



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월01일

(11) 등록번호 10-1533035

(24) 등록일자 2015년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 215/02 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0076360

(22) 출원일자 2014년06월23일

심사청구일자 2014년06월23일

(56) 선행기술조사문헌

EP02103665 A1

WO2011051749 A1

US20120280613 A1

KR1020090100013 A

(73) 특허권자

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)

(72) 발명자

윤승수

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 화학관
330614호 (천천동)

김영관

서울특별시 마포구 와우산로 94, I동 307호 (상수
동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

벤조[g] 퀴놀린 유도체인 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

이슬비

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-9, 리더스빌 307호 (천천동)

박수나

서울특별시 영등포구 버드나루로12가길 13, 402호 (영등포동7가, 브라운스톤 영등포아파트)

김찬우

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-7, 아너스빌 402호 (천천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128915

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 대학IT연구센터 육성지원사업

연구과제명 차세대 AMOLED 핵심원천기술개발 및 연구 인력양성

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

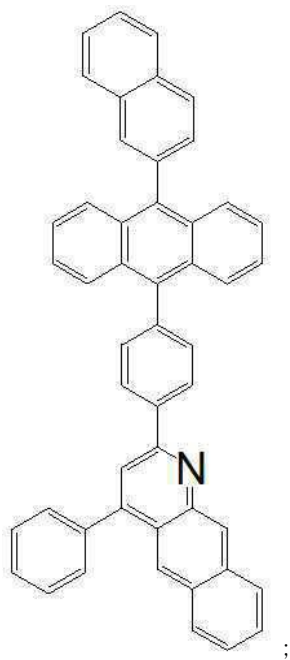
명세서

청구범위

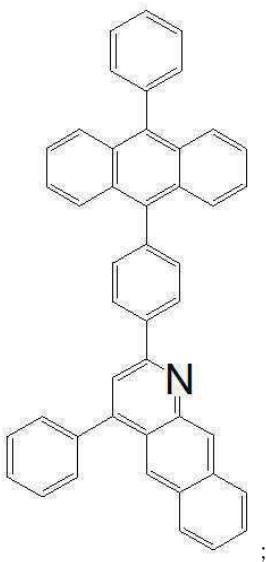
청구항 1

하기 화학식 2 내지 11 중 어느 하나로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

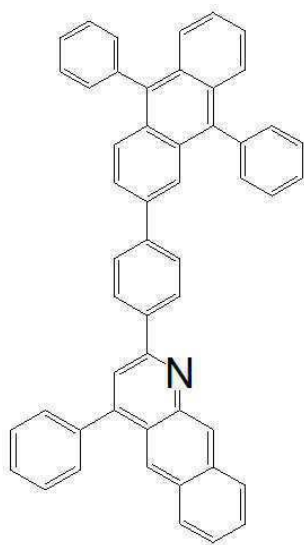
[화학식 2]



[화학식 3]

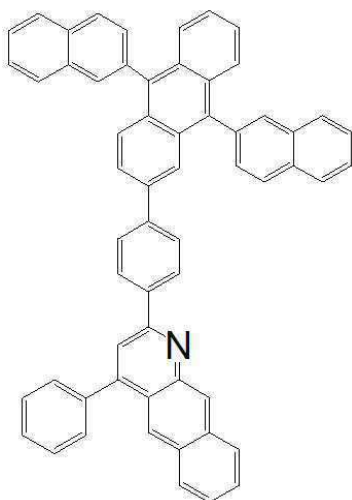


[화학식 4]



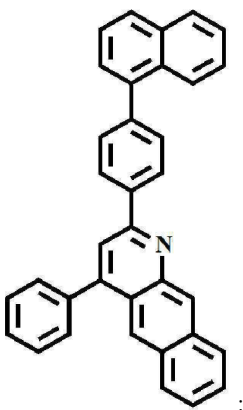
;

[화학식 5]



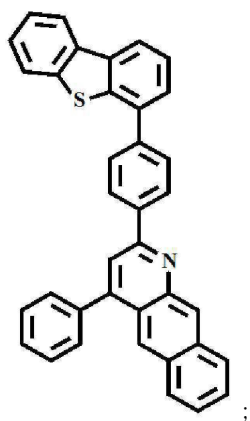
;

[화학식 6]

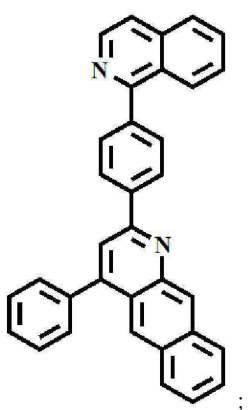


;

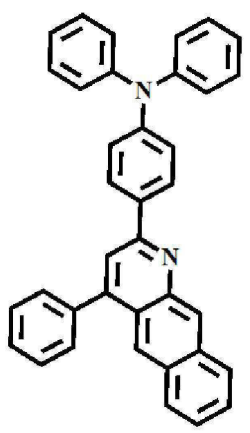
[화학식 7]



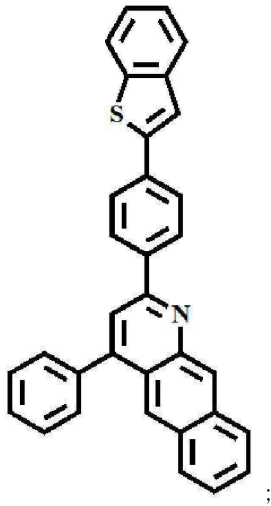
[화학식 8]



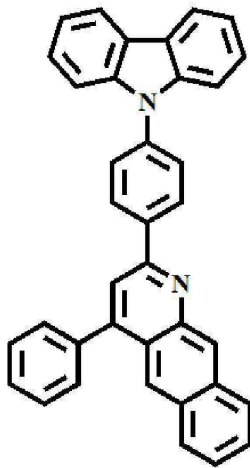
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

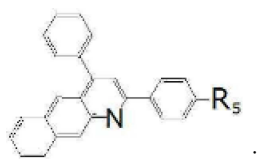
청구항 4

삭제

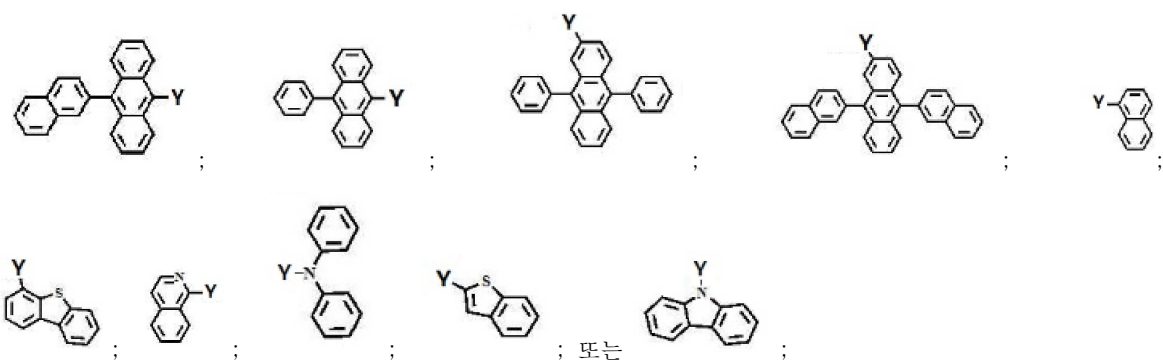
청구항 5

하기 화학식 12로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 13으로서 표시되는 화합물 중 어느 하나와 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 12]



