



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0114490
(43) 공개일자 2014년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0027211
(22) 출원일자 2013년03월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스에프씨 주식회사
충청북도 청원군 오창읍 과학산업5로 89
(72) 발명자
신봉기
전북 정읍시 용흥1길 15-25, 102동 803호 (상평
동, 신흥장미아파트)
박지희
경상남도 양산시 중부동 696-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

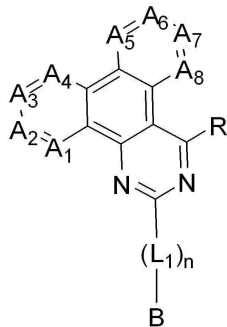
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 채용한 유기전계발광소자는 종래 인광 발광 호스트 재료를 채용한 소자에 비하여 보다 낮은 구동 전압이 가능하여 전력효율이 우수함과 동시에 발광 효율 및 장수명을 갖는다.

[화학식 1]



대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(72) 발명자

박부배

경상북도 청도군 이서면 칠곡1리 126번지

윤재홍

경기 화성시 안녕남로 16-20, 102동 905호 (안녕동, 남산마을청광플러스원)

박경화

강원도 춘천시 석사동 공지로 188-53

이봉향

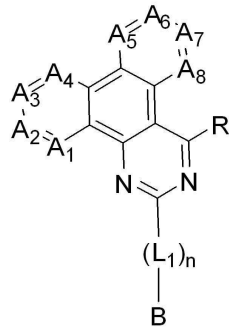
부산 강서구 대저로277번길 7-3, (대저1동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 1]

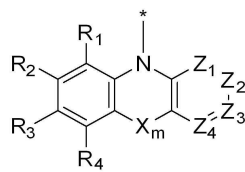


상기 [화학식 1]에서,

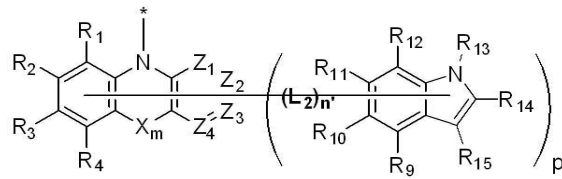
A₁ 내지 A₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 또는 CR₀이고,

B는 하기 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19] 중에서 선택되며,

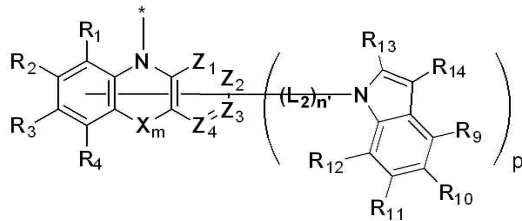
[화학식 B1]



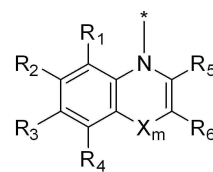
[화학식 B2]



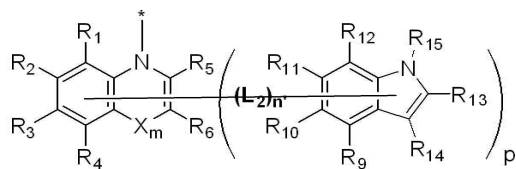
[화학식 B3]



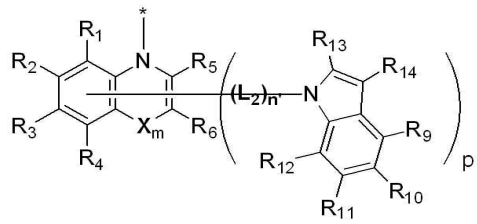
[화학식 B4]



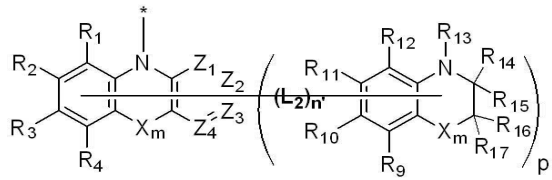
[화학식 B5]



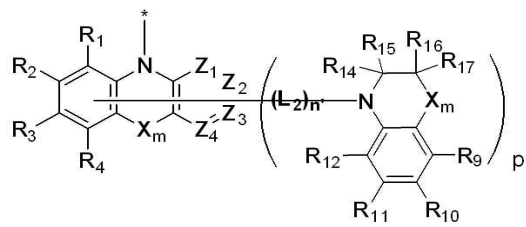
[화학식 B6]



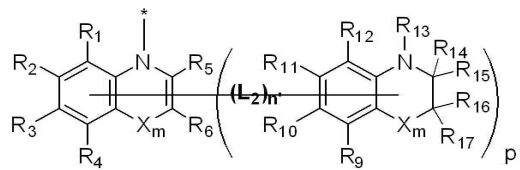
[화학식 B7]



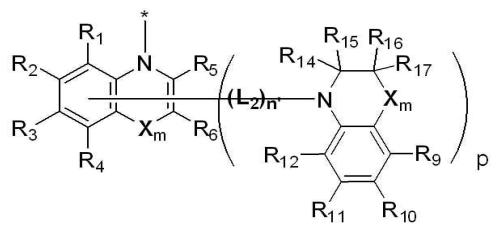
[화학식 B8]



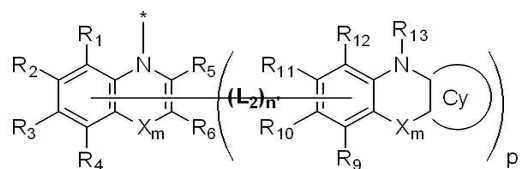
[화학식 B9]



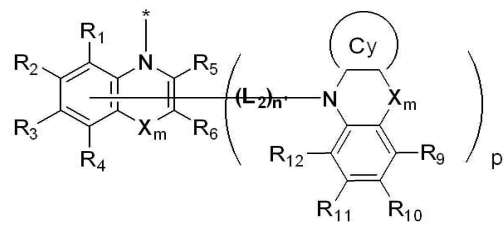
[화학식 B10]



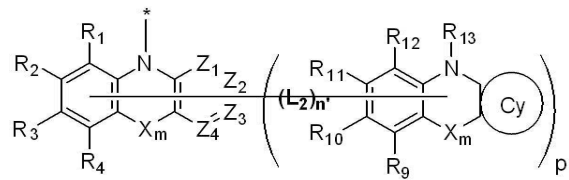
[화학식 B11]



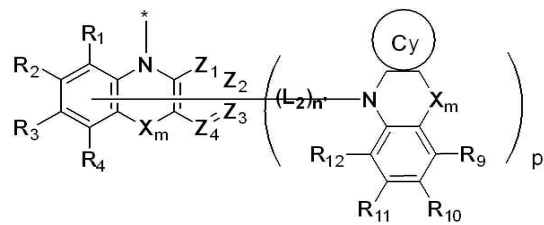
[화학식 B12]



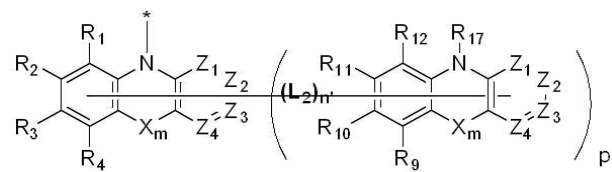
[화학식 B13]



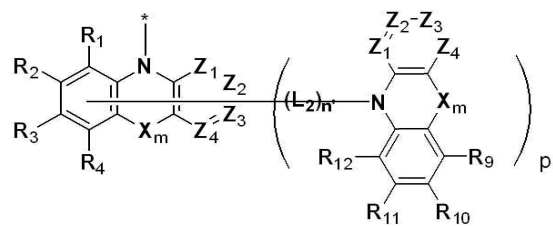
[화학식 B14]



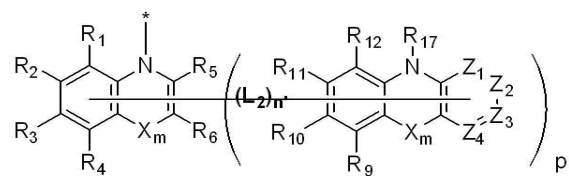
[화학식 B15]



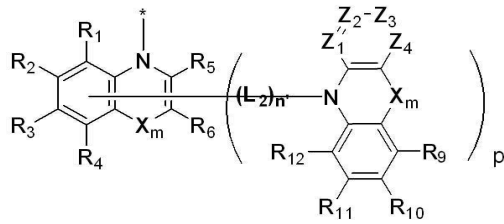
[화학식 B16]



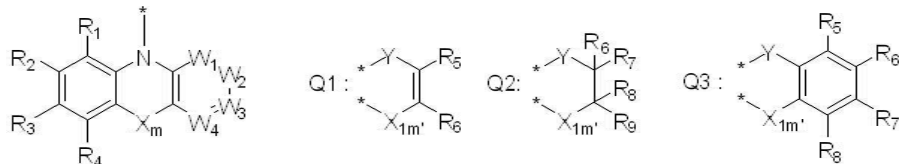
[화학식 B17]



[화학식 B18]



[화학식 B19]



상기 [화학식 1] 및 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19]에서,

Z₁ 내지 Z₄는 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 이거나 CR₅ 내지 CR₈이고,

R 및 R₀ 내지 R₁₇은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

Cy는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기이며,

Y는 CR₁₈R₁₉, NR₂₀, O, S, SiR₂₁R₂₂, GeR₂₃R₂₄, PR₂₅, PR₂₆(=O), C=O, BR₂₇ 이고,

X 및 X₁은 각각 독립적으로 단일 결합이거나 CR₂₈R₂₉, NR₃₀, O, S, SiR₃₁R₃₂, GeR₃₃R₃₄, PR₃₅, PR₃₆(=O), C=O, BR₃₇이며,

W₁ 내지 W₄는 각각 독립적으로 CR₃₈ 내지 CR₄₁이고, 상기 W₁ 내지 W₄ 중 인접한 두 개는 Q₁ 내지 Q₃과 결합하여 융합 고리를 형성하며,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일 결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 R₁₈ 내지 R₄₁은 상기 R₀ 내지 R₁₇에서의 정의와 동일하며,

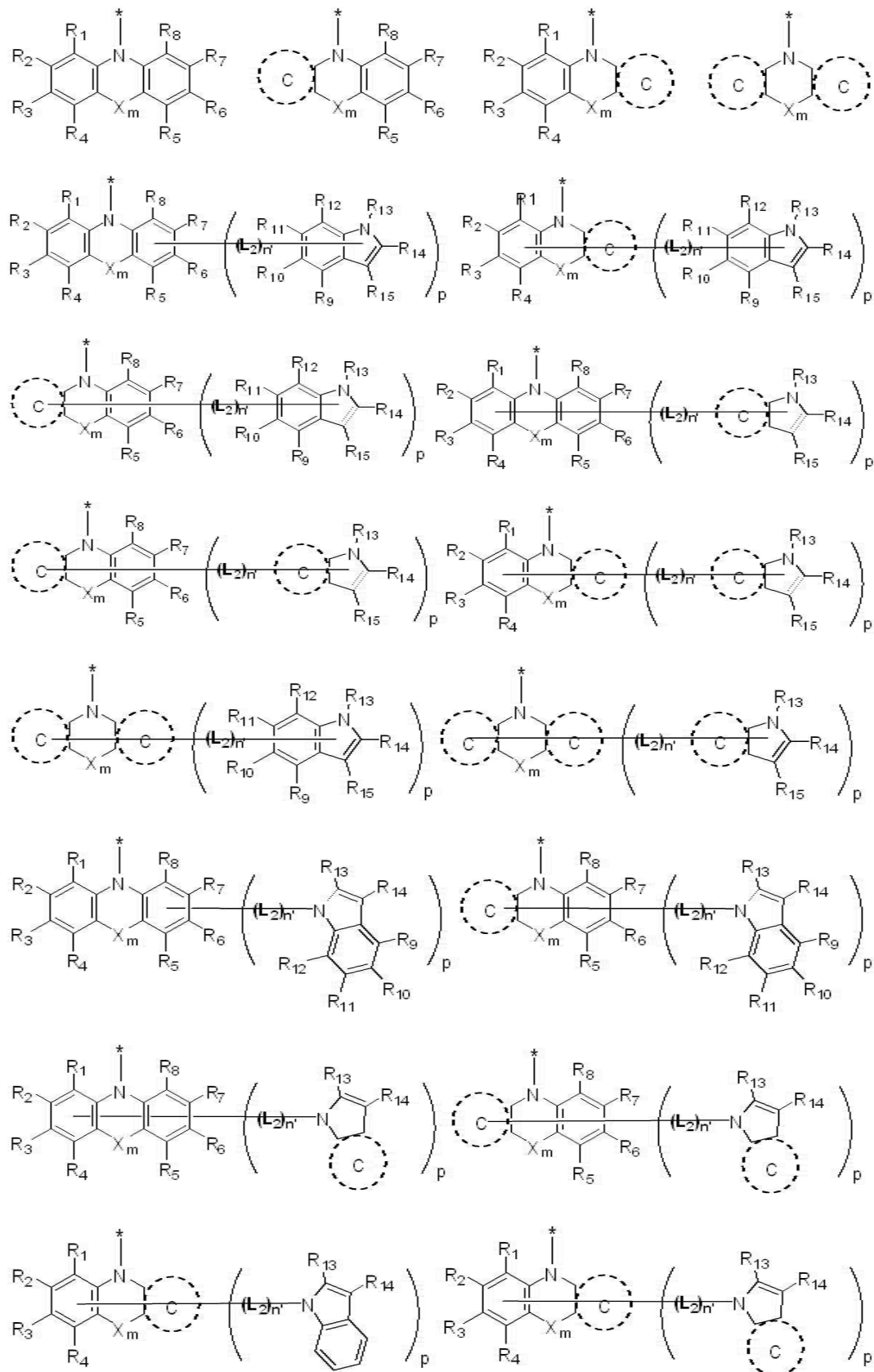
m 및 m'은 1 내지 2의 정수이고, n 및 n'은 0 내지 3의 정수이며, o는 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이다.

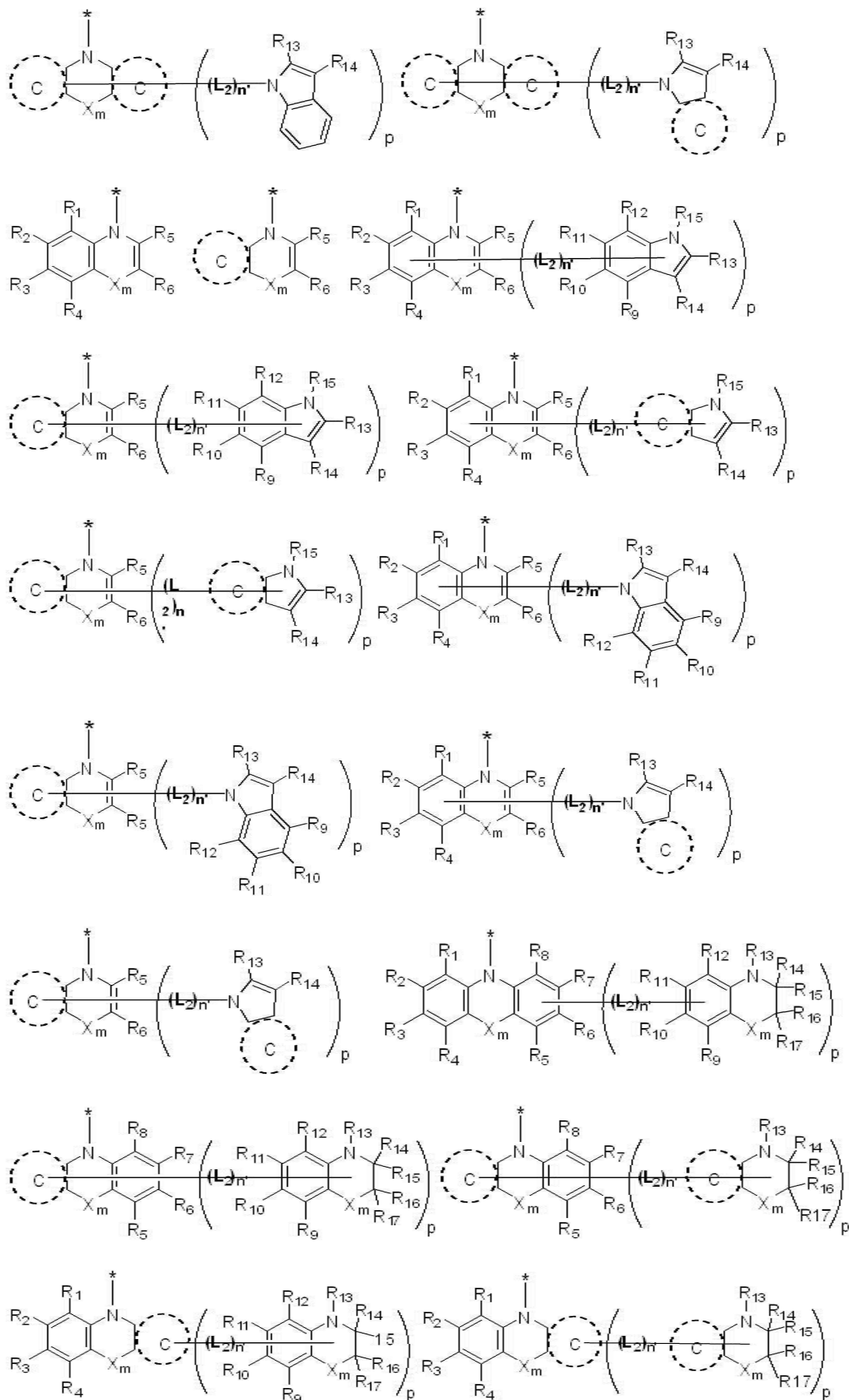
청구항 2

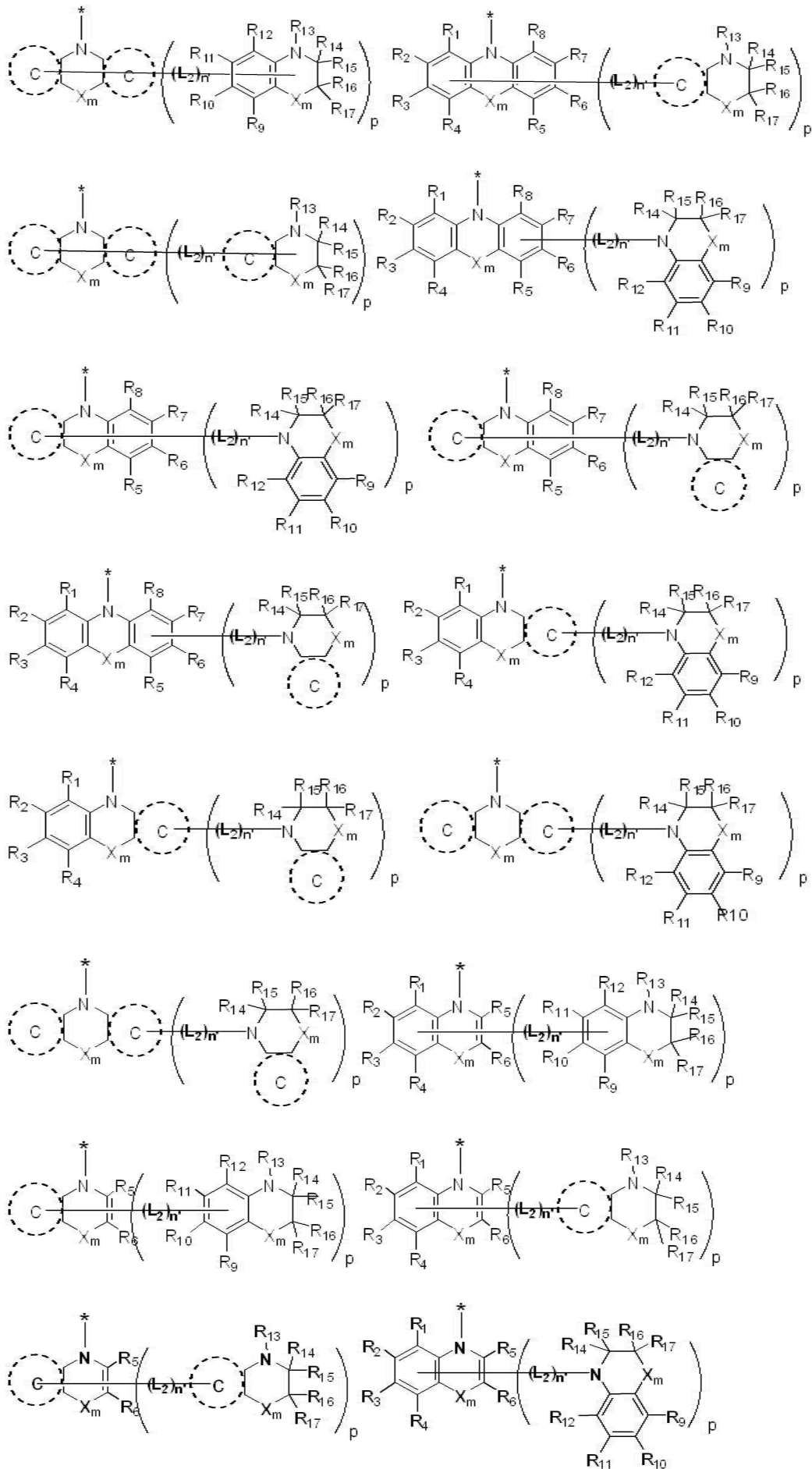
제1항에 있어서,

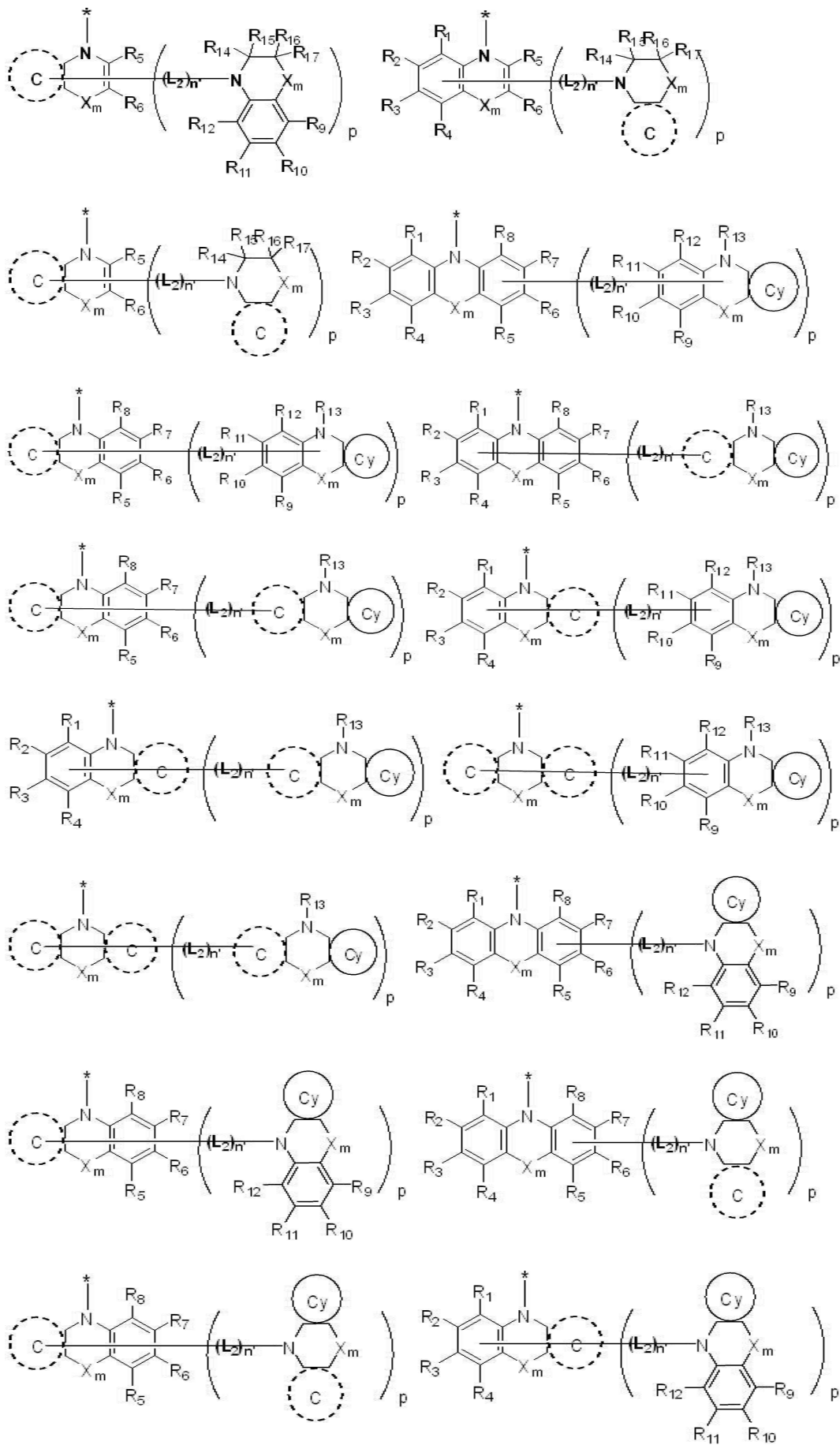
상기 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19]는 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

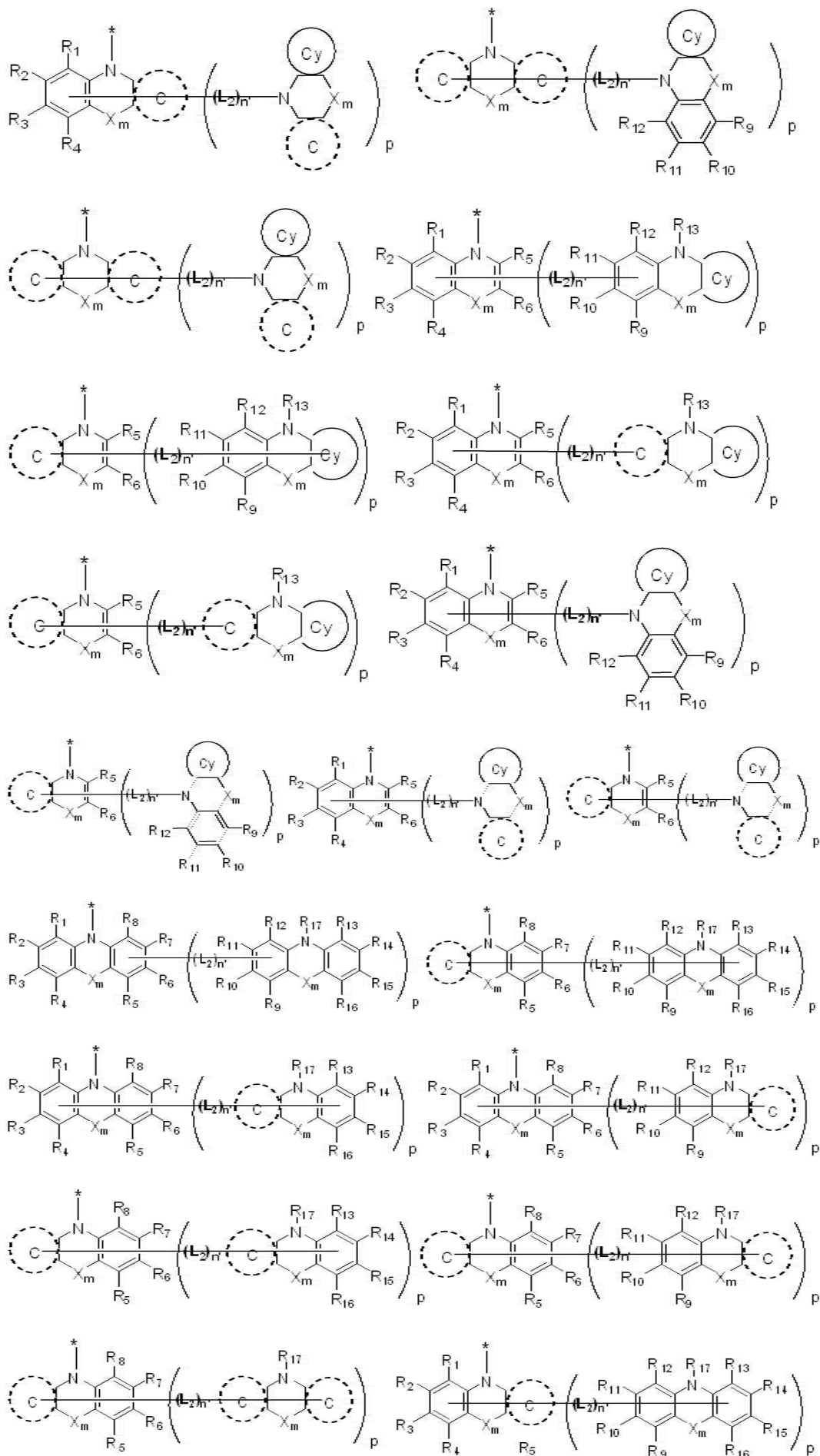
[구조식 1]

