

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0063707 (43) 공개일자 2018년06월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01) C07D 405/12 (2006.01) C07D 409/12 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)		(71) 출원인 (주)피엔에이치테크 경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25, 706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)
(52) CPC특허분류 C09K 11/06 (2013.01) C07D 307/91 (2013.01)		(72) 발명자 현서용 경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호 정성욱 충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호 (뒷면에 계속)
(21) 출원번호	10-2016-0163809	(74) 대리인 정은열
(22) 출원일자	2016년12월02일	
심사청구일자	없음	

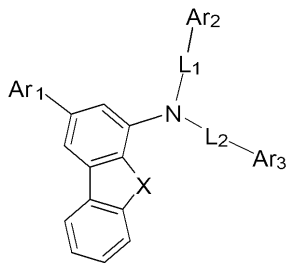
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기발광소자에 채용되는 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 I]로 표시되는 것을 특징으로 하고, 이를 전자 저지층에 채용하여 종래 소자에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수한 유기발광소자를 구현할 수 있는 유기발광 화합물에 관한 것이다.

[화학식 I]



(52) CPC특허분류

C07D 333/76 (2013.01)

C07D 405/12 (2013.01)

C07D 409/12 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

C09K 2211/1092 (2013.01)

(72) 발명자

윤석근

경기도 화성시 병점중앙로 230-10, 105동 304호

이인호

경기도 수원시 권선구 일월천로15번길 14-9, 203호

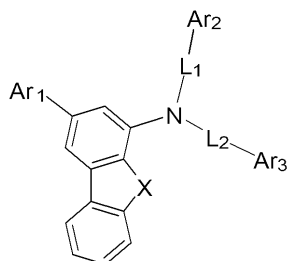
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,

X는 CR₁R₂, O 또는 S이고,

상기 R₁ 내지 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 중에서 선택되며,

상기 R₁ 내지 R₂는 서로 또는 인접한 치환기와 연결되어 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 형성할 수 있고,

L₁ 내지 L₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 아틸렌기, 치환 또는 비치환된 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기, 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로아틸렌기이며,

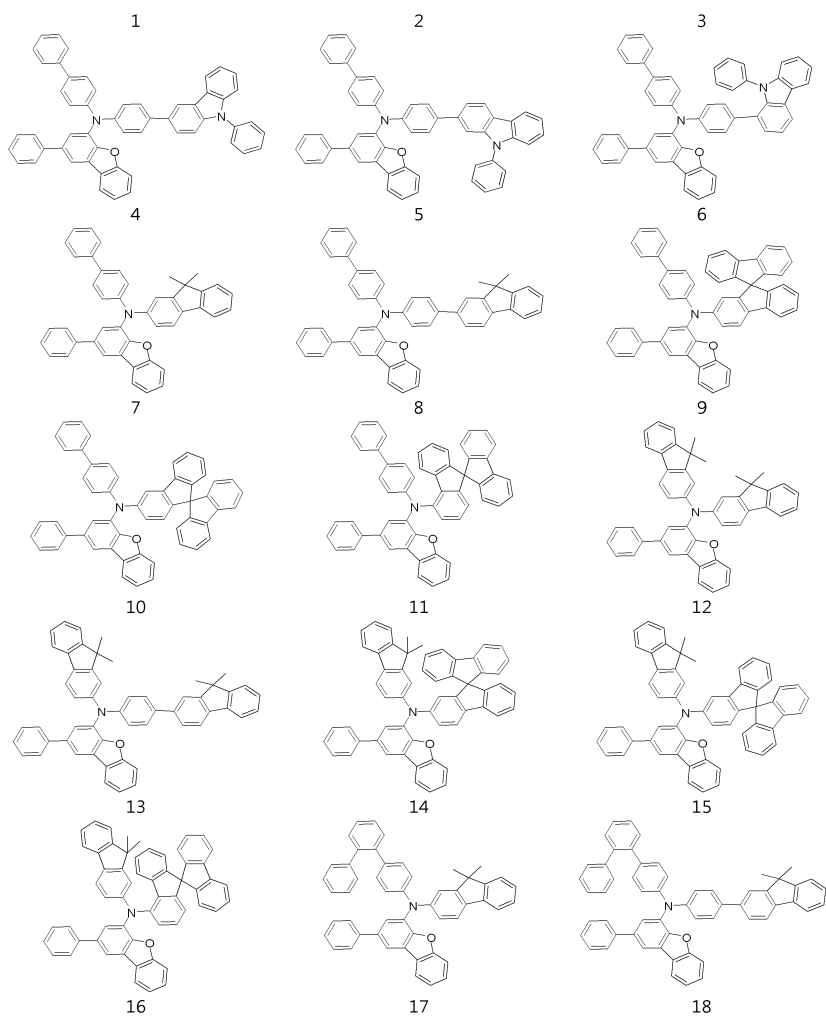
Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

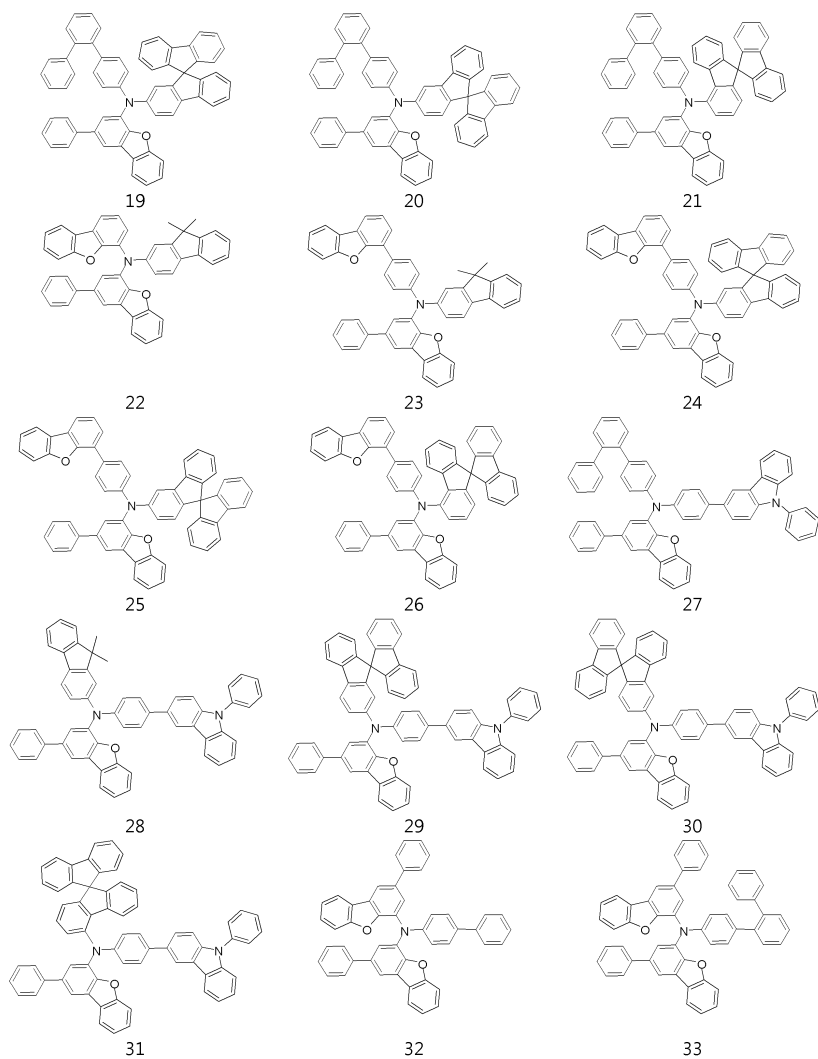
상기 치환 또는 비치환이란 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 실릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

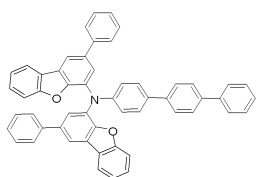
청구항 2

제1항에 있어서,

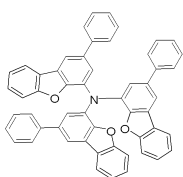
상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 하기 화합물 1 내지 화합물 183으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:



