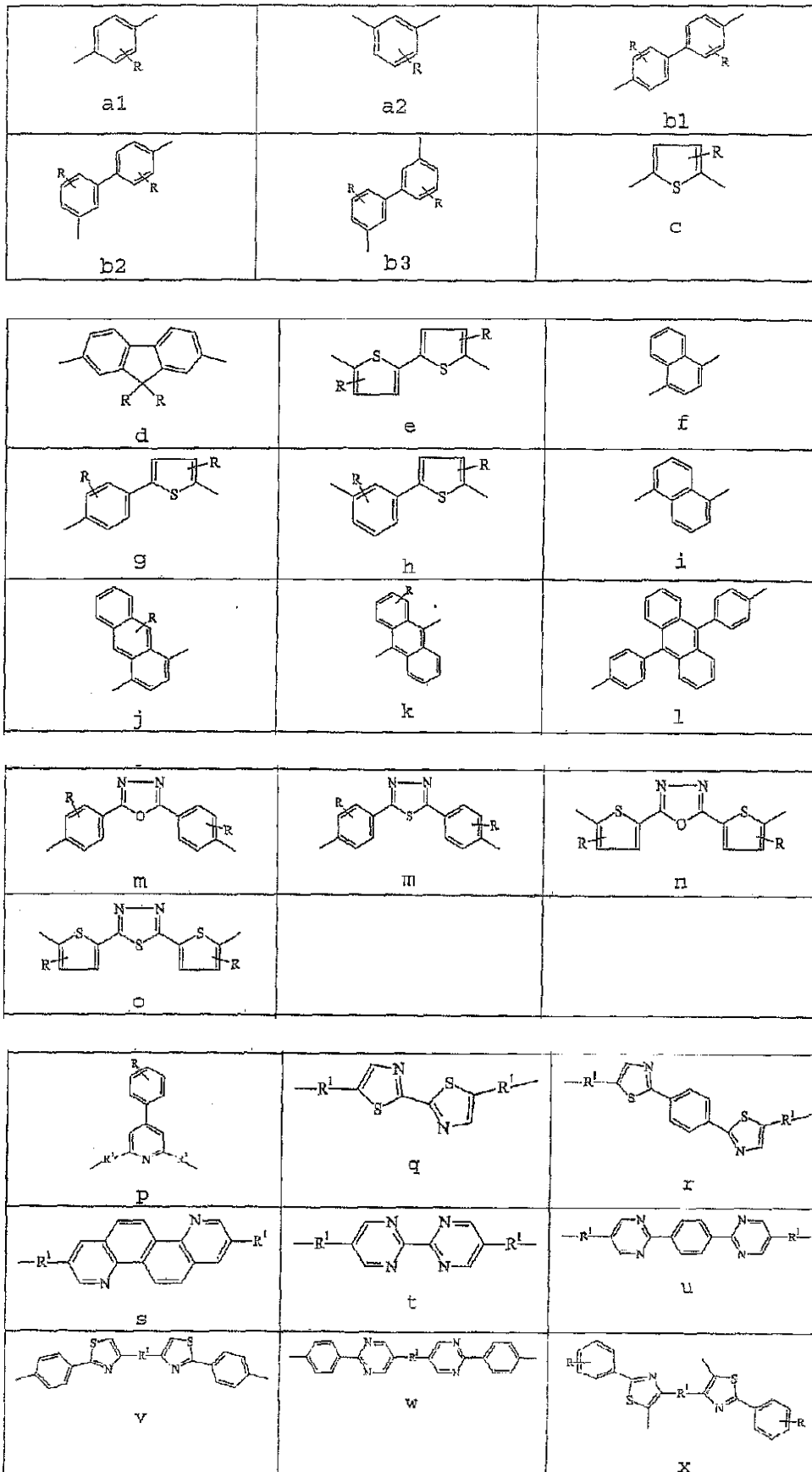
상기 아릴렌 구조물 **M**은 9-위치에서 분지되지 않거나 분지된 탄소수 1 내지 10개의 알킬 잔기로 치환될 수 있는 2,7-플루오레닐렌 구조물인,

인광성 코폴리아릴보란.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 아릴렌 구조물 **M**은 하기의 화합물 a 내지 x의 군으로부터 선택되고,



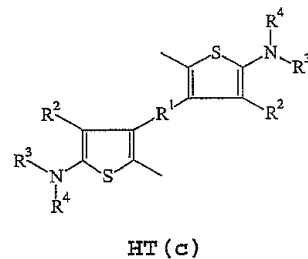
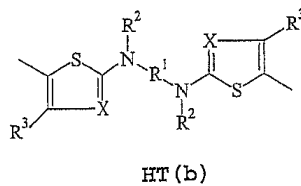
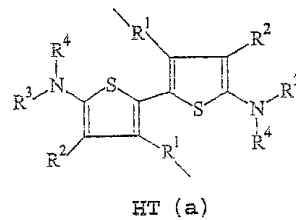
유기 용매 내에서의 상기 구조물들의 용해도는 하나 이상의 분지되지 않거나 분지된 알킬 치환기들 및/또는 알콕시 치환기들(R)이 임의로 추가 배열됨으로써 또는 알킬 치환된 아릴렌 치환기들(R¹)에 의해 변화될 수 있거나, 분지되거나 분지되지 않은, C5 내지 C10의 알킬 기로 치환되는 2,7-이치환된-9,9-디알킬플루오레닐렌 구조물에 의해서 변화될 수 있는,

인광성 코폴리아릴보란.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

정공 수송이 가능한 치환된 2-아미노티오펜 구조물 또는 2-아미노티아졸 구조물 HT는 하기의 구조물 HT(a) 내지 HT(c)의 군으로부터 선택되고,



HT(a)는 치환된 (2,2'-디아미노-5,5'비스티에닐)-4,4'-일렌-구조물이고,

HT(b)는 치환된 비스-N,N'-(티엔-2-일)-구조물 또는 비스-N,N'-(1,3-티아졸-2-일)-디아미노아릴렌-구조물이고,

HT(c)는 치환된 (2,2'-디아미노)-비스-(4,4'-티에닐)-아릴렌-5,5'-일렌-구조물이며,

상기 치환기 R², R³ 및 R⁴는 아릴 기(Ar)를 나타내고, 상기 아릴 기들은 다시 하나 이상의 분지되지 않거나 분지된 알킬 치환기들 및/또는 알콕시 치환기들(R)의 추가의 배열에 의해 치환되거나 치환되지 않으며, 이때 같은 지수(n)를 갖는 치환기들(Rⁿ)의 의미는 동일하고, 치환기들 R¹의 의미는 아릴렌 성분들(M)에 대한 치환기와 동일하고,

HT(b)의 경우 추가로 X는 N과 같거나 C-R인 것이 적용되는,

인광성 코폴리아릴보란.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 카르보시클릭 아릴 잔기 또는 헤테로시클릭 아릴 잔기 Ar은 메시틸, 페닐, 비페닐일, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-디페닐- 또는 2-나프틸페닐아미노-3,4-디페닐-티엔-5-일- 및 2-디페닐- 또는 2-나프틸페닐아미노-3,4-디페닐-

1,3-티아졸-5-일과 같은 화합물 군으로부터 선택되는,
인광성 코플리아틸보란.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

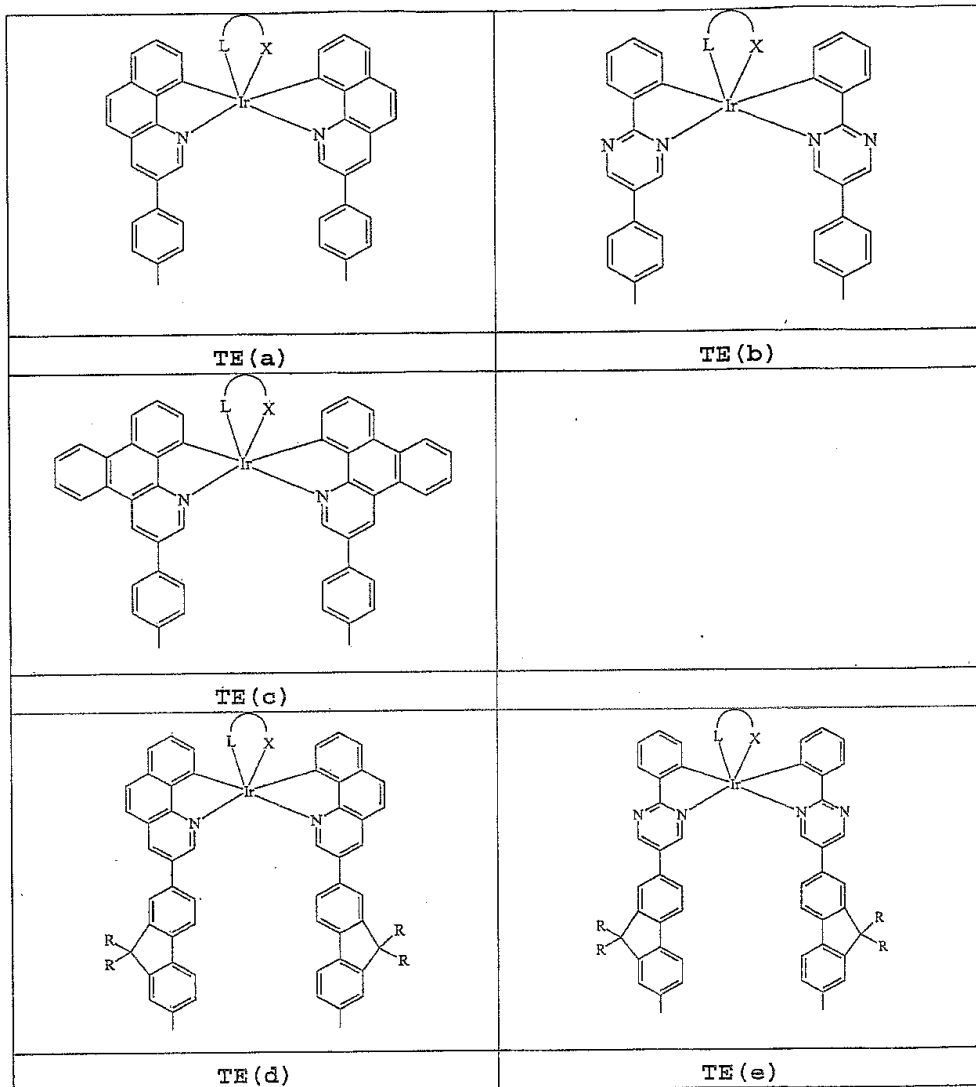
상기 이가의 인광성 유기금속착물 **TE**는 중심 원자(**Me**)로서 이리듐을 갖는,
인광성 코플리아틸보란.