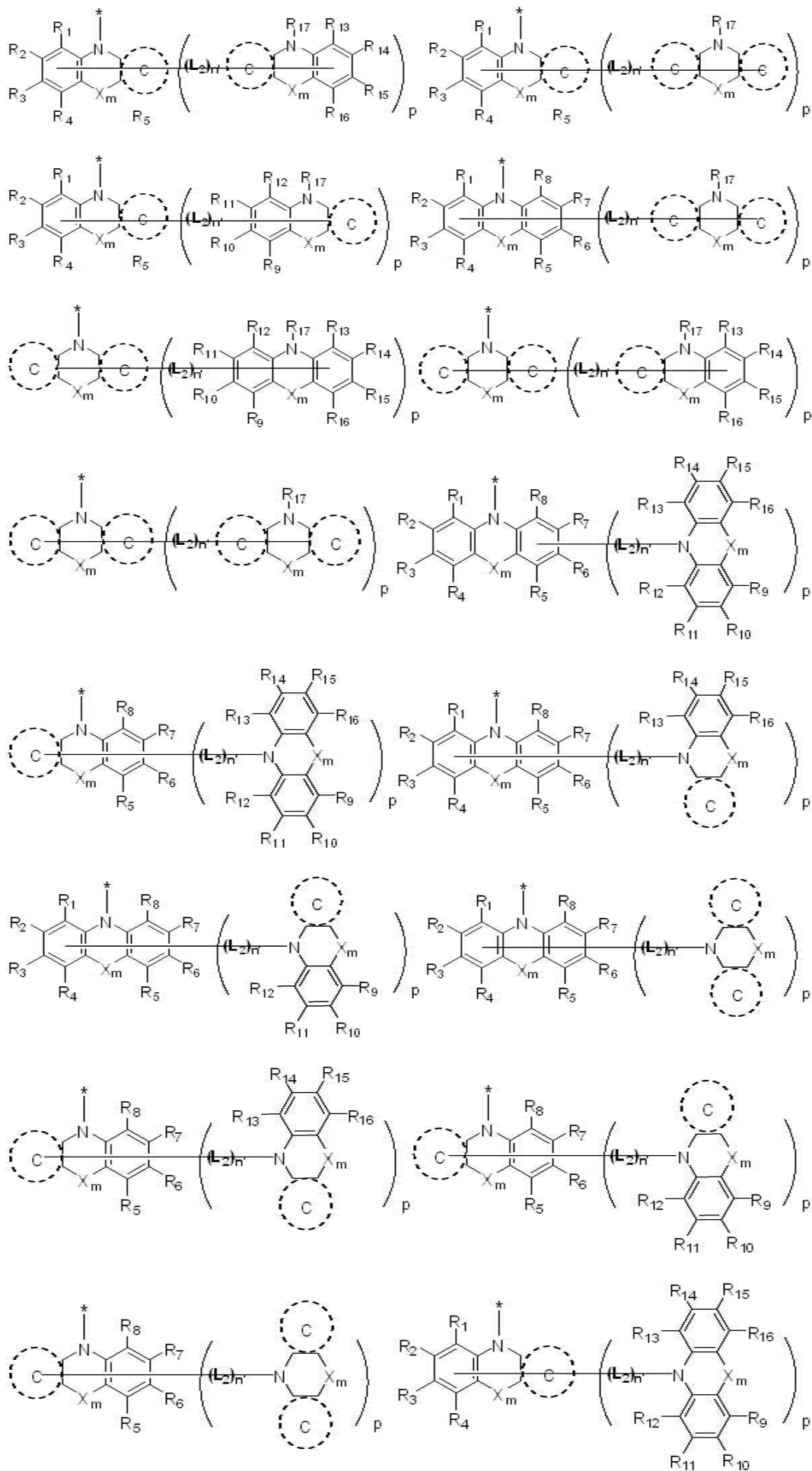


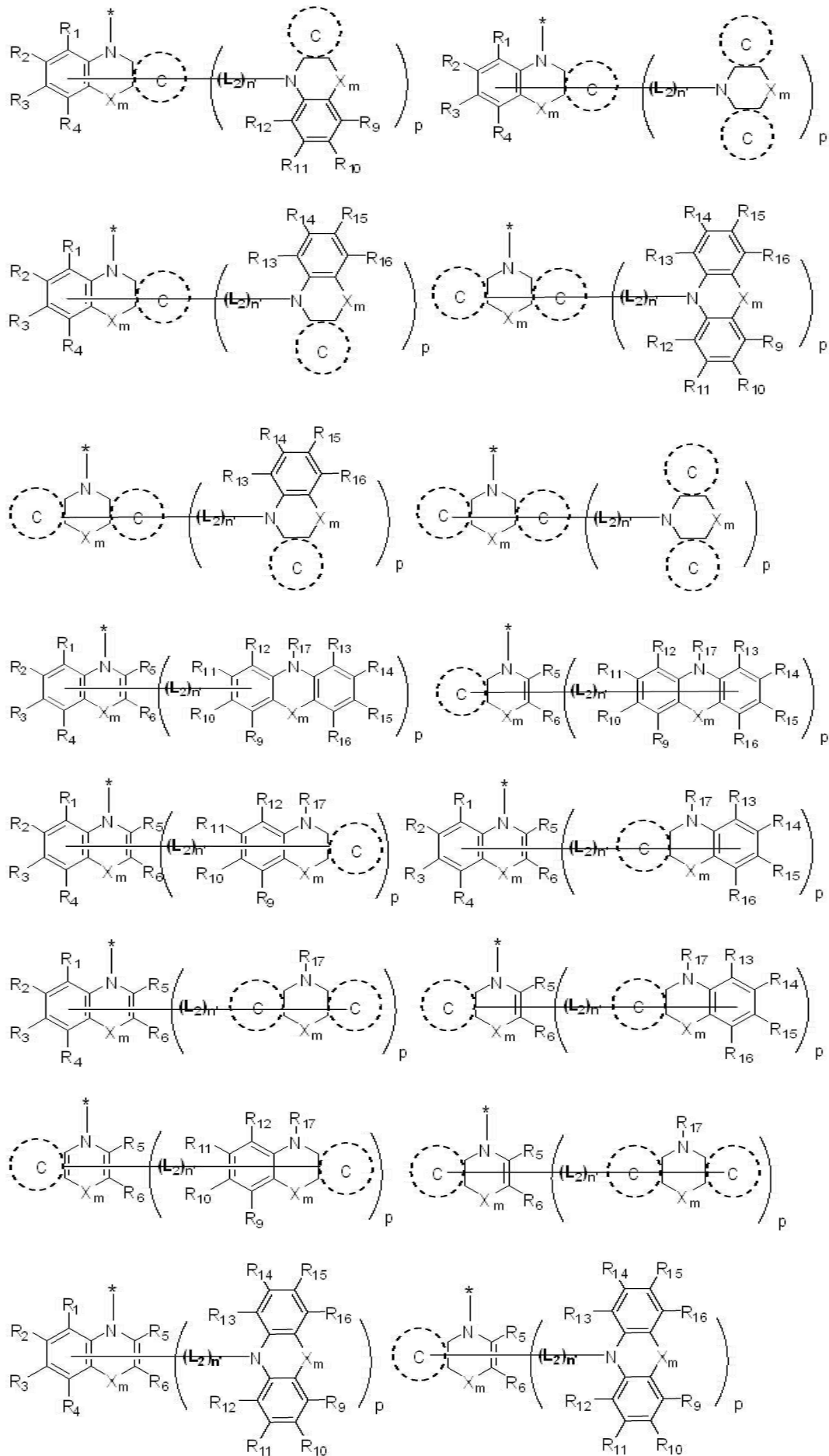


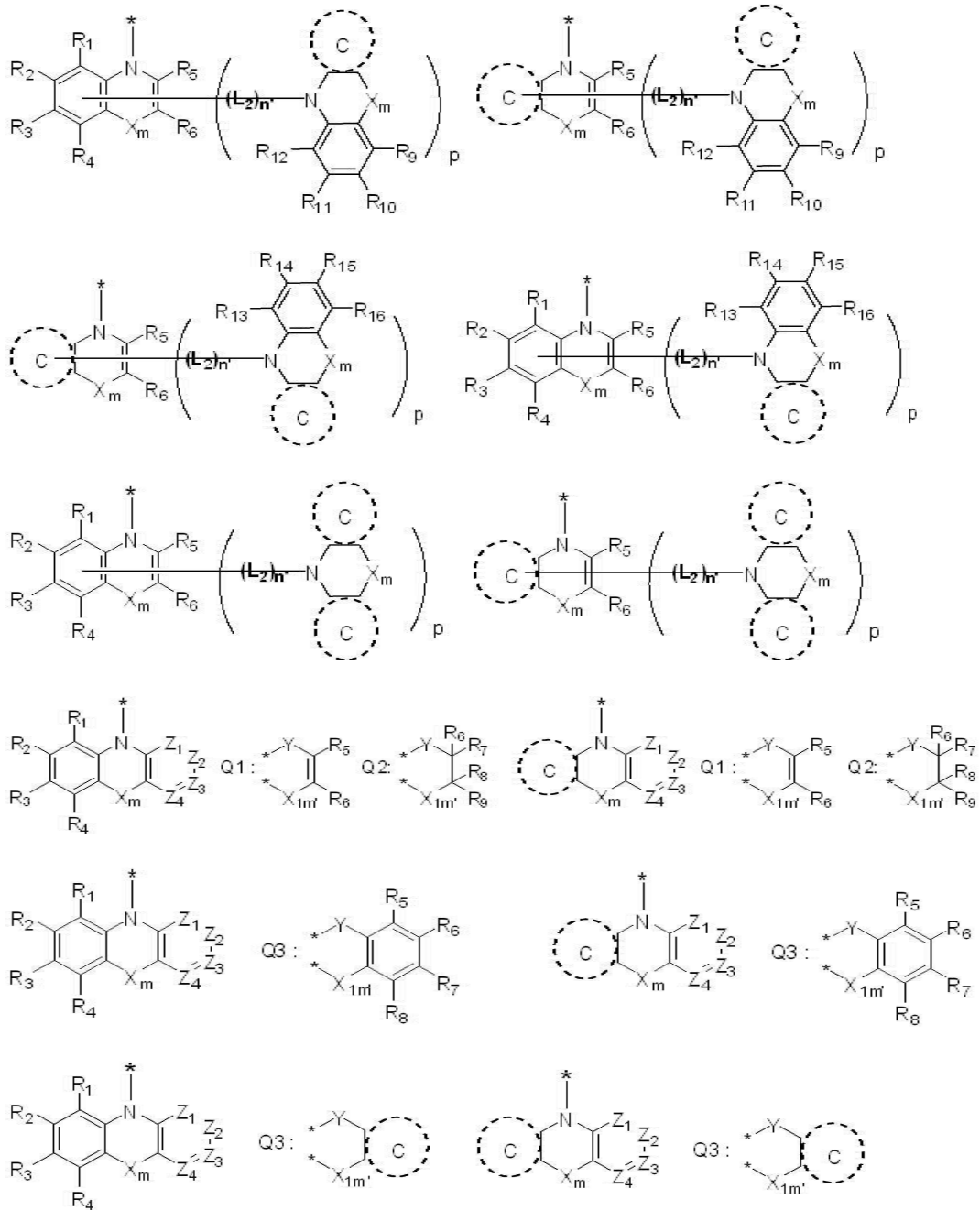








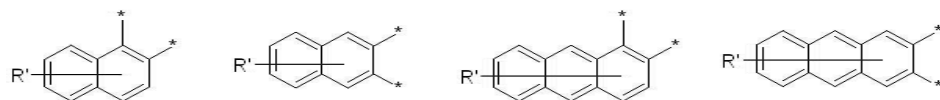


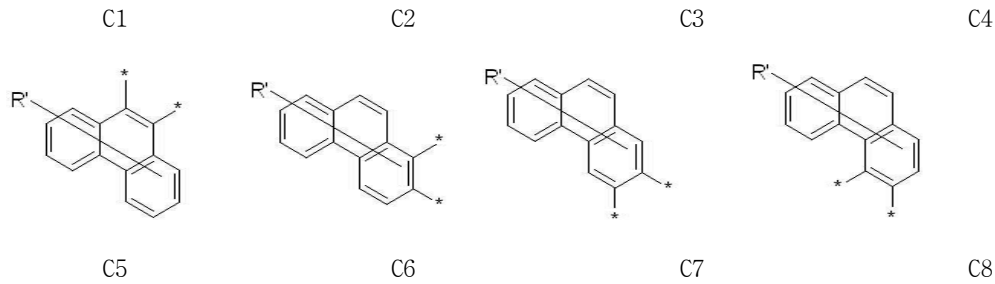


상기 [구조식 1]에서,

R₁ 내지 R₁₇, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, L₂, Cy, m, m', n', p 및 W₁ 내지 W₄는 상기 제1항에서의 정의와 동일하고, 상기 W₁ 내지 W₄ 중 인접한 두 개는 Q₁ 내지 Q₄와 결합하여 융합 고리를 형성하며,

상기 $\begin{matrix} \text{C} \\ \text{---} \end{matrix}$ 는 하기 C1 내지 C8 중에서 선택되는 어느 하나이며,





상기 C1 내지 C8 내의 —*는 구조식에 결합하는 사이트를 의미하고, 상기 R'는 상기 R의 정의와 동일하다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R 및 R₀ 내지 R₄₁, Cy, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, W₁ 내지 W₄, L₁ 및 L₂는 수소, 중수소, 시아노기, 할로젠기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬 실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환기로 더 치환되고, 상기 치환기, R₀ 내지 R₄₁, Cy, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, W₁ 내지 W₄, L₁ 및 L₂는 서로 인접한 치환기와 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제1 전극; 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층;으로 이루어지고,

상기 유기층은 제1항에 따른 [화학식 1]의 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택되는 1층 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 유기층이 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 화합물과 도판트 화합물로 이루어지고, 상기 [화학식 1]의 유기발광 화합물이 호스트로 사용되며,

상기 발광층은 도판트 화합물을 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 유기층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기 발광층을 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기전계발광소자는 평판 표시 소자의 주류인 액정디스플레이에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하며 경량 및 박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하며 색 재현 범위가 넓어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

[0003] 유기전계발광소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기 발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다.

[0004] 유기전계발광소자는 플라스틱 같이 휘 수 있는 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계 발광 디스플레이에 비해 10 V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기 전계발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3 가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0005] 유기전계발광소자에서 발광효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 발광 메커니즘 상 인광 재료의 개발이 이론적으로 발광 효율을 보다 개선시킬 수 있는 방법 중의 하나이고, 이에 따라 현재까지 다양한 인광 재료에 대해서 개발이 이루어지고 있으며, 특히 인광 발광 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있고, BALq 유도체를 호스트로 이용한 유기전계 발광소자가 공지되어 있다.

[0006] 그러나, 인광 발광 재료를 사용한 유기전계발광소자는 형광 발광 재료를 사용한 소자에 비해 전류 효율이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BALq, CBP 등의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 소자에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율면에서 큰 이점이 없고, 또한, 소자의 수명 측면에서도 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정적인고, 고성능의 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 종래 재료보다 발광 효율이 우수하면서도 동시에 향상된 전력효율과 장수명 특성을 갖는 유기발광 화합물을 제공하는 것이다.

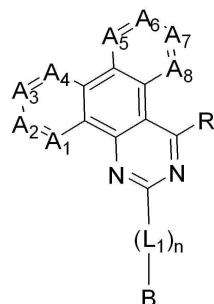
[0008] 또한, 본 발명은 상기 유기발광 화합물을 발광 재료로 채용하여 고효율 및 장수명의 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물을 제공하고,

[0010] 상기 유기발광 화합물을 최소한 1개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 [화학식 1]의 각 치환기에 대해서는 후술한다.

- [0014] 또한, 상기 유기전계발광소자는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층으로 이루어져 있으며, 상기 유기층은 상기 유기발광 화합물을 최소한 1개 이상 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 유기발광 화합물은 호스트로 사용되고, 상기 유기층은 도펀트 화합물을 하나 이상 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기 발광층을 하나 더 이상 포함하여 백색 발광을 하는 유기전계발광소자일 수 있다.

발명의 효과

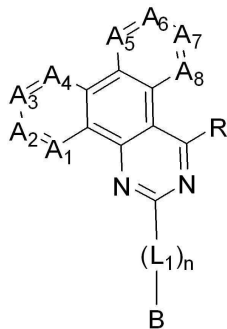
- [0018] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 채용한 유기전계발광소자는 종래 인광 발광 호스트 재료를 채용한 소자에 비하여 보다 낮은 구동 전압이 가능하여 전력효율이 우수함과 동시에 발광 효율 및 장수명을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 다층 구조의 유기전계발광소자를 나타낸 개념도이다.

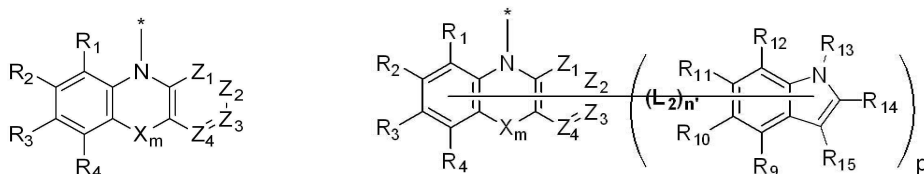
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0021] 본 발명의 일 측면은 하기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물에 관한 것이다.
- [0022] [화학식 1]

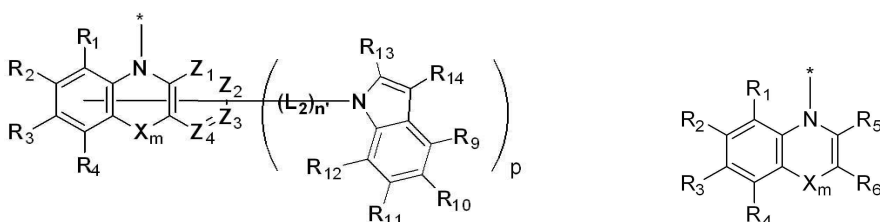


- [0023]
- [0024] 상기 [화학식 1]에서, A₁ 내지 A₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 또는 CR₀이다.
- [0025] 또한, B는 하기 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19] 중에서 선택된다.

- [0026] [화학식 B1] [화학식 B2]

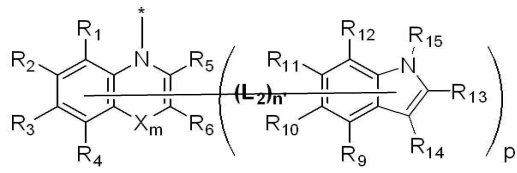


- [0027]
- [0028] [화학식 B3] [화학식 B4]



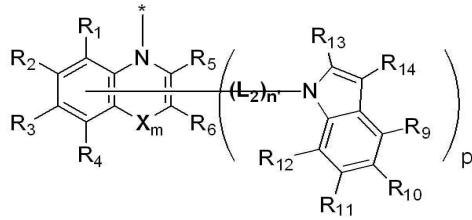
- [0029]
- 17 -

[0030] [화학식 B5]



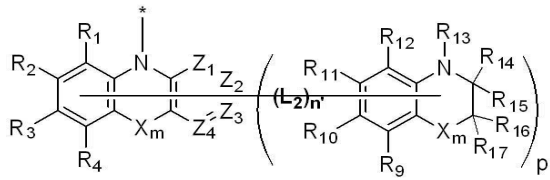
[0031]

[0032] [화학식 B6]



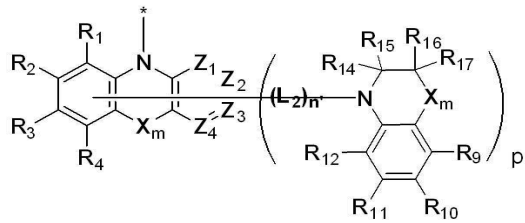
[0033]

[0034] [화학식 B7]



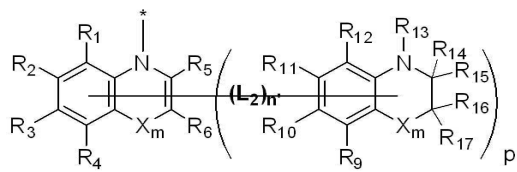
[0035]

[0036] [화학식 B8]



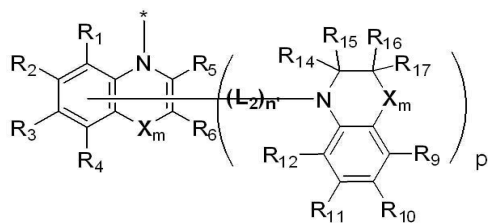
[0037]

[0038] [화학식 B9]



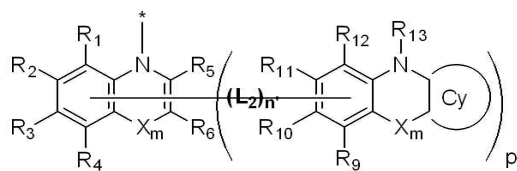
[0039]

[0040] [화학식 B10]



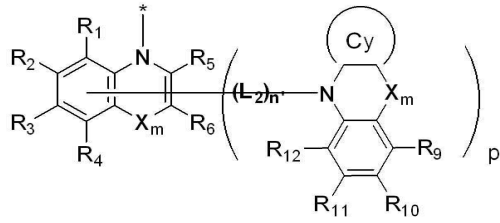
[0041]

[0042] [화학식 B11]



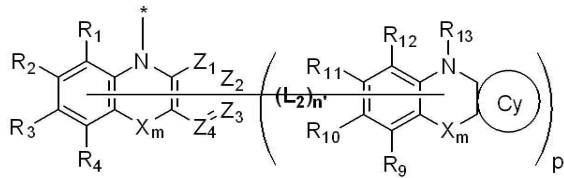
[0043]

[0044] [화학식 B12]



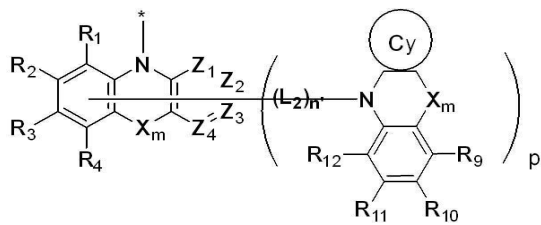
[0045]

[0046] [화학식 B13]



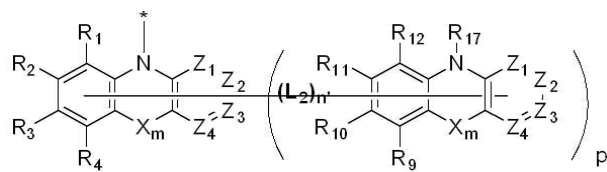
[0047]

[0048] [화학식 B14]



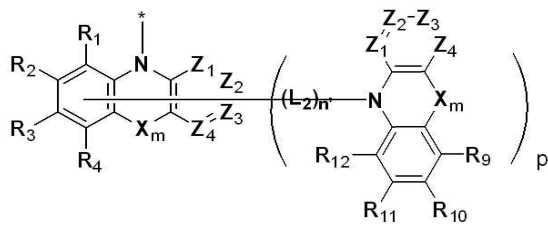
[0049]

[0050] [화학식 B15]



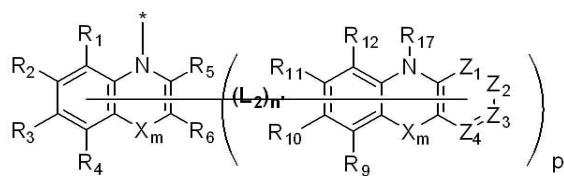
[0051]

[0052] [화학식 B16]



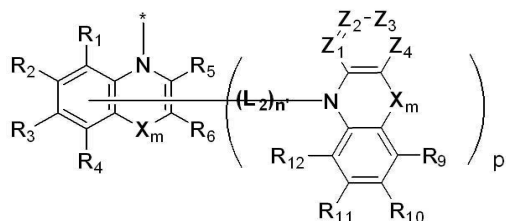
[0053]

[0054] [화학식 B17]



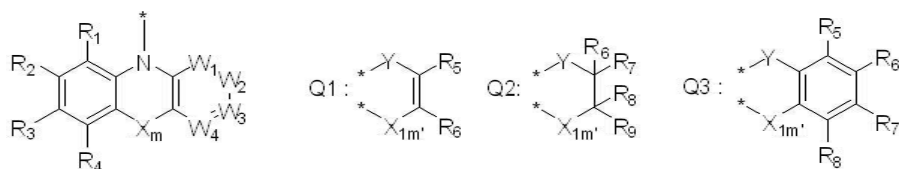
[0055]

[0056] [화학식 B18]



[0057]

[0058] [화학식 B19]



[0059]

[0060] 상기 [화학식 1] 및 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19]에서, Z_1 내지 Z_4 는 N 이거나 CR_5 내지 CR_8 이다.

[0061] R 및 R_0 내지 R_{17} 은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0062] 또한, Cy는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기이다.

[0063] 또한, Y는 $CR_{18}R_{19}$, NR_{20} , O, S, $SiR_{21}R_{22}$, $GeR_{23}R_{24}$, PR_{25} , $PR_{26}(=O)$, $C=O$, BR_{27} 이다.

[0064] 또한, X 및 X_1 은 각각 독립적으로 단일 결합이거나 $CR_{28}R_{29}$, NR_{30} , O, S, $SiR_{31}R_{32}$, $GeR_{33}R_{34}$, PR_{35} , $PR_{36}(=O)$, $C=O$, BR_{37} 이다.

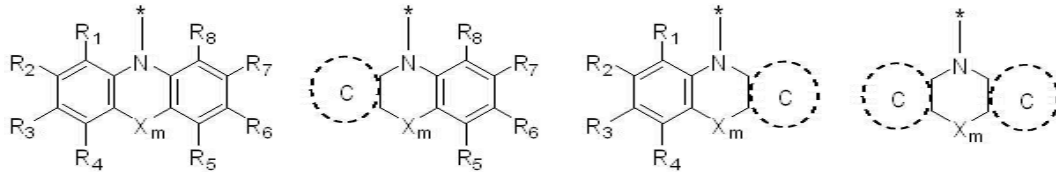
[0065] 또한, W_1 내지 W_4 는 각각 독립적으로 CR_{38} 내지 CR_{41} 이고, 상기 W_1 내지 W_4 중 인접한 두 개는 Q_1 내지 Q_3 과 결합하여 융합 고리를 형성한다.

[0066] 또한, L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일 결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

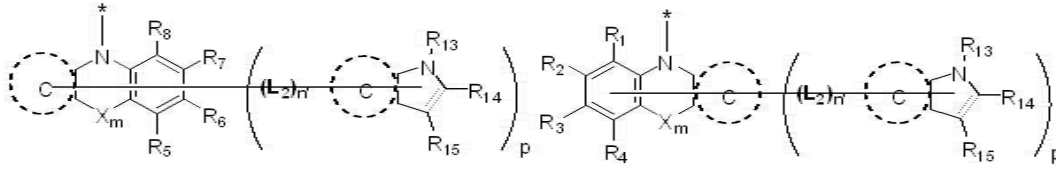
[0067] 상기 R_{18} 내지 R_{41} 은 상기 R_0 내지 R_{17} 에서의 정의와 동일하고, m 및 m' 는 1 내지 2의 정수이고, n 및 n' 는 0 내지 3의 정수이며, o는 0 내지 3의 정수이고, p는 1 내지 3의 정수이다.

[0068] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 [화학식 B1] 내지 [화학식 B19]은 하기 [구조식 1] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

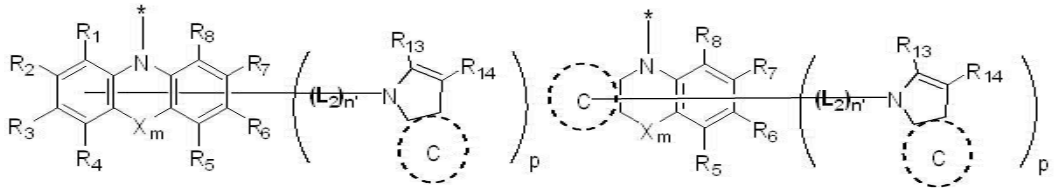
[0069] [구조식 1]



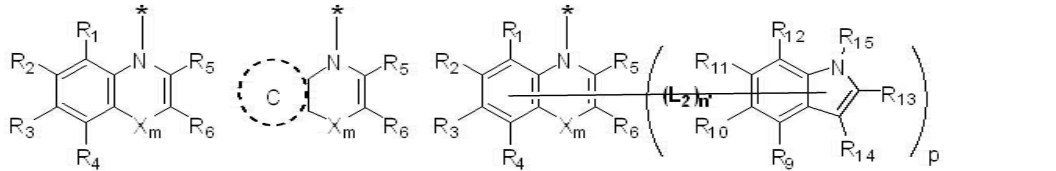
[0070]



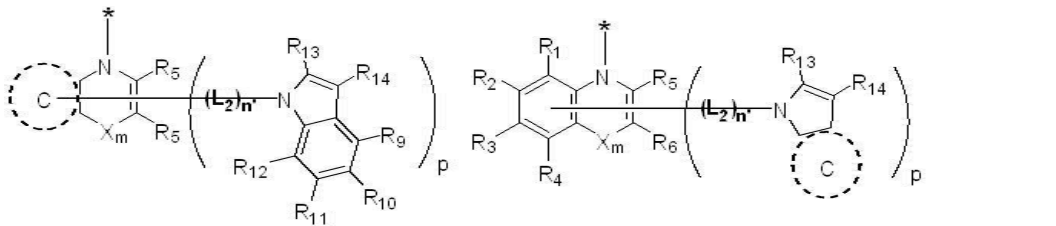
[0071]



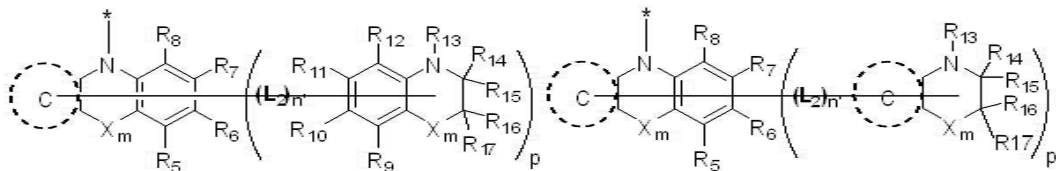
[0072]



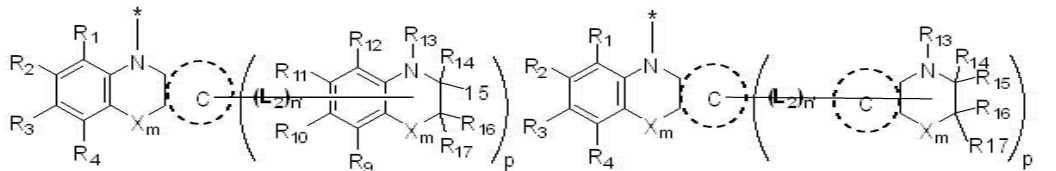
[0073]



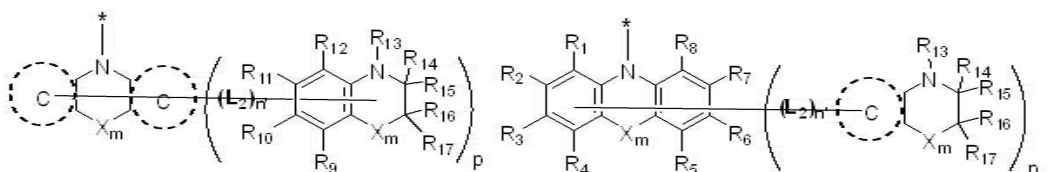
[0074]



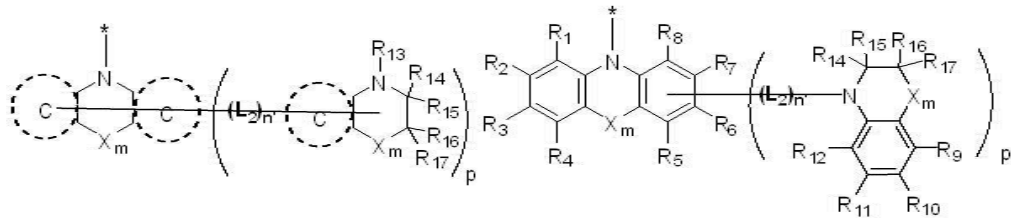
[0075]



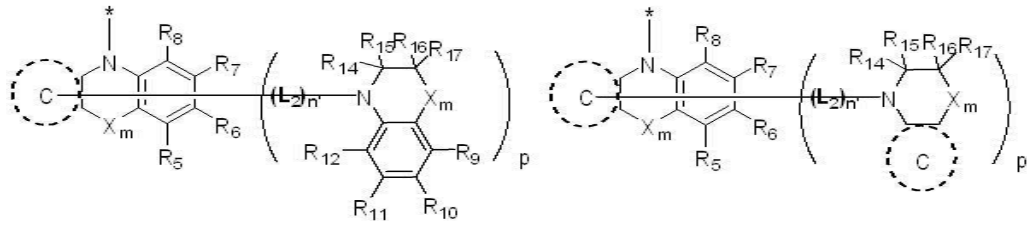
[0076]



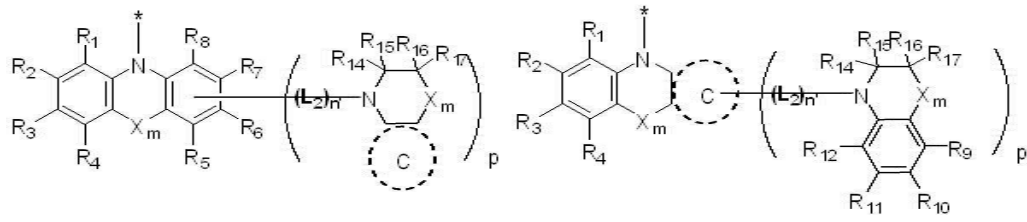
[0077]



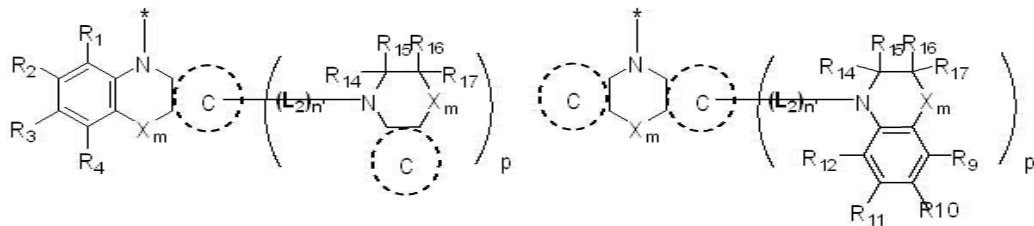
[0078]