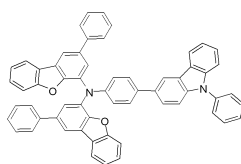




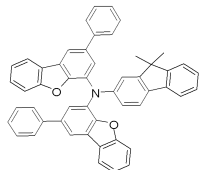
34



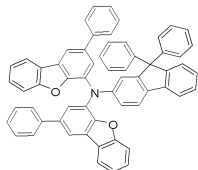
35



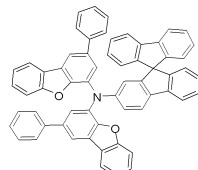
36



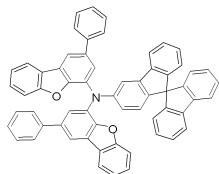
37



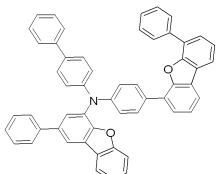
38



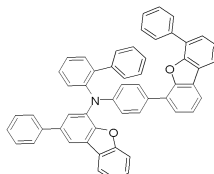
39



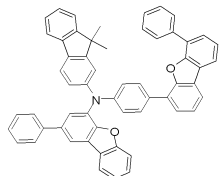
40



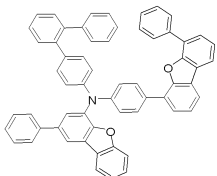
41



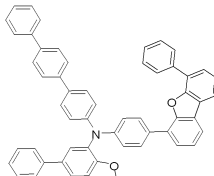
42



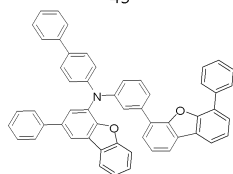
43



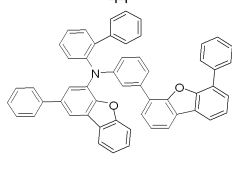
44



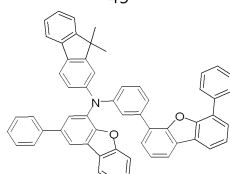
45



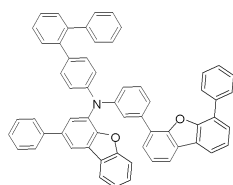
46



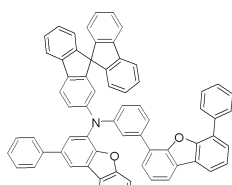
47



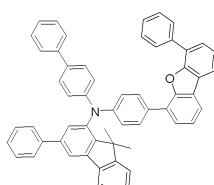
48



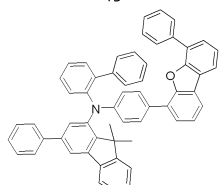
49



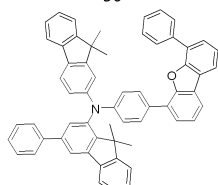
50



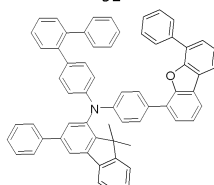
51



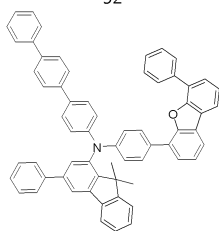
52



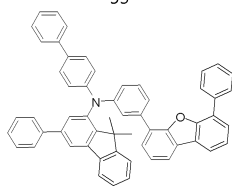
53



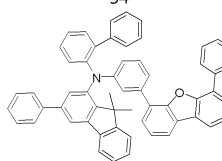
54



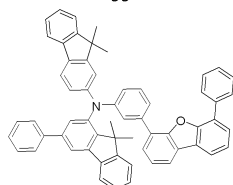
55



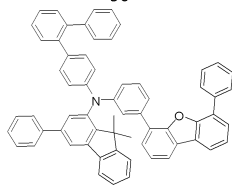
56



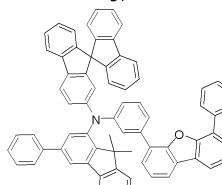
57



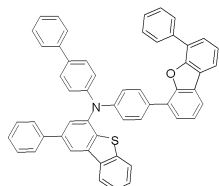
58



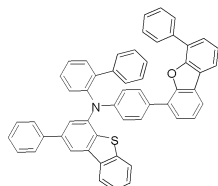
59



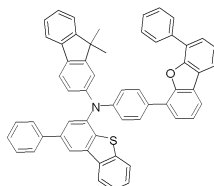
60



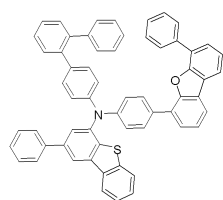
61



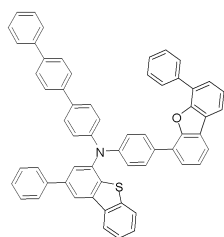
62



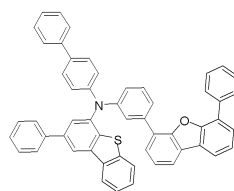
63



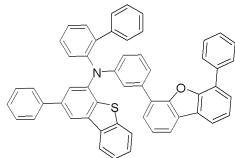
64



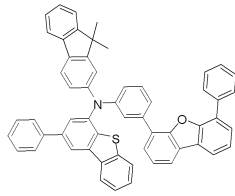
65



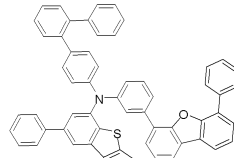
66



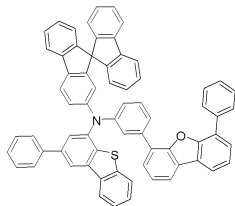
67



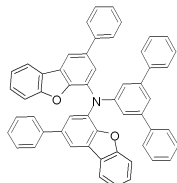
68



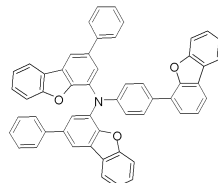
69



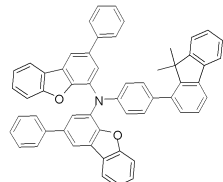
70



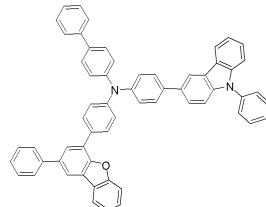
71



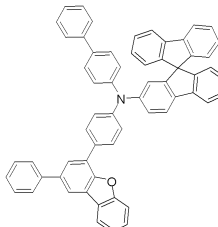
72



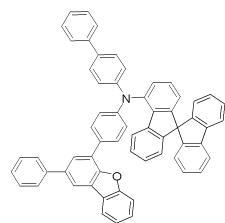
73



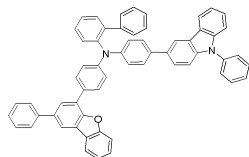
74



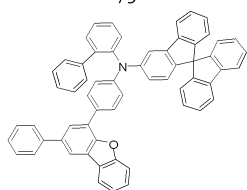
75



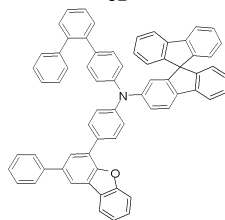
76



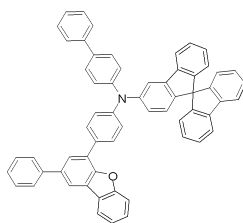
79



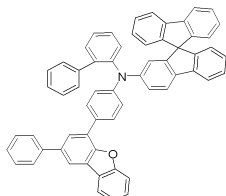
82



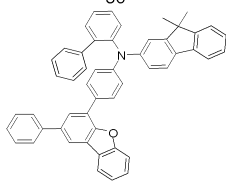
85



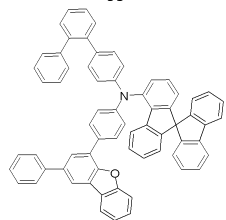
77



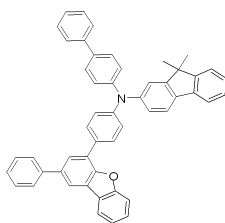
80



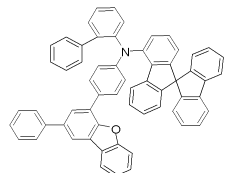
83



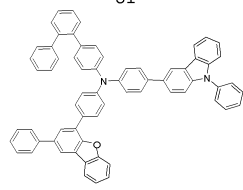
86



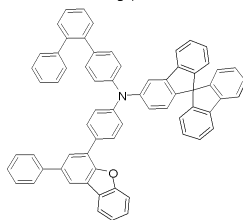
78



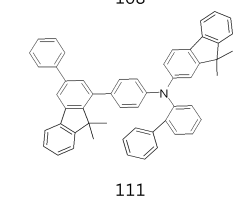
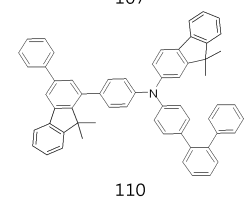
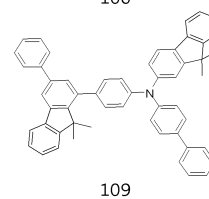
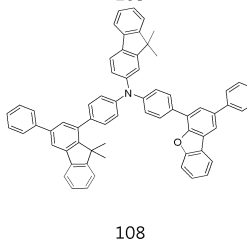
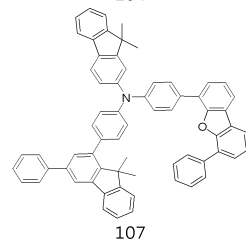
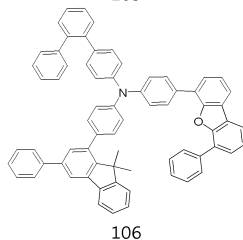
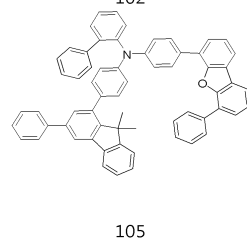
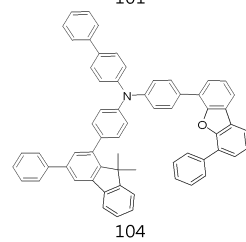
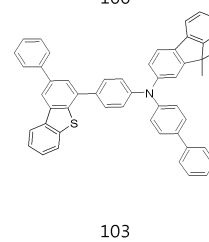
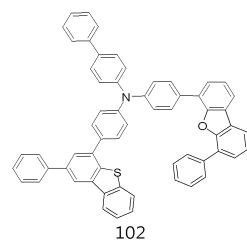
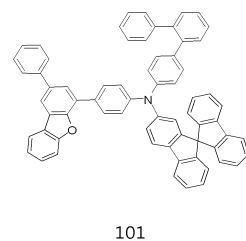
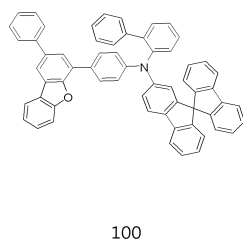
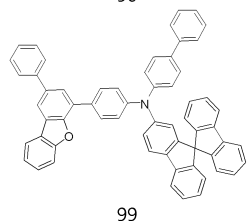
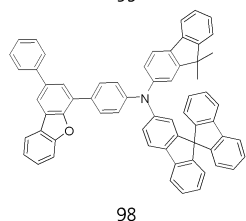
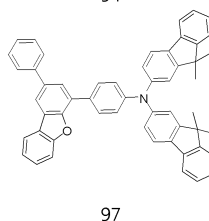
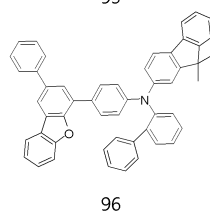
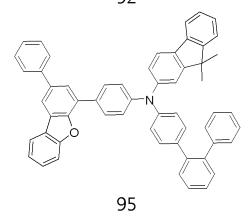
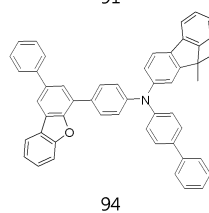
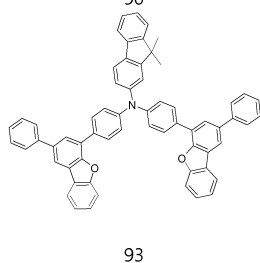
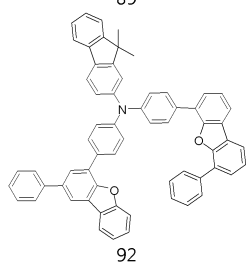
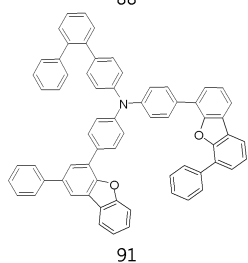
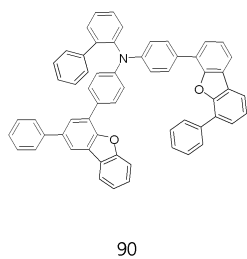
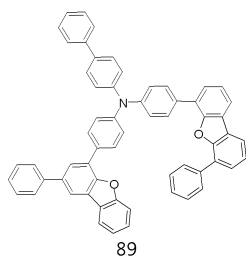
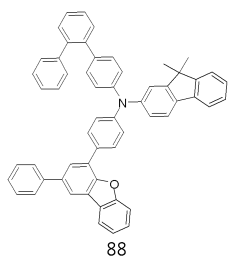
81

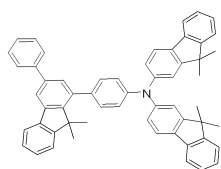


84

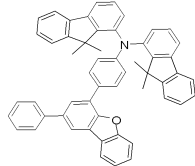


87

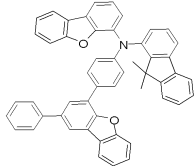




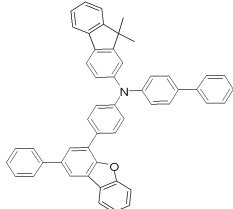
112



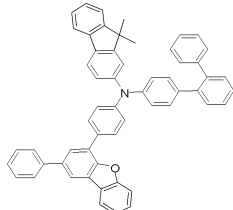
113



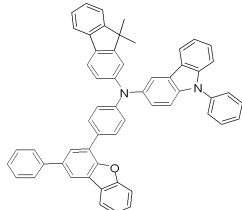
114



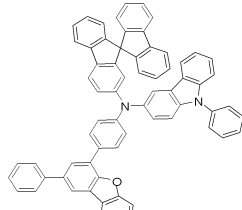
115



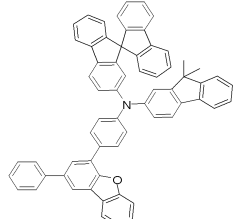
116



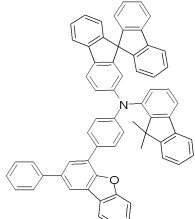
117



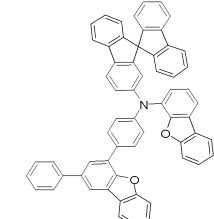
118



119



120



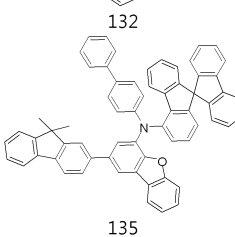
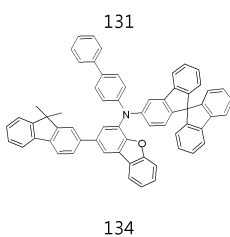
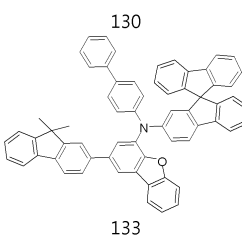
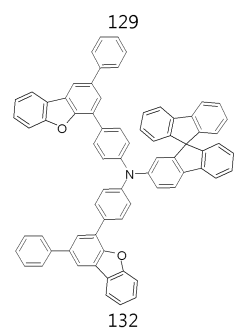
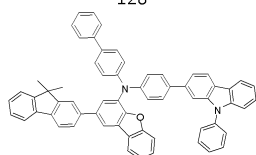
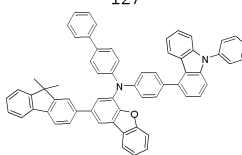
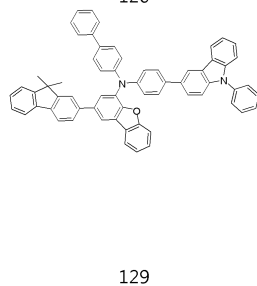
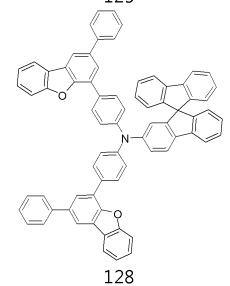
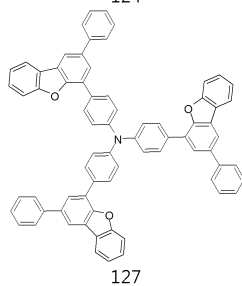
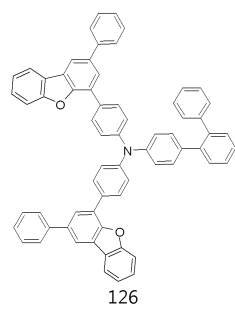
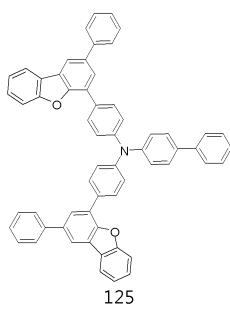
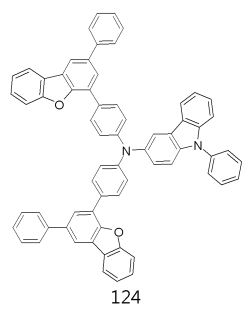
121