청구항 8

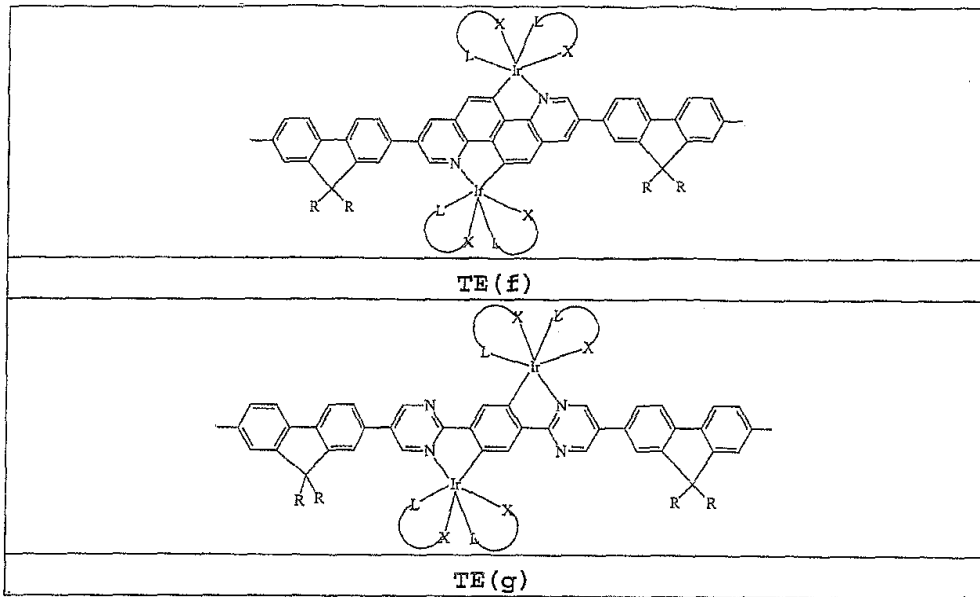
제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 이가의 인광성 유기금속착물 **TE**는 하기의 화합물 **TE(a)** 내지 **TE(g)**의 군으로부터 선택되고, 리간드 (**L-X**)는 화합물 (a) 내지 (f)의 군으로부터 선택되며,

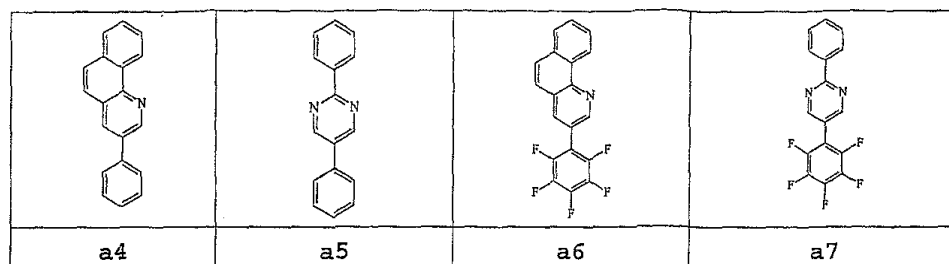
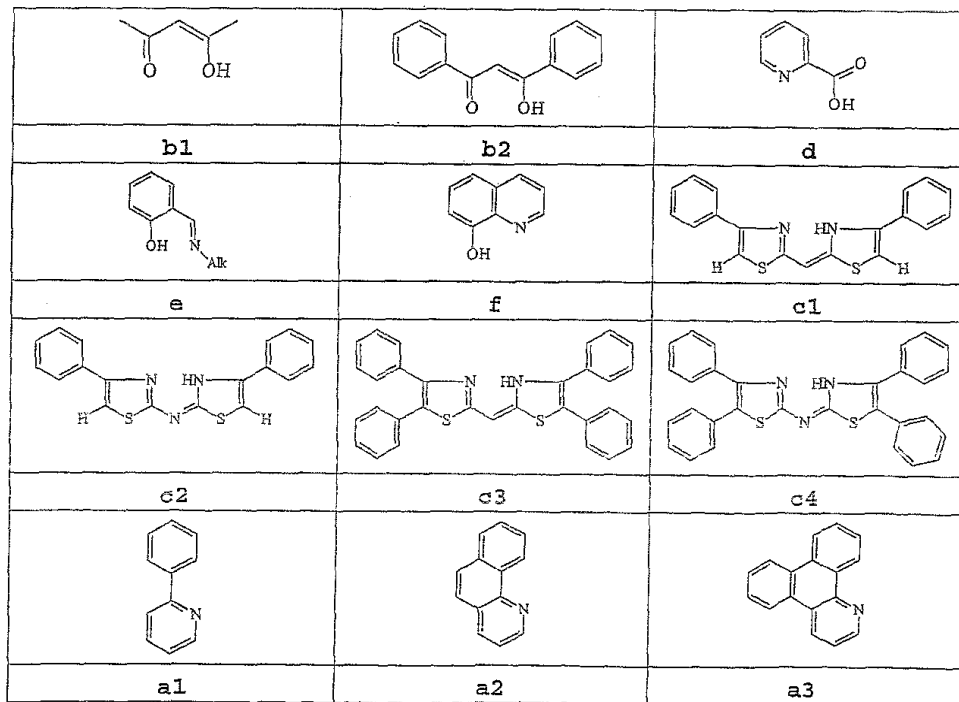
a) 단핵 착물 **TE(a)** 내지 **TE(g)**:



b) 이핵 착물:



중속 L-X-리간드들:



여기서 (a)는 착물 형성 아릴렌 리간드를 포함하고, (b)는 1,3-디케토네이트 리간드를 포함하며, (c)는 비스-티

아졸일아민-리간드를 포함하고, (d)는 피콜리네이트-리간드를 포함하며, (e)는 N-알킬살리실알디미노-리간드를 포함하고, (f)는 8-히록시퀴놀레이트-리간드를 포함하며,

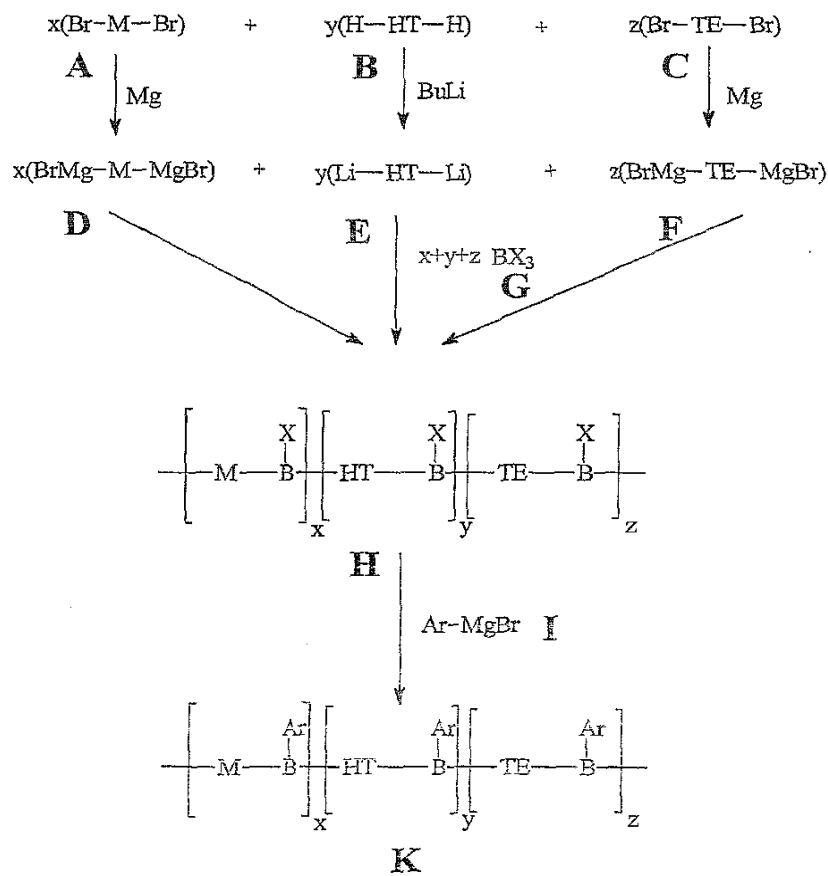
여기서 Alk 및 R은 각각 분지되지 않거나 분지된 알킬 치환기들을 의미하는, 인광성 코폴리아릴보란.

청구항 9

하기 반응식에 따라 제 1항에 따른 **K** 타입의 인광성 코폴리아릴보란을 제조하는 방법으로서,

하기 반응식은 브로모-치환된 아릴 성분들(**M**), 정공 수송 성분들(**HT**), 및 브로모-치환된 인광성 유기금속착물들(**TE**)로부터 시작되고, 이들은 그리냐르 반응(Grignard reaction)(반응식 참조)에서 또는 리튬화를 통해 그 극성이 바뀐 다음 붕소로 치환되고, 상기 반응의 생성물(**H**)에서는 붕소에 있는 할로겐이 다시 그리냐르 시약(반응식 참조) 또는 상응하는 리튬화 시약에 반응하여 유기 잔기(Ar)로 치환되는,

K 타입 인광성 코폴리아릴보란의 제조 방법;



청구항 10

삼중항 발광층(triplet emitting layer) 또는 전자 수송층에 제 1항의 **K** 타입의 코폴리아릴보란을 함유하는 유기 발광 다이오드.

청구항 11

비율변수들(ratio variables)(x, y 및 z) 중 2개가 "0"의 값을 갖는 제 1항의 **K** 타입 코폴리아릴보란의 혼합물.

