



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2019-0013191  
(43) 공개일자 2019년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
*C09K 11/06* (2013.01)  
*H01L 51/0052* (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0097453  
(22) 출원일자 2017년08월01일  
심사청구일자 2017년08월01일

(71) 출원인  
**성균관대학교산학협력단**  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)  
(72) 발명자  
**윤승수**  
서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호 (방배동, 방배2차현대홈타운)  
**김창민**  
전라남도 강진군 군동면 문화마을길 20-22 (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**한선희**

전체 청구항 수 : 총 8 항

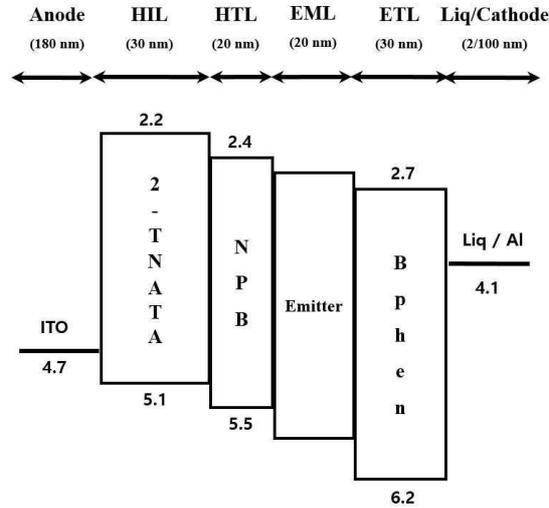
(54) 발명의 명칭 **유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

**(57) 요약**

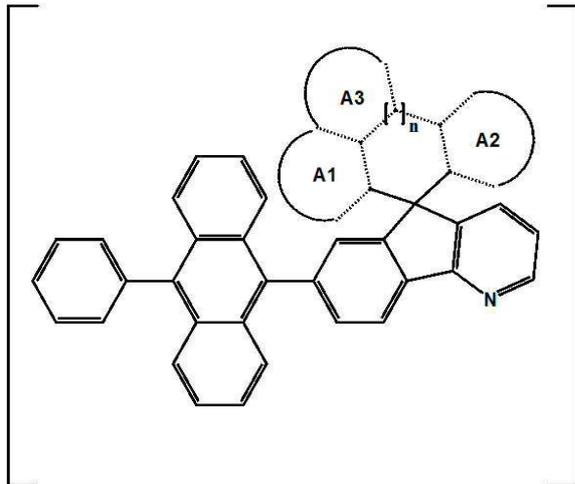
하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

n은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/0067* (2013.01)

*C09K 2211/1029* (2013.01)

(72) 발명자

**강지수**

경상남도 김해시 계동로102번길 9, 205동 1405호(대청동, 갑오마을주공2단지)

**조석원**

경기도 수원시 장안구 정조로1088번길 17-5, 204호(송죽동, 덕산)

**박소영**

경기도 고양시 일산서구 고봉로329번길 6, 104동 302호(일산동, 에이스9차아파트)

**황남희**

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-18, 104동 (천천동)

**김영관**

서울특별시 용산구 이촌로87길 13, 108동 706호(이촌동, 강촌아파트)

**이송은**

서울특별시 도봉구 해등로 264, 106-308(방학동, 청구아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711035226

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신기술진흥센터

연구사업명 대학ICT연구센터 육성지원사업

연구과제명 [EZ]차세대 AMOLED 핵심원천기술연구 및 인력양성

기여율 1/1

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

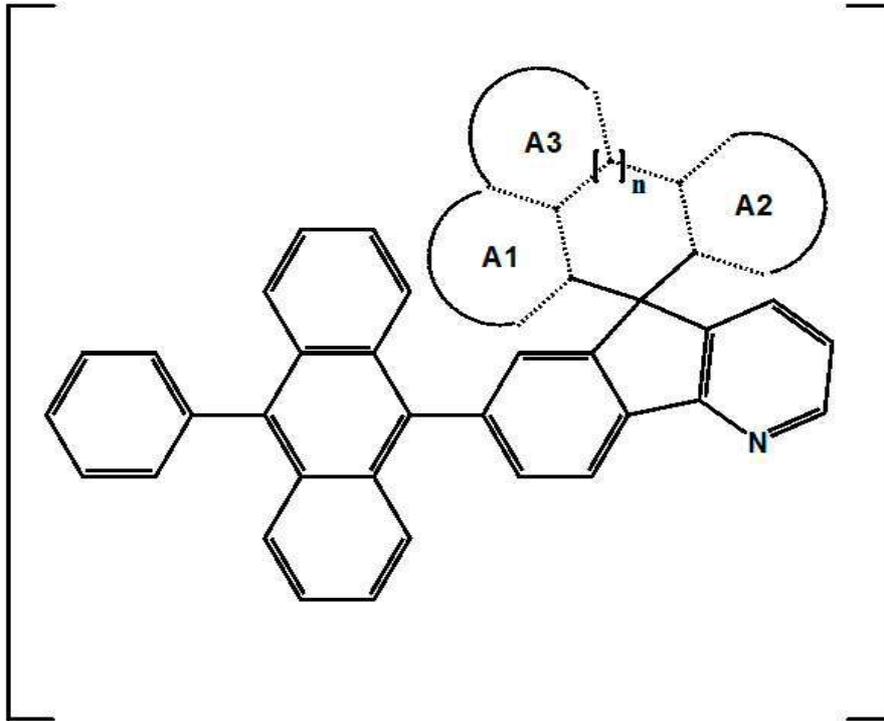
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

$n$ 은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며  $n$ 을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 치환은  $C_1$ - $C_6$ 의 알킬 또는  $C_6$ - $C_{20}$ 의 아릴에 의해 치환되는 것임.

청구항 2

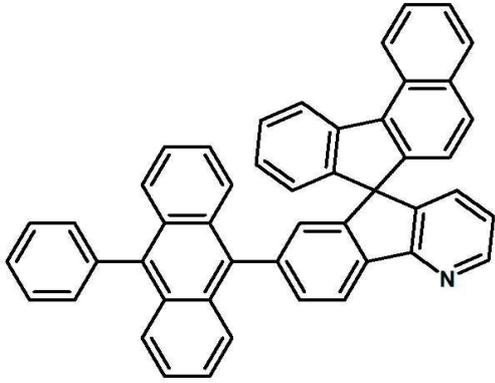
제 1 항에 있어서,

상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페릴렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 유기 발광 화합물.

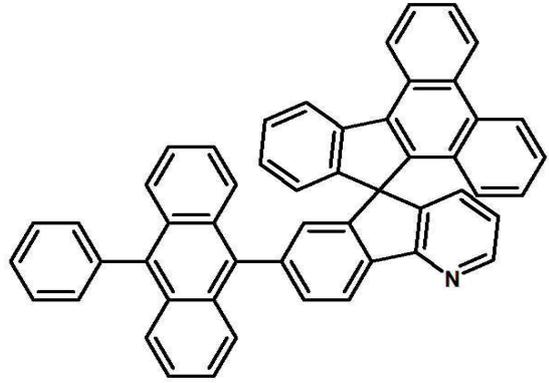
청구항 3

제 1 항에 있어서,

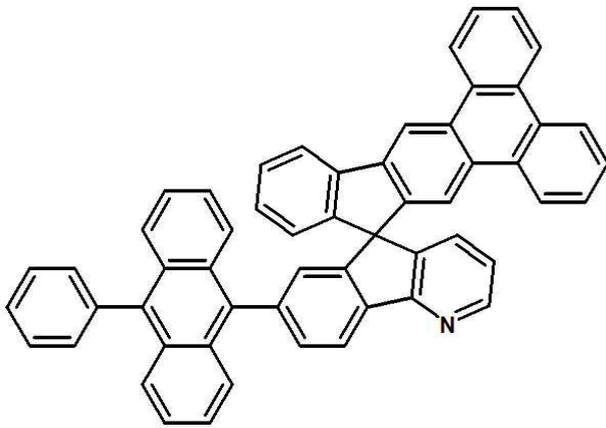
상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것인, 유기 발광 화합물:



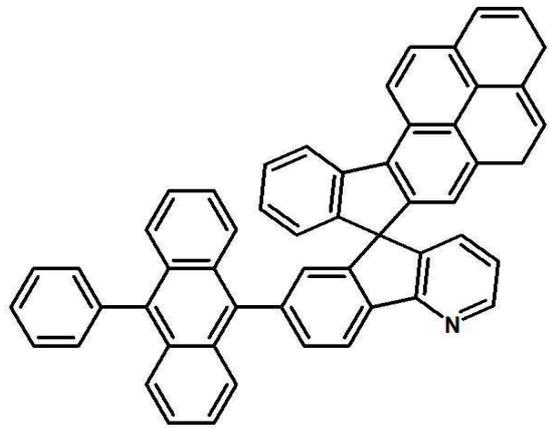
;



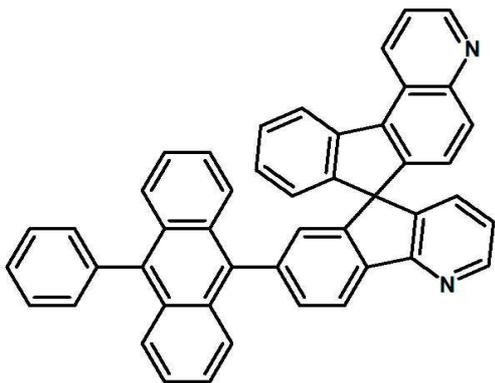
;



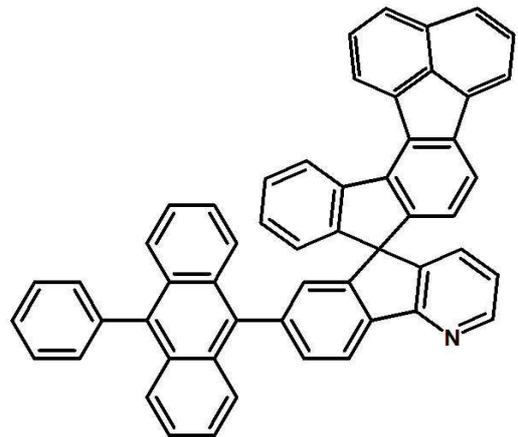
;



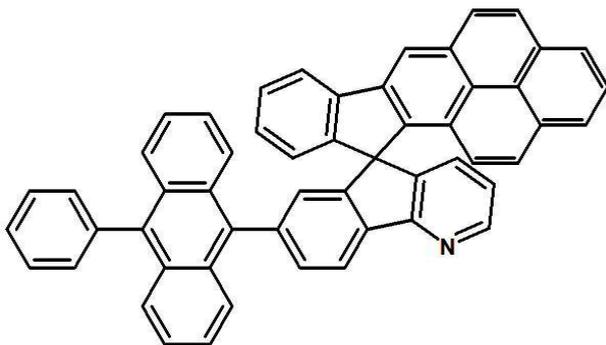
;



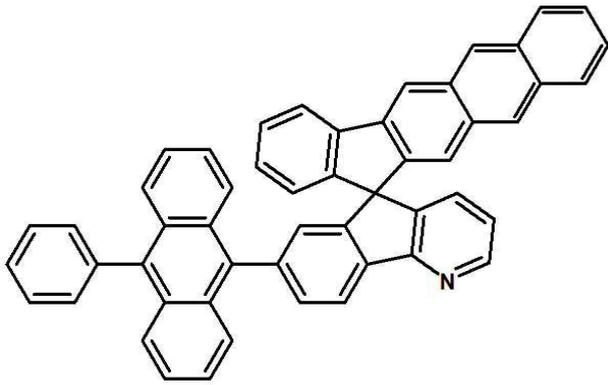
;



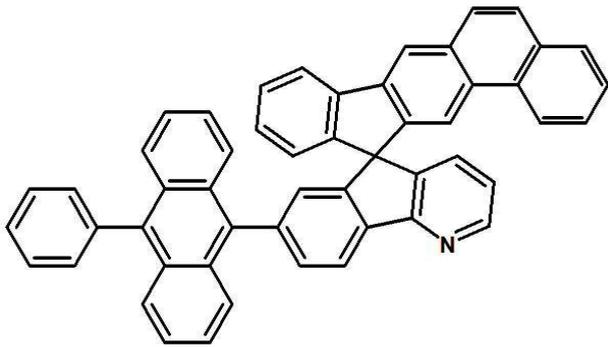
;



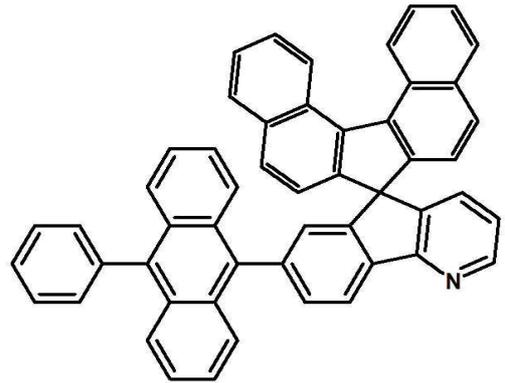
;



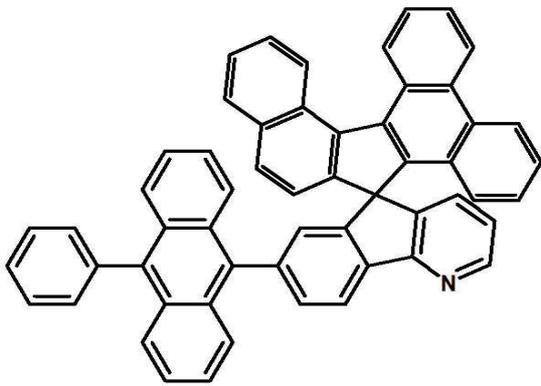
;



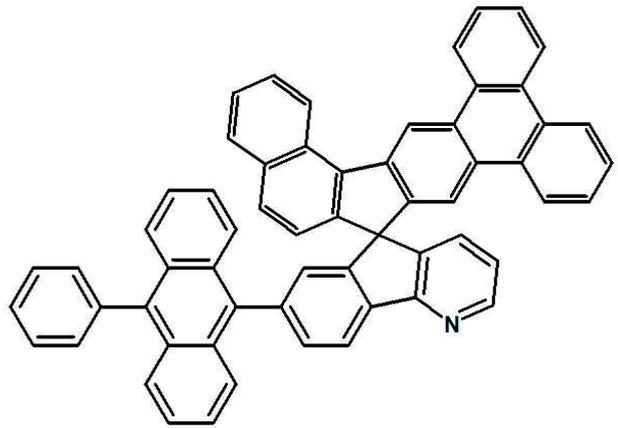
;



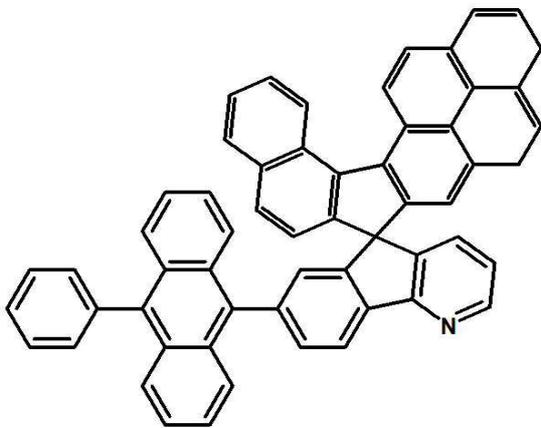
;



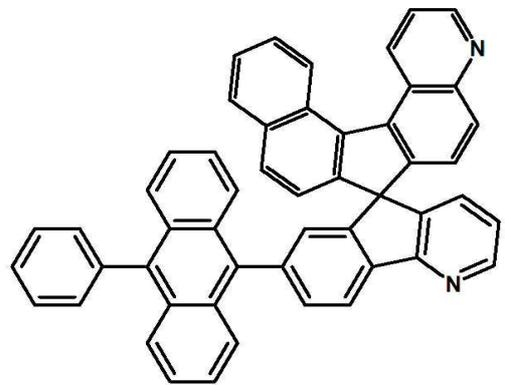
;



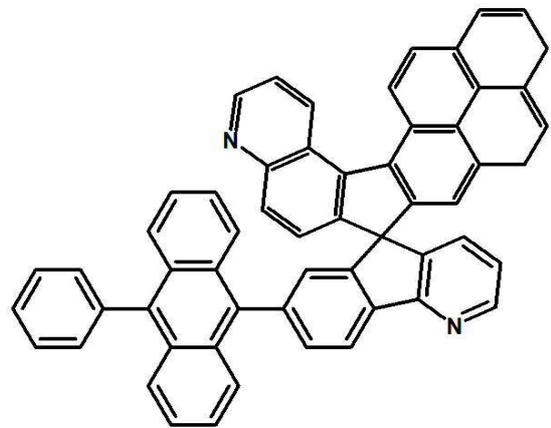
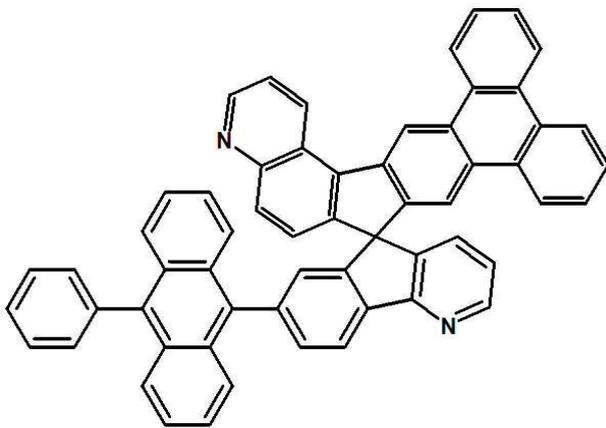
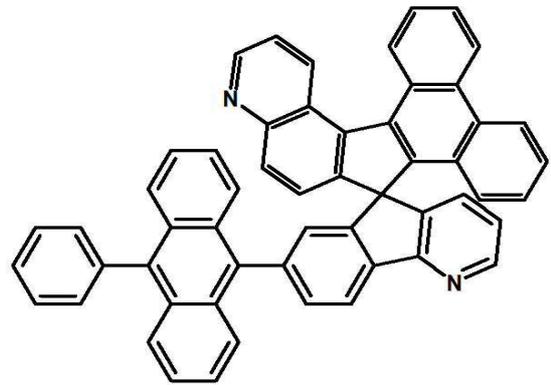
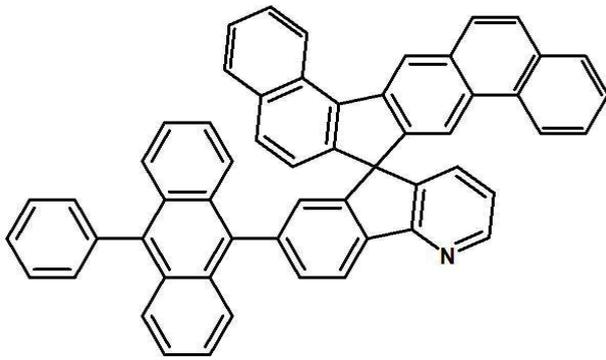
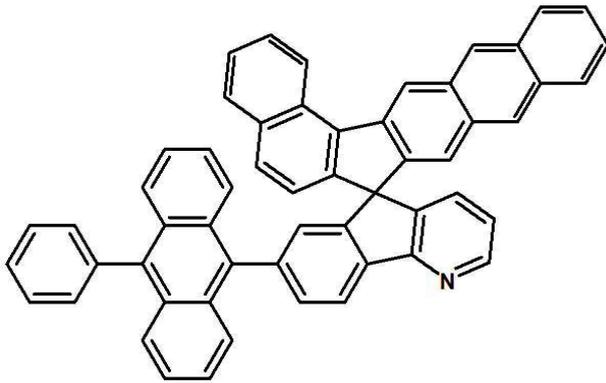
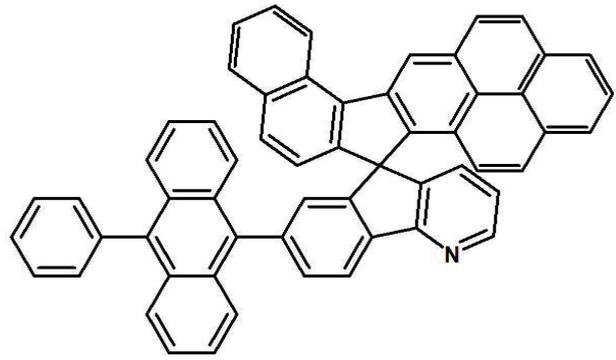
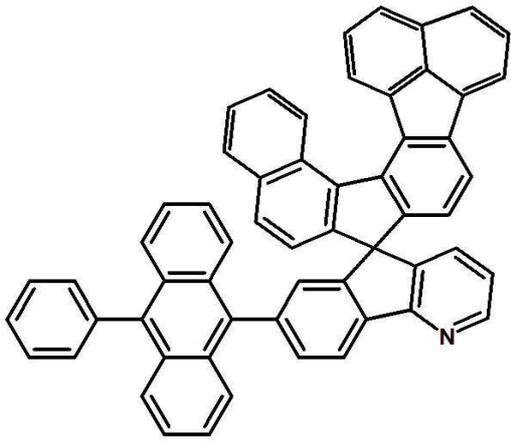
;



