



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월23일

(11) 등록번호 10-1605340

(24) 등록일자 2016년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 471/14* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0031415(분할)

(22) 출원일자

2014년03월18일

심사청구일자 2014년03월18일

(65) 공개번호

10-2014-0057223

(43) 공개일자

2014년05월12일

(62) 원출원

특허 10-2009-0023944

원출원일자 2009년03월20일

심사청구일자 2013년05월28일

(56) 선행기술조사문현

WO2008056746 A1

US05942340 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롭엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

김치식
서울특별시 성동구 성수1가1 14-60 3층

조영준

서울 성북구 동소문로34길 24, 101동 1111호 (돈
암동, 삼성아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

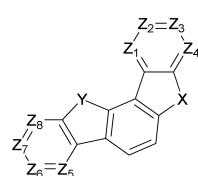
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

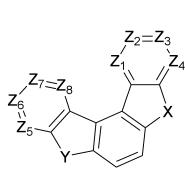
(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 하기 화학식 1 내지 5로부터 선택된다.

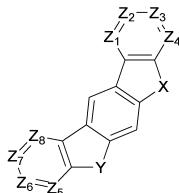
[화학식 1]



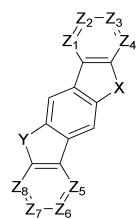
[화학식 2]



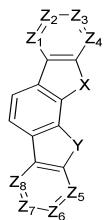
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[상기 화학식 1 내지 5에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 N(Ar₁), O 및 S로부터 선택되고, Ar₁은 서로 다를 수 있으며, Ar₁이 복수인 경우 Ar₁ 또는 Ar₂로 표시되며; Z₁ 내지 Z₈은 각각 독립적으로 C(Ar₃) 및 N으로부터 선택되고, Ar₃은 서로 다를 수 있으며, 인접한 Ar₃는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 OLED 소자에서 유기 발광 재료의 호스트 재료로 사용되어 기존 호스트 재료에 비해 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

권혁주

서울 동대문구 장안벚꽃로 167, 224동 2001호 (장안동, 래미안장안2차아파트)

김봉우

서울 강남구 학동로64길 7, 101동 1108호 (삼성동, 한솔아파트)

김성민

서울 양천구 목동서로 155, 109동 902호 (목동, 목동파라곤)

윤승수

서울 강남구 광평로51길 27, 405동 1409호 (수서동, 삼익아파트)

명세서

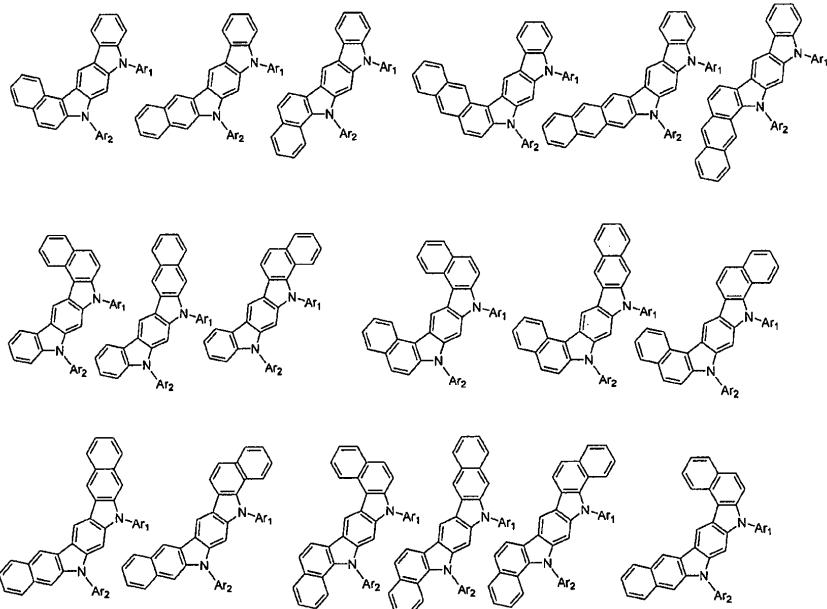
청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화합물로부터 선택되는 유기 발광 화합물.



[Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 (C1-C60)알킬, (C3-C60)시클로알킬, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C7-C60)바이시클로알킬, 아다만틸, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알카닐, (C6-C60)아릴 및 (C3-C60)헤테로아릴로부터 선택되고,

상기 알킬, 시클로알킬, 헤�테로시클로알킬, 바이시클로알킬, 아다만틸, 알케닐, 알카닐, 아릴 또는 헤�테로아릴은 (C1-C60)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C60)시클로알킬, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤�테로시클로알킬, (C7-C60)바이시클로알킬, 아다만틸, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알카닐, (C6-C60)아릴, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴옥시, P(=O)R_aR_b[R_a 및 R_b는 서로 독립적으로 (C1-C60)알킬 또는 (C6-C60)아릴]로 치환된 (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아릴로 치환된 (C3-C60)헤�ete로아릴, (C1-C60)알킬로 치환된 (C3-C60)헤�ete로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알킬티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 모노 또는 디(C6-C30)아릴보라닐, 모노 또는 디(C1-C60)알킬보라닐, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.]

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제2항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물을 더 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제6항에 있어서,

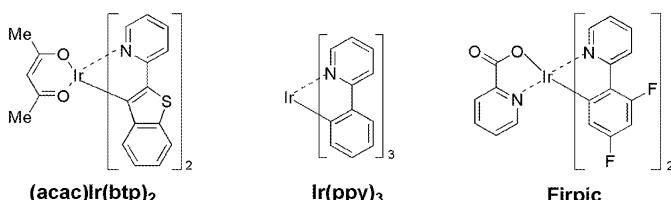
상기 유기물층에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 발광 재료로서 사용되는 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 호스트로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

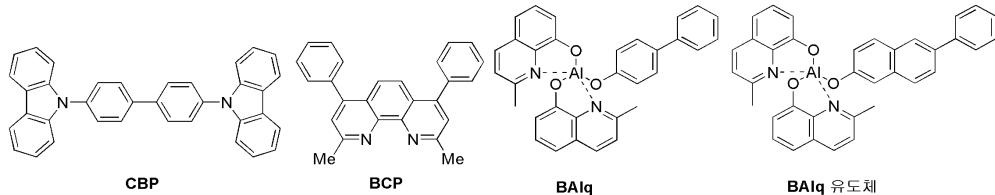
배경 기술

[0002] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(Ir) 착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 $(acac)Ir(btp)_2$, $Ir(ppy)_3$ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되어지고 있다.



[0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP, BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED

가 공지되어 있다.



[0005]

[0006]

그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = (π /전압) × 전류효율 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에서의 수명 측면에서도 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

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

[0008]

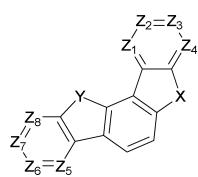
본 발명의 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 호스트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 괄격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

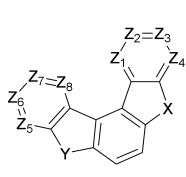
[0009]

본 발명은 하기 화학식 1 내지 5로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 호스트 재료에 비해 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED를 제조할 수 있는 장점이 있다.

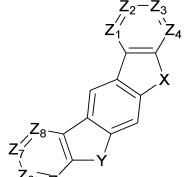
[화학식 1]



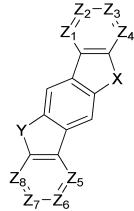
[화학식 2]



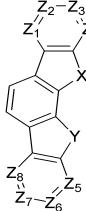
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[0010]

[상기] 화학식 1 내지 5에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 N(Ar₁), O 및 S로부터 선택되고, Ar₁은 서로 다를 수 있으며, Ar₁이 복수인 경우 Ar₁ 또는 Ar₂로 표시되며;

[0011]

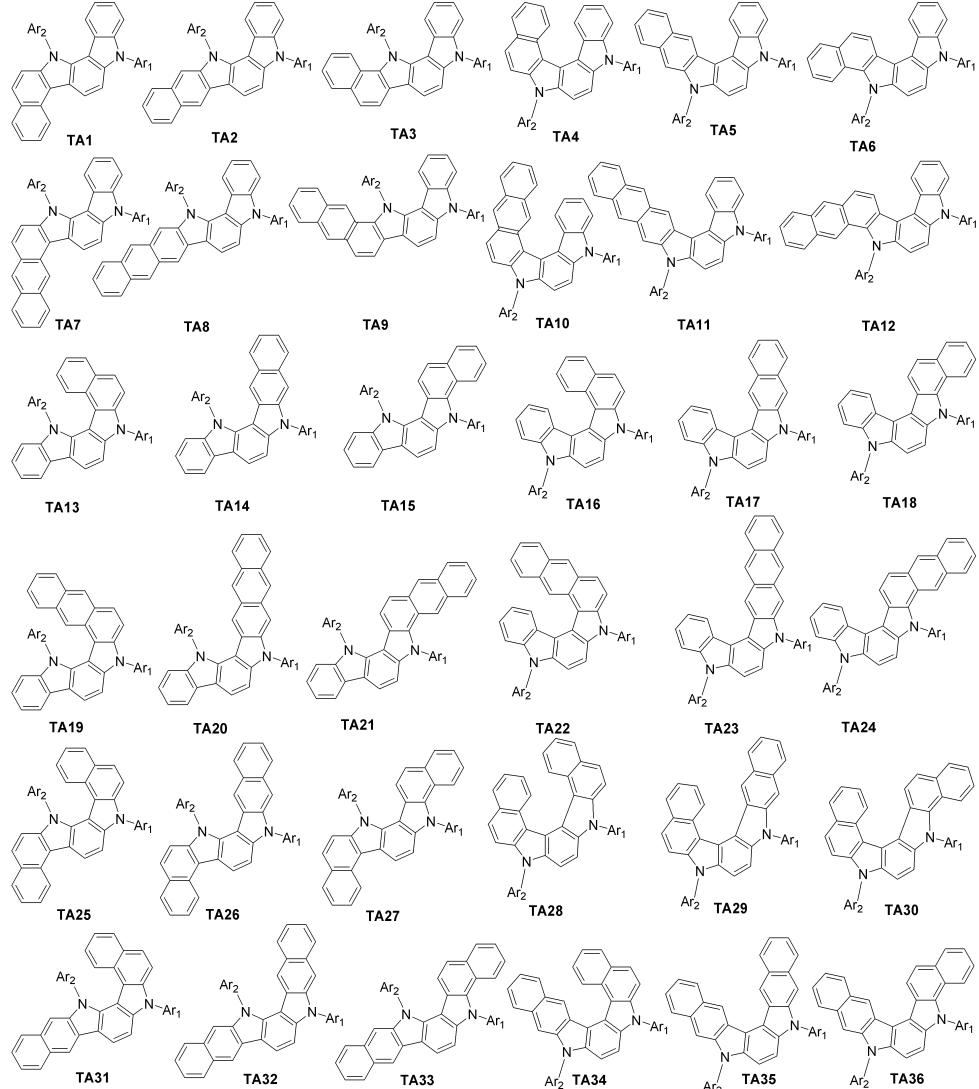
Z₁ 내지 Z₈은 각각 독립적으로 C(Ar₃) 및 N으로부터 선택되고, Ar₃은 서로 다를 수 있으며, 인접한 Ar₃는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있으며;