청구항 12

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 8B족 금속이 이리듐, 루테튬, 오스뮴 또는 백금인 인광성 코폴리아릴보란.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체 특성을 갖는 발광성 화합물, 그 제조 방법 및 유기 발광 다이오드(OLEDs)에서의 상기 화합물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

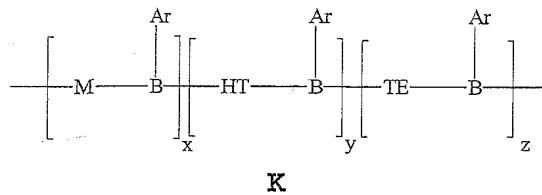
[0002] 예컨대 M. Kinoshita 의 공저의 논문, "청색/청자색 전계발광을 위한 붕소 함유 물질(Boron containing materials for Blue/blue-violet Electroluminescence)"으로부터 과아릴화 보란 구조물을 갖는 소위 "소분자 (small molecules)"(즉, OLED에 사용하기 위한 발광 특성을 갖는 단일 분자)가 공지되어 있다. 예컨대 M. E. Thompson 및 S. R. Forrest의 간행물들과 특허들로부터 OLED용 "소분자"로서 특히 인광성 소분자인 발광체도 공지되어 있다.

[0003] 소분자의 경우, OLED로서의 단일 분자들이 스핀 코팅(spin-coating) 또는 다른 코팅 기법을 통해서 제조될 수 없고 고가의 도포 기법을 필요로 한다는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명



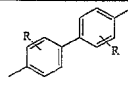
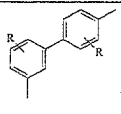
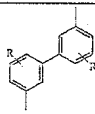
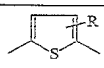
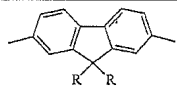
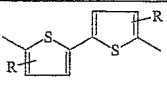

[0004] 본 발명의 목적은, 유기 발광 다이오드 또는 발광 다이오드 디스플레이에 사용될 수 있고, 제조가 용이하며, 대량 생산 공정을 통해 간편하게 가공될 수 있는 새로운 고분자 유기 반도체 이미터/수송 재료를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 대상은 하기와 같은 **K** 타입의 인광성 코폴리아릴보란이다.

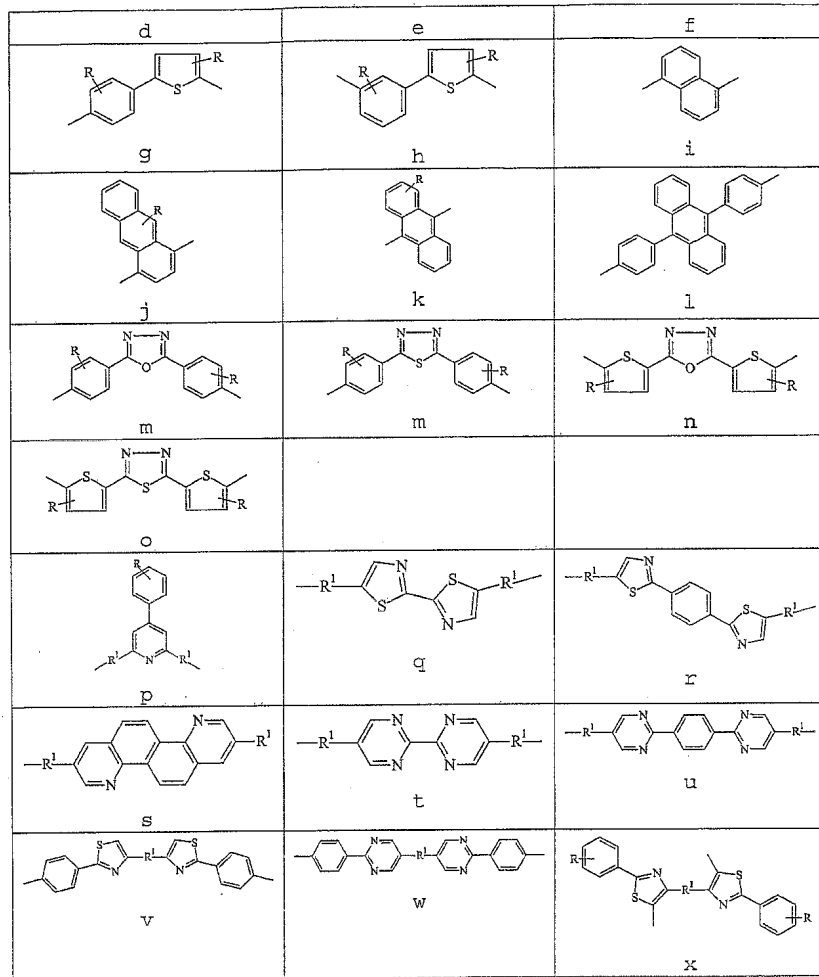


[0006] 상기 식에서 **x**, **y** 및 **z**는 성분의 몰분율이고, 이들의 합은 1이며, 이때 **z** 부분은 0.01 내지 0.1의 값을 가지고, **x** 부분과 **y** 부분의 비는 1에서 상기 값을 뺀 값의 범위에서 자유롭게 선택될 수 있으며, 말단부에 수소 원자가 결합되고, **M**, **HT** 및 **TE**는 공중합체 내에서의 각각의 아릴렌 성분의 유형을 나타낸다.

[0008] 여기서 **M**은 매트릭스 구조물로 사용되고, 9-위치에서 분지되지 않거나 분지된 알킬 잔기(C1 내지 C10)로 간단히 치환될 수 있는 아릴렌 구조물, 바람직하게는 2,7-플루오레닐렌 구조물을 가지며, 여기서 아릴렌 구조물이라는 개념은 단핵성 또는 다핵성의 이가(二價) 연결 방향족 및/또는 헤테로방향족(heteroaromatic) 구조물을 의미하며, 그 예가 하기의 표 1(a-x)에 기술된다.

 a1	 a2	 b1
 b2	 b3	 c
		

[0009]



[0010]

[0011]

유기 용제 내에서의 상기 구조물들의 용해도는 하나 이상의 분지되지 않거나 분지된 알킬 치환기 및/또는 알콕시 치환기들(R)이 임의로 추가 배열됨으로써 또는 알킬 치환된 아릴렌 치환기(R¹)에 의해 개선될 수 있는데, 이때 바람직하게는 분지되거나 분지되지 않은, C5 내지 C10의 알킬 기들과 간단하게 합성될 수 있는 2,7-이치환된-9,9-디알킬플루오레닐렌 구조물이 적용된다.

[0012]

HT는 정공 수송이 가능한 치환된 2-아미노티오펜 구조물 또는 2-아미노티아졸 구조물로서, 아래에 도시된 구조식에 따라 각각,

[0013]

HT(a); 치환된 (2,2'-디아미노-5,5'-비스티에닐)-4,4'-일렌-구조물,

[0014]

HT(b); 치환된 비스-N,N'-(티엔-2-일)-구조물 또는 비스-N,N'-(1,3-티아졸-2-일)-디아미노아릴렌-구조물, 그리고

[0015]

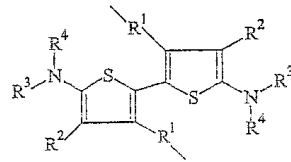
HT(c); 치환된 (2,2'-디아미노)-비스-(4,4'-티에닐)-아릴렌-5,5'-일렌-구조물

[0016]

로 변형될 수 있으며, 이때 치환기 R², R³ 및 R⁴는 아릴 기(Ar)를 나타내고, 상기 아릴 기들은 다시 하나 이상의 분지되지 않거나 분지된 알킬 치환기들 및/또는 알콕시 치환기들(R)의 추가의 임의 배열에 의해 치환될 수 있다. 그러나 이때 같은 지수(n)를 갖는 치환기들(Rⁿ)의 의미는 동일하고, 치환기들 R¹의 의미는 아릴렌 성분들(M)에 대한 치환기 선택과 의미가 같다.

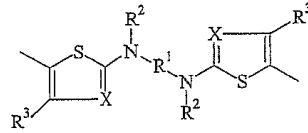
[0017]

HT(b)의 경우 추가로 X는 N과 같거나 C-R인 것이 적용된다. HT 성분들은 정공 수송 특성을 최적으로 조절하고 하기의 공중합체의 방출 파장을 더 길게 보정하는데 사용된다.



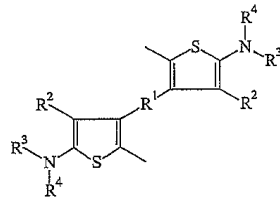
HT (a)

[0018]



HT (b)

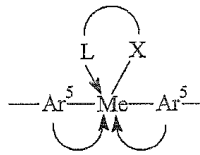
[0019]



HT (c)

[0020]

[0021] TE는 하기의 구조를 갖는 이가의 인광성 유기금속착물이다.



TE

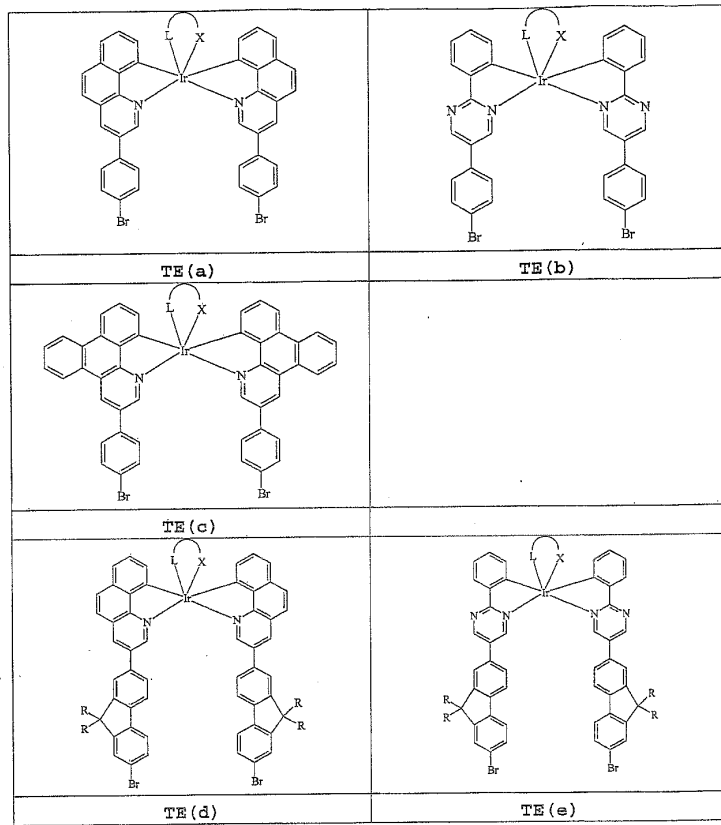
[0022]

[0023] Me는 8B족 금속(이리듐, 루테튬, 오스뮴 또는 백금), 바람직하게는 이리듐을 나타낸다.