[화학식 13]



상기 화학식에서,

R₅는 할로젠, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기이고,

Y는 수소, 할로젠, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기임.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 1 항에 따른 화합물을 포함하는, 유기 발광 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 벤조[g] 퀴놀린 유도체인 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디스플레이는 정보를 인간에게 전달하는 현대 사회의 필수적인 전자 소자이다. 특히 필요한 정보를 장소와 시간에 제약을 받지 않고 얻을 수 있는 장점이 있어 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 지금까지 디스플레이의 개념은 브라운관(CRT: cathode ray tube) 영역으로 제한되어 왔지만, 정보화 사회가 급속히 발전하고 있고 인간이 접할 수 있는 정보가 방대해지고 다양해짐에 따라, 멀티미디어(multimedia) 개념이 주목을 받고있다. 디스플레이는 LCD(liquid crystal display)를 선두로 PDP(plasma display panel)가 대형 와이드 비전 TV 및 벽걸이형 고선명 TV (HDTV) 분야에서 주목 받고 있다. 특히, OLED(organic light emitting display), 3차원 디스플레이 등과 같은 정보 디스플레이가 활발히 연구되고 있다.

[0004] 유기 전계 발광 소자는 넓은 시야각, 빠른 응답속도, 매우 가볍고 얇으며 또한 견고하고 플렉서블한 특징과 투명성 등의 다양한 장점을 가지고 있다. 유기 전계 발광 소자는 외부에서 전압이 인가되면 전자와 정공이 주입되어, 유기분자가 들뜬 상태에서 바닥상태로 되돌아 올 때, 그만큼의 에너지를 빛으로 전환시키는 과정이다.

[0005] 유기 전계 발광 소자는 1963년, W. Helfrich, M.Pope 등에 의해 안트라센의 단결정에서 처음 발견된 이후로, 유기 재료에서의 전하 이동 메커니즘이나 전기 발광 특성 등과 관련하여 연구가 진행되었으나, 소자의 수명과 효율은 여전히 낮다. 현재 널리 쓰이는 유기 전계 발광 소자의 기본은 1987년, C. Tang과 S. A. VanSlyke(Applied Physics Letter, 51 913)에 의해 보고되었다. 전자적 성질이 다른 알루미늄리튬 복합체와 방향족 아민의 2 층 구조에 ITO와 MgAg 합금을 음극으로 사용하여 10 V 에서 1000 cd/m²의 휘도와 외부 양자 효율 1%를 실현하였다. 전자 주입 전극으로 MgAg 합금을 사용하여 낮은 전압에서도 효율적으로 전자와 정공의 주입이 가능하여 발광 현상이 관찰된 이래로 유기 전계 발광 소자에 쓰이는 유기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 풀 컬러 디스플레이를 위해 빛의 삼원색인 RGB 발광의 우수한 안정성, 효율성 및 색순도가 요구되고 있다. 이에 따라, 지난 몇 년간 유기 전계 발광 소자가 눈에 띄게 발전되어 왔지만 (대한민국 공개 특허 제10-2009-0045966호) 여전히 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 보다 안정적이고 효율특성이 뛰어난 재료에 대한 연구가 지속되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

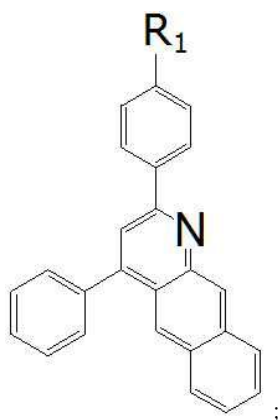
[0007] 본원은, 벤조[*g*] 퀴놀린 유도체인 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0010] [화학식 1]



[0011] ;

[0012] 상기 화학식에서,

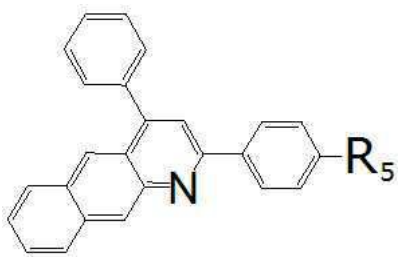
[0013] R₁은, 수소, 치환될 수 있는 C₁₋₆₀의 알킬기, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 치환될 수 있는 6-원 불

포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 축합 다환기이거나;

[0014] 또는 상기 수소, 상기 치환될 수 있는 C_{1-60} 의 알킬기, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리; 또는 상기 축합 다환기가 치환될 수 있는 디아릴아민기 또는 트리아릴아민기임.

[0015] 본원의 제 2 측면은, 화학식 12로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 13으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0016] [화학식 12]



[0017] ;

[0018] [화학식 13]

[0019] R_1-Y ;

[0020] 상기 화학식에서,

[0021] R_5 는 할로젠, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기이고,

[0022] R_1 은 수소, 치환될 수 있는 C_{1-60} 의 알킬기, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 축합 다환기이거나;

[0023] 또는 상기 수소, 상기 치환될 수 있는 C_{1-60} 의 알킬기, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리; 또는 상기 축합 다환기가 치환될 수 있는 디아릴아민기 또는 트리아릴아민기이고,

[0024] Y 는 수소, 할로젠, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기임.

[0025] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0026] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 화합물을 포함하는 유기 발광 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 신규한 벤조[*g*]퀴놀린 유도체로서, 유기 전계 발광 소자에 적용됨에 따라, 우수한 발광 효율, 발광 휘도, 열적 안정성, 색순도 및 낮은 구동전압의 효과를 나타낸다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 풀 컬러 디스플레이 패널에 적용될 수 있는 유기 발광 소자, 태양광 발전, 조명 등에 다양하게 적용될 수 있는 유기 광소자에 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0029] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않

는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬기"는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 그 예로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, 아이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소부틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시-t-부틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소부틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로-t-부틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소부틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모-t-부틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도메틸기, 2-아이오도메틸기, 2-아이오도아이소부틸기, 1,2-다이아이오도메틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도-t-부틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소부틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이아미노-t-부틸기, 1,2,3-트라이아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소부틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노-t-부틸기, 1,2,3-트라이사이아노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소부틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로-t-부틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기 및 2-노보닐기 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, "방향족 고리"의 용어의 의미는 적어도 1개의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, "방향족 헤테로고리"의 의미는 적어도 어도 1개의 방향족 고리와 적어도 한 개의 헤테로 고리를 포함하는 것을 의미한다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, "헤테로 원소"의 용어는 탄소 및 수소 원소 이외의 원소를 의미하는 것으로서, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 의미하는 것이나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리는, 예를 들어, 고리 상에 1 개 이상의 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함하는 5-원 탄화수소 고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 불포화 고리를 포함하며, 하기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다:

[0038] <치환기군 G1>

[0039] 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₅₀ 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 헤테로아릴기, 아민기, 카르복실기, 산 무수물, 에스테르기, 티오카르복실기, 디티오카르복실기, 술폰산기, 술폰산기, 술폰산기, 술폰닐기, 술폰닐기, 할로젠화 아실기, 카바모일기, 히드라지드기, 이미드기, 아미드기, 아미디노기, 이소시아노기, 시안산 에스테르기, 이소시아나산 에스테르기, 티오시아나산 에스테르기, 이소티오시아나산 에스테르기, 포르밀기, 티오포르밀기, 아실기, 티올기, 아미

노기, 이미노기, 히드라지노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 에테르기, 술피드기, 디술피드기, 시릴기, 게르밀기, 스타닐기, 호스피노기 및 보릴기.