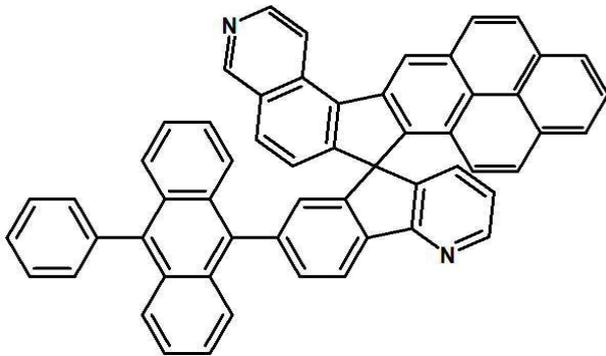
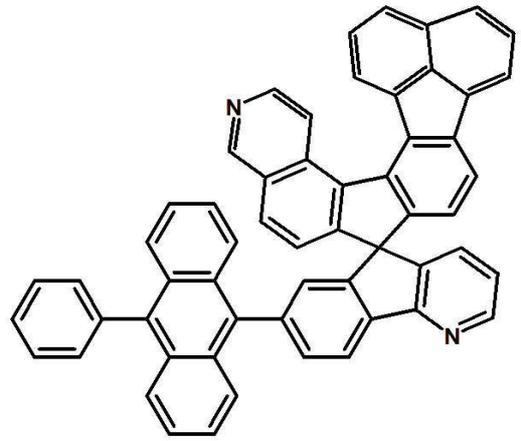
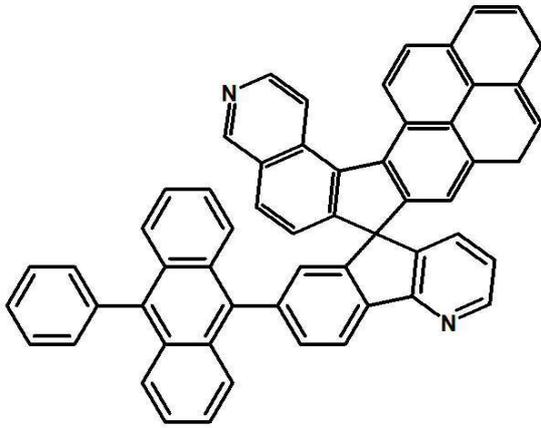
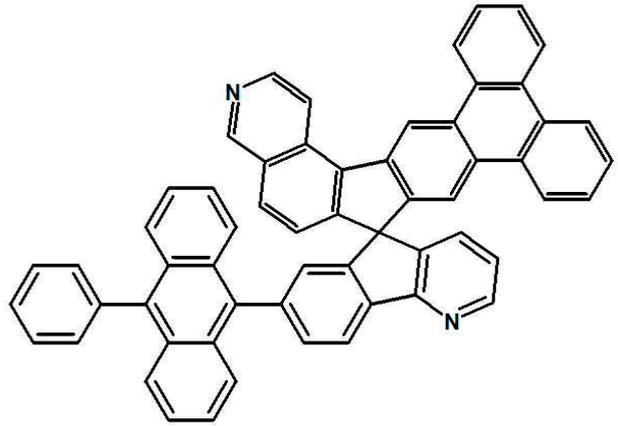
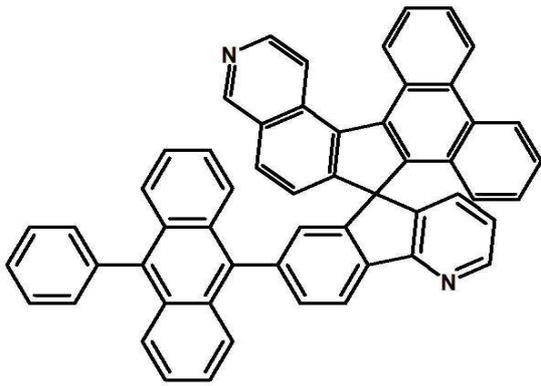
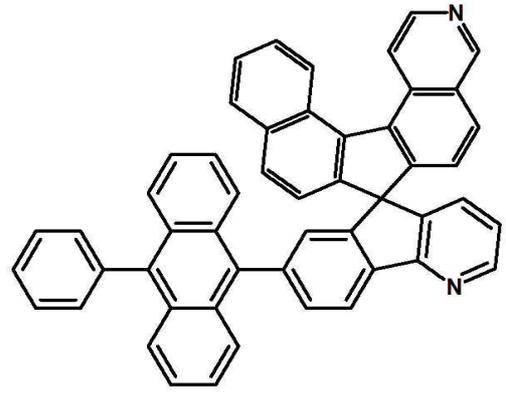
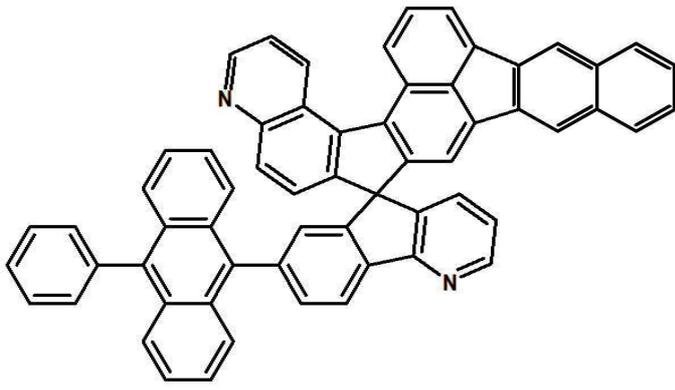
;

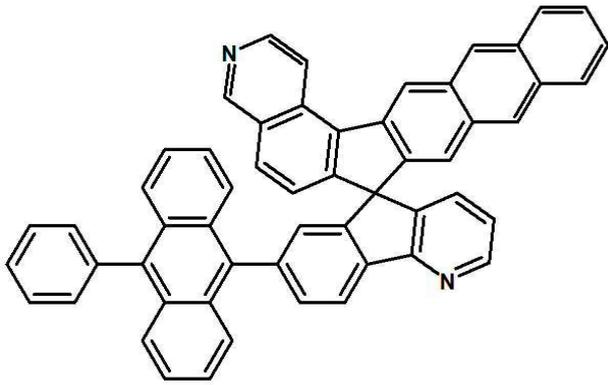


;

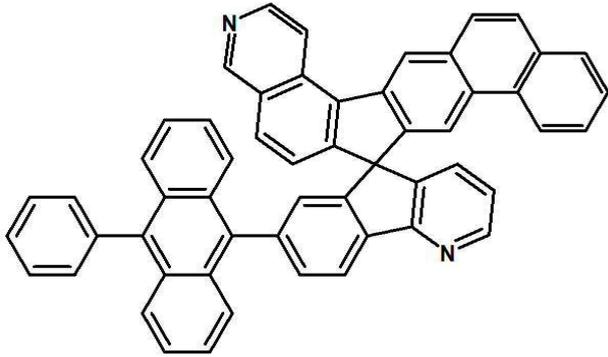




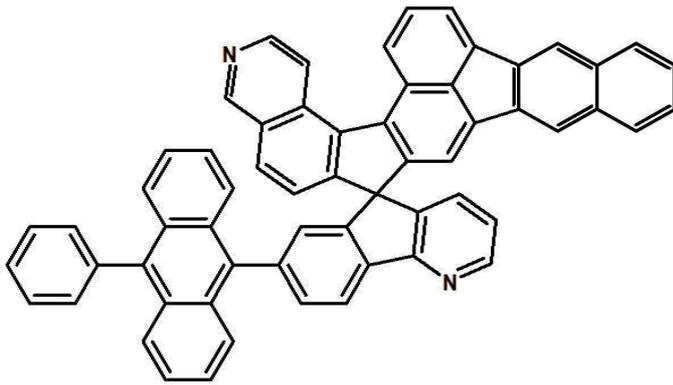




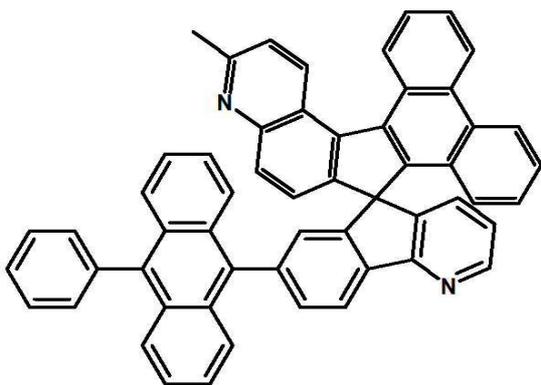
;



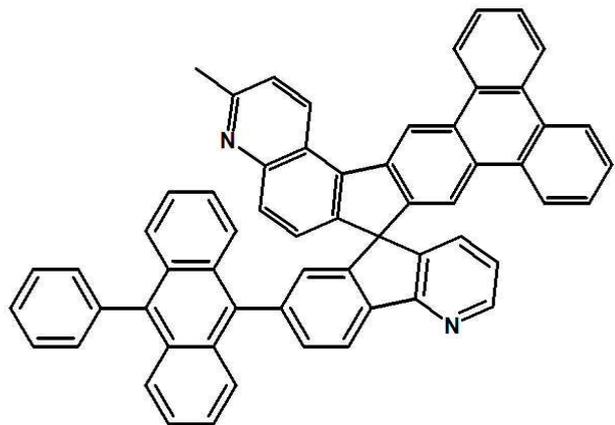
;



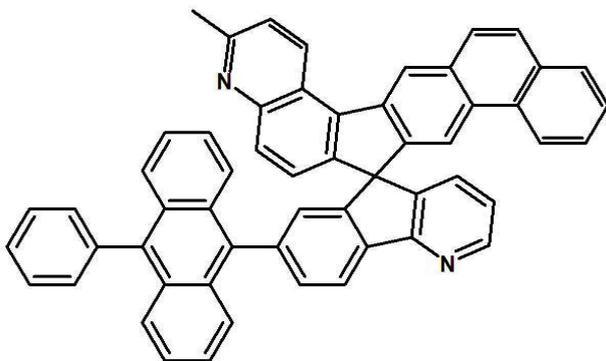
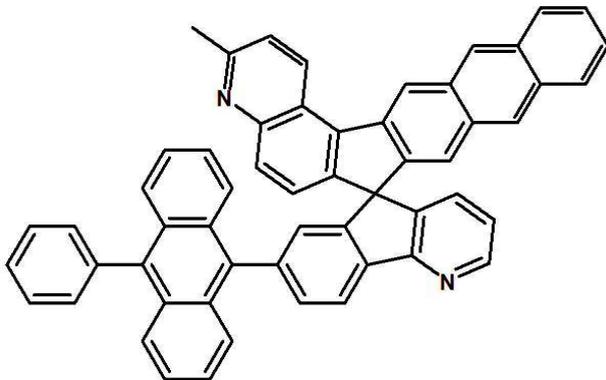
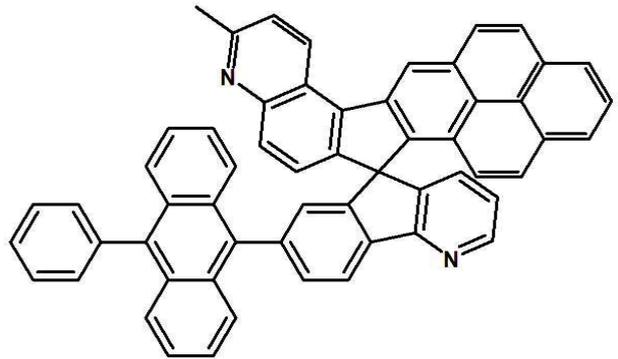
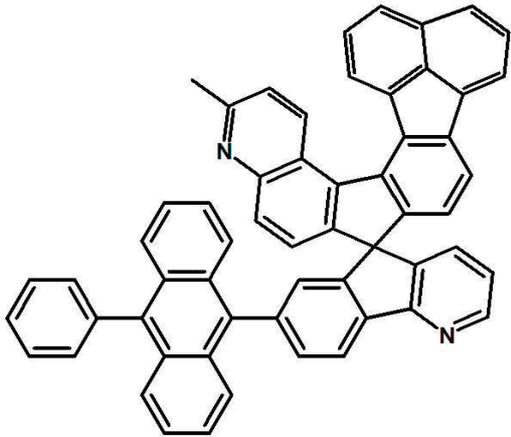
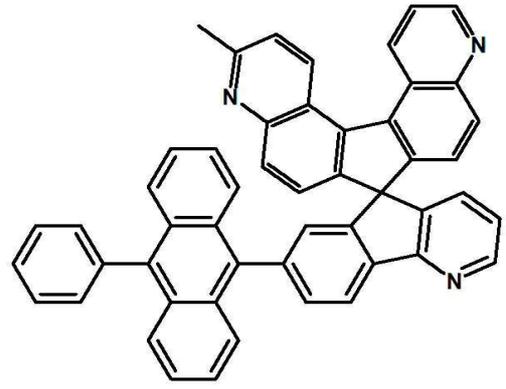
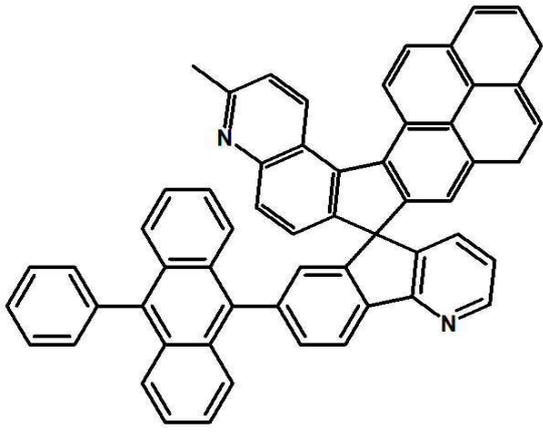
;

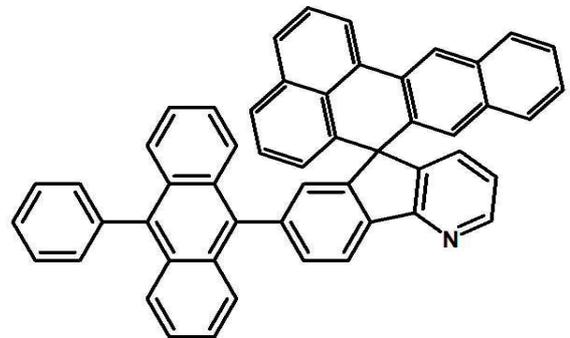
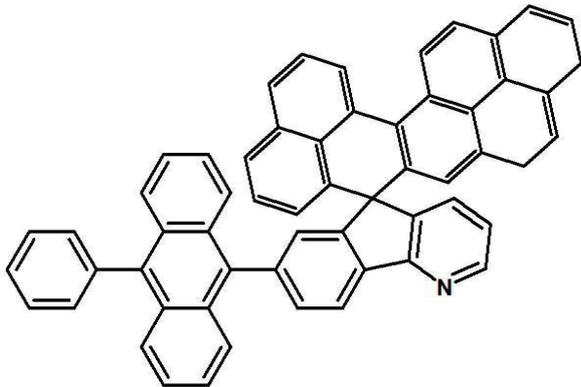
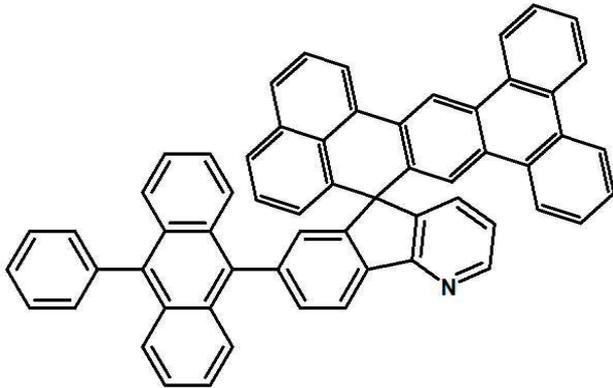
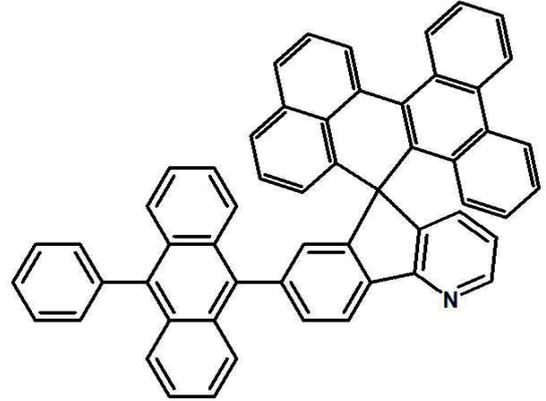
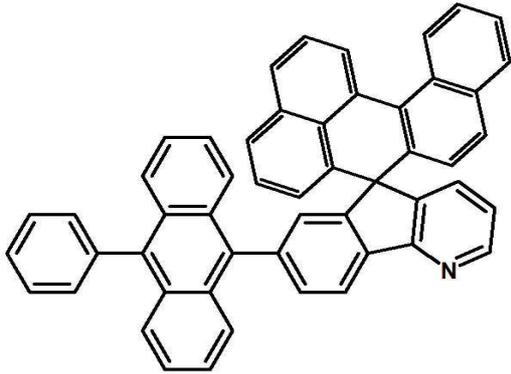
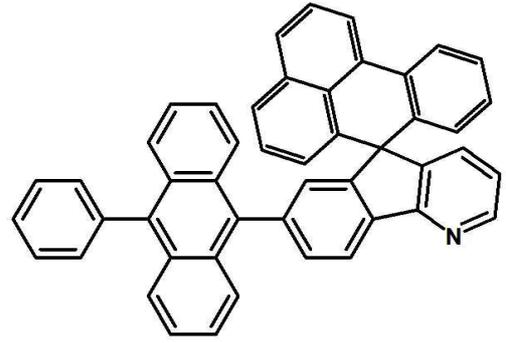
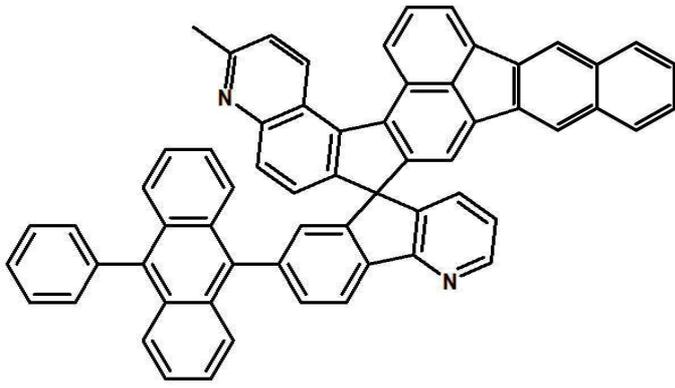


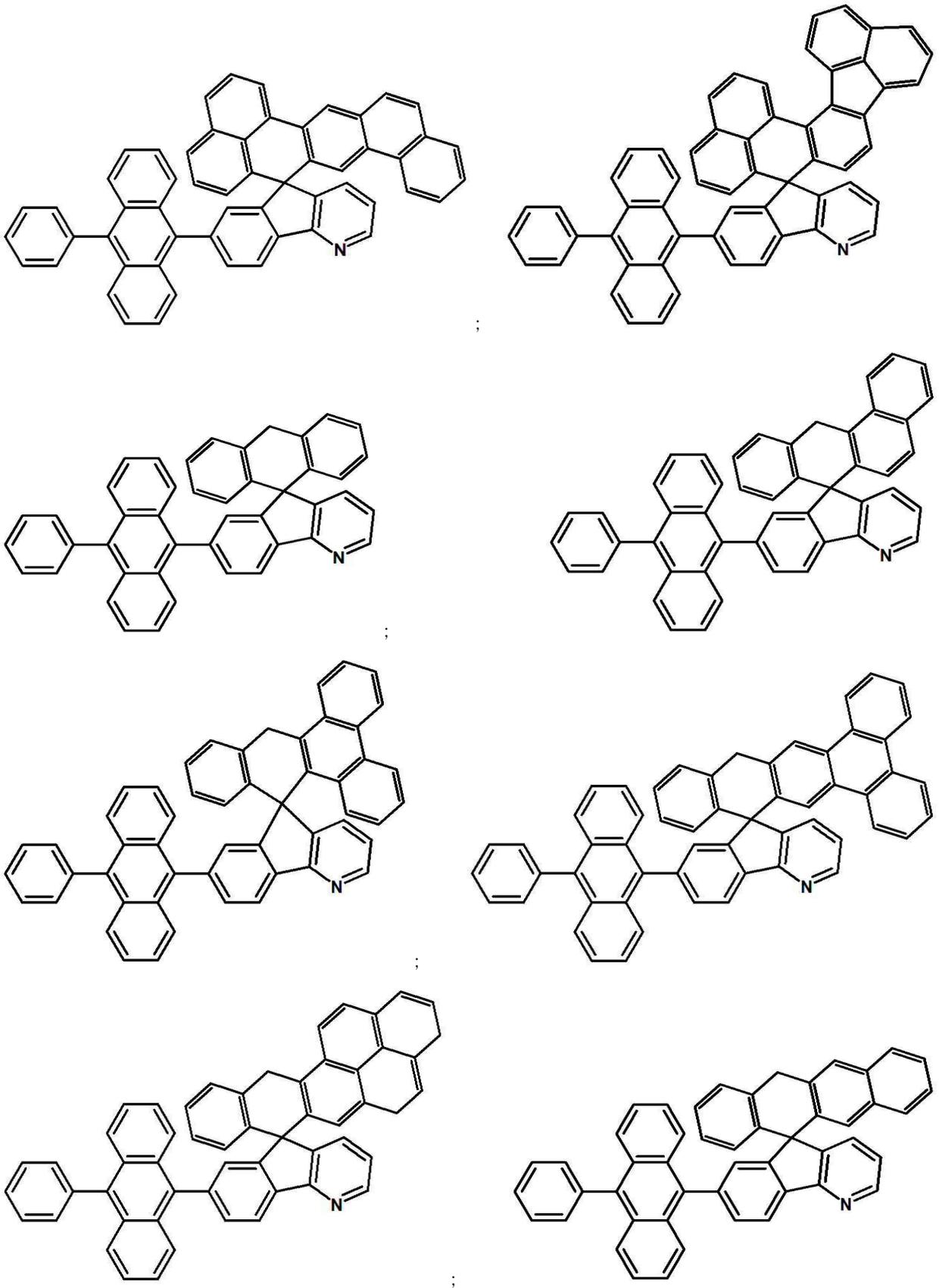
;

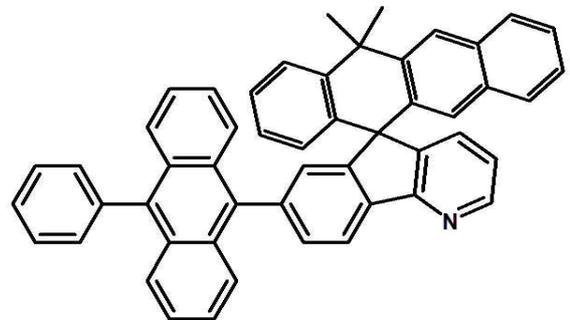
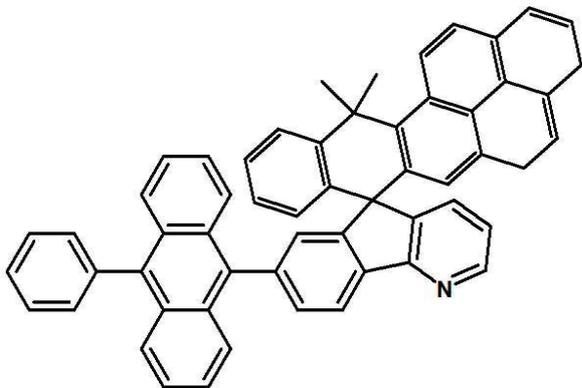
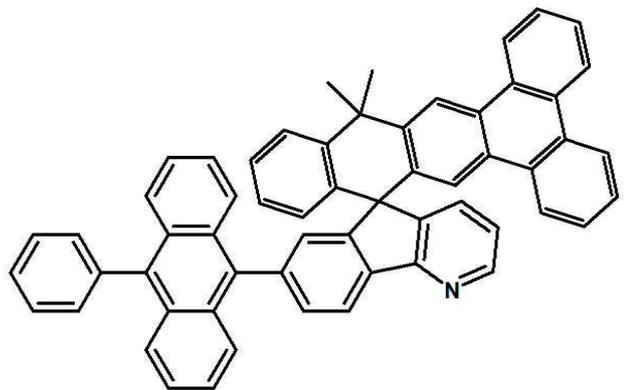
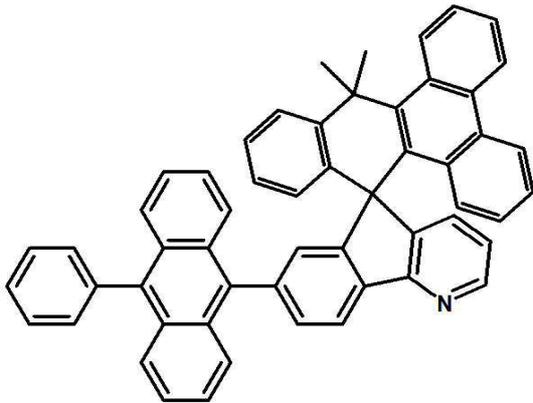
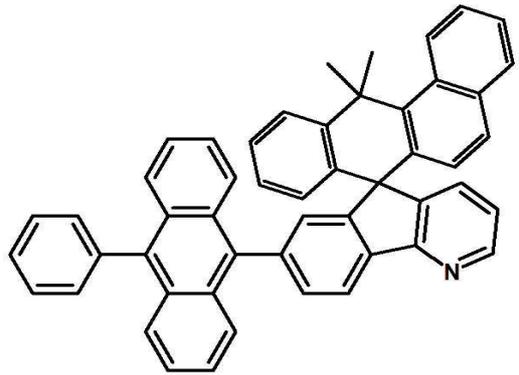
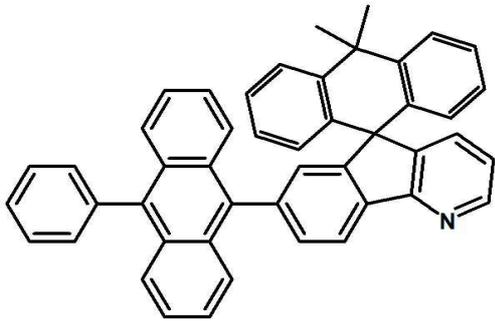
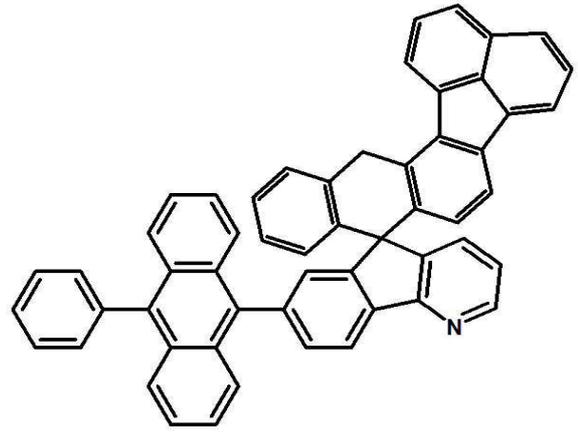
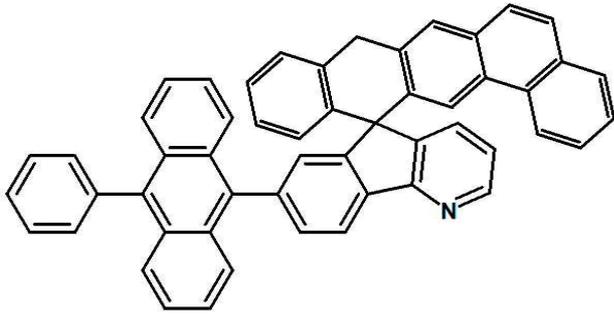