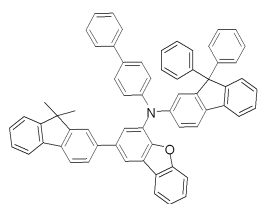


122

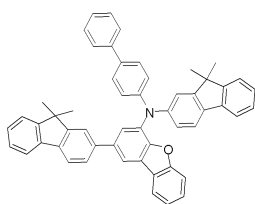


123

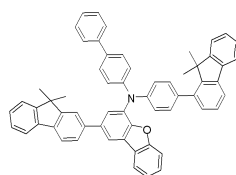




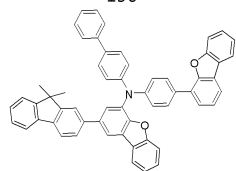
136



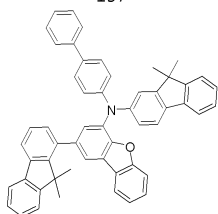
137



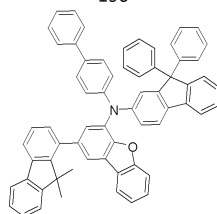
138



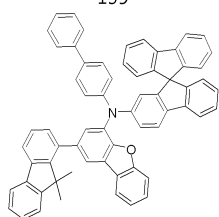
139



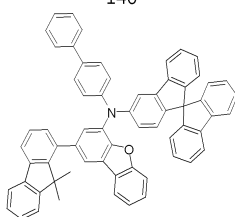
140



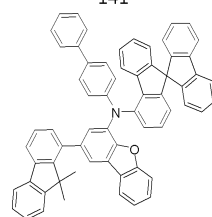
141



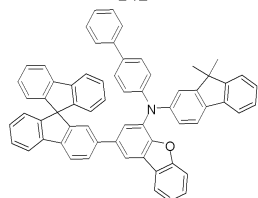
142



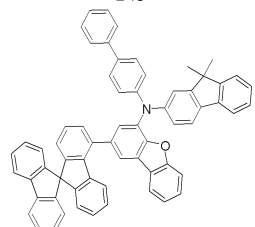
143



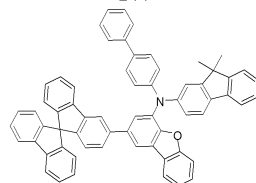
144



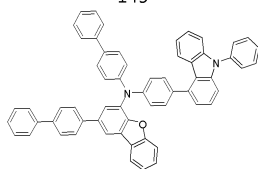
145



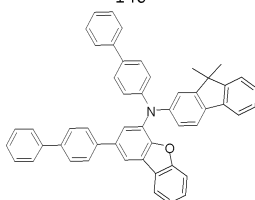
146



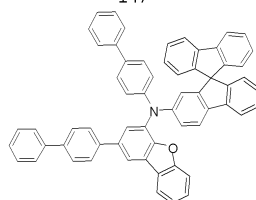
147



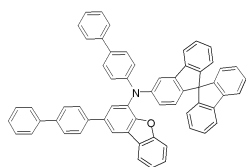
148



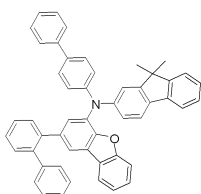
149



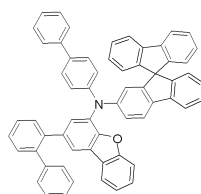
150



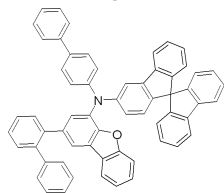
151



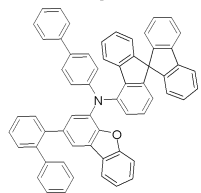
152



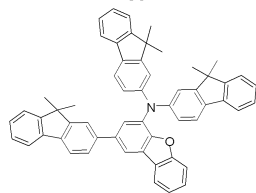
153



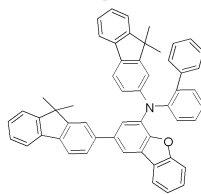
154



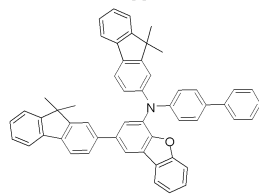
155



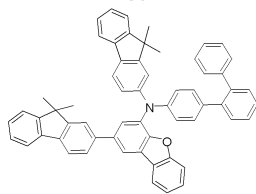
156



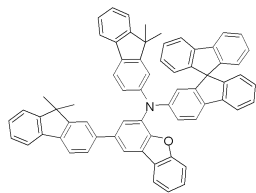
157



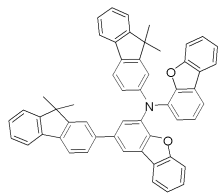
158



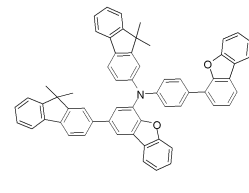
159



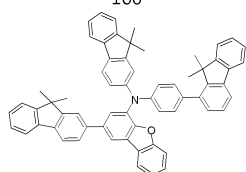
160



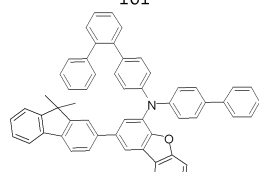
161



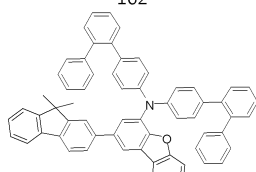
162



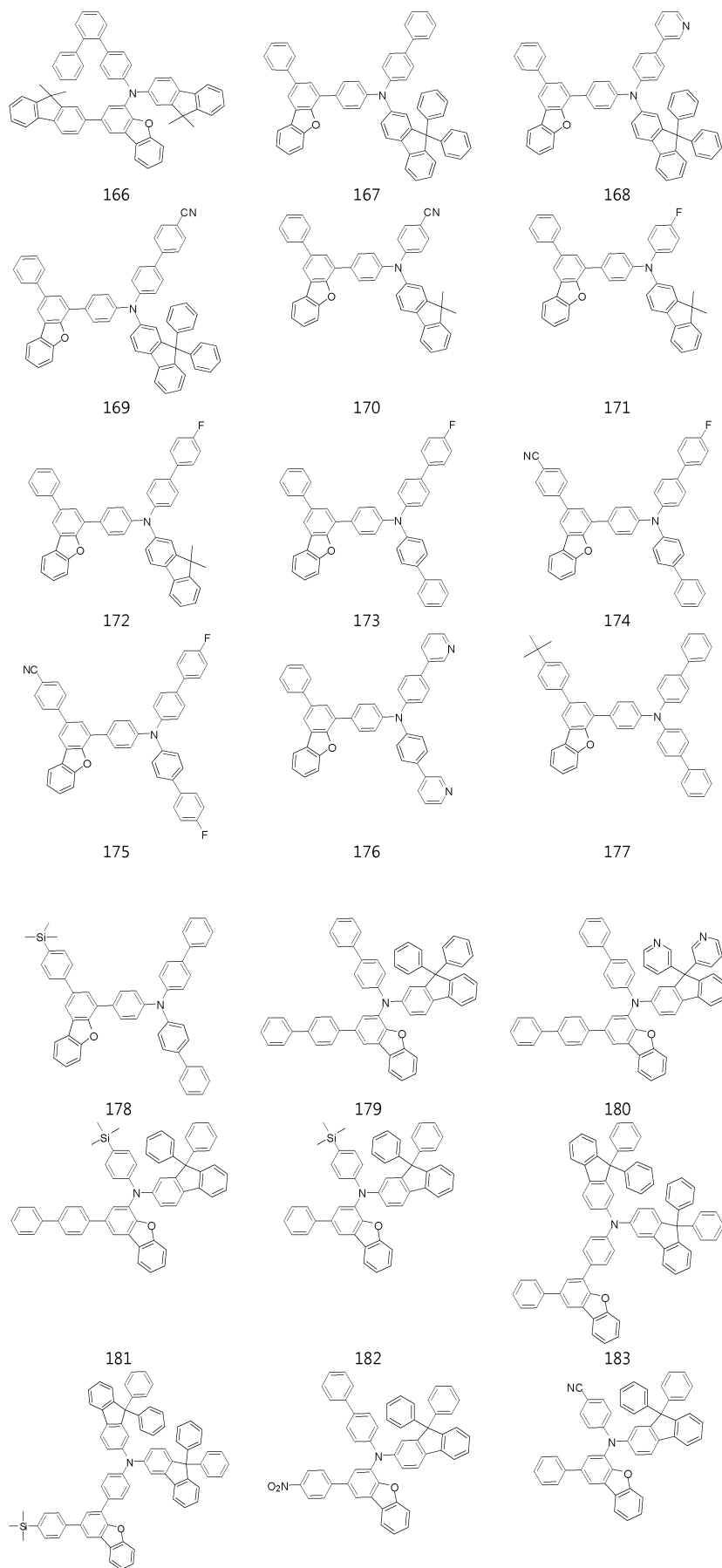
163



164



165



청구항 3

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자로서,

상기 유기물층 중 1 층 이상은 제1항의 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 1층 이상을 포함하고,

상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전자 저지층이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 6

제3항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기발광 화합물 및 이를 소자의 유기물층에 채용하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수한 소자를 구현할 수 있는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기발광소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 저지층, 전자 저지층 등으로 다양하게 이루어 질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기 발광 소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0003] 유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 물질은 기능에 따라, 발광 물질과 전하 수송 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질, 정공 저지 물질 및 전자 저지 물질 등으로 분류될 수 있다. 또한, 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질과 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 물질로 구분될 수 있다.

[0004] 유기발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 다양한 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기 발광 소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있으며, 이와 같은 재료 개발의 필요성은 다른 유기 전자 소자에서도 마찬가지이다.

발명의 내용

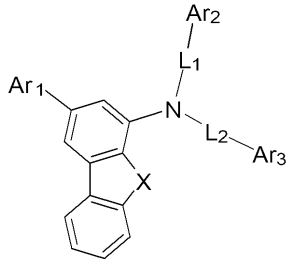
해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 유기발광소자의 유기층에 채용되어 발광 효율, 양자 효율 등의 우수한 발광 특성을 구현할 수 있는 신규한 유기발광 화합물과 이를 포함하는 유기발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광소자를 제공한다.

[0007] [화학식 I]



[0008]

[0009] 상기 [화학식 I]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

[0011] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 유기발광 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

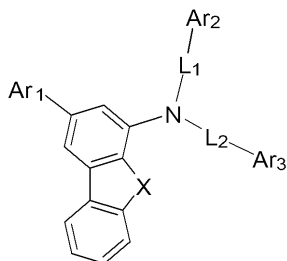
[0012] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 전자 저지층에 채용한 소자는 종래 소자에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등의 발광특성이 우수하여 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0014] 본 발명의 일 측면은 유기발광소자의 유기물층, 바람직하게는 전자 저지층에 채용되어 발광 효율, 양자 효율 등의 우수한 발광특성을 구현할 수 있는 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 I]로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017] 상기 [화학식 I]에서,

[0018] X는 CR₁R₂, O 또는 S이고, 상기 R₁ 내지 R₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 7의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 중에서 선택되며, 상기 R₁ 내지 R₂는 서로 또는 인접한 치환기와 연결되어 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 형성할 수 있다.

테로고리를 형성할 수 있다.

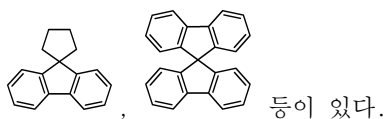
- [0019] L_1 내지 L_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기, 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이다.
- [0020] Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나이다.
- [0022] 한편, 상기 치환 또는 비치환이란 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 실릴기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0023] 구체적인 예를 들면, 치환된 아릴렌기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페틸렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0024] 치환된 헤테로아릴렌기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-메틸헥실기, 4-메틸-2-헥실기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헵틸헥실기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-프로필헵틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸헵틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 입체적 방해가 주지 않는 범위이면 바람직하고, 구체적으로, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, sec-부톡시기, n-펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, 이소펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 3,3-디메틸부틸옥시기, 2-에틸부틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, 벤질옥시기, p-메틸벤질옥시기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타세닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로, 탄소수는 특별히 한

정되지 않으나 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

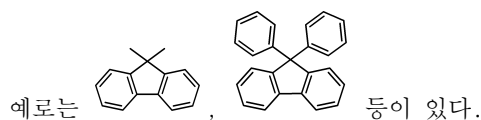
[0032] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0034] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조로서, 예로는



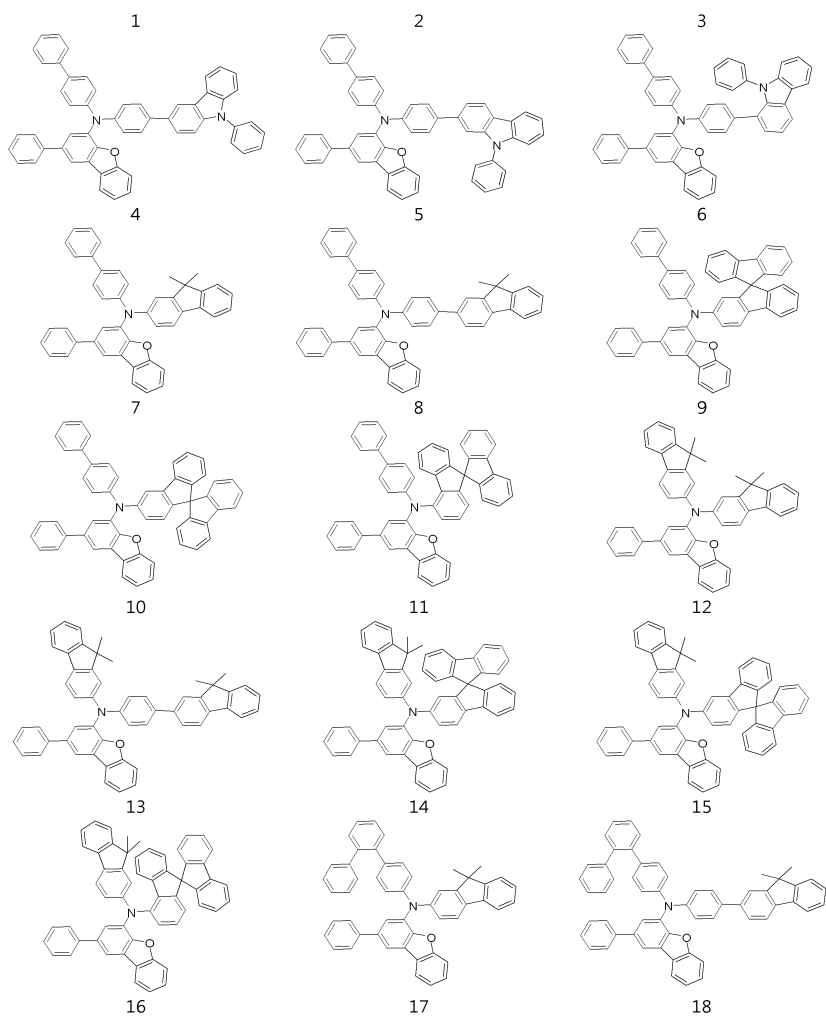
[0035] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 열린 플루오레닐기의 구조를 포함하며, 여기서 열린 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조에서 한쪽 고리 화합물의 연결이 끊어진 상태의 구조로서,



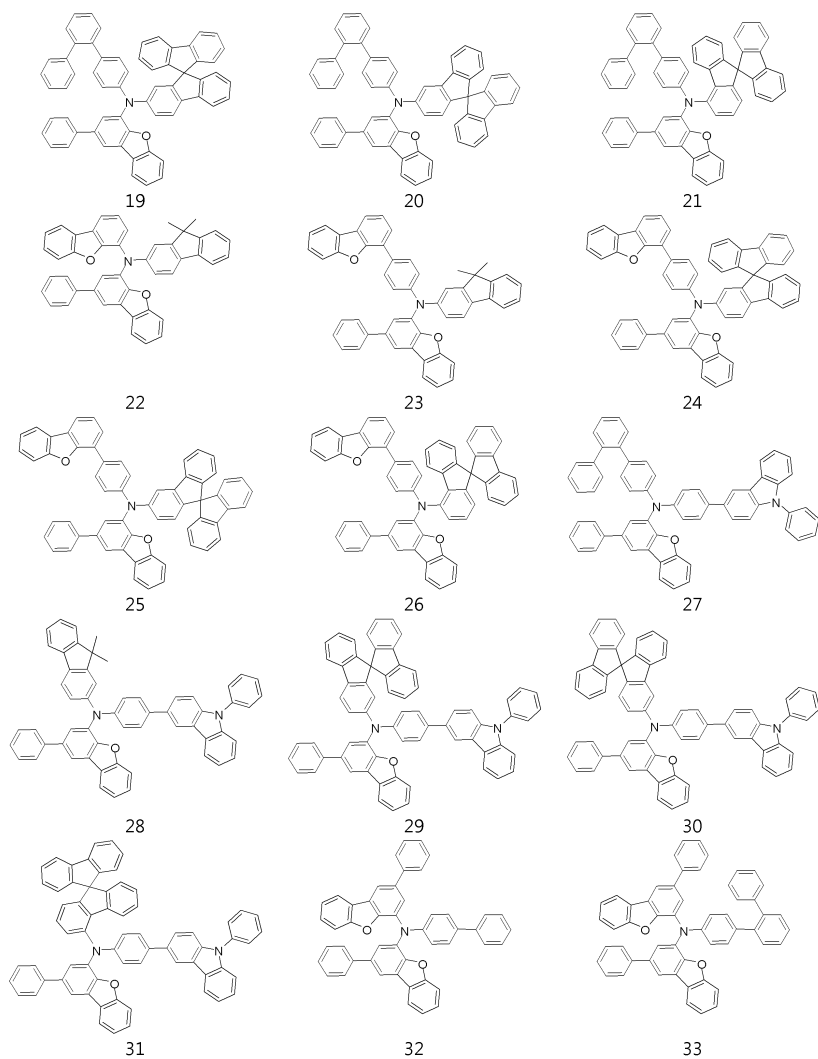
[0036] 본 발명에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0038] 상기 [화학식 I]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 유기물층의 전자 저지층 물질로 사용될 수 있다.

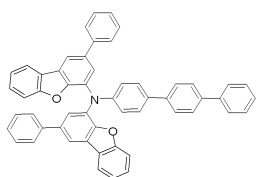
[0039] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



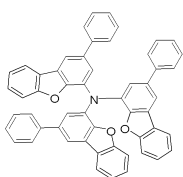
[0040]



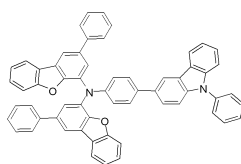
[0041]



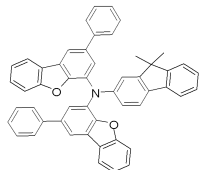
34



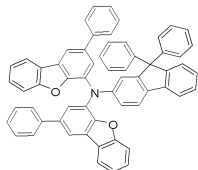
35



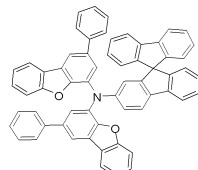
36



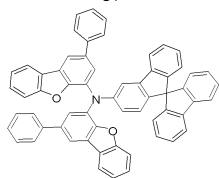
37



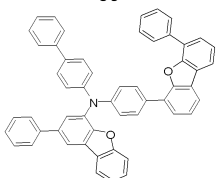
38



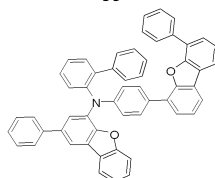
39



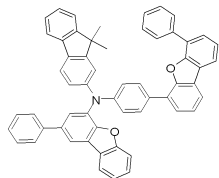
40



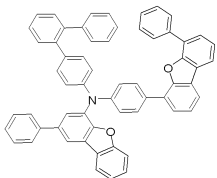
41



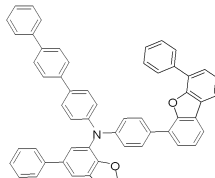
42



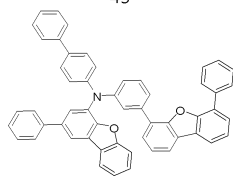
43



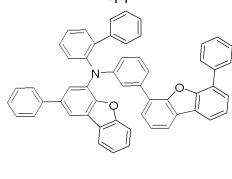
44



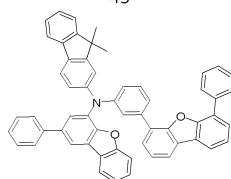
45



46

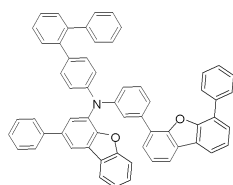


47

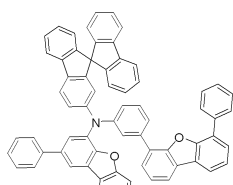


48

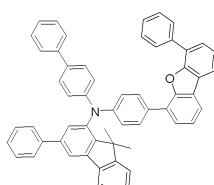
[0042]