[0040] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리는 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리는, 예를 들어, 고리 상에 1 개 이상의 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는 6-원 탄화수소 고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리는, 예를 들어, 벤젠 고리를 들 수 있으며 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하며 고리 상에 1 개 이상의 탄소-탄소 이중 결합 또는 삼중 결합을 갖는 5-원 탄화수소 고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 불포화 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 5-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 5-원 방향족 헤테로고리는 피롤 고리, 푸릴 고리, 티오펜 고리, 1H-포스폴 고리, 옥사졸 고리, 이미다졸 고리, 이속자졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸, 티아트리아졸, 아자포스폴 고리, 디아자포스폴 고리, 옥사포스폴 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 6-원 불포화 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0046] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리는, 예를 들어, N 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 6-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 6-원 방향족 헤테로고리는 피리딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 피리미딘, 포스피린, 디포스피린, 아자포스피린, 디포스피린, 피리미딘, 아자디포스피린, 디아자포스피린 등 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 용어 "융합"은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.

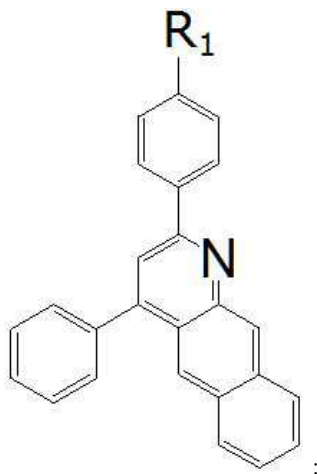
[0048] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴"은, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를 들어, 나프틸, 페난트레닐 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미한다. 이에, 아릴기는 적어도 6 개의 원자를 갖는 적어도 1 개의 고리를 함유하며, 5 개 이하의 상기 고리는 22 개 이하의 원자를 함유하며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대한다(공명한다). 아릴기는 할로젠, 알킬, 알콕시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 트리플루오로메틸, 아미노, 시클로알킬, 시아노, 알킬 S(O) m (m = 0, 1, 2) 또는 티올을 포함하나 이에 제한되지 않는 기 중 1 개 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다.

[0049] 본원 명세서 전체에서, 용어 "축합 다환기"는 2 개 이상의 유기 고리 화합물 분자가 반응하여 화학적으로 결합된 다환 고리 화합물을 의미한다.

[0050] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

상기 화학식에서,

R₁은,

수소, 치환될 수 있는 C₁₋₆₀의 알킬기, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나; 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 축합 다환기이거나;

[0057]

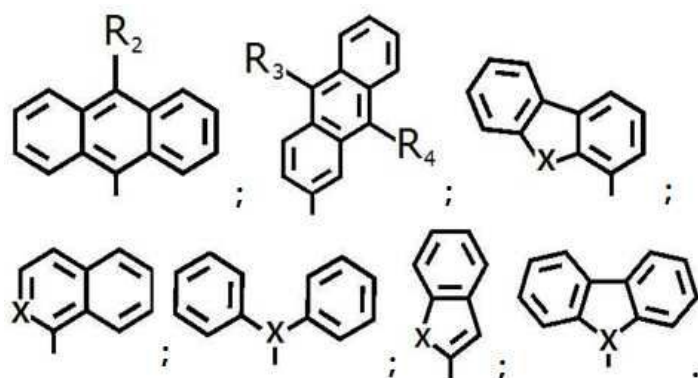
또는 상기 수소, 상기 치환될 수 있는 C₁₋₆₀의 알킬기, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리; 또는 상기 축합 다환기가 치환될 수 있는 디아릴아민기 또는 트리아릴아민기이다.

[0058]

본원에 따른 유기 발광 화합물은 벤조[g] 퀴놀린 유도체인 것이나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₁은 하기 치환기로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



[0060]

[0061]

상기 화학식들에서, R₂ 내지 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기이고, X는 C, N, O 또는 S이다.

[0062]

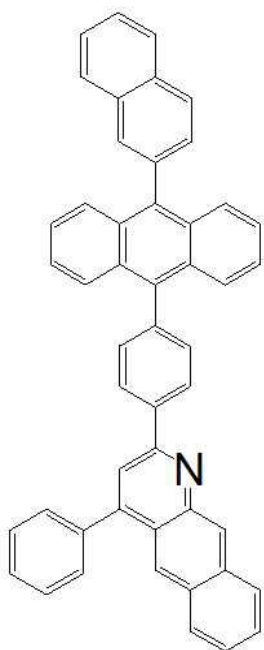
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₂ 내지 R₄는 각각 독립적으로 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 페난트렌기 또는 안트라센기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 11 중 어느 하나로서 표시되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0064]

[화학식 2]

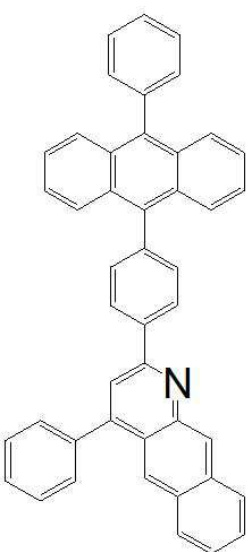


[0065]

;

[0066]

[화학식 3]

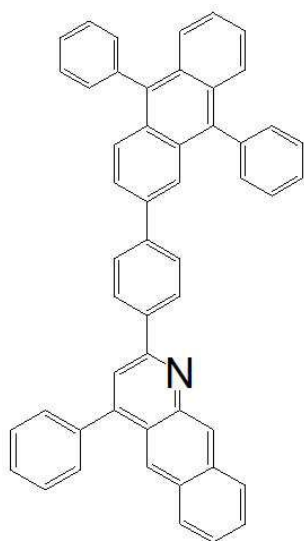


[0067]

;

[0068]

[화학식 4]

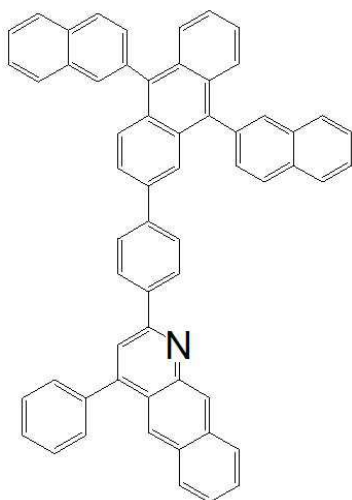


[0069]

;

[0070]

[화학식 5]

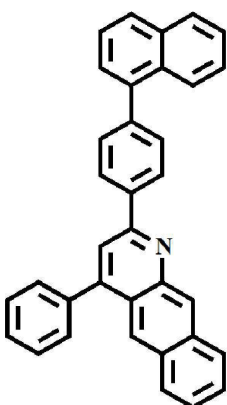


[0071]

;

[0072]

[화학식 6]

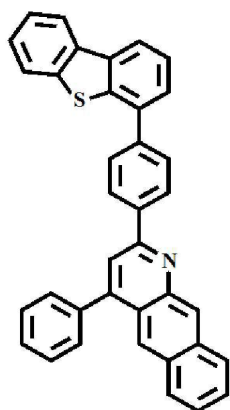


[0073]

;

[0074]

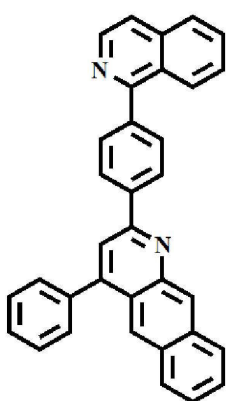
[화학식 7]