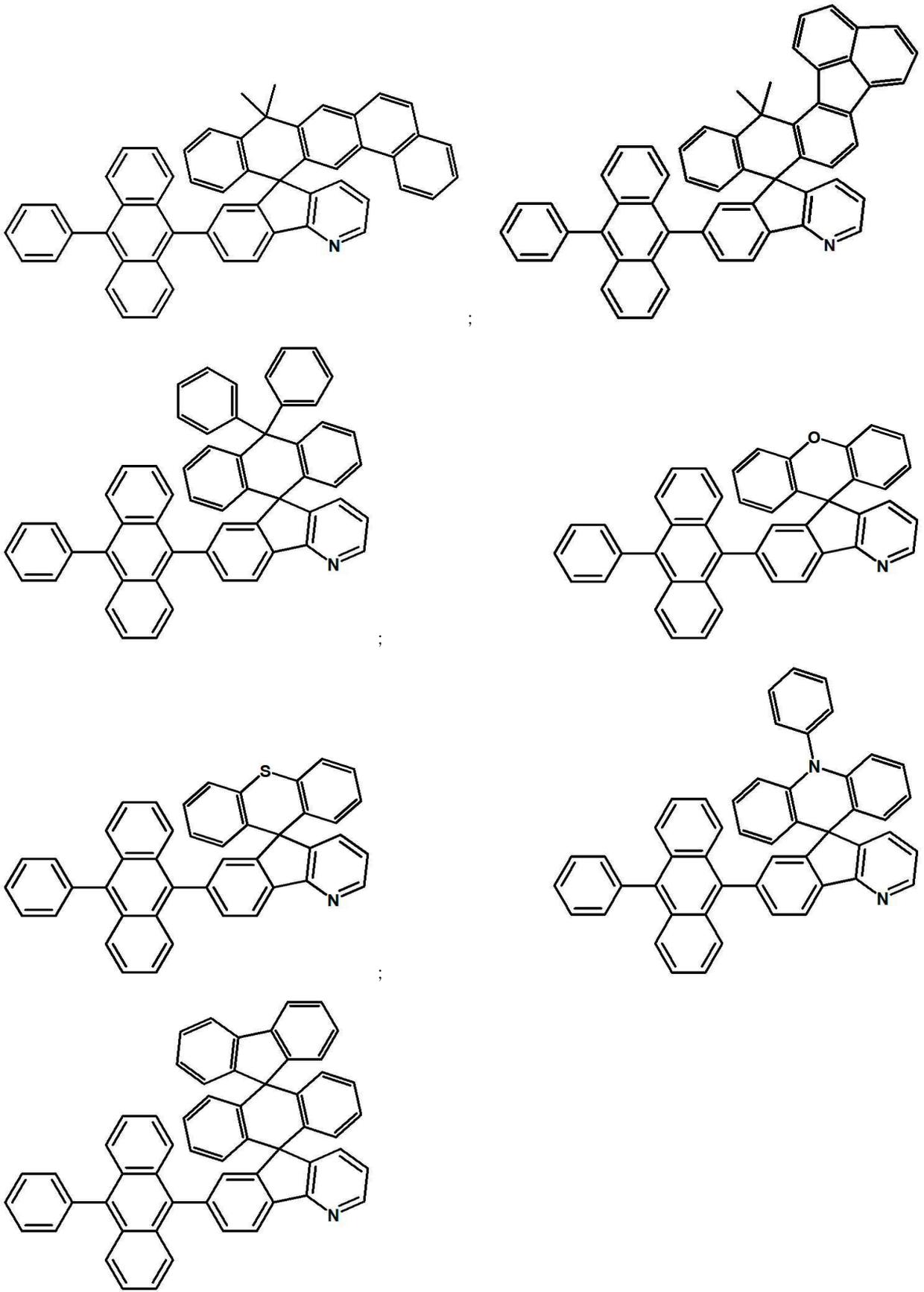
;









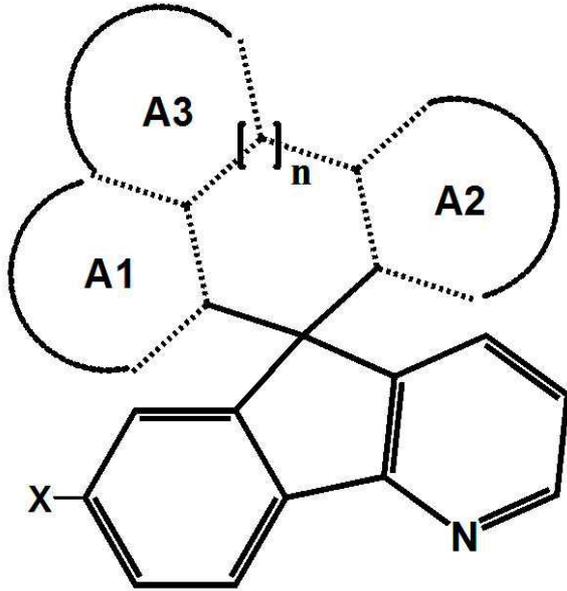


청구항 4

하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 촉매의 존재 하에서 9-페닐안트라센기를 함유하는 화합물과 반응시키는

것을 포함하는, 제 1항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식2에서,

A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

n은0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

상기 X는 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이며,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것임.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 9-페닐안트라센기를 함유하는 화합물은 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산(boronic acid)을 포함하는 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페릴렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

**청구항 7**

제 4 항에 있어서,

상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

**배경 기술**

[0002] 디스플레이 기술의 발전은 브라운관(Cathode Ray Tube, CRT), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP), 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)에서 유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)에 이르기까지 많은 발전을 이뤄왔다. 이 중 OLED는 자체 발광형 청색, 녹색, 적색 유기화합물을 이용하는 차세대 디스플레이 기술이다. 각각의 빛을 내는 물질을 사용한 다이오드 소자제작으로 만들어진 OLED 디스플레이의 경우 기존 컬러필터 및 백라이트를 이용하여 빛을 구현해 내는 LCD와 비교하여 색 재현 기술, 반응속도, 시야각 부분 등에서 우수한 특성을 나타내고 있기 때문에 많은 관심을 받아 왔으며 특히, 백라이트를 사용하지 않는 자체발광형 구조이기 때문에 접을 수 있고(Foldable), 유연한(Flexible) 디스플레이 등의 차세대 디스플레이로의 무한한 발전 가능성을 제시해 주고 있다.

[0003] OLED를 이용한 소자가 좋은 효율을 갖기 위한 가장 중요한 요인은 발광분자 자체가 갖는 발광효율이다. OLED의 기본구조 관점에서 살펴보면, 투명한 전극기관 위에 다양한 유기화합물들이 적층 구조로 이루어져 있다. 전자는 적층 구조를 이루는 각 층의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지 준위를 통하여 이동하며, 정공은 적층 구조를 이루는 각 층의 HOMO(highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위를 통하여 이동하여 발광층에서 엑시톤(exciton)을 형성한다. 형성된 엑시톤이 바닥상태로 떨어지면서 각각의 에너지 차이에 따라 적색, 녹색, 청색 파장의 빛을 발광하게 된다. 발광층은 호스트-도판트(Host-Dopant) 시스템을 적용하기도 하는데, 소량으로 도핑된 도판트에서 빛이 나오는 원리를 바탕으로 효율, 수명 등을 향상 시킨다. 하지만, 소자를 제작하는 공정 측면에서 호스트 물질과 도판트 물질을 동시에 증착해야하는 어려움을 안고 있다. 이를 해결하기 위해서는 도핑을 하지 않은 논도핑(Non-Doping) 소자에서 자기 응집 현상(Self-Aggregation Effect)을 통한 효율 감소가 야기되지 않는 물질을 개발해야만 한다. 또한 유기 전계 발광물질로 사용되는 유기화합물은 높은 열 안정성이 요구된다. 이에 대한 일반적인 이유로는 소자제작 시 높은 온도에서의 증착이 가능해야 하며, 소자구동 시 구동 전압의 상승 및 이로 인한 발광 효율의 저하 및 색순도의 저하 등의 현상이 발생할 수 있기 때문이다.

[0004] 청색 발광물질의 경우, 기본적으로 녹색 및 적색물질과 비교하여 고유의 HOMO-LUMO간 에너지 차이가 크다. 이에 따라 낮은 수명 및 효율을 보이며, 전자와 정공의 주입 또는 수송이 원활히 이루어지기 어렵다는 한계점을 가지고 있다. 이에 따라 발광물질의 기본 골격과 치환체 등에 변화를 주어 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 순청색을 구현할 수 있는 발광물질을 발명하기 위하여 안트라센, 파이렌, 스파이로플루오렌, 크라이센 등의 기본 발광코어들에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 안트라센의 경우 3개의 페닐이 접합된 평평하고 단단한 구조가 청색 영역의 파장을 나타낼 뿐 아니라 높은 열 및 전기화학적 안정성을 가지고 있다고 알려져 있어, 이에 관련된 많은 발명 및 연구들이 진행되어 왔다. 하지만, 안트라센이 가지고 있는 평평하고 단단한 구조로 인해 결정화 및 자기 응집 현상이 일어나며, 이에 따라 효율감소가 일어난다는 단점을 가지고 있다. [ChemPhysChem (2008), 9, 2601-2609] 이러한 재결정과 자기 응집현상으로 인한 문제점들을 보완하기 위하여 발광 코어인 안트

라센에 치환체들을 도입하여 분자 전체가 뒤틀린 구조를 갖게 하려는 연구가 지속되었다. 그 중에서도 안트라센의 9,10-위치에 페닐, 나프탈렌, 또는 퀴놀린 등의 방향족 화합물들을 도입하여 안트라센과 도입된 방향족 화합물들 간의 이면각을 증가시킴으로써 분자 전체에 뒤틀린 구조를 부여하여 종래의 문제점들을 개선하고 효율을 향상시키려는 연구가 진행되었다. [대한민국 공개특허 10-2015-0149739] 또한 10-페닐안트라센을 발광 코어로 사용하여 1차적인 뒤틀린 구조를 부여한 이후 9-위치에 부피가 크고 열적 안정성이 높다고 알려진 스파이로 계열 치환체를 도입함으로써 종래의 문제점인 분자간 상호작용을 최대한 줄이면서 열적 안정성을 부여하고, 소자의 발광효율을 높이는 연구가 진행되었다. [대한민국 공개특허 10-2015-0124940] 그리고 헤테로 원자를 도입하여 분자가 갖는 HOMO, LUMO 에너지 준위를 조절하여 전자와 정공의 주입 및 수송이 원활하게 이루어 질 수 있는 소자에 대한 연구가 진행되었다. [대한민국 공개특허 10-2014-0152181] 이와 같이 형광 물질을 이용한 연구 외에도 인광을 이용한 소자제작도 많은 연구가 되고 있지만 인광의 경우 단일항 에너지 준위에서 삼중항 에너지 준위로의 전자 이동인 계간전이(Intersystem Crossing)를 위해 전이금속이 사용되어야 한다. 인광 물질에 사용되는 전이금속의 경우 비용이 높다는 단점을 가지고 있으며, 삼중항 에너지 준위가 높아 청색을 발하는 인광 물질을 설계하기 어렵다는 한계가 존재한다. 따라서 형광을 이용하여 높은 효율을 갖는 청색 발광물질의 지속적인 연구가 필요하다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

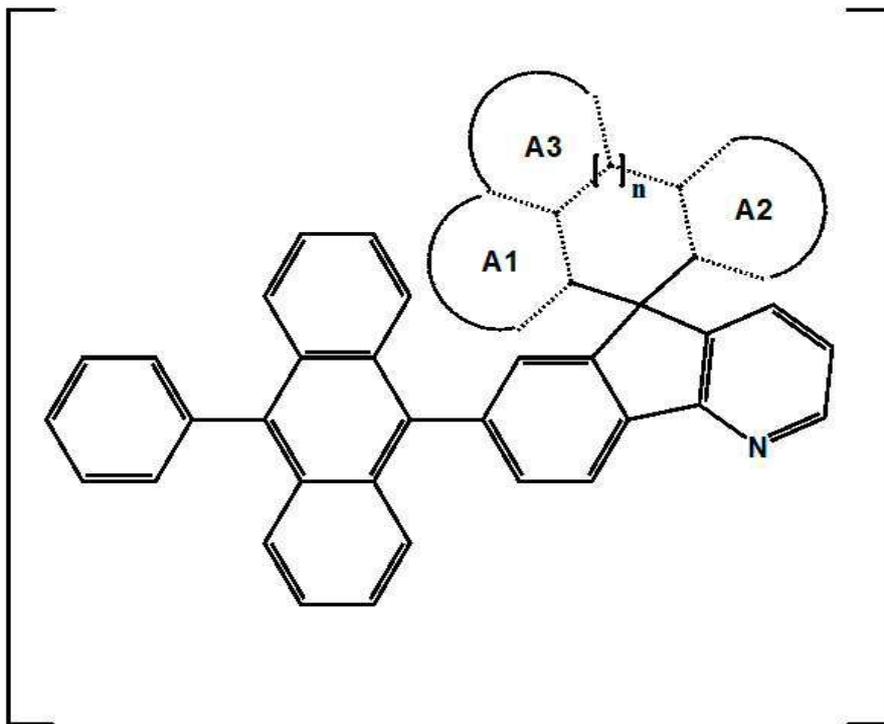
[0006] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들에 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1 에서,

[0012] A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

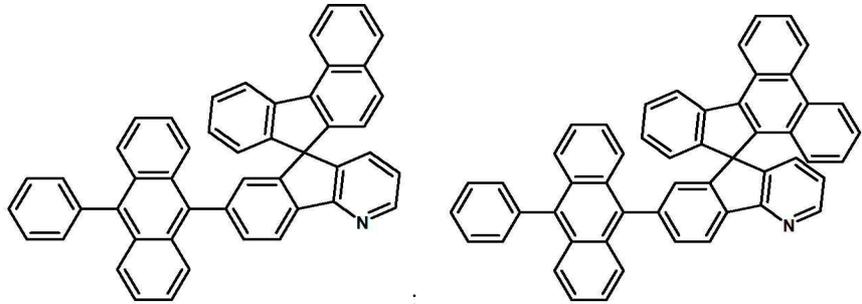
[0013] n은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

[0014] 상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

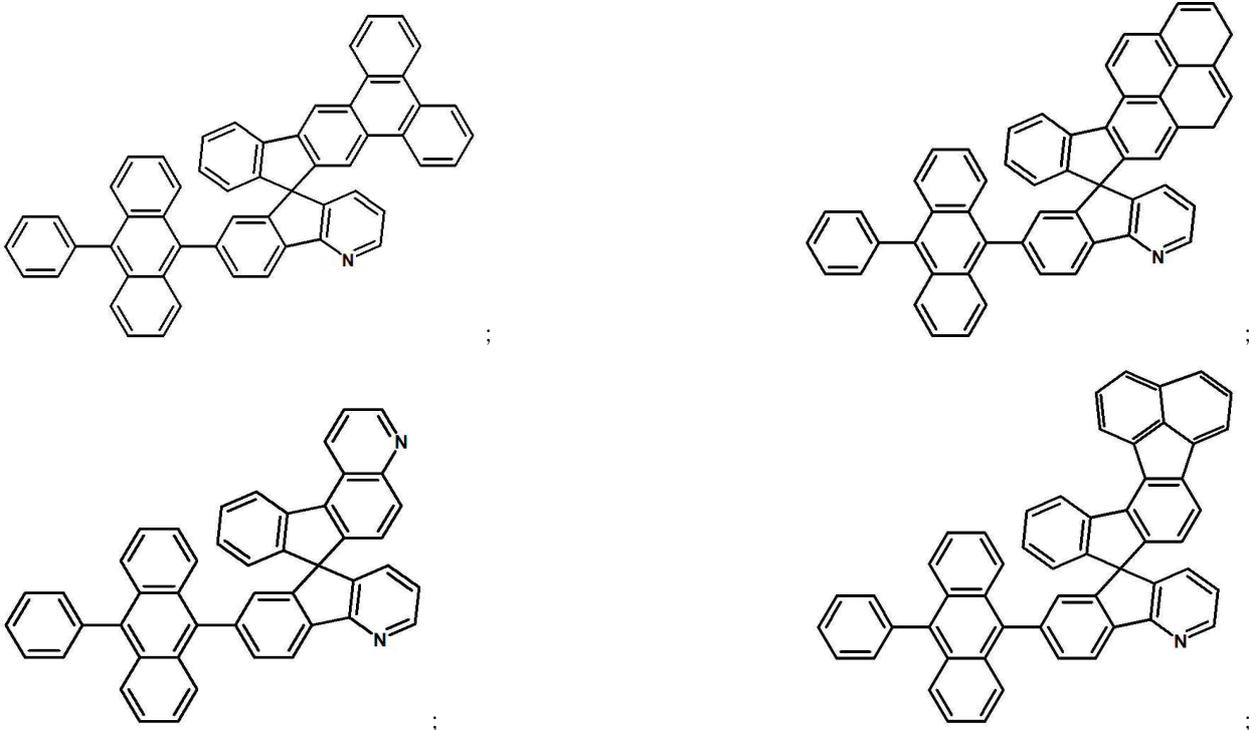
[0015] 상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

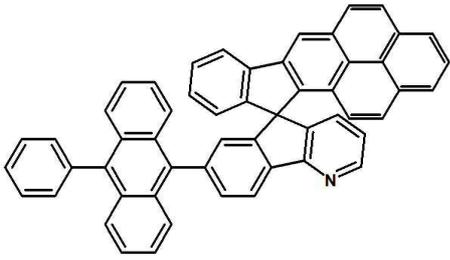
[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페틸렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것 일 수 있으나,

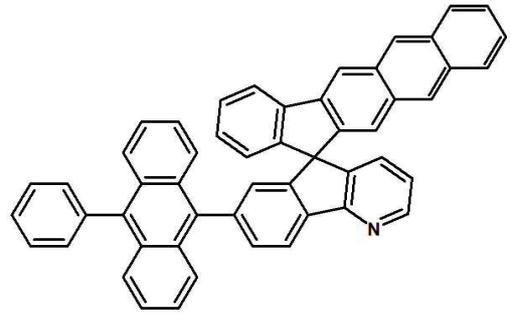


이에 제한되는 것은 아니다:

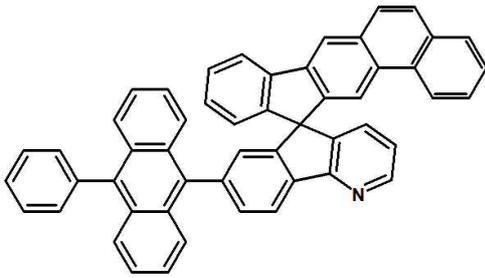




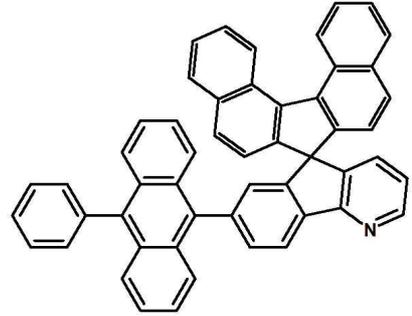
;



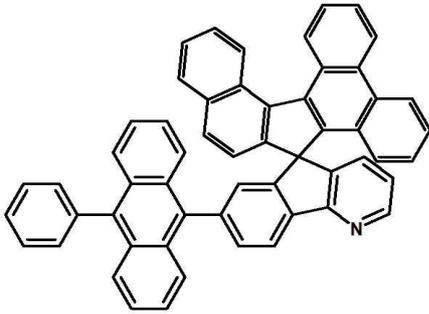
;



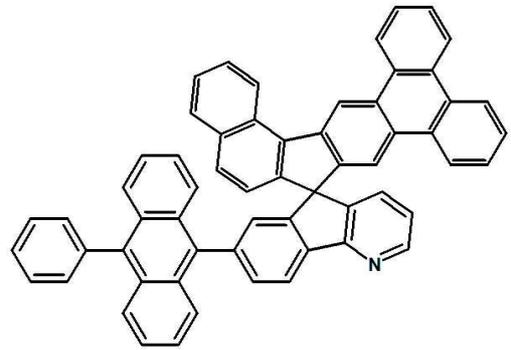
;



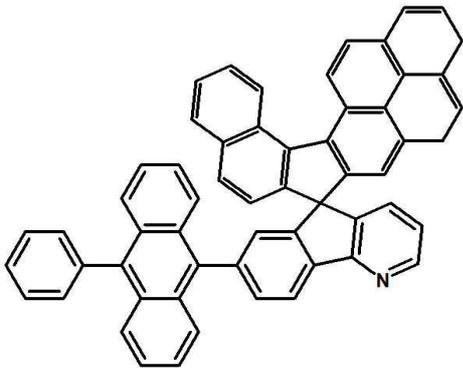
;



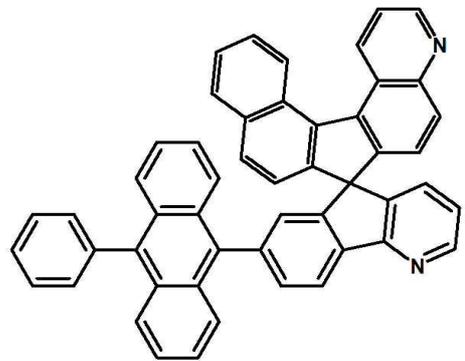
;