- [0013] Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 (C1-C60)알킬, (C3-C60)시클로알킬, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C7-C60)바이시클로알킬, 아다만틸, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, (C6-C60)아릴 및 (C3-C60)헤테로아릴로부터 선택되며;
- [0014] Ar₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C60)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C60)시클로알킬, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤�테로시클로알킬, (C7-C60)바이시클로알킬, 아다만틸, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, (C6-C60)아릴, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴옥시, (C3-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알킬티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 모노 또는 디(C6-C30)아릴보라닐, 모노 또는 디(C1-C60)알킬보라닐, 나이트로 및 하이드록시로부터 선택되며;
- [0015] 상기 Ar₁ 내지 Ar₃의 알킬, 시클로알킬, 헤�테로시클로알킬, 바이시클로알킬, 아다만틸, 알케닐, 알키닐, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 헤�테로아릴, 아릴티오, 알킬티오, 알킬아미노, 아릴아미노, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴, 트리아릴실릴, 아릴보라닐 또는 알킬보라닐은 (C1-C60)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C60)시클로알킬, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤�테로시클로알킬, (C7-C60)바이시클로알킬, 아다만틸, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, (C6-C60)아릴, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴옥시, P(=O)R_aR_b[R_a 및 R_b]는 서로 독립적으로 (C1-C60)알킬 또는 (C6-C60)아릴]로 치환된 (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, (C6-C60)아릴로 치환된 (C3-C60)헤�테로아릴, (C1-C60)알킬로 치환된 (C3-C60)헤�테로아릴, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알킬티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 모노 또는 디(C6-C30)아릴보라닐, 모노 또는 디(C1-C60)알킬보라닐, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;
- [0016] 단, X 및 Y가 모두 N(Ar₁)이고, Z₁ 내지 Z₈이 모두 C(Ar₃)인 경우는 제외한다.]
- [0017] 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C60)알킬" 부분이 포함되어 있는 치환체들은 1 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다. "(C6-C60)아릴" 부분이 포함되어 있는 치환체들은 6 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. "(C3-C60)헤테로아릴" 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. "(C3-C60)시클로알킬" 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 7개의 탄소수를 가질 수도 있다. "(C2-C60)알케닐 또는 알키닐" 부분이 포함되어 있는 치환체들은 2 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다.
- [0018] 본 발명에 기재된 「알킬」은 탄소 원자 및 수소 원자만으로 구성된 직쇄 또는 분지쇄의 포화된 1가 탄화수소 라디칼 또는 그의 조합물을 포함하며, 또한, 「알콕시」는 -0-알킬기로, 여기서 알킬은 상기 정의한 바와 같다.
- [0019] 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함한다. 또한, 하나 이상의 아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함한다. 구체적인 예로 폐닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 폐난트릴, 트라이페닐레닐, 폐렌일, 폐릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0020] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤�테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 하나 이상의 헤�테로아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함된다. 상기 헤�테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라자닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐 등의 단환 헤�테로아릴, 벤조퓨릴, 벤조티에닐, 이소벤조퓨릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴,

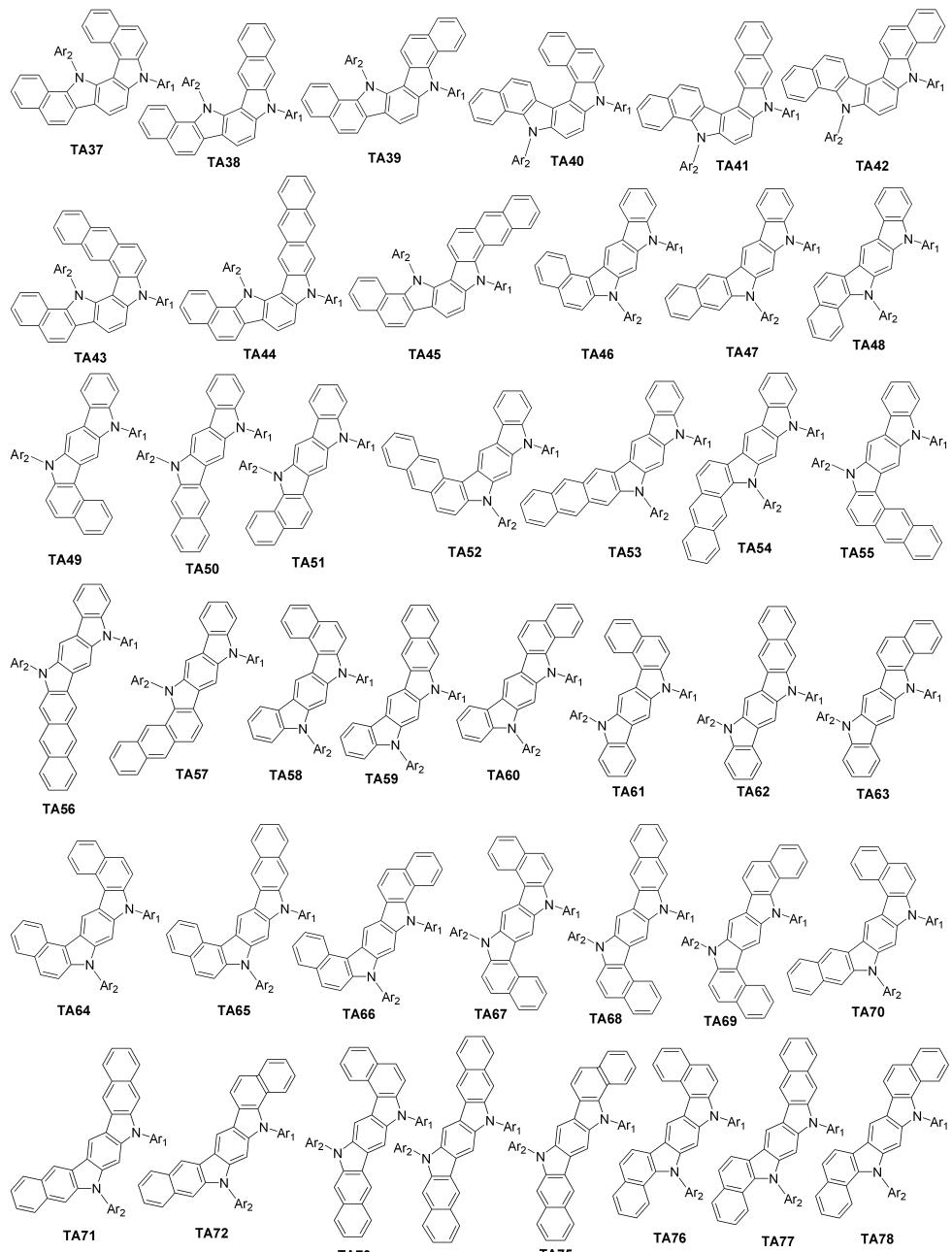
이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리디닐, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

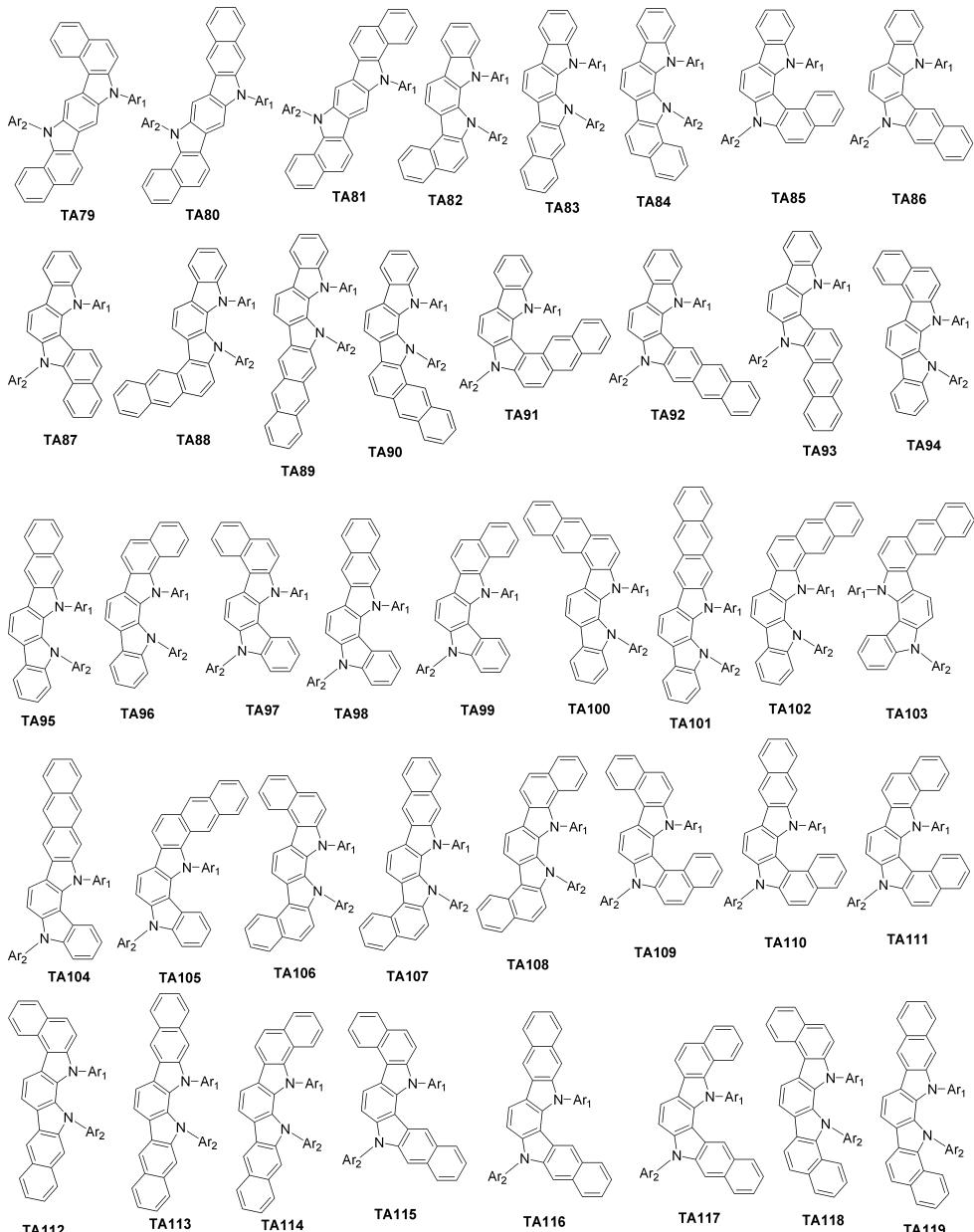
[0021]

또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있다.