[0075]

[0076]

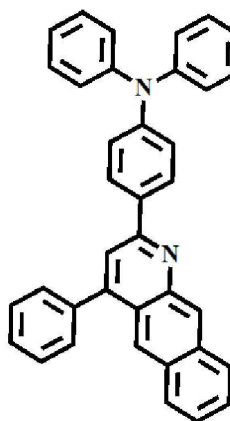
[화학식 8]



[0077]

[0078]

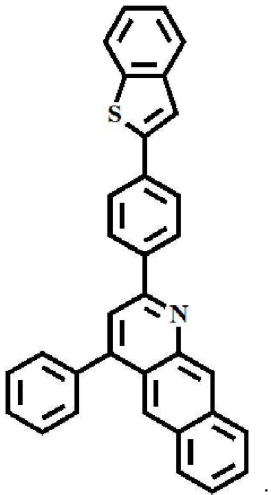
[화학식 9]



[0079]

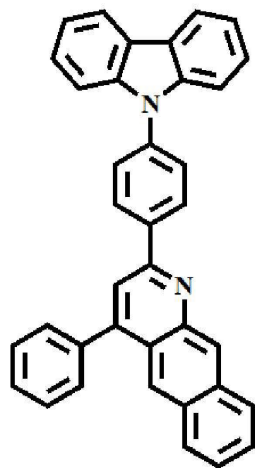
[0080]

[화학식 10]



[0081] ;

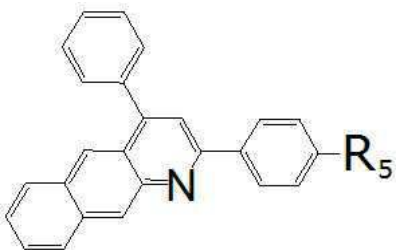
[0082] [화학식 11]



[0083] .

[0084] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 12로서 표시되는 화합물을 팔라듐 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 13으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0085] [화학식 12]



[0086] ;

[0087] [화학식 13]

[0088] R_1-Y ;

[0089] 상기 화학식에서,

[0090] R_5 는 할로겐, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기이고,

[0091]

R₁은,

[0092]

수소, 치환될 수 있는 C₁₋₆₀의 알킬기, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나; 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 축합 다환기이거나;

[0093]

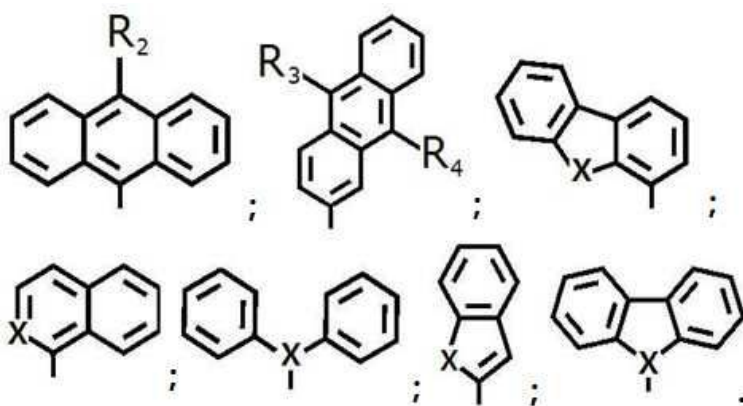
또는 상기 수소, 상기 치환될 수 있는 C₁₋₆₀의 알킬기, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 상기 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리, 및 상기 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리; 또는 상기 축합 다환기가 치환될 수 있는 디아릴아민기 또는 트리아릴아민기이고,

[0094]

Y는 수소, 할로젠, 보론산기, 보론산 에스테르기 또는 보란기이다.

[0095]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₁은 하기 치환기로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



[0096]

상기 화학식들에서, R₂ 내지 R₄는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기이고, X는 C, N, O 또는 S이다.

[0097]

[0098]

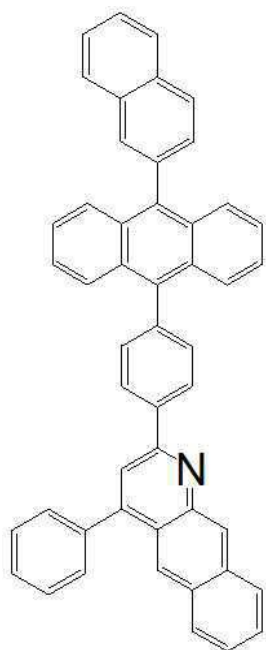
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R₂ 내지 R₄는 각각 독립적으로 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 페난트렌기 또는 안트라센기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0099]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 11 중 어느 하나로서 표시되는 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0100]

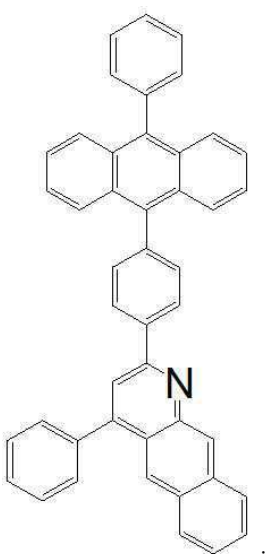
[화학식 2]



[0101]

[0102]

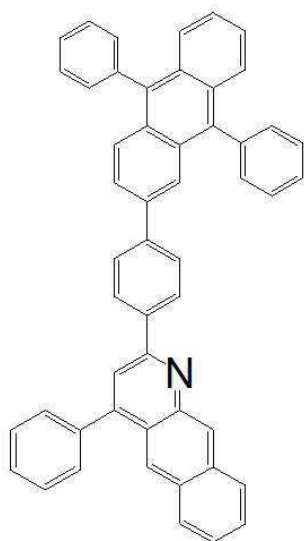
[화학식 3]



[0103]

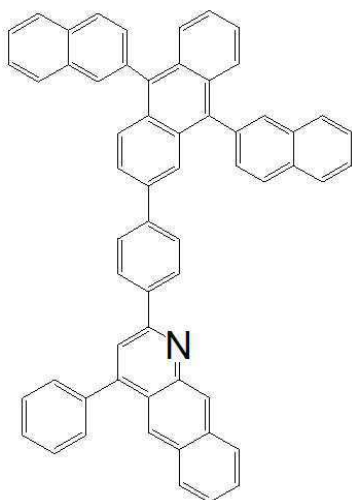
[0104]

[화학식 4]



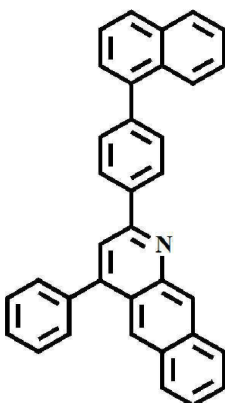
[0105] ;

[0106] [화학식 5]



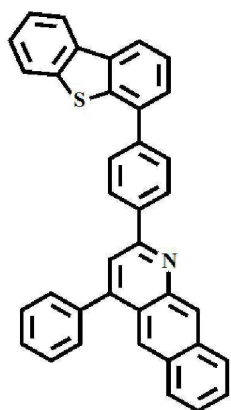
[0107] ;

[0108] [화학식 6]



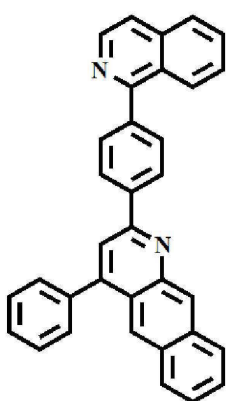
[0109]