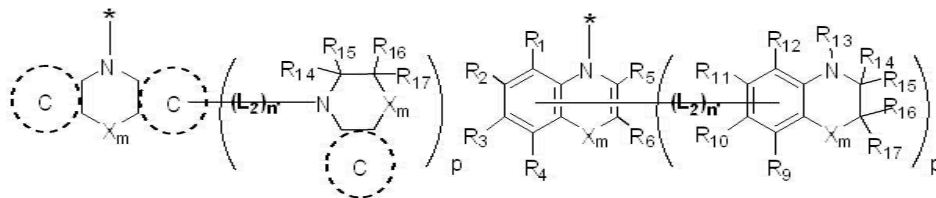
[0079]



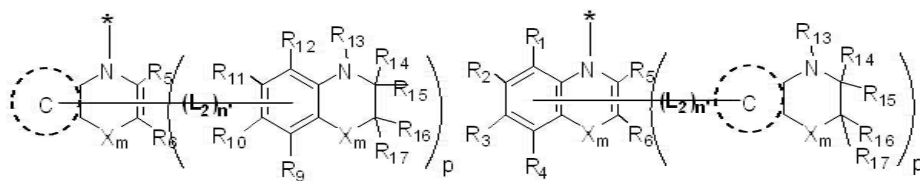
[0080]



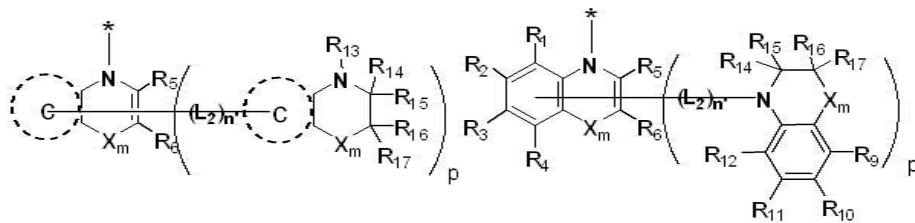
[0081]



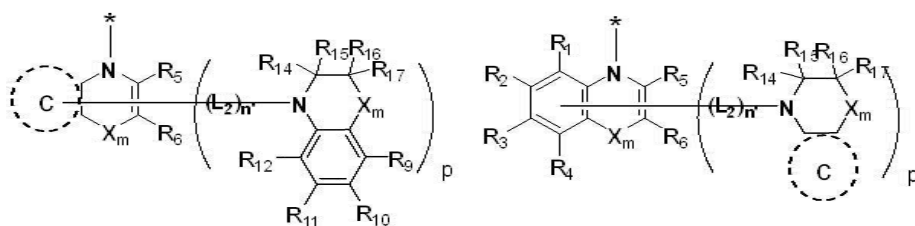
[0082]



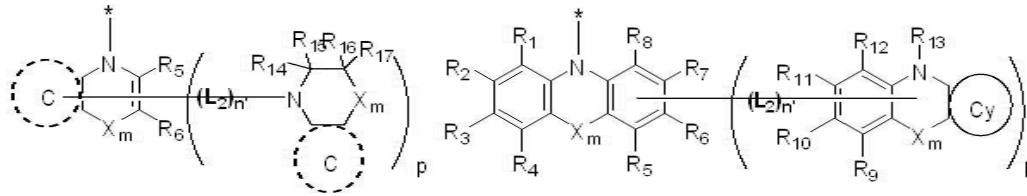
[0083]



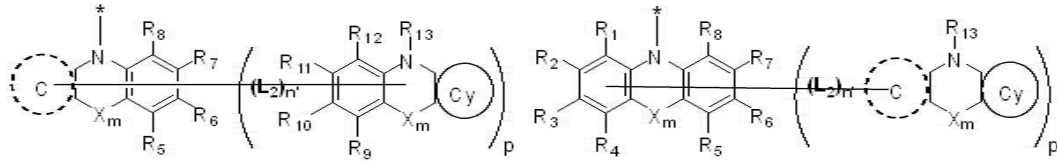
[0084]



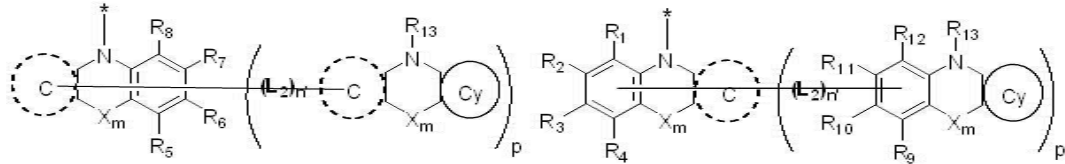
[0085]



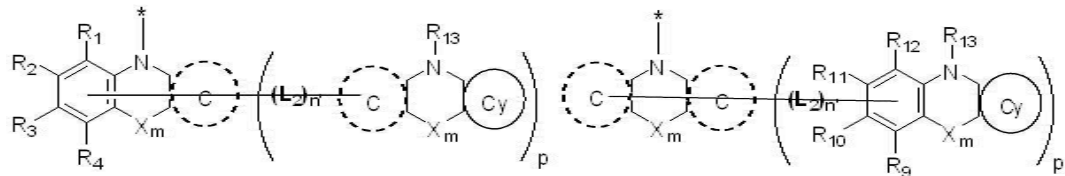
[0086]



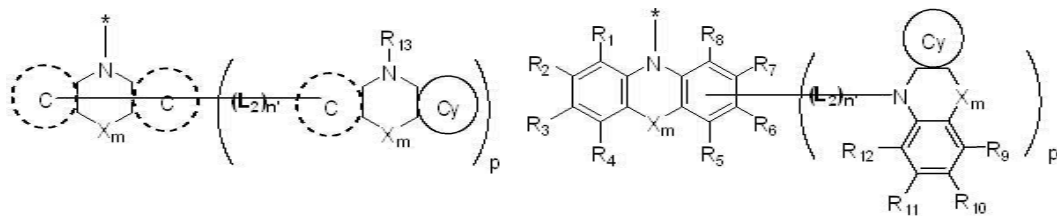
[0087]



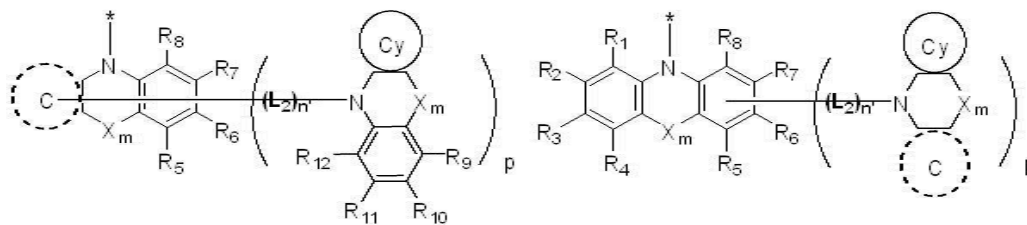
[0088]



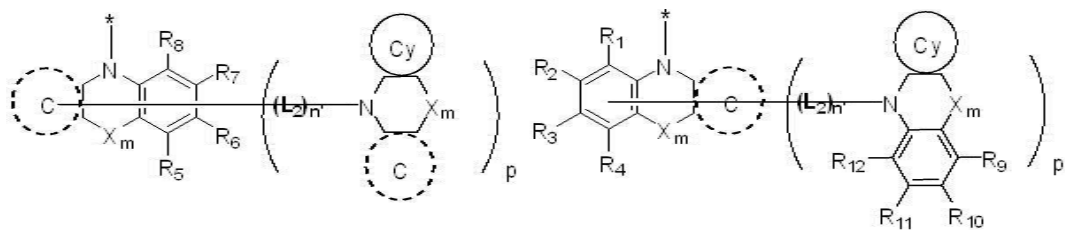
[0089]



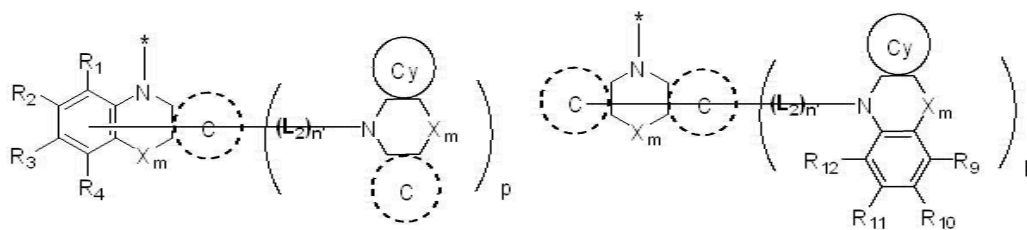
[0090]



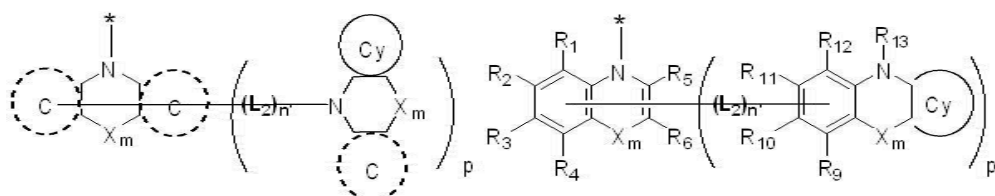
[0091]



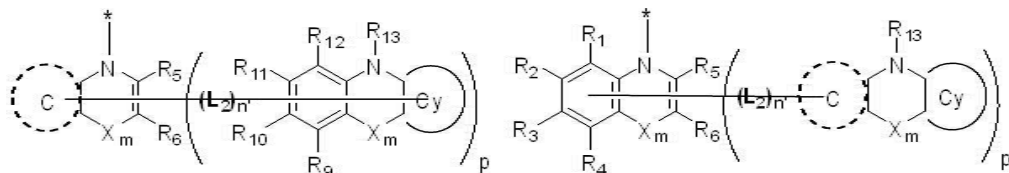
[0092]



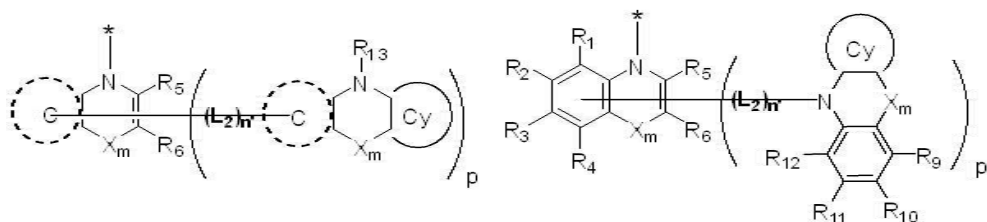
[0093]



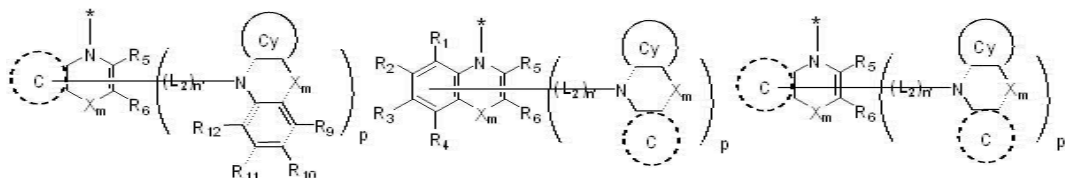
[0094]



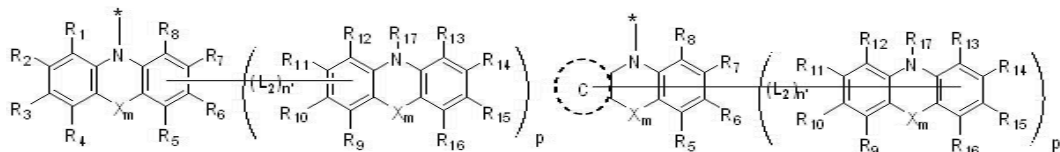
[0095]



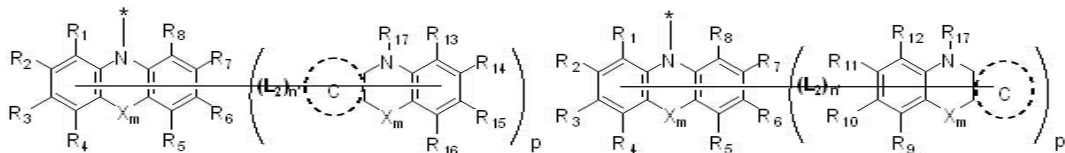
[0096]



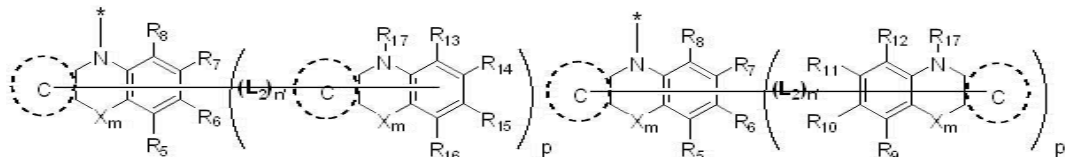
[0097]



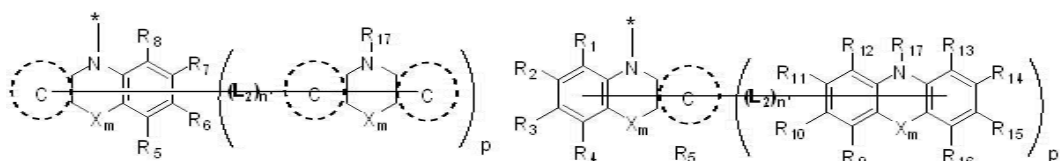
[0098]



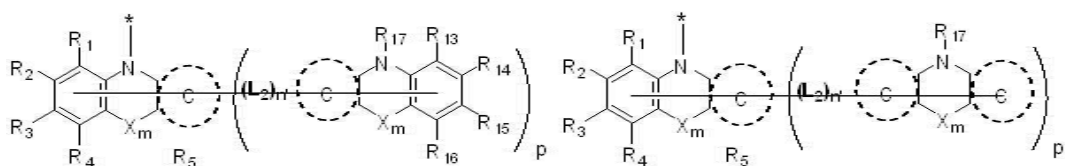
[0099]



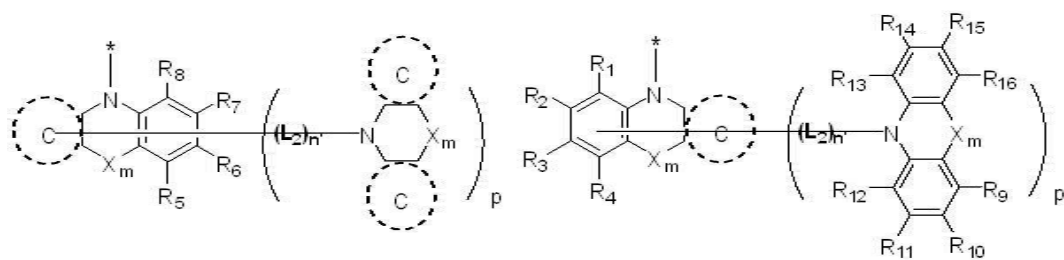
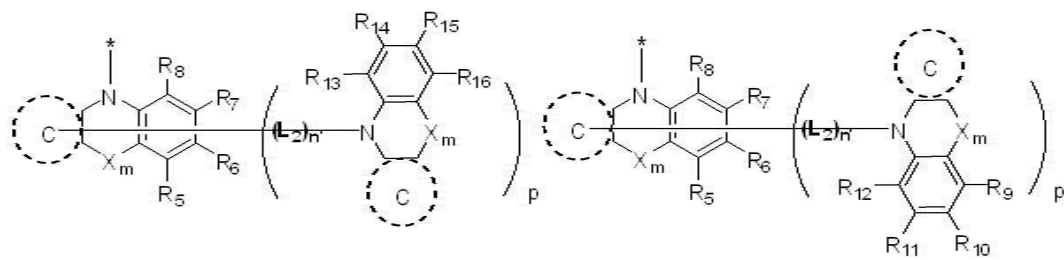
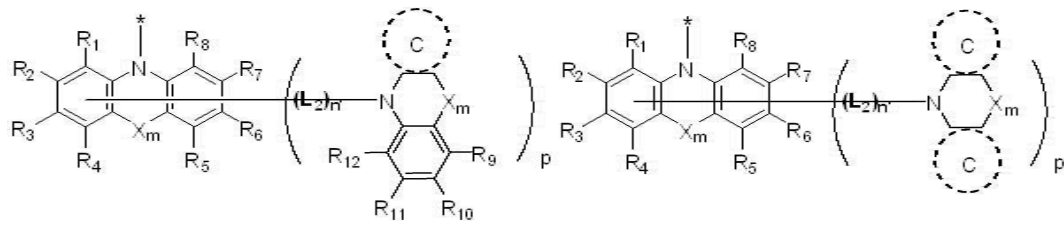
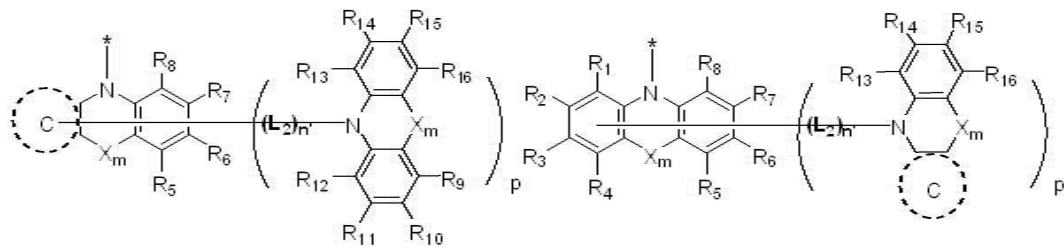
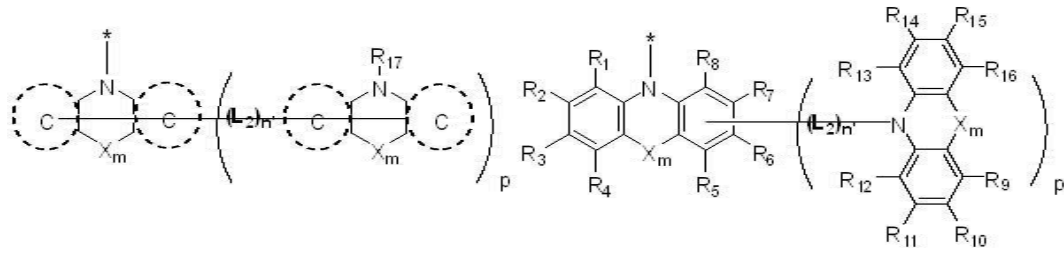
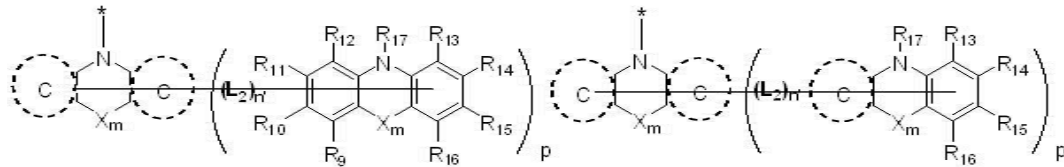
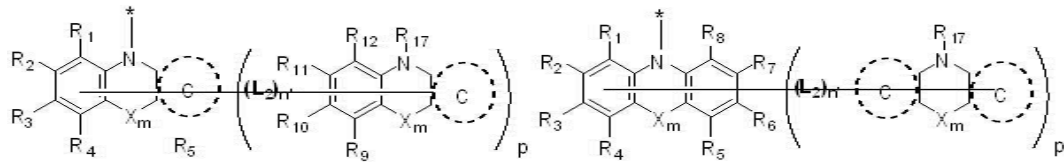
[0100]

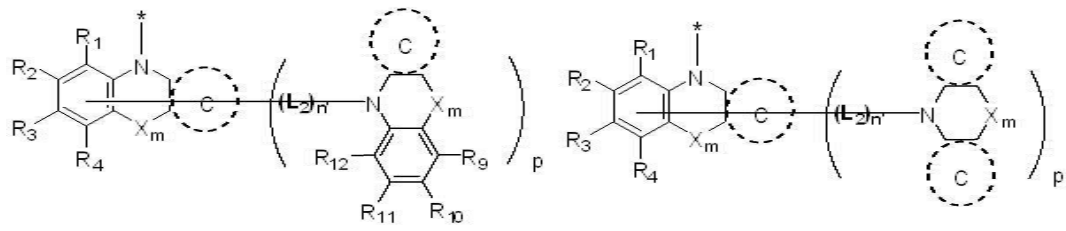


[0101]

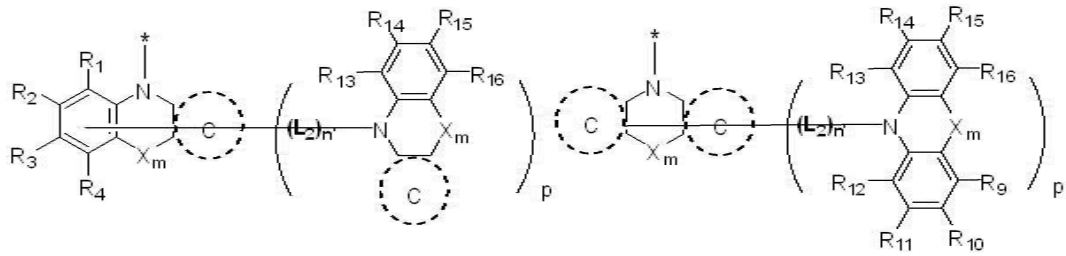


[0102]

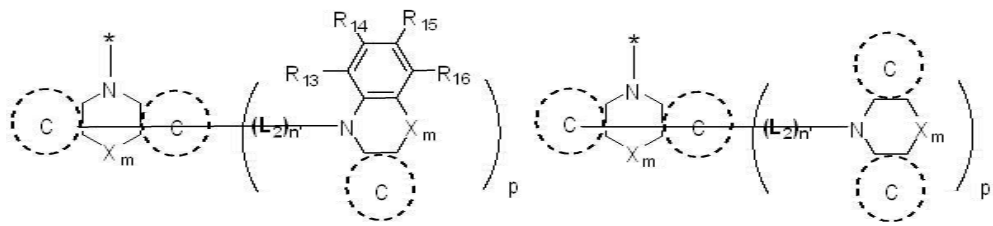




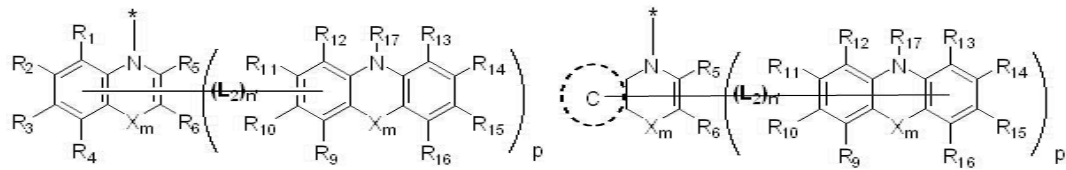
[0110]



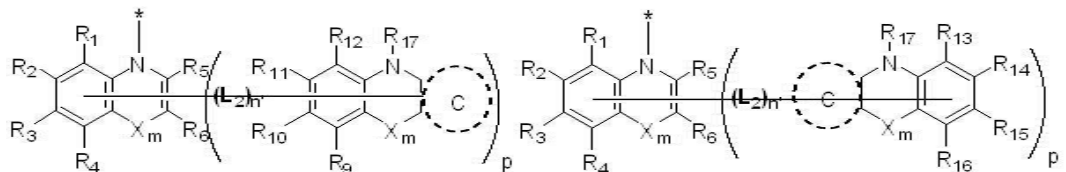
[0111]



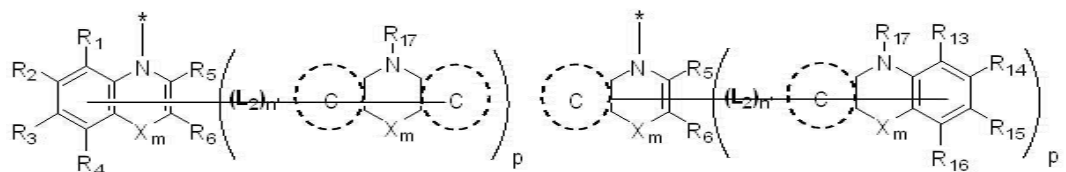
[0112]



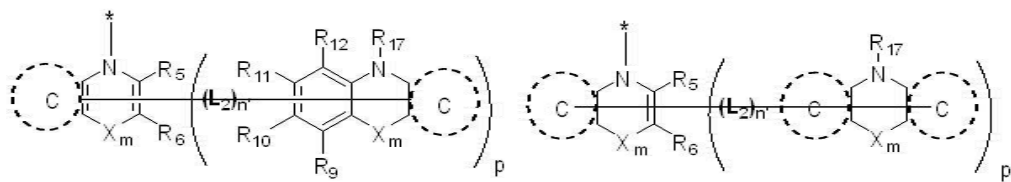
[0113]



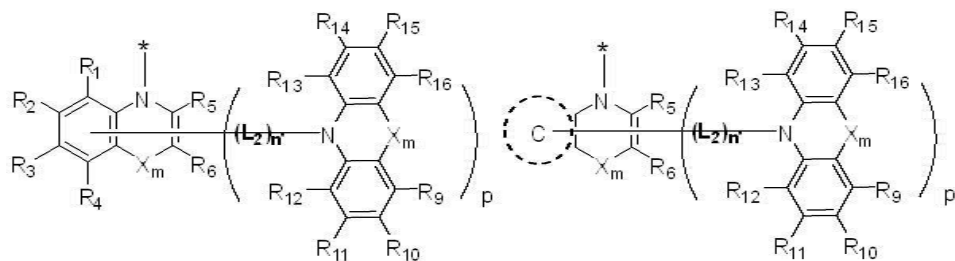
[0114]



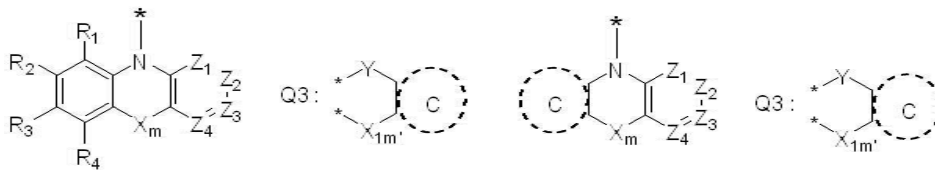
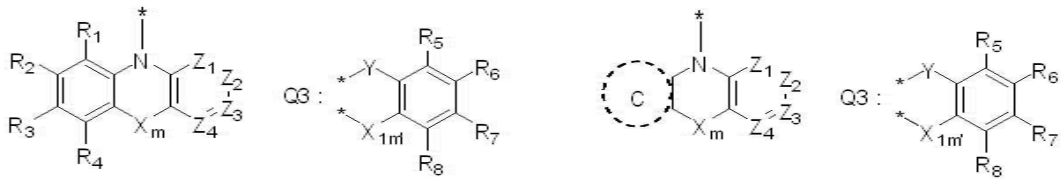
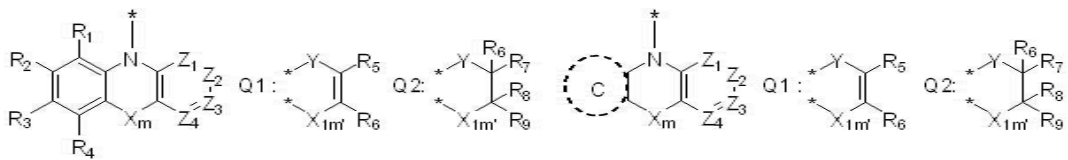
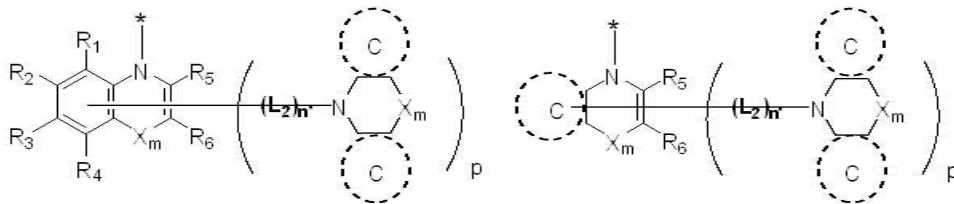
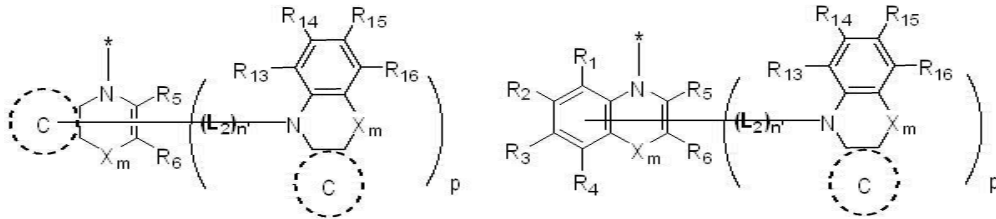
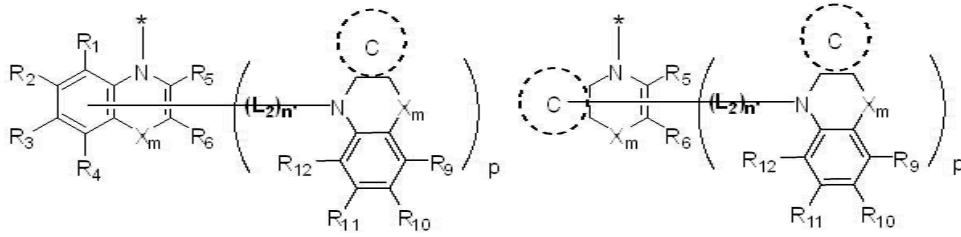
[0115]



[0116]

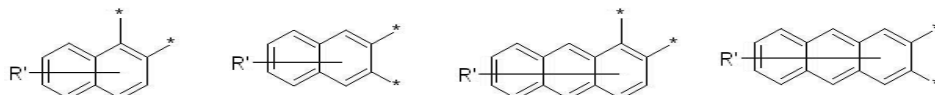


[0117]

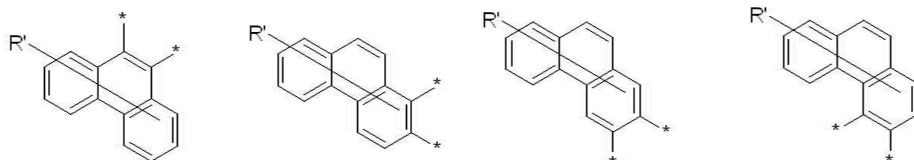


상기 [구조식 1]에서, R₁ 내지 R₁₇, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, L₂, Cy, m, m', n', p 및 W₁ 내지 W₄는 상기 [화학적식 1]에서의 정의와 동일하고, 상기 W₁ 내지 W₄ 중 인접한 두 개는 Q₁ 내지 Q₄와 결합하여 융합 고리를 형성한다.