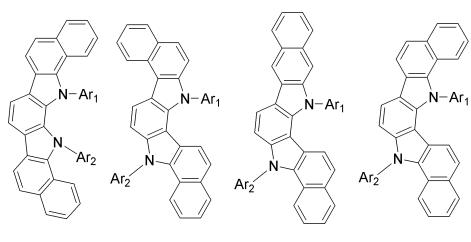


[0022]





[0024]

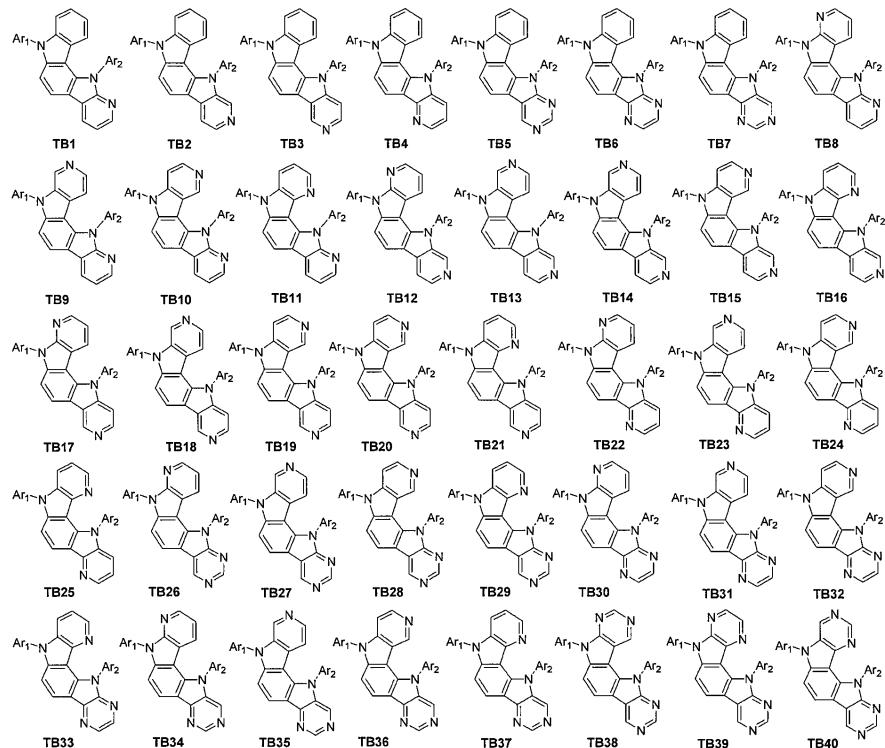


[0025]

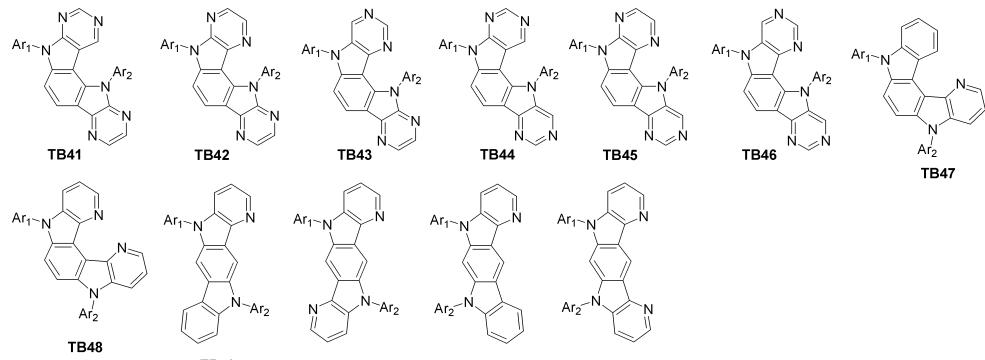
[상기 Ar₁ 및 Ar₂는 상기 화학식 1 내지 5에서의 정의와 동일하다.]

[0027]

또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있다.



[0028]

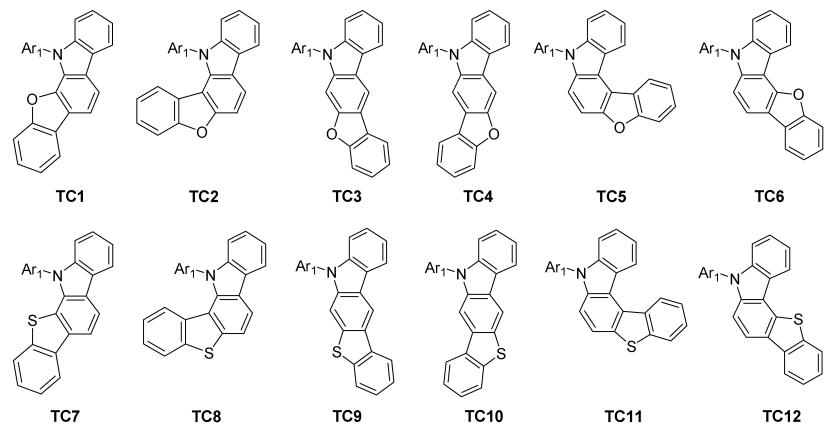


[0029]

[상기] Ar₁ 및 Ar₂는 상기 화학식 1 내지 5에서의 정의와 동일하다.]

[0030]

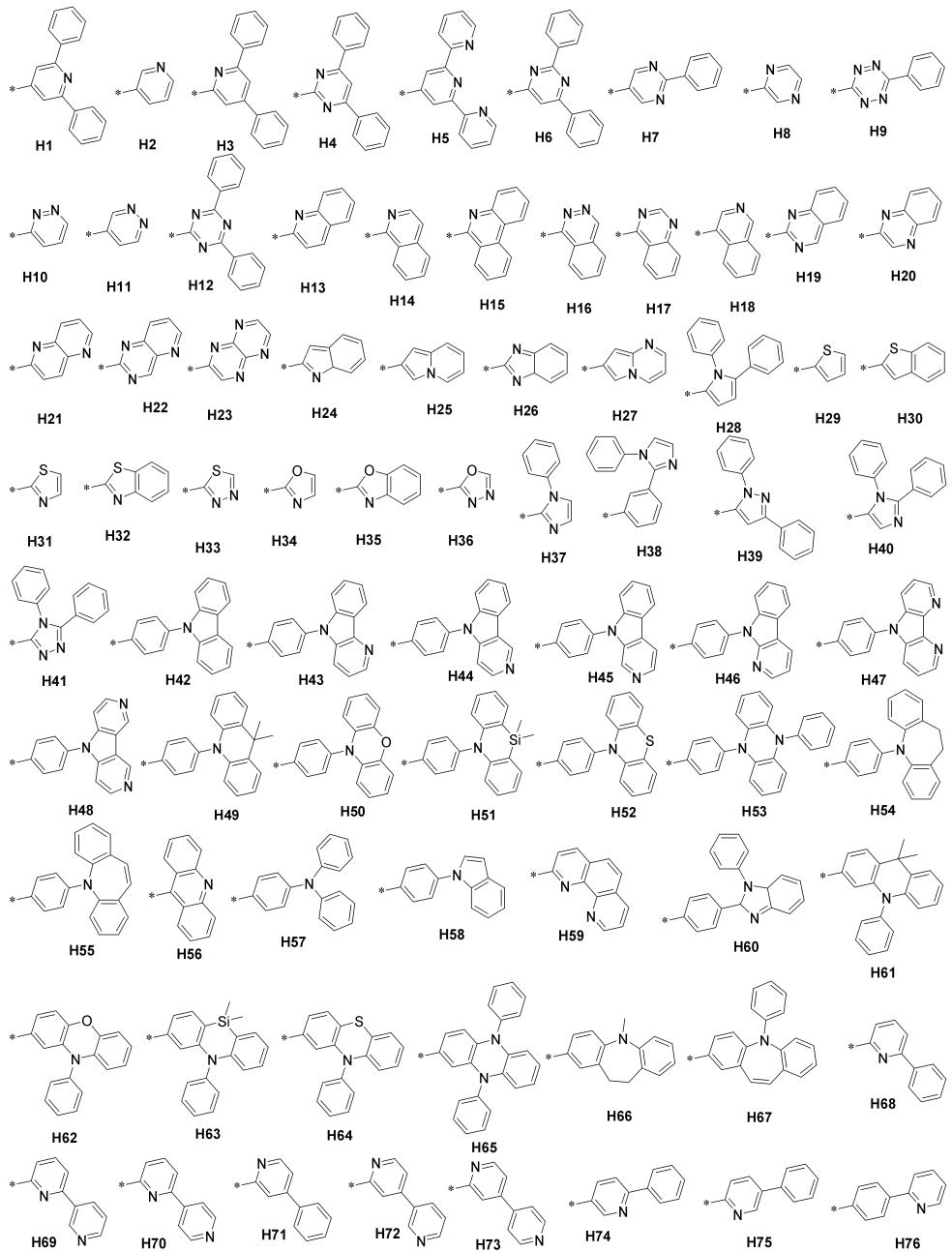
또한, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있다.



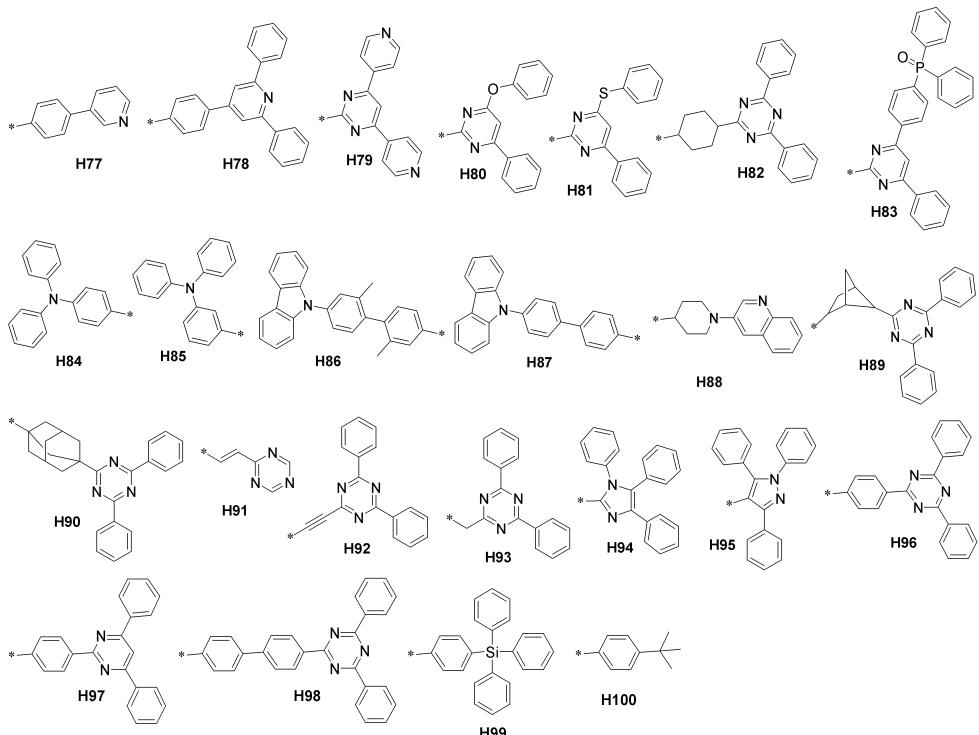
[0032]

[0033] [상기 Ar₁는 상기 화학식 1 내지 5에서의 정의와 동일하다.]