[0110] [화학식 7]



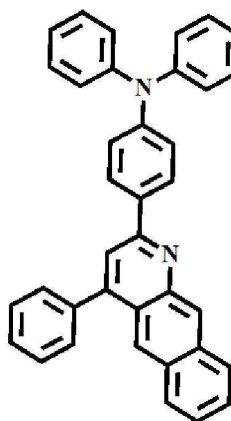
;

[화학식 8]



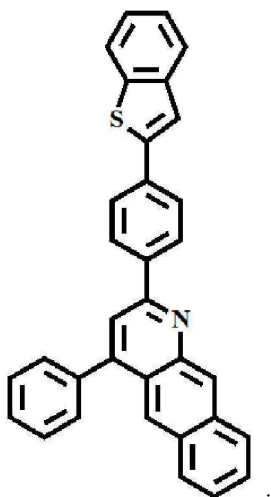
;

[화학식 9]



;

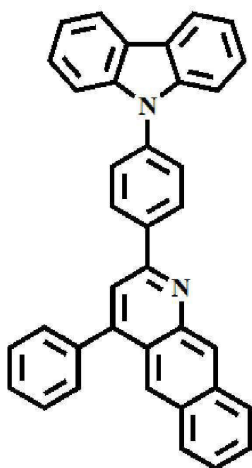
[화학식 10]



[0117]

[0118]

[화학식 11]



[0119]

[0120]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 팔라듐 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 또는 트리스(디벤질리덴 아세톤)디팔라듐을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0121]

본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0122]

본원의 제 4 측면은, 본원에 따른 화합물을 포함하는 유기 발광 조성물을 제공한다. 본 측면에 따른 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

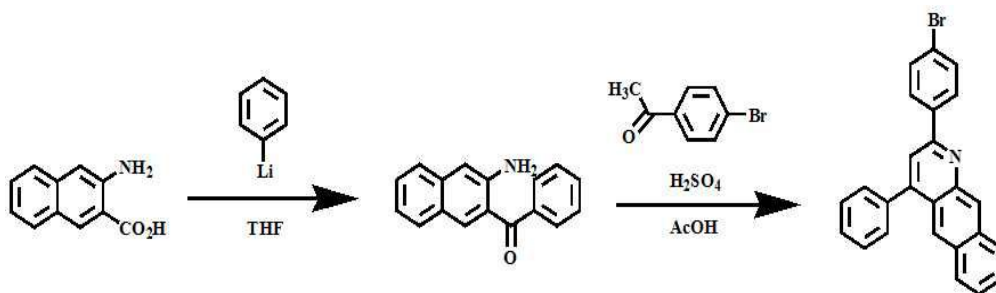
[0123]

이하, 본원의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하며, 본 실시예에 의하여 본원의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0124]

[실시예]

[0125] 제조예 1



[0126] 합성예 1-1: (3-아미노-2-나프탈레닐)페닐-메타논의 제조

[0127] 3-아미노-2-나프토산 2.0 g(1 eq, 10.68 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 120 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 0℃에서 10 분간 교반시켰다. 그런 다음, 페닐리튬 (디-부틸에테르 중 1.8 M) 26.9 mL(4 eq, 42.71 mmol)를 서서히 적가하고 0℃에서 10 분간 교반시켰다. 상온에서 2시간 교반시킨 후 증류수를 넣어 반응을 종료시켰다. 그 후, 상기 반응물을 염화암모늄 용액에 부어준 후 10 분간 교반시키고 에틸에테르로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트 필터로 여과한 후 용매를 증발시켰다. 그런 다음, 컬럼크로마토그래피를 통해 (3-아미노-2-나프탈레닐)페닐-메타논 1.34 g(수율=51.04%)을 수득하였다.

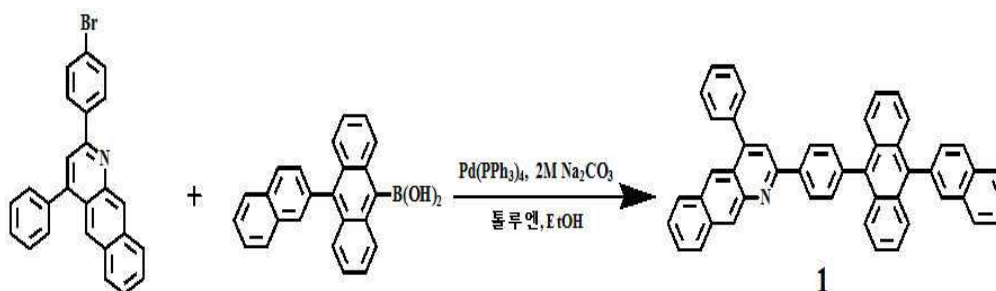
[0129] $^1\text{H-NMR}$: 7.96(s, 1H), 7.70-7.58(d, 2H), 7.59-7.39(m, 6H), 7.20-7.14(t, 1H), 5.53(s, 2H) APCI-MS (m/z) : 247[M⁺]

[0130] 합성예 1-2: 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론의 제조

[0131] 4'-브로모아세트페논 0.98 g(1 eq, 4.92 mmol)과 상기 합성예 1-1에서 제조된 (3-아미노-2-나프탈레닐)페닐-메타논 1.34 g(1.1 eq, 5.42 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 아세트산 11 mL를 넣고 교반시킨 후 황산 0.07 mL를 천천히 적가한 후 화합물들을 용해시키고 150℃에서 24 시간 교반시킨 후 물을 부어 반응을 종료시켰다. 그 후, 증류수와 암모니아 용액을 섞은 용기에 천천히 부어 pH 8로 중화시키고, 염화메틸렌으로 유기층을 추출하였다. 상기 유기층을 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트 필터로 여과한 후 용매를 증발시켰다. 그런 다음, 메탄올을 이용하여 재결정한 후 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 1.16 g(수율=57.68%)을 얻었다.

[0132] $^1\text{H-NMR}$: 8.81(s, 1H), 8.44(s, 1H), 8.18-8.17(d, 2H), 8.11-8.08(d, 1H), 7.93-7.90(d, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.69-7.49 (m, 9H) APCI-MS (m/z) : 410[M⁺]

[0133] 실시예 1: 화합물 1의 제조



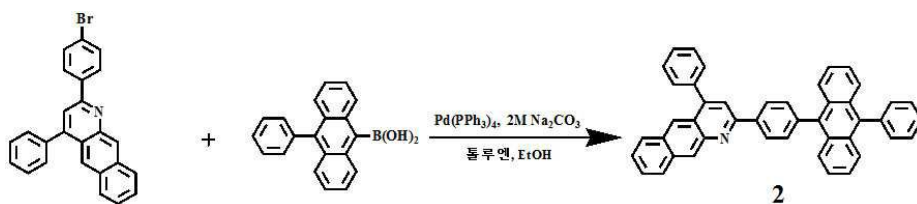
[0134] 상기 합성예 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀린 1.1 g(1 eq, 2.68 mmol), 9-나프탈렌안트라센-10-일브론산 0.96 g(1.03 eq, 2.76 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 110 mg(0.04 eq, 0.09

mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 20 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 10 mL와 2.0 M 탄산수소나트륨 수용액 8 mL(3 eq, 7.15mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 1.14 g(수율=67%)의 최종 화합물 **1**을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 8.91 (s, 1H), 8.53 (m, 3H), 8.12 (m, 2H), 7.99 (m, 5H), 7.84 (m, 2H), 7.73 (m, 6H), 7.65 (m, 3H), 7.60 (m, 3H), 7.58 (m, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.35 (m, 4H).