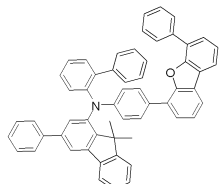
49



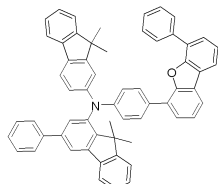
50



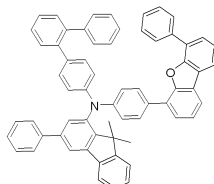
51



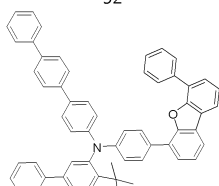
52



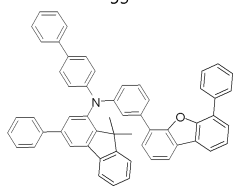
53



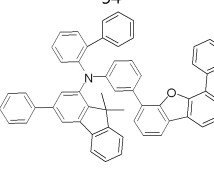
54



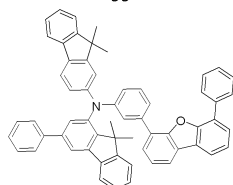
55



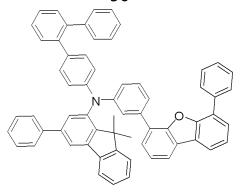
56



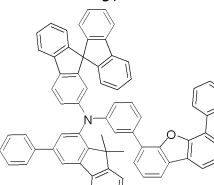
57



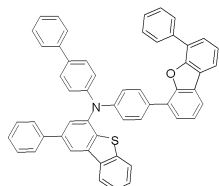
58



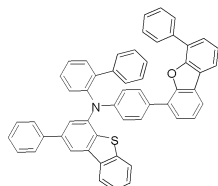
59



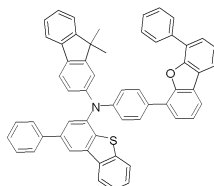
60



61

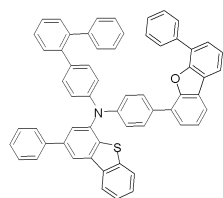


62

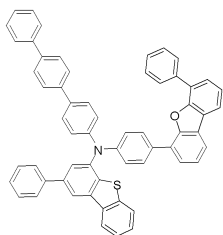


63

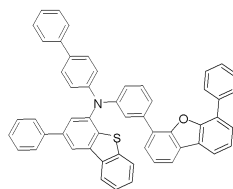
[0043]



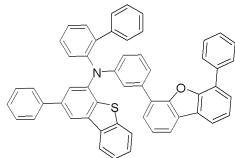
64



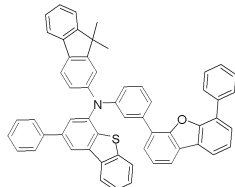
65



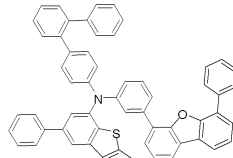
66



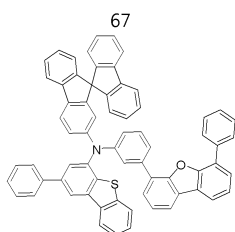
67



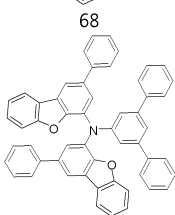
68



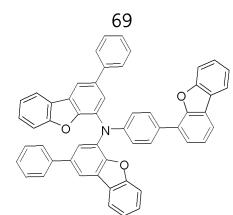
69



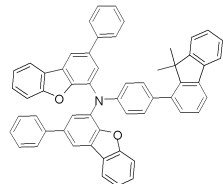
70



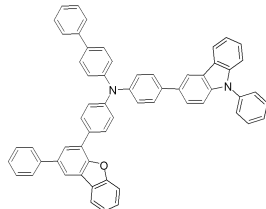
71



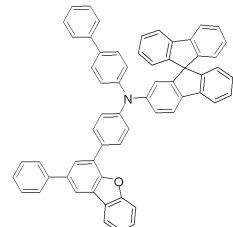
72



73

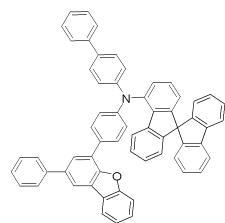


74

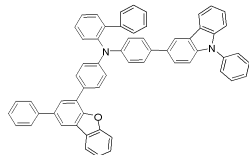


75

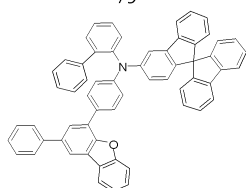
[0044]



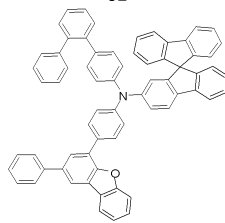
76



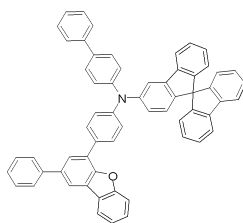
79



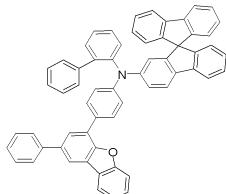
82



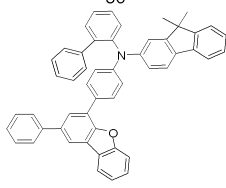
85



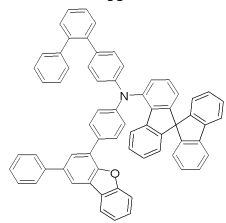
77



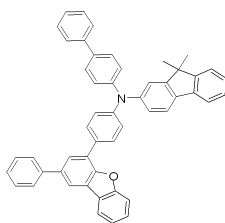
80



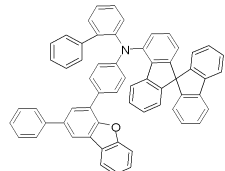
83



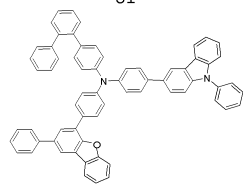
86



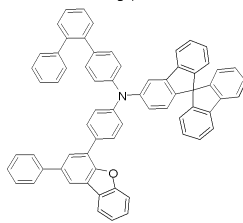
78



81

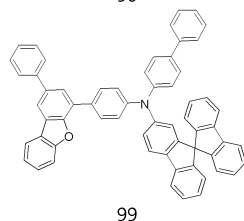
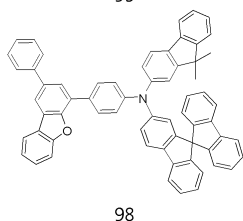
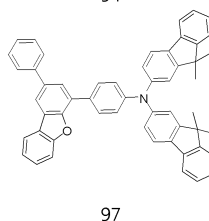
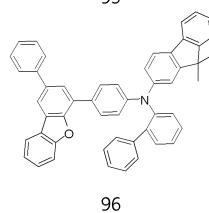
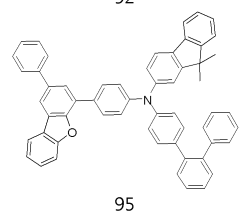
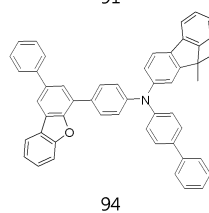
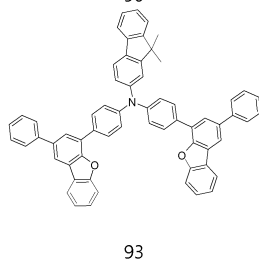
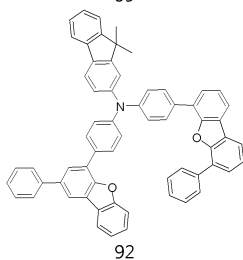
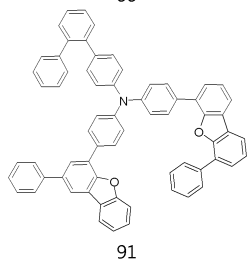
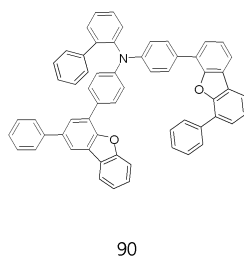
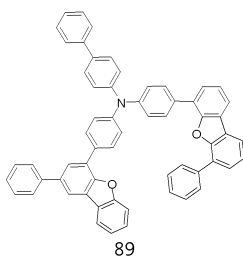
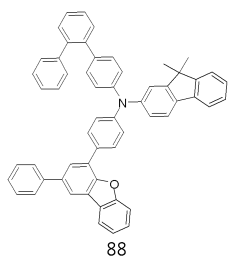


84

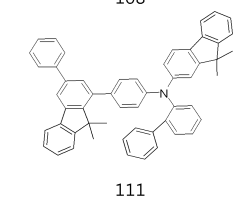
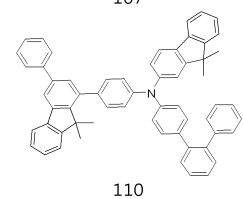
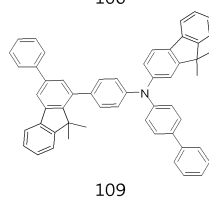
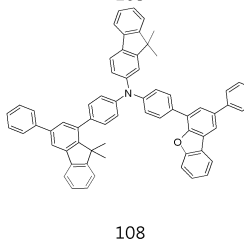
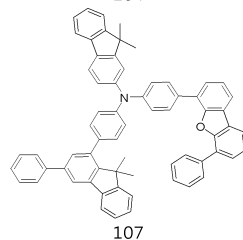
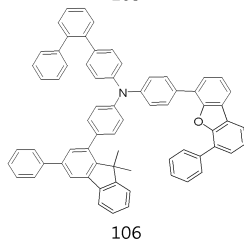
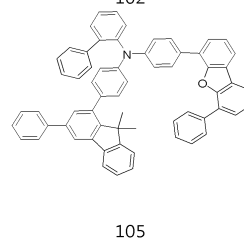
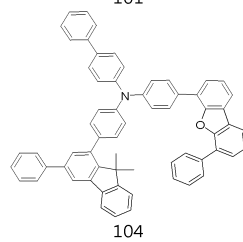
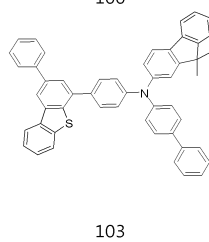
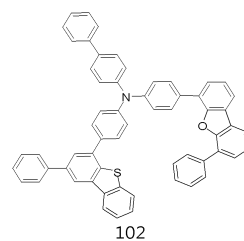
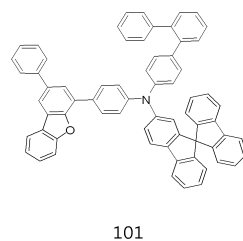
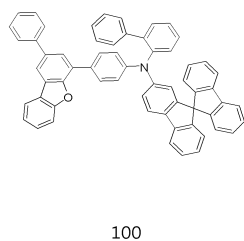


87

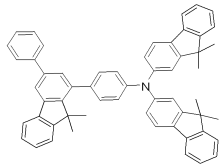
[0045]



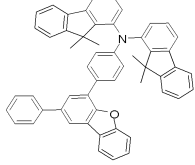
[0046]



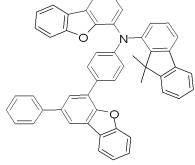
[0047]



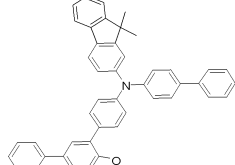
112



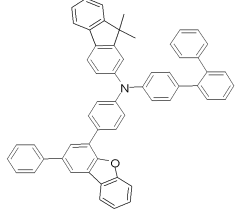
113



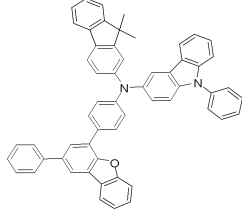
114



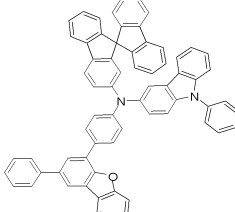
115



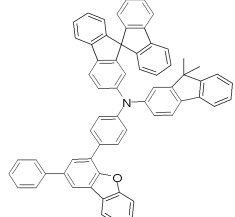
116



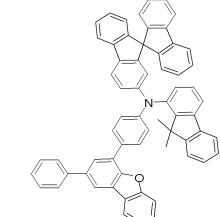
117



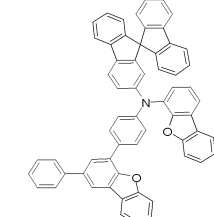
118



119



120

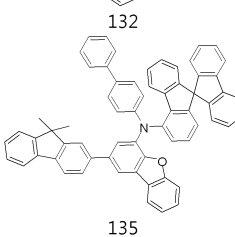
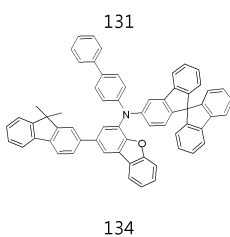
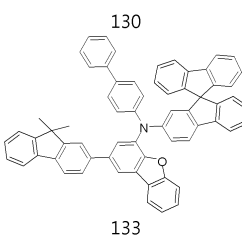
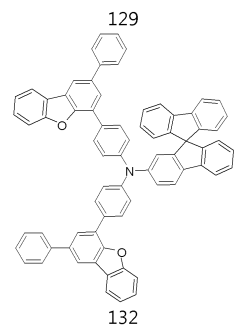
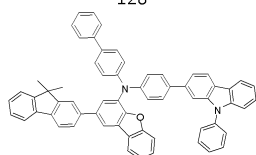
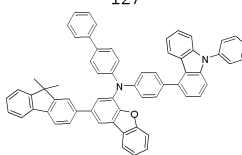
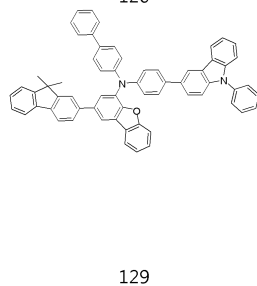
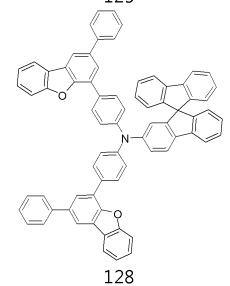
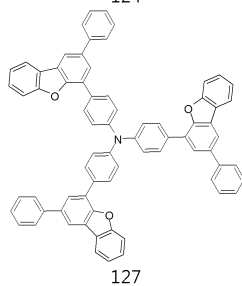
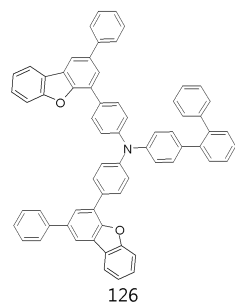
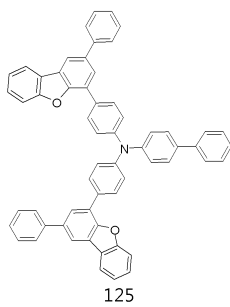
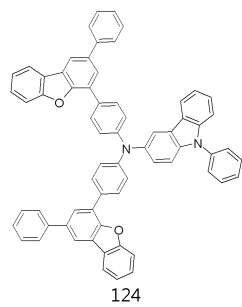


121

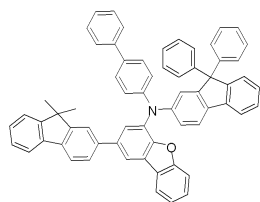
122

123

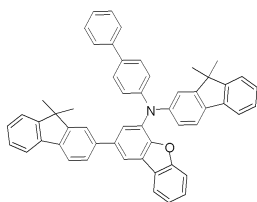
[0048]



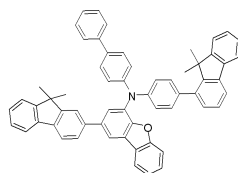
[0049]