[0024] Ar⁵는 금속과 결합 가능한 아릴렌 리간드인 동시에 고분자 결합 기능도 지닌다.

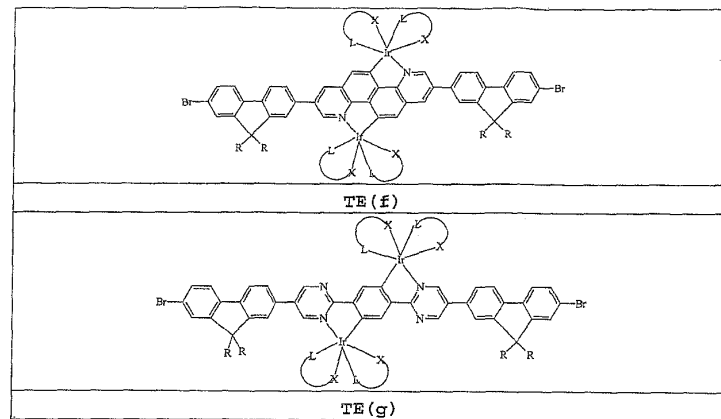
[0025] 리간드 (L-X)는 백금 착물에는 적용되지 않고, 다른 모든 금속 착물의 경우 역시 결합 가능한 아릴렌 리간드 (a), 1,3-디케토네이트 리간드(b), 비스-티아졸일메탄-리간드 또는 비스-티아졸일아민-리간드(c), 피콜리네이트-리간드(d), N-알킬살리실알디미노-리간드(e) 또는 8-히록시퀴놀레이트-리간드(f)가 채택되며, 바람직하게는 하기의 구조들을 갖는다.

[0026] a) 단핵 착물:



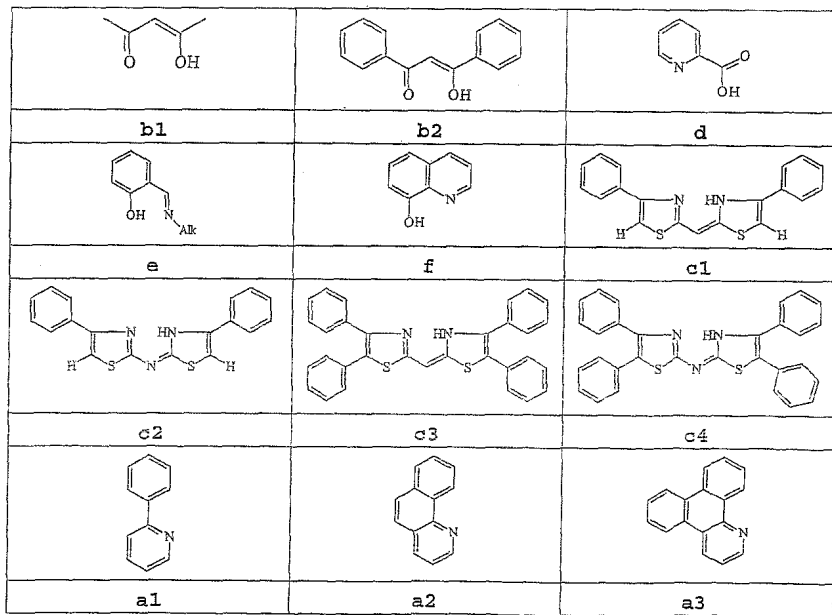
[0027]

[0028] b) 이핵 착물:

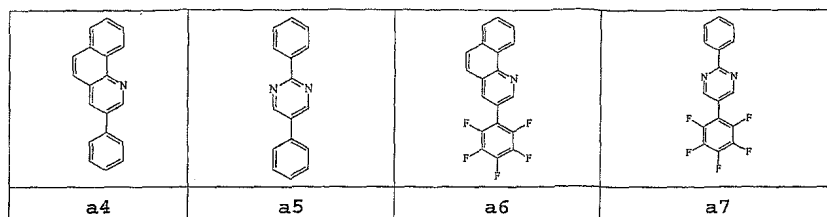


[0029]

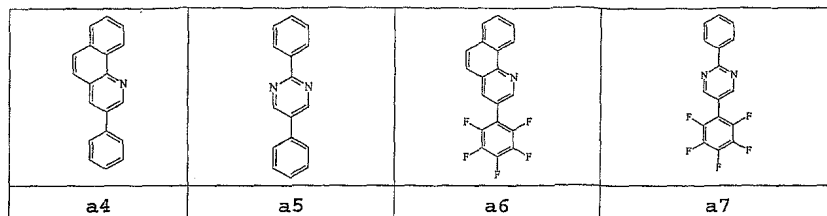
[0030] 종속 LX-리간드들:



[0031]



[0032]

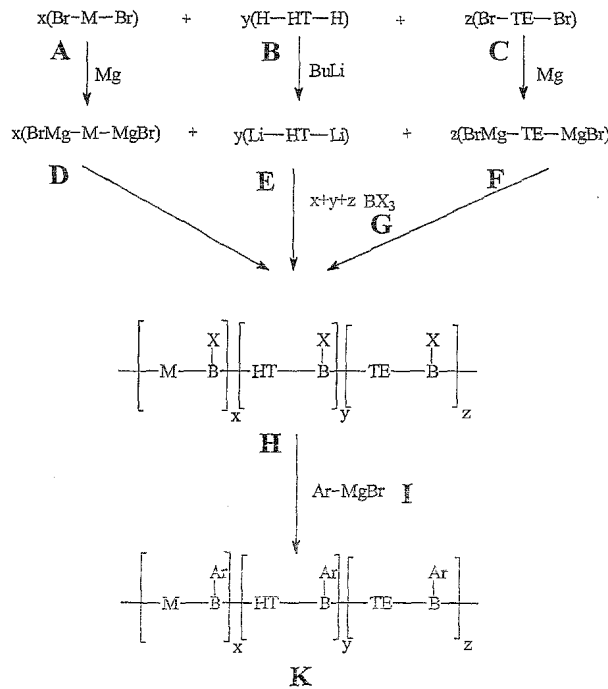


[0033]

[0034] Ar은 카르보시클릭 아릴 잔기 또는 헤테로시클릭 아릴 잔기이며, 그 수소 원자는 분지된 또는 분지되지 않은 하나 이상의 알킬 잔기 또는 알콕시 잔기(C1 내지 C10) 및 페닐 잔기 및/또는 디페닐 잔기 또는 나프틸페닐-아미노-기, 바람직하게는, 메시틸, 페닐, 비페닐일, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-디페닐- 또는 2-나프틸페닐아미노-3,4-디페닐-티엔-5-일- 및 2-디페닐- 또는 2-나프틸페닐아미노-3,4-디페닐-1,3-티아졸-5-일로 임의로 치환될 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명은 하기의 반응식에 따라 K 타입의 인광성 코폴리아릴보란을 제조하는 방법을 포함한다.

[0036] 반응식:



[0037]

[0038] 상기 반응식은 브로모-치환된 아틸렌 성분들(M), 정공 수송 성분들(HT), 및 브로모-치환된 인광성 유기금속착물들(TE)로부터 시작되고, 이들은 그리냐르 반응(Grignard reaction)(반응식 참조)에서 또는 리튬화를 통해 그 극성이 바뀐 다음 붕소로 치환되고, 상기 반응의 생성물(H)에서는 다시 할로겐이 그리냐르 시약(반응식 참조) 또는 상응하는 리튬화 시약에 의해 붕소와 반응하여 유기 잔기(Ar)로 치환된다.

[0039] 본 발명은 유기 발광 다이오드에서 삼중항 발광층(triplet emitting layer) 및 전자 수송층으로 사용되는 K 타입의 코폴리아틸렌보란의 용도를 포함한다.

[0040] 또한, 본 발명은 비율변수들(ratio variables)(x, y 및/또는 z) 중 2개가 "0"의 값을 갖는 경우 단일 성분 중합체들의 혼합물(blend)로서의 코폴리아틸렌보란(K)의 용도를 대상으로 한다.

[0041] x, y 및 z는 고분자 단일 성분들이 서로에 대해 어떤 비율로 공중합되는지를 나타내는 비율이다. 고분자 단일 성분들은 각각 전계발광층의 재료로 이용될 수도 있다.

[0042] 일반적인 합성법의 설명:

[0043] 출발 합성 단위체(synthon) A, B 및 C에서 출발하여, 테트라하이드로퓨란 용액에서 마그네슘과의 그리냐르 반응이 수행되거나 에테르 용액 내에서 BuLi에 의한 리튬화가 수행된다. 그런 다음, 그리냐르 산물 또는 유기리튬(D, E 및 F)은 개별적으로 또는 임의의 요구 비율로 가열 비등하는 THF중에서 붕소 할로겐화물(G)(예: 삼플루오르화붕소 에테레이트)에 의해 변환됨에 따라 그리냐르 성분들 및/또는 유기리튬의 몰 함이 붕소 할로겐화물의 몰 양에 상응하게 된다. 이때 이작용기성(bifunctional) 그리냐르 성분들의 반응은 약 70°C에서 선형 코폴리플루오로아틸렌보란(H)만을 형성한다.

[0044] 이어서 추가의 단일 작용기성(monofunctional) 그리냐르 성분들(I)을 합성하고, 용매(THF)를 톨루엔(톨루엔을 가열하여 비등시킴)으로 교체한 후에 상기 성분들을 몰 비로 드롭핑(dropping)한다. 대략 120°C에서 5시간 동안 끓은 후, 잔여 플루오르가 그리냐르 성분들(I)의 아틸 잔기로 치환되면서 인광성 코폴리아틸렌보란 유도체 K를 형성시키며, 상기 인광성 코폴리아틸렌보란 유도체는 성분비에 따라 맞추어진 전기적 및 광학적 특성들을 갖는다.