APCI-MS (m/z) : 633[M⁺]

실시예 2: 화합물 2 의 제조

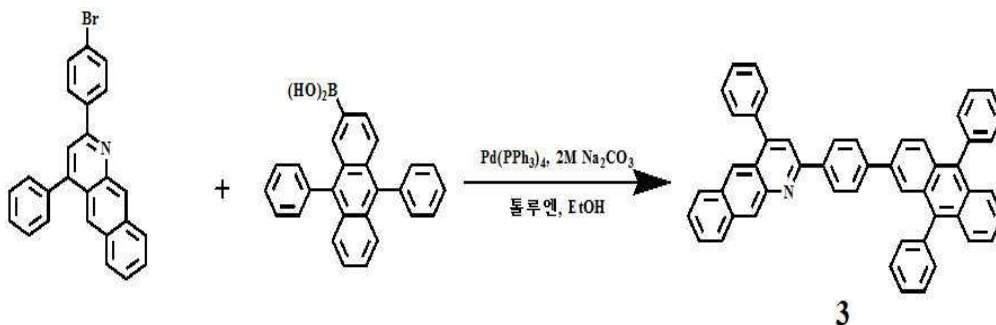


상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 0.1 g(1 eq, 0.243 mmol)과 9-페닐안트라센-10-일브론산 0.092 g(1.03 eq, 0.925 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 10 mg(0.04 eq, 0.0086 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2 mL(10.0 eq, 2.44 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 101 mg(수율=71%)의 최종 화합물 **2**를 수득하였다.

¹H-NMR : 8.90(s, 1H), 8.50(s, 1H), 8.49(s, 1H), 8.14-8.12(d, 1H), 7.97(s, 1H), 7.95-7.93(d, 1H), 7.81-7.79(t, 2H), 7.72-7.68(m, 6H), 7.62-7.55(m, 5H), 7.52-7.48(m, 2H), 7.50-7.46(m, 3H), 7.36-7.32(m, 4H).

APCI-MS (m/z) : 583[M⁺]

실시예 3: 화합물 3 의 제조



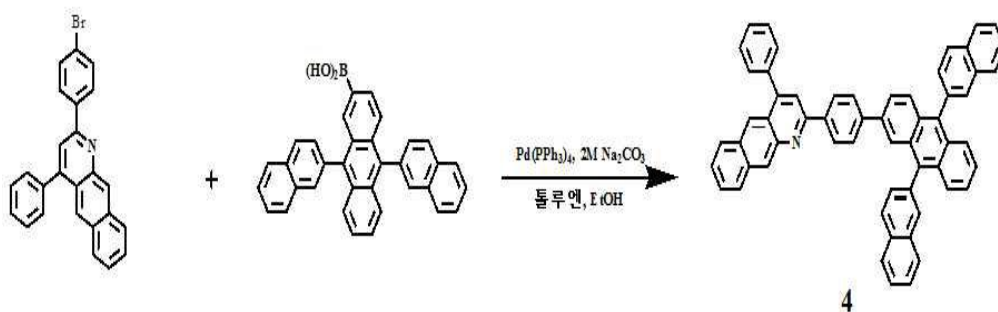
상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 100 mg(1 eq, 0.243 mmol)과 (9,10-디페닐-2-안트라세닐)-브론산, 96 mg(1.05 eq, 0.256 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 12 mg(0.04 eq, 0.009 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2 mL(10.0 eq, 2.44 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 143 mg

(수율=89%)의 최종 화합물 **3**을 수득하였다.

[0146] $^1\text{H-NMR}$: 8.81(s, 1H), 8.44(s, 1H), 8.32-8.30(d, 2H), 8.11-8.09(d, 1H), 8.00(s, 1H), 7.92-7.90(d, 1H), 7.82(s, 1H), 7.81(s, 1H), 7.74-7.67(m, 4H), 7.67-7.61(m, 8H), 7.59-7.55(m, 5H), 7.54-7.51(m, 4H), 7.74-7.46(d, 1H), 7.36-7.34(m, 2H).

[0147] APCI-MS (m/z) : 659[M⁺]

[0148] **실시예 4: 화합물 4 의 제조**

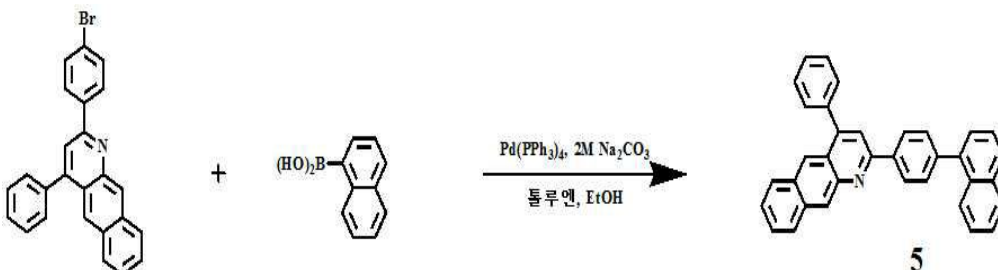


[0149] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 100 mg(1 eq, 0.243 mmol)과 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-브론산 140 mg(1.2 eq, 0.295 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 12 mg(0.04 eq, 0.009 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2 mL(10.0 eq, 2.44 mmol)를 첨가하고 120 ℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 110 mg(수율=59%)의 최종 화합물 **4**를 수득하였다.

[0151] $^1\text{H-NMR}$: 8.77(s, 1H), 8.40(s, 1H), 8.21-8.20(d, 2H), 8.11-8.09(d, 2H), 8.05-8.03(d, 5H), 7.95-7.93(d, 2H), 7.88-7.84(t, 2H), 7.77-7.74(m, 3H), 7.66-7.65(d, 5H), 7.62-7.60(m, 6H), 7.58-7.53(m, 4H), 7.50-7.47(t, 1H), 7.44-7.41(t, 1H), 7.32-7.30(m, 2H).

[0152] APCI-MS (m/z) : 759[M⁺]

[0153] **실시예 5: 화합물 5 의 제조**

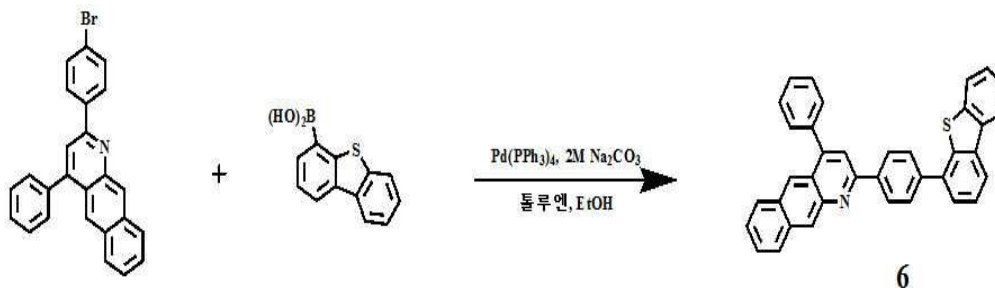


[0154] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 100 mg(1 eq, 0.243 mmol)과 2-나프틸브론산 50 mg(1.2 eq, 0.292 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 12 mg(0.04 eq, 0.009 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2 mL(10.0 eq, 2.44 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 90 mg(수율=81%)의 최종 화합물 **5**를 얻었다.