또한, 상기 는 하기 C1 내지 C8중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



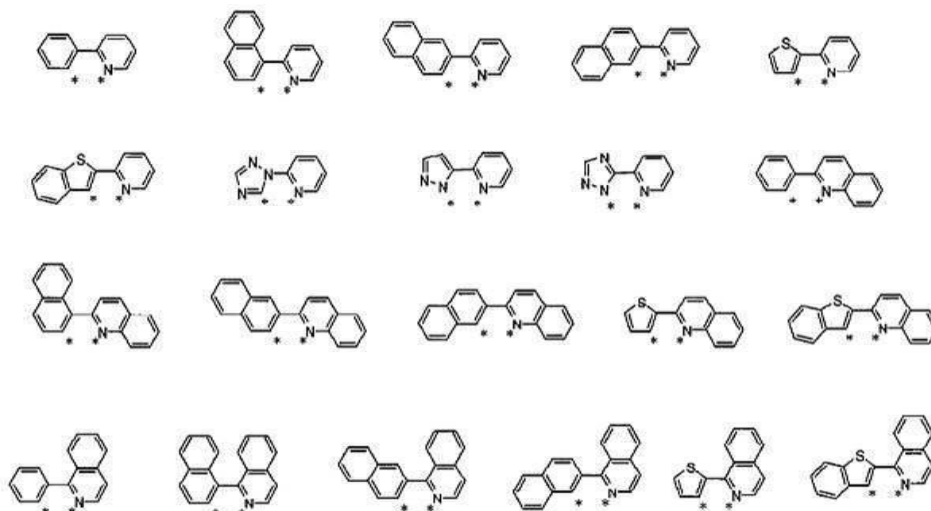
C1 C2 C3 C4

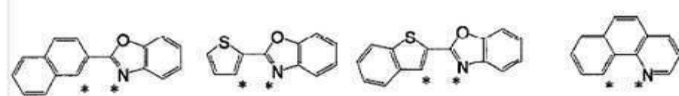
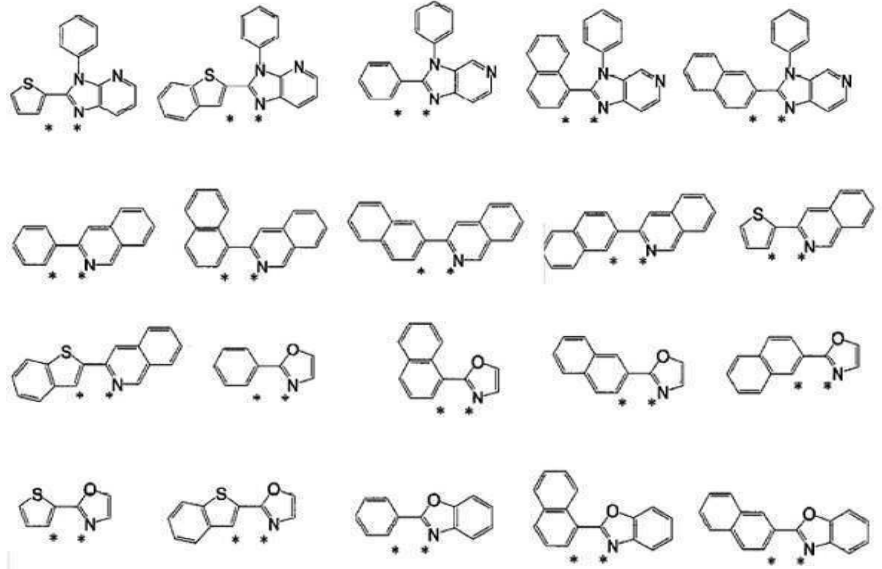
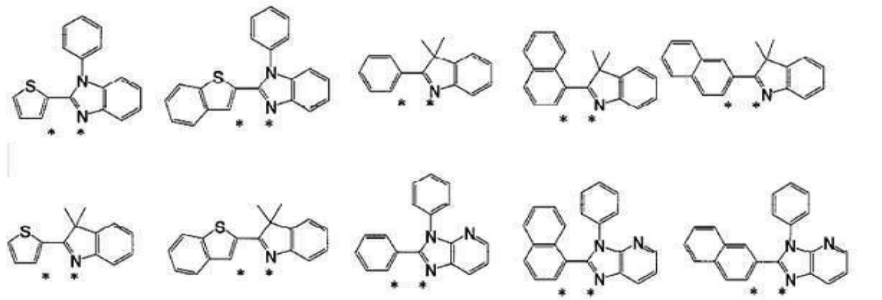
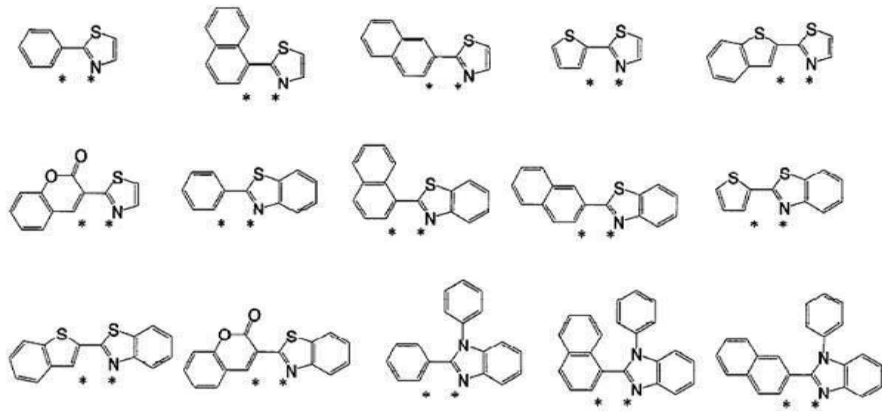


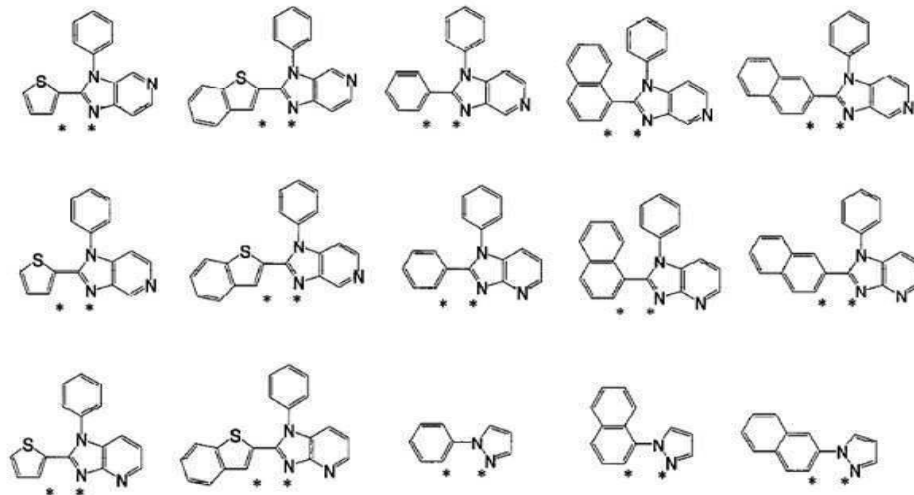
[0128]

- [0129] C5 C6 C7 C8
- [0130] 상기 C1 내지 C8 내의 —*는 구조식에 결합하는 사이트를 의미하고, 상기 R'는 상기 R의 정의와 동일하다.
- [0131] 상기 R 및 R₀ 내지 R₄₁, Cy, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, W₁ 내지 W₄, L₁ 및 L₂는 수소, 중수소, 시아노기, 할로젠기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬 실릴기, 탄소수 6 내지 40의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 치환기, R₀ 내지 R₄₁, Cy, X, X₁, Y, Z₁ 내지 Z₄, W₁ 내지 W₄, L₁ 및 L₂는 서로 인접한 치환기와 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.
- [0132] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층으로 이루어진 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 상기 유기층에 본 발명에 따른 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물을 최소한 1 개 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0133] 또한, 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하고, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 발광층 내에 포함되어 인광 호스트 화합물로 사용된다.
- [0134] 또한, 상기 발광층은 상기 [화학식 1]로 표시되는 유기발광 화합물 외에 하나 이상의 인광 도펀트 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하고, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 적용되는 인광 도펀트 화합물은 특별히 제한되지 않으나, 하기 [일반식 A-1] 내지 [일반식 J-1]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [0135] [일반식 A-1]
- [0136] ML₁L₂L₃
- [0137] 상기 M은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로부터 선택된다.
- [0138] 또한, 상기 L₁, L₂ 및 L₃는 리간드로 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 하기 [구조식 D]에서 선택되는 어느 하나를 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 또한, 하기 [구조식 D]에서, 「*」은 금속 이온 M에 배위하는 사이트(site)를 표현한다.
- [0140] [구조식 D]

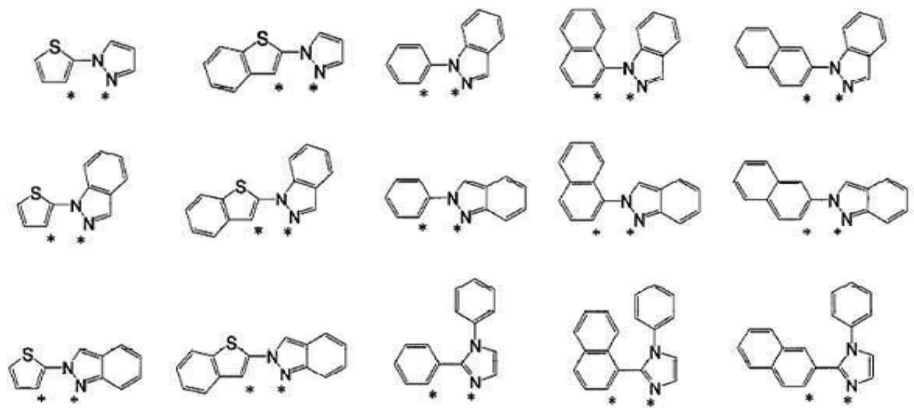
[0141]



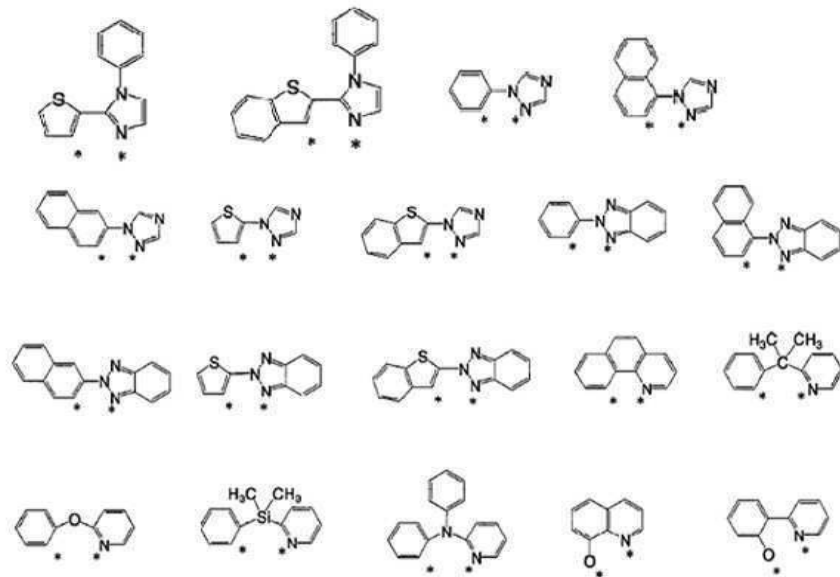




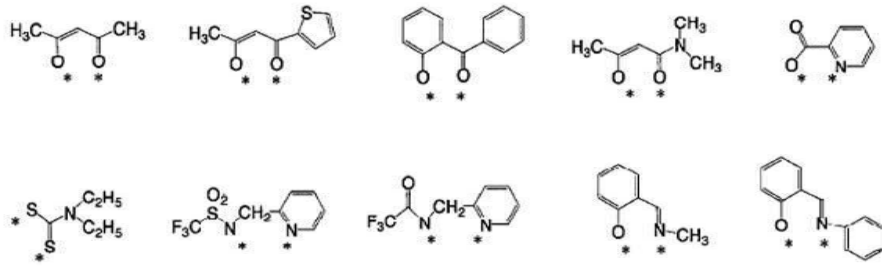
[0145]



[0146]



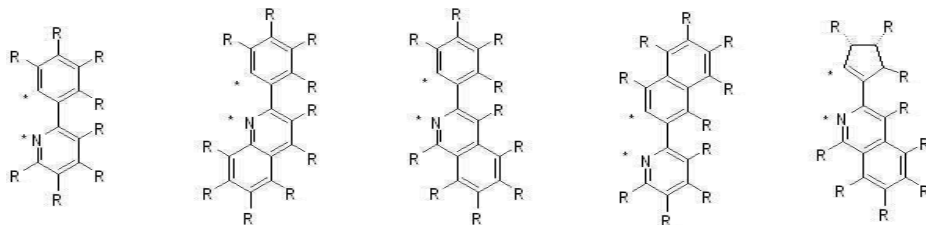
[0147]



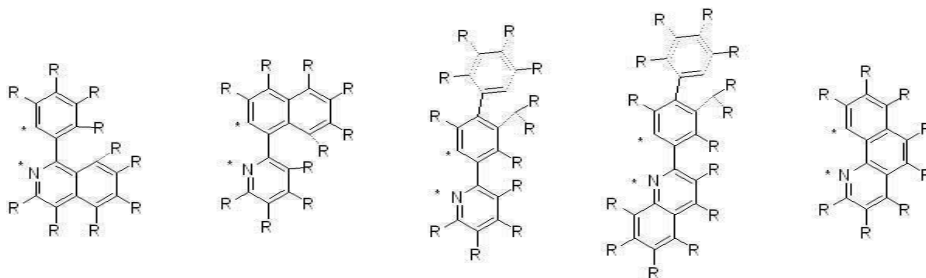
[0148]



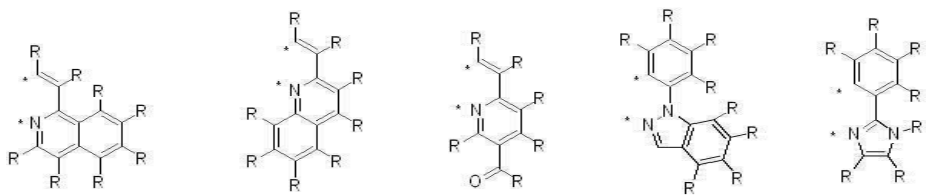
[0149]



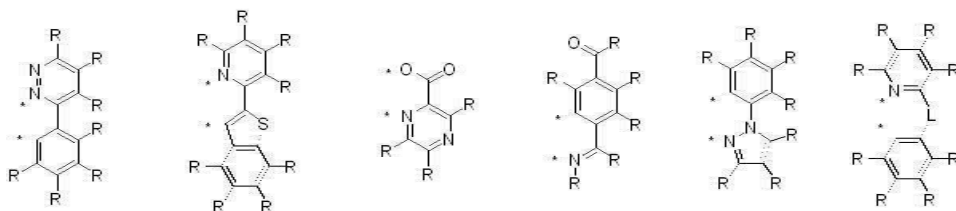
[0150]



[0151]



[0152]



[0153]

[0154]

상기 [구조식 D]에서,

[0155]

상기 R은 서로 상이하거나 동일하며 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 중에서 선택될 수 있다.

[0156]

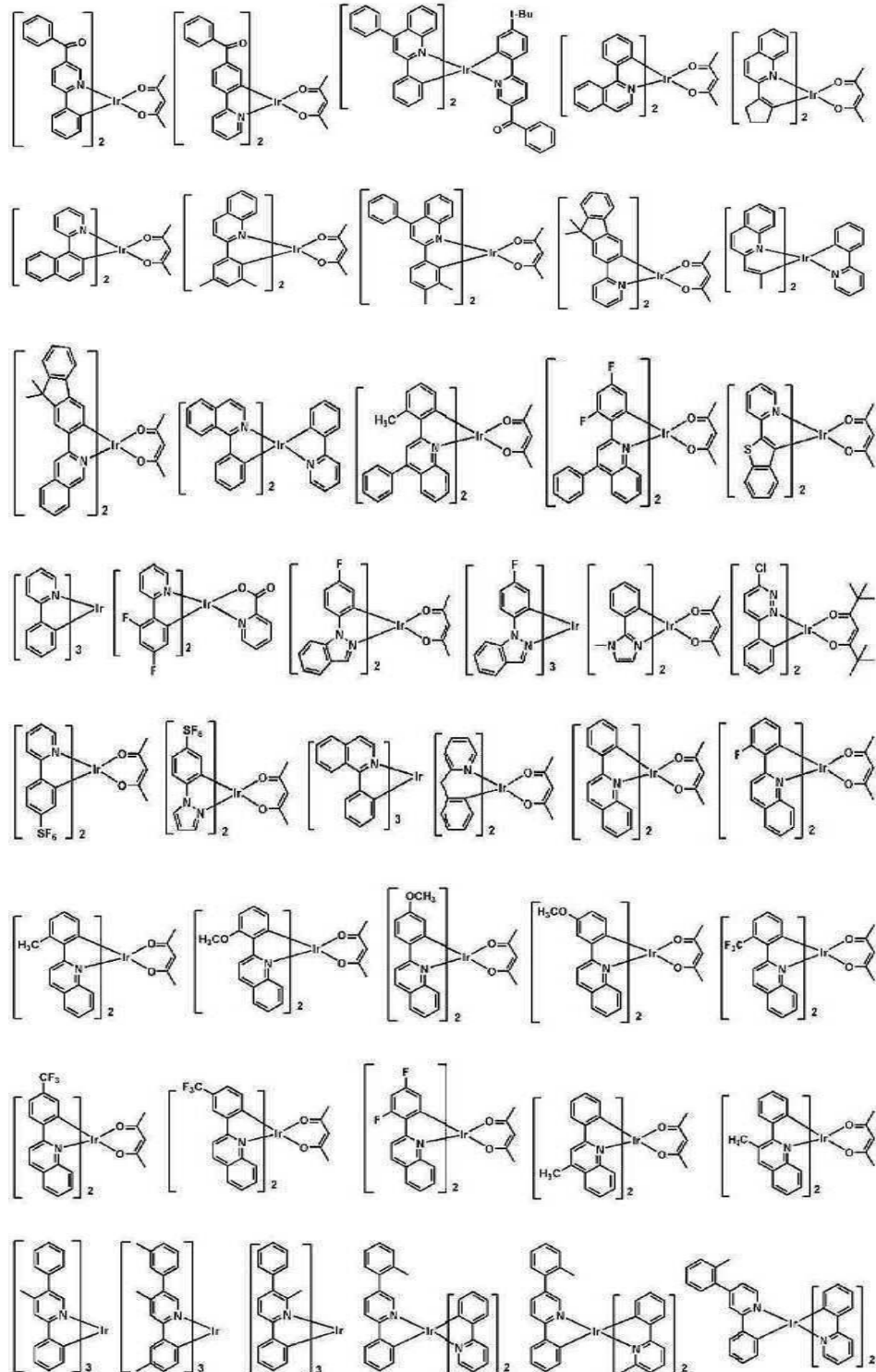
또한, 상기 R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내

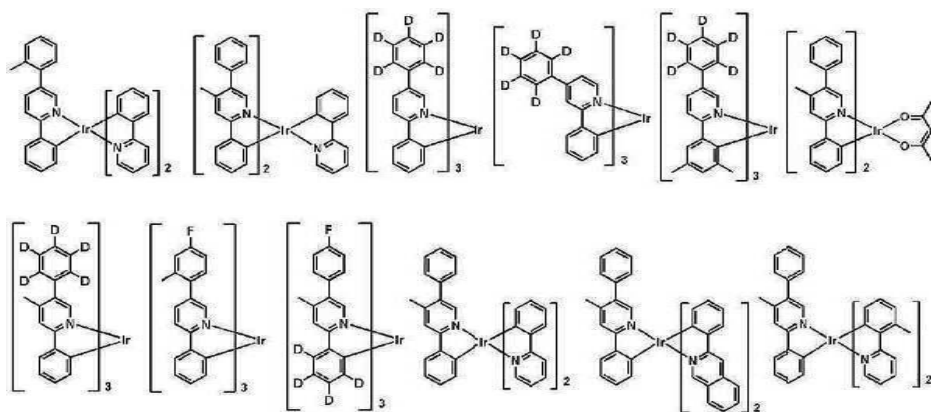
지 40의 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기, 중수소 및 수소 중에서 선택되는 1 종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0157] 또한, 상기 R은 각각의 인접한 치환기와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.

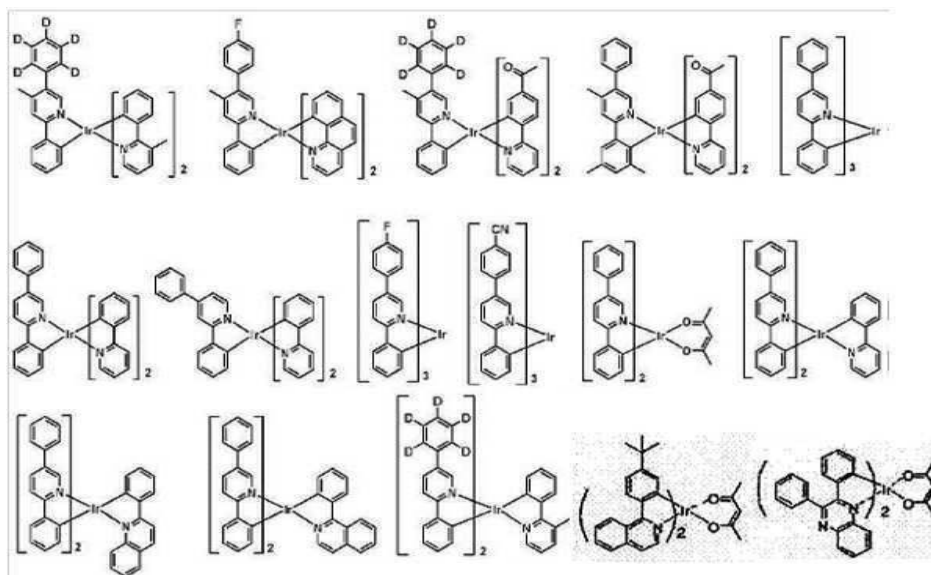
[0158] 상기 L은 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있다.

[0159] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 [일반식 A-1]으로 표시되는 도펀트는 하기 화합물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

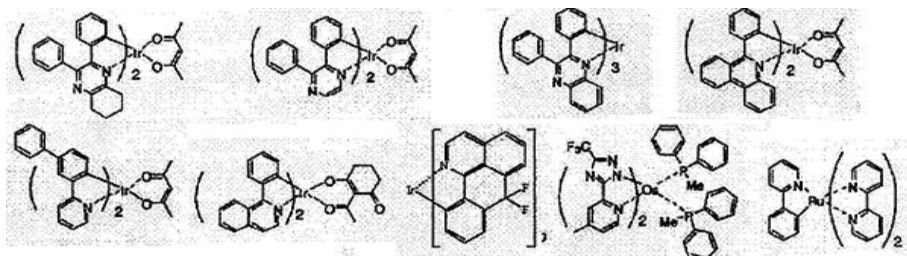




[0163]



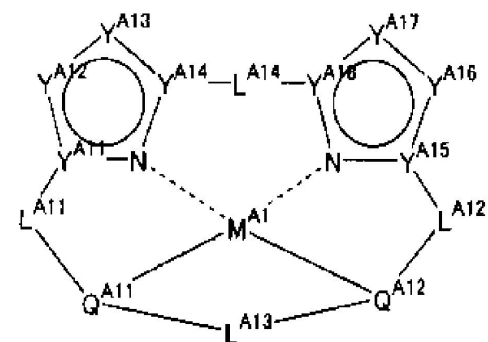
[0164]



[0165]

[0166]

[일반식 B-1]



[0167]

[0168]

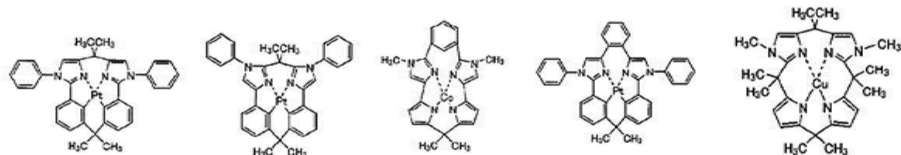
상기 [일반식 B-1]에서,

[0169]

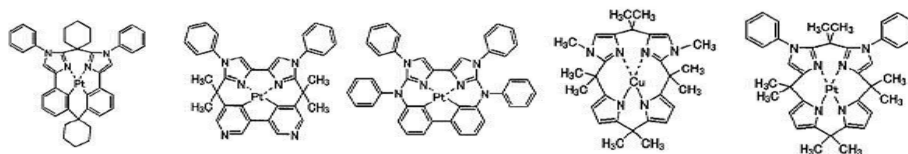
M^{A1} 은 상기 [일반식 A-1]에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, 또한, Y^{A11} , Y^{A14} , Y^{A15} 및 Y^{A18} 은 각각

독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내며, Y^{A12} , Y^{A13} , Y^{A16} 및 Y^{A17} 은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소 원자, 치환 또는 무치환의 질소원자, 산소원자, 황원자를 나타내고, L^{A11} , L^{A12} , L^{A13} , L^{A14} 는 각각 앞서 정의한 바와 같은 연결기를 나타내며, Q^{A11} , Q^{A12} 는 M^{A1} 에 결합하는 원자를 함유하는 부분 구조를 나타낸다.

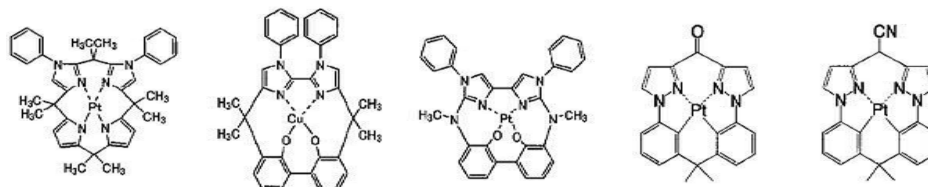
[0170] 상기 [일반식 B-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.



[0171]

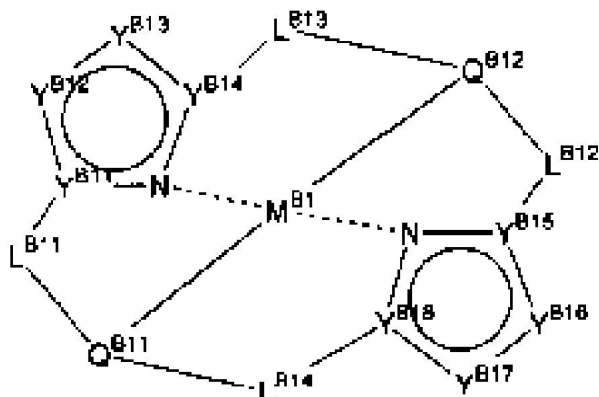


[0172]



[0173]

[0174] [일반식 C-1]

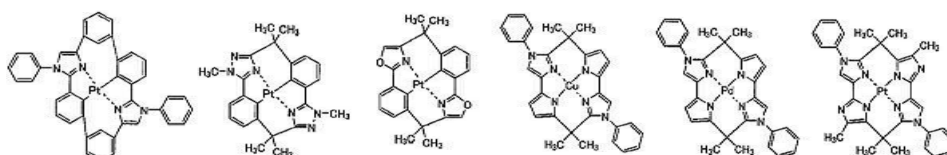


[0175]

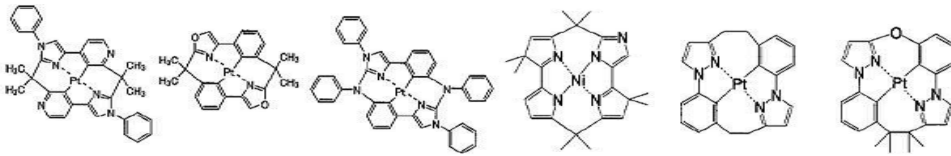
[0176] 상기 [일반식 C-1]에서,

[0177] M^{B1} 은 상기 [일반식 A-1]에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, Y^{B11} , Y^{B14} , Y^{B15} 및 Y^{B18} 은 각각 독립적으로 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Y^{B12} , Y^{B13} , Y^{B16} 및 Y^{B17} 은 각각 독립적으로 치환 또는 무치환의 탄소 원자, 치환 또는 무치환의 질소원자, 산소원자, 황원자를 나타내며, L^{B11} , L^{B12} , L^{B13} , L^{B14} 는 연결기를 나타내고, Q^{B11} , Q^{B12} 는 M^{B1} 에 결합하는 원자를 함유하는 부분 구조를 나타낸다.

[0178] 상기 [일반식 C-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.

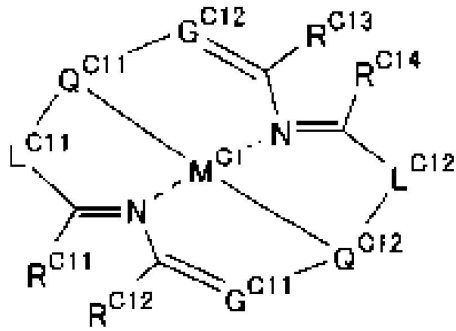


[0179]



[0180]

[0181] [일반식 D-1]



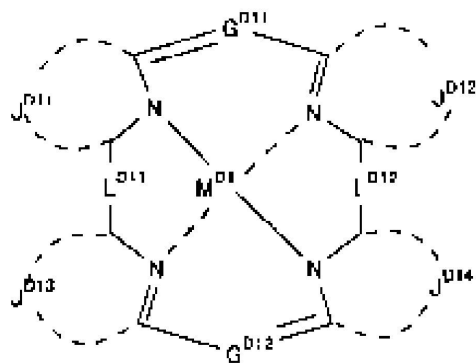
[0182]

[0183] 상기 [일반식 D-1]에서,

[0184] M^{C1} 은 금속 이온을 일반식 A-1에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, R^{C11} , R^{C12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 서로 연결하고 5 원 고리를 형성하는 치환기, 서로 연결하는 것의 없는 치환기를 나타내며, R^{C13} , R^{C14} 는 각각 독립에 수소 원자, 서로 연결하고 5 원 고리를 형성하는 치환기, 서로 연결하는 것의 것이 없는 치환기를 나타내며, G^{C11} , G^{C12} 는 각각 독립에 질소 원자, 치환 또는 무치환의 탄소 원자를 나타내며, L^{C11} , L^{C12} 는 연결기를 나타내며, Q^{C11} , Q^{C12} 는 M^{C1} 에 결합하는 원자를 함유하는 부분 구조를 나타낸다.

[0185] 상기 [일반식 D-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.

[0186] [일반식 E-1]

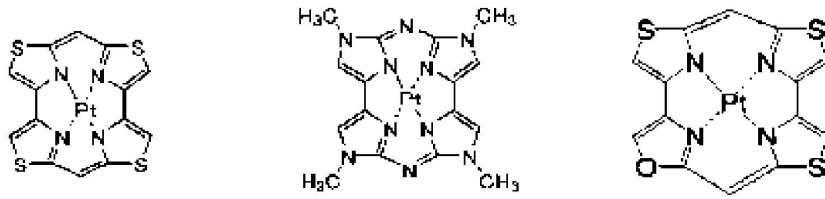


[0187]

[0188] 상기 [일반식 E-1]에서,

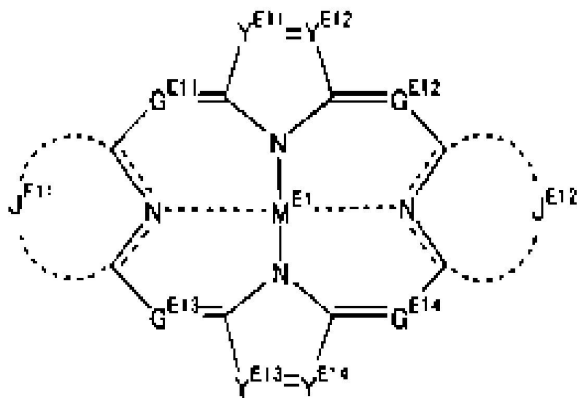
[0189] M^{D1} 은 일반식 (A-1)에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, G^{D11} , G^{D12} 는 각각 독립적으로 질소 원자, 치환 또는 무치환의 탄소 원자를 나타내며, J^{D11} , J^{D12} , J^{D13} 및 J^{D14} 는 각각 독립에 5 원 고리를 형성하는데도 필요한 원자군을 나타내며, L^{D11} , L^{D12} 는 연결기를 나타낸다.