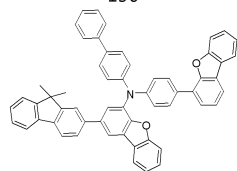
136



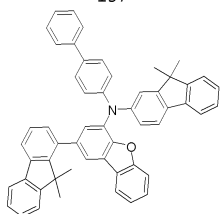
137



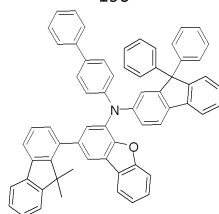
138



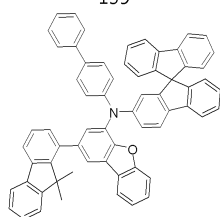
139



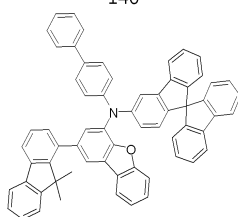
140



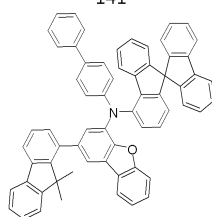
141



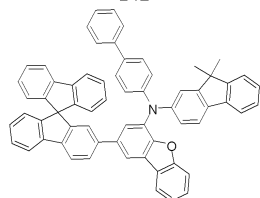
142



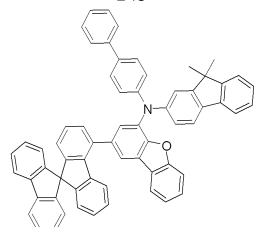
143



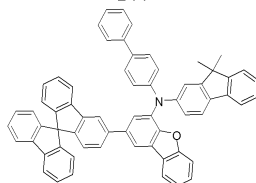
144



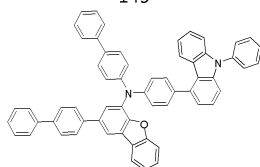
145



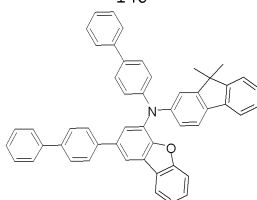
146



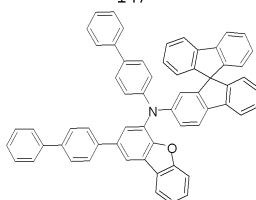
147



148

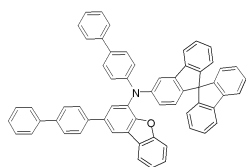


149

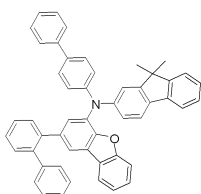


150

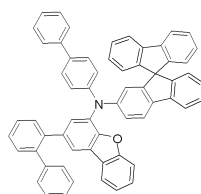
[0050]



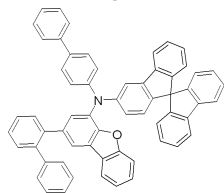
151



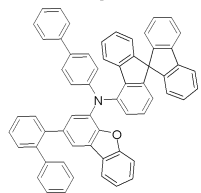
152



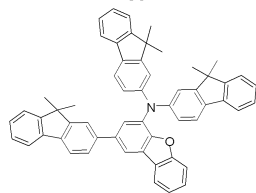
153



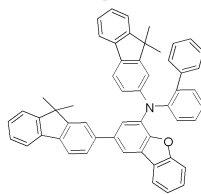
154



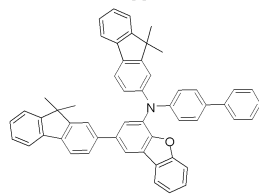
155



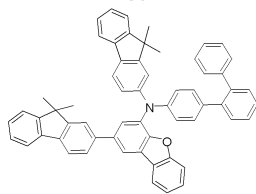
156



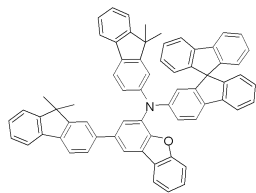
157



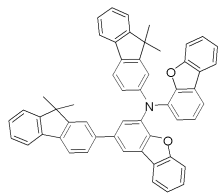
158



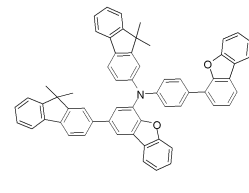
159



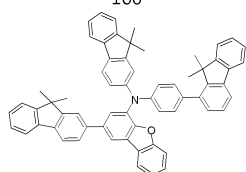
160



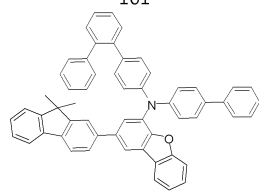
161



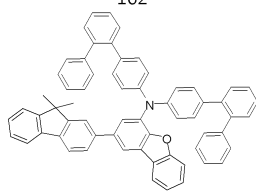
162



163

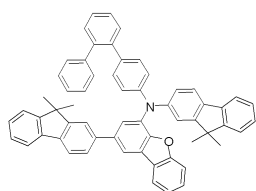


164

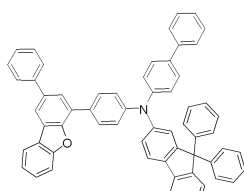


165

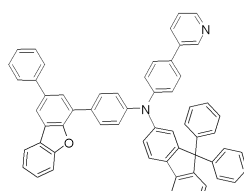
[0051]



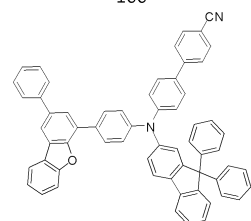
166



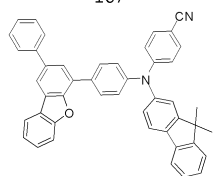
167



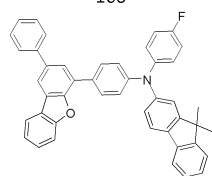
168



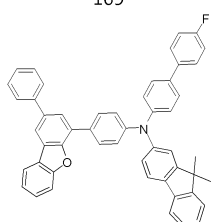
169



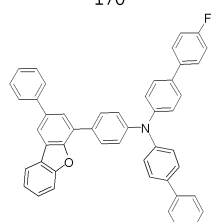
170



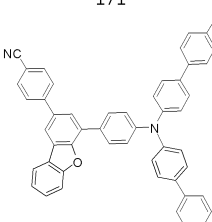
171



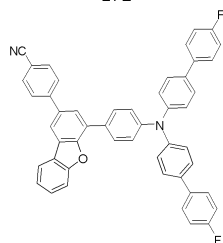
172



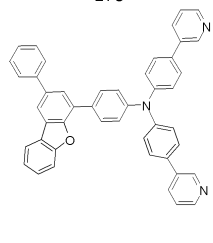
173



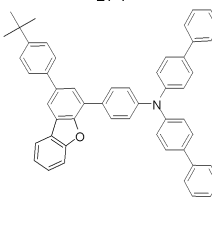
174



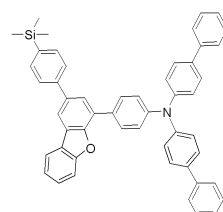
175



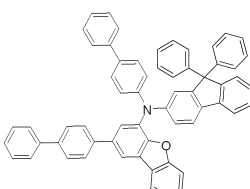
176



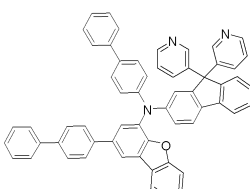
177



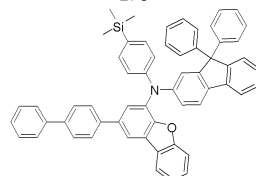
178



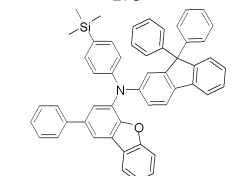
179



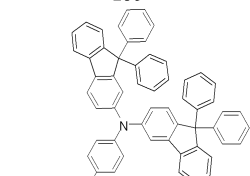
180



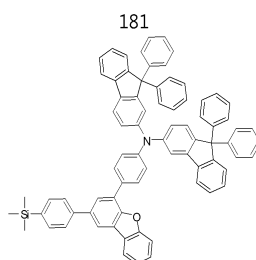
181



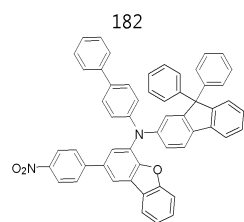
182



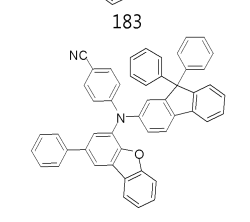
183



181



182



183

[0052]

[0053]

- [0055] 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있으며, 이를 통하여 유기발광소자의 다양한 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있다. 본 발명의 화합물은 유기발광소자의 통상의 제조방법에 따라 소자에 적용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 유기발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 정공 저지층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층뿐만 아니라 다양한 기능을 갖는 층을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명에 따른 유기발광소자에서, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0062] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0063] 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BAlq, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되

는 것은 아니다.

[0068] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq₃를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

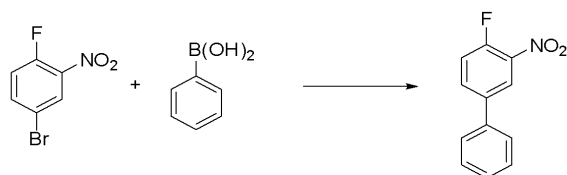
[0070] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0073] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

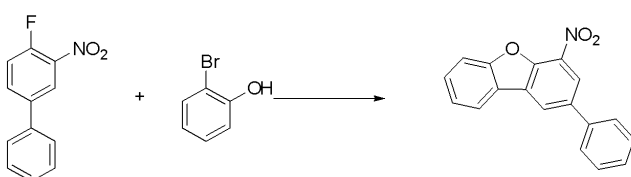
[0075] 합성예 1 : 화합물 29의 합성

[0076] (1) 중간체 29-1의 합성



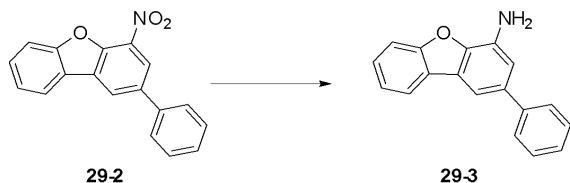
[0077] 4-bromo-1-fluoro-2-nitrobenzene (20 g, 0.091 mol, sigma aldrich), phenylboronic acid (13.30 g, 0.109 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (25.13 g, 0.182 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.15 g, 0.0027 mol, sigma aldrich), Toluene 220 mL, Ethanol 40 mL 넣고 5시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-1>을 17.6 g (수율 89%) 수득하였다.

[0080] (2) 중간체 29-2의 합성



[0081] 중간체 29-1 (15 g, 0.069 mol, sigma aldrich), 2-bromophenol (11.95 g, 0.069 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (19.09 g, 0.138 mol, sigma aldrich)에 dimethylformamide 200 mL 넣고 90 °C에서 12시간 동안 교반 후 촉매 Pd(OAc)₂ (0.78 g, 0.0035 mol, sigma aldrich), triphenylphosphine (1.81 g, 0.007mol, sigma Aldrich)을 추가 투입하고 90 °C에서 2.5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 29-2>를 15.8 g (수율 79%) 수득하였다.

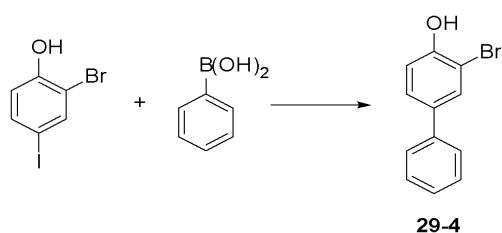
[0084] (3) 중간체 29-3의 합성



[0085]

[0086] 중간체 29-2 (15 g, 0.052 mol)을 Ethanol : H₂O(4:1)에 넣고 그 뒤에 iron powder(14.48 g, 0.26 mol, sigma Aldrich)와 염산을 넣고 2시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA에 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE:EA)하여 <중간체 29-3>을 10 g (수율 74%) 수득하였다.

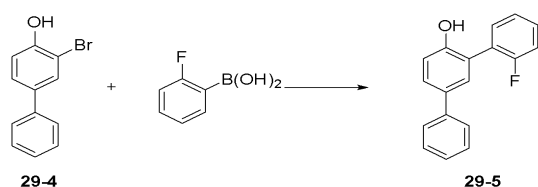
[0088] (4) 중간체 29-4의 합성



[0089]

[0090] 2-bromo-4-iodophenol (20 g, 0.067 mol, yurui), phenylboronic acid (9.79 g, 0.080 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (18.50 g, 0.134 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.87 g, 0.0033 mol, sigma aldrich), Toluene 220 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-4>를 14.1 g (수율84.6%) 수득하였다.

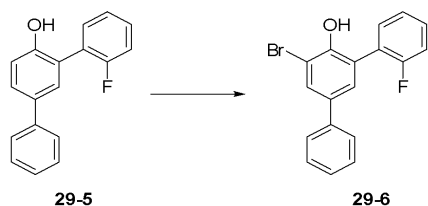
[0092] (5) 중간체 29-5의 합성



[0093]

[0094] 중간체 29-4 (14 g, 0.056 mol), 2-fluorophenylboronic acid (9.44 g, 0.067 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (15.54 g, 0.112 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.25 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-5>를 13.2 g (수율 88.9%) 수득하였다.

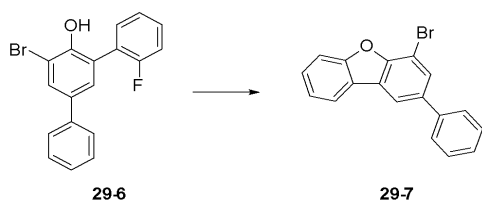
[0096] (6) 중간체 29-6의 합성



[0097]

[0098] 중간체 29-5 (13 g, 0.050 mol), N-Bromosuccinimide (8.76 g, 0.050 mol, sigma aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 1M NaOH 수용액을 넣고 교반시켜 여과한 후 건조하여 <중간체 29-6>을 10.2 g (수율 60%) 수득하였다.

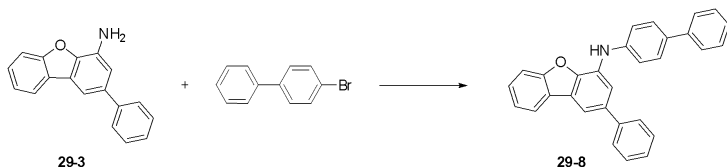
[0100] (7) 중간체 29-7의 합성



[0101]

[0102] 중간체 29-6 (10 g, 0.030 mol), NaH (1.4 g, 0.058 mol, sigma aldrich), Dimethyl sulfoxide 100 mL 넣고 140 °C에서 5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-7>을 3 g (수율 31.9%) 수득하였다.

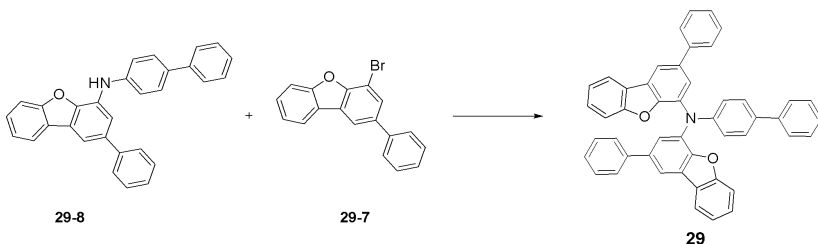
[0104] (8) 중간체 29-8의 합성



[0105]

[0106] 중간체 29-3 (10 g, 0.039 mol), 4-bromobiphenyl (9.89 g, 0.042 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (7.41 g, 0.077 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.11 g, 0.0019 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.78 g, 0.004 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 29-8>을 12.4 g (수율 78%) 수득하였다.

[0108] (9) 화합물 29의 합성



[0109]

[0110] 중간체 29-8 (10 g, 0.024 mol), 중간체 29-7 (9.42 g, 0.029 mol), Sodium tert-butoxide (4.67 g, 0.049

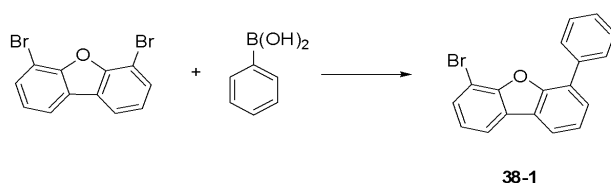
mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)_2 (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.49 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 29를 11.7 g (수율 73.6%) 수득하였다.