[0156] $^1\text{H-NMR}$: 8.86(s, 1H), 8.47(s, 1H), 8.40-8.39(d, 2H), 8.13-8.11(d, 1H), 8.00-7.99(d, 1H), 7.94-7.92(d, 2H), 7.90(s, 1H), 7.70-7.69(d, 4H), 7.64-7.56(m, 4H) 7.55-7.41(m, 6H).

[0157] APCI-MS (m/z) : 458[M⁺H]

[0158] 실시예 6: 화합물 6 의 제조



[0159]

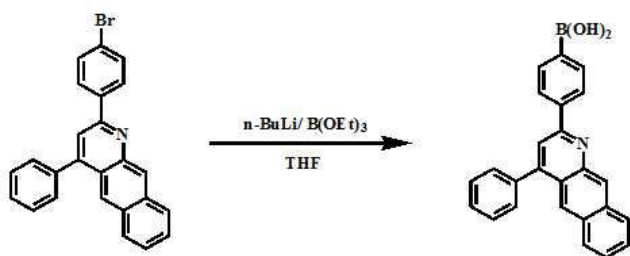
[0160] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 g(1 eq, 3.03 mmol)과 4-디벤조티오펜브론산 66 mg(1.2 eq, 0.292 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 12 mg(0.04 eq, 0.009 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2 mL(10.0 eq, 2.44 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 90 mg(수율=72%)의 최종 화합물 **6**을 수득하였다.

[0161] $^1\text{H-NMR}$: 8.86(s, 1H), 8.46(s, 1H), 8.42-8.40(d, 2H), 8.20-8.16(m, 1H), 8.12-8.10(d, 1H), 7.94-7.92(d, 3H), 7.91(s, 1H), 7.88(s, 1H), 7.86-7.84(t, 1H), 7.69-7.67(d, 2H), 7.63-7.55(m, 5H), 7.54-7.51(t, 1H), 7.48-7.46(m, 3H).

[0162] APCI-MS (m/z) : 513[M⁺]

[0163] 제조예 2

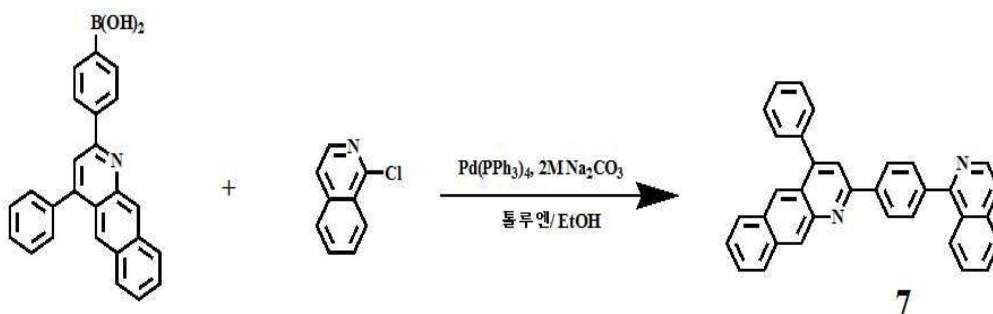
[0164] 합성에 1-3: 4-(4-페닐벤조[g]quinolin-2-yl)페닐브론산의 제조



[0165]

[0166] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 0.3 g(1 eq, 0.73 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스로 채웠다. THF 15 mL를 반응 용기에 넣어 반응물을 용해시킨 뒤 -78℃에서 30 분간 교반시켰다. n-BuLi(1.6M) 0.7 mL(1.5 eq, 1.1 mmol)를 천천히 적가한 뒤 30 분간 교반시켰다. 그런 다음, 트리에톡시보란 0.27 mL(1.5 eq, 1.6 mmol)를 반응 용기에 넣고 30 분간 교반한 후 25℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 재결정화하여 4-(4-페닐벤조[g]퀴놀린-2-yl)페닐브론산 0.19g(수율=70%)을 수득하였다.

[0167] 실시예 7: 화합물 7 의 제조



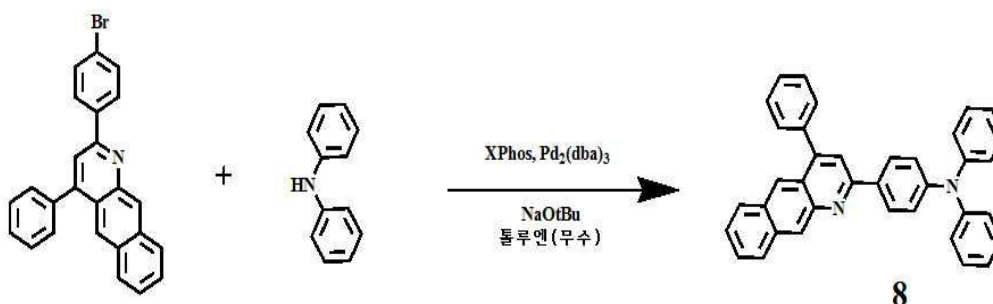
[0168]

[0169] 상기 합성에 1-3에서 얻은 4-(4-페닐벤조[g]퀴놀린-2-일)페닐보론산 0.19 g(1.05 eq, 0.5 mmol), 1-클로로이소퀴놀린 0.08 g(1 eq, 0.48 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 20 mg(0.04 eq, 0.016 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 7 mL와 에탄올 3 mL을 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 탄산나트륨 수용액 3 mL(5 eq, 2.4 mmol)를 첨가하고 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 82 mg(수율=41%)의 최종 화합물 7을 수득하였다.

[0170] $^1\text{H-NMR}$: 8.64(d, 1H), 8.24(dd, 2H), 8.18(d, 1H), 7.89(d, 1H), 7.82(dd, 2H), 7.70(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.55(m, 2H), 7.50(m, 4H), 7.41(d, 2H), 7.36(d, 2H), 7.27(t, 1H), 7.21(t, 1H), 7.16(d, 1H).

[0171] APCI-MS (m/z) : 458[M⁺]

[0172] 실시예 8: 화합물 8 의 제조



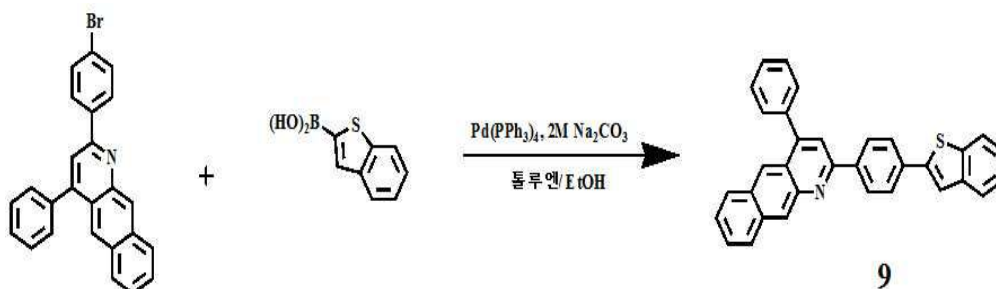
[0173]

[0174] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀린 g(1 eq, 3.03 mmol)과 2-나프틸보론산 0.54g(1.03 eq, 3.12 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 140 mg(0.04 eq, 0.121 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2', 4', 6'-트리이소프로필비페닐 9.2 mg(0.008 eq, 0.019 mmol) 및 나트륨 3차-부톡사이드 90 mg(3.0 eq, 0.936 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔(무수) 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120℃에서 5시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 87 mg(수율=72%)의 최종 화합물 8을 수득하였다.