[0190] 상기 [일반식 E-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.



[0191]

[0192] [일반식 F-1]



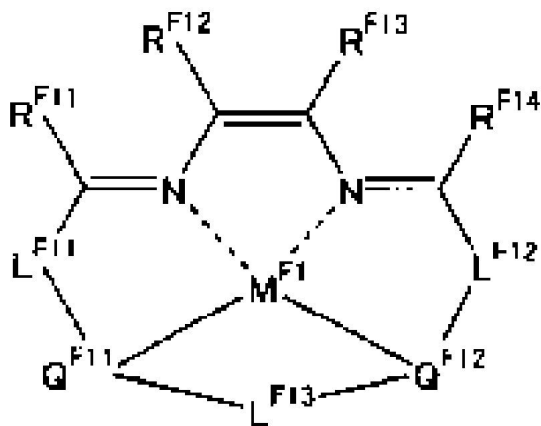
[0193]

[0194] 상기 [일반식 F-1]에서,

[0195] M^{E1} 은 상기 [일반식 A-1]에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, J^{E11} , J^{E12} 는 각각 독립적으로 5 원 고리를 형성하는데도 필요한 원자군을 나타내며, G^{E11} , G^{E12} , G^{E13} 및 G^{E14} 는 각각 독립적으로 질소 원자, 치환 또는 무치환의 탄소 원자를 나타내며, Y^{E11} , Y^{E12} , Y^{E13} 및 Y^{E14} 는 각각 독립적으로 질소 원자, 치환 또는 무치환의 탄소원자를 나타낸다.

[0196] 상기 [일반식 F-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.

[0197] [일반식 G-1]



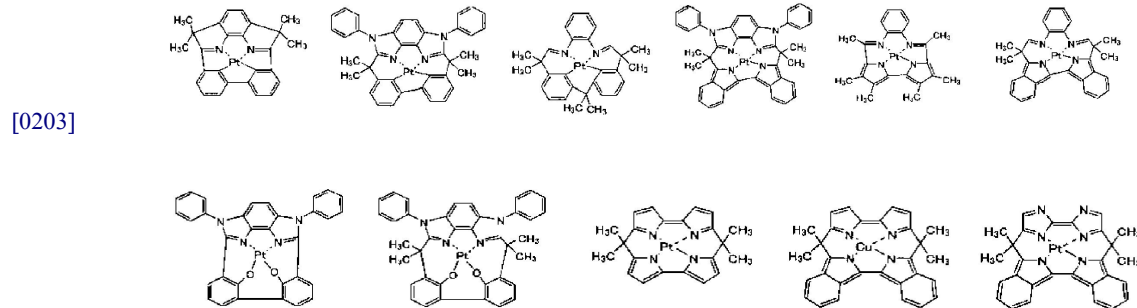
[0198]

[0199] 상기 [일반식 G-1]에서,

[0200] M^{F1} 은 상기 [일반식 A-1]에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며,

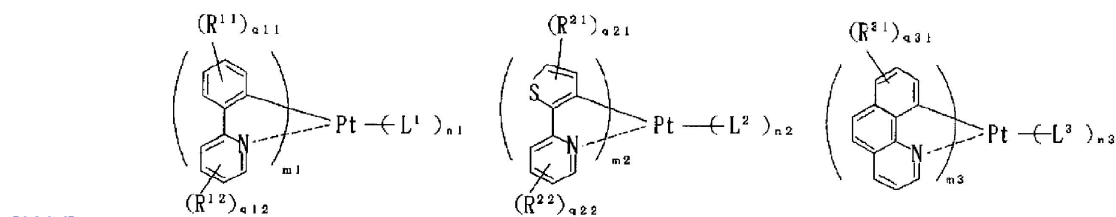
[0201] L^{F11} , L^{F12} 및 L^{F13} 은 연결기를 나타내며, R^{F11} , R^{F12} , R^{F13} 및 R^{F14} 는 치환기를 나타내고, R^{F11} 과 R^{F12} , R^{F12} 와 R^{F13} , R^{F13} 과 R^{F14} 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 이때 R^{F1} 과 R^{F12} , R^{F13} 과 R^{F14} 가 형성하는 고리는 5 원환이다. 또한 Q^{F11} , Q^{F12} 는 M^{F1} 에 결합하는 원자를 함유하는 부분 구조를 나타낸다.

[0202] 상기 [일반식 G-1]으로 표시되는 화합물의 예시적인 구조는 아래와 같으나, 이에 제한되지 않는다.



[0204]

[0205] [일반식 H-1] [일반식 H-2] [일반식 H-3]



[0207] 상기 [일반식 H-1]에서,

[0208] R^{11} , R^{12} 는 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이다.

[0209] 또한, 서로 인접한 치환기와 융합 고리를 형성할 수 있고, $q11$, $q12$ 는 0 내지 4의 정수로서, 바람직하게는 0 내지 2가 될 수 있다.

[0210] 또한 $q11$, $q12$ 가 2 내지 4인 경우, 복수개의 $R11$ 및 $R12$ 는 각각 동일하거나 상이하다.

[0211] L^1 은 백금에 결합하는 리간드로서, 오르토 메탈(ortho metal)화 백금 착체를 형성할 수 있는 리간드, 함질소헤테로환 리간드, 디케톤 리간드, 할로젠 리간드가 바람직하고, 보다 바람직하게는 오르토 메탈(ortho metal)화 백금 착체를 형성하는 리간드, 비피리딜 리간드, 또는 페난트로린 리간드이다.

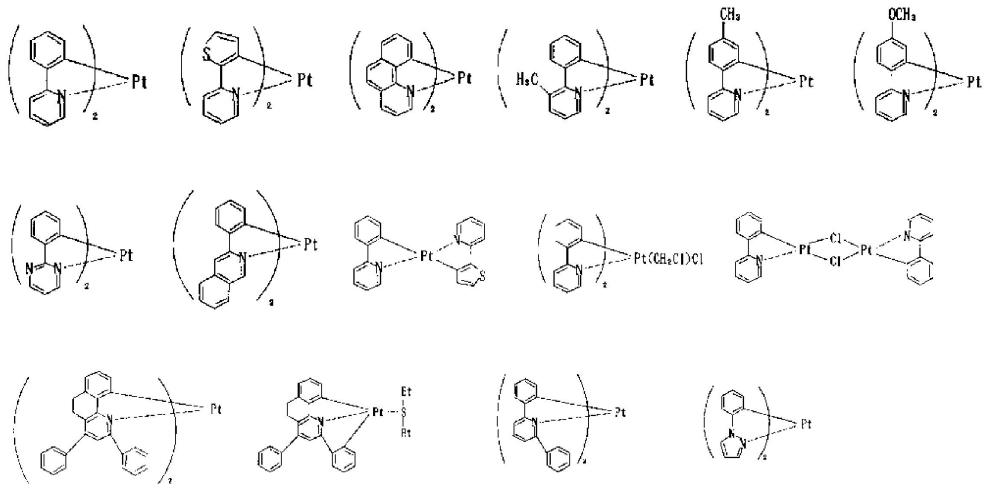
[0212] n^1 은 0 내지 3의 정수이며, 바람직하게는 0이고, m^1 은 1 또는 2이고 바람직하게는 2이다.

[0213] 또한, 상기 n^1 , m^1 은 상기 [일반식 H-1]로 나타나는 금속 착체가 중성 착체가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0214] 상기 [일반식 H-2]에서, R^{21} , R^{22} , n^2 , m^2 , q^{22} , L^2 는 각각 상기 R^{11} , R^{12} , n^1 , m^1 , q^{12} , L^1 과 동일하고, q^{21} 은 0 내지 2의 정수이며, 0이 바람직하다.

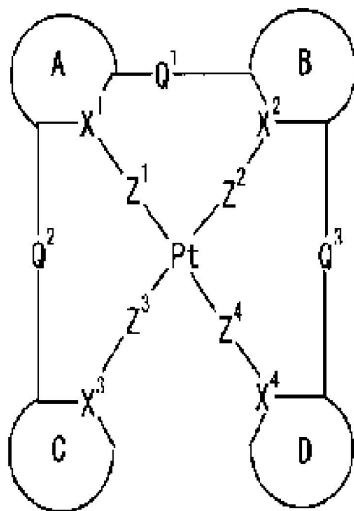
[0215] 상기 [일반식 H-3]에서, R^{31} , n^3 , m^3 , L^3 은 각각 상기 R^{11} , n^1 , m^1 , L^1 과 동일하고, q^{31} 은 0 내지 8의 정수를 나타내고, 0 내지 2가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.

[0216] 상기 [일반식 H-1] 내지 [일반식H-3]의 구체적인 화합물의 예는 다음과 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0217]

[0218] [일반식 I-1]



[0219]

[0220] 상기 [일반식 I-1]에서,

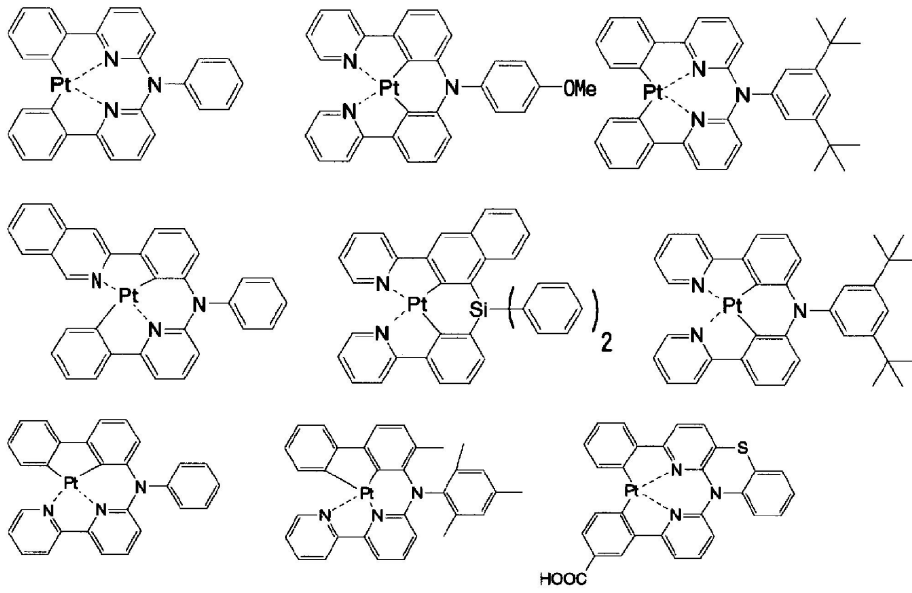
[0221] 고리A, 고리B, 고리C 및 고리D는 상기 고리 A내지 D중의 어느 2개의 고리는 치환기를 가질 수 있는 질소 함유 헤테로고리를 나타내고, 나머지 2개의 환은 고리는 치환기를 가질 수 있는 아릴고리 또는 헤테로아릴고리를 나타내고, 나타내며, 고리A와 고리B, 고리A와 고리C 및/또는 고리B와 고리D로 축합환을 형성할 수 있다.

[0222] X^1 , X^2 , X^3 및 X^4 는 이 중의 어느 2개가 백금원자에 배위결합하는 질소원자를 나타내고, 나머지 2개는 탄소원자 또는 질소원자를 나타낸다.

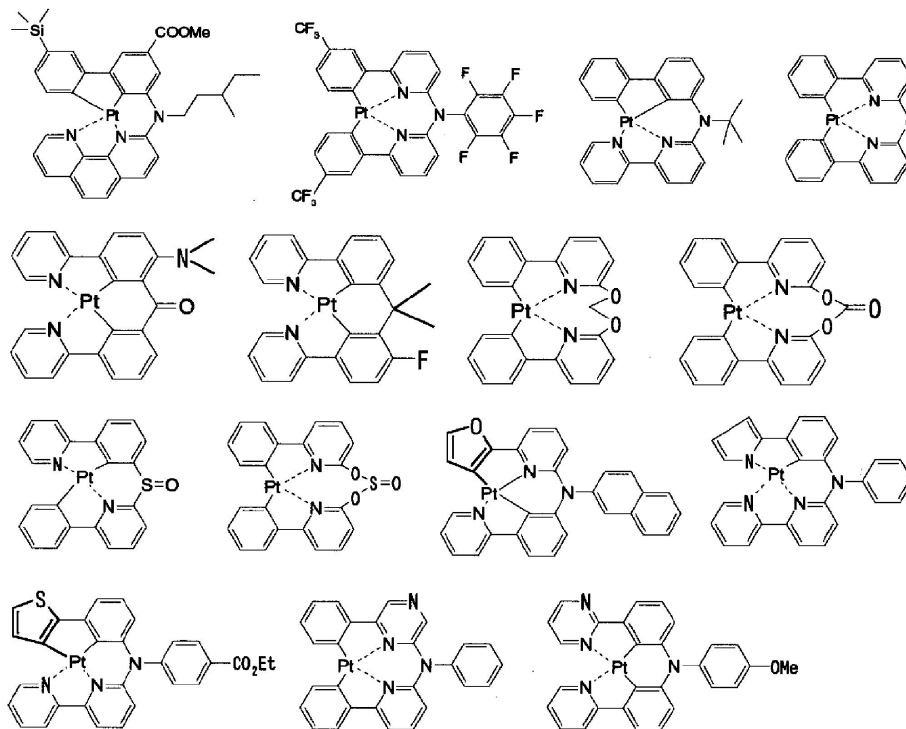
[0223] Q^1 , Q^2 및 Q^3 은 각각 독립적으로 2가의 원자(단) 또는 결합을 나타내지만, Q^1 , Q^2 및 Q^3 이 동시에 결합을 나타내지는 않는다.

[0224] Z^1 , Z^2 , Z^3 및 Z^4 는 어느 2개가 배위결합을 나타내고, 나머지 2개는 공유결합, 산소원자 또는 황원자를 나타낸다.

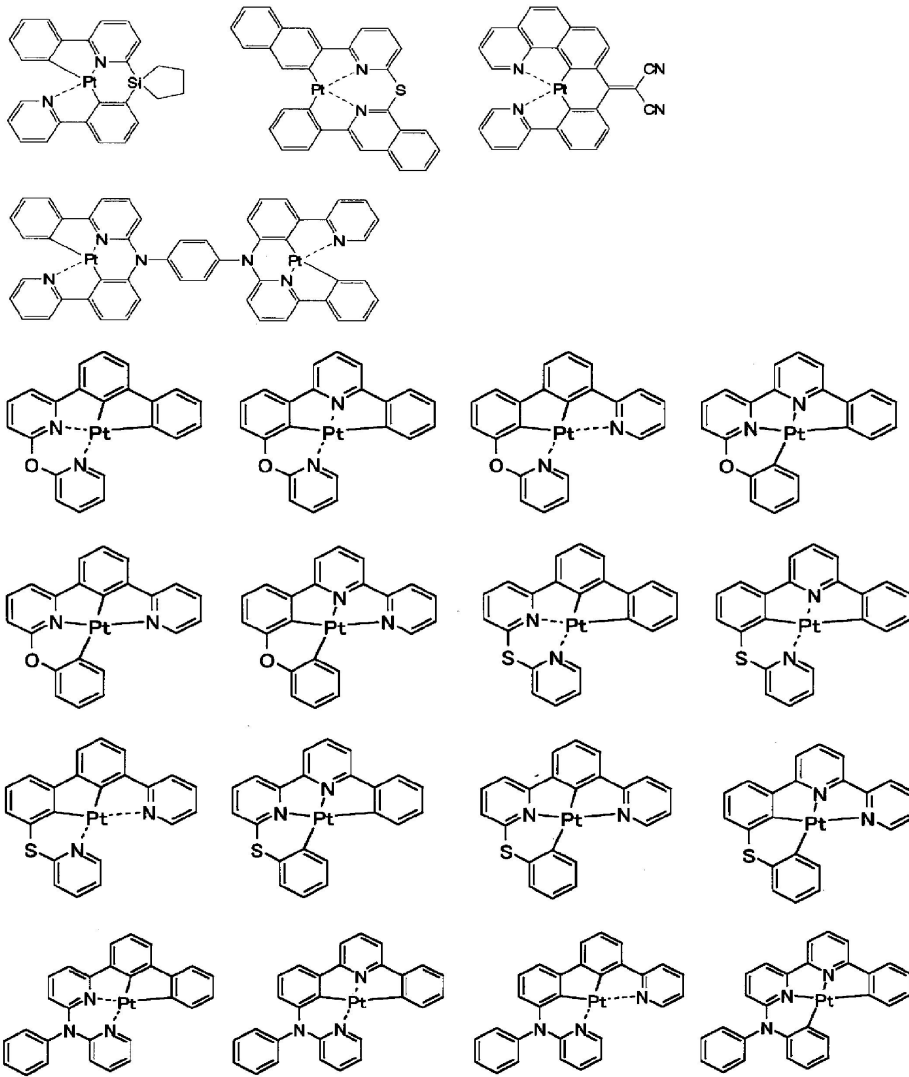
[0225] 상기 [일반식 I-1]의 구체적인 화합물의 예는 다음과 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



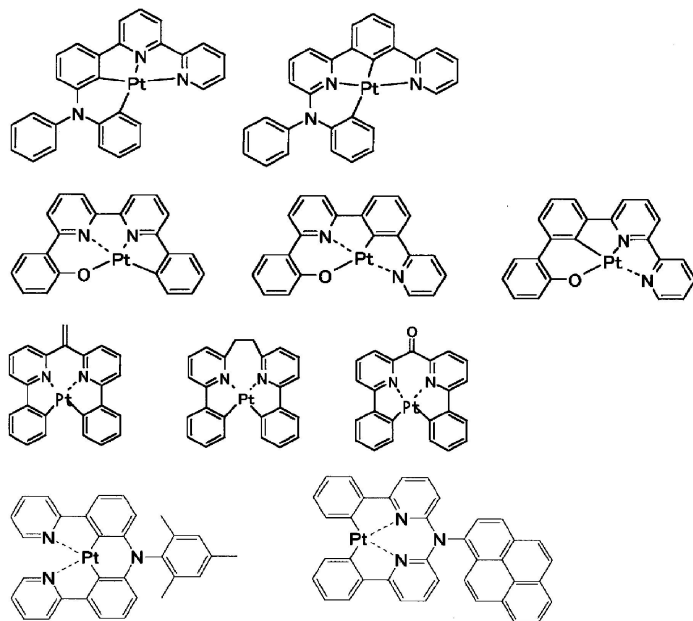
[0226]



[0227]

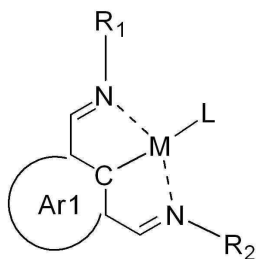


[0228]



[0229]

[0230] [일반식 J-1]



[0231]

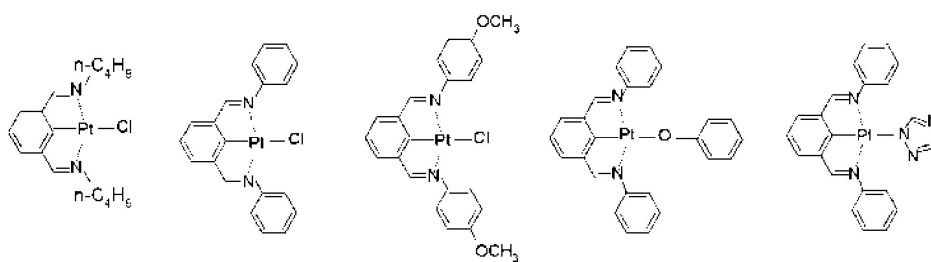
[0232] 상기 [일반식 J-1]에 있어서,

[0233] M은 상기 [일반식 A-1]에서 정의한 바와 동일한 금속 이온을 나타내며, Ar1은 치환 또는 비치환의 고리구조를 표현하고, 상기 M에 결합하는 2개의 아조메틴(azomethine) 결합(-C=N-)에 있어서, 질소원자(N)는 각각 상기 M에 결합하고, 전체로서 상기 M에 3좌에서 결합되는 3좌 배위자를 형성하고 있다.

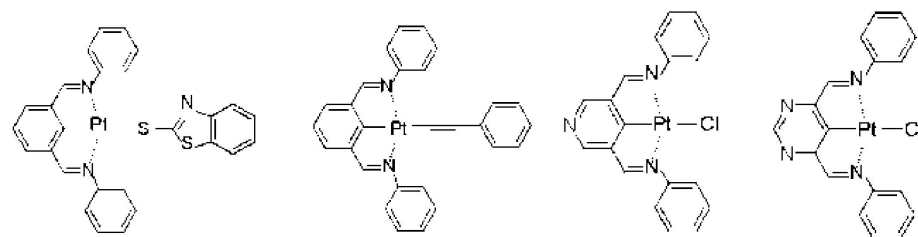
[0234] 또한, Ar1에 있어서 C는 Ar1으로 표시되는 고리구조를 구성하는 탄소원자를 나타낸다. 또한 상기 R1 및 R2는, 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 치환 또는 비치환의 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, L은 1좌 배위자를 표현한다.

[0235] 상기 [일반식J-1]에 있어서, 상기 M은 Pt인 것이 바람직하다. 또한, 상기 Ar1으로서, 5원환, 6원환 및 이들의 축합환기부터 선택되는 것이 바람직하다.

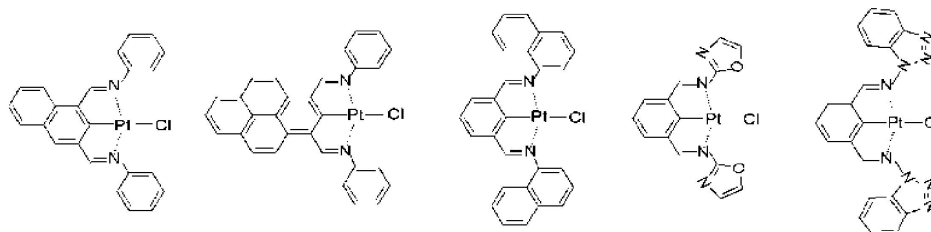
[0236] 상기 [일반식 J-1]의 구체적인 화합물의 예는 다음과 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0237]



[0238]



[0239]

[0240] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광층은 상기 도판트 화합물 이외에 다양한 도판트 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0241] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 발광층 외에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있고, 본 발명에 따른 유

기발광 화합물은 발광층 외에, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층에 이용할 수도 있다.

- [0242] 구체적 예로서, 정공수송층(HTL, Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기 발광층 사이에 전자수송층(ETL, Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본 골격으로 하는 디아민, 트리 아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다.
- [0243] 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.
- [0244] 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL, Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 CuPc(copper phthalocyanine) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA(4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenyl-amine), m-MTDATA(4,4',4"-tris-(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine)등을 사용할 수 있다.
- [0245] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다.
- [0246] 상기 전자수송층 재료로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.
- [0247] 한편, 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL, Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0248] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등에 사용될 수 있다.
- [0249] 도 1은 본 발명의 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)를 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.
- [0250] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0251] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.
- [0252] 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.
- [0253] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주

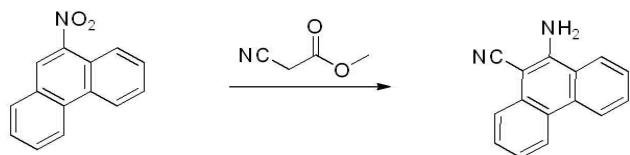
입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0254] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있으며, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자에 사용될 수 있다.

[0255] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0256] [합성예 1] 화합물 1의 합성

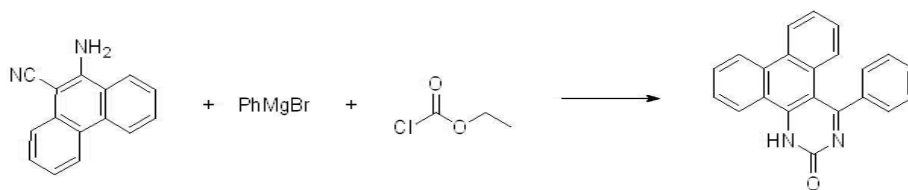
[0257] [반응식 1-1][중간체 1-a]의 합성



[0258]
[0259] [중간체 1-a]

[0260] 9-니트로페난트렌 (62.5 g, 280 mmol), 메틸 시아노아세테이트 (83.3 g, 840 mmol), 시안화칼륨 (20.1 g, 308 mmol), 수산화칼륨 (31.5 g, 560 mmol)을 넣고 교반하였다. 다음 디메틸포름아마이드 630 mL을 넣고 60 °C에서 밤새 교반하였다. 상온에서 감압농축시킨 후 10% 수산화나트륨수용액 300 mL을 넣고 약 1시간 동안 환류시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 분리하였다. 톨루엔과 헵탄으로 재결정하여 [중간체 1-a] 33 g (수율 54%)을 얻었다.

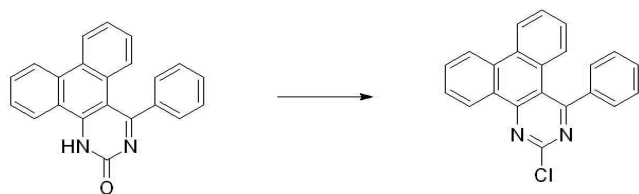
[0261] [반응식 1-2][중간체 1-b]의 합성



[0262]
[0263] [중간체 1-b]

[0264] 상기 [반응식 1-1]에서 얻은 [중간체 1-a] (32.5 g, 149 mmol)를 테트라하이드로퓨란 300 mL에 넣고 교반하였다. 페닐 마그네슘브로마이드 (3.0 M in Et₂O) 87.4 mL (297 mmol)를 적하하고 0 °C에서 약 1시간 동안 환류시켰다. 에틸 클로로포메이트 (19.4 g, 179 mmol)를 적하한 후 약 1시간 정도 환류시켰다. 암모늄클로라이드 수용액을 약산성이 될 때까지 투입하고 물과 헵탄으로 씻어주어 [중간체 1-b] 40.3 g (수율 84%)을 얻었다.

[0265] [반응식 1-3][중간체 1-c]의 합성

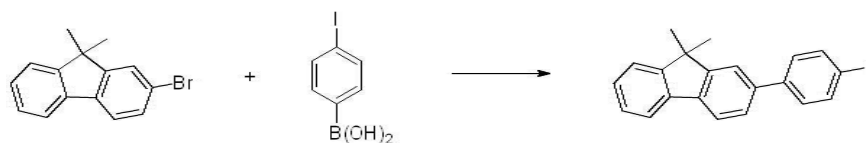


[0266]

[0267] [중간체 1-c]

[0268] 상기 [반응식 1-2]에서 얻은 [중간체 1-b] (35.4 g, 110 mmol)를 옥시염화인 약 80 mL에 넣고 밤새 환류시켰다. 온도를 -20 °C로 냉각한 후 증류수를 약 400 mL를 천천히 넣었다. 물, 메탄올, 헵탄으로 씻어주고 톨루엔과 헵탄으로 재결정하여 [중간체 1-c] 20 g (수율 56%)을 얻었다.

[0269] [반응식 1-4][중간체 1-d]의 합성

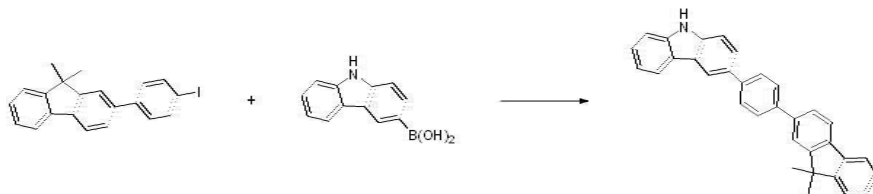


[0270]

[0271] [중간체 1-d]

[0272] 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (33.3 g, 122 mmol), 4-아이오도페닐 보론산 (36.2 g, 146 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (7 g, 6 mmol), 탄산칼륨 (33.7 g, 244 mol)을 1,4-다이옥산 150 mL, 톨루엔 150 mL, 증류수 60 mL에 넣고 밤새 환류시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 디클로로 메탄과 아세톤으로 재결정하여 [중간체 1-d] 39.6 g (수율 82%)을 얻었다.

[0273] [반응식 1-5][중간체 1-e]의 합성

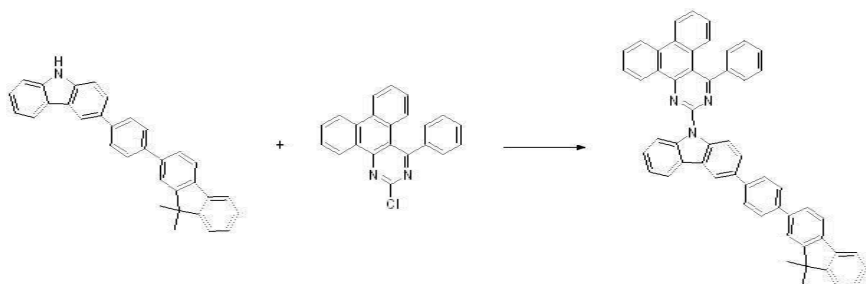


[0274]

[0275] [중간체 1-e]

[0276] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 1-4]에서 합성한 [중간체 1-d]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 9H-카바졸-3일 보론산을 사용하여 [중간체 1-e] (수율 78%)을 얻었다.

[0277] [반응식 1-6][화합물 1]의 합성



[0278]

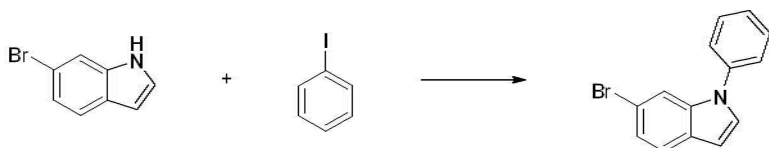
[0279] [화합물 1]

[0280] 60% 소듐하이드라이드 (2.1 g, 52 mmol)와 디메틸포름아마이드 50 mL를 투입하고 약 30분간 교반하였다. [반응식 1-5]에서 얻은 [중간체 1-e] (19.2 g, 44 mmol)와 디메틸포름아마이드 100 mL를 적하한 후 약 1시간 정도 더 교반하였다. 상기 [반응식 1-3]에서 얻은 [중간체 1-c] (17.9 g, 52.4 mmol)와 디메틸포름아마이드 100 mL를 투입하고 밤새 교반하였다. 증류수 600 mL를 넣어서 생긴 고체를 여과하였다. 톨루엔으로 재결정하여 [화합물 1] 18.2 g (수율 56%)을 얻었다.

[0281] MS (MALDI-TOF) : 739.30 m/z [M^+]

[0282] [합성예 2] 화합물 2의 합성

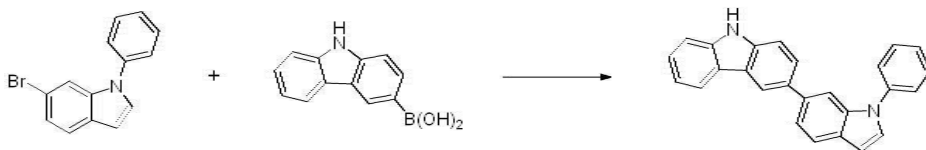
[0283] [반응식 2-1][중간체 2-a]의 합성



[중간체 2-a]

[0286] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 6-브로모-1H-인돌을 사용하고, [중간체 1-c] 대신 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 2-a] (수율 84%)을 얻었다.