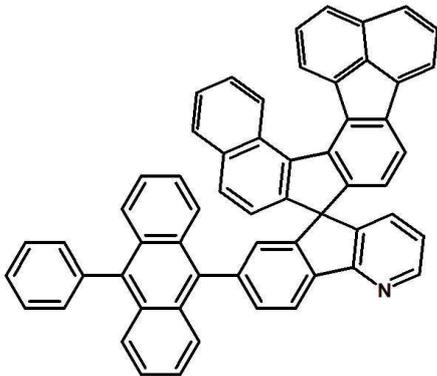
;



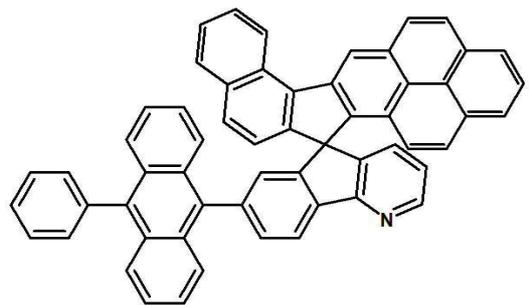
;



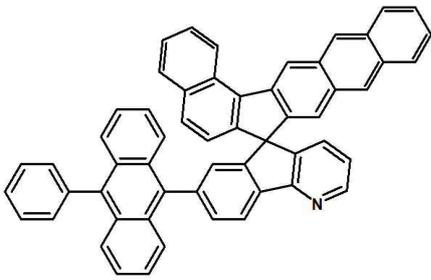
;



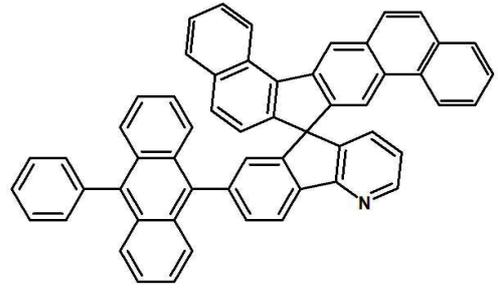
;



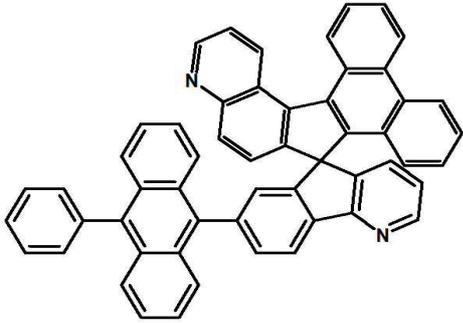
;



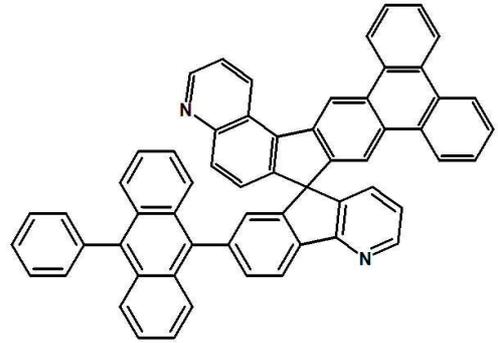
;



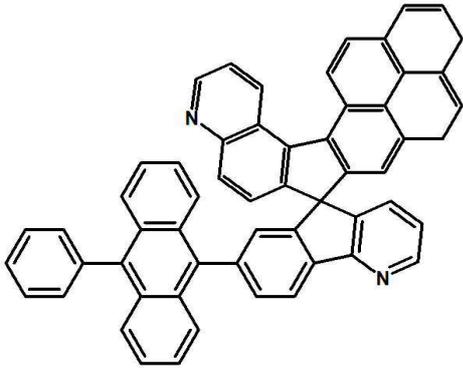
;



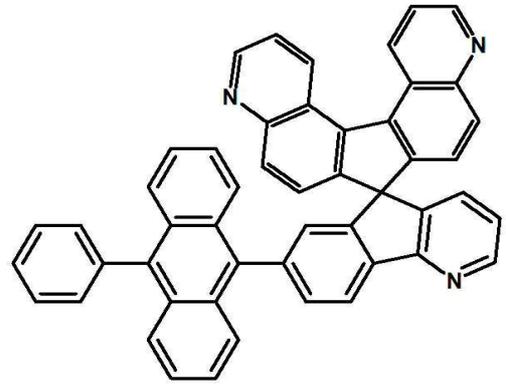
;



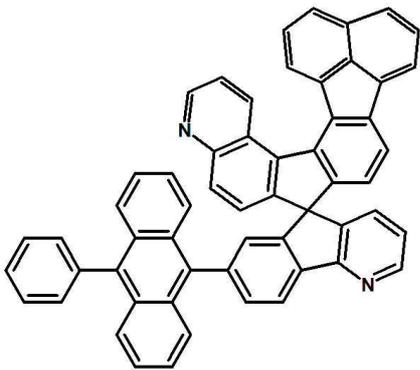
;



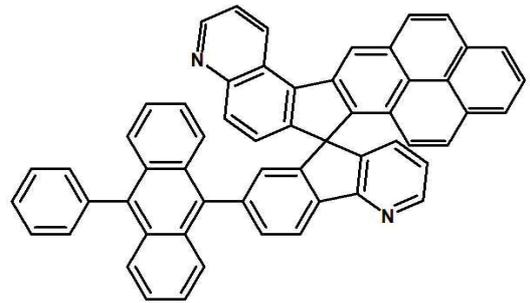
;



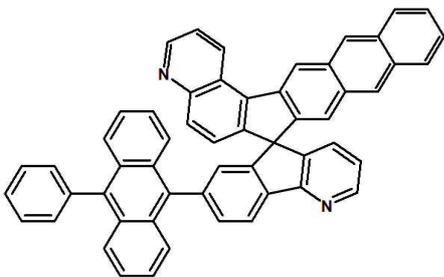
;



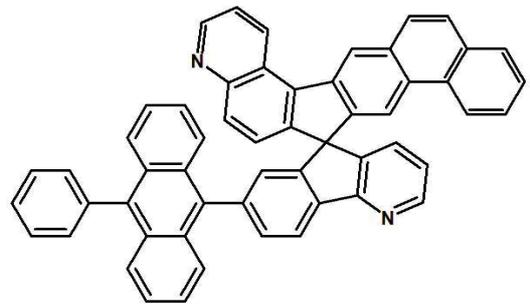
;



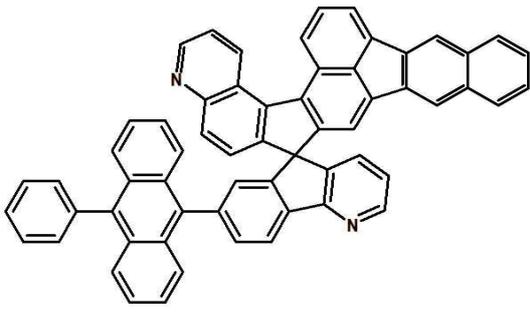
;



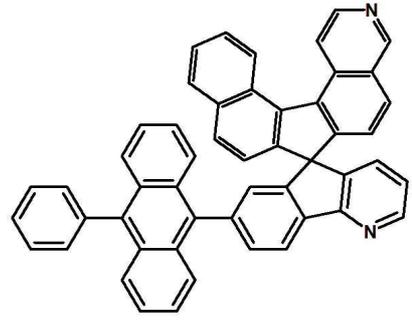
;



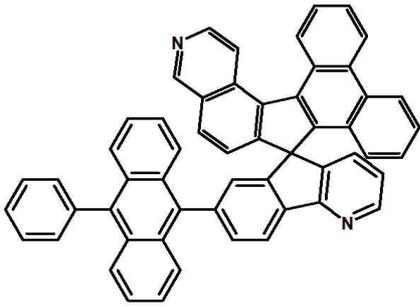
;



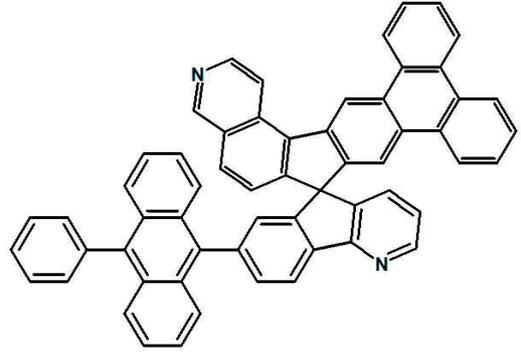
;



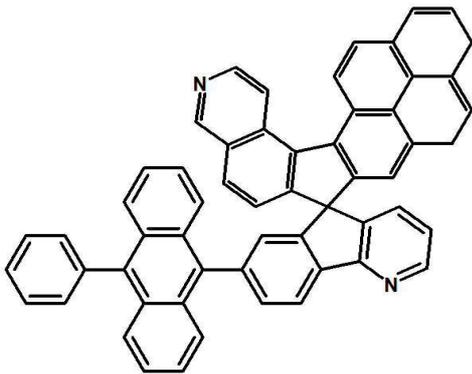
;



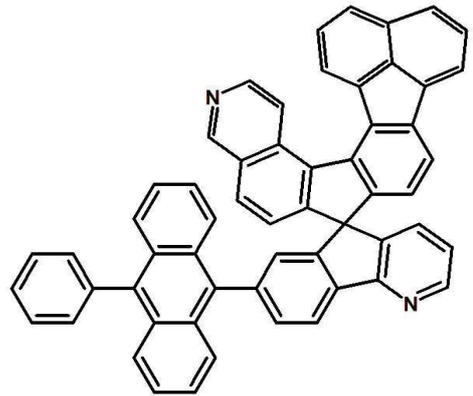
;



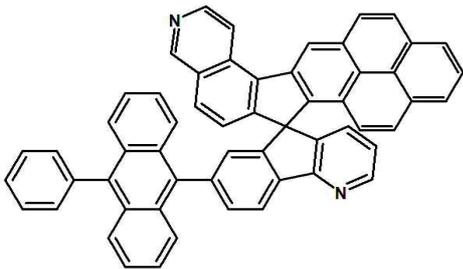
;



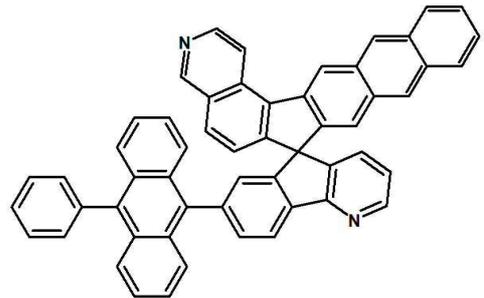
;



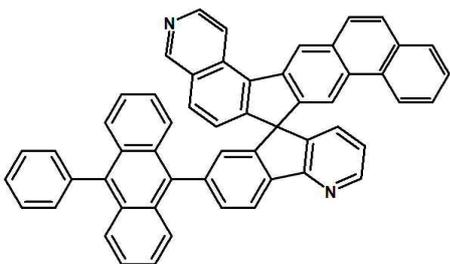
;



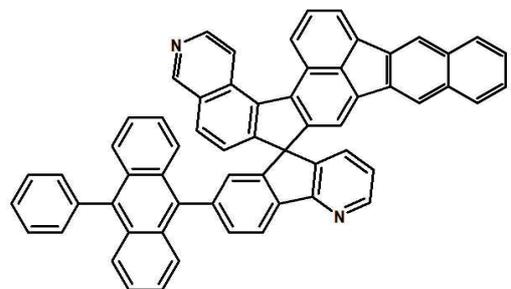
;



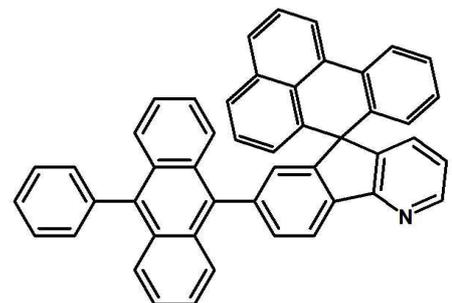
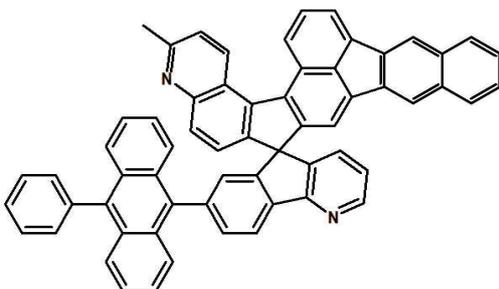
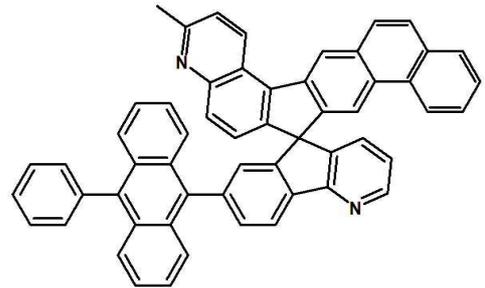
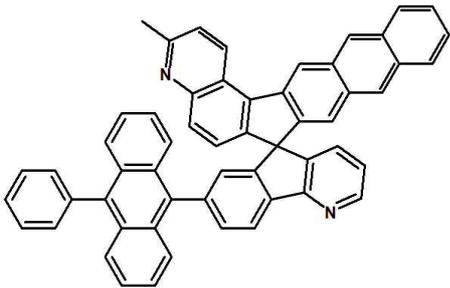
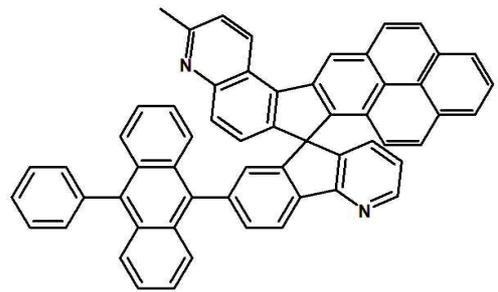
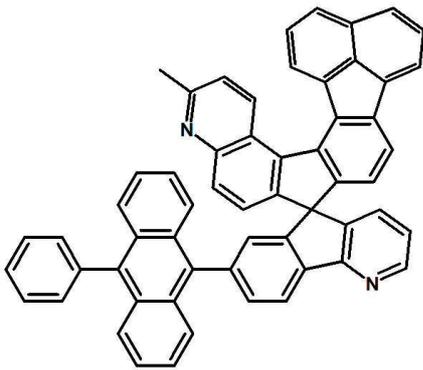
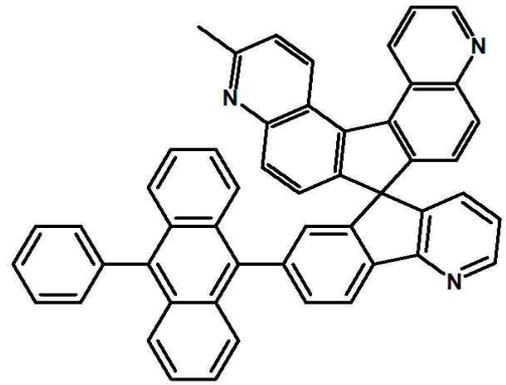
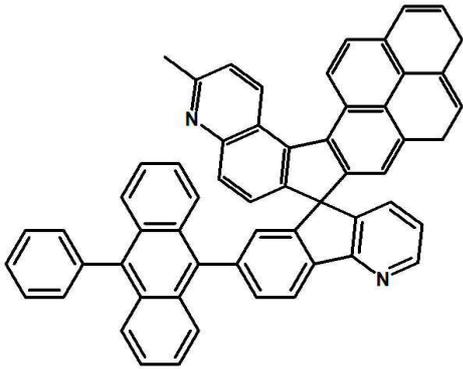
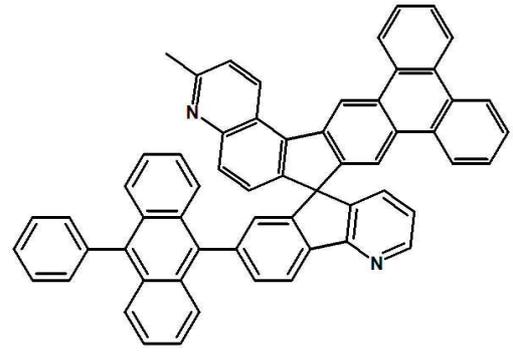
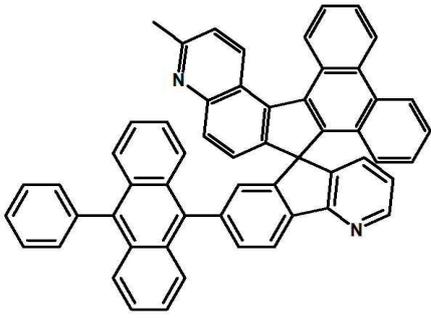
;

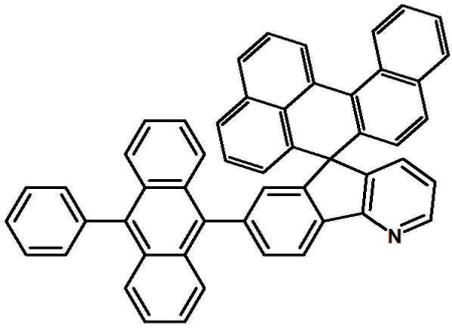


;

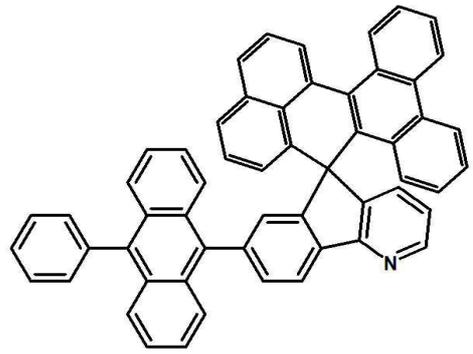


;

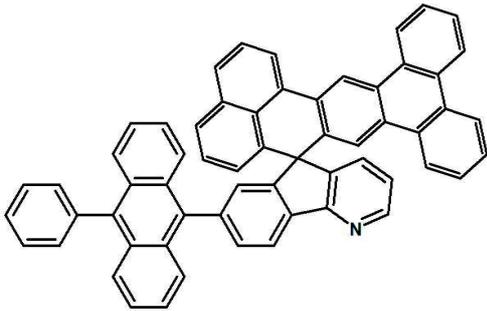




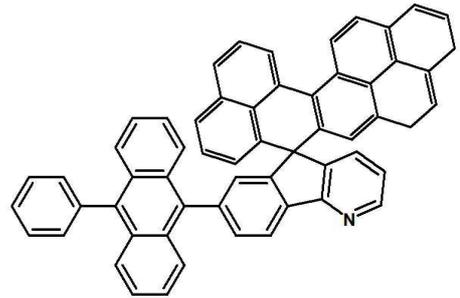
;



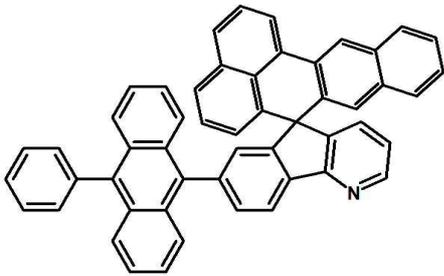
;



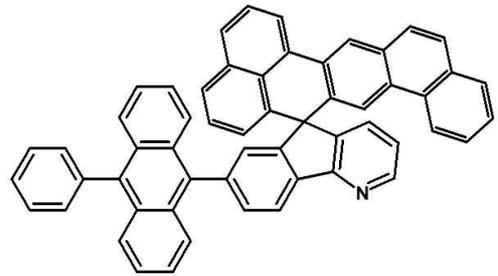
;



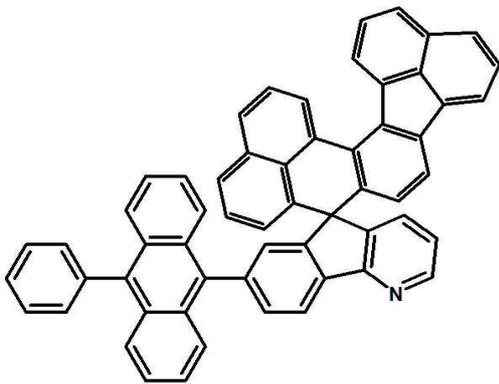
;



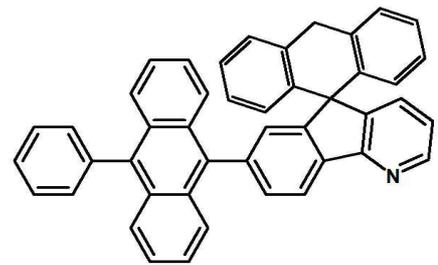
;



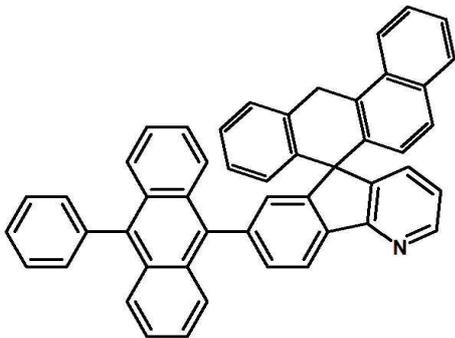
;



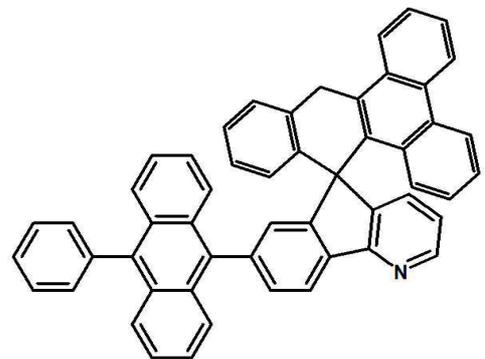
;