[0045] 인광성 폴리아틸렌보란 유도체(K)는 그리냐르 화합물(I) 대신 리튬화 성분들이 에테르 용액 및/또는 테트라하이드로퓨란 용액 내에서 드라이아이스 냉각 하에 합성되어 그 이전에 합성된 코폴리플루오로아틸렌보란(H)에 의해 변환되는 경우에도 얻어진다.

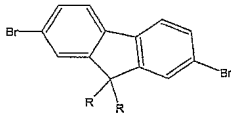
실시예

[0046] **콘쥬게이트되고 축합된 올리고 아릴 시스템의 합성**

[0047] 필요한 아릴 시스템이 상용화되어있지 않은 경우, 상기 아릴 시스템을 공지되어 있는 C-C 가교결합 반응(예: 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응)을 통해 생성하는데, 그 전에 상기 가교결합 반응으로부터 생성되는 고분자 재료들의 용해도를 높이기 위해 적어도 하나의 커플링 모듈에서 알킬화 또는 알콕시화를 수행한다.

[0048] **디브로모-아릴렌 M의 합성**

[0049] 9,9-디헵틸-2,7-디브로모플루오렌의 생성



[0050]

[0051] a) 9,9-디헵틸-플루오렌의 생성

[0052] 0.2몰의 플루오렌을 80℃에서 300ml의 DMSO에 용해시켰다. 용액에 0.01몰의 상 이동 촉매(phase transfer catalyst)(분취량)를 첨가하고 5분간 더 교반하였다. 알킬화를 위해 0.5몰의 50% 가성 소다 및 0.5몰의 헵틸브로마이드가 필요하였다. 첨가는 3단계로 수행하였는데, 이때 사용한 가성 소다의 1/3의 양으로 첨가를 시작하였다. 용액이 암적색으로 변하였고, 헵틸브로마이드를 첨가한 후 서서히 황색으로 되었다. 용액이 황색이 되면, 가성 소다의 2/3를 첨가하였다. 반응 종료는 아세토니트릴 내 RP18에서 DC를 이용하여 컨트롤하였다.

[0053] 에테르와 물을 이용하여 반응 혼합물을 3회 추출하고, 유기 상을 분리하였다. 모든 용매(에테르, DMSO, 헵타놀)가 증류에 의해 제거된 후 생성물이 황색 오일 형태가 되어 원 생성물(crude product)로서 후처리하였다. 헵틸기와 다른 알킬기들을 포함하는 9,9-디알킬플루오렌을 생성하기 위해, 그에 상응하게 알킬브로마이드 R-Br(R은 예컨대 데실기 또는 2-에틸헥실기이다)을 사용하였다.

[0054] b) 2,7-디브로모-9,9-디헵틸플루오렌의 생성

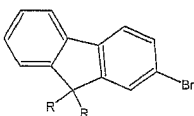
[0055] 0.2몰의 디헵틸플루오렌을 30ml 클로로포름액에 용해하여 비등점까지 가열하였다. 클로로포름액에 용해시킨 0.4몰의 브롬을 어두운 곳에서 드롭핑하였다. 그 반응물을 비등열에서 약 12시간 동안 교반하였다. 반응 용액이 탈색되면, 브롬화를 종료하였다(아세토니트릴 내 RP 18에서 DC-컨트롤). 용액이 냉각된 후 전체 클로로포름을 증류하였고, 생성물이 백색 결정 형태로 메탄올 내에 침전되었다. 이 생성물을 시클로헥산 내 실리카겔에서 크로마토그래피하여 HPLC-순수 생성물을 얻었다(mp: 45-46℃).

[0056] **디브로모 아릴렌 HT의 합성 / HT(a) 구조물의 형성**

[0057] **1. 2-브로모플루오렌의 디알킬화**

[0058] 0.1몰의 2-브로모플루오렌을 질소 분위기에서 약 50℃에서 DMSO 내에 지속적으로 교반시키면서 용해하였다. 용해된 2-브로모플루오렌을 0.25몰의 칼륨 t-부틸레이트와 혼합하자 반응 혼합물이 암적색으로 변하였다. 5분 후 0.25몰의 알킬브로마이드 R-Br을 첨가하였다. 실온에서 밤 동안 계속 반응시키다가 색상이 적색에서 담황색으로 바뀌는 순간에 반응을 중단시켰다. DMSO 상을 물로 세척하고, 에테르를 이용하여 추출하였다. 에테르는 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 증류하였고, 생성물은 메탄올에서 담황색 결정 형태로 침전되었다.

[0059] 1a) 2-브로모-9,9-디헵틸플루오렌



[0060]

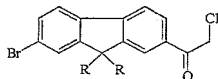
[0061] 이러한 방식으로 칼륨 t-부틸레이트가 존재하는 상태에서 예컨대 2-브로모플루오렌과 헵틸브로마이드로부터 2-브로모-9,9-디헵틸플루오렌(mp: 32℃)을 제조하였다.

[0062] **2. 9,9-디알킬-2-브로모플루오렌의 클로로아세틸화**

[0063] 0.1몰의 9,9-디헵틸-2-브로모플루오렌을 메틸렌클로라이드에 넣고 액체 질소로 -15℃까지 냉각시켰다. -15℃에서 0.15몰의 클로로아세틸클로라이드를 첨가한 다음 0.3몰의 알루미늄클로라이드를 서서히 첨가하였다. 이 반응물을 밤 동안(최소 12시간) 교반하였다.

[0064] 그 혼합물을 물/얼음/HCl(500ml:500ml:50ml)에 붓고, 20분간 교반하였다. 그런 다음 물로 한번 더 세척하였다. 유기상을 분리하고, 용매를 증류하였다. 그 생성물은 백색 결정의 형태로 메탄올 내에 침전되었다.

[0065] 2a) 2-브로모-클로로아세틸-9,9-디헵틸플루오렌

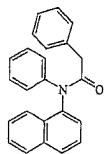


[0066]

[0067] 이러한 방식으로, 2-브로모-9,9-디헵틸플루오렌 및 클로로아세틸클로라이드로부터 프리델 크라프트(Friedel-Craft) 조건 하에 예컨대 2-브로모-7-클로로아세틸-9,9-디헵틸플루오렌 (mp: 83-84℃)을 제조하였다.

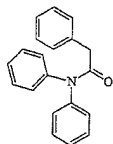
[0068] **3. 아릴화된 카르복실산 아마이드의 합성**

[0069] 환류 응축기(reflux condenser), 자석 교반기(magnetic stirrer), 적하 깔때기(dropping funnel) 및 불활성 기체 흐름을 포함하는 2ℓ 짜리 삼구 플라스크 안에서 각각 1몰의 2차 디아릴아민을 600ml의 디옥산에 용해시켰다. 그런 다음 각각 필요한 카르복실산 할로겐화물을 당량으로 드롭핑하였다. 이어서 반응시 발생한 하이드로할로게나이드의 전체량이 불활성 기체 흐름으로부터 제거될 때까지 상기 반응 혼합물을 환류 상태에서 가열하였다. 박층 크로마토그래피 조절을 통해 반응 종료 시점을 추가로 검출할 수 있었다. 그런 다음 반응 용액을 냉각시켜 적어도 2배량의 물에서 교반하였다. 이때 대부분의 경우 오일이 분리되고, 그 오일은 몇 시간이 지난 후 응고된다. 액체상이 분리되고, 에탄올로부터 원 생성물이 재결정되었다. 수득율은 각각 90% 이상이었다.



[0070]

[0071] 3a) 상기 방식으로 예컨대 페닐-1-나프틸-아민 및 2-페닐아세틸클로라이드로부터 2-페닐아세트산-페닐-1-나프틸아מיד(mp: 85-88℃)를 제조하였다.

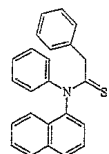


[0072]

[0073] 3b) 상기 방식으로 예컨대 디페닐아민 및 2-페닐아세틸클로라이드로부터 2-벤조아세트산-디페닐아מיד(mp: 71-72℃)를 제조하였다.

[0074] **4. 아릴화된 티오펜카르복실산아מיד**

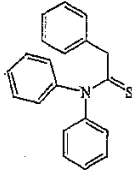
[0075] 각각의 아릴화된 카르복실산아מיד 0.5몰과 (아니졸과 오황화인으로부터 제조된) 당량의 로슨 시약(Lawesson's reagent)을 불활성 기체 흐름을 포함하는 환류 장치에 넣고 750ml의 디글리콜디에틸에테르에 현탁시킨 다음 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 이때 생성된 투명한 용액을 냉각시켰더니 몇몇 경우 반응 생성물이 결정화되었다. 상기 생성물을 완전히 분리시키기 위해서, 반응 혼합물이 두 배의 물중에서 교반되며, 이어서 종종 형성되는 오일상이 결정화될 수 있다. 그런 다음 액체상으로부터 생성물을 분리하고, 메탄올로부터 재결정하였다. 수득율은 각각 90% 이상이었다.



[0076]

[0077] 4a) 상기 방식으로 예컨대 2-페닐아세트산페닐-1-나프틸아מיד 및 로슨 시약으로부터 2-페닐티오아세트산페닐-

1-나프틸아미드(mp: 100-103℃)를 제조하였다.



[0078]

[0079]

4b) 상기 방식으로 예컨대 2-페닐아세트산디페닐아미드와 로센 시약으로부터 2-페닐티오아세트산디페닐아미드 (mp: 142-144℃)를 제조하였다.

[0080]

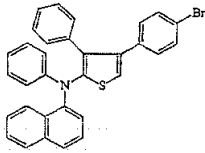
5. 아릴화된 2-아미노티오펜 유도체의 생성

[0081]

0.1몰의 할로아실아릴 유도체를 0.1몰의 2-페닐티오아세트산디아릴아미드(예시 4b))와 함께 테트라하이드로퓨란에 넣고 30분간 질소 분위기에서 환류시켰다. 30분 후 0.1몰의 트리메틸아민을 첨가한 다음, 30분간 더 환류시켰다. 그 생성물이 황색 결정의 형태로 메탄을 내에 침전되었다.

[0082]

5a) 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-p-브로모페닐티오펜



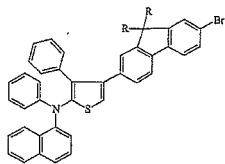
[0083]

[0084]

상기 방식으로 예컨대 2-페닐티오아세트산페닐-1-나프틸아미드 및 p-브로모벤자일브로마이드로부터 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-p-브로모페닐티오펜(ESI-MS: $M+1^+ = 532$)를 제조하였다.