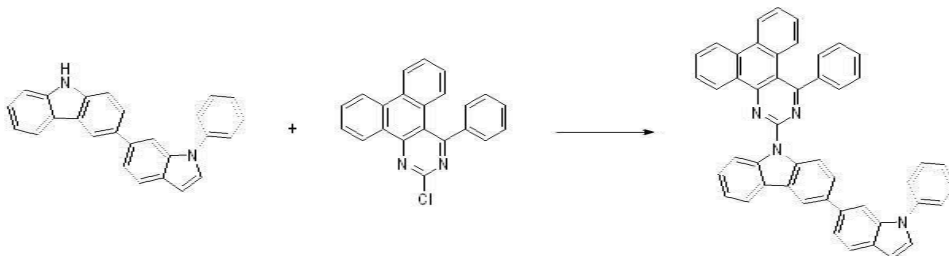
[0287] [반응식 2-2][중간체 2-b]의 합성



[중간체 2-b]

[0290] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 2-1]에서 합성한 [중간체 2-a]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 9H-카바졸-3일 보론산을 사용하여 [중간체 2-b] (수율 80%)을 얻었다.

[0291] [반응식 2-3][화합물 2]의 합성



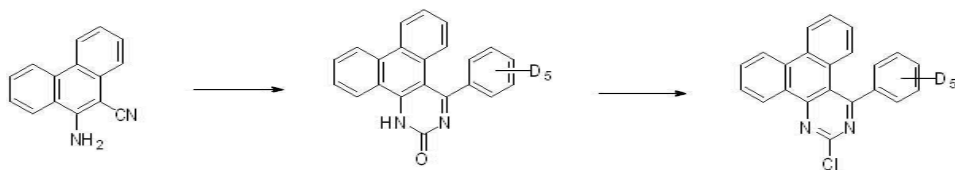
[화합물 2]

[0294] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 2-2]에서 합성한 [중간체 2-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 2] (수율 58%)을 얻었다.

[0295] MS (MALDI-TOF) : 662.25 m/z [M^+]

[0296] [합성예 3] 화합물 3의 합성

[0297] [반응식 3-1][중간체 3-a]의 합성



[0298]

[0299]

[중간체 3-a]

[0300] 상기 [반응식 1-2]에서 사용한 페닐 마그네슘브로마이드 대신 펜타듀테레오 페닐 마그네슘브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 [반응식 1-2] 내지 [반응식 1-3]과 동일한 방법으로 [중간체 3-a] (수율 58%)를 얻었다.

[0301] [반응식 3-2][중간체 3-b]의 합성



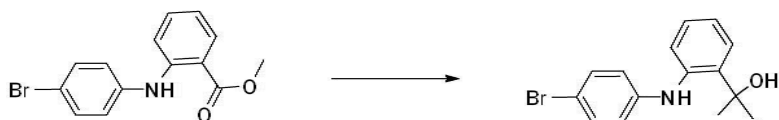
[0302]

[0303]

[중간체 3-b]

[0304] 메틸-2-아미노벤조에이트 (87 g, 0.58 mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 (135.1 g, 0.48 mol), 팔라듐 아세테이트 (1.3 g, 0.006 mol), 잔트포스 (10 g, 0.02 mol), 세슘 카보네이트 (217.5 g, 0.67 mol), 톨루엔 2500 mL를 투입하고 6 시간 동안 환류시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 3-b] 110 g (수율 75%)을 얻었다.

[0305] [반응식 3-3][중간체 3-c]의 합성



[0306]

[0307]

[중간체 3-c]

[0308] 상기 [반응식 3-2]에서 얻은 [중간체 3-b] (110 g, 0.36 mol)를 다이아이소프로필에터 1650 mL에 넣고 교반하였다. 메틸 마그네슘브로마이드 419 mL를 천천히 적가한 후 50 °C에서 12 시간 동안 교반하였다. 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 디클로로 메탄과 헥산으로 재결정하여 [중간체 3-c] 108 g (수율 68%)을 얻었다.

[0309] [반응식 3-4][중간체 3-d]의 합성



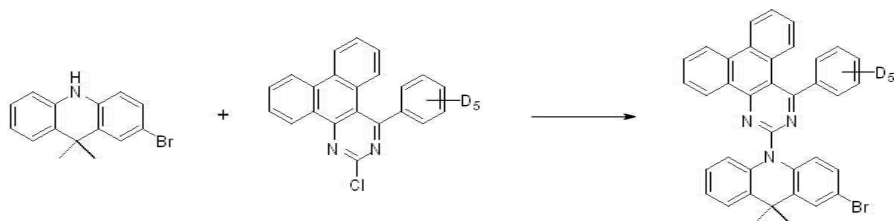
[0310]

[0311]

[중간체 3-d]

[0312] 상기 [반응식 3-3]에서 얻은 [중간체 3-c] (108 g, 0.36 mol)과 인산 400 mL을 넣고 6 시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 과량의 증류수를 넣고 교반한 후 여과시켜 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 3-d] 75 g (수율 75%)을 얻었다.

[0313] [반응식 3-5][중간체 3-e]의 합성



[0314]

[0315]

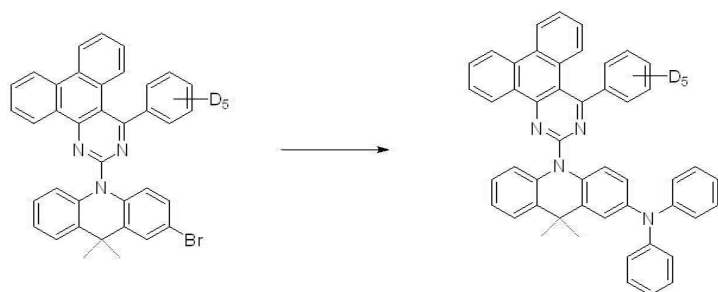
[중간체 3-e]

[0316]

상기 [반응식 1-5]에서 사용한 [중간체 1-d] 대신 상기 [반응식 3-4]에서 합성한 [중간체 3-d]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 3-e] (수율 78%)를 얻었다.

[0317]

[반응식 3-6][화합물 3]의 합성



[0318]

[0319]

[화합물 3]

[0320]

상기 [반응식 3-5]에서 얻은 [중간체 3-e] (91.9 g, 149 mmol), 다이페닐아민 (21 g, 124 mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐 (5.7 g, 6.2 mmol), 트리터셔리부틸포스핀 (3.8 g, 18.6 mmol), 소듐터셔리부톡사이드 (23.8 g, 248 mmol)을 톨루엔 250 mL에 넣고 110 °C에서 9 시간 동안 교반시켰다. 상온으로 식힌 후 디클로로 메탄으로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [화합물 3] 52.5 g (수율 60%)을 얻었다.

[0321]

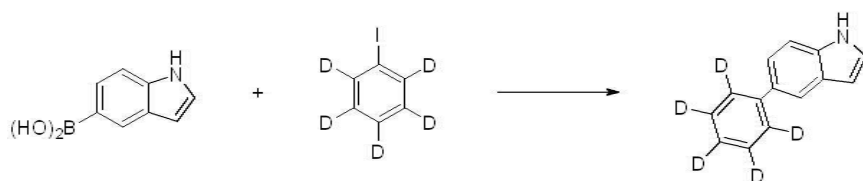
MS (MALDI-TOF) : 705.39 m/z [M^+]

[0322]

[합성예 4] 화합물 4의 합성

[0323]

[반응식 4-1][중간체 4-a]의 합성



[0324]

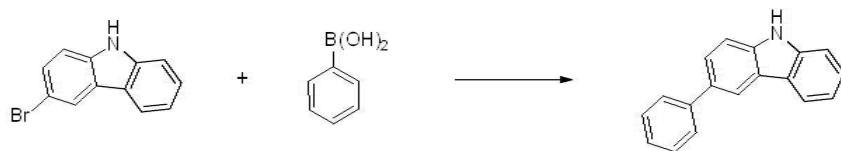
[0325]

[중간체 4-a]

[0326]

상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 펜타듀테레오 아이오도벤젠을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 5-인돌릴 보론산을 사용하여 [중간체 4-a] (수율 85%)을 얻었다.

[0327] [반응식 4-2][중간체 4-b]의 합성



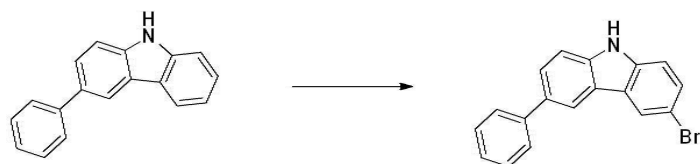
[0328]

[0329]

[중간체 4-b]

[0330] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 3-브로모-9H-카바졸을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 페닐 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 4-b] (수율82%)를 얻었다.

[0331] [반응식 4-3][중간체 4-c]의 합성



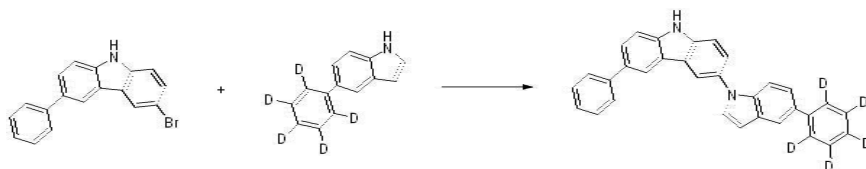
[0332]

[0333]

[중간체 4-c]

[0334] 상기 [반응식 4-2]에서 얻은 [중간체 4-b] (26.8 g, 0.11 mol)을 디메틸포름아마이드 200 mL에 녹인 후 0 ℃에서 교반시켰다. 엔-브로모숙신이미드 (20.1 g, 0.11 mol)을 디메틸포름아마이드 100 mL에 녹여서 1시간 동안 천천히 적가하였다. 상온으로 올린 후 12 시간 동안 교반시켰다. 과량의 증류수로 여과시켜 메탄올로 씻어 주고 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 [중간체 4-c] 31.5 g (수율 89%)을 얻었다.

[0335] [반응식 4-4][중간체 4-d]의 합성



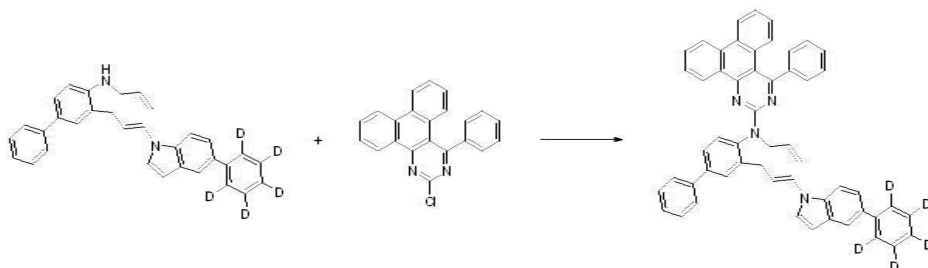
[0336]

[0337]

[중간체 4-d]

[0338] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 4-1]에서 합성한 [중간체 4-a]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 4-3]에서 합성한 [중간체 4-c]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 4-d] (수율 77%)을 얻었다.

[0339] [반응식 4-5][화합물 4]의 합성



[0340]

[0341]

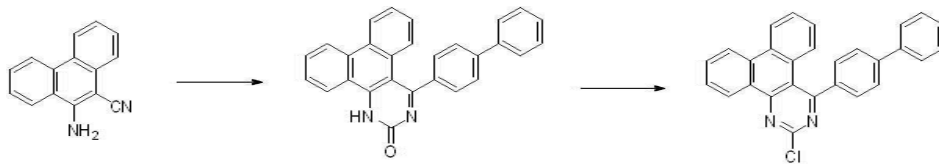
[화합물 4]

[0342] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 4-4]에서 합성한 [중간체 4-d]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 4] (수율 52%)을 얻었다.

[0343] MS (MALDI-TOF) : 743.31 m/z [M^+]

[0344] [합성예 5] 화합물 5의 합성

[0345] [반응식 5-1][중간체 5-a]의 합성



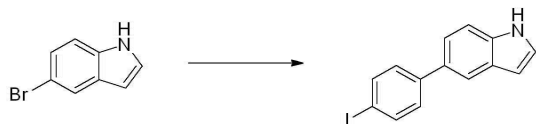
[0346]

[0347]

[중간체 5-a]

[0348] 상기 [반응식 1-2]에서 사용한 페닐 마그네슘브로마이드 대신 4-바이페닐 마그네슘브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 [반응식 1-2] 내지 [반응식 1-3]과 동일한 방법으로 [중간체 5-a] (수율 43%)를 얻었다.

[0349] [반응식 5-2][중간체 5-b]의 합성



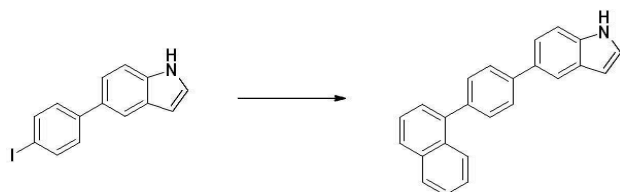
[0350]

[0351]

[중간체 5-b]

[0352] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 5-브로모-1H-인돌을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 5-b] (수율 80%)을 얻었다.

[0353] [반응식 5-3][중간체 5-c]의 합성



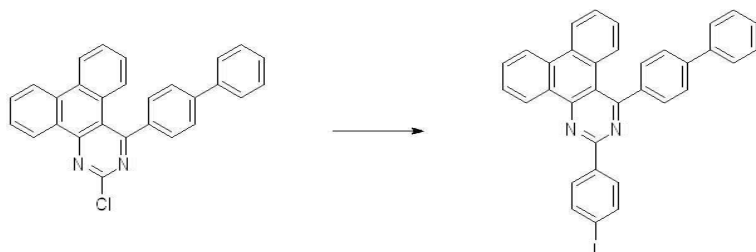
[0354]

[0355]

[중간체 5-c]

[0356] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 5-2]에서 합성한 [중간체 5-b]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 1-나프틸 보론산을 사용하여 [중간체 5-c] (수율 78%)을 얻었다.

[0357] [반응식 5-4][중간체 5-d]의 합성



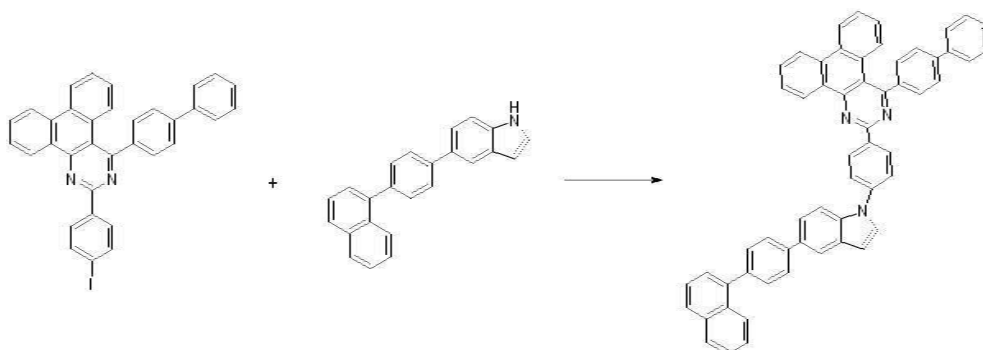
[0358]

[0359]

[중간체 5-d]

[0360] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 5-1]에서 합성한 [중간체 5-a]를 사용하여 [중간체 5-d] (수율 80%)을 얻었다.

[0361] [반응식 5-5][화합물 5]의 합성



[0362]

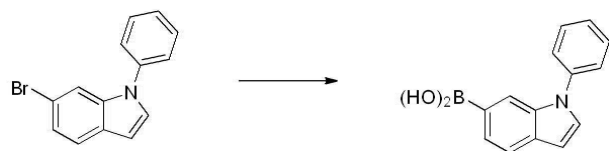
[0363] [화합물 5]

[0364] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 5-3]에서 합성한 [중간체 5-c]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 5-4]에서 합성한 [중간체 5-d]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 5] (수율 53%)을 얻었다.

[0365] MS (MALDI-TOF) : 775.30 m/z [M^+]

[0366] [합성예 6] 화합물 6의 합성

[0367] [반응식 6-1][중간체 6-a]의 합성

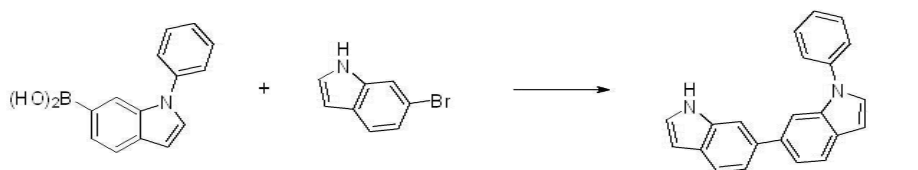


[0368]

[0369] [중간체 6-a]

[0370] 상기 [반응식 2-1]에서 얻은 [중간체 2-a] (72.1 g, 265 mmol) 테트라하이드로퓨란 576 mL에 녹인 후 -78 °C에서 교반하면서 1.6 M 노르말-부틸리튬 (182 mL, 291 mmol)을 천천히 적가하고 -78 °C를 유지하면서 약 1시간 동안 교반시켰다. 트리메틸보레이트 (41.2 g, 397 mmol)을 천천히 적가한 후 상온으로 올려서 약 3시간 동안 교반시켰다. 1 M 염산수용액 140 mL를 상온에서 적하한 후 30분 동안 교반시켰다. 에틸 아세테이트로 추출하고 디클로로 메탄과 헥산으로 재결정하여 [중간체 6-a] 47.7 g (수율 76%)을 얻었다.

[0371] [반응식 6-2][중간체 6-b]의 합성

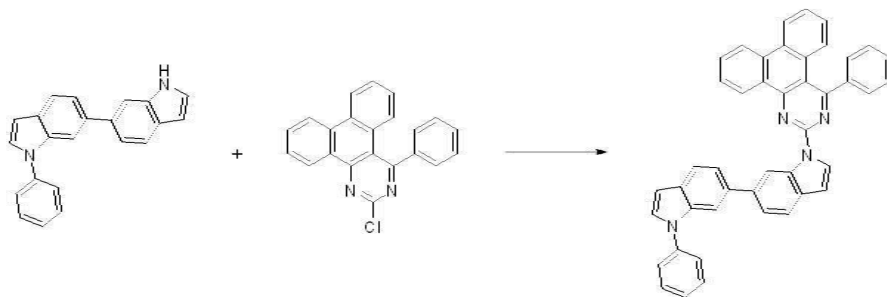


[0372]

[0373] [중간체 6-b]

[0374] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 6-브로모-1H-인돌을 사용하고 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 6-1]에서 합성한 [중간체 6-a]를 사용하여 [중간체 6-b] (수율 82%)을 얻었다.

[0375] [반응식 6-3][화합물 6]의 합성



[0376]

[0377]

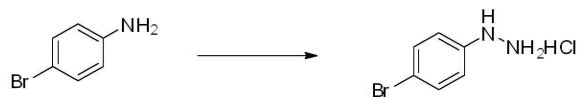
[화합물 6]

[0378] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 6-2]에서 합성한 [중간체 6-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 6] (수율 62%)을 얻었다.

[0379] MS (MALDI-TOF) : 612.23 m/z [M⁺]

[0380] [합성예 7] 화합물 7의 합성

[0381] [반응식 7-1][중간체 7-a]의 합성



[0382]

[0383]

[중간체 7-a]

[0384] 4-브로모아닐린 (100 g, 0.58 mol)을 증류수 600 mL와 진한염산 1000 mL에 천천히 넣고, 0 °C에서 소듐나이트라이트 (40 g, 0.58 mol)를 증류수 400 mL에 녹인 후 천천히 적가하였다. 진한염산 1200 mL에 녹인 틴(II) 클로라이드 (600 g, 2.9 mol)을 적가한 후 상온에서 약 3 시간 동안 교반시켰다. 감압 건조시켜 [중간체 7-a] 114 g (수율 88%)을 얻었다.

[0385] [반응식 7-2][중간체 7-b]의 합성



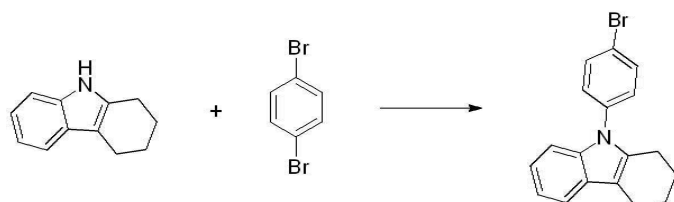
[0386]

[0387]

[중간체 7-b]

[0388] 상기 [반응식 7-1]에서 얻은 [중간체 7-a] (68.5 g, 0.31 mol), 2-부탄온 (22.1 g, 0.31 mol)을 에탄올 700 mL에 넣고 65 °C에서 1 시간 동안 교반시켰다. 상온으로 냉각하여 에탄올로 씻어주었다. 감압 건조하여 [중간체 7-b] 48 g (수율 70%)을 얻었다.

[0389] [반응식 7-3][중간체 7-c]의 합성

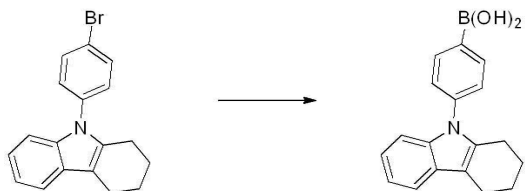


[0390]

[0391] [중간체 7-c]

[0392] 2,3,4,9-테트라하이드로-1H-카바졸 (25 g, 0.14 mol), 1,4-다이브로모벤젠 (105 g, 0.43 mol), 구리분말 (14 g, 0.21 mol), 탄산칼륨 (60 g, 0.43 mol), 18-크라운-6 (3 g, 0.01 mol)을 1,2-디클로로벤젠 500 mL를 첨가한 후 180 °C에서 12 시간 동안 환류시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 7-c] 17 g (수율 36%)을 얻었다.

[0393] [반응식 7-4][중간체 7-d]의 합성

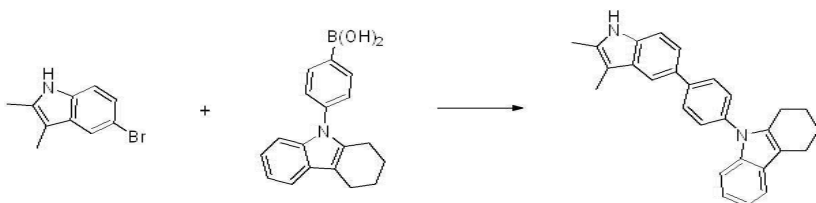


[0394]

[0395] [중간체 7-d]

[0396] 상기 [반응식 6-1]에서 사용한 [중간체 2-a] 대신 상기 [반응식 7-3]에서 합성한 [중간체 7-c]를 사용하여 [중간체 7-d] (수율 78%)를 얻었다.

[0397] [반응식 7-5][중간체 7-e]의 합성

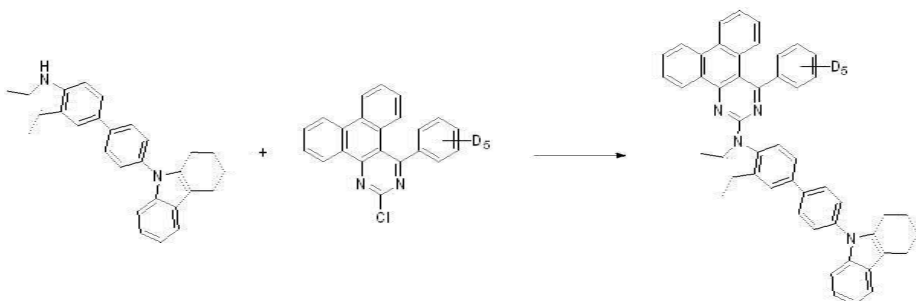


[0398]

[0399] [중간체 7-e]

[0400] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 7-2]에서 합성한 [중간체 7-b]를 사용하고 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 7-4]에서 합성한 [중간체 7-d]를 사용하여 [중간체 7-e] (수율 69%)을 얻었다.

[0401] [반응식 7-6][화합물 7]의 합성



[0402]

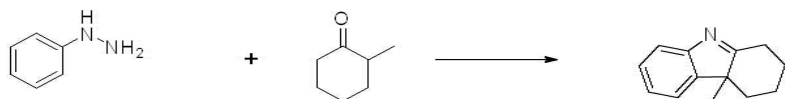
[0403] [화합물 7]

[0404] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 7-5]에서 합성한 [중간체 7-e]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 7] (수율 56%)을 얻었다.

[0405] MS (MALDI-TOF) : 719.40 m/z [M⁺]

[0406] [합성예 8] 화합물 8의 합성

[0407] [반응식 8-1][중간체 8-a]의 합성

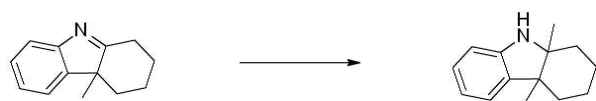


[0408]

[0409] [중간체 8-a]

[0410] 페닐히드라진 (44.3 g, 0.41 mol)을 아세트산 150 mL에 넣고 60 ℃까지 가열하였다. 2-메틸사이클릭헥사논 (45.9 g, 0.41 mol)을 천천히 적가하고 8 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면 증류수 100 mL를 첨가한 후 수산화나트륨으로 염기화 시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 8-a] 63.8 g (수율 84%)을 얻었다.

[0411] [반응식 8-2][중간체 8-b]의 합성

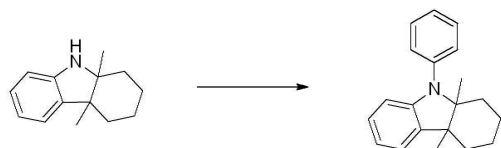


[0412]

[0413] [중간체 8-b]

[0414] 상기 [반응식 8-1]에서 얻은 [중간체 8-a] (37 g, 0.2 mol)을 톨루엔 370 mL에 녹인 후, -10 ℃로 온도를 낮춘 후 1.6 M 메틸리튬 185 mL를 천천히 적가한 후 3 시간 동안 교반시켰다. 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 8-b] 30.6 g (수율 76%)을 얻었다.

[0415] [반응식 8-3][중간체 8-c]의 합성

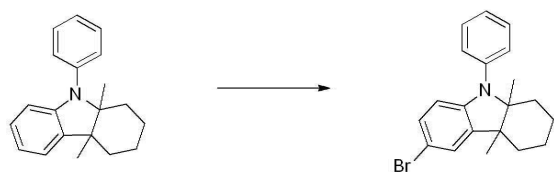


[0416]

[0417] [중간체 8-c]

[0418] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 8-2]에서 합성한 [중간체 8-b]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 8-c] (수율 79%)를 얻었다.

[0419] [반응식 8-4][중간체 8-d]의 합성

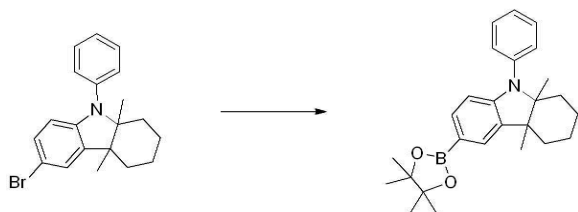


[0420]

[0421] [중간체 8-d]

[0422] 상기 [반응식 4-3]에서 사용한 [중간체 4-b] 대신 상기 [반응식 8-3]에서 얻은 [중간체 8-c]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 8-d] (수율 80%)를 얻었다.

[0423] [반응식 8-5][중간체 8-e]의 합성

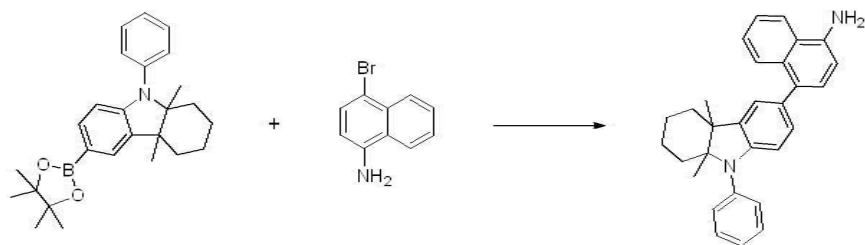


[0424]

[0425] [중간체 8-e]

[0426] 상기 [반응식 8-4]에서 얻은 [중간체 8-d] (19.6 g, 0.06 mol), 비스피나콜다이보론 (21.6 g, 0.09 mol), 비스다이페닐포스포피노페로센 디클로로팔라듐 (2.3 g, 0.003 mol), 칼륨 아세테이트 (12.9 g, 0.17 mol)을 톨루엔 200 mL에 넣고 12 시간 동안 환류시켰다. 톨루엔으로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 8-e] 17.4 g (수율 72%)을 얻었다.

[0427] [반응식 8-6][중간체 8-f]의 합성

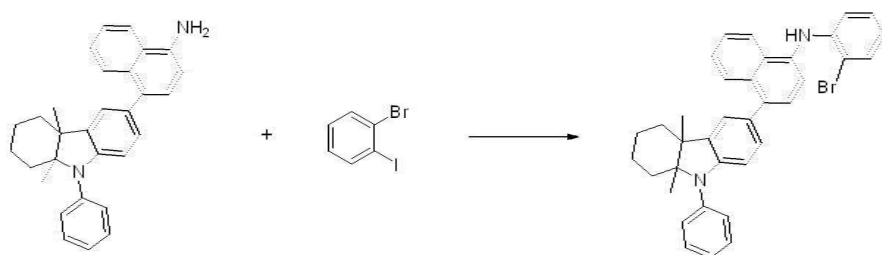


[0428]

[0429] [중간체 8-f]

[0430] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 1-아미노-4-브로모나프탈렌을 사용하고 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 8-5]에서 합성한 [중간체 8-e]를 사용하여 [중간체 8-f] (수율 69%)을 얻었다.

[0431] [반응식 8-7][중간체 8-g]의 합성

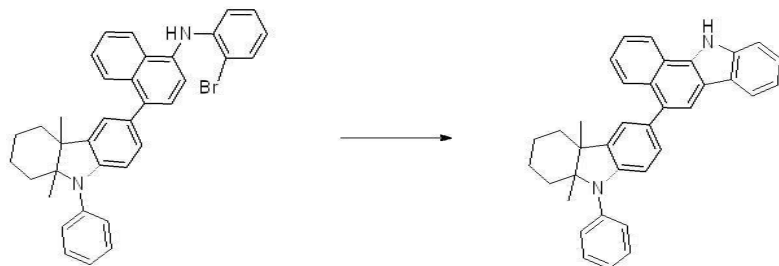


[0432]

[0433] [중간체 8-g]

[0434] 상기 [반응식 8-6]에서 얻은 [중간체 8-f] (30.7 g, 0.08 mol), 2-브로모아이오도벤젠 (22.6 g, 0.08 mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (1.1 g, 0.0001 mol), 1,1'-비스(디페닐포스포피노)페로센 (0.7 g, 0.0001 mol), 소듐터셔리부톡사이드 (15.3 g, 0.16 mol)을 톨루엔 250 mL에 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 8-g] 18.5 g (수율 43%)을 얻었다.

[0435] [반응식 8-8][중간체 8-h]의 합성

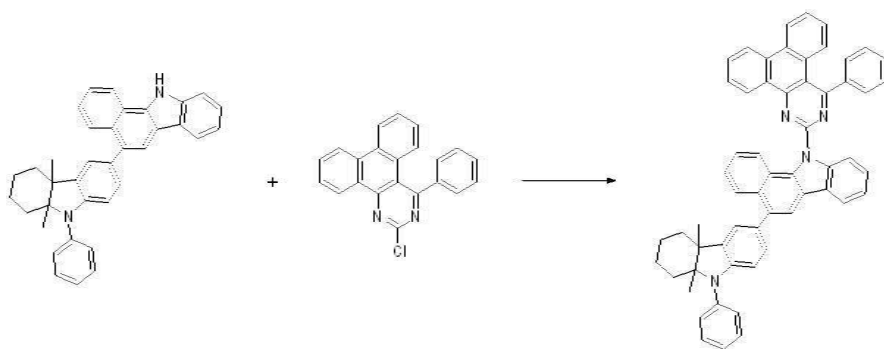


[0436]

[0437] [중간체 8-h]

[0438] 상기 [반응식 8-7]에서 합성한 [중간체 8-g] (16.2 g, 0.03 mol), 아세트산 칼륨 (4.0 g, 0.04 mol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (0.8 g, 0.001 mol)을 디메틸포름아마이드 125 mL에 넣고 150 ℃에서 24 시간 동안 교반시켰다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하고 헥산으로 재결정하여 [중간체 8-h] 3.5 g (수율 25%)을 얻었다.