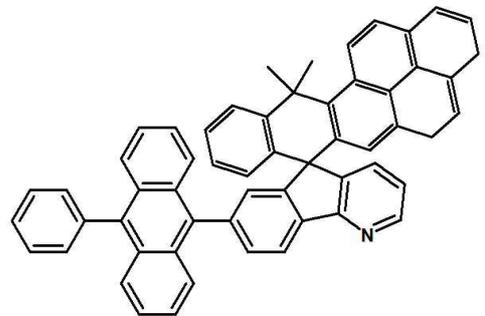
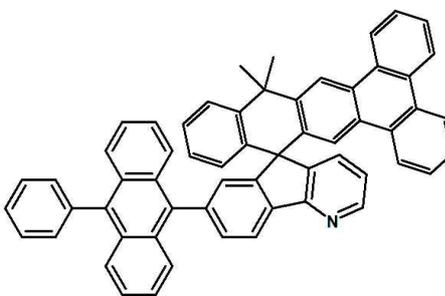
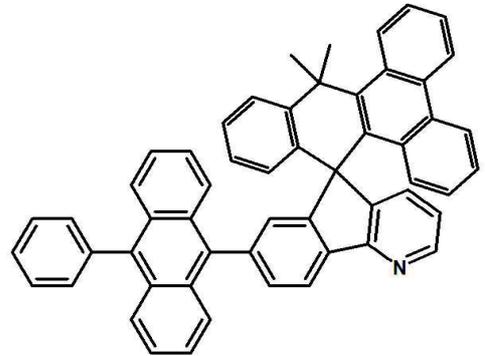
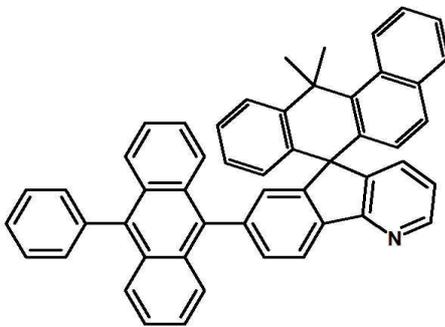
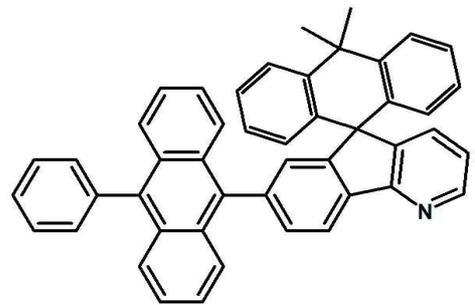
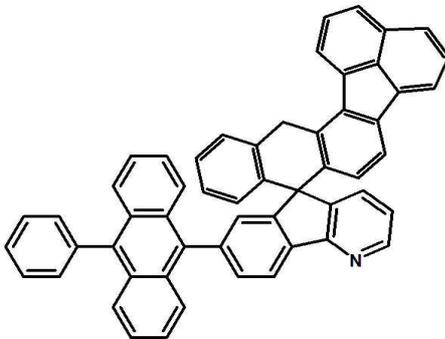
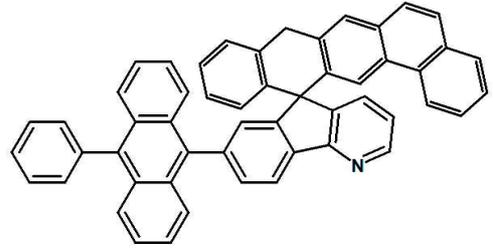
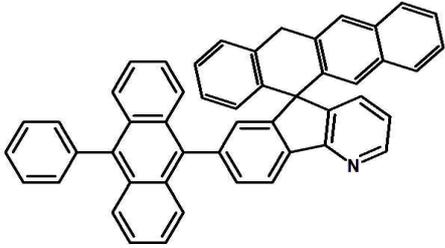
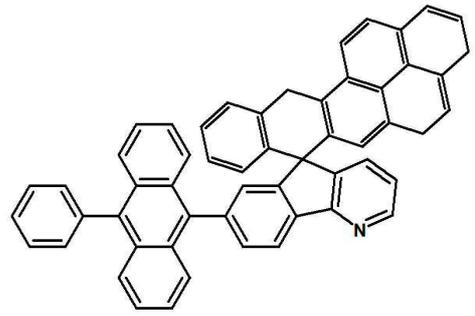
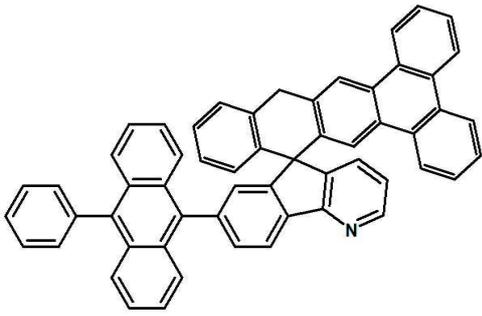
;

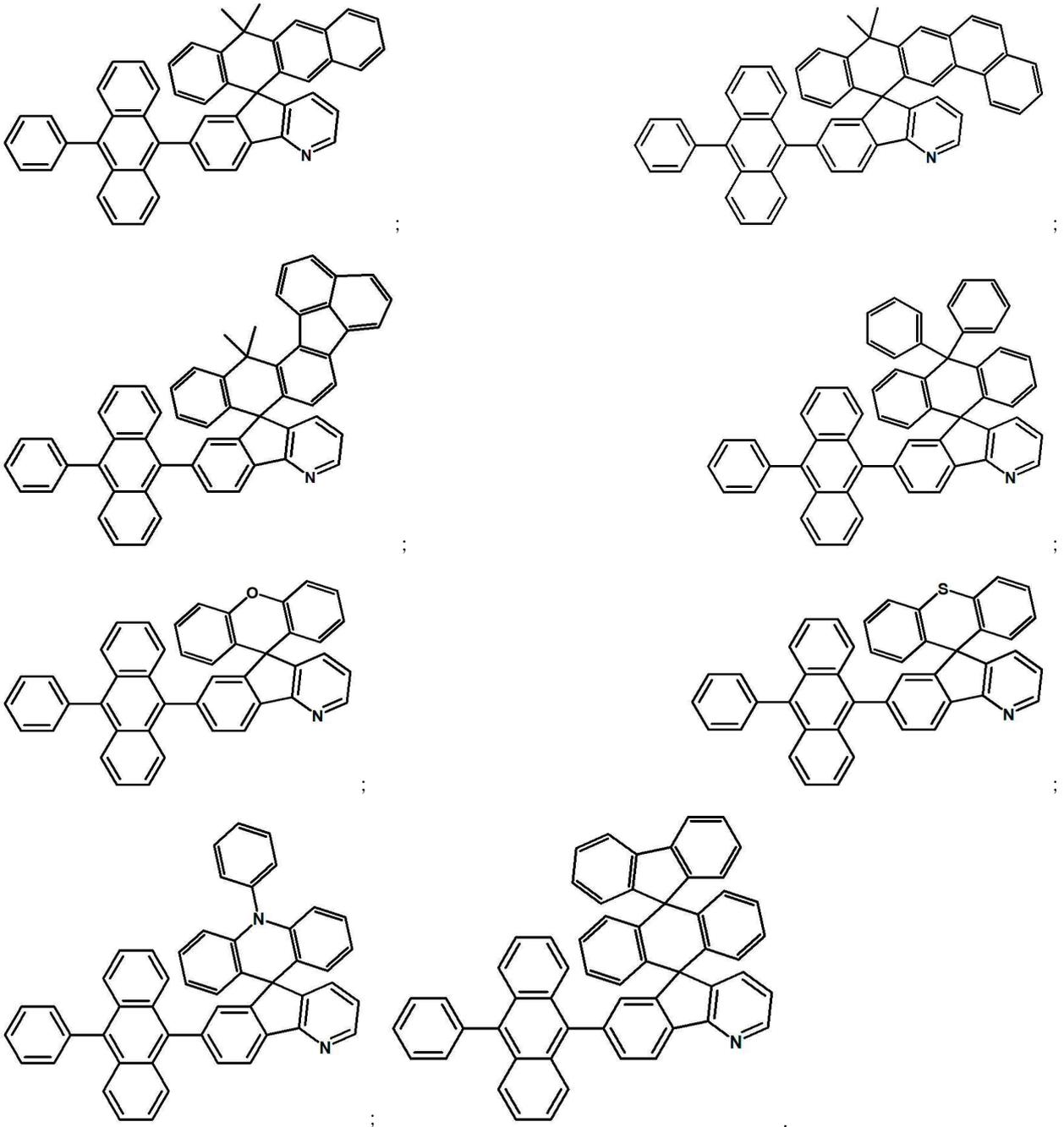


;



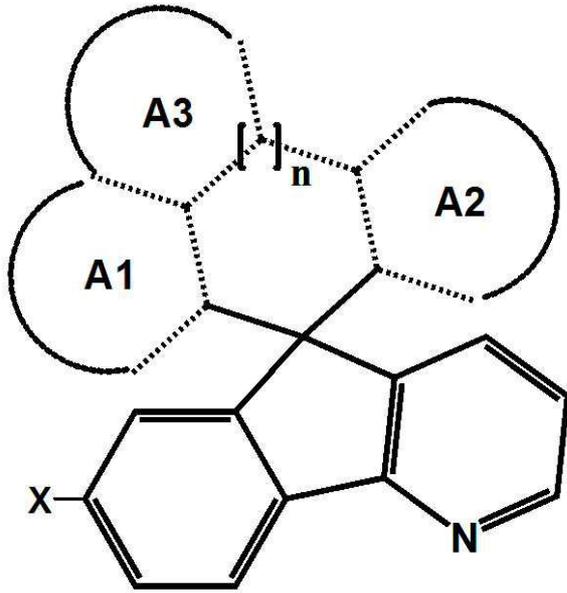
;





[0018] 본원의 제 2측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 촉매의 존재 하에서 9-페닐안트라센기를 함유하는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021]

상기 화학식 2에서,

[0022]

A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

[0023]

n은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

[0024]

상기 X는 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이며,

[0025]

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

[0026]

상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 9-페닐안트라센기를 함유하는 화합물은 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 (boronic acid)을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페틸렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030]

본원의 제 3측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0031]

상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

### 발명의 효과

[0033]

전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 유기 발광 화합물은 10-페닐안트라센기를 기본 골격으로

하기 때문에 열 및 전기 화학적 안정성이 높다. 특히, 10-페닐안트라센의 9-위치에 스파이로플루오렌-인덴노피리딘 계열 또는 스파이로안트라센-인덴노피리딘 계열의 치환기를 도입하여 분자수준에서의 뒤틀린 구조를 적용함으로써 분자간 상호작용으로 인한 엑시톤 소멸 현상과 자기 응집으로 인한 색순도의 저하를 막아 줄 수 있다. 또한, 스파이로 구조를 갖는 치환체를 도입함으로써 유기 발광 화합물에 높은 열분해 온도 ( $T_d$ , thermal decomposition temperature) 및 유리전이 온도 ( $T_g$ , glass transition temperature) 를 부여하여 열적 안정성이 증가할 수 있다.

[0034] 상기 유기 발광 화합물의 인덴노피리딘에 도입된 헤테로 원자와 플루오렌 또는 하이드로안트라센 치환체에 도입된 방향족 고리는 해당 분자의 HOMO와 LUMO 에너지 상태를 조절하여 소자 제작시 전자와 정공의 균형을 맞춰 엑시톤의 형성 비율을 높여줄 수 있으며, 소자의 구동전압을 효율적으로 낮춰 줄 수 있다.

[0035] 상기 유기 발광 화합물의 플루오렌의 5각 고리와는 다른 6각 고리를 갖는 하이드로안트라센 치환체를 도입하여 분자 골격의 단단함을 유지함과 동시에, 파이전자의 컨쥬게이션을 끊어줌으로써 열적으로 안정하면서도 단파장의 순청색에 가까운 빛을 낼 수 있다.

[0036] 상기 유기 발광 화합물은 청색 발광 재료로서 종래의 순청색을 발광하는 화합물과 비교했을 때, 열적으로 더 안정적이며, 소자 제작 시 더 낮은 구동 전압을 갖을 수 있는 장점이 있기 때문에 차세대 평판 디스플레이 개발 산업에 긍정적인 기여를 할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0038] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.

[0040] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0044] 본 명세서에서 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. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0045] 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.

[0046] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B" 의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B" 를 의미한다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 용어 "방향족 고리"는 C<sub>6-30</sub>의 방향족 탄화수소 고리기, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 페릴레닐, 크리세닐, 플루오란테닐, 벤조플루오레닐, 벤조트리페닐레닐, 벤조크리세닐, 안트라세닐, 스틸베닐, 파이레닐 등의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, "방향족 헤테로 고리"는 적어도 1 개의 헤테로 원소를 포함하는 방향족 고리로서, 예를 들어, 피롤릴,

피라지닐, 피리디닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 푸릴, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜닐, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴, 퀴녹살리닐, 카르바졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페난트롤리닐, 티에닐, 및 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘고리, 피롤리딘 고리, 디옥산 고리, 피페리딘 고리, 모르폴린 고리, 피페라진 고리, 카르바졸 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피란 고리, 디벤조푸란 고리로부터 형성되는 방향족 헤테로고리기를 포함하는 것을 의미한다.

[0048] 본원 명세서 전체에서, 용어 “융합”은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.

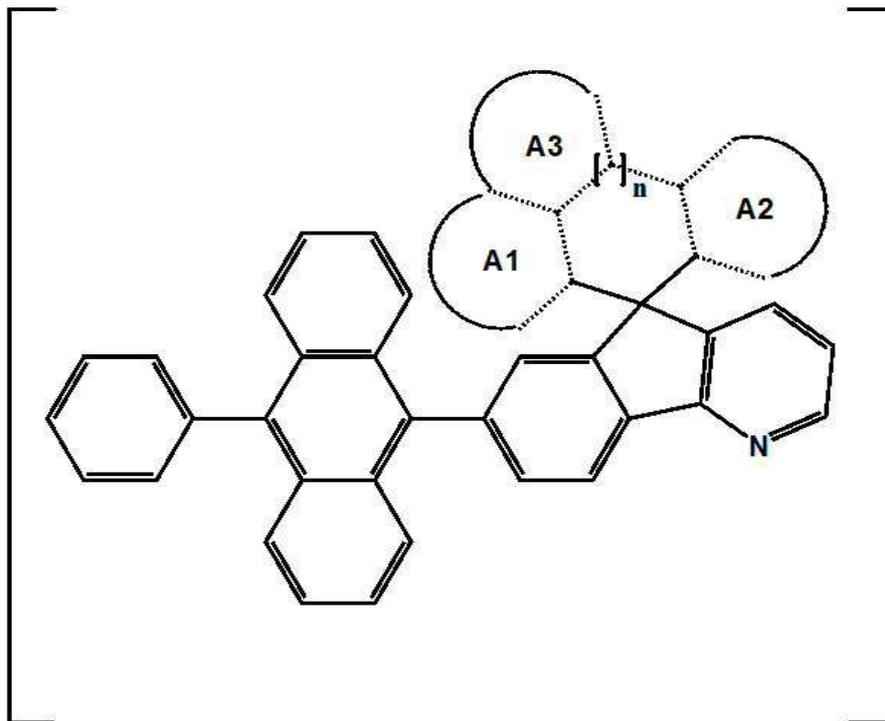
[0049] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬”은 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 명세서 전체에서, 용어 “할로젠”은 주기율표의 17족 원소로서, 예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 이하에서는 본원의 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본원의 제 1측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물에 관한 것이다.

[0054] [화학식 1]



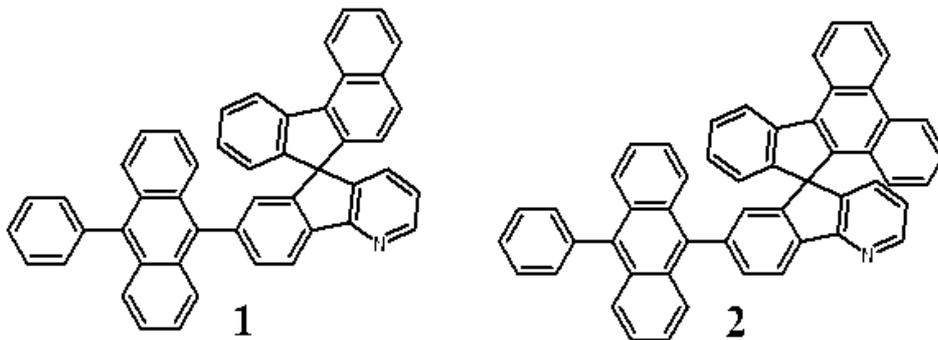
[0055] 상기 화학식 1에서,

[0057] A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

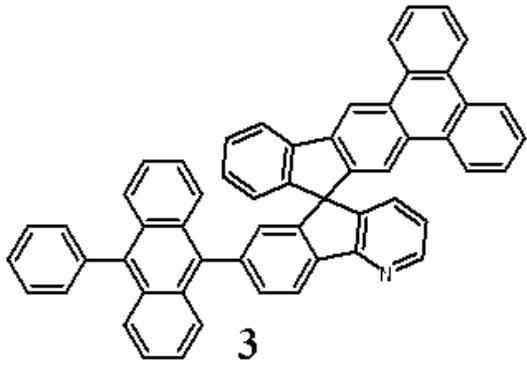
[0058] n은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치

환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

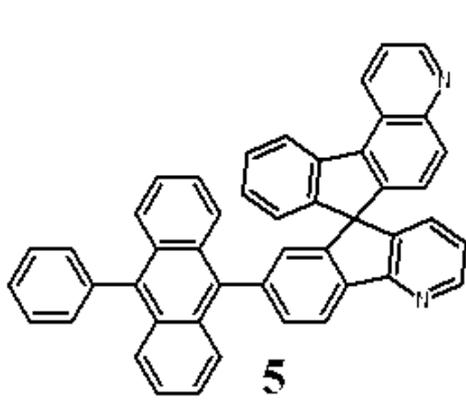
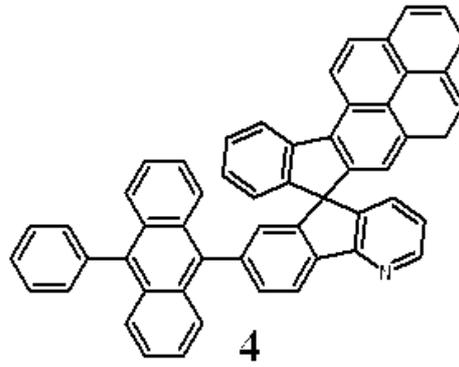
- [0059] 상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,
- [0060] 상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페틸렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 본원에 따른 유기 발광 화합물은 10-페닐안트라센계 유도체의 발광화합물을 기초로 하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 유기 발광 화합물은 10-페닐안트라센기를 기본 골격으로 하기 때문에 열 및 전기 화학적 안정성이 높다.
- [0064] 본원에 따른 유기 발광 화합물은 10-페닐안트라센의 9-위치에 스피이로플루오렌-인데노피리딘 계열 또는 스피이로안트라센-인데노피리딘 계열의 치환기를 도입하여 분자수준에서의 뒤틀린 구조를 적용함으로써 분자간 상호작용으로 인한 엑시톤 소멸 현상과 자기 응집으로 인한 색순도의 저하를 막아 줄 수 있다. 또한, 스피이로 구조를 갖는 치환체를 도입함으로써 유기 발광 화합물에 높은 열분해 온도 (T<sub>d</sub>, thermal decomposition temperature) 및 유리전이 온도 (T<sub>g</sub>, glass transition temperature) 를 부여하여 열적 안정성이 증가할 수 있다.
- [0065] 상기 유기 발광 화합물의 인데노피리딘에 도입된 헤테로 원자와 플루오렌 또는 하이드로안트라센 치환체에 도입된 방향족 고리는 해당 분자의 HOMO와 LUMO 에너지 상태를 조절하여 소자 제작시 전자와 정공의 균형을 맞춰 엑시톤의 형성 비율을 높여줄 수 있으며, 소자의 구동전압을 효율적으로 낮춰 줄 수 있다.
- [0066] 상기 유기 발광 화합물의 플루오렌의 5각 고리와는 다른 6각 고리를 갖는 하이드로안트라센 치환체를 도입하여 분자 골격의 단단함을 유지함과 동시에, 파이전자의 컨쥬게이션을 끊어줌으로써 열적으로 안정하면서도 단파장의 순청색에 가까운 빛을 낼 수 있다.
- [0067] 상기 유기 발광 화합물은 청색 발광 재료로서 종래의 순청색을 발광하는 화합물과 비교했을 때, 열적으로 더 안정적이며, 소자 제작 시 더 낮은 구동 전압을 갖을 수 있는 장점이 있기 때문에 차세대 평판 디스플레이 개발 산업에 긍정적인 기여를 할 수 있다. 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



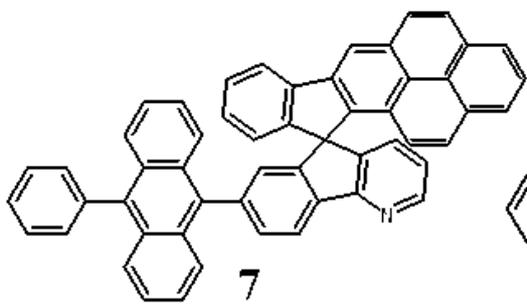
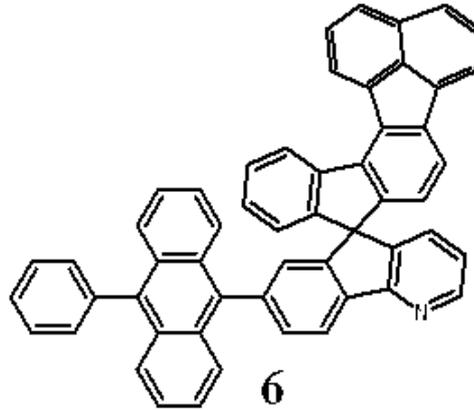
[0068]



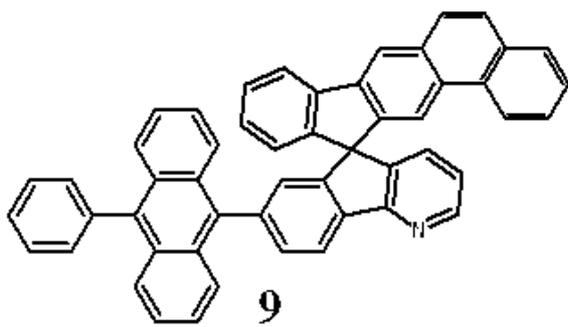
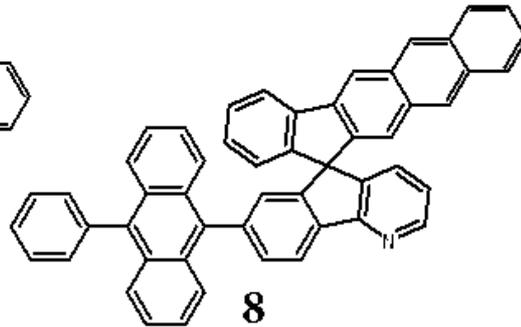
[0069]



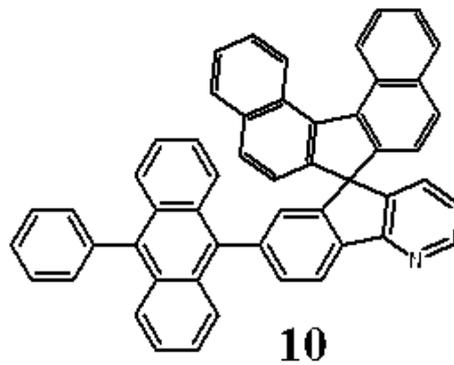
[0070]

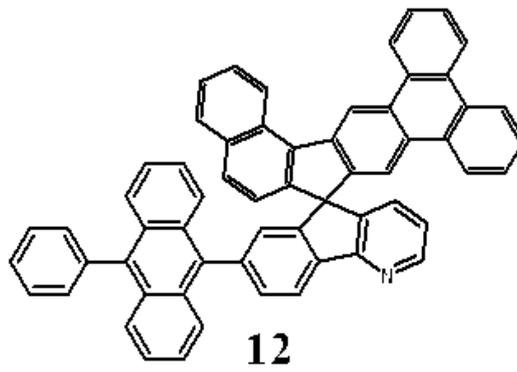
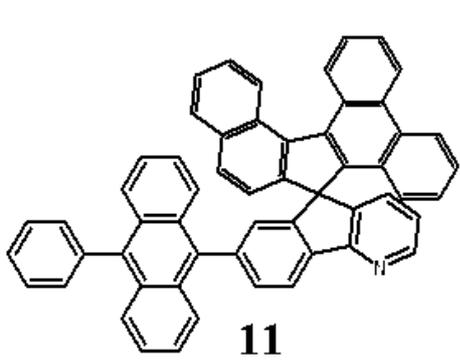