[0085]

5b) 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(7-브로모-9,9-디헵틸-플루오렌-2-일)-티오펜



[0086]

[0087]

상기 방식으로 예컨대 2-페닐티오아세트산페닐-1-나프틸아미드 및 2-클로로아세틸-7-브로모-9,9-디헵틸-플루오렌으로부터 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(7-브로모-9,9-디헵틸-플루오렌-2-일)-티오펜을 제조하였다(R=헵틸 (ESI-MS: $M+1^+ = 816$)).

[0088]

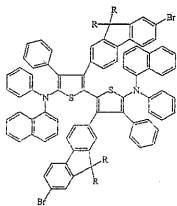
6. 2-아미노티오펜 유도체의 산화에 의한 정공 수송 특성을 가진 디브로모아릴렌 유도체의 생성

[0089]

0.1몰의 2-아미노티오펜 유도체를 0.5몰의 $FeCl_3$ 와 함께 메틸렌클로라이드에 넣고 하루 동안 교반하였다. 그 생성물을 물과 0.1몰의 트리메틸아민과 혼합하고, 유기 용매를 증류하였다. 남은 수용액 상 내에 그 생성물이 황색 결정의 형태로 침전되었다. 결정을 실리카 겔에서 칼럼 크로마토그래피(column chromatography)를 통해 톨루엔으로 세척하였다.

[0090]

6a) 비스-[2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(7-브로모-9,9-디헵틸-플루오렌-2-일)]-5,5'-티에닐



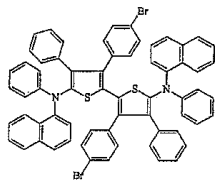
[0091]

[0092]

상기 방식으로 예컨대 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(7-브로모-9,9-디알킬-플루오렌-2-일)-티오펜 및 철-III-클로라이드로부터 비스-[2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(7-브로모-9,9-디헵틸-플루오렌-2-일)]-5,5'-티

에닐을 제조하였다(R=헵틸, ESI-MS: $M+1^+ = 1629$).

[0093] 6b) 비스-[2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(4-브로모페닐)]-5,5'-티에닐



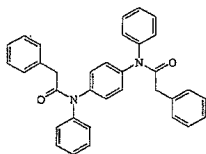
[0094]

[0095] 상기 방식으로 예컨대 2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(4-브로모페닐)-티오펜 및 철-III-클로라이드로부터 비스-[2-(페닐-1-나프틸아미노)-3-페닐-4-(4-브로모페닐)]-5,5'-티에닐 (mp: 133-134°C)을 제조하였다(ESI-MS: $M+1^+ = 1061$).

[0096] **디브로모-아릴렌(HT)의 합성 / HT(b) 구조들의 형성**

[0097] **1. 아릴화된 비스카르복실산아미드의 합성**

[0098] 환류 응축기, 자석 교반기, 적하 깔대기 및 불활성 기체 흐름을 포함하는 2ℓ 짜리 삼구 플라스크 안에서 각각 1몰의 2차 아릴화된 비스아민을 600ml의 디옥산에 용해시켰다. 그런 다음 각각 필요한 양의 카르복실산 할로겐화물을 드롭핑하였다. 이어서 반응시 발생한 수소 할로겐화물의 전체량이 불활성 기체 흐름으로부터 제거될 때까지 상기 반응 혼합물을 환류 상태에서 가열하였다. 박층 크로마토그래피 조절을 통해 반응 종료 시점을 추가로 검출할 수 있었다. 그런 다음 반응 용액을 냉각시켜 적어도 2배량의 물에서 교반하였다. 이때 대부분의 경우 오일이 분리되고, 그 오일은 몇 시간이 지난 후 응고된다. 액체상이 분리되고, 에탄올로부터 원 생성물이 재결정되었다. 수득율은 각각 90% 이상이었다.

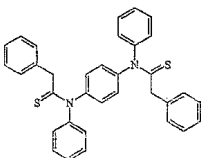


[0099]

[0100] 1a) 상기 방식으로 예컨대 N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민 및 2-페닐아세틸클로라이드로부터 N,N'-디(2-페닐아세틸)-N,N'-디페닐-페닐렌-1,4-디아민(mp: 190°C)을 제조하였다.

[0101] **2. 아릴화된 비스티오카르복실산아미드의 합성**

[0102] 각각의 아릴화된 비스카르복실산아미드 0.5몰과 (아니졸과 오황화인으로부터 제조된) 당량의 로슨 시약을 불활성 기체 흐름을 포함하는 환류 장치에 넣고 750ml의 디글리콜디에틸에테르에 현탁시킨 다음 100°C에서 6시간 동안 교반하였다. 이때 생성된 투명한 용액을 냉각시켰더니 몇몇 경우 반응 생성물이 결정화되었다. 생성물을 완전히 분리시키기 위해, 반응 혼합물을 2배량의 물에 넣고 교반하였다. 종종 생성되는 오일상은 결정화될 수 있다. 그런 다음 액체상으로부터 생성물을 분리하고, 메탄올로부터 재결정하였다. 수득율은 각각 90% 이상이었다.



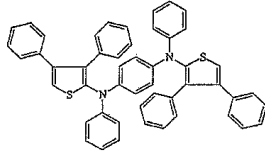
[0103]

[0104] 2a) 상기 방식으로 예컨대 N,N'-디(2-페닐아세틸)-N,N'-디페닐-페닐렌-1,4-디아민 및 로슨 시약으로부터 N,N'-디(2-페닐티오아세틸)-N,N'-디페닐-페닐렌-1,4-디아민(mp: 224-227°C)을 제조하였다.

[0105] **3. 아릴화된 비스-2-아미노티오펜 유도체의 생성**

[0106] 0.2몰의 할로아실아릴 유도체를 0.1몰의 N,N'-디(2-페닐티오아세틸)-N,N'-디페닐-페닐렌-1,4-디아민과 함께 테트라하이드로퓨란에 넣고 30분간 질소 분위기에서 환류시켰다. 30분 후 0.2몰의 트리메틸아민을 첨가한 다음,

30분간 더 환류시켰다. 그 생성물이 담황색 결정의 형태로 메탄올 내에 침전되었다.



[0107]

[0108]

3a) 이러한 방식으로 N,N'-디(2-페닐티오아세틸)-N,N'-디페닐-페닐렌-1,4-디아민 및 펜아실브로마이드로부터 N,N'-디페닐-N,N'-디티엔-3,4-디페닐-2-일-페닐렌-1,4-디아민(mp: 266-268°C)을 제조하였다.

[0109]

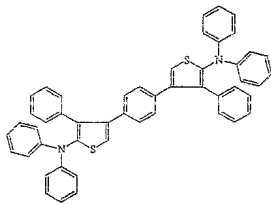
디브로모-아릴렌(HT)의 합성 / HT(c) 구조들의 형성

[0110]

1. 2,2'-디아미노-4,4'-비스티에닐아릴렌의 생성

[0111]

0.1몰의 비스-(할로아실)-아릴렌 유도체를 0.2몰의 2-아릴-티오아세트산디아릴아미드와 함께 테트라하이드로퓨란에 넣고 30분간 질소 분위기에서 환류시켰다. 30분 후 0.2몰의 트리메틸아민을 첨가한 다음, 30분간 더 환류시켰다. 그 생성물이 무색 결정의 형태로 메탄올 내에 침전되었다.



[0112]

[0113]

1a) 상기 방식으로 예컨대 2-페닐-티오아세트산디페닐아미드 및 비스-ω-브로모아세틸-p-페닐렌으로부터 2,2'-디페닐아미노-3,3'-디페닐-4,4'-비스티에닐-p-페닐렌(mp: 232-235°C)을 제조하였다.

[0114]

디브로모-아릴렌-삼중항 발광체(triplet emitter)-착물 TE의 합성

[0115]

a) 리간드들의 합성:

[0116]

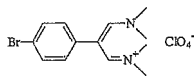
a1) 2-(4-브로모페닐)-N,N,N',N'-테트라메틸비나미디늄-퍼클로레이트의 생성:

[0117]

0.1몰의 4-브로모페닐아세트산을 새로 제조한 빌스마이어 착물(DMF/POC13)과 함께 80°C에서 3시간 동안 가열하였다. 진공 상태에서 DMF를 증류한 후 그 반응 혼합물을 0.1몰의 나트륨퍼클로레이트를 함유한 냉각 수용액에 넣었다. 침전된 염을 흡인 여과하여 소량의 에탄올과 에테르로 세척하고 흡인 건조시켰다.

[0118]

백색 결정(mp: 145-147°C)



[0119]

[0120]

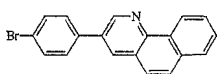
a2) 3-(4-브로모페닐)-h-벤조퀴놀린의 생성

[0121]

0.05몰의 비나미디늄염 a1을 0.55몰의 1-나프틸아민과 함께 DMF에 넣어 환류 상태에서 가열하여, 4-5시간 후 냉각시키고, 침전된 결정질 페이스트를 흡인 여과한 다음 에탄올과 에테르로 세척하였다.

[0122]

백색의 형광성 결정 (mp: 160°C)



[0123]

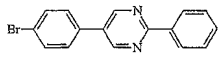
[0124]

a3) 5-(4-브로모페닐)-2-페닐피리미딘

[0125]

0.05몰의 비나미디늄염 a1을 0.055몰의 벤자미딘하이드로클로라이드와 함께 피리딘에 넣고 환류 상태에서 가열하고, 12시간 후 냉각시켜 피리딘을 증류하여 그 반응 혼합물을 메탄올과 혼합하였다. 침전된 결정을 흡인 여과한 다음 에탄올과 에테르로 세척하였다.

[0126] 백색의 형광성 결정 (mp: 194°C)



[0127]

[0128] a4) 3-(4-브로모페닐)-f,h-디벤조퀴놀린의 생성

[0129] 0.05몰의 비나미디늄염 1을 0.055몰의 9-아미노-페난트렌과 함께 DMF에 넣고 환류 상태에서 가열하고, 4-5시간 후 냉각시켰으며, 침전된 결정질 페이스트를 흡인 여과한 다음 에탄올과 에테르로 세척하였다.