[0439] [반응식 8-9][화합물 8]의 합성



[0440]

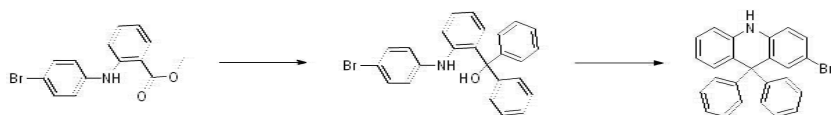
[0441] [화합물 8]

[0442] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 8-8]에서 합성한 [중간체 8-h]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 8] (수율 49%)을 얻었다.

[0443] MS (MALDI-TOF) : 796.36 m/z [M^+]

[0444] [합성예 9] 화합물 9의 합성

[0445] [반응식 9-1][중간체 9-a]의 합성



[0446]

[0447] [중간체 9-a]

[0448] 상기 [반응식 3-3]에서 사용한 메틸 마그네슘브로마이드 대신 페닐 마그네슘브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 [반응식 3-3] 내지 [반응식 3-4]와 동일한 방법으로 [중간체 9-a] (수율 72%)를 얻었다.

[0449] [반응식 9-2][중간체 9-b]의 합성



[0450]

[0451] [중간체 9-b]

[0452] 상기 [반응식 8-1]에서 사용한 2-메틸사이클릭헥사는 대신 2-메틸사이클릭펜타논을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 9-b] (수율 81%)를 얻었다.

[0453] [반응식 9-3][중간체 9-c]의 합성



[0454]

[0455] [중간체 9-c]

[0456] 상기 [반응식 8-2]에서 사용한 [중간체 8-a] 대신 상기 [반응식 9-2]에서 합성한 [중간체 9-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 9-c] (수율 77%)를 얻었다.

[0457] [반응식 9-4][중간체 9-d]의 합성

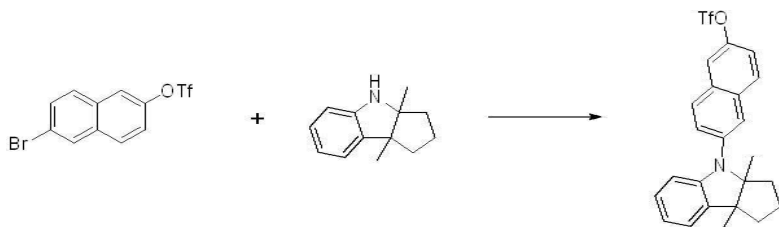


[0458]

[0459] [중간체 9-d]

[0460] 6-브로모-2-나프톨 (31.2 g, 0.14 mol)을 디클로로 메탄 270 mL에 넣고 교반시켰다. 피리딘 (14 g, 0.18 mol)을 넣고 반응물을 0 °C로 냉각시킨 후 트리플루오로메탄 설포닉산하이드라이드 (42.3 g, 0.15 mol)을 천천히 적가한 후 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 9-d] 37.8 g (수율 76%)을 얻었다.

[0461] [반응식 9-5][중간체 9-e]의 합성

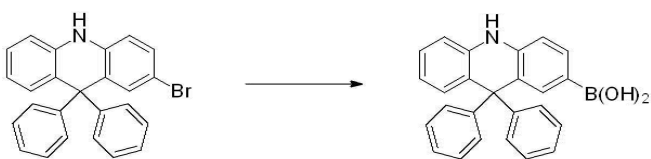


[0462]

[0463] [중간체 9-e]

[0464] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 9-3]에서 합성한 [중간체 9-c]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 9-4]에서 합성한 [중간체 9-d]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 9-e] (수율 83%)를 얻었다.

[0465] [반응식 9-6][중간체 9-f]의 합성

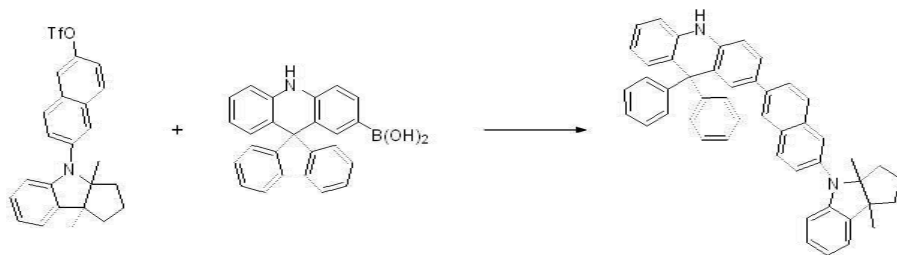


[0466]

[0467] [중간체 9-f]

[0468] 상기 [반응식 6-1]에서 사용한 [중간체 2-a] 대신 상기 [반응식 9-1]에서 합성한 [중간체 9-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 9-f] (수율 78%)를 얻었다.

[0469] [반응식 9-7][중간체 9-g]의 합성



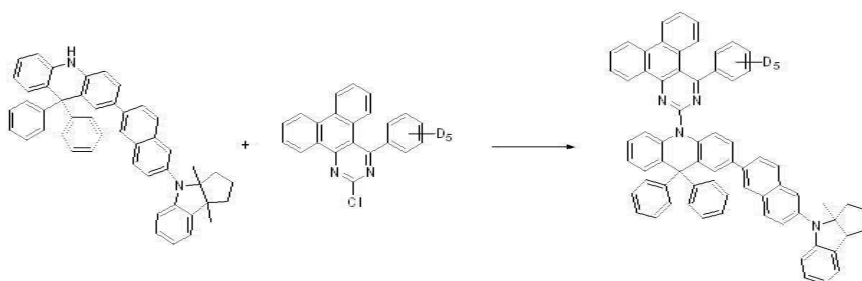
[0470]

[0471]

[중간체 9-g]

[0472] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 9-5]에서 합성한 [중간체 9-e]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 9-6]에서 합성한 [중간체 9-f]를 사용하여 [중간체 9-g] (수율 72%)을 얻었다.

[0473] [반응식 9-8][화합물 9]의 합성



[0474]

[0475]

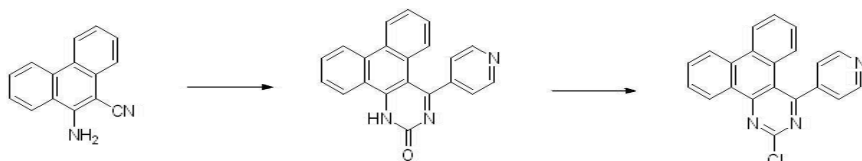
[화합물 9]

[0476] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 9-7]에서 합성한 [중간체 9-g]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 9] (수율 50%)을 얻었다.

[0477] MS (MALDI-TOF) : 973.51 m/z [M⁺]

[0478] [합성예 10] 화합물 10의 합성

[0479] [반응식 10-1][중간체 10-a]의 합성



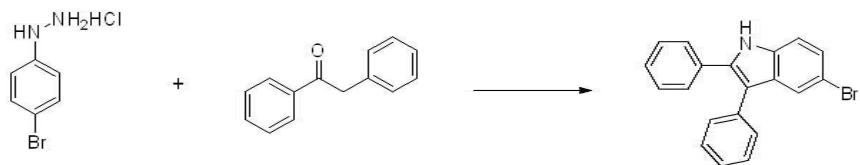
[0480]

[0481]

[중간체 10-a]

[0482] 상기 [반응식 1-2]에서 사용한 페닐 마그네슘브로마이드 대신 피리딘-4-일 마그네슘브로마이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 [반응식 3-3] 내지 [반응식 3-4]와 동일한 방법으로 [중간체 10-a] (수율 54%)를 얻었다.

[0483] [반응식 10-2][중간체 10-b]의 합성

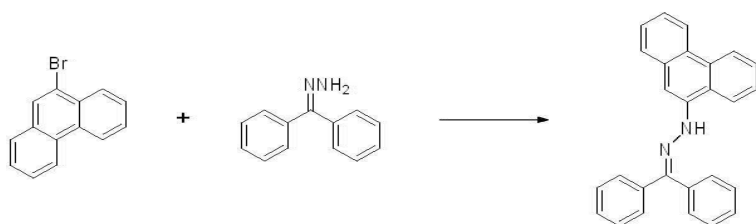


[0484]

[0485] [중간체 10-b]

[0486] 4-브로모페닐히드라진하이드로클로라이드 (110 g, 492 mmol), 벤질페닐케톤 (64 g, 328 mmol)을 에탄올 550 mL에 넣고 12 시간 동안 환류시켰다. 염기로 중화과정을 거친 후 에틸 아세테이트로 추출한 후 헥산으로 재결정하여 [중간체 10-b] 68.3 g (수율 40%)을 얻었다.

[0487] [반응식 10-3][중간체 10-c]의 합성

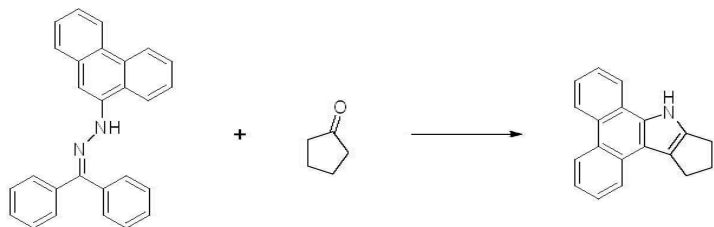


[0488]

[0489] [중간체 10-c]

[0490] 상기 [반응식 8-7]에서 사용한 [중간체 8-f] 대신 다이벤조하이드라존을 사용하고, 2-브로모아이오도벤젠 대신 9-브로모페난트렌을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 10-c] (수율 73%)를 얻었다.

[0491] [반응식 10-4][중간체 10-d]의 합성

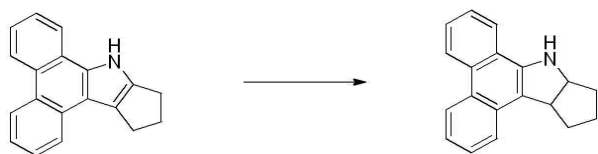


[0492]

[0493] [중간체 10-d]

[0494] 상기 [반응식 10-3]에서 얻은 [중간체 10-c] (30 g, 80.5 mmol), 싸이클로펜타논 (6.78 g, 80.5 mmol), p-톨루엔설폰산 (45.9 g, 241.5 mmol)을 에탄올 200 mL에 넣고 12 시간 동안 환류시켰다. 수산화나트륨으로 염기화시키고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 10-d] 15.7 g (수율 76%)을 얻었다.

[0495] [반응식 10-5][중간체 10-e]의 합성



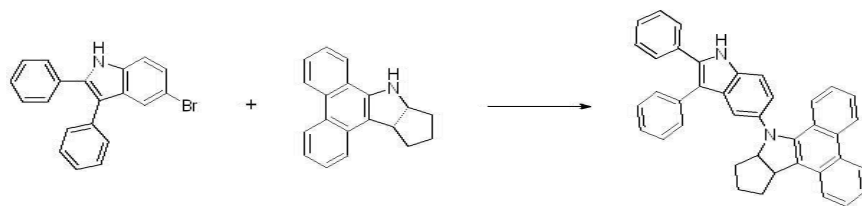
[0496]

[0497] [중간체 10-e]

[0498] 상기 [반응식 10-4]에서 얻은 [중간체 10-d] (20 g, 77.7 mmol)을 아세톤 120 mL에 넣고 교반시켰다. 0 °C로 냉각시킨 후 소듐시아노보로하이드라이드 (9.7 g, 155.4 mmol)을 천천히 적가한 후 3 시간 동안 교반시켰다.

중류수 100 mL 넣은 후 수산화나트륨으로 염기화시킨 후 에틸 아세이트로 추출하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 10-e] 16.5 g (수율 80%)을 얻었다.

[0499] [반응식 10-6][중간체 10-f]의 합성



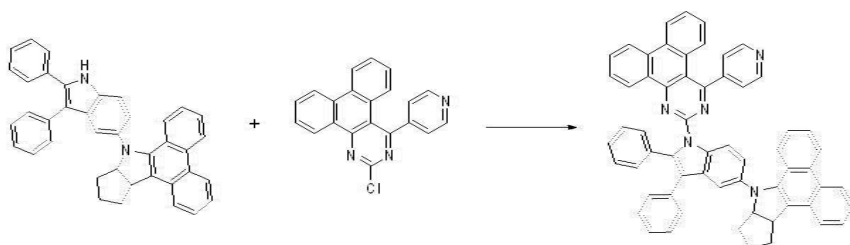
[0500]

[0501]

[중간체 10-f]

[0502] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 10-2]에서 합성한 [중간체 10-b]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 [중간체 10-e]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 10-f] (수율 76%)을 얻었다.

[0503] [반응식 10-7][화합물 10]의 합성



[0504]

[0505]

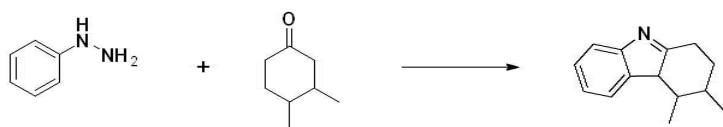
[화합물 10]

[0506] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 10-6]에서 합성한 [중간체 10-f]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 10-1]에서 합성한 [중간체 10-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 10] (수율 48%)을 얻었다.

[0507] MS (MALDI-TOF) : 831.34 m/z [M⁺]

[0508] [합성예 11] 화합물 11의 합성

[0509] [반응식 11-1][중간체 11-a]의 합성



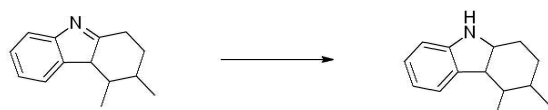
[0510]

[0511]

[중간체 11-a]

[0512] 상기 [반응식 8-1]에서 사용한 2-메틸사이클릭헥사논 대신 3,4-디메틸사이클릭헥사논을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 11-a] (수율 82%)를 얻었다.

[0513] [반응식 11-2][중간체 11-b]의 합성

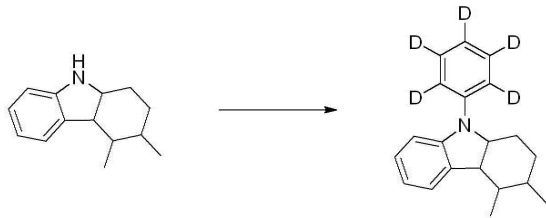


[0514]

[0515] [중간체 11-b]

[0516] 상기 [반응식 10-5]에서 사용한 [중간체 10-d] 대신 상기 [반응식 11-1]에서 합성한 [중간체 11-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 11-b] (수율 83%)를 얻었다.

[0517] [반응식 11-3][중간체 11-c]의 합성

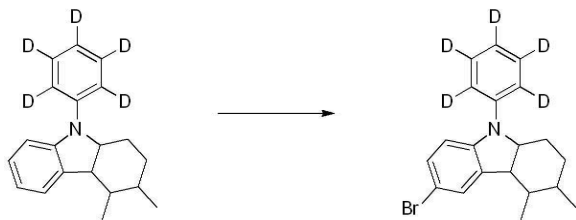


[0518]

[0519] [중간체 11-c]

[0520] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 11-2]에서 합성한 [중간체 11-b]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 펜타듀테레오 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 11-c] (수율 79%)를 얻었다.

[0521] [반응식 11-4][중간체 11-d]의 합성

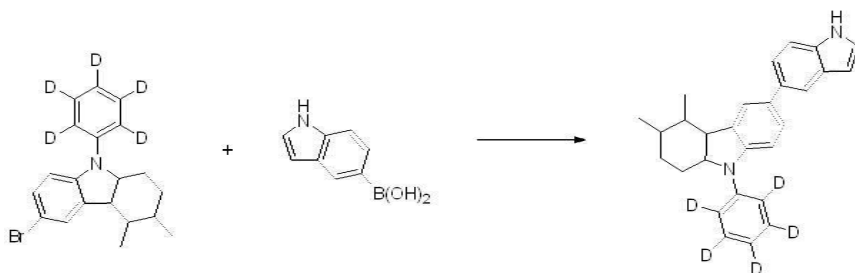


[0522]

[0523] [중간체 11-d]

[0524] 상기 [반응식 4-3]에서 사용한 [중간체 4-b] 대신 상기 [반응식 11-3]에서 합성한 [중간체 11-c]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 11-d] (수율 80%)를 얻었다.

[0525] [반응식 11-5][중간체 11-e]의 합성

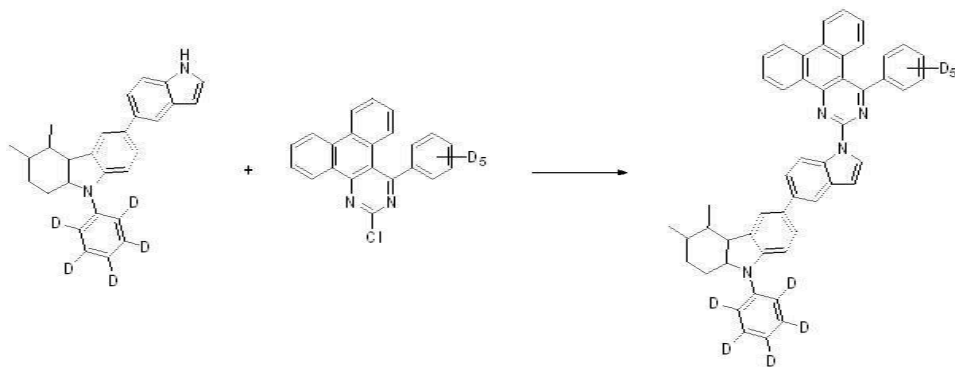


[0526]

[0527] [중간체 11-e]

[0528] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 11-4]에서 합성한 [중간체 11-d]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 5-인돌릴 보론산을 사용하여 [중간체 11-e] (수율 80%)를 얻었다.

[0529] [반응식 11-6][화합물 11]의 합성



[0530]

[0531]

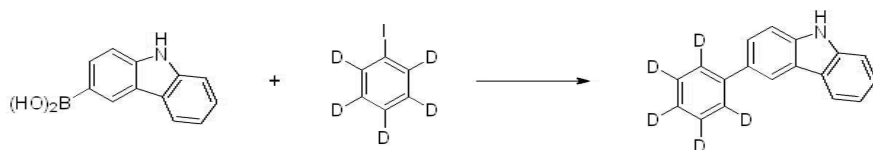
[화합물 11]

[0532] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 11-5]에서 합성한 [중간체 11-e]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 11] (수율 50%)을 얻었다.

[0533] MS (MALDI-TOF) : m/z 726.45 [M^+]

[0534] [합성예 12] 화합물 12의 합성

[0535] [반응식 12-1][중간체 12-a]의 합성



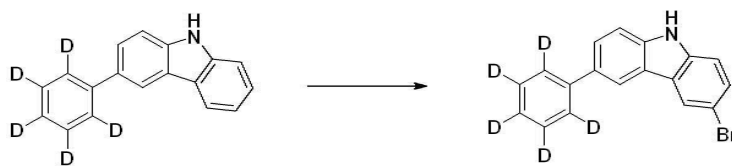
[0536]

[0537]

[중간체 12-a]

[0538] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 펜타듀테레오 아이오도벤젠을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 9H-카바졸-3-일 보론산 사용하여 [중간체 12-a] (수율 83%)을 얻었다.

[0539] [반응식 12-2][중간체 12-b]의 합성



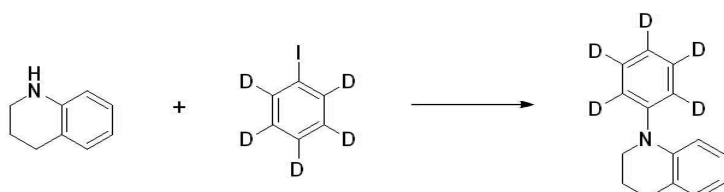
[0540]

[0541]

[중간체 12-b]

[0542] 상기 [반응식 4-3]에서 사용한 [중간체 4-b] 대신 상기 [반응식 12-1]에서 합성한 [중간체 12-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 12-b] (수율 88%)를 얻었다.

[0543] [반응식 12-3][중간체 12-c]의 합성

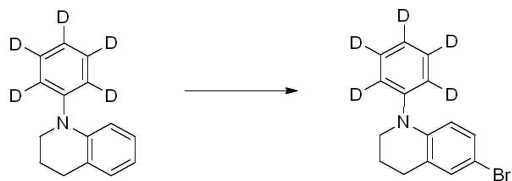


[0544]

[0545] [중간체 12-c]

[0546] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린을 사용하고 [중간체 1-c] 대신 펜타듀테레오 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 12-c] (수율 80%)를 얻었다.

[0547] [반응식 12-4][중간체 12-d]의 합성

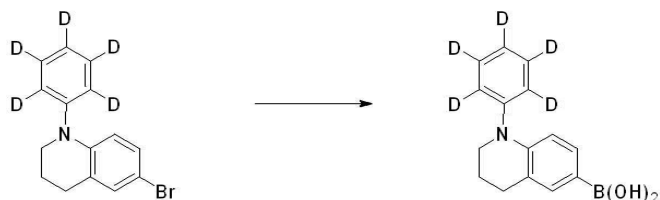


[0548]

[0549] [중간체 12-d]

[0550] 상기 [반응식 4-3]에서 사용한 [중간체 4-b] 대신 상기 [반응식 12-3]에서 합성한 [중간체 12-c]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 12-d] (수율 88%)를 얻었다.

[0551] [반응식 12-5][중간체 12-e]의 합성

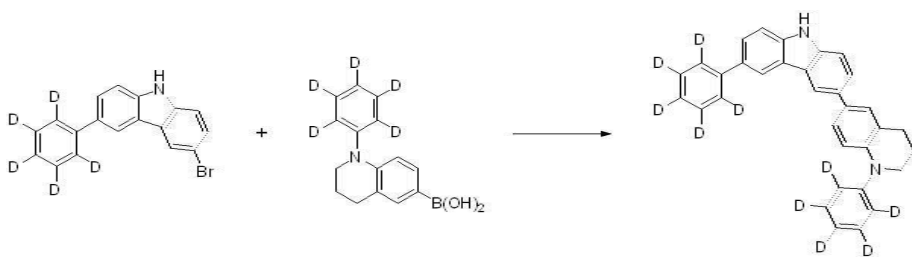


[0552]

[0553] [중간체 12-e]

[0554] 상기 [반응식 6-1]에서 사용한 [중간체 2-a] 대신 [반응식 12-4]에서 합성한 [중간체 12-d]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 12-e] (수율 77%)를 얻었다.

[0555] [반응식 12-6][중간체 12-f]의 합성

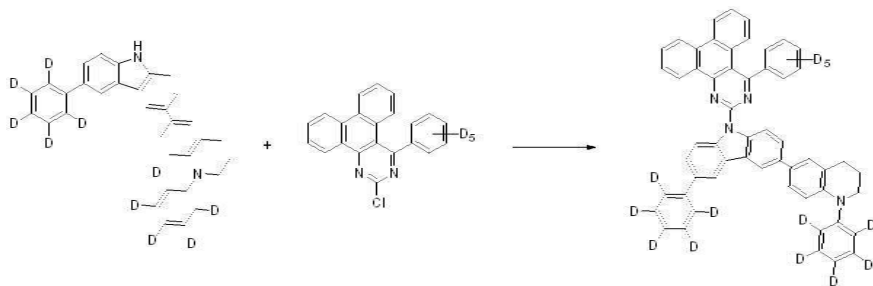


[0556]

[0557] [중간체 12-f]

[0558] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9'-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 12-2]에서 합성한 [중간체 12-b]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 12-5]에서 합성한 [중간체 12-e]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 12-f] (수율 77%)를 얻었다.

[0559] [반응식 12-7][화합물 12]의 합성



[0560]

[0561]

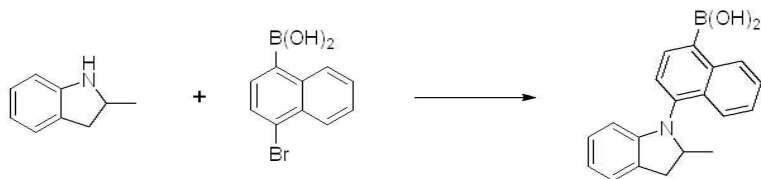
[화합물 12]

[0562] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 12-6]에서 합성한 [중간체 12-f]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 12] (수율 51%)을 얻었다.

[0563] MS (MALDI-TOF) : m/z 789.47 [M^+]

[0564] [합성예 13] 화합물 13의 합성

[0565] [반응식 13-1][중간체 13-a]의 합성



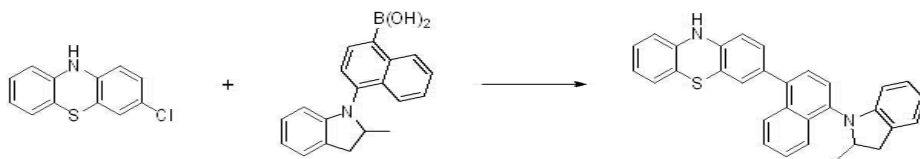
[0566]

[0567]

[중간체 13-a]

[0568] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 2-메틸인돌린을 사용하고, [중간체 1-c] 대신 4-브로모-1-나프틸 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 13-a] (수율 76%)를 얻었다.

[0569] [반응식 13-2][중간체 13-b]의 합성



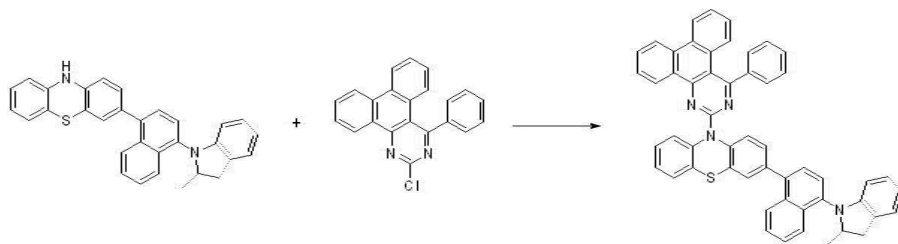
[0570]

[0571]

[중간체 13-b]

[0572] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 3-클로로-10H-페노티아진을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 13-1]에서 합성한 [중간체 13-a]를 사용하여 [중간체 13-b] (수율 77%)을 얻었다.

[0573] [반응식 13-3][화합물 13]의 합성



[0574]

[0575]

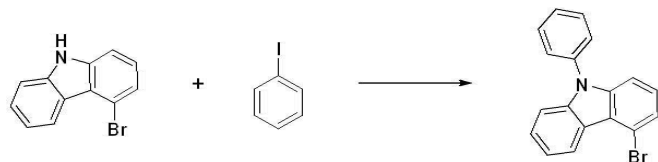
[화합물 13]

[0576] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 13-2]에서 합성한 [중간체 13-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 13] (수율 53%)을 얻었다.

[0577] MS (MALDI-TOF) : m/z 760.27 [M^+]

[0578] [합성예 14] 화합물 14의 합성

[0579] [반응식 14-1][중간체 14-a]의 합성



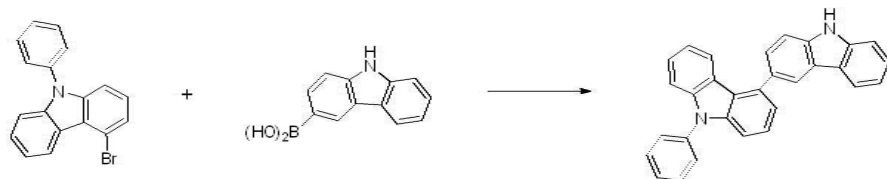
[0580]

[0581]

[중간체 14-a]

[0582] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 4-브로모-9H-카바졸을 사용하고, [중간체 1-c] 대신 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 14-a] (수율 86%)를 얻었다.

[0583] [반응식 14-2][중간체 14-b]의 합성



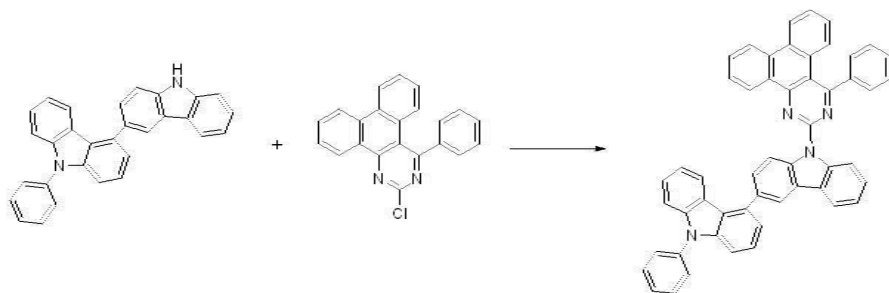
[0584]

[0585]

[중간체 14-b]

[0586] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 14-1]에서 합성한 [중간체 14-a]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 9H-카바졸-3-일 보론산을 사용하여 [중간체 14-b] (수율 80%)을 얻었다.

[0587] [반응식 14-3][화합물 14]의 합성



[0588]

[0589]

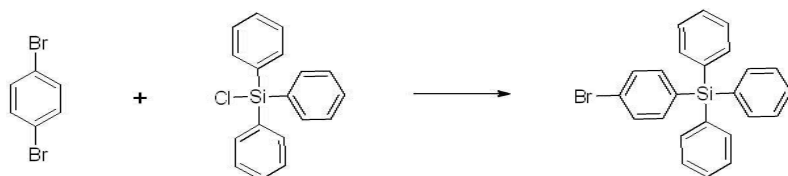
[화합물 14]

[0590] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 14-2]에서 합성한 [중간체 14-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 14] (수율 50%)을 얻었다.

[0591] MS (MALDI-TOF) : m/z 712.26 [M^+]

[0592] [합성예 15] 화합물 15의 합성

[0593] [반응식 15-1][중간체 15-a]의 합성



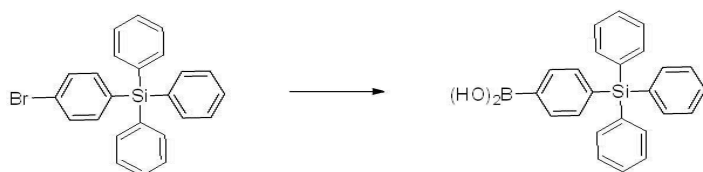
[0594]

[0595]

[중간체 15-a]

[0596] 1,4-다이브로모벤젠 (15 g, 63.58 mmol)을 테트라하이드로퓨란 300 mL에 넣고 -78°C 에서 1.6 M 노르말-부틸리튬 (26.7 mL, 66.76 mmol)를 천천히 적가한 후 1 시간 동안 교반시켰다. 클로로트리페닐실란 20.6 mL을 테트라하이드로퓨란 70 mL에 녹여 첨가한 후 상온에서 12 시간 동안 교반시켰다. 에틸 아세테이트로 추출하고 에틸 아세테이트와 메탄올로 재결정하여 [중간체 15-a] 17.5 g (수율 66%)을 얻었다.

[0597] [반응식 15-2][중간체 15-b]의 합성



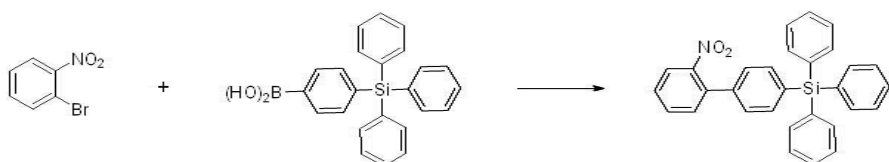
[0598]

[0599]

[중간체 15-b]

[0600] 상기 [반응식 6-1]에서 사용한 [중간체 2-a] 대신 상기 [반응식 15-1]에서 합성한 [중간체 15-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 15-b] (수율 76%)를 얻었다.