[0071]

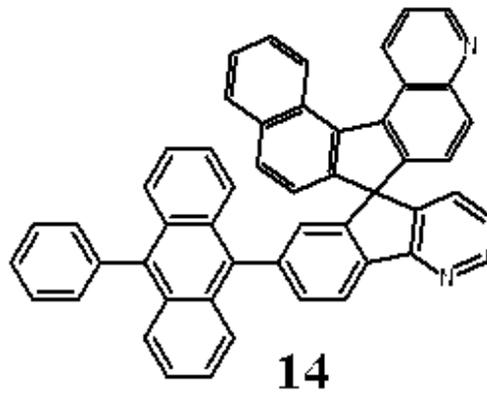
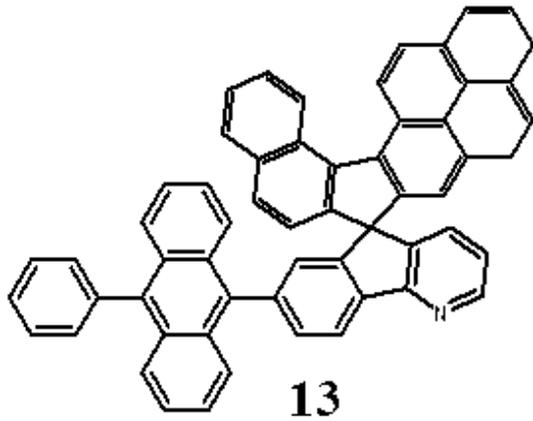


[0072]

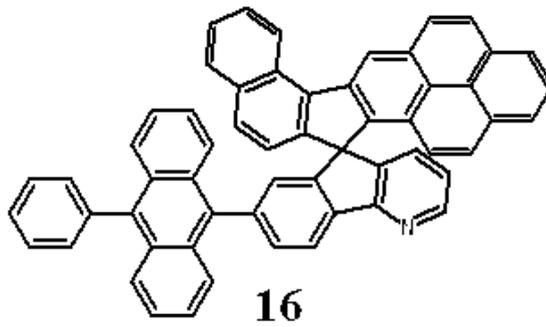
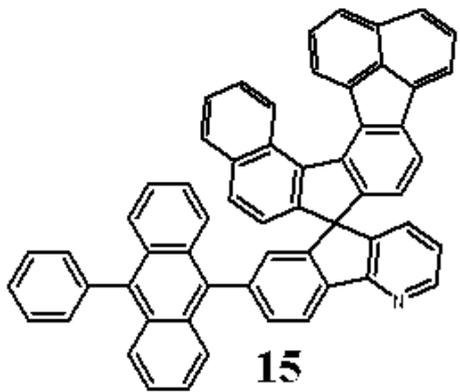




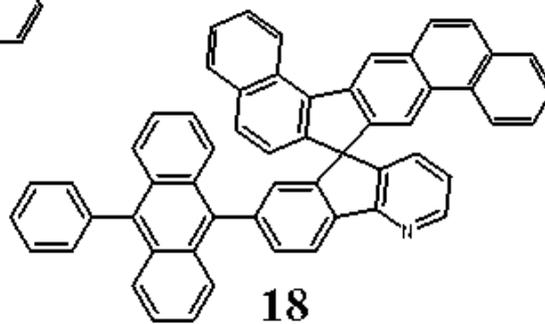
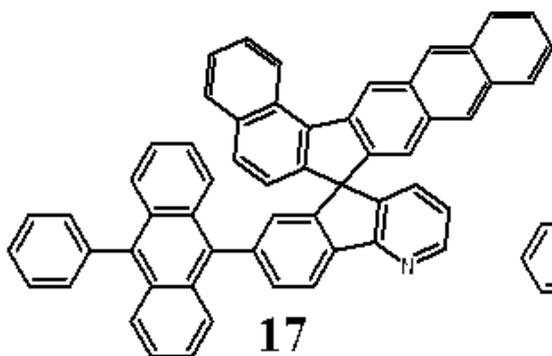
[0073]



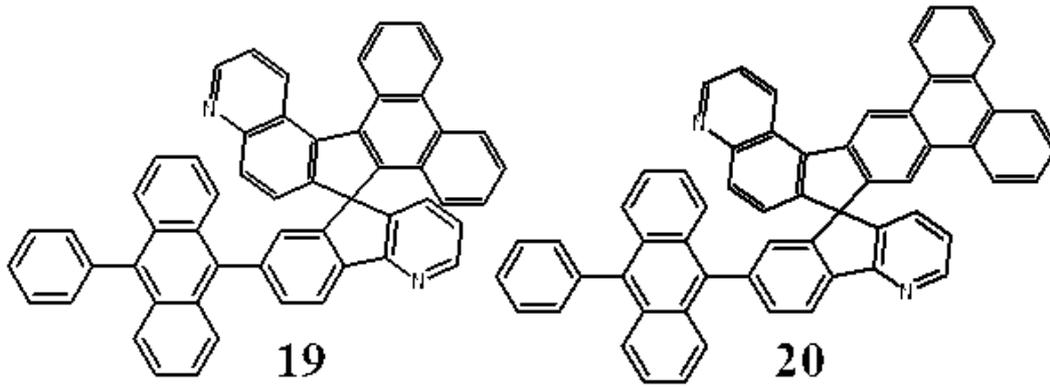
[0074]



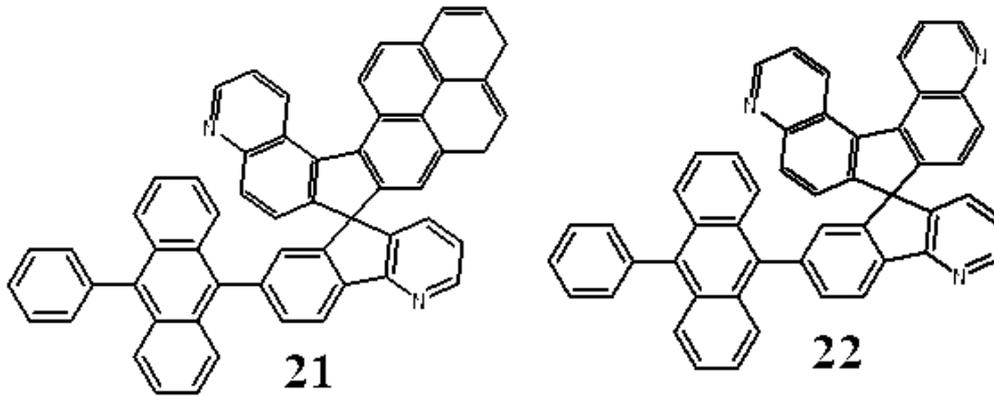
[0075]



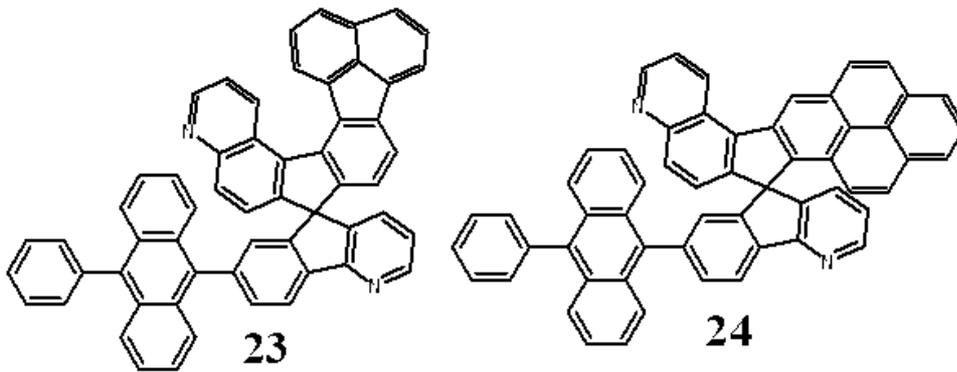
[0076]



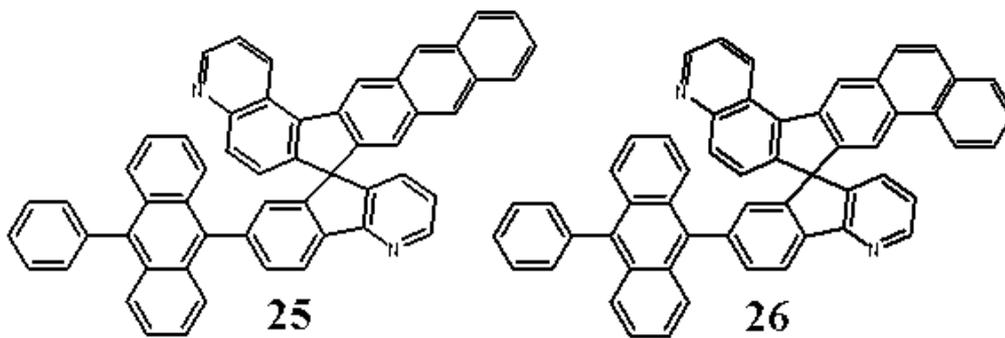
[0077]



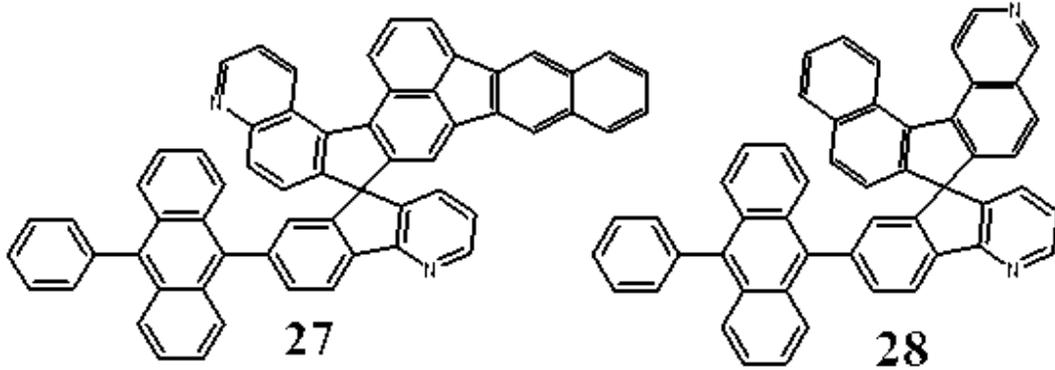
[0078]



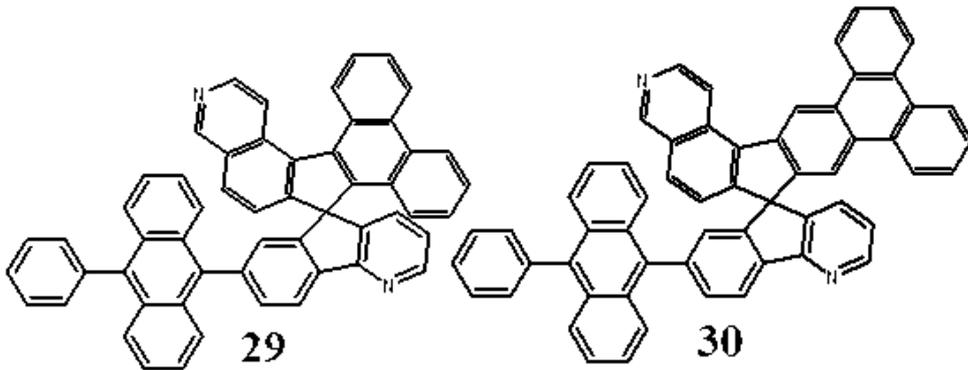
[0079]



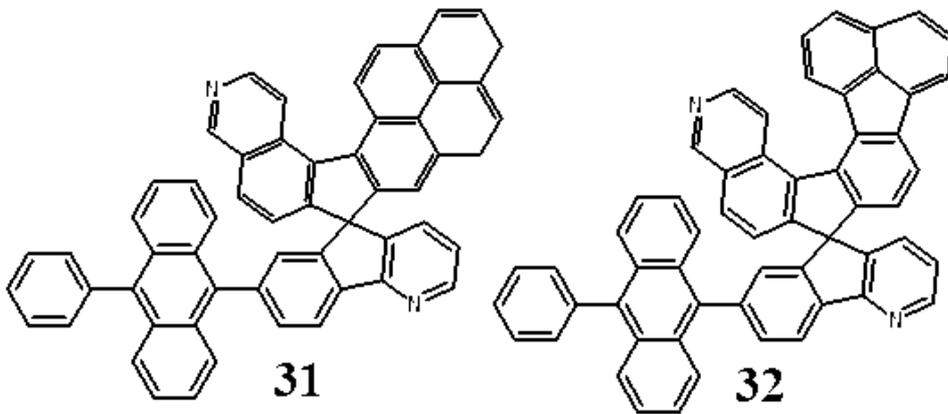
[0080]



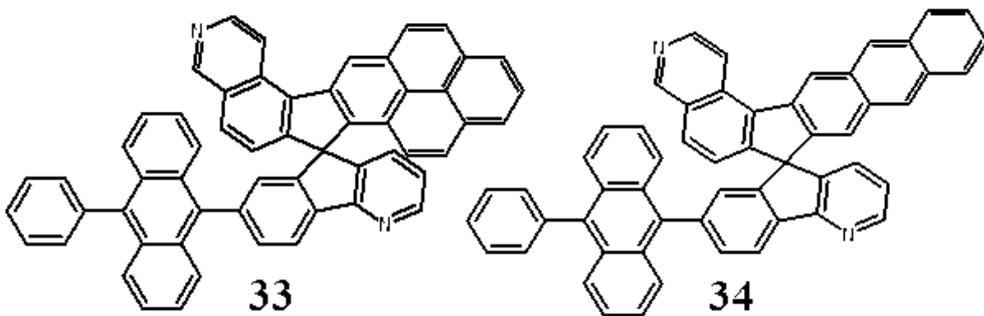
[0081]



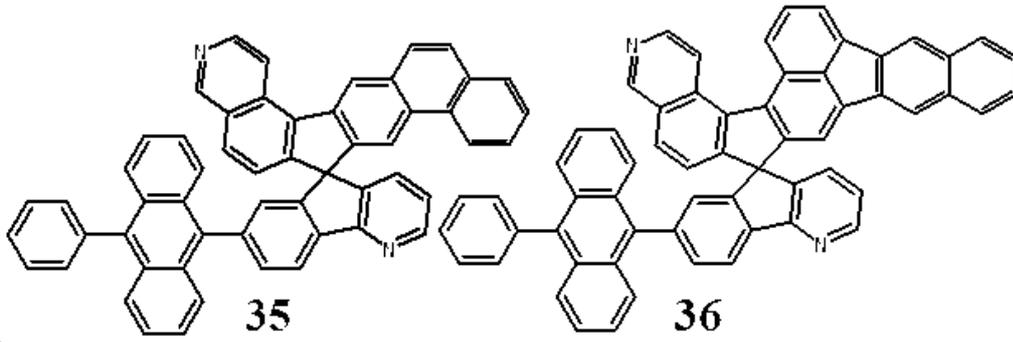
[0082]



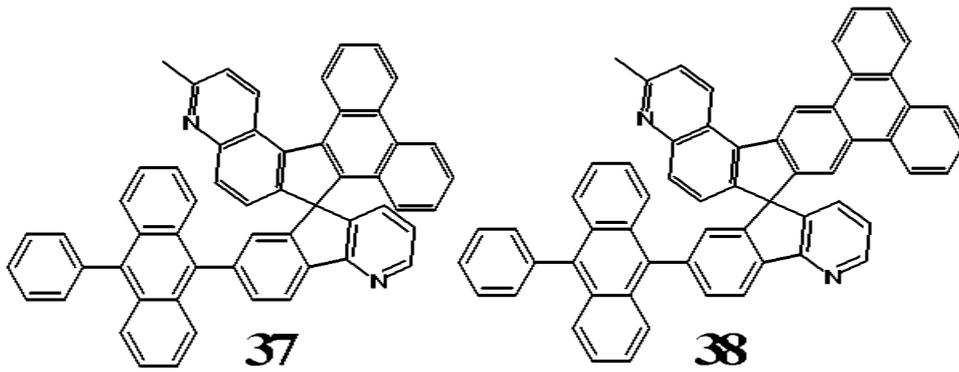
[0083]



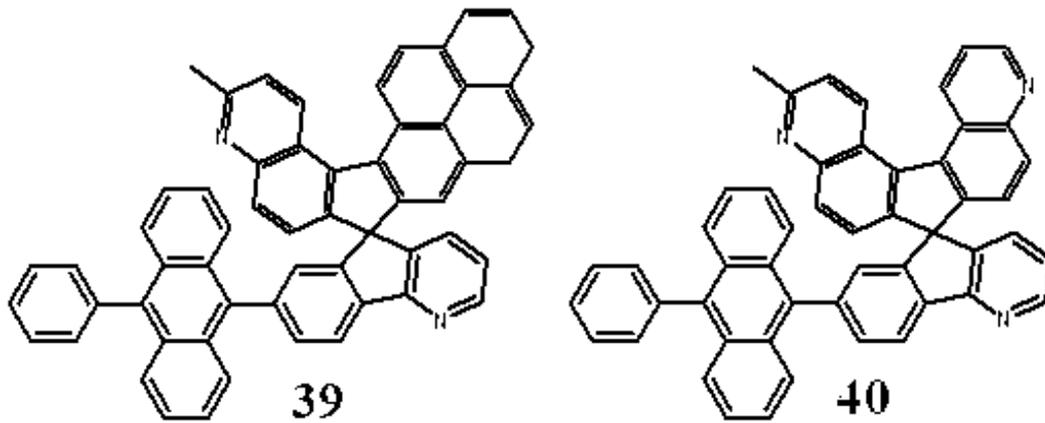
[0084]



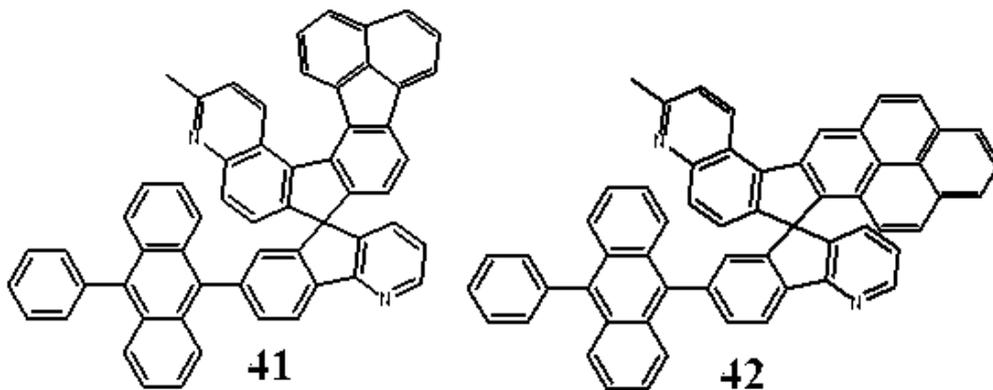
[0085]



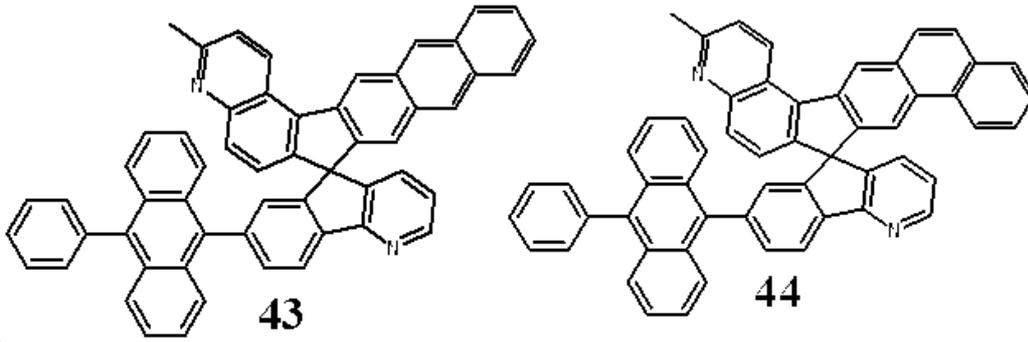
[0086]



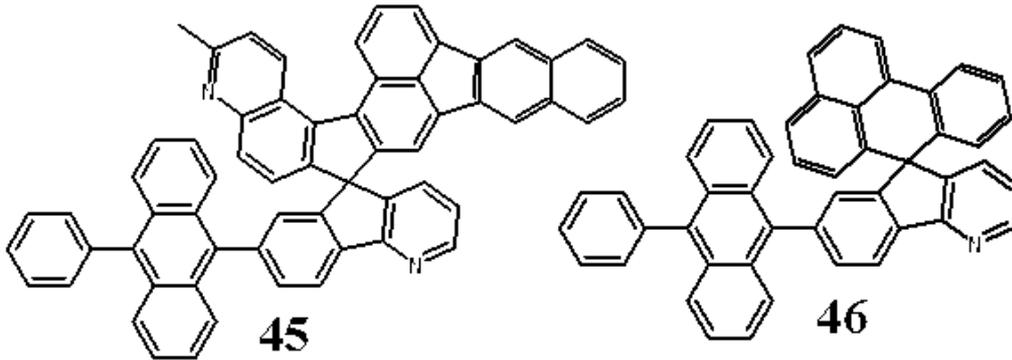
[0087]



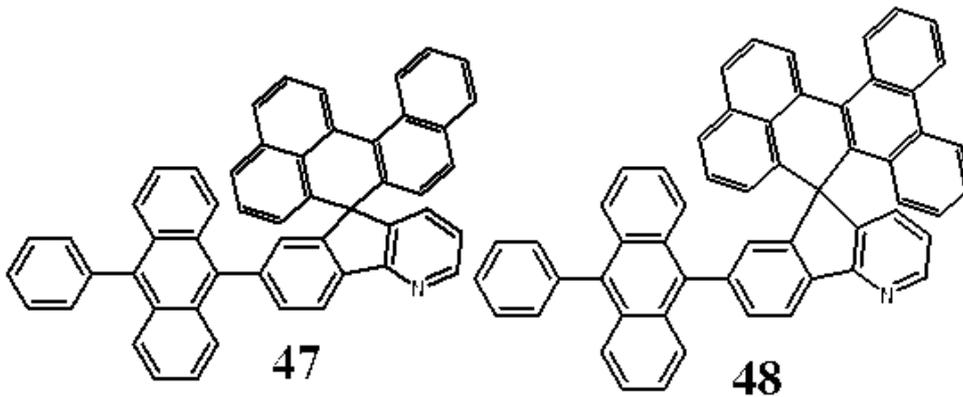
[0088]



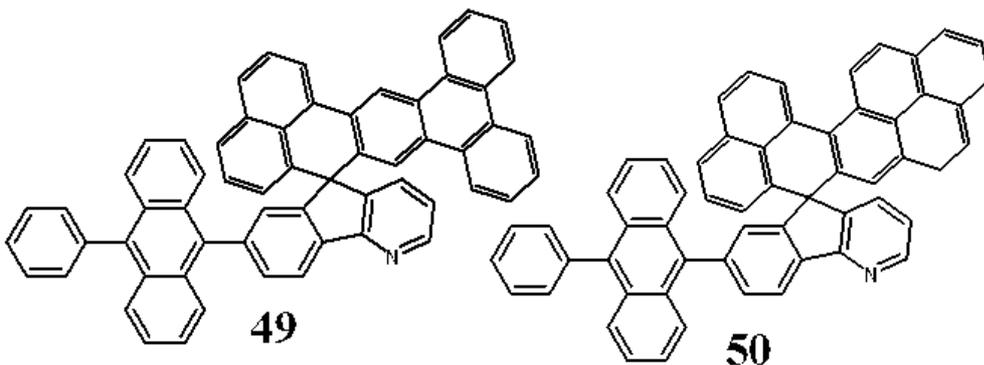
[0089]