[0034] 더욱 구체적으로, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸이거나, 하기 구조에서 선택되는 치환기이나, 이에 한정되지는 않는다.



[0035]



[0036]

또한 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1 내지 5에서 선택되는 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0037]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층이 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 화학식 1 내지 5에서 선택되는 유기 발광 화합물 하나 이상을 발광 호스트로 하여 하나 이상의 인광 도판트를 포함하며, 상기 발광 도판트는 특별히 제한되지 않는다.

[0038]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1 내지 5에서 선택되는 유기 발광 화합물 하나 이상을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0039]

또한, 본 발명의 유기 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1 내지 5에서 선택되는 유기 발광 화합물 하나 이상 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열 금속 및 d-전이원소의 유기 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0040]

또한, 상기 유기물층에 상기 유기 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0041]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 OLED 소자에서 유기 발광 재료의 호스트 재료로 사용되어 기존 호스트 재료에 비해 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED를 제조할 수 있는 장점이 있다.

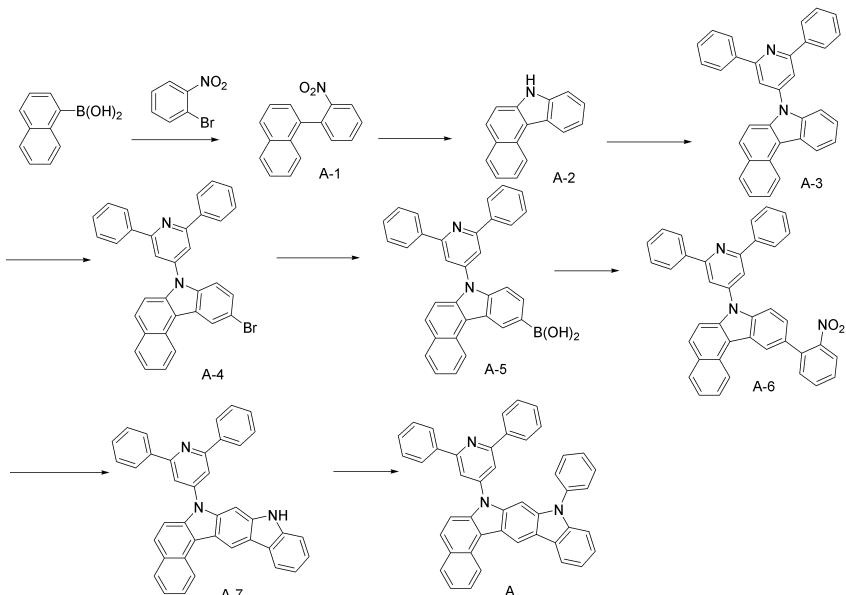
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042]

이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[제조예]

[0045] [제조예 1] 화합물 A의 제조



[0046]

[0047] 화합물 A-1의 제조

[0048]

브로모-2-나트로벤젠 30g(148.5mmol), 1-나프탈렌보론산 30.6g(178.2mmol), Pd(PPh₃)₄ 5.14g(4.45mmol), 2M K₂CO₃ 수용액(297.01mmol), 톨루엔 500mL 및 에탄올 200mL를 넣고 환류교반하였다. 4시간 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 A-1 31g(124.3mmol, 84.03%)을 얻었다.

[0049] 화합물 A-2의 제조

[0050]

화합물 A-1 31g(124.3mmol)과 트리에틸포스파이트 300mL를 넣고 환류 교반하였다. 10시간 후 상온으로 냉각시키고 유기 용매를 감압 증류하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 A-2 18g(82.84mmol, 66.81%)을 얻었다.

[0051] 화합물 A-3의 제조

[0052]

화합물 A-2 18g(82.84mmol), 1,5-디페닐-3-클로로로페리딘 26.4g(99.41mmol), Pd(OAc)₂ 1.85g(8.28mmol), P(t-bu)₃ 8.17mL(16.5mmol, 50% in xylene), NaOt-bu 23.8g(248.5mmol) 및 톨루엔 500mL를 넣고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 A-3 19g(42.54mmol, 51.36%)을 얻었다.

[0053] 화합물 A-4의 제조

[0054]

화합물 A-3 19g(42.54mmol)을 DMF 200mL에 녹이고 NBS 8.33g(46.80mmol)을 넣었다. 상온에서 10시간 후 후 유기 용매를 감압 증류하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 A-4 20g(38.06mmol, 89.47%)을 얻었다.

[0055] 화합물 A-5의 제조

[0056]

화합물 A-4 20g(38.06mmol)을 THF 200mL에 녹이고 -78°C에서 n-buLi 15.22mL(38.06mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 교반 후 트리메틸보레이트 5.51mL(49.48mmol)를 넣었다. 천천히 상온으로 올리고 12시간 교반하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 A-5 8g(16.31mmol, 42.86%)을 얻었다.

[0057] 화합물 A-6의 제조

[0058]

화합물 A-5 8g(16.31mmol), 브로모-2-나트로벤젠 3.95g(19.57mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.56g(0.48mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 16mL(32.62mmol), 톨루엔 70mL 및 에탄올 20mL를 넣고 환류 교반하였다. 화합물 A-1 합성과 동일한 방법으로

하여 화합물 A-6 7g(12.33mmol, 75.62%)을 얻었다.

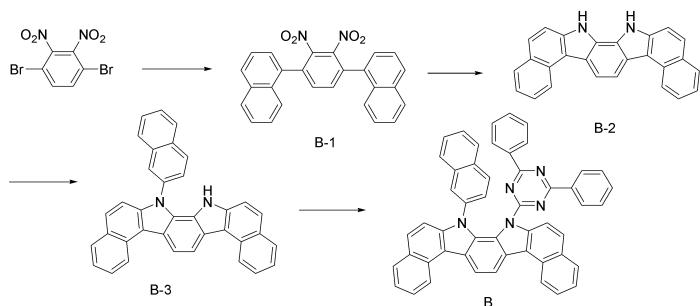
화합물 A-7의 제조

[0060] 화합물 A-6 7g(12.33mmol)을 트리에틸포스파이트 100mL와 섞고 화합물 A-2 합성과 동일하게 하여 화합물 A-7 4g(7.46mmol, 58.33%)을 얻었다.

화합물 A의 제조

[0062] 화합물 A-7 4g(7.46mmol), 아이오도벤젠 1.25mL(11.20mmol), 구리분말 0.71g(11.20mmol), K_2CO_3 3.09g, 18-크라운-6 0.15g(0.59mmol), 1,2-디클로로벤젠 100mL를 섞고 환류 교반하였다. 15시간 후 상온으로 냉각시켰다. 유기 용매를 감압 증류하고 중류수를 넣었다. EA로 추출하고 컬럼 분리하여 화합물 A 3.6g(5.88mmol, 78.88%)을 얻었다.

[제조예 2] 화합물 B의 제조



[0064]

화합물 B-1의 제조

[0066] 1,4-디브로모-2,3-디니트로벤젠 20g(61.36mmol), 1-나프탈렌보론산 26g(153.42mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 3.54g(3.06mmol), 2M K_2CO_3 수용액 90mL, 툴루엔 200mL 및 에탄올 100mL를 섞고 환류 교반하였다. 10시간 후에 상온으로 냉각시키고 중류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 B-1 22g(52.32mmol, 85.28%)을 얻었다.

[0067]

화합물 B-2의 제조

[0068] 화합물 B-1 22g(52.32mmol)과 트리에틸포스파이트 200mL를 섞고 180°C로 교반하였다. 화합물 A-2 합성과 동일하게 하여 화합물 B-2 10g(28.05mmol, 53.95%)을 얻었다.

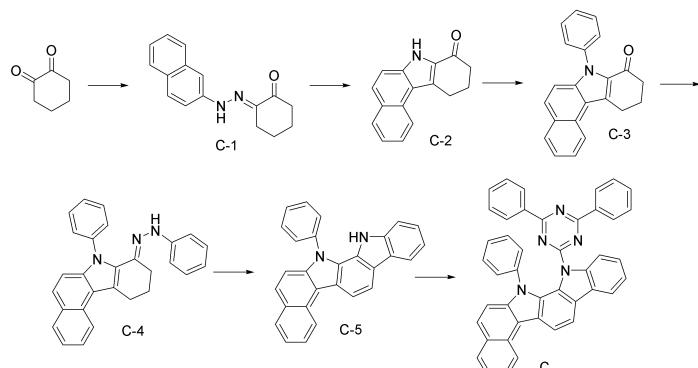
화합물 B-3의 제조

[0070] 화합물 B-2 10g(28.05mmol), 2-아이오도나프탈렌 7.1g(28.05mmol), 구리 분말 2.67g(42.08mmol), K_2CO_3 11.63g(84.17mmol), 18-크라운-6 0.59g(2.24mmol), 1,2-디클로로벤젠 100mL를 섞고 190°C로 20시간 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 유기 용매를 감압증류하였다. 중류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 B-3 4g(8.28mmol, 29.60%)을 얻었다.

화합물 B의 제조

[0072] 화합물 B-3 4g(8.28mmol)을 DMF 20mL에 녹여서 NaH 0.49g(12.43mmol, 60% dispersion in mineral oil)가 DMF 20mL에 녹아 있는 반응 용기에 넣었다. 한 시간 후 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 2.66g(9.94mmol)을 DMF 20mL에 녹여서 넣었다. 12시간 교반한 후 중류수를 넣고 생성된 고체를 감압 여과하였다. EA 및 DMF로 재결정하여 화합물 B 3.5g(4.90mmol, 59.21%)을 얻었다.