[0601] [반응식 15-3][중간체 15-c]의 합성



[0602]

[0603]

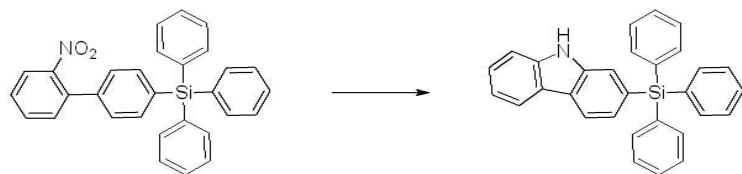
[중간체 15-c]

[0604]

상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 2-브로모니트로벤젠을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 15-2]에서 합성한 [중간체 15-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 15-c] (수율 97%)를 얻었다.

[0605]

[반응식 15-4][중간체 15-d]의 합성



[0606]

[0607]

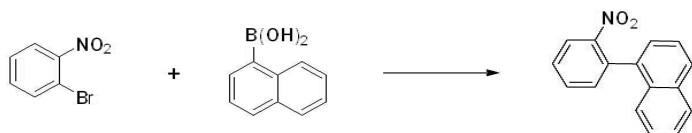
[중간체 15-d]

[0608]

상기 [반응식 15-3]에서 얻은 [중간체 15-c] (82.3 g, 180 mmol)을 1,2-다이클로로벤젠 400 mL에 넣고 트리ethyl포스파이트 800 mL를 넣고 150 °C에서 12 시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각하고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 [중간체 15-d] (수율 78%)를 얻었다.

[0609]

[반응식 15-5][중간체 15-e]의 합성



[0610]

[0611]

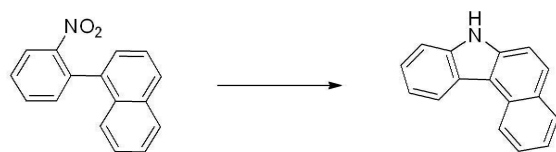
[중간체 15-e]

[0612]

상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 2-브로모니트로벤젠을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 1-나프탈렌 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 15-e] (수율 91%)를 얻었다.

[0613]

[반응식 15-6][중간체 15-f]의 합성



[0614]

[0615]

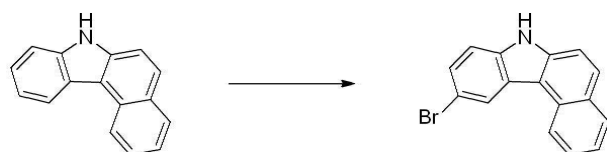
[중간체 15-f]

[0616]

상기 [반응식 15-4]에서 사용한 [중간체 15-c] 대신 상기 [반응식 15-5]에서 합성한 [중간체 15-e]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 15-f] (수율 81%)를 얻었다.

[0617]

[반응식 15-7][중간체 15-g]의 합성



[0618]

[0619]

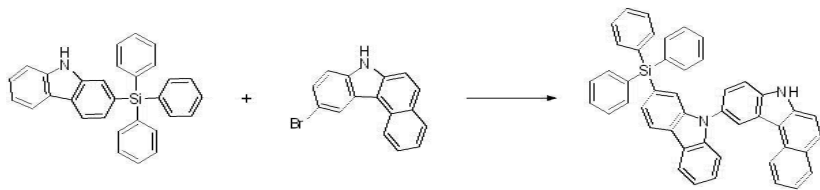
[중간체 15-g]

[0620]

상기 [반응식 4-3]에서 사용한 [중간체 4-b] 대신 상기 [반응식 15-6]에서 합성한 [중간체 15-f]를 사용하여

동일한 방법으로 [중간체 15-g] (수율 94%)를 얻었다.

[0621] [반응식 15-8][중간체 15-h]의 합성

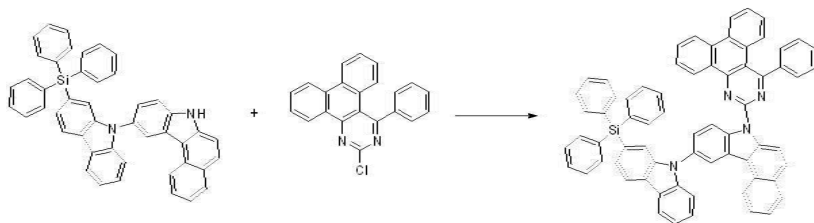


[0622]

[0623] [중간체 15-h]

[0624] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 15-4]에서 합성한 [중간체 15-d]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 [반응식 15-7]에서 합성한 [중간체 15-g]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 15-h] (수율 86%)를 얻었다.

[0625] [반응식 15-9][화합물 15]의 합성



[0626]

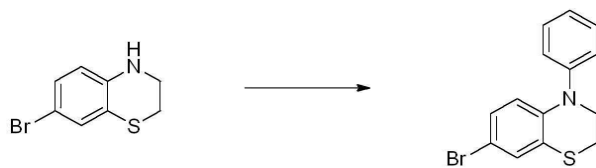
[0627] [화합물 15]

[0628] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 15-8]에서 합성한 [중간체 15-h]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 15] (수율 47%)를 얻었다.

[0629] MS (MALDI-TOF) : m/z 944.33 [M^+]

[0630] [합성예 16] 화합물 16의 합성

[0631] [반응식 16-1][중간체 16-a]의 합성

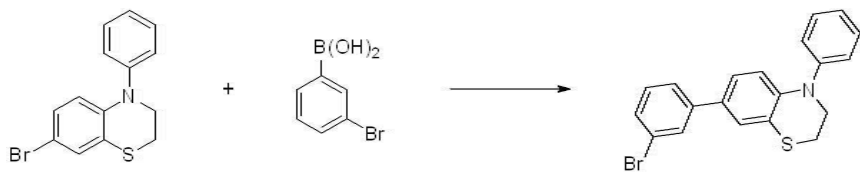


[0632]

[0633] [중간체 16-a]

[0634] 상기 [반응식 7-3]에서 사용한 2,3,4,9-테트라하이드로-1H-카바졸 대신 7-브로모-3,4-다이하이드로-2H-1,4-벤조티아진을 사용하고, 1,4-다이브로모벤젠 대신 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 16-a] (수율 80%)를 얻었다.

[0635] [반응식 16-2][중간체 16-b]의 합성



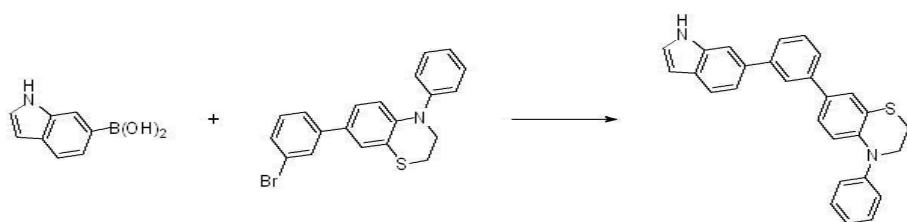
[0636]

[0637]

[중간체 16-b]

[0638] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 16-1]에서 합성한 [중간체 16-a]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 3-브로모페닐 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 16-b] (수율 85%)를 얻었다.

[0639] [반응식 16-3][중간체 16-c]의 합성



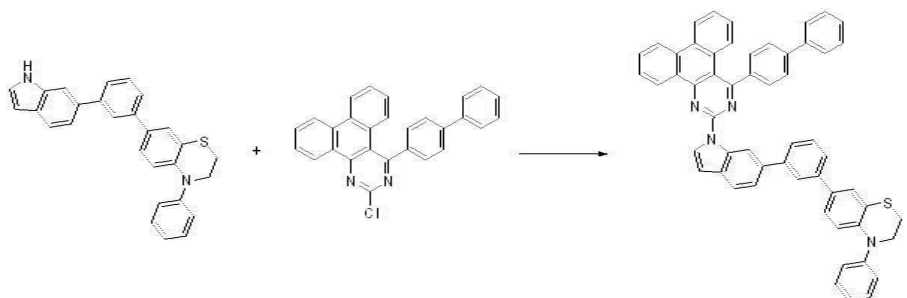
[0640]

[0641]

[중간체 16-c]

[0642] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 16-2]에서 합성한 [중간체 16-b]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 6-인돌릴 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 16-c] (수율 79%)를 얻었다.

[0643] [반응식 16-4][화합물 16]의 합성



[0644]

[0645]

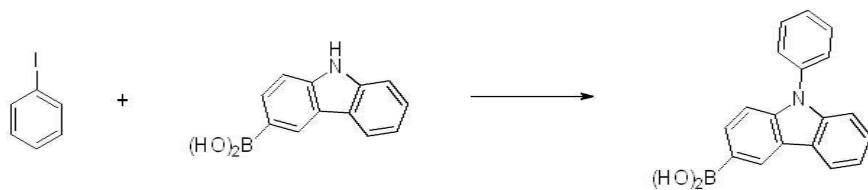
[화합물 16]

[0646] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 16-3]에서 합성한 [중간체 16-c]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 5-1]에서 합성한 [중간체 5-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 16] (수율 49%)를 얻었다.

[0647] MS (MALDI-TOF) : m/z 798.28 [M^+]

[0648] [합성예 17] 화합물 17의 합성

[0649] [반응식 17-1][중간체 17-a]의 합성



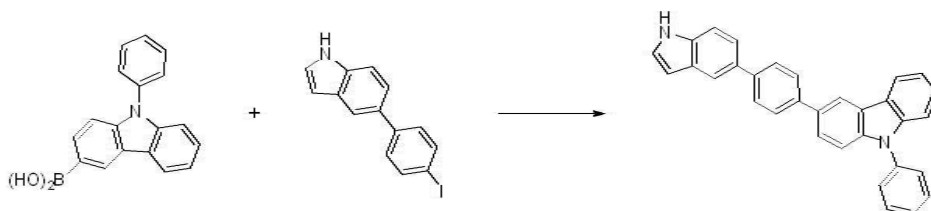
[0650]

[0651]

[중간체 17-a]

[0652] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 9H-카바졸-3-일 보론산을 사용하고 [중간체 1-c] 대신 아이오도벤젠을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 17-a] (수율 84%)을 얻었다.

[0653] [반응식 17-2][중간체 17-b]의 합성



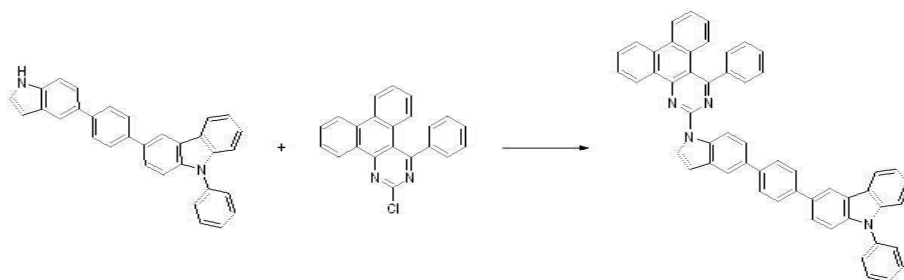
[0654]

[0655]

[중간체 17-b]

[0656] 상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 5-2]에서 합성한 [중간체 5-b]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 17-1]에서 합성한 [중간체 17-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 17-b] (수율 78%)를 얻었다.

[0657] [반응식 17-3][화합물 17]의 합성



[0658]

[0659]

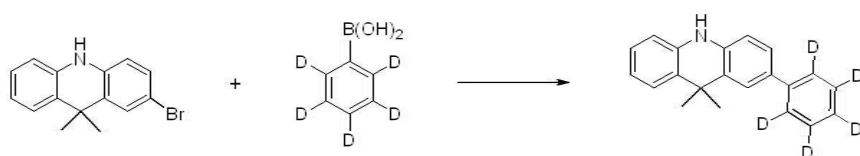
[화합물 17]

[0660] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 17-2]에서 합성한 [중간체 17-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 17] (수율 49%)을 얻었다.

[0661] MS (MALDI-TOF) : m/z 738.28 [M^+]

[0662] [합성예 18] 화합물 18의 합성

[0663] [반응식 18-1][중간체 18-a]의 합성



[0664]

[0665]

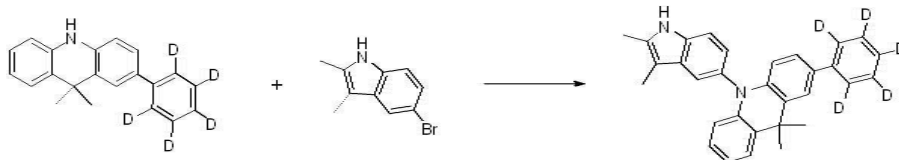
[중간체 18-a]

[0666]

상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 상기 [반응식 3-4]에서 합성한 [중간체 3-d]를 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 펜타듀테레오페닐 보론산을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 18-a] (수율 82%)를 얻었다.

[0667]

[반응식 18-2][중간체 18-b]의 합성



[0668]

[0669]

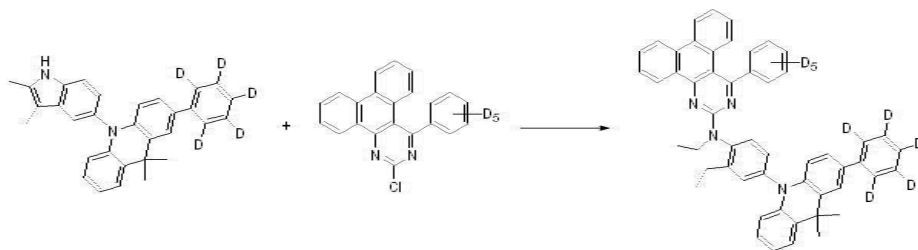
[중간체 18-b]

[0670]

상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 18-1]에서 합성한 [중간체 18-a]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 7-2]에서 합성한 [중간체 7-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 18-b] (수율 76%)을 얻었다.

[0671]

[반응식 18-3][화합물 18]의 합성



[0672]

[0673]

[화합물 18]

[0674]

상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 18-2]에서 합성한 [중간체 18-b]를 사용하고 [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 3-1]에서 합성한 [중간체 3-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 18] (수율 52%)을 얻었다.

[0675]

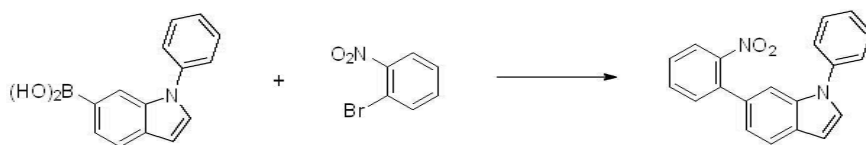
MS (MALDI-TOF) : m/z 762.45 [M^+]

[0676]

[합성예 19] 화합물 19의 합성

[0677]

[반응식 19-1][중간체 19-a]의 합성



[0678]

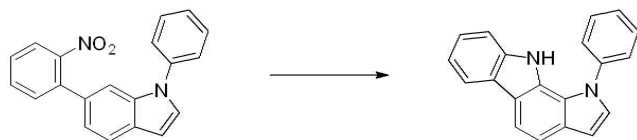
[0679]

[중간체 19-a]

[0680]

상기 [반응식 1-4]에서 사용한 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 대신 2-브로모니트로벤젠을 사용하고, 4-아이오도페닐 보론산 대신 상기 [반응식 6-1]에서 합성한 [중간체 6-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 19-a] (수율 78%)를 얻었다.

[0681] [반응식 19-2][중간체 19-b]의 합성

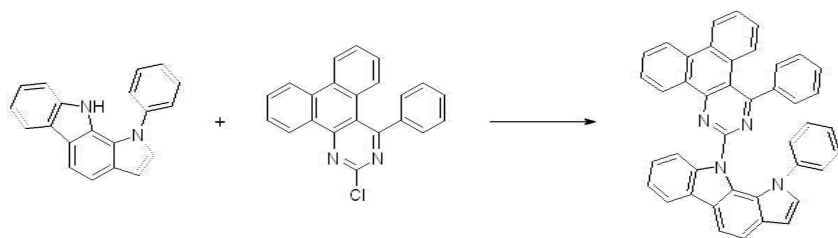


[0682]

[0683] [중간체 19-b]

[0684] 상기 [반응식 15-4]에서 사용한 [중간체 15-c] 대신 상기 [중간체 19-1]에서 합성한 [중간체 19-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 19-b] (수율 65%)를 얻었다.

[0685] [반응식 19-3][화합물 19]의 합성



[0686]

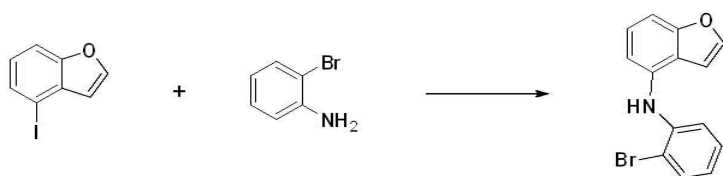
[0687] [화합물 19]

[0688] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 19-2]에서 합성한 [중간체 19-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 19] (수율 48%)을 얻었다.

[0689] MS (MALDI-TOF) : m/z 586.22 [M^+]

[0690] [합성예 20] 화합물 20의 합성

[0691] [반응식 20-1][중간체 20-a]의 합성

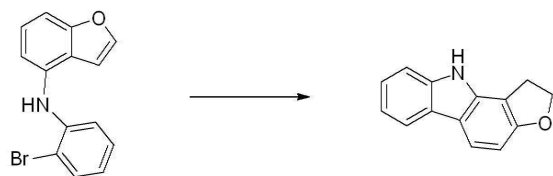


[0692]

[0693] [중간체 20-a]

[0694] 상기 [반응식 8-7]에서 사용한 [중간체 8-f] 대신 2-브로모아닐린을 사용하고, 2-브로모아이오도벤젠 대신 4-아이오도벤조퓨란을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 20-a] (수율 47%)을 얻었다.

[0695] [반응식 20-2][중간체 20-b]의 합성

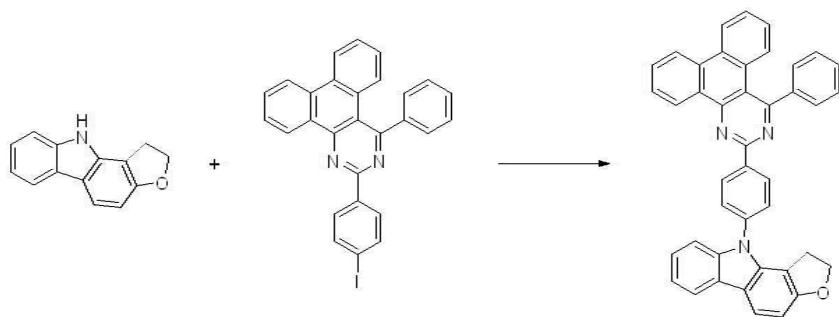


[0696]

[0697] [중간체 20-b]

[0698] 상기 [반응식 8-8]에서 사용한 [중간체 8-g] 대신 [반응식 20-1]에서 합성한 [중간체 20-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 20-b] (수율 44%)를 얻었다.

[0699] [반응식 20-3][화합물 20]의 합성



[0700]

[0701]

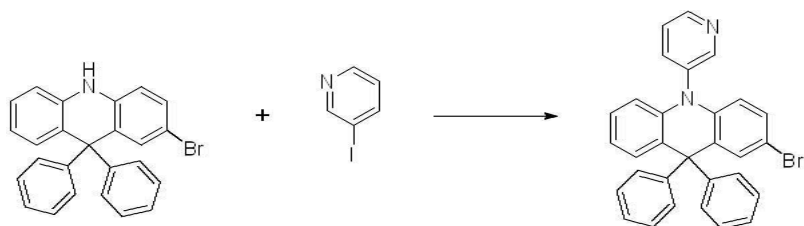
[화합물 20]

[0702] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 20-2]에서 합성한 [중간체 20-b]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 상기 [반응식 5-4]에서 합성한 [중간체 5-d]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 20] (수율 53%)을 얻었다.

[0703] MS (MALDI-TOF) : m/z 589.22 $[M]^+$

[0704] [합성예 21] 화합물 21의 합성

[0705] [반응식 21-1][중간체 21-a]의 합성



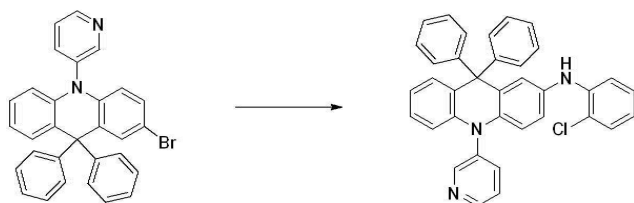
[0706]

[0707]

[중간체 21-a]

[0708] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 9-1]에서 합성한 [중간체 9-a]를 사용하고, [중간체 1-c] 대신 3-아이오도피리딘을 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 21-a] (수율 76%)을 얻었다.

[0709] [반응식 21-2][중간체 21-b]의 합성



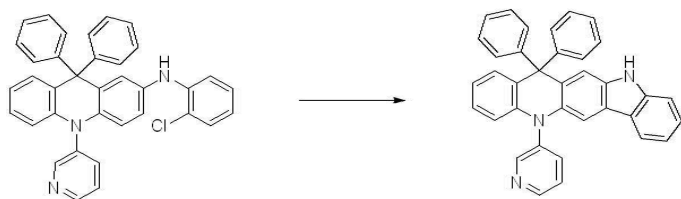
[0710]

[0711]

[중간체 21-b]

[0712] 상기 [반응식 8-7]에서 사용한 [중간체 8-f] 대신 2-클로로아닐린을 사용하고, 2-브로모아이오도벤젠 대신 상기 [반응식 21-1]에서 합성한 [중간체 21-a]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 21-b] (수율 60%)을 얻었다.

[0713] [반응식 21-3][중간체 21-c]의 합성

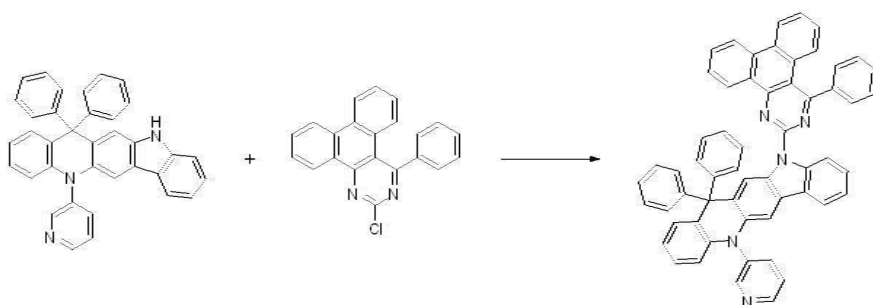


[0714]

[0715] [중간체 21-c]

[0716] 상기 [반응식 8-8]에서 사용한 [중간체 8-g] 대신 상기 [반응식 21-2]에서 합성한 [중간체 21-b]를 사용하여 동일한 방법으로 [중간체 21-c] (수율 47%)를 얻었다.

[0717] [반응식 21-4][화합물 21]의 합성



[0718]

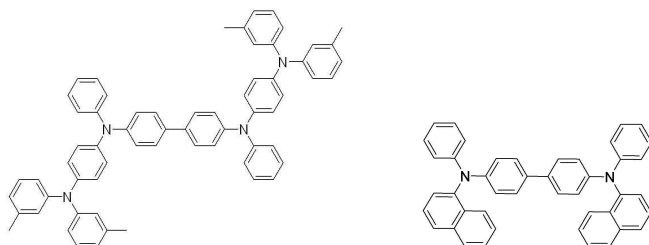
[0719] [화합물 21]

[0720] 상기 [반응식 1-6]에서 사용한 [중간체 1-e] 대신 상기 [반응식 21-3]에서 합성한 [중간체 21-c]를 사용하여 동일한 방법으로 [화합물 21] (수율 47%)을 얻었다.

[0721] MS (MALDI-TOF) : m/z 803.30 [M^+]

[0722] [실시예 1 내지 21] 유기 발광다이오드의 제조

[0723] ITO 글래스의 발광 면적이 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 DNTPD(700 Å), α -NPB (300 Å), 본 발명에 의해 제조된 화합물 1 내지 21 + $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (10%) (300 Å), Alq_3 (350 Å), LiF (5 Å), Al (1,000 Å)의 순서로 성막하였으며, 0.4 mA에서 측정을 하였다.



[0724]

[0725] [DNTPD]

[α -NPB]

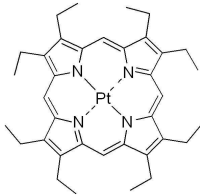


[0726]

[0727] [(piq)₂Ir(acac)] [Alq₃]

[0728] [실시예 22]

[0729] 실시예 22를 위한 유기발광다이오드 소자는 상기 실시예 1 내지 21의 소자구조에서 발광층에 [화합물 14]를 사용하였으며, [(piq)₂Ir(acac)] 대신 [PTOEP]를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였으며 [PTOEP]의 구조는 아래와 같다.

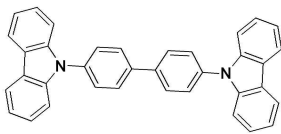


[0730]

[0731] [PTOEP]

[0732] [비교예 1]

[0733] 비교예 1을 위한 유기발광다이오드 소자는 상기 실시예의 소자구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 일반적으로 인광호스트 물질로 많이 사용되고 있는 CBP 를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였으며 상기 CBP 의 구조는 아래와 같다.

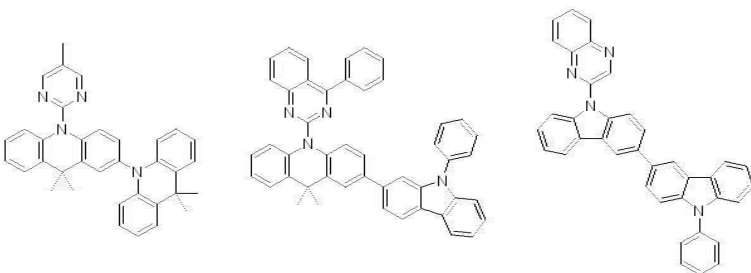


[0734]

[0735] [CBP]

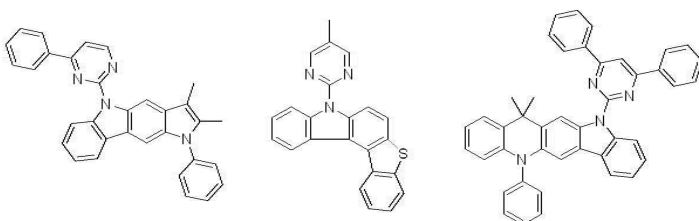
[0736] [비교예 2 내지 7]

[0737] 비교예 2 내지 7을 위한 유기발광다이오드 소자는 상기 실시예 1 내지 21의 소자구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 하기의 [화합물 101] 내지 [화합물 106]를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였으며 그 구조는 아래와 같다.



[0738]

[0739] [화합물 101] [화합물 102] [화합물 103]



[0740]

[0741] [화합물 104] [화합물 105] [화합물 106]

[0742] [비교예 8]

[0743] 비교예 8을 위한 유기발광다이오드 소자는 상기 실시예 22의 소자구조에서 발명에 의해 제조된 [화합물 14] 대신 상기 [화합물 102]을 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였다.

[0744] 상기 실시예 1 내지 22, 비교예 1 내지 8에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대하여, 전압, 전류밀도, 휘도, 색 좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.

[0745] T_{90} 은 휘도가 초기휘도(5000nit)에서 90%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

표 1

구분	호스트	도판트	전압(V)	휘도 (Cd/m ²)	CIE _x	CIE _y	T ₉₀
실시예1	화합물 1	(piq) ₂ Ir(acac)	4	1500	0.673	0.323	1305
실시예2	화합물 2	(piq) ₂ Ir(acac)	3.9	1290	0.672	0.326	1120
실시예3	화합물 3	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1980	0.669	0.323	1490
실시예4	화합물 4	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1820	0.669	0.323	1513
실시예5	화합물 5	(piq) ₂ Ir(acac)	3.9	1830	0.672	0.327	1350
실시예6	화합물 6	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1900	0.673	0.324	1695
실시예7	화합물 7	(piq) ₂ Ir(acac)	3.3	1790	0.674	0.326	1535
실시예8	화합물 8	(piq) ₂ Ir(acac)	3.2	1510	0.676	0.323	1277
실시예9	화합물 9	(piq) ₂ Ir(acac)	3.3	1320	0.672	0.324	1590
실시예10	화합물 10	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1850	0.674	0.323	1430
실시예11	화합물 11	(piq) ₂ Ir(acac)	3.7	1990	0.673	0.328	1522
실시예12	화합물 12	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1890	0.677	0.325	1536
실시예13	화합물 13	(piq) ₂ Ir(acac)	3.9	1850	0.675	0.324	1273
실시예14	화합물 14	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1890	0.675	0.322	1713
실시예15	화합물 15	(piq) ₂ Ir(acac)	3.9	1850	0.674	0.324	1095
실시예16	화합물 16	(piq) ₂ Ir(acac)	3.5	1120	0.675	0.325	1244
실시예17	화합물 17	(piq) ₂ Ir(acac)	3.4	1080	0.676	0.329	1600
실시예18	화합물 18	(piq) ₂ Ir(acac)	3.4	1160	0.667	0.32	1680
실시예19	화합물 19	(piq) ₂ Ir(acac)	4	1860	0.671	0.329	1538
실시예20	화합물 20	(piq) ₂ Ir(acac)	4.1	1700	0.667	0.332	1310
실시예21	화합물 21	(piq) ₂ Ir(acac)	4.2	1850	0.675	0.325	1275
실시예22	화합물 14	PTOEP	3.8	1940	0.676	0.323	1438
비교예1	CBP	(piq) ₂ Ir(acac)	7.9	350	0.667	0.324	125
비교예2	화합물 101	(piq) ₂ Ir(acac)	4.2	1310	0.676	0.326	312
비교예3	화합물 102	(piq) ₂ Ir(acac)	3.8	1830	0.674	0.325	1180
비교예4	화합물 103	(piq) ₂ Ir(acac)	3.9	1280	0.675	0.325	162
비교예5	화합물 104	(piq) ₂ Ir(acac)	4.3	1010	0.675	0.326	5
비교예6	화합물 105	(piq) ₂ Ir(acac)	4.2	1210	0.673	0.327	281
비교예7	화합물 106	(piq) ₂ Ir(acac)	4	1550	0.67	0.324	332
비교예8	화합물 102	PTOEP	4	1760	0.667	0.327	890

[0747] 상기 [표 1]에서 보는 바와 같이 본 발명에 의하여 확보된 유기화합물은 인광 발광성 호스트 재료로 많이 쓰이는 호스트물질 중 CBP에 비하여 훨씬 낮은 구동전압과 높은 발광효율 그리고 장수명을 가진다.

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10

专利名称(译)	标题：有机发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140114490A	公开(公告)日	2014-09-29
申请号	KR1020130027211	申请日	2013-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	SHIN BONG KI 신봉기 PARK JI HEE 박지희 PARK BU BAE 박부배 YUN JAE HONG 윤재홍 PARK KYUNG HWA 박경화 LEE BONG HYANG 이봉향		
发明人	신봉기 박지희 박부배 윤재홍 박경화 이봉향		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 C07D403/04 C09K11/06 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0062 H01L51/5012 H01L51/5024		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光化合物本发明涉及一种有机电致发光化合物，其特征在于是由下式(1)表示的化合物，并且采用本发明的有机电致发光化合物的有机电致发光器件是使用常规磷光主体材料的器件。可以实现更低的驱动电压，从而实现优异的功率效率，发光效率和长寿命。[化学式1]

80
70
60
50
40
30
20
10