[0111] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(7.89/d, 7.66/d, 7.57/s, 7.54/d, 7.38/m, 7.32/m, 7.07/s, 6.69/d) 3H(7.41/m) 6H(7.52/d, 7.51/m)

[0112] LC/MS: $m/z=653[(M+1)^+]$

[0114] 합성예 2 : 화합물 38의 합성

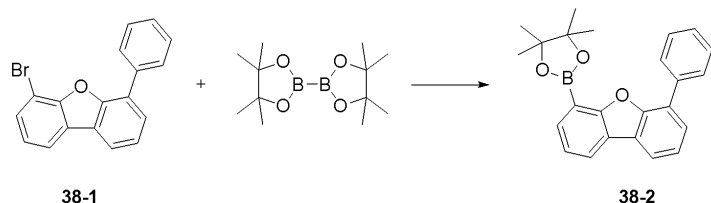
[0115] (1) 중간체 38-1의 합성



[0116]

[0117] 4,6-dibromodibenzofuran (20 g, 0.061 mol, Yurui), phenylboronic acid (8.98 g, 0.074 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (16.96 g, 0.123 mol, sigma aldrich), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (3.54 g, 0.0031 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H_2O 50 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 38-1>을 14.3 g (수율 72%) 수득하였다.

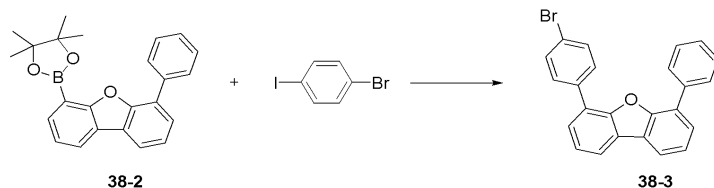
[0119] (2) 중간체 38-2의 합성



[0120]

[0121] 중간체 38-1 (14 g, 0.043 mol), Bis(pinacolato)diboron (14.3 g, 0.056 mol, sigma aldrich), potassium acetate (8.50 g, 0.087 mol, sigma aldrich), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.95 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 38-2>을 11.3 g (수율 70.5%) 수득하였다.

[0123] (3) 중간체 38-3의 합성

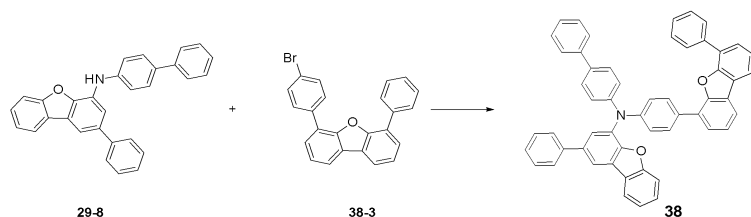


[0124]

[0125] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 38-2 (15.71 g, 0.042 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (9.77 g, 0.071 mol, sigma aldrich), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H_2O 50 mL 넣고 12시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용

하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 38-3>을 11.6 g (수율 82%) 수득하였다.

(4) 화합물 38의 합성



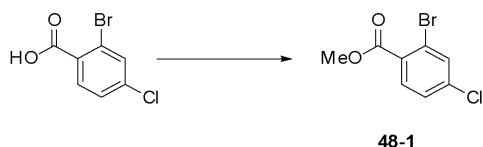
중간체 29-8 (10 g, 0.024 mol), 중간체 38-3 (11.64 g, 0.03 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (4.67 g, 0.049 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.49 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 38을 13.2 g (수율 74.4%) 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.66/d, 7.57/s, 7.32/m, 7.07/s) 2H(7.85/d, 7.81/d) 3H(7.41/m, 7.38/m) 4H(7.54/d, 6.69/d) 6H(7.52/d, 7.51/m)

LC/MS: $m/z=729[(M+1)^+]$

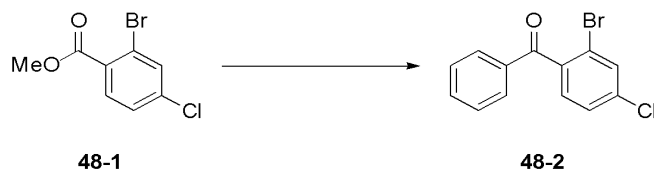
합성예 3 : 화합물 48 합성

(1) 중간체 48-1의 합성



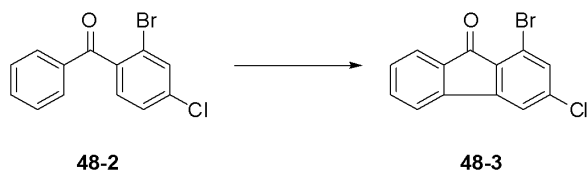
2-bromo-4-chlorobenzoic acid (20 g, 0.085 mol, sigma aldrich), iodomethane (18.08 g, 0.127 mol, sigma aldrich), Sodium bicarbonate (14.27 g, 0.17 mol, sigma aldrich)에 dimethylformamide 200 mL를 넣고 60 °C에서 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : E A)하여 <중간체 48-1>을 12.4 g (수율 79%) 수득하였다.

(2) 중간체 48-2의 합성



중간체 48-1 (12 g, 0.048 mol)에 THF 150 mL 넣고 0 °C에서 교반하면서 phenyl magnesium bromide(13.08 g, 0.072mol, sigma aldrich) 를 천천히 넣어주고 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 48-2>를 11.2 g (수율 78.8%) 수득하였다.

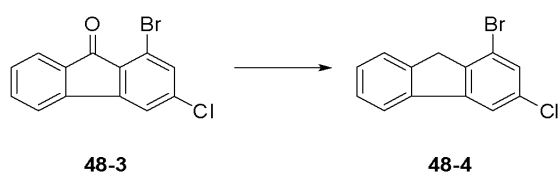
[0142] (3) 중간체 48-3의 합성



[0143]

[0144] 중간체 48-2 (20 g, 0.068 mol), silver oxide (23.52 g, 0.102 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (23.38 g, 0.169 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.61 g, 0.0011 mol, sigma aldrich)에 trifluoroacetic acid(TFA)를 넣고 140 °C에서 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 48-3>을 12.6 g (수율 77%) 수득하였다.

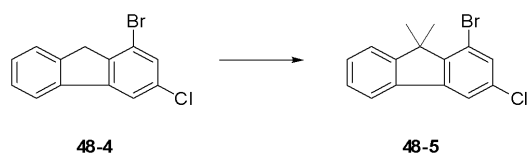
[0146] (4) 중간체 48-4의 합성



[0147]

[0148] 중간체 48-3 (20 g, 0.068 mol), sodium borohydride (149.07 g, 0.341mol, sigma aldrich), anhydrous aluminum chloride (3.87 g, 0.102 mol, sigma aldrich), tetrahydrofuran 300 mL를 넣고 2시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 48-3>을 13 g (수율 68%) 수득하였다.

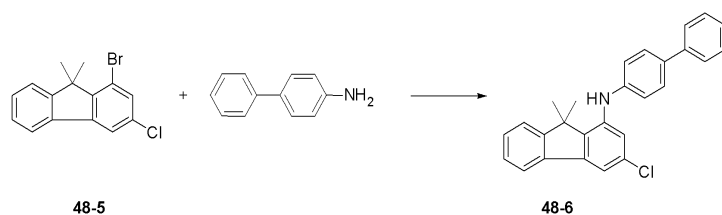
[0150] (5) 중간체 48-5의 합성



[0151]

[0152] 중간체 48-4 (15 g, 0.054 mol), potassium tertbutoxide (18.06 g, 0.161 mol, sigma aldrich)를 tetrahydrofuran 200 mL를 넣고 0 °C 10분 동안 교반시킨 후 iodomethane(22.85 g, 0.161 mol, sigma aldrich)를 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 Hexane을 넣고 교반 후 여과하고 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 48-5>을 11 g (수율 66.7%) 수득하였다.

[0154] (6) 중간체 48-6의 합성

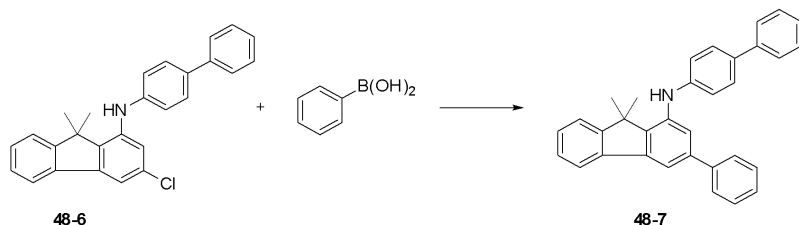


[0155]

[0156] 중간체 48-5 (15 g, 0.049 mol), 4-aminobiphenyl (9.90 g, 0.059 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-butoxide (9.37 g, 0.098 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (1.40 g, 0.0024 mol, sigma aldrich), tri-

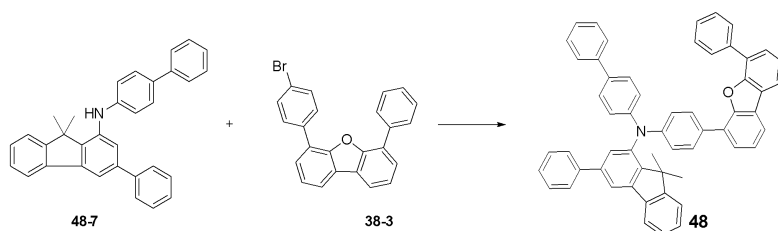
tert-Bu-phosphine (0.99 g, 0.0049 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 48-6>을 15.8 g (수율 82%) 수득하였다.

[0158] (7) 중간체 48-7의 합성



중간체 48-6 (15 g, 0.038 mol), phenylboronic acid (5.54 g, 0.046 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (10.47 g, 0.076 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.19 g, 0.0019 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 48-7>을 13.3 g (수율 80%) 수득하였다.

[0162] (8) 화합물 48의 합성



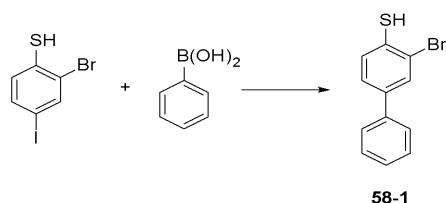
중간체 48-5 (10 g, 0.023 mol), 중간체 38-3 (10.95 g, 0.027 mol), Sodium tert-butoxide (4.39 g, 0.046 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.66 g, 0.0011 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.46 g, 0.0023 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 48을 13.2 g (수율 76%) 수득하였다.

[0165] H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ ppm, 1H(7.87/d, 7.55/d, 7.42/s, 7.28/m, 6.70/s) 2H(7.85/d, 7.81/d) 3H(7.41/m, 7.38/m) 4H(7.54/d, 6.69/d) 6H(7.52/d, 7.51/m, 1.72/s)

[0166] LC/MS: m/z=755[(M+1)⁺]

[0168] 합성예 4 : 화합물 58의 합성

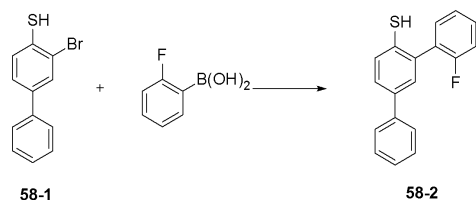
[0169] (1) 중간체 58-1의 합성



[0171] 2-bromo-4-iodobenzenethiol (15 g, 0.048 mol, yurui), phenylboronic acid (6.99 g, 0.057 mol, sigma

aldrich), potassium carbonate (13.21 g, 0.096 mol, sigma aldrich), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (2.76 g, 0.0024 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 58-1>을 10g (수율 79%) 수득하였다.

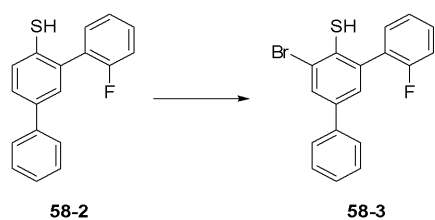
[0173] (2) 중간체 58-2의 합성



[0174]

[0175] 중간체 58-1 (15 g, 0.057 mol), 2-fluorophenylboronic acid (9.50 g, 0.068 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (15.64 g, 0.113 mol, sigma aldrich), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (3.27 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 58-2>을 12.7 g (수율 80%) 수득하였다.

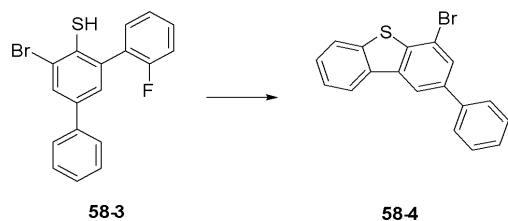
[0177] (3) 중간체 58-3의 합성



[0178]

[0179] 중간체 58-2 (10 g, 0.0360 mol), N-Bromosuccinimide (6.35 g, 0.036 mol, sigma aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 1M NaOH 수용액을 넣고 교반시켜 여과한 후 건조하여 <중간체 58-3>을 9.7 g (수율 75.7%) 수득하였다.

[0181] (4) 중간체 58-4의 합성



[0182]

[0183] 중간체 29-6 (10 g, 0.028 mol), NaH (1.0 g, 0.042 mol, sigma aldrich), Dimethyl sulfoxide 100 mL 넣고 140 °C에서 5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 58-4>를 3.3 g (수율 35%) 수득하였다.



[0189] (6) 화합물 58의 합성



[0193] LC/MS: m/z=745[(M+1)⁺]

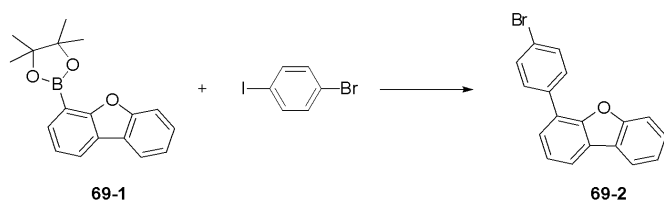
[0195] 합성예 5 : 화합물 69의 합성

[0196] (1) 중간체 69-1의 합성



- 41 -

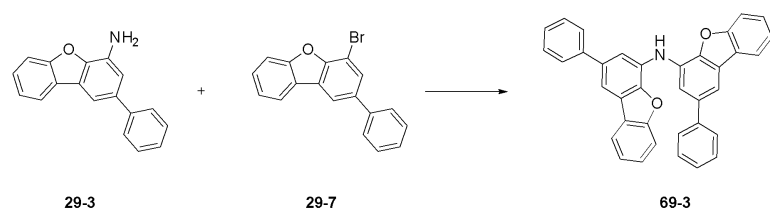
[0200] (2) 중간체 69-2의 합성



[0201]

[0202] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 69-1 (13.52 g, 0.046 mol), potassium carbonate (9.77 g, 0.071 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 12시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 69-2>를 9.6 g (수율 84%) 수득하였다.

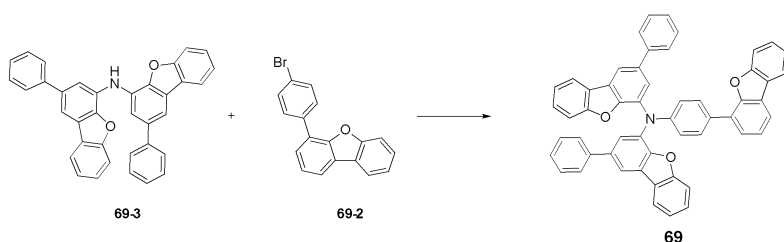
[0204] (3) 중간체 69-3의 합성



[0205]

[0206] 중간체 29-3 (10 g, 0.039 mol), 중간체 29-7 (14.96 g, 0.046 mol), Sodium tert-butoxide (7.41 g, 0.077 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.11 g, 0.0019 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.78 g, 0.0039 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 69-3>을 15.3 g (수율 79%) 수득하였다.