[제조예 3] 화합물 C의 제조



화합물 C-1의 제조

1,2-시클로헥실디온 42.52g(379.26mmol)을 에탄올 1000mL에 녹이고 2-나프틸하드라진 20g(126.42mmol)을 천천히 넣었다. 아세트산 0.28mL(5.05mmol)를 넣고 40°C로 가열하였다. 2시간 후 냉각시키고 중류수를 넣고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 화합물 C-1 17g(67.37mmol, 53.47%)을 얻었다.

화합물 C-1 17g(67.37mmol)을 아세트산 100mL에 녹이고 트리플루오로아세트산 10mL를 넣었다. 상온에서 2시간 교반한 후 중류수를 넣었다. NaOH 수용액으로 중성화시킨 후 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 중류하고 컬럼 분리하여 화합물 C-2 11g(46.75mmol, 69.39%)을 얻었다.

화합물 B-3 합성과 동일하게 하여 화합물 C-3 10g(32.11mmol, 68.69%)을 얻었다.

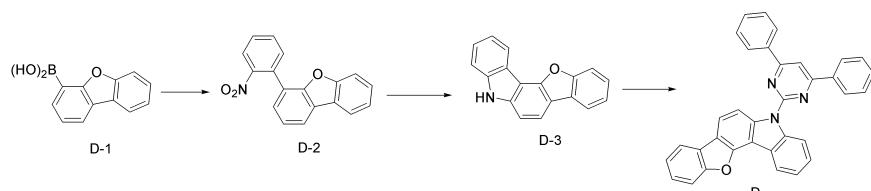
화합물 C-4의 제조

화합물 C-1 합성과 동일하게 하여 화합물 C-4 12g(29.88mmol, 93.07%)을 얻었다.

한국학문 C-581 제3

화합물 B 핵성과 동의하게 하여 화합물 C 5g(8.14mmol, 51.95%)을 얻었다

[제조예 4] 화합물 D의 제조



화합물 D-2의 제조

화합물 D-1을 이용하여 화합물 A-1과 동일한 반응으로 화합물 D-2 11g(38.02mmol, 89.22%)을 제조하였다.

화합물 D-3의 제조

화합물 A-2과 동일한 방법으로 화합물 D-3 8g(31.09mmol, 81.78%)을 제조하였다.

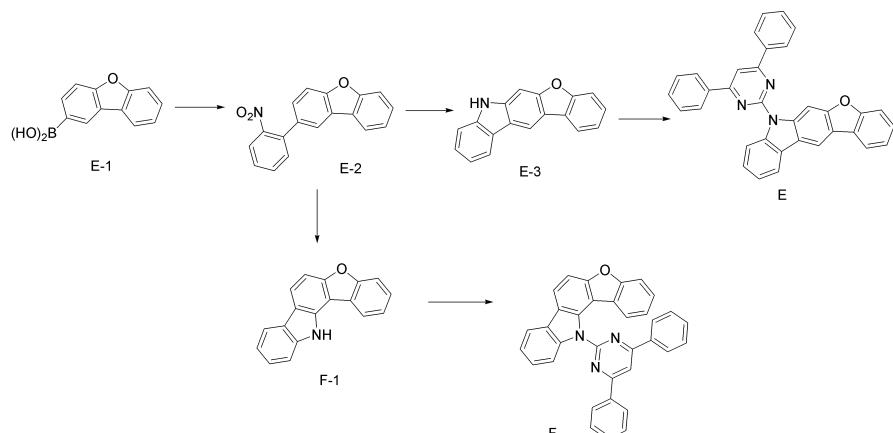
[0093]

화합물 D의 제조

[0094]

화합물 B과 동일한 방법으로 화합물 D 6g(12.30mmol, 38.70%)을 제조하였다.

[0095]

[제조예 5] 화합물 E 및 F의 제조

[0096]

화합물 E-2의 제조

[0098]

화합물 E-1을 이용하여 화합물 A-1과 동일한 방법으로 화합물 E-2 15g(51.85mmol, 86.51%)을 제조하였다.

[0099]

화합물 E-3의 제조

[0100]

화합물 A-2과 동일한 방법으로 화합물 E-3 6g(23.31mmol, 44.97%)을 제조하였다.

[0101]

화합물 E의 제조

[0102]

화합물 B과 동일한 방법으로 화합물 E 5g(10.25mmol, 43.99%)을 제조하였다.

[0103]

화합물 F-1의 제조

[0104]

화합물 A-2과 동일한 방법으로 화합물 F-1 3g(11.65mmol, 22.48%)을 제조하였다.

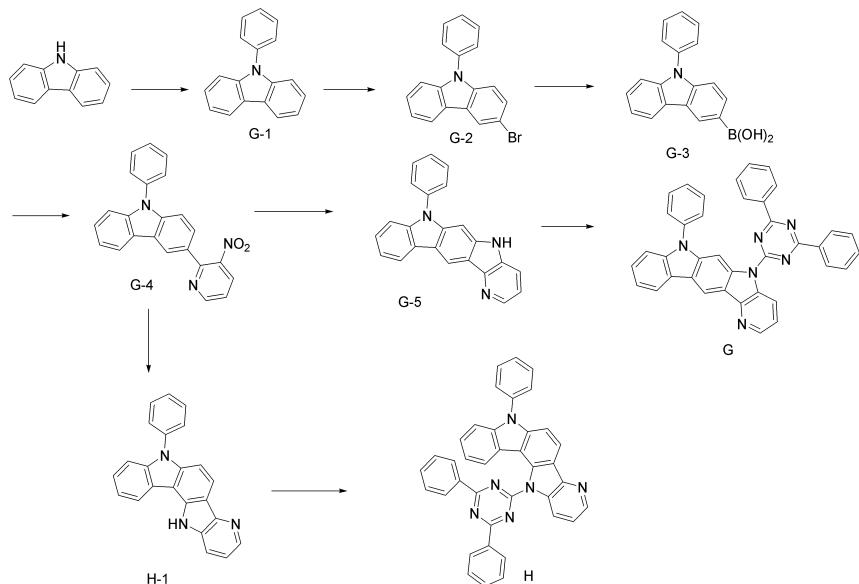
[0105]

화합물 F의 제조

[0106]

화합물 B과 동일한 방법으로 화합물 F 3g(6.15mmol, 52.81%)을 제조하였다.

[제조예 6] 화합물 G 및 H의 제조



[0108]

[0109]

화합물 G-1의 제조

[0110]

카바졸 20g(119.6mmol), 아이오도벤젠 20mL(179.41mmol), 구리 11.4g(179.41mmol), K_2CO_3 49g(358.8mmol), 18-크라운-6 2.5g(9.56mmol), 1,2-디클로로벤젠 600mL를 넣고 190°C로 12시간 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 감압 증류하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 G-1 22g(90.42mmol, 75.60%)을 얻었다.

[0111]

화합물 G-2의 제조

[0112]

화합물 A-4과 동일한 방법으로 화합물 G-2 25g(77.59mmol, 85.81%)을 제조하였다.

[0113]

화합물 G-3의 제조

[0114]

화합물 A-5과 동일한 방법으로 화합물 G-3 11g(38.31mmol, 49.37%)을 제조하였다.

[0115]

화합물 G-4의 제조

[0116]

화합물 A-1과 동일한 방법으로 화합물 G-4 12g(32.84mmol, 85.72%)을 제조하였다.

[0117]

화합물 G-5의 제조

[0118]

화합물 A-2과 동일한 방법으로 4시간 동안 반응시켜 화합물 G-5 6g(17.99mmol, 54.80%)을 제조하였다.

[0119]

화합물 G의 제조

[0120]

화합물 B과 동일한 방법으로 화합물 G 7g(12.39mmol, 68.91%)을 제조하였다.

[0121]

화합물 H-1의 제조

[0122]

화합물 A-2과 동일한 방법으로 4시간 동안 반응시켜 화합물 H-1 2g(5.99mmol, 18.26%)을 제조하였다.

[0123]

화합물 H의 제조

[0124]

화합물 B과 동일한 방법으로 화합물 H 1.7g(3.01mmol, 50.26%)을 제조하였다.

[0125]

상기 제조예 1 내지 6의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물(TA, TB 및 TC)을 제조하였으며, 표 1 및 표 2에 제조된 유기 발광 화합물들의 치환기 Ar_1 및 Ar_2 , 1H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[표 1]

| 화합물 | Ar ₁ | Ar ₂ | ¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz) | MS/FAB | |
|------|-----------------|-----------------|--|--------|------------|
| | | | | found | calculated |
| TA-1 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.67(15H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 611.73 | 611.24 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 612.72 | 612.23 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 613.71 | 613.23 |
| | 페닐 | H19 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.45\sim7.5(4H, m), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.8(1H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.05\sim8.16(5H, m), 8.54(1H, m), 9.74(1H, m)$ | 510.59 | 510.18 |
| | 페닐 | H32 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.45\sim7.67(11H, m), 7.94\sim8.01(5H, m), 8.12\sim8.18(3H, m), 8.54(1H, m)$ | 515.63 | 515.15 |
| | 페닐 | H42 | $\delta = 7.25\sim7.33(4H, m), 7.45\sim7.5(5H, m), 7.58\sim7.67(10H, m), 7.94\sim7.96(5H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 623.74 | 623.24 |
| | 페닐 | H69 | $\delta = 7.29\sim7.32(2H, m), 7.45\sim7.5(4H, m), 7.58\sim7.72(7H, m), 7.86(1H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.76(1H, m), 8.93(1H, m), 9.75(1H, m)$ | 536.62 | 536.20 |
| | 페닐 | H78 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.45\sim7.54(17H, m), 7.79(2H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.2(4H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 687.83 | 687.27 |
| | 페닐 | H82 | $\delta = 1.73(2H, m), 1.88(2H, m), 2.72(1H, m), 3.64(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.58\sim7.71(6H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.05(1H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 695.85 | 695.30 |
| | 페닐 | H90 | $\delta = 1.36(3H, m), 1.43(4H, m), 1.65(4H, m), 1.8(2H, m), 2.09(1H, s), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.58\sim7.71(6H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.05(1H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 747.93 | 747.34 |