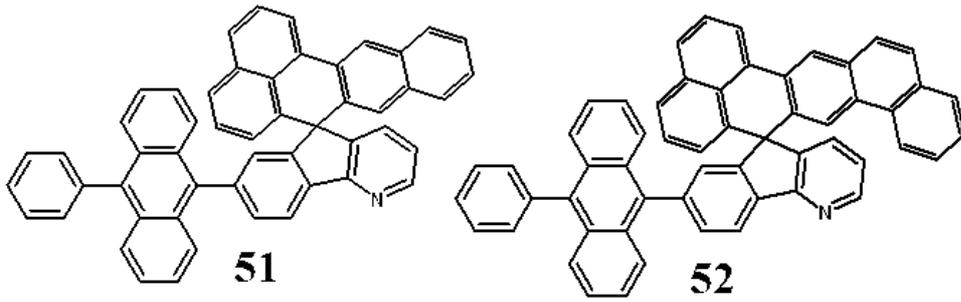
[0090]



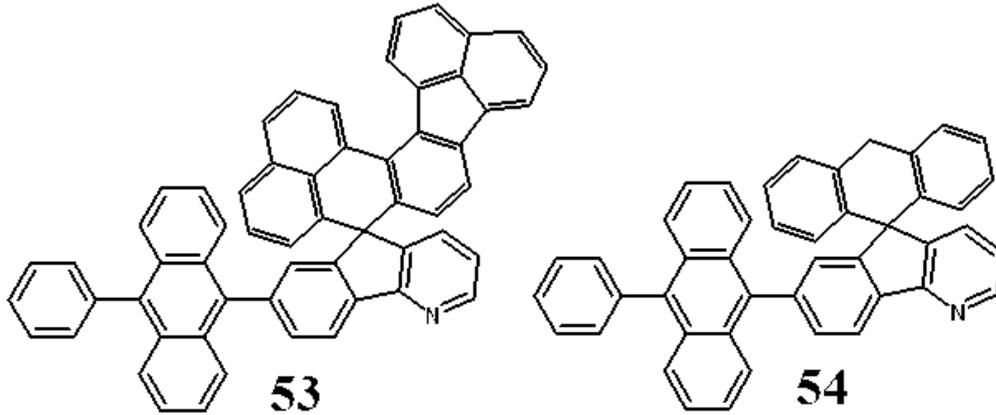
[0091]



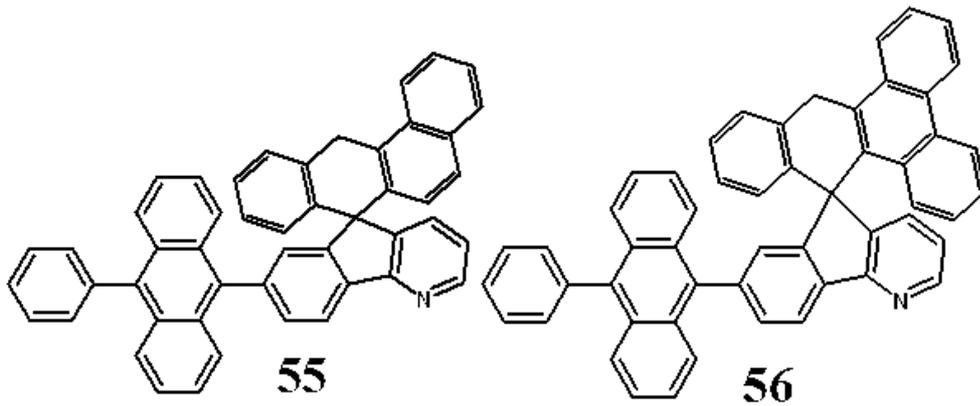
[0092]



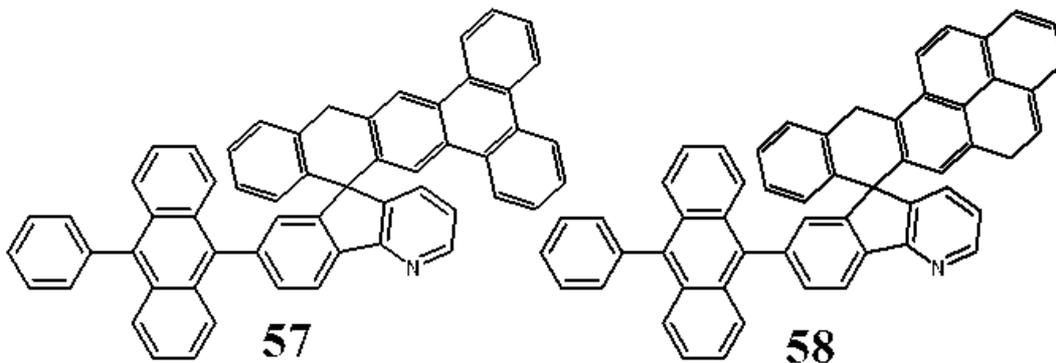
[0093]



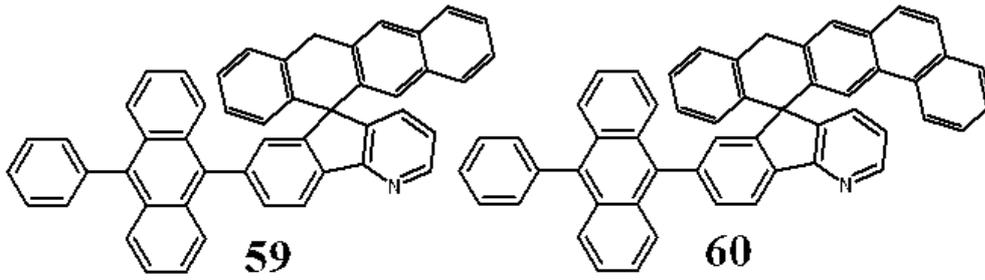
[0094]



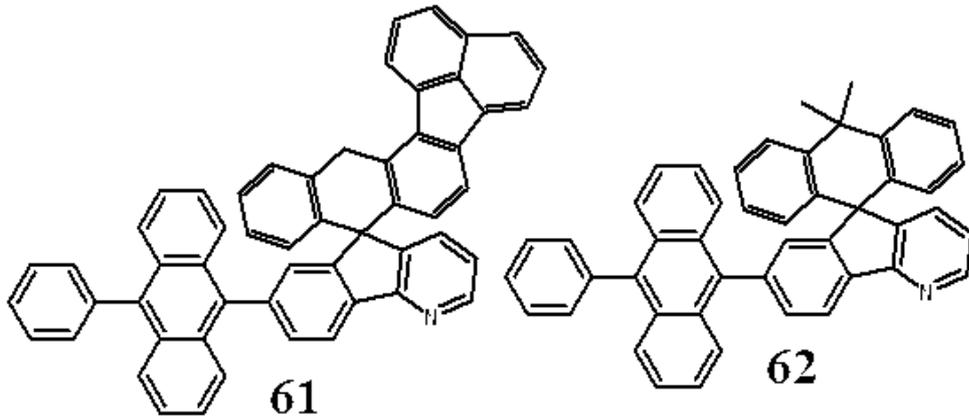
[0095]



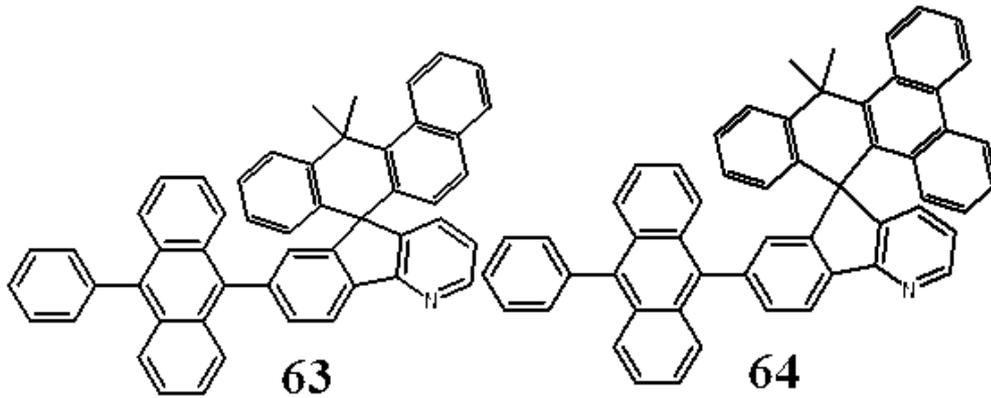
[0096]



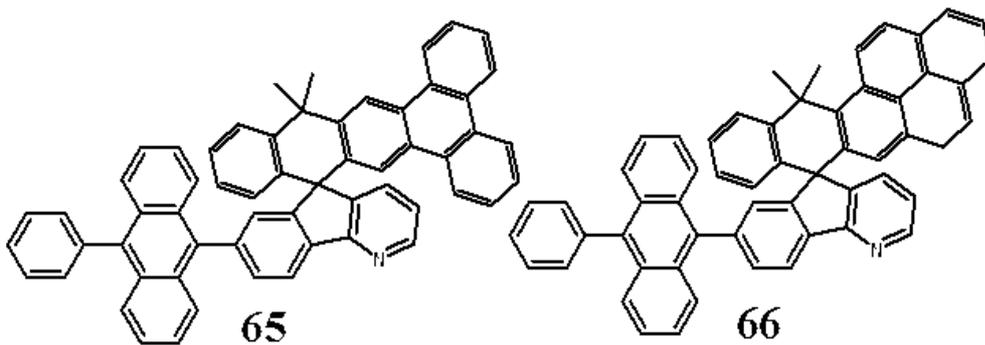
[0097]



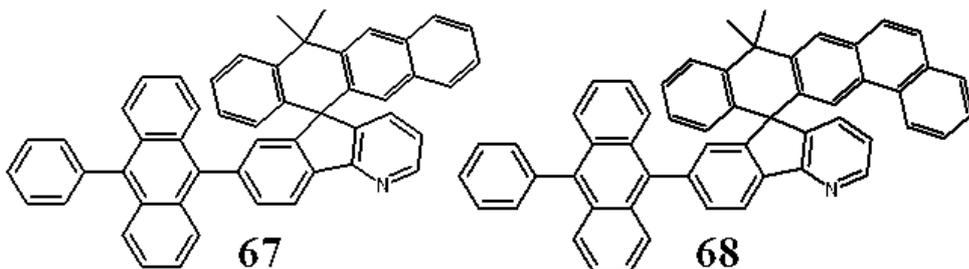
[0098]



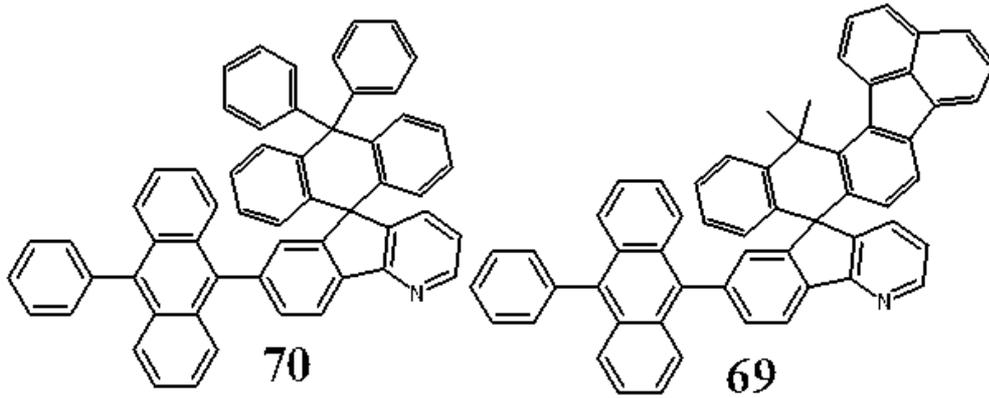
[0099]



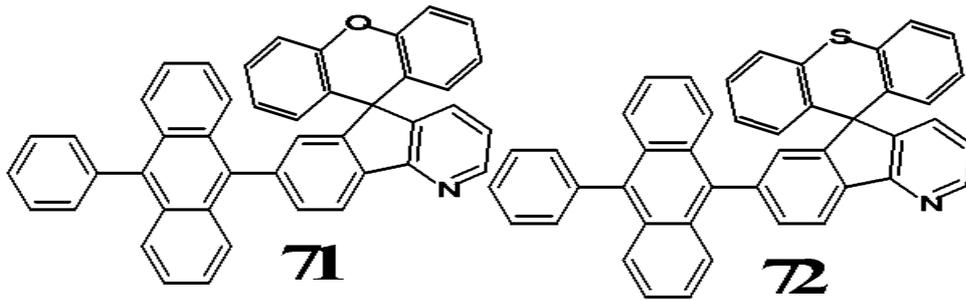
[0100]



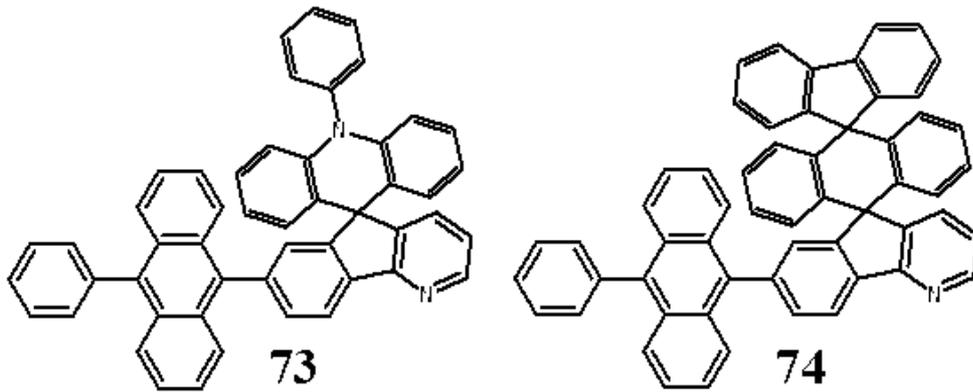
[0101]



[0102]



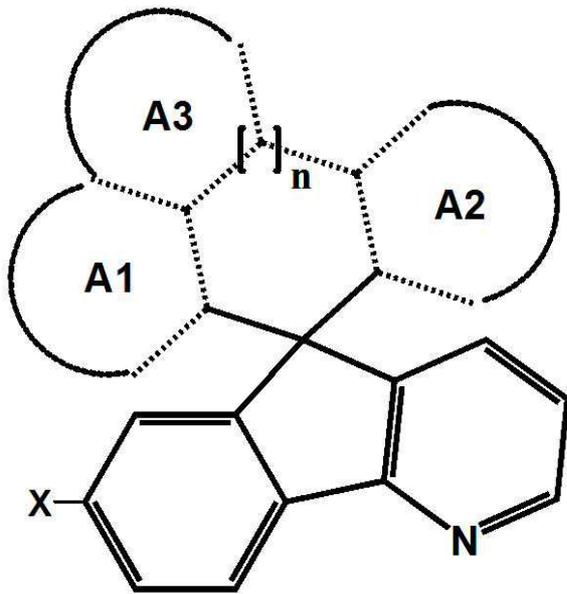
[0103]



[0104]

[0105] 본원의 제 2측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 촉매의 존재 하에서 9-페닐안트라센기를 함유하는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0106] [화학식 2]



[0107]

[0108]

상기 화학식 2에서,

[0109]

A1, A2 및 A3은 각각 독립적으로 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

[0110]

n은 0 또는 1개의 탄소 원자를 의미하며 n을 포함하는 고리는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리이며,

[0111]

상기 X는 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 할로젠 원소이며,

[0112]

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

[0113]

상기 치환은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0114]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 A1, 상기 A2 및 상기 A3는, 각각 독립적으로, 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 플루오렌, 안트라센, 페난스렌, 파이렌, 플루오란텐, 크리센, 벤조플루오란텐, 페틸렌, 퀴놀린, 인데노안트라센, 인데노페난스렌, 하이드로안트라센, 디벤조싸이오펜, 디벤조퓨란 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0115]

본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0116]

본원의 제 3측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0117]

상기 유기 전계 발광 소자는 예를 들어, ITO (180 nm)/ 4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트라이페닐아민 (2-TNATA, HIL) (30 nm) / 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐 (NPB, HTL) (20 nm)/ 유기 발광 화합물 (EML) (30 nm) / 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (Bphen, ETL) (30 nm)/ 리튬 퀴놀레이트 (Liq) (2 nm)/ Al (100 nm)의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0118]

상기 유기 전계 발광 소자의 제조는 하기와 같이 이루어질 수 있다: 유기 EL용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO(indium-tin-oxide) 박막(면저항 12 Ω/square)을 아세톤, 메탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 20 분간 아이소프로필 알코올에 보관한 후 산소 플라즈마로 처리 후 사용한다. 진공 증착 장비의 기관 폴더에 상기 ITO 기재를 설치하고, 진공 증착 장비내의 셀에 2-TNATA(4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 5.0 × 10<sup>-7</sup> Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전

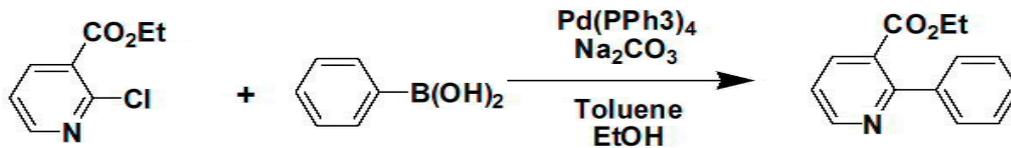
류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기재 상에 약 30 nm 두께의 정공 주입층을 증착한다. 그 후에 비슷한 조건에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착한다. 상기 진공 증착 장비 내에 본원에 따른 유기 발광 화합물을 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 전달층 위에 약 30 nm 두께의 발광층을 증착한다. 그런 다음, 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 약 30 nm와 약 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착한다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 증착하여 유기 전계 발광 소자를 제조한다.

[0119] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0120] [실시예]

[0121] 실시예 1: 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7'-7'H-벤조[c]플러렌의 합성

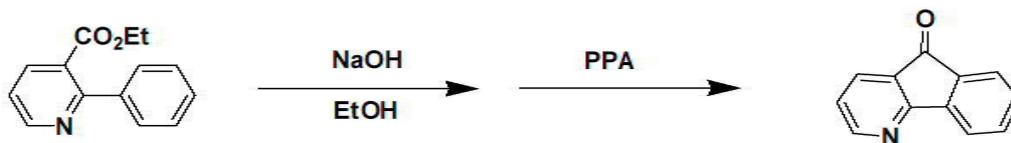
[0122] 1-(1): 에틸 2-페닐피리딘-3-카복실레이트의 합성



[0123]

[0124] 에틸 2-클로로피리딘-3-카복실레이트 2.00g(1.0 eq, 10.78 mmol), 페닐보로닉 엑시드 1.45 g(1.1 eq, 11.86 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.49 g(0.04 eq, 0.43 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 21 ml를 상기 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 16 ml와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 16 ml(3.0 eq, 32.34 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 에틸 2-페닐피리딘-3-카복실레이트 1.91 g(수율=78%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.74(dd, 1H), 8.09(dd, 1H), 7.53(dd, 2H), 7.40(m, 3H), 7.30(dd, 1H), 4.12(q, 2H), 1.02(t, 3H). APCI-MS (m/z) : 226[M<sup>+</sup>])

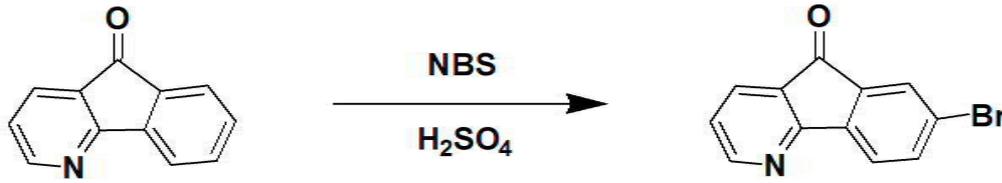
[0126] 1-(2): 5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원의 합성



[0128]

[0129] 상기 1-(1) 단계에서 얻은 에틸 2-페닐피리딘-3-카복실레이트 1.91 g(1.0 eq, 8.40 mmol) 및 수산화나트륨 0.67 g(2.0 eq, 16.81 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채웠다. 에탄올 20 ml를 상기 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 염산을 천천히 적가하여 pH를 산성조건으로 맞춘 뒤, 고체필터를 통해 염을 걸러주어 유기층을 추출하였다. 상기 유기층을 메틸렌 클로라이드 및 헥산으로 재결정 하여 흰 고체를 수득하였다. 상기 흰 고체를 반응용기에 넣고 폴리 인산을 추가로 첨가한 후 190 °C에서 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 5.0 M 수산화나트륨으로 퀀칭한 다음, 증류수 및 에틸 아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 메틸렌 클로라이드 및 n-헥산을 이용한 재결정방법으로 노란색 고체 5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 0.88 g(수율=74%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.63(dd, 1H), 7.91(dd, 1H), 7.87(d, 1H), 7.73(d, 1H), 7.62(dt, 1H), 7.46(dt, 1H), 7.21(dd, 1H). APCI-MS (m/z) : 180[M-1])

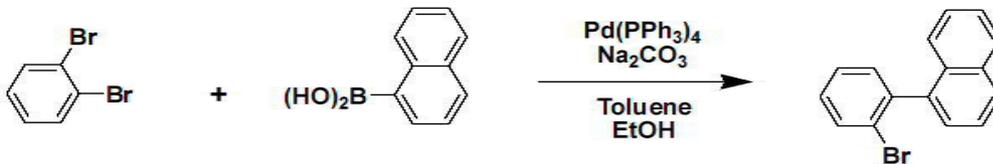
[0131] 1-(3): 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원의 합성



[0132]

[0133] 상기 1-(2)단계에서 얻은 5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 0.88 g(1.0 eq, 4.86 mmol), 및 N-브로모석신이미드 0.95 g(1.1 eq, 5.35 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 70% 황산을 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 50 °C에서 6시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 메틸렌 클로라이드 및 n-헥산을 이용한 재결정 방법으로 노란색 고체 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 1.16 g(수율=71%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.70(dd, 1H), 8.01(dd, 1H), 7.90(dd, 1H), 7.85(d, 1H), 7.76(d, 1H), 7.43(dd, 1H). APCI-MS (m/z) : 260[M<sup>+</sup>])

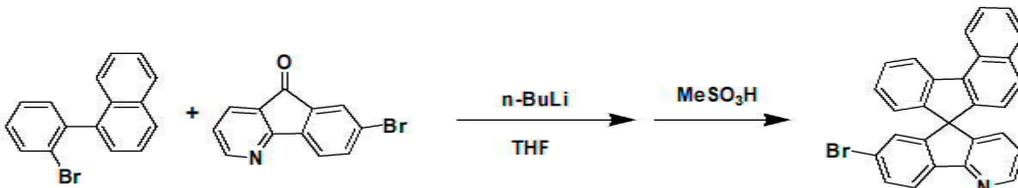
[0135] 1-(4): 1-(2-브로모페닐)나프탈렌의 합성



[0136]