[0208] (4) 화합물 69의 합성



[0209]

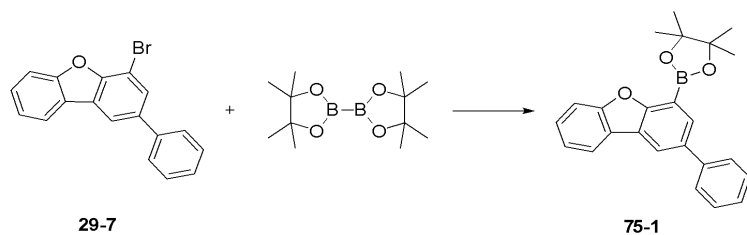
[0210] 중간체 69-3 (10 g, 0.020 mol), 중간체 69-2 (7.73 g, 0.024 mol), Sodium tert-butoxide (3.83 g, 0.040 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.57 g, 0.0010 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.40 g, 0.0020 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 69를 11.7 g (수율 78.9%) 수득하였다.

[0211] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(7.85/d, 7.81/d) 2H(7.57/s, 7.54/d, 7.41/m, 7.07/s, 6.69/d) 3H(7.89/d, 7.66/d, 7.32/m) 4H(7.52/d, 7.51/m, 7.38/m)

[0212] LC/MS: m/z=743[(M+1)⁺]

[0214] 합성예 6 : 화합물 75의 합성

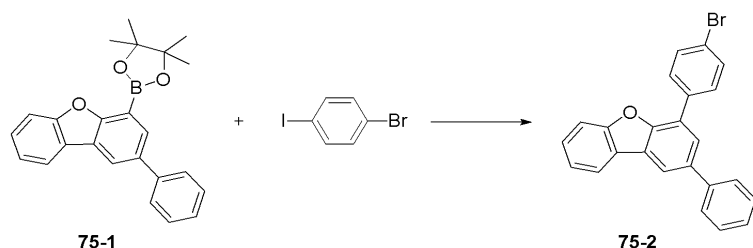
[0215] (1) 중간체 75-1의 합성



[0216]

[0217] 중간체 29-7 (15 g, 0.046 mol), Bis(pinacolato)diboron (10.38 g, 0.060 mol, sigma aldrich), potassium acetate (9.11 g, 0.093 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (1.02 g, 0.0014 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 75-1>을 12.6 g (수율 73%) 수득하였다.

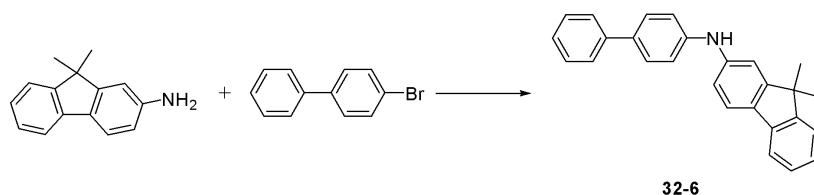
[0219] (2) 중간체 75-2의 합성



[0220]

[0221] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 75-1 (15.71 g, 0.042 mol), potassium carbonate (9.77 g, 0.071 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 30 mL 넣고 6시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 75-2>를 11.7 g (수율 83%) 수득하였다.

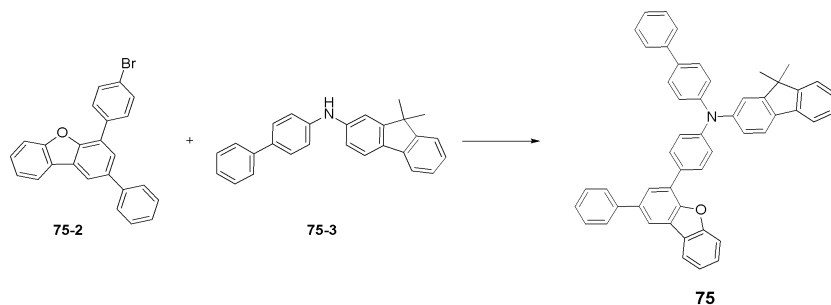
[0223] (3) 중간체 75-3의 합성



[0224]

[0225] 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (20 g, 0.096 mol, Yurui), 4-bromobiphenyl (22.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (27.55 g, 0.28 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (2.75 g, 0.005 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(1.93 g, 0.01 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 3시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 75-3>을 28 g (수율 81%) 수득하였다.

[0227] (4) 화합물 75의 합성



[0228]

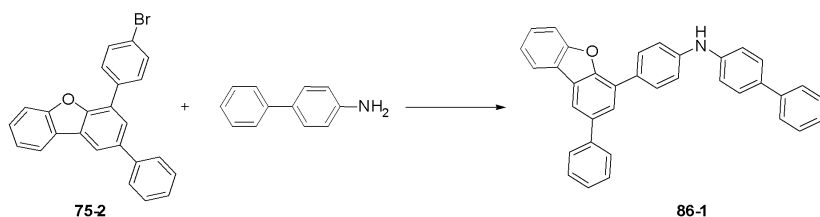
[0229] 중간체 75-2 (10 g, 0.025 mol), 중간체 75-3 (10.86 g, 0.030 mol), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 75을 13.7 g (수율 75%) 수득하였다.

[0230] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.87/d, 7.67/s, 7.66/d, 7.63/s, 7.62/d, 7.55/d, 7.32/m, 7.28/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.41/m, 7.38/m) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d) 6H(1.72/s)

[0231] LC/MS: $m/z=679[(M+1)^+]$

[0233] 합성예 7 : 화합물 86의 합성

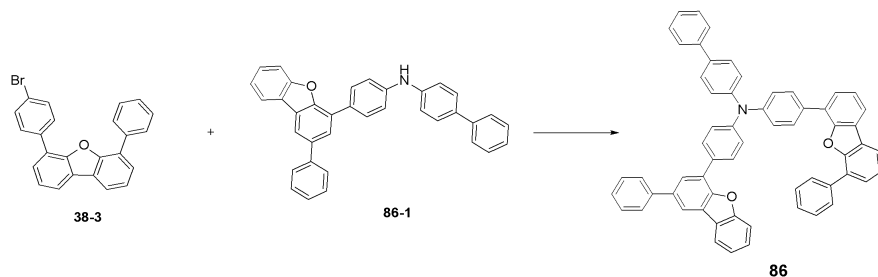
[0234] (1) 중간체 86-1의 합성



[0235]

[0236] 중간체 75-2 (10 g, 0.025 mol), 4-aminobiphenyl (5.09 g, 0.030 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 86-1>을 9.6 g (수율 78.6%) 수득하였다.

[0238] (2) 화합물 86의 합성



[0239]

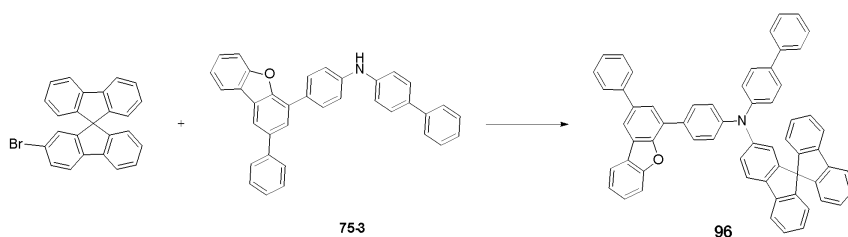
[0240] 중간체 38-3 (10 g, 0.025 mol), 중간체 86-1 (14.65 g, 0.030 mol), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.051 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g,

0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 86을 16.5 g (수율 81.7%) 수득하였다.

[0241] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.67/s, 7.66/d, 7.63/s, 7.32/m) 2H(7.85/d, 7.81/d) 3H(7.41/m, 7.38/m) 6H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d)

[0242] LC/MS: m/z=805[(M+1)⁺]

[0244] 합성예 8 : 화합물 96의 합성



[0245]

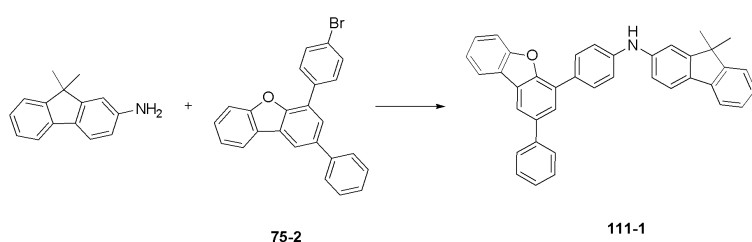
[0246] 2-amino-9,9-dimethylfluorene (10 g, 0.025 mol, TCI), 중간체 75-3 (14.80 g, 0.030 mol), Sodium tert-butoxide (4.86 g, 0.051 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.73 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 96을 16.4 g (수율 81%) 수득하였다.

[0247] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.87/d, 7.67/s, 7.66/d, 7.63/s, 7.62/d, 7.55/d, 7.32/m, 7.28/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.75/d, 7.41/m, 7.38/m, 7.35/d, 7.19/m, 7.16/m) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d)

[0248] LC/MS: m/z=801[(M+1)⁺]

[0250] 합성예 9 : 화합물 111의 합성

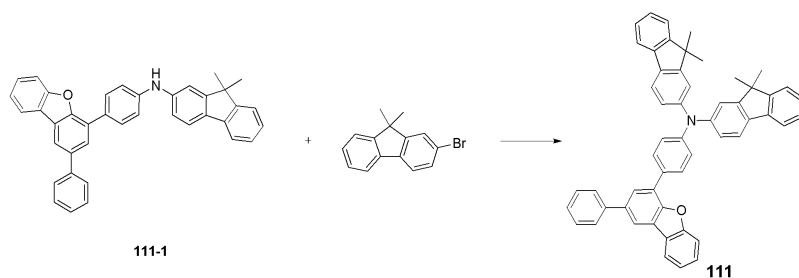
[0251] (1) 중간체 111-1의 합성



[0252]

[0253] 중간체 75-2 (10 g, 0.025 mol), 2-amino-9,9-dimethylfluorene (6.29 g, 0.030 mol, TCI), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 111-1>을 10.6 g (수율 80%) 수득하였다.

[0255] (2) 화합물 111의 합성



[0256]

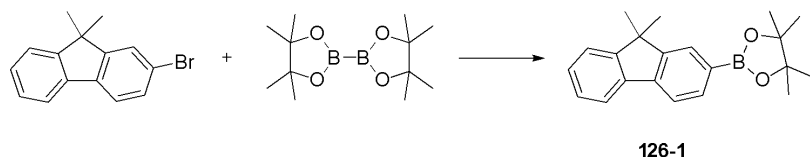
[0257] 중간체 111-1 (10 g, 0.019 mol), 2-bromo-9,9-dimethylfluorene (6.21 g, 0.023 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (3.64 g, 0.038 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.54 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.38 g, 0.0019 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 111을 10.8 g (수율 79%) 수득하였다.

[0258] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.67/s, 7.66/d, 7.63/s, 7.41/m, 7.32/m) 2H(7.87/d, 7.62/d, 7.55/d, 7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.28/m, 6.75/s, 6.69/d, 6.58/d) 3H(7.38/m) 12H(1.72/s)

[0259] LC/MS: $m/z=719[(M+1)^+]$

[0261] 합성예 10 : 화합물 126의 합성

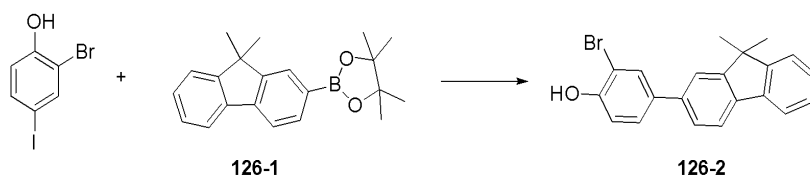
[0262] (1) 중간체 126-1의 합성



[0263]

[0264] 2-bromo-9,9-dimethylfluorene (15 g, 0.055 mol, sigma aldrich), Bis(pinacolato)diboron (18.13 g, 0.071 mol, sigma aldrich), potassium acetate (10.78 g, 0.110 mol, sigma aldrich), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (1.21 g, 0.0016 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-1>을 12.3 g (수율 70%) 수득하였다.

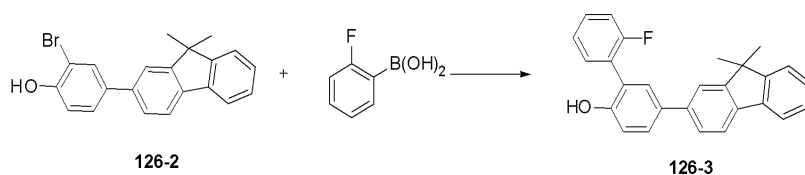
[0266] (2) 중간체 126-2의 합성



[0267]

[0268] 2-bromo-4-iodophenol (10 g, 0.034 mol, yurui), 중간체 126-1 (12.86 g, 0.040 mol), potassium carbonate (9.25 g, 0.067 mol, sigma aldrich), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.93 g, 0.0017 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H_2O 30 mL 넣고 5시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-2>를 10 g (수율 82%) 수득하였다.

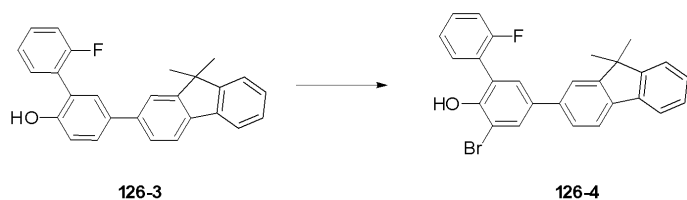
[0270] (3) 중간체 126-3의 합성



[0271]

[0272] 중간체 126-2 (15 g, 0.041 mol), 2-fluorophenylboronic acid (6.90 g, 0.049 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (11.35 g, 0.082 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.37 g, 0.0021 mol, sigma aldrich), Toluene 200 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-3>을 12.2 g (수율 78%) 수득하였다.

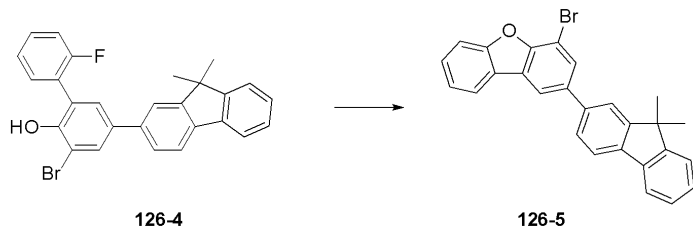
[0274] (4) 중간체 126-4의 합성



[0275]

[0276] 중간체 126-4 (15 g, 0.050 mol), N-Bromosuccinimide (7.72 g, 0.043 mol, sigma aldrich), Dimethylformamide 200 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 1M NaOH 수용액을 넣고 교반시켜 여과한 후 건조하여 <중간체 126-4>를 13 g (수율 71.8%) 수득하였다.

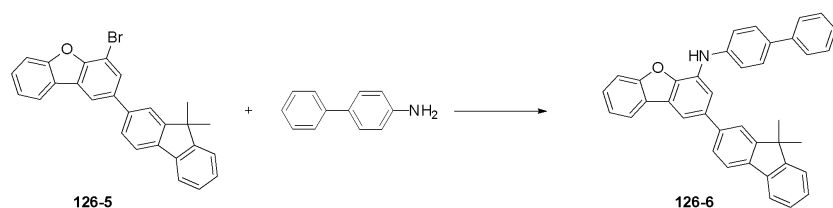
[0278] (5) 중간체 126-5의 합성



[0279]

[0280] 중간체 126-4 (15 g, 0.033 mol), NaH (1.18 g, 0.049 mol, sigma aldrich), Dimethyl sulfoxide 200 mL 넣고 140 °C에서 5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-5>를 5.6 g (수율 39%) 수득하였다.