[0127]

| | | | | | |
|-------|-------|-----|--|--------|--------|
| | 2-나프탈 | H92 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.36\sim7.41(3H, m), 7.5\sim7.51(5H, m), 7.59\sim7.67(5H, m), 7.83(1H, m), 7.94\sim8(7H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 687.79 | 687.24 |
| | 1-나프탈 | H94 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41(2H, m), 7.45(1H, m), 7.47\sim7.55(18H, m), 7.79(2H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.08\sim8.16(5H, m), 8.54(1H, m)$ | 726.86 | 726.28 |
| | H99 | H98 | $\delta = 7.25\sim7.29(3H, m), 7.36\sim7.41(3H, m), 7.5\sim7.51(5H, m), 7.59\sim7.68(7H, m), 7.79\sim7.85(5H, m), 7.94\sim8(7H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 815.96 | 815.30 |
| | H100 | H1 | $\delta = 1.35(9H, s), 7.05(2H, m), 7.28\sim7.29(3H, m), 7.46\sim7.54(9H, m), 7.63\sim7.67(3H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 667.84 | 667.30 |
| | H1 | H1 | $\delta = 7.05(4H, m), 7.29(1H, m), 7.47\sim7.54(13H, m), 7.63\sim7.67(3H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3(8H, m), 8.54(1H, m)$ | 764.91 | 764.29 |
| | H4 | H4 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5\sim7.51(9H, m), 7.63\sim7.67(3H, m), 7.79(8H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(2H, s)$ | 766.89 | 766.28 |
| | H12 | H12 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41(4H, m), 7.5\sim7.51(9H, m), 7.63\sim7.67(3H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(8H, m), 8.54(1H, m)$ | 768.86 | 768.27 |
| TA-7 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.45\sim7.63(13H, m), 7.91\sim7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.3\sim8.31(6H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.39\sim7.51(13H, m), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91\sim7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.39\sim7.51(13H, m), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.91\sim7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28\sim8.31(6H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H2 | H40 | $\delta = 7.29\sim7.39(5H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(7H, m), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.71(1H, m), 7.91\sim7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.28\sim8.34(5H, m), 8.45(1H, m)$ | 651.76 | 651.24 |
| | H8 | H91 | $\delta = 5.6(1H, m), 6.9(1H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.5(1H, m), 7.63(1H, m), 7.91\sim7.96(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.76(2H, m), 8.82(3H, m)$ | 539.59 | 539.19 |
| TA-13 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45\sim7.54(15H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.3(4H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 611.73 | 611.24 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58\sim7.67(6H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.54\sim8.55(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 612.72 | 612.23 |

| | | | | | |
|-------|-----|-----|---|--------|--------|
| TA-25 | 폐닐 | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58\sim7.67(6H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 613.71 | 613.23 |
| | H2 | H87 | $\delta = 7.25\sim7.34(6H, m), 7.51(1H, m), 7.63\sim7.71(10H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54\sim8.55(3H, m)$ | 700.83 | 700.26 |
| | H11 | H93 | $\delta = 5.11(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.51(5H, m), 7.63\sim7.71(5H, m), 7.94(1H, m), 8.05(1H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.54\sim8.55(2H, m), 9.2(2H, m)$ | 629.71 | 629.23 |
| | 폐닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.45\sim7.54(17H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(2H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 폐닐 | H4 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58\sim7.67(8H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.54(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 폐닐 | H12 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58\sim7.67(8H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(2H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H7 | H26 | $\delta = 7.41\sim7.51(6H, m), 7.58\sim7.67(8H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.28(2H, m), 8.54(2H, m), 8.71(2H, m)$ | 586.68 | 586.22 |
| | H76 | H96 | $\delta = 7(1H, m), 7.26(1H, m), 7.45\sim7.51(4H, m), 7.58\sim7.71(10H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.16(2H, m), 8.3(2H, m), 8.5\sim8.54(3H, m)$ | 585.69 | 585.22 |
| | 폐닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.45\sim7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 폐닐 | H4 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.51\sim8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H,)$ | 662.78 | 662.25 |
| TA-27 | 폐닐 | H12 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H24 | H35 | $\delta = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.39(2H, m), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.74(2H, m), 7.81(1H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 588.66 | 588.20 |
| | H97 | H97 | $\delta = 7.41(4H, m), 7.51(8H, m), 7.57(1H, m), 7.67\sim7.68(8H, m), 7.79(12H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.23(2H, s), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 969.14 | 968.36 |
| | 폐닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 611.73 | 611.24 |
| | 폐닐 | H4 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 612.72 | 612.23 |
| TA-46 | 폐닐 | H12 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.67(5H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54(1H, m)$ | 613.71 | 613.23 |
| | H2 | H59 | $\delta = 7.29\sim7.34(2H, m), 7.4(1H, s), 7.5(1H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.71(5H, m), 7.81(1H, m), 7.91\sim7.96(3H, m), 8.06\sim8.16(3H, m), 8.34\sim8.38(3H, m), 8.45(1H, m), 8.54(1H, m), 8.83(1H, m)$ | 561.63 | 561.20 |

| | | | | | |
|-------|-----|-----|--|--------|--------|
| | H10 | H95 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(8H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.68(8H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.35(1H, m), 8.54(1H, m), 9.38(1H, m)$ | 678.78 | 678.25 |
| TA-55 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.41(1H, s), 7.45\sim7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.3\sim8.31(6H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.79(4H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.39(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.28\sim8.31(6H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H4 | H43 | $\delta = 7.22\sim7.39(7H, m), 7.4(1H, s), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.51(5H, m), 7.55(1H, s), 7.62\sim7.63(5H, m), 7.79(4H, m), 7.91\sim7.97(5H, m), 8.12(1H, m), 8.31(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s), 8.74(1H, m)$ | 828.96 | 828.30 |
| | H12 | H89 | $\delta = 1.88\sim1.91(2H, m), 2.3\sim2.33(4H, m), 3.22(1H, m), 3.7(1H, m), 7.17(2H, s), 7.29(1H, m), 7.39\sim7.41(7H, m), 7.5\sim7.51(9H, m), 7.77(1H, m), 7.91(3H, m), 8.12(1H, m), 8.28\sim8.31(10H, m)$ | 899.05 | 898.35 |
| | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim8.96(2H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| TA-66 | 페닐 | H4 | $\delta = 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.51\sim8.54(2H, m), 8.63(1H, s), (H,)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.51\sim8.54(2H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H7 | H49 | $\delta = 1.72(6H, s), 6.55(2H, m), 6.63(2H, m), 6.73(2H, m), 7.02\sim7.05(4H, m), 7.37(2H, m), 7.41(1H, s), 7.41(1H, m), 7.51(2H, m), 7.55(1H, s), 7.57(1H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.28(2H, m), 8.51\sim8.54(2H, m), 8.71(2H, m)$ | 793.95 | 793.32 |
| | H18 | H88 | $\delta = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.17(2H, s), 7.42(1H, m), 7.49\sim7.57(4H, m), 7.67(4H, m), 7.76(1H, m), 7.86\sim7.96(5H, m), 8.12\sim8.21(4H, m), 8.48\sim8.54(3H, m), 8.91(1H, m)$ | 693.84 | 693.29 |
| | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.45\sim7.58(12H, m), 7.67(2H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3(4H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 611.73 | 611.24 |
| TA-82 | 페닐 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54\sim8.55(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 612.72 | 612.23 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(2H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.28(4H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 613.71 | 613.23 |

| | | | | | |
|--------|-----|-----|---|--------|--------|
| | H2 | H76 | $\delta = 7(1H, m), 7.25\sim7.26(2H, m), 7.33\sim7.34(2H, m), 7.51(1H, m), 7.57(1H, m), 7.67\sim7.71(5H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.3\sim8.34(3H, m), 8.45\sim8.55(4H, m)$ | 536.62 | 536.20 |
| | H31 | H80 | $\delta = 6.95\sim7.01(3H, m), 7.25\sim7.33(4H, m), 7.41(1H, m), 7.51(2H, m), 7.56(1H, s), 7.57\sim7.6(2H, m), 7.67(2H, m), 7.77\sim7.79(3H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.54\sim8.55(2H, m)$ | 635.74 | 635.18 |
| TA-106 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.45\sim7.58(12H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.3(4H, m), 8.54(2H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.54(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.41\sim7.51(9H, m), 7.57\sim7.58(3H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(4H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.28(4H, m), 8.54(2H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H2 | H15 | $\delta = 7.34(1H, m), 7.42(1H, m), 7.49(1H, m), 7.57\sim7.6(2H, m), 7.67\sim7.78(7H, m), 7.92\sim7.98(6H, m), 8.06\sim8.16(4H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.54(2H, m)$ | 610.70 | 610.22 |
| | H8 | H88 | $\delta = 1.94(4H, m), 2.96(4H, m), 3.7(1H, m), 7.1(1H, m), 7.52\sim7.57(3H, m), 7.67\sim7.71(5H, m), 7.86\sim7.96(4H, m), 8.05(1H, m), 8.12\sim8.16(3H, m), 8.48\sim8.54(3H, m), 8.76(2H, m), 8.82(1H, m)$ | 644.77 | 644.27 |
| TA-116 | 페닐 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.4\sim7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.3(4H, m)$ | 661.79 | 661.25 |
| | 페닐 | H4 | $\delta = 7.4\sim7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.63(1H, s), (H,)$ | 662.78 | 662.25 |
| | 페닐 | H12 | $\delta = 7.4\sim7.58(15H, m), 7.67(4H, m), 7.94\sim7.96(2H, m), 8.16(4H, m), 8.28(4H, m)$ | 663.77 | 663.24 |
| | H13 | H13 | $\delta = 7.4(2H, m), 7.55\sim7.6(4H, m), 7.67(4H, m), 7.78(2H, m), 7.91\sim7.98(6H, m), 8.06(2H, m), 8.16(4H, m), 8.38(2H, m)$ | 610.70 | 610.22 |
| | H12 | H86 | $\delta = 2.59(6H, s), 7.25\sim7.33(3H, m), 7.4\sim7.41(4H, m), 7.49\sim7.55(9H, m), 7.62\sim7.67(9H, m), 7.94\sim7.96(3H, m), 8.12\sim8.16(5H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 933.11 | 932.36 |
| TB-4 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 562.66 | 562.22 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s), (H,)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H5 | 페닐 | $\delta = 7.14(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(8H, m), 7.7(2H, m), 7.97(1H, m), 8.12\sim8.15(3H, m), 8.43(2H, m), 8.53(2H, m), 9.3(2H, m)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H12 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.63(14H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H24 | 페닐 | $\delta = 2.9(1H, m), 5.13(1H, m), 5.66(1H, m), 6.16(1H, m), 6.44(1H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.5(4H, m), 7.58\sim7.63(3H, m), 7.81(1H, m), 7.94\sim7.97(3H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m)$ | 448.52 | 448.17 |