[0130] 형광성 결정 (mp: °C)

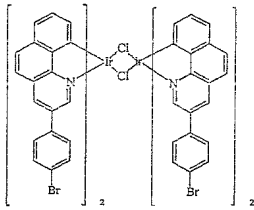
[0131] b) 착물들의 합성:

[0132] 1) 일반적인 Ir-디-μ-클로로-착물 합성법:

[0133] 0.01몰의 이리듐클로라이드를 2.1 당량의 2-페닐-피리딘-구조 원소(예: 리간드 a2, a3)와 함께 100ml의 메톡시 에탄올과 25ml의 물에 넣고 환류 상태에서 가열하였다. 12시간 경과 후 냉각시킨 다음 황색 산물을 흡인 여과 하여 메탄올/에테르로 세척하였다.

[0134] 1a) 상기 방식으로 예컨대 (C^N)₂=Ir-μ Cl₂-Ir=(C^N)₂를 생성하였고(여기서 (C^N) = 3-(4-브로모페닐)-h-벤조퀴놀린), 수득율은 65%였다.

[0135] (mp: >300°C, λ_{max} = 462nm THF, ESI-MS = 1783.7)

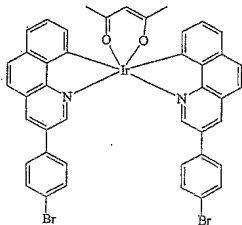


[0136]

[0137] 2) 일반적인 (C^N)₂=Ir-(LX[b-f])-착물 합성법

[0138] 0.005몰의 Ir-μ-클로로-착물을 2.1 당량의 음이온성 LX 리간드 (b-f) 및 0.005몰의 탄산나트륨과 함께 30ml의 에톡시에탄올중에서 환류시켰다. 12시간 후 생성물을 5배량의 메탄올 안에서 교반시키고, 흡인 여과하여 메탄올/에테르로 세척하고 건조시켰다.

[0139] 2a) 상기 방식으로 예컨대 (C^N)₂=Ir-(LX)(여기서 (C^N)=3-(4-브로모페닐)-h-벤조퀴놀린, LX = 아세틸아세톤) 타입의 착물을 93%의 수득률로 생성하였다(mp: >300°C, λ_{max Emission}= 587nm THF, ESI-MS = 956.1)

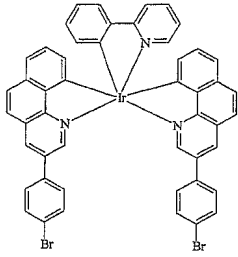


[0140]

[0141] 3) 일반적인 (C^N)₂=Ir-(LX[a])-착물 합성법:

[0142] 0.005몰의 (C^N)₂=Ir-(acac)-착물을 1.1 당량의 (a) 타입 LX 리간드와 함께 30ml의 글리세린중에서 환류시켰다. 12시간 후 생성물을 5배량의 메탄올 안에서 교반시키고, 흡인 여과하여 메탄올/에테르로 세척하고 건조시켰다.

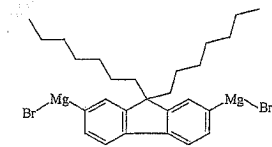
[0143] 3a) 상기 방식으로 예컨대 (C^N)₂=Ir-(LX)(여기서 (C^N)=3-(4-브로모페닐)-h-벤조퀴놀린, LX = 페닐피리딘) 타입의 착물을 74%의 수득률로 생성하였다(mp: >300°C, λ_{max Emission}= 585nm THF, ESI-MS = 1011.2)



[0144]

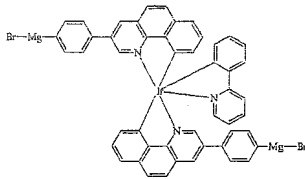
[0145] 그리나르 화합물 D 및 F의 합성

[0146] 0.25몰의 새로 식각한 마그네슘 칩들을 아르곤 분위기에서 무수 에테르(Dry Ether) 내에 두었다. 교반 및 환류의 실시 하에 0.1몰의 건조된 고순도 디브로모-아릴렌 성분 **M** (A) 또는 **TE** (C)를 300ml의 THF에 용해시켜 드롭핑하는데, 반응 시작 후 비등점에서 반응 혼합물을 유지시키는 방식으로 드롭핑하였다. 상기 반응은 밤 동안 계속 진행시켰다. 필요한 그리나르 화합물들의 합성은 가급적 동시에 실시해야 하며, 그럼으로써 상기 화합물들을 바로 다음날 사용할 수 있다.



[0147]

[0148] 1a) 상기 방식으로 예컨대 9,9-디헵틸-2,7-디브로모플루오렌 및 마그네슘으로부터 9,9-디헵틸-2,7-플루오렌-일렌-마그네슘브로마이드를 제조하였다.

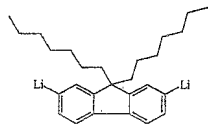


[0149]

[0150] 1b) 상기 방식으로 예컨대 $(C^N)_2 = Ir-(LX)$ (여기서 $(C^N)=3$ - (페닐-4-일-마그네슘브로마이드)-h-벤조퀴놀린, $LX =$ 페닐피리딘) 타입의 그리나르 착물을 생성하였다.

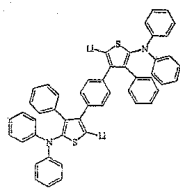
[0151] 리튬화 화합물들 D, E 및 F의 대체 합성

[0152] 0.1몰의 건조된 고순도 디브로모-아릴렌 성분 **M** (A) 또는 **TE** (C) 및 브롬화되지 않은 아릴렌 성분 **HT** (B)를 300ml의 건식 에테르/톨루엔(1:1)에 용해시켜 아르곤 분위기에 두었다. 실온에서 교반하는 중에 각각 당량의 부틸-리튬을 셉텀(septum)을 통해 주입하였다. 2시간 후에 필요한 리튬화 화합물들의 합성을 종료하고 바로 후속 반응에 사용하였다.



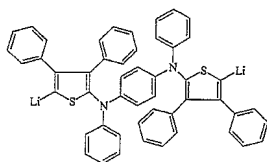
[0153]

[0154] 1a) 상기 방식으로 예컨대 9,9-디헵틸-2,7-디브로모플루오렌 및 부틸리튬으로부터 9,9-디헵틸-2,7-플루오렌-일렌-리튬을 제조하였다.



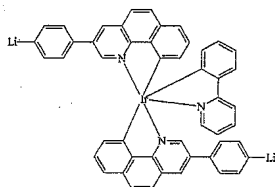
[0155]

[0156] 1b) 상기 방식으로 예컨대 2,2'-디페닐아미노-3,3'-디페닐-4,4'-비스티에닐-p-페닐렌 및 부틸리튬으로부터 2,2'-디페닐아미노-3,3'-디페닐-5,5'-디리티오-4,4'-비스티에닐-p-페닐렌을 제조하였다.



[0157]

[0158] 1c) 상기 방식으로 예컨대 N,N'-디페닐-N,N'-디-[(3,4-디페닐)-티엔-2일]-페닐렌-1,4-디아민 및 부틸리튬으로부터 N,N'-디페닐-N,N'-디-[(3,4-디페닐-5-일-리튬)-티엔-2일]-페닐렌-1,4-디아민을 제조하였다.

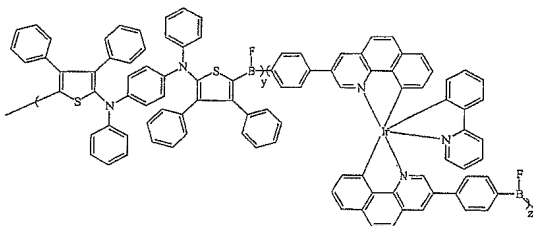


[0159]

[0160] 1d) 상기 방식으로 예컨대 $(C^N)_2 = Ir-(LX)$ (여기서 $(C^N) = 3-(\text{페닐-4-일-리튬})-h\text{-벤조퀴놀린}$, $LX = \text{페닐피리딘}$) 타입의 리튬화 착물을 생성하였다.

[0161] **선형 코폴리플루오로아릴렌보란 H의 합성**

[0162] 준비한 그리나르 화합물 또는 그의 대체 리튬화 화합물(D, E 및 F)의 원하는 성분들을 THF 또는 1:1 비율의 에테르/톨루엔에 용해시켜 아르곤 분위기 및 무수도 상태에서 적하 깔대기, 환류 응축기, 교반기 및 아르곤 분위기를 갖춘 플라스크 내로 옮겼다. 유기 금속 화합물들의 몰분율의 총합에 상응하게 셉텨를 통해 보론트리플루오라이드 에테레이트(boron trifluoride etherate)를 반응 플라스크 내로 30분에 걸쳐서 주입하고 60°C에서 교반하였다. 2시간의 반응 시간 이후 생성된 코폴리플루오로아릴렌보란 H를 다음 반응에 이용하였다.

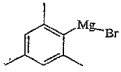


[0163]

[0164] 1a) 상기 방식으로 예컨대 해당 리튬화 HT 성분들과 TE 성분들(위의 예시들 참조) 및 보론트리플루오라이드 에테레이트로부터 98%의 HT 성분과 2%의 TE 성분을 함유한 공중합체 폴리플루오로-아릴렌-보란을 생성하였다.

[0165] **그리나르 화합물 I의 합성**

[0166] 0.15몰의 새로 식각한 마그네슘 칩들을 아르곤 분위기에서 무수 에테르 내에 두었다. 교반 및 환류의 실시 하에 0.1몰의 건조된 고순도 아릴브로마이드를 150ml의 THF에 용해시켜 드롭핑하는데, 반응 시작 후 비등점에서 반응 혼합물을 유지시키는 방식으로 드롭핑하였다. 상기 반응은 밤 동안 계속 진행시켰다. 이러한 방식으로 합성된 그리나르 화합물 I는 코폴리플루오로아릴렌보란 H의 제조 후에 사용해야 한다.

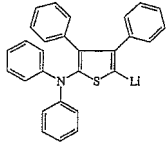


[0167]

[0168] 1a) 상기 방식으로 예컨대 메틸브로마이드 및 마그네슘으로부터 메틸-그리냐르 화합물을 제조하였다.