[0175] $^1\text{H-NMR}$: 8.77(s, 1H), 8.41(s, 1H), 8.14-8.12(d, 2H), 8.08-8.07(d, 1H), 7.90-7.89(d, 1H), 7.76(s, 1H), 7.66-7.64(d, 1H), 7.60-7.54(m, 4H), 7.52-7.49(t, 1H), 7.45-7.42(t, 1H), 7.30-7.27(m, 4H), 7.21-7.20(d, 2H), 7.18-7.16(d, 4H), 7.08-7.06(t, 2H).

[0176] APCI-MS (m/z) : 498[M⁺]

[0177] 실시예 9: 화합물 9 의 제조



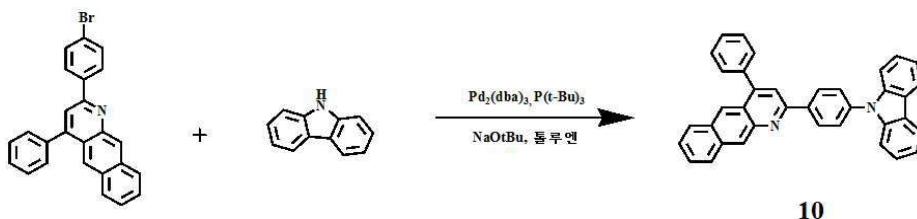
[0178]

[0179] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 0.2 g(1 eq, 0.49 mmol)과 벤조[b]티오펜-2-yl-2-브론산 0.095 g(1.1 eq, 0.54 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 22 mg(0.04 eq, 0.019 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 에탄올 2.4 mL와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 2.4 mL(10.0 eq, 4.87 mmol)를 첨가하고 90℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수 및 아세트산에틸로 세척하고 여과한 후 재결정을 통하여 101 mg(수율=71%)의 최종 화합물 **9**를 수득하였다.

[0180]

¹H-NMR : 8.85(s, 1H), 8.46(s, 1H), 8.36(d, 2H), 8.12(d, 1H), 7.92(m, 3H), 7.87(d, 2H), 7.82(d, 1H), 7.69(m, 3H), 7.61(m, 3H), 7.54(t, 1H), 7.48(t, 1H), 7.38(t, 1H), 7.34(t, 1H). APCI-MS (m/z) : 463[M⁺]

[0181] 실시예 10: 화합물 10 의 제조



[0182]

[0183] 상기 합성에 1-2에서 얻은 2-(4-브로모페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀론 0.1 g(1 eq, 0.25 mmol)과 9H-카르바졸 0.09 g(1.01 eq, 0.27 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 11 mg(0.05 eq, 0.01 mmol) 및 나트륨 3차-부톡사이드 94 mg(2 eq, 0.49 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 트리-3차-부틸포스핀 0.2 mL(0.25 eq, 0.06 mmol)을 넣은 후 무수 톨루엔 5 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과시킨 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 **10**인 2-(4-(9H-카르바졸-9-일)페닐)-4-페닐벤조[g]퀴놀린 0.06 g(수율=60%)을 수득하였다.

[0184]

¹H-NMR : 8.88(s, 1H), 8.53-8.50(m, 3H), 8.18(d, 2H), 8.14(d, 1H), 7.96(d, 1H), 7.91(s, 1H), 7.78(d, 2H), 7.73(d, 2H), 7.66-7.59(m, 3H), 7.57-7.49(m, 4H), 7.48-7.44(m, 2H), 7.34-7.31(t, 2H).

[0185]

APCI-MS (m/z) : 496[M⁺]

[0186] 제조예 3

[0187] 상기 실시예 1 내지 4로부터 수득된 유기 발광 화합물을 발광 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자(device) 1 내지 4를 제조하였다 : [ITO(180 nm)/NPB(50 nm)/EmL(30 nm)/Bphen(30 nm)/Liq:Al(100 nm)].

[0188]

유기 EL용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO(indium-tin-oxide) 박막(면저항 12 Ω/square, 두께 1000 Å)을 아세톤, 메탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 20 분간 아이소프로필 알코올에 보관한 후 사용하였다. 그런 다음, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 NPB [N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine]를 넣고, 챔버내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때

까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 ITO 기판 상에 50 nm 두께의 정공 전달층을 증착하였다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내에 실시예 1 내지 4에서 제조한 유기 발광 화합물을 각각 넣은 후 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 전달층 상에 30 nm 두께의 발광층(EmL)을 증착하였다. 또한, 전자 수송층으로서 Bphen(4,7-diphenyl-1-10-phenanthroline)을 30 nm 두께로 형성시켰다. 상기한 바와 같이 정공 전달층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기층을 형성한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 100 nm의 두께로 증착하여 유기전계 발광 소자를 제조하였다.

비교예 1

본원의 화합물을 포함하는 소자와의 비교를 위한 비교예로서, 유기 발광 화합물로서 ADN[9,10-bis(2-naphthyl)anthracene]을 사용하여 상기 제조예 3과 동일한 방법으로 비교 소자를 제조하였다.

실험예 1: 유기 전계 발광 특성 측정

상기 제조예 3에서 제조된 소자 1 내지 4 및 상기 비교예1 소자의 전류-전압-발광(J - V - L) 특성 및 광발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하였다.

소자 1 및 2는 각각 480 nm 및 469 nm의 최고 방출 피크를 가지는 녹색색(greenish blue) 발광을 나타내고, 소자 3 및 4는 각각 484 nm 및 503 nm의 최고 방출 피크로 청록색(bluish green)의 발광을 나타내었다.

소자 1 내지 4 중에, 소자 2는 6.0 V에서 CIE xy 좌표 (0.18, 0.27)이며, 최대 발광효율과 최대 전력효율 값은 각각 1.21 cd/A, 1.00 lm/W 효율의 EL 성능을 나타냈다.

상기 소자 1 내지 4 및 비교예 1의 유기 전계 발광 특성 측정 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

	Compound	EL	CIE(x,y)	L_{max}^a [cd/m ²]	$LE^{a,b}$ [cd/A]	$PE^{a,b}$ [lm/W]
소자 1	1	480	(0.19, 0.29)	1428	0.90/0.84	0.94/0.44
소자 2	2	469	(0.18, 0.27)	1768	1.21/1.17	1.00/0.61
소자 3	3	484	(0.19, 0.31)	1198	0.83/0.82	0.69/0.43
소자 4	4	503	(0.25, 0.43)	462	0.82/0.41	0.34/0.21
비교예 1	ADN	442	(0.15, 0.09)	436	0.61/0.61	0.44/0.32

a. 최대값 b. 6.0V에서 수득된 값

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

专利名称(译)	标题：有机发光化合物，其制备方法以及含有该有机发光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101533035B1	公开(公告)日	2015-07-01
申请号	KR1020140076360	申请日	2014-06-23
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	YOON SEUNGSOO 윤승수 KIM YOUNG KWAN 김영관 LEE SEULBEE 이슬비 PARK SOO NA 박수나 KIM CHAN WOO 김찬우		
发明人	윤승수 김영관 이슬비 박수나 김찬우		
IPC分类号	C09K11/06 C07D215/02 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

苯并[g]喹啉衍生物，其制备方法和包含其的有机电致发光器件。 金婵佑