[0282] (6) 중간체 126-6의 합성

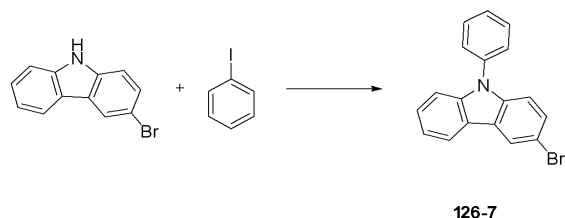


[0283]

[0284] 중간체 126-5 (15 g, 0.034 mol), 4-aminobiphenyl (6.93 g, 0.041 mol, sigma Aldrich), Sodium tert-

butoxide (6.56 g, 0.068 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)_2 (0.98 g, 0.0017 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.68 g, 0.0034 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-6>을 14.5 g (수율 80.5%) 수득하였다.

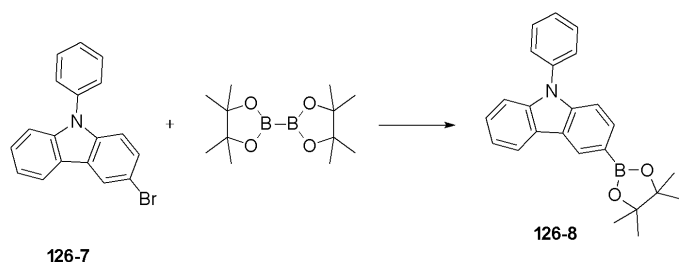
[0286] (7) 중간체 126-7의 합성



[0287]

[0288] 3-bromo-9H-carbazole (20 g, 0.081 mol, sigma aldrich), iodobenzene (41.4 g, 0.203 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (33.69 g, 0.244 mol, sigma aldrich), Cu (10.33 g, 0.162 mol, sigma aldrich), dibenzo-18-crown-6 (2.93 g, 0.008 mol, sigma Aldrich), Dimethylformamide 150 mL 넣고 150 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE)하여 <중간체 126-7>을 24 g (수율 93%) 수득하였다.

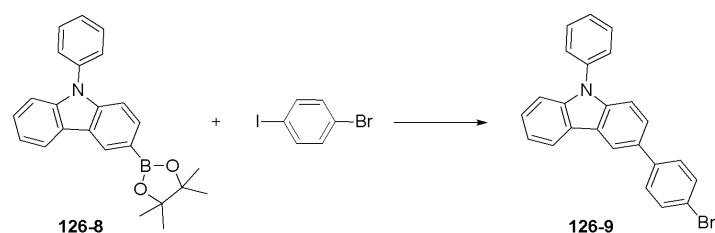
[0290] (8) 중간체 126-8의 합성



[0291]

[0292] 중간체 126-7 (36.86 g, 0.114 mol), Bis(pinacolato)diboron (34.86 g, 0.137 mol, sigma aldrich), potassium acetate (33.68 g, 0.343 mol, sigma aldrich), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (2.488 g, 0.0034 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 400 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : Toluene에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-8>을 19 g (수율 40%) 수득하였다.

[0294] (9) 중간체 126-9의 합성

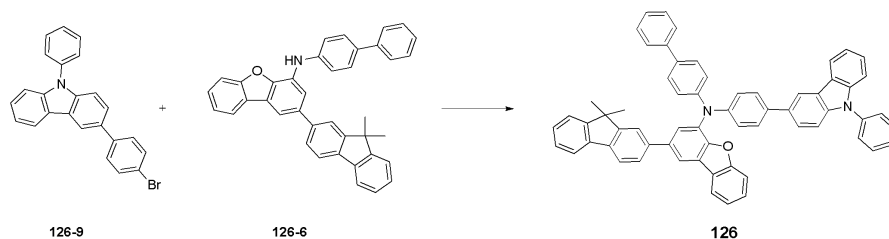


[0295]

[0296] 중간체 126-8 (17 g, 0.046 mol), 1-bromo-4-iodobenzene (15.68 g, 0.055 mol, sigma aldrich), sodium hydroxide (5.54 g, 0.138 mol, sigma aldrich), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (3.26 g, 0.0028 mol, sigma aldrich), THF 200 mL, 물 60 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를

한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 126-9>를 16.9 g (수율 92%) 수득하였다.

[0298] (10) 화합물 126의 합성



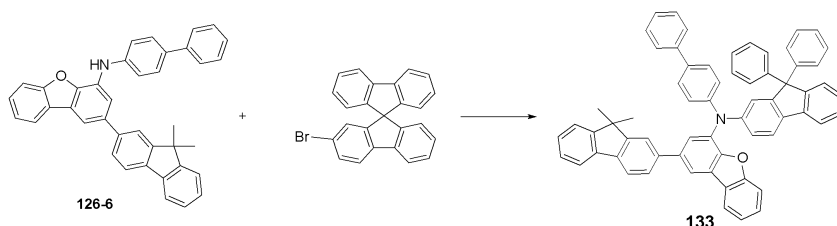
[0299]

[0300] 중간체 126-9 (10 g, 0.025 mol), 중간체 126-6 (15.9 g, 0.030 mol), Sodium tert-butoxide (4.83 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 126을 17 g (수율 80%) 수득하였다.

[0301] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 7.94/d, 7.93/d, 7.89/d, 7.69/d, 7.66/d, 7.63/d, 7.57/s, 7.55/d, 7.45/m, 7.41/m, 7.33/m, 7.32/m, 7.28/m, 7.25/m, 7.07/s) 2H(7.87/d, 7.77/d, 7.58/m, 7.52/d, 7.51/m, 7.50/d, 7.38/m) 4H(7.54/d, 6.69/d) 6H(1.72/s)

[0302] LC/MS: m/z=844[(M+1)⁺]

[0304] 합성예 11 : 화합물 133의 합성



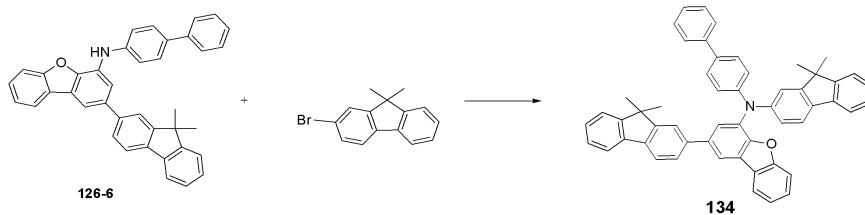
[0305]

[0306] 중간체 126-6 (10 g, 0.019 mol), 2-amino-9,9-dimethylfluorene (8.99 g, 0.023 mol, TCI), Sodium tert-butoxide (3.65 g, 0.038 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.54 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.38 g, 0.0019 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 133을 13 g (수율 81%) 수득하였다.

[0307] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(7.93/d, 7.89/d, 7.77/s, 7.66/d, 7.63/d, 7.62/d, 7.57/s, 7.41/m, 7.32/m, 7.07/s, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.87/d, 7.55/d, 7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.28/m, 7.26/m, 6.69/d) 3H(7.38/m) 4H(7.33/m, 7.11/d) 6H(1.72/s)

[0308] LC/MS: m/z=844[(M+1)⁺]

[0310] 합성예 12 : 화합물 134의 합성



[0311]

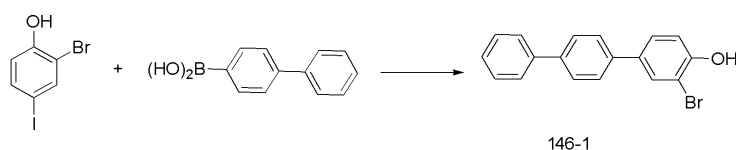
[0312] 중간체 126-6 (10 g, 0.019 mol), 2-amino-9,9-dimethylfluorene (6.21 g, 0.023 mol, TCI), Sodium tert-butoxide (3.64 g, 0.038 mol, sigma aldrich), 촉매 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.54 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.38 g, 0.0019 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 134을 11.3 g (수율 82.8%) 수득하였다.

[0313] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 1H(7.93/d, 7.89/d, 7.77/s, 7.66/d, 7.63/d, 7.62/d, 7.57/s, 7.41/m, 7.32/m, 7.07/s, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.87/d, 7.55/d, 7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.28/m, 6.69/d) 3H(7.38/m) 12H(1.72/s)

[0314] LC/MS: $m/z=719[(M+1)^+]$

[0316] 합성예 13 : 화합물 146의 합성

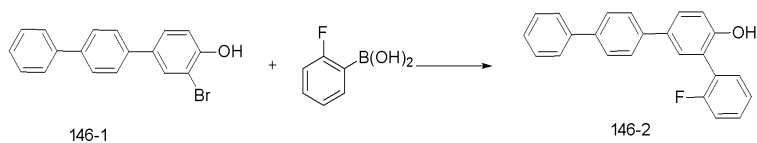
[0317] (1) 중간체 146-1의 합성



[0318]

[0319] 2-bromo-4-iodophenol (20 g, 0.067 mol, yurui), 4-biphenylboronic acid (15.90 g, 0.080 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (18.50 g, 0.134 mol, sigma aldrich), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.87 g, 0.0033 mol, sigma aldrich), Toluene 250 mL, Ethanol 50 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 146-1>을 17.4 g (수율 80%) 수득하였다.

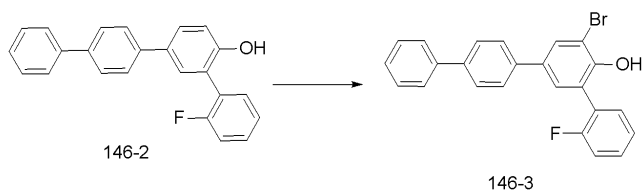
[0321] (2) 중간체 146-2의 합성



[0322]

[0323] 중간체 146-1 (20 g, 0.062 mol), 2-fluorophenylboronic acid (10.33 g, 0.074 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (17.00 g, 0.123 mol, sigma aldrich), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.55 g, 0.0031 mol, sigma aldrich), Toluene 250 mL, Ethanol 40 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H_2O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 146-2>를 17 g (수율 81%) 수득하였다.

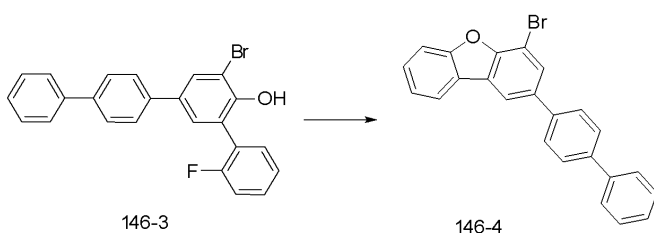
[0325] (3) 중간체 146-3의 합성



[0326]

[0327] 중간체 146-2 (15 g, 0.044 mol), N-Bromosuccinimide (8.63 g, 0.049 mol, sigma aldrich), Dimethylformamide 200 mL 넣고 60 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 1M NaOH 수용액을 넣고 교반시켜 여과한 후 건조하여 <중간체 146-3>을 13.5 g (수율 73%) 수득하였다.

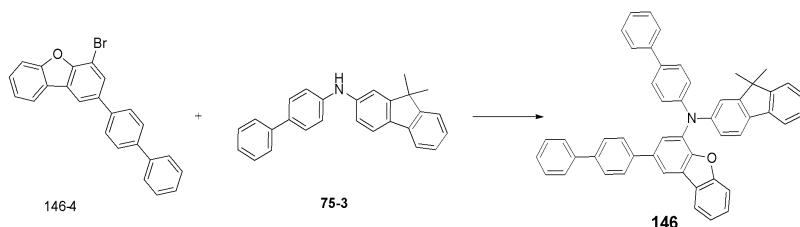
[0329] (4) 중간체 146-4의 합성



[0330]

[0331] 중간체 146-4 (15 g, 0.036 mol), NaH (1.03 g, 0.043 mol, sigma aldrich), Dimethyl sulfoxide 200 mL 넣고 140 °C에서 5시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 146-4>을 5.7 g (수율 40%) 수득하였다.

[0333] (5) 화합물 146의 합성



[0334]

[0335] 중간체 146-4 (10 g, 0.025 mol), 중간체 75-3 (10.86 g, 0.042 mol), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 146을 13.9 g (수율 81.6%) 수득하였다.

[0336] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(7.89/d, 7.87/d, 7.66/d, 7.62/d, 7.57/s, 7.55/d, 7.32/m, 7.28/m, 7.07/s, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.54/d, 7.41/m, 7.38/m, 6.69/d) 4H(7.52/d, 7.51/m, 7.25/d) 6H(1.72/s)

[0337] LC/MS: m/z=679[(M+1)⁺]

[0339] 소자 실시예

[0340] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진

공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0342] 소자 실시예 1 내지 15

[0343] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 전자저지층의 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0344] ITO / 정공주입층(HAT_CN 5 nm) / 정공수송층(a-NPB 100 nm) / 전자저지층(10 nm)/ 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:LiQ 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0346] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [HAT_CN]을 이용하여 정공주입층의 두께를 5 nm로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 a-NPB를 사용하여 성막하였다. 전자 저지층은 본 발명으로 구현되는 화학식 29, 38, 48, 58, 69, 75, 86, 96, 111, 126, 133, 134, 146, 155, 176을 사용하여 10 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 LiQ 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0348] 소자 비교예 1

[0349] 소자 비교예 1을 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 전자저지층을 사용하지 않는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.

[0351] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 15의 발광 특성

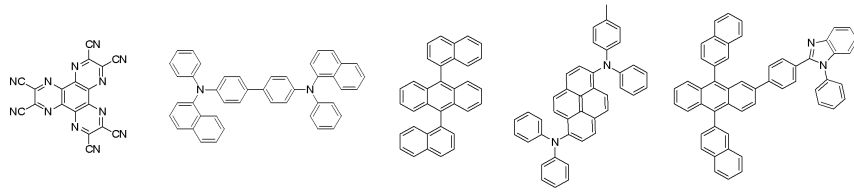
[0352] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

실시예	전자저지층	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식 29	4.18	8.13	7.62	0.145	0.154
2	화학식 38	4.20	8.07	7.60	0.145	0.155
3	화학식 48	4.22	8.19	7.70	0.144	0.154
4	화학식 58	4.20	8.18	7.65	0.144	0.155
5	화학식 69	4.16	8.12	7.64	0.145	0.155
6	화학식 75	4.08	8.20	7.72	0.145	0.155
7	화학식 86	4.13	8.15	7.65	0.146	0.154
8	화학식 96	4.10	8.16	7.60	0.144	0.155
9	화학식 111	4.15	8.04	7.68	0.146	0.156
10	화학식 126	4.23	8.03	7.64	0.145	0.154
11	화학식 133	4.21	8.14	7.68	0.145	0.155
12	화학식 134	4.17	8.20	7.71	0.144	0.154
13	화학식 146	4.07	8.12	7.67	0.145	0.154
14	화학식 155	4.14	8.10	7.65	0.145	0.155
15	화학식 176	4.16	8.13	7.62	0.144	0.155
비교예	사용안함	4.14	5.4	4.6	0.147	0.156

[0354] 상기 [표 1]에 나타난 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 전자저지층 화합물로 채용한 소자의 경우, 종래 소자(비교예)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함

을 확인할 수 있다.



[0355]

[0356]

[HAT_CN] [α-NPB] [BH1] [BD1] [201]

专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020180063707A	公开(公告)日	2018-06-12
申请号	KR1020160163809	申请日	2016-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	(注) 皮恩扎HI TECH		
[标]发明人	HYUN SEO YONG 현서용 JUNG SUNG OUK 정성욱 SEOK KEUN YOON 윤석근 IN HO LEE 이인호		
发明人	현서용 정성욱 윤석근 이인호		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D333/76 C07D405/12 C07D409/12 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D333/76 C07D405/12 C07D409/12 H01L51/0073 H01L51/0074 C09K2211/1088 C09K2211/1029 C09K2211/1092		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机发光器件的有机发光化合物，其特征在于由下式(1)表示，并且其用于电子阻挡层中以显著改善发光性质如发光效率和量子效率。并且是一种能够实现优异的有机发光器件的有机发光化合物。 配方I]