| | | | | | |
|-------|-----|----|---|--------|--------|
| | H38 | 페닐 | $\delta = 7.16\sim7.22(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.51(16H, m), 7.97(1H, m), 8.09\sim8.12(2H, m), 8.28(1H, m), 8.43(2H, m)$ | 551.64 | 551.21 |
| | H49 | 페닐 | $\delta = 1.72(6H, s), 6.55(2H, m), 6.63(2H, m), 6.73(2H, m), 7.02\sim7.05(4H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.37(2H, m), 7.45\sim7.63(8H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m)$ | 616.75 | 616.26 |
| | H56 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(10H, m), 7.78(2H, m), 7.97\sim7.98(3H, m), 8.12(1H, m), 8.22(2H, m), 8.43(2H, m)$ | 510.59 | 510.18 |
| | H72 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(10H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.4\sim8.47(5H, m), 8.7(1H, m), 9.24(1H, m)$ | 487.55 | 487.18 |
| | H81 | 페닐 | $\delta = 7.22\sim7.29(5H, m), 7.39\sim7.5(13H, m), 7.66(1H, s), 7.79(2H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(2H, m)$ | 595.71 | 595.18 |
| TB-7 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41\sim7.63(14H, m), 7.79(4H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(3H, m)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H12 | 페닐 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41\sim7.63(14H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$ | 565.63 | 565.20 |
| | H23 | 페닐 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(8H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(4H, m), 8.82(1H, s), (H,)$ | 464.48 | 464.15 |
| | H97 | 페닐 | $\delta = 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(16H, m), 7.79(6H, m), 8.12(1H, m), 8.23(1H, s), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$ | 640.73 | 640.24 |
| TB-25 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45\sim7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(3H, m)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.63(1H, s)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H9 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.58(9H, m), 7.97(2H, m), 8.28(2H, m), 8.43(3H, m)$ | 490.52 | 490.17 |
| | H12 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.58(12H, m), 7.97(2H, m), 8.28(4H, m), 8.43(3H, m)$ | 565.63 | 565.20 |
| | H16 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.45\sim7.58(6H, m), 7.97(2H, m), 8.43(3H, m), 8.66(2H, m), 8.74(2H, m), 9.4(1H, m)$ | 462.50 | 462.16 |
| TB-33 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.45\sim7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.41\sim7.58(12H, m), 7.79(4H, m), 7.97(1H, m), 8.43(2H, m), 8.63(3H, m)$ | 565.63 | 565.20 |
| | H12 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.41\sim7.58(12H, m), 7.97(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m), 8.63(2H, m)$ | 566.61 | 566.20 |
| | H39 | 페닐 | $\delta = 7.05(1H, s), 7.22(1H, m), 7.41\sim7.51(7H, m), 7.58(4H, m), 7.94\sim7.97(3H, m), 8.05(2H, m), 8.24(2H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$ | 533.61 | 533.20 |

| | | | | | |
|-------|-----|----|--|--------|--------|
| | H89 | 페닐 | $\delta = 1.88\sim1.91(2H, m), 2.3\sim2.33(2H, m), 3.22(1H, m), 3.7(1H, m), 7.22(1H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58(2H, m), 7.71(1H, m), 7.97(1H, m), 8.05(1H, m), 8.28(4H, m), 8.43(1H, m), 8.63(2H, m)$ | 646.74 | 646.26 |
| TB-47 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.45\sim7.63(14H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m)$ | 562.66 | 562.22 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(10H, m), 7.58\sim7.63(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H83 | 페닐 | $\delta = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.41\sim7.51(13H, m), 7.58\sim7.63(4H, m), 7.77\sim7.83(10H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 763.82 | 763.25 |
| TB-48 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.45\sim7.62(12H, m), 7.94\sim7.97(3H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.58\sim7.62(3H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.97(3H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H58 | 페닐 | $\delta = 6.52(1H, m), 6.87(1H, m), 7.22(2H, m), 7.33(1H, m), 7.45\sim7.5(3H, m), 7.58\sim7.62(8H, m), 7.93\sim7.97(5H, m), 8.43(2H, m)$ | 525.60 | 525.20 |
| TB-49 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22\sim7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 562.66 | 562.22 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22\sim7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H47 | 페닐 | $\delta = 7.22\sim7.25(4H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58\sim7.62(6H, m), 7.94\sim7.97(4H, m), 8.43(3H, m), 8.55(1H, m)$ | 576.65 | 576.21 |
| TB-50 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H62 | 페닐 | $\delta = 6.59\sim6.63(4H, m), 6.77\sim6.81(2H, m), 6.89\sim6.94(4H, m), 7.2\sim7.22(4H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m)$ | 591.66 | 591.21 |
| TB-51 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22\sim7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 562.66 | 562.22 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22\sim7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H33 | 페닐 | $\delta = 7.22\sim7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.5(3H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.94\sim7.97(2H, m), 8.43(1H, m), 8.55(1H, m), 9(1H, s)$ | 417.49 | 417.10 |

| | | | | | |
|-------|-----|-----|---|--------|--------|
| TB-52 | H1 | 페닐 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.45\sim7.54(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.3(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 563.65 | 563.21 |
| | H4 | 페닐 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.79(4H, m), 7.97(2H, m), 8.43(2H, m), 8.63(1H, s)$ | 564.64 | 564.21 |
| | H79 | H12 | $\delta = 7.22(2H, m), 7.4(1H, s), 7.41\sim7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.97(2H, m), 8.28(4H, m), 8.43(2H, m)$ | 565.63 | 565.20 |

[0133]

[0134]

[0135]

[표 2]

| 화합물 | Ar ₁ | ¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz) | MS/FAB | |
|------|-----------------|---|--------|------------|
| | | | found | calculated |
| TC-1 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.32\sim7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.53\sim7.54(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89\sim7.94(3H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 486.56 | 486.17 |
| | H9 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(4H, m), 7.51\sim7.53(3H, m), 7.66(1H, m), 7.89\sim7.94(3H, m), 8.28(2H, m), 8.55(1H, m)$ | 413.43 | 413.13 |
| | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.51\sim7.53(5H, m), 7.66(1H, m), 7.89\sim7.94(3H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 488.54 | 488.16 |
| TC-2 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 487.55 | 487.17 |
| | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.66(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 488.54 | 488.16 |
| | H20 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.38(3H, m), 7.59(1H, m), 7.66\sim7.67(4H, m), 7.8(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.7(1H, s)$ | 385.42 | 385.12 |
| TC-3 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 487.55 | 487.17 |
| | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 488.54 | 488.16 |
| | H94 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.45\sim7.47(3H, m), 7.49(1H, s), 7.5\sim7.51(6H, m), 7.58(2H, m), 7.66(1H, m), 7.79(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m)$ | 551.64 | 551.20 |
| TC-4 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.32\sim7.38(3H, m), 7.42(1H, s), 7.47(2H, m), 7.49(1H, s), 7.54(4H, m), 7.66(1H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 486.56 | 486.17 |
| | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 487.55 | 487.17 |
| | H95 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.42(1H, s), 7.45(1H, m), 7.49(1H, s), 7.51(4H, m), 7.58\sim7.66(5H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m)$ | 551.64 | 551.20 |

[0136]

| | | | | |
|------|-----|--|--------|--------|
| TC-5 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.19\sim7.25(2H, m), 7.32\sim7.38(3H, m), 7.47(2H, m), 7.54(4H, m), 7.66(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 486.56 | 486.17 |
| | H12 | $\delta = 7.19\sim7.25(2H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.66(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)$ | 488.54 | 488.16 |
| | H50 | $\delta = 6.59\sim6.63(4H, m), 6.77(2H, m), 6.89\sim6.92(4H, m), 7.19\sim7.25(2H, m), 7.32\sim7.38(5H, m), 7.66(2H, m), 7.89\sim7.94(2H, m), 8.55(1H, m)$ | 514.57 | 514.17 |
| | H70 | $\delta = 7.19\sim7.25(2H, m), 7.32\sim7.38(4H, m), 7.66\sim7.72(3H, m), 7.86\sim7.94(3H, m), 8.5\sim8.55(3H, m), 8.78(2H, m)$ | 411.45 | 411.14 |
| TC-6 | H4 | $\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32\sim7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.66(1H, m), 7.79(4H, m), 7.89\sim7.94(3H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s), (H,)$ | 487.55 | 487.17 |
| | H14 | $\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32\sim7.42(5H, m), 7.49(1H, m), 7.63\sim7.66(2H, m), 7.89\sim7.94(4H, m), 8.21(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 384.43 | 384.13 |
| | H48 | $\delta = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32\sim7.38(3H, m), 7.51(2H, m), 7.62\sim7.66(5H, m), 7.89\sim7.94(3H, m), 8.43(2H, m), 8.55(1H, m), 9.34(2H, m)$ | 500.55 | 500.16 |
| TC-7 | H12 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.6(1H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.28(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 504.60 | 504.14 |
| | H30 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.5\sim7.52(4H, m), 7.6(1H, m), 7.7(1H, m), 7.79(1H, m), 7.94\sim7.98(3H, m), 8.05(1H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 405.53 | 405.06 |
| | H73 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.5\sim7.52(3H, m), 7.6(1H, m), 7.94\sim7.99(4H, m), 8.05(1H, m), 8.4\sim8.47(3H, m), 8.55(1H, m), 8.75(2H, m)$ | 427.52 | 427.11 |
| TC-8 | H1 | $\delta = 7.05(2H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.47\sim7.54(8H, m), 7.8(1H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.08(1H, m), 8.3(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 502.63 | 502.15 |
| | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.79\sim7.8(5H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.08(1H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 503.62 | 503.15 |
| | H96 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.68(2H, m), 7.79\sim7.8(3H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.08(1H, m), 8.28(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 580.70 | 580.17 |
| TC-9 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.78(1H, s), 7.79(4H, m), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 503.15 | 503.62 |
| | H52 | $\delta = 6.63(2H, m), 6.97(2H, m), 7.16\sim7.25(7H, m), 7.33\sim7.37(3H, m), 7.5\sim7.52(2H, m), 7.78(1H, s), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 546.70 | 546.12 |
| | H65 | $\delta = 6.38\sim6.39(4H, m), 6.56(2H, m), 6.63(4H, m), 6.73(1H, m), 6.81(2H, m), 7.2\sim7.25(5H, m), 7.33(1H, m), 7.5\sim7.52(2H, m), 7.78(1H, s), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 605.75 | 605.19 |