[0169] **리튬화 아릴 화합물 I의 대체 합성**

[0170] 0.01몰의 건조된 고순도 아릴 성분 I를 1:1 비율의 50ml의 무수 에테르/톨루엔에 용해시켜 아르곤 분위기에 두었다. 실온에서 교반하는 중에 각각 당량의 부틸-리튬을 셉텀을 통해 주입하였다. 2시간 후에 필요한 리튬화 화합물들의 합성을 종료하고 바로 후속 반응에 사용하였다.



[0171]

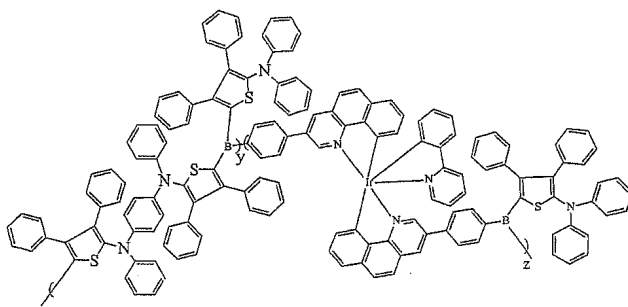
[0172] 1a) 상기 방식으로 예컨대 2-디페닐-아미노-3,4-디페닐-티오펜 및 부틸리튬으로부터 2-디페닐아미노-3,4-디페닐-티오펜-5-일-리튬을 제조하였다.

[0173] **인광성 코폴리보란 K의 합성**

[0174] 준비된 코폴리플루오로아릴렌보란 H 및 유기 금속 화합물 I를 포함하는 기구를 전체로 한다.

[0175] 먼저 상기 기구의 환류 응축기를 증류 연결관(distilling connecting tube)으로 교체하고 용매(THF)를 증류하였다. 동시에 적하 깔대기를 반응 혼합물과 대략 같은 부피로 무수 톨루엔으로 채우고 THF 대신 용매로서 드롭핑 하였다. 용매 교체를 마친 후 원하는 용해된 그리냐르 화합물 I 또는 그를 대체하는 리튬 화합물 I를 아르곤 분위기 및 무습도 상태에서 코폴리플루오로아릴렌보란 H와 관련한 화학량론적 비로 적하 깔대기 내에 계량 공급 하여, 톨루엔이 약간 끓고 있을때 서서히 드롭핑하였다. 이 경우, 적하되는 유기 금속 화합물 I의 용매(THF 또는 에테르)를 동시에 증류한다. THF 또는 에테르를 분리한 후 증류 연결관을 다시 환류 응축기로 교체하고, 환류 상태에서 5시간 더 가열하였다. 그 반응 혼합물을 냉각한 후 얼음/HCl 위에 붓고, 톨루엔 상을 분리하였다. 회전식 증발기에서 톨루엔을 완전히 증류한 다음 그 잔류물을 소량의 THF에 용해시키고, 교반시키면서 에탄올 내에 침전시켰다. 생성물의 추가 세척은 THF에서 반복적으로 용해된 다음 다시 에탄올 내에 침전되는 방식으로 이루어졌다.

[0176] 예시 30:



[0177]

[0178] a) 상기 방식으로 예컨대 코폴리플루오로아릴렌보란 H(1a) 및 2-디페닐아미노-3,4-디페닐-티오펜-5-일-리튬 I로부터 이리듐 착물을 함유한 인광성 코폴리보란 K(여기서, 성분비는 M:HT:TE=0:49:1, Tg:85°C, λ_{max} = 480nm, GPC: M_w=24500g/mol)를 제조하였다.

[0179] **OLED 특성곡선**

[0180] 하기의 층 순서로 OLED를 형성하였다.

[0181] 애노드: ITO(Indium Tin Oxide)

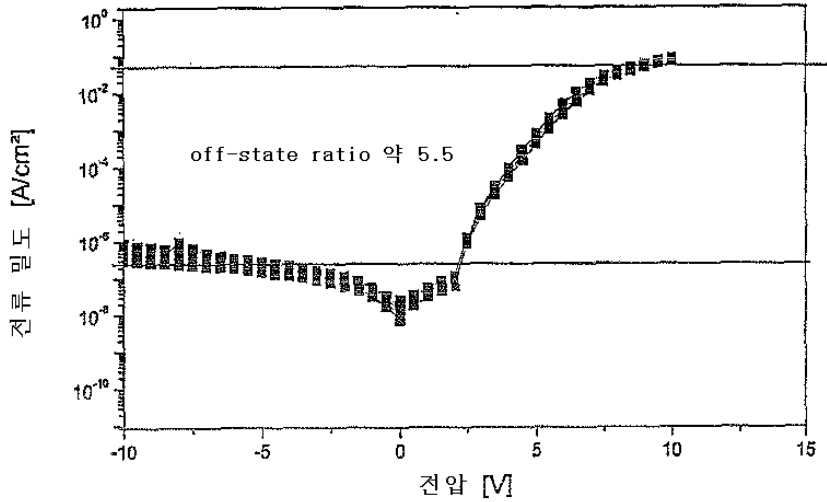
[0182] 120nm PEDOT

[0183] 80nm 이미터 (코폴리보란 K a의 실시예에 따라)

[0184] 35nm Alq₃

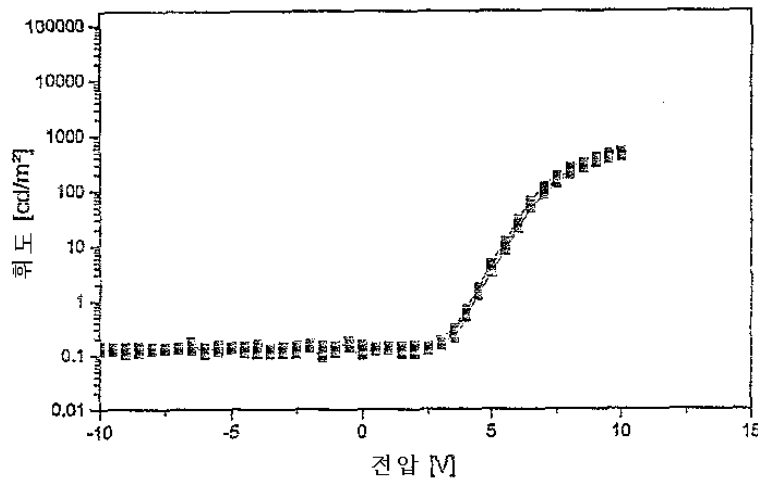
[0185] 캐소드 3nm LiF, 150nm Al

[0186] a) 전류 밀도



[0187]

[0188] b) 효율



[0189]

[0190] 가시 스펙트럼 영역의 여러 색상(청색에서 적색까지)의 전계발광 다이오드를 제조하는데 있어서 본 발명의 새로운 재료들이 적합하다. 이러한 재료들은 역시 적절한 조건에서 폴리-코 반응들을 통해 광원에서 또는 광원 근처에서 전계 발광하는 재료들로 변환될 수 있다.

[0191] 그러한 고분자 재료들은 용해로부터 응용 가능한 모든 방법(예: 스핀 코팅, 스크레이핑(scraping), 실크 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅)을 통해 처리될 수 있다.

[0192] 상기 재료들은 제조면에서 높은 수득율로 제공되고, 아릴화 보란에 결합되는 삼중항 방출 발광체에 의해 유도되며, 이때 아릴렌 조각들(도너/억셉터 구조)의 선택에 의해 전자적 특성들 및 각 화합물의 색상들에 영향이 미친다.

[0193] 특히 강조되어야 할 것은, 상기 고분자 재료들의 생성을 위해 통상의 금속 촉매에 기반한 커플링 반응이 필요하지 않다는 사실이다(따라서 복잡한 촉매 분리 과정 및 급냉제 입자들에 의한 고분자의 오염 위험이 사라짐). 그 결과, 고가의 팔라듐 촉매 및 상기 팔라듐 촉매의 분리가 불필요해짐에 따라 합성 비용이 크게 감소한다.

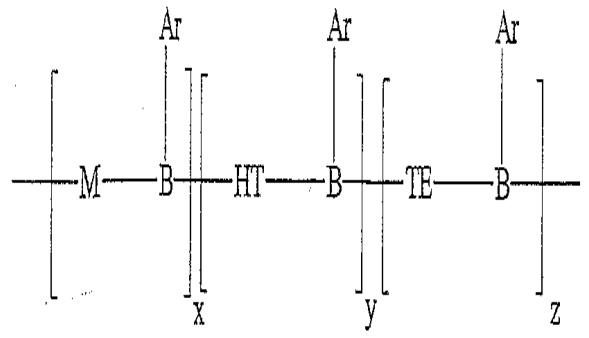
[0194] 필터링을 통해 풀 컬러(full color)가 달성되는 풀 컬러 디스플레이(full-color display) 및 광원들의 제조에

있어서 특히 백색 발광 재료들에 큰 관심이 모아지고 있다. 백색 광원으로 작동되는 풀 컬러 디스플레이의 장점은 발광 재료의 노후화가 색상과 무관하게 이루어진다는 점에 있다.

专利名称(译)	标题：基于本发明名称和芳基化硼烷的磷光聚合物有机半导体半导体		
公开(公告)号	KR101249413B1	公开(公告)日	2013-04-03
申请号	KR1020067015183	申请日	2004-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	奥斯拉姆奥普托半导体有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体公司的geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体公司的geem BEHA		
[标]发明人	KANITZ ANDREAS 카닛츠안드레아스 ROGLER WOLFGANG 로글러볼프강 ROTH WOLFGANG 로트볼프강 SONNABEND THOMAS 존아벤트토마스 WOERLE JASMIN 뵘를레야스민		
发明人	카닛츠,안드레아스 로글러,볼프강 로트,볼프강 존아벤트,토마스 뵘를레,야스민		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C07F15/00 C08G79/00 C08G79/08 C08G79/14 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0079 C07F15/0033 C08G79/00 C08G79/08 C08G79/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1051 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1458 C09K2211/1466 C09K2211/1475 C09K2211/1483 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0085		
代理人(译)	Namsangseon		
优先权	10361385 2003-12-29 DE		
其他公开文献	KR1020060127101A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有半导体特性的发光化合物，其制备方法，以及该化合物在有机发光二极管 (OLED) 中的用途。该化合物是含有金属配合物的中空聚合物，该金属配合物具有属于元素周期表第八组的中心原子。



K