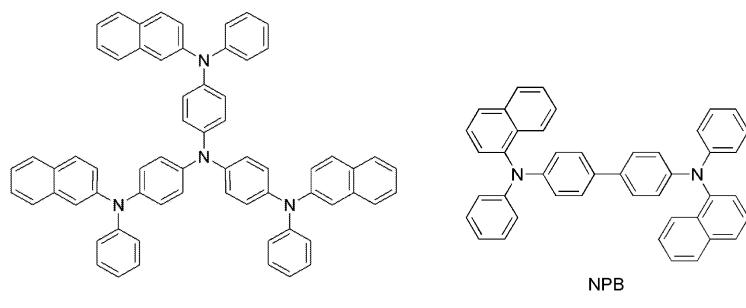
| | | | | |
|-------|-----|---|--------|--------|
| | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.78(1H, s), 7.79(4H, m), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 503.62 | 503.15 |
| TC-10 | H6 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.32(1H, s), 7.33(1H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.78(1H, s), 7.79(2H, m), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.28(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 503.62 | 503.15 |
| | H55 | $\delta = 6.63(4H, m), 6.81(2H, m), 6.99\sim7.05(4H, m), 7.25(3H, m), 7.33\sim7.37(3H, m), 7.5\sim7.52(2H, m), 7.78(1H, s), 7.86(1H, s), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 540.68 | 540.17 |
| TC-11 | H4 | $\delta = 7.25\sim7.33(3H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.98(3H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 503.62 | 503.15 |
| | H12 | $\delta = 7.25\sim7.33(3H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.94\sim7.98(3H, m), 8.28(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 504.60 | 504.14 |
| | H28 | $\delta = 6.47(1H, m), 6.58(1H, m), 7.25\sim7.33(3H, m), 7.41\sim7.52(8H, m), 7.58(2H, m), 7.79(2H, m), 7.94\sim7.98(3H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 490.62 | 490.15 |
| TC-12 | H4 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.41(2H, m), 7.5\sim7.52(6H, m), 7.79(4H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 8.63(1H, s)$ | 503.62 | 503.15 |
| | H34 | $\delta = 7.09(1H, m), 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.5\sim7.52(2H, m), 7.69(1H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)$ | 340.40 | 340.07 |
| | H77 | $\delta = 7.25(1H, m), 7.33(2H, m), 7.5\sim7.57(3H, m), 7.68(2H, m), 7.79(2H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.42\sim8.45(2H, m), 8.55(1H, m), 8.7(1H, m), 9.24(1H, m)$ | 426.53 | 426.12 |

[0138]

[0139] [실시예 1 내지 10] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

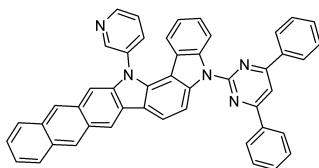
[0140] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명 전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 풀더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 $4,4',4''\text{-tris}(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine$ (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

[0141] 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 $N,N'\text{-bis}(\alpha\text{-naphthyl})-N,N'\text{-diphenyl}-4,4'\text{-diamine}$ (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.

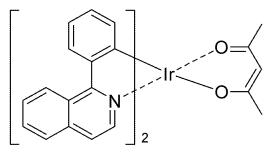


[0142]

[0143] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로 10^{-6} torr에서 진공 승화 정제된 본 발명에 따른 화합물(예 :화합물 TA8-H4-H2)을 넣고, 다른쪽 셀에는 발광 도판트(예 :화합물 (piq)₂Ir(acac))를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10 mol%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

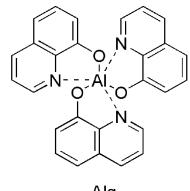


[0144]

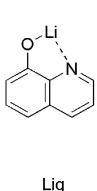
(piq)₂Ir(acac)

[0145]

이어서 전자전달층으로서 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로서 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 전공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



[0146]

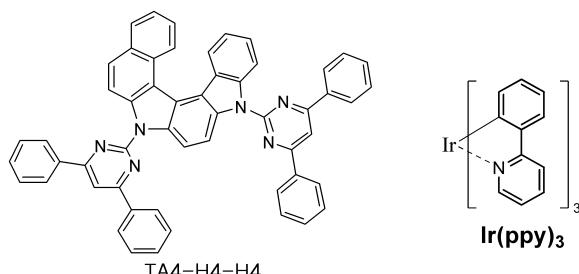


[0147]

[실시예 11 내지 20] 본 발명에 따른 전기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자의 제조

[0148]

호스트 재료로서 본 발명에 따른 화합물(예:화합물 TA4-H4-H4)을 이용하고, 발광 도판트로서 하기 화학식의 유기 이리듐 착물($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)을 이용한 것 외에는, 실시예 1 내지 10의 OLED 소자와 마찬가지로 OLED 소자를 제작하였다.

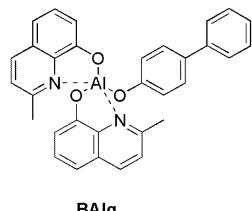


[0149]

[비교예 1 및 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0150]

진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료로서 본 발명에 따른 전기 발광 화합물 대신에 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato) aluminum(III)(BAIq)을 넣은 것 이외에는 실시예 1 및 실시예 11과 동일하게 OLED 소자를 제작하였다.



[0152]

[0153]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 함유하는 실시예 1 내지 실시예 10 및 실시예 11 내지 실시예 20의 OLED 소자와 비교예 1 및 2에서 제조된 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 구동전압 및 전력효율을 1,000 cd/m²에서 측정하여 각각 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[0154] 하기의 표 3 및 표 4로부터 본 발명에서 개발한 유기발광 화합물들이 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[표 3]

| | 호스트재료 | | | 발광재료 | @1,000cd/m ² | | 발광색 |
|--------|-------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------|----------------|-----|
| | 화합물 | Ar ₁ | Ar ₂ | | 구동전압 (V) | 전력효율 (lm/W) | |
| 실시예 1 | TA8 | H4 | H2 | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.9 | 3.6 | 적색 |
| 실시예 2 | TA33 | 페닐 | H74 | (piq) ₂ Ir(acac) | 6.2 | 3.8 | 적색 |
| 실시예 3 | TA45 | H97 | H69 | (piq) ₂ Ir(acac) | 4.9 | 5.1 | 적색 |
| 실시예 4 | TA74 | H12 | H12 | (piq) ₂ Ir(acac) | 6.4 | 4.0 | 적색 |
| 실시예 5 | TB27 | H27 | 페닐 | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.7 | 3.7 | 적색 |
| 실시예 6 | TB40 | H4 | 페닐 | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.1 | 4.3 | 적색 |
| 실시예 7 | TC1 | H9 | - | (piq) ₂ Ir(acac) | 6.0 | 3.5 | 적색 |
| 실시예 8 | TC6 | H14 | - | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.0 | 4.8 | 적색 |
| 실시예 9 | TC9 | H52 | - | (piq) ₂ Ir(acac) | 5.4 | 4.5 | 적색 |
| 실시예 10 | TC12 | H34 | - | (piq) ₂ Ir(acac) | 6.1 | 3.9 | 적색 |
| 비교예 1 | BAIq | | | (piq) ₂ Ir(acac) | 7.5 | 2.6 | 적색 |

[0156]

[표 4]

| | 호스트재료 | | | 발광재료 | @1,000cd/m ² | | 발광색 |
|--------|-------|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------------|----------------|-----|
| | 화합물 | Ar ₁ | Ar ₂ | | 구동전압 (V) | 전력효율 (lm/W) | |
| 실시예 11 | TA4 | H4 | H4 | Ir(ppy) ₃ | 5.4 | 14.2 | 녹색 |
| 실시예 12 | TA49 | 페닐 | H12 | Ir(ppy) ₃ | 5.7 | 14.9 | 녹색 |
| 실시예 13 | TA58 | H47 | 페닐 | Ir(ppy) ₃ | 5.2 | 15.7 | 녹색 |
| 실시예 14 | TA84 | H95 | 페닐 | Ir(ppy) ₃ | 5.1 | 16.1 | 녹색 |
| 실시예 15 | TB3 | H79 | H2 | Ir(ppy) ₃ | 6.4 | 13.8 | 녹색 |
| 실시예 16 | TB30 | H96 | H14 | Ir(ppy) ₃ | 6.5 | 13.5 | 녹색 |
| 실시예 17 | TB45 | H59 | H76 | Ir(ppy) ₃ | 5.5 | 15.9 | 녹색 |
| 실시예 18 | TC3 | H94 | - | Ir(ppy) ₃ | 5.3 | 15.8 | 녹색 |
| 실시예 19 | TC4 | H50 | - | Ir(ppy) ₃ | 5.6 | 14.7 | 녹색 |
| 실시예 20 | TC11 | H28 | - | Ir(ppy) ₃ | 6.3 | 13.9 | 녹색 |
| 비교예 2 | BAIq | | | Ir(ppy) ₃ | 7.8 | 8.4 | 녹색 |

[0158]

[0159] 상기 표 3으로부터 본 발명에서 개발한 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 종래의 재료인 비교예 1의 소자에 비해 우수한 전류특성을 가져 1V 이상 낮아진 구동전압을 나타냈으며, 우수한 발광특성으로 인해 비교예 1의 소자에 비해 1.4배 이상의 높은 전력효율 특성을 나타냈다.

[0160]

또한 상기 표 4로부터 본 발명에서 개발한 화합물을 녹색 발광용 호스트 재료로 사용하는 경우, 우수한 발광 특성으로 인해 비교예 2의 소자에 비해 1.6배 이상의 월등히 높은 전력효율 특성을 나타냈다. 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 14의 경우 비교예 1의 소자에 비해 2.7V 낮은 전압에서 구동 되었으며, 실시예 17의 소자의 경우 5.5V의 구동전압 및 1000 cd/m²에서 15.9 lm/W의 전력효율을 나타내었다.

[0161]

따라서, 본 발명에 따른 전기 발광 화합물을 적색 및 녹색 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어나며, 또한 구동전압을 강하시켜줌으로써, 특히 녹색 발광용 소자의 경우 5.1~7.7 lm/W의 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있다.

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 标题 : 有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | KR101605340B1 | 公开(公告)日 | 2016-03-23 |
| 申请号 | KR1020140031415 | 申请日 | 2014-03-18 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 루멘하스전자재료코리아유한회사 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 루멘하스전자재료코리아유한회사 | | |
| [标]发明人 | KIM CHI SIK 김치식 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수 | | |
| 发明人 | 김치식 조영준 권혁주 김봉옥 김성민 윤승수 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D487/04 C07D471/14 H01L51/50 | | |
| CPC分类号 | C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| 代理人(译) | 张本勋 | | |
| 其他公开文献 | KR1020140057223A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

本发明涉及一种新型有机电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件，更具体地说，涉及选自化学式1至化学式5的有机发光化合物。[在化学式1至化学式5中，X和Y分别从N (Ar_1)，O和S中选择。Ar_1能够彼此区分，并且当Ar_1为复数时，Ar_1表示为Ar_1或Ar_2。Z_1至Z_8分别在C (Ar_3) 和N中选择。Ar_3能够彼此区分，并且相邻的Ar_3能够通过相互组合形成圆形。]通过用作主体，根据本发明的有机电致发光化合物与现有的主体材料相比表现出优异的发光效率。OLED器件中的有机电致发光材料的材料并且具有优异的材料耐久性，从而能够制造其中器件的驱动耐久性优异的OLED .COPYRIGHT KIPO 2014