[0137] 1,2-디브로모벤젠 3.08 ml(1.1 eq, 25.58 mmol), 나프탈렌-1-yl-보로닉 엑시드 4.0 g(1.0 eq, 23.25 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.08 g(0.04 eq, 0.93 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 70 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 35 ml와 2.0 탄산나트륨 수용액 35 ml(3.0 eq, 69.77 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 5.20 g(수율=79%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 7.91(d, 2H), 7.74(dd, 1H), 7.56(m, 1H), 7.48(m, 1H), 7.43(m, 3H), 7.38(m, 1H), 7.35(m, 1H), 7.31(m, 1H) APCI-MS (m/z) : 281[M-2], 283[M<sup>+</sup>])

[0139] 1-(5): 7-브로모 스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[c]플러렌)의 합성

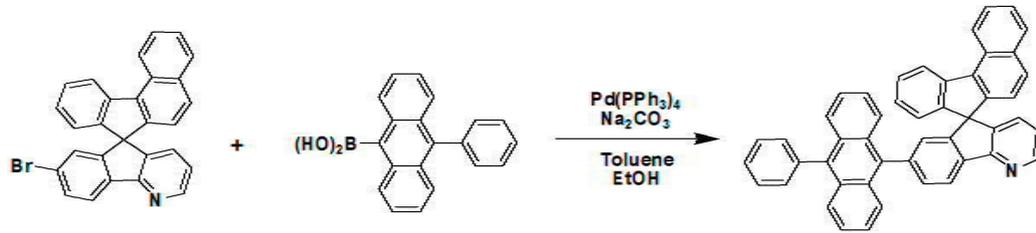


[0140]

[0141] 상기 1-(4) 단계에서 얻은 1-(2-브로모페닐)나프탈렌 2.00 g(1.05 eq, 7.06 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 50 ml를 넣고 드라이아이스를 이용하여 -78 °C까지 상기 반응용기를 냉각한 뒤에 1.6 M의 n-BuLi 4.62 ml(1.1 eq, 7.40 mol)을 천천히 적가한 후 1시간 30분동안 교반시켰다. 그 후 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 1.74 g(1.0 eq, 6.27 mmol)을 첨가한 후 1시간동안 교반시킨 후, 추가로 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액일 에틸 아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 디클로로메탄을 이용하여 재결정방법으로 반응물을 얻었다. 상기 반응물을 반응용기에 넣고 메탄술폰산 5ml를 추가하여 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 5 M 수산화나트륨을 이용하여 pH를 중성으로 조절하였다. 그리고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤, 에틸 아세테이트 및 n-헥산을 이용하여 재결정 방법으로 7-브로모 스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[c]플러렌

1.46 g(수율=49%)을 수득하였다. ( $^1\text{H NMR}$  : 8.84(d, 1H), 8.46(d, 1H), 8.26(dd, 1H), 7.93(d, 1H), 7.74(m, 1H), 7.66(m, 1H), 7.60(m, 1H), 7.52(t, 1H), 7.21(m, 2H), 7.05(m, 2H), 7.69(s, 1H), 6.82(m, 1H), 6.55(dd, 1H). APCI-MS (m/z) : 444[M-2], 446[M<sup>+</sup>])

[0143] 1-(6): 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7' -7' H-벤조[c]플러렌의 합성

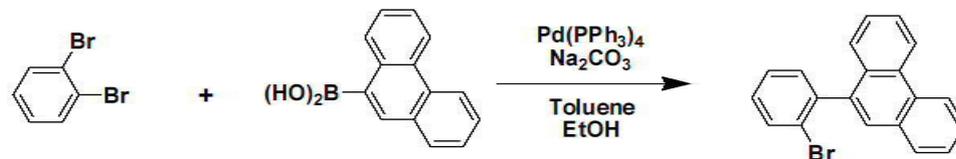


[0144]

[0145] 상기 1-(5)단계에서 얻은 7-브로모 스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[c]플러렌 1.46 g(1.0 eq, 3.27 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산(boronic acid) 1.07 g(1.1 eq, 3.6 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.151 g(0.04 eq, 0.13 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 33.6 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 16.8 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 16.8 ml(10.0 eq, 32.7 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7' -7' H-벤조[c]플러렌 1.5244 g(수율=75%)을 수득하였다. ( $^1\text{H NMR}$  : 8.77(d, 1H), 8.71(d, 1H), 8.45(d, 1H), 8.37(d, 1H), 7.92(d, 1H), 7.72(d, 1H), 7.60(m, 12H) 7.46(m, 2H), 7.35(m, 1H), 7.24(m, 4H) 7.14(m, 1H), 7.05(m, 2H), 6.91(m, 1H). APCI-MS (m/z) : 619[M<sup>+</sup>])

[0147] 실시예 2: 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-f]페난스렌)-9-페닐안트라센의 합성

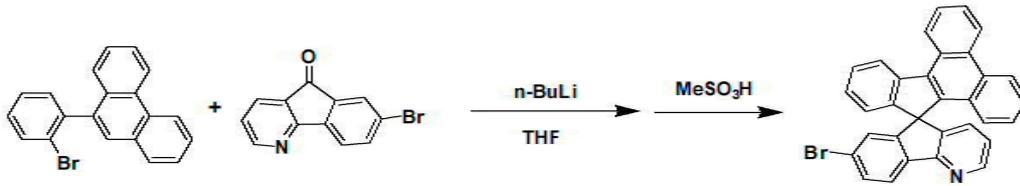
[0148] 2-(1): 9-(2-브로모페닐)페난스렌의 합성



[0149]

[0150] 1,2-디브로모벤젠 0.99 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 페난스렌-9-yl-9-보론 산 0.95 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 200 mg(0.04 eq, 0.017 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 14 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 7 ml와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 7.0 ml(3.0 eq, 12.6 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 9-(2-브로모페닐)페난스렌 1.28 g(수율=91.4%)을 수득하였다. ( $^1\text{H-NMR}$ : 8.76(dd, 2H), 7.90(d, 1H), 7.76(d, 1H), 7.67 (m, 4H), 7.51(dd, 2H), 7.44(dd, 2H), 7.34(td, 1H). APCI-MS (m/z) : 333[M<sup>+</sup>])

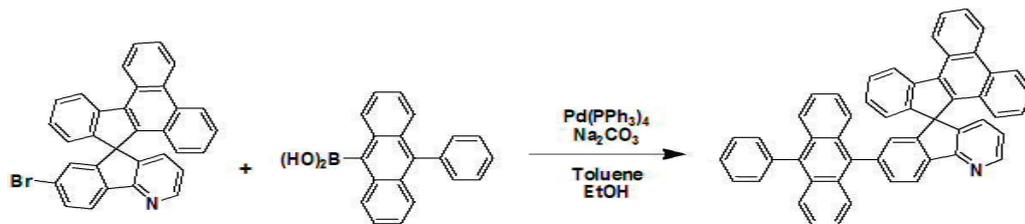
[0152] 2-(2): 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-1]페난스렌)의 합성



[0153]

[0154] 상기 2-(1) 단계에서 얻은 9-(2-브로모페닐)페난스렌 0.5 g(1.05 eq, 1.50 mmol)을 반응용기에 넣고 THF 20 ml를 첨가하여 화합물을 녹였다. -78 °C에서 1.6 M n-BuLi 1.0 ml(1.1 eq, 1.57 mmol)을 서서히 적가한 후 30분 동안 교반하였다. 그 후에 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 0.37 g(1.0 eq, 1.429 mmol)을 첨가한 후 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 추출한 다음 용매를 건조시킨 후 반응 용기에 메탄술폰산 3 ml를 적가시킨 후 반응시켰다. 반응용액을 에틸 아세테이트로 추출한 다음 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-1]페난스렌)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 9.05(dd, 1H), 8.86(dd, 1H), 8.71(t, 1H), 8.65(m, 1H), 8.51(dd, 1H), 7.86(tdd, 1H), 7.81(td, 1H), 7.63(m, 1H), 7.49(m, 2H), 7.11(m, 3H), 6.98(m, 2H), 6.87(d, 1H), 6.72(dt, 2H). APCI-MS (m/z) : 417[M-79], 497[M+])

[0156] 2-(3): 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-1]페난스렌)-9-페닐안트라센의 합성

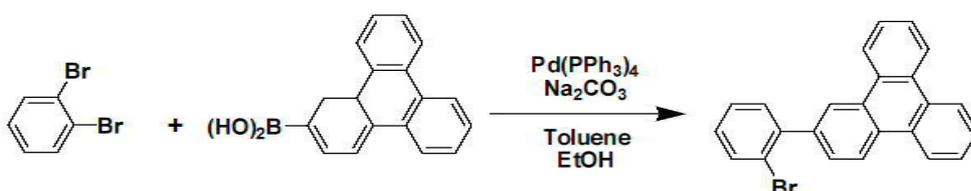


[0157]

[0158] 상기 2-(2)에서 얻은 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-1]페난스렌) 1.32 g(1.0 eq, 2.66 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 0.816 g(1.03 eq, 2.74 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 122 mg(0.04 eq, 0.10 mmol)을 반응용기에 넣어 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 30 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 14 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 14 ml(10.0 eq, 26.6 mmol)를 첨가하고 120 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-9' H-인데노[2,1-1]페난스렌)-9-페닐안트라센 0.33 g(수율=62%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.97(d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.75 (td, 2H), 8.58(d, 1H), 8.46 (d, 1H), 7.80(td, 1H), 7.75(td, 1H), 7.70(dd, 1H), 7.69(dd, 1H), 7.59(m, 3H), 7.50(m, 3H), 7.46(td, 1H), 7.42(d, 1H), 7.36(td, 1H), 7.25(m, 4H), 7.13(m, 3H), 7.07(dd, 1H), 7.02(dd, 1H), 6.98(dd, 1H), 6.86(s, 1H), 6.83(ddd, 1H). APCI-MS (m/z) : 669[M+])

[0160] 실시예 3: 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10'H-인데노[2,1-b]트리페닐렌)-9-페닐안트라센의 합성

[0162] 3-(1): 2-(2-브로모페닐)트리페닐렌의 합성

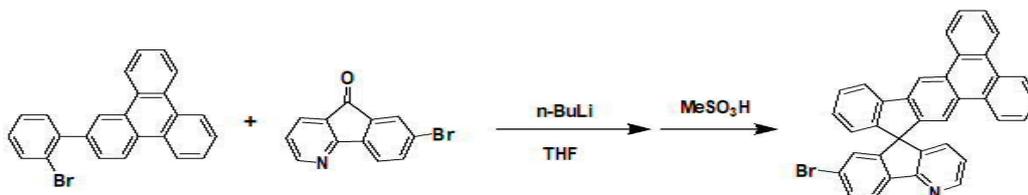


[0163]

[0164] 1,2-디브로모벤젠 0.99 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 트리페닐렌-2-yl-2-보론 산 1.14 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 및

테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 200 mg(0.04 eq, 0.017 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 14 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 7 ml와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 7.0 ml(3.0 eq, 12.6 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼 크로마토그래피를 통하여 2-(2-브로모페닐)트리페닐렌 1.30 g(수율=82.4%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.68(m, 6H), 7.74(dt, 2H), 7.68(m, 4H), 7.51(dd, 1H), 7.44(dt, 1H), 7.27(td, 1H). APCI-MS (m/z) : 383[M<sup>+</sup>])

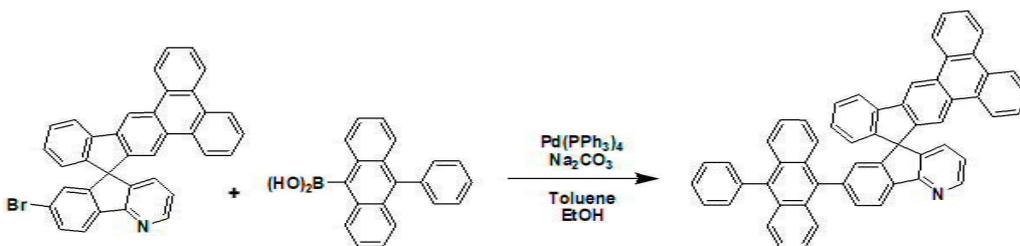
[0166] 3-(2): 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10' H-인데노[2,1-b]트리페닐렌)의 합성



[0167]

[0168] 상기 3-(1) 단계에서 얻은 2-(2-브로모페닐)트리페닐렌 0.5 g(1.02 eq, 1.30 mmol)을 반응용기에 넣고 THF 20 ml를 첨가하여 화합물을 녹였다. -78 °C에서 1.6 M n-BuLi 0.9 ml(1.1 eq, 1.41 mmol)을 서서히 적가한 후 30 분 동안 교반하였다. 그 후에 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 0.333 g(1.0 eq, 1.28 mmol)을 첨가한 후 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 추출한 다음 용매를 건조시킨 후 반응 용기에 메탄술폰산 3 ml를 적가시킨 후 반응시켰다. 반응용액을 에틸 아세테이트로 추출한 다음 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10' H-인데노[2,1-b]트리페닐렌) 0.335 g(수율=76.5%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 9.12(s, 1H), 8.86(d, 1H), 8.66(d, 2H), 8.60(d, 1H), 8.26(d, 1H), 8.10(t, 2H), 7.99(s, 1H), 7.72(dtd, 2H), 7.63(dd, 1H), 7.57(dt, 1H), 7.50(ddd, 2H), 7.21(dt, 1H), 7.13(dd, 1H), 7.07(dd, 1H), 9.97(d, 1H), 6.79(d, 1H). APCI-MS (m/z) : 547[M+<sup>1</sup>])

[0170] 3-(3): 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10' H-인데노[2,1-1]트리페닐렌)-9-페닐안트라센의 합성

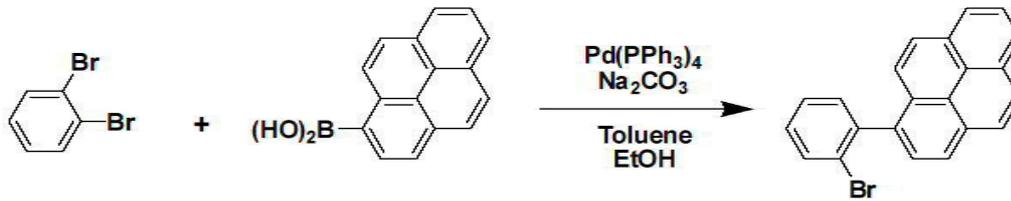


[0171]

[0172] 상기 3-(2) 단계에서 얻은 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10' H-인데노[2,1-b]트리페닐렌) 0.335 g(1.0 eq, 0.613 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 0.188 g(1.03 eq, 0.631 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 71 mg(0.04 eq, 0.061 mmol)을 반응용기에 넣어 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 6 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 3 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 3 ml(10.0 eq, 6.13 mmol)를 첨가하고 120 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,10'-10' H-인데노[2,1-1]트리페닐렌)-9-페닐안트라센 0.33 g(수율=62%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.87(d, 1H), 8.72(d, 1H), 8.63(dd, 1H), 8.57(dd, 2H), 8.19(t, 1H), 7.42(t, 1H), 7.83(d, 1H), 7.67(t, 1H), 7.52(m, 12H), 7.36(d, 1H), 7.32(dt, 1H), 7.23(m, 3H), 7.12(dt, 1H), 7.08(dd, 1H), 7.04(m, 2H), 6.90(dt, 1H), 6.81(dt, 1H), 6.79(s, 1H), 6.71(d, 1H), 6.53(d, 1H) . APCI-MS (m/z) : 719[M-1])

[0174] 실시예 4: 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7'H-인데노[2,1-a]피렌)-9-페닐안트라센의 합성

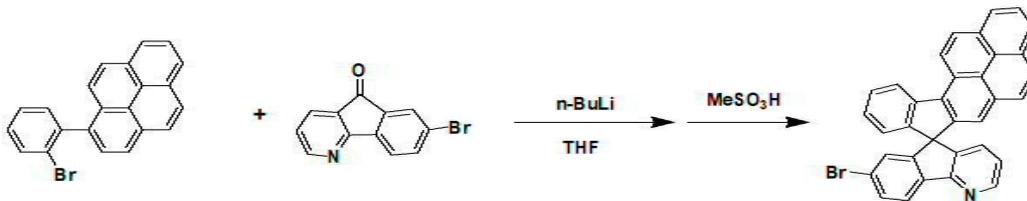
[0176] 4-(1): 1-(2-브로모페닐)피렌의 합성



[0177]

[0178] 1,2-디브로모벤젠 0.99 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 0,9-디하이드로피렌-1-yl-1-보론 산 1.03 g(1.00 eq, 4.20 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 195 mg(0.04 eq, 0.017 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 14 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 7 ml와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 7.0 ml(3.0 eq, 12.6 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통한 여과 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 1-(2-브로모페닐)피렌 1.12 g(수율=74.8%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 8.25(m, 4H), 8.16(s, 1H), 8.06(d, 2H), 7.95 (d, 1H) , 7.85(d, 1H), 7.78(d, 1H), 7.52(d, 2H), 7.41(m, 1H). APCI-MS (m/z) : 358[M+1])

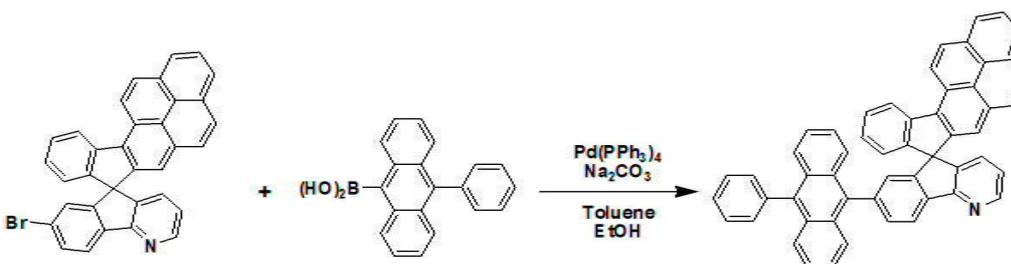
[0180] 4-(2): 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-a]피렌)의 합성



[0181]

[0182] 상기 4-(1) 단계에서 얻은 1-(2-브로모페닐)피렌 0.5 g(1.02 eq, 1.40 mmol)을 반응용기에 넣고 THF 20 ml를 첨가하여 화합물을 녹였다. -78 °C에서 1.6 M n-BuLi 0.9 ml(1.1 eq, 1.41 mmol)을 서서히 적가한 후 30분 동안 교반하였다. 그 후에 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 0.357 g(1.0 eq, 1.37 mmol)을 첨가한 후 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 추출한 다음 용매를 건조시킨 후 반응 용기에 메탄술폰산 3 ml를 적가시킨 후 반응시켰다. 반응용액을 에틸 아세테이트로 추출한 다음 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-a]피렌) 0.083 g(수율=71.6%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 9.11(s, 1H), 8.67(dd, 2H), 8.37(d, 1H), 8.29(d, 1H), 8.22(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.05(ddd, 2H), 7.82(d, 1H), 7.65(dd, 1H), 7.62(dt, 1H), 7.50(s, 1H), 7.23(d, 1H), 7.07(m, 2H), 6.92(dt, 2H). APCI-MS (m/z) : 520[M<sup>+</sup>])

[0184] 4-(3): 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7' -7' H-인데노[2,1-a]피렌)-9-페닐안트라센의 합성



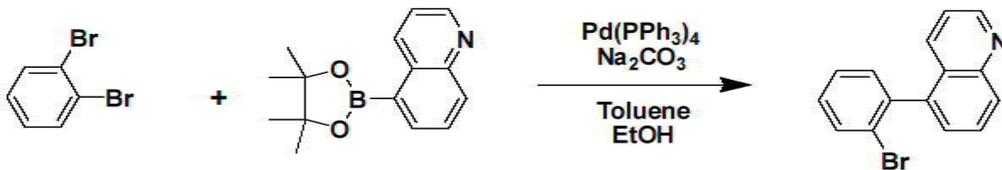
[0185]

[0186] 상기 4-(2) 단계에서 얻은 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-a]피렌) 0.81 g(1.0

eq, 1.56 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 0.478 g(1.03 eq, 1.60 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 72 mg(0.04 eq, 0.062 mmol)을 반응용기에 넣어 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 16 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 8 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 8.0 ml(10.0 eq, 15.6 mmol)를 첨가하고 120 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 10-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-a]피렌)-9-페닐안트라센 0.72 g(수율=66.4%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H-NMR : 9.00(d, 1H), 8.73(dd, 1H), 8.55(d, 1H), 8.49(d, 1H), 8.26(d, 1H), 8.20(d, 1H), 8.17(d, 1H), 8.00(ddd, 2H), 7.91(dd, 1H), 7.72(s, 1H), 7.67(dd, 1H), 7.62(dd, 1H), 7.52(m, 8H), 7.40(d, 1H), 7.28(d, 1H), 7.25(d, 1H), 7.23(m, 1H), 7.10(m, 5H), 6.91(s, 1H). APCI-MS (m/z) : 694[M+<sup>+</sup>])

[0188] 실시예 5: 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7'-7' H-인데노 [1,2-f]퀴놀린)의 합성

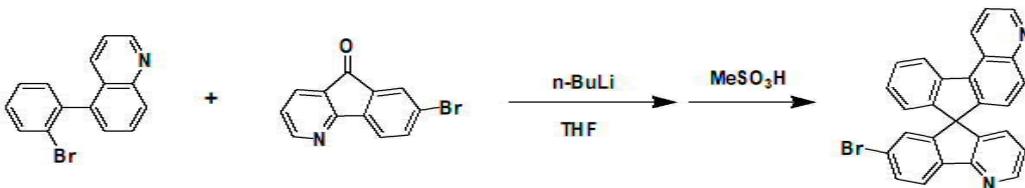
[0189] 5-(1): 5-(2-브로모페닐)퀴놀린의 합성



[0190]

[0191] 1,2-디브로모벤젠 0.5 ml(1.00 eq, 4.21 mmol), 5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-yl)퀴놀린 1.07 g(1.00 eq, 4.21 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.194 g(0.04 eq, 0.168 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 15 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Aliquat336 2.0ml와 탄산칼륨 수용액 7.0 ml(3.0 eq, 12.6 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 5-(2-브로모페닐)퀴놀린 0.861 g(수율=72%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 8.93(dd, 1H), 8.17(d, 1H), 7.79(m, 3H), 7.44(td, 2H), 7.35(m, 3H). APCI-MS (m/z) : 283[M<sup>+</sup>])

[0193] 5-(2): 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-f]퀴놀린)의 합성

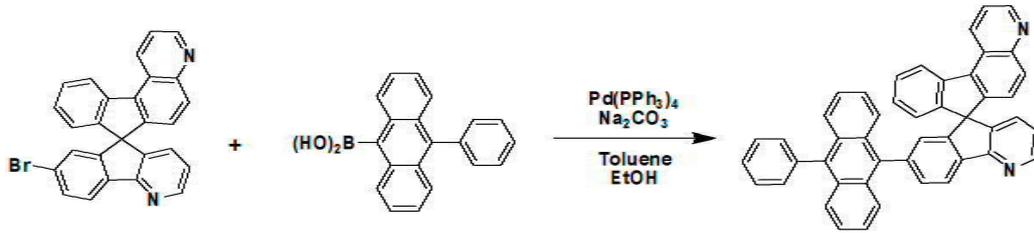


[0194]

[0195] 상기 5-(1) 단계에서 얻은 5-(2-브로모페닐)퀴놀린 0.5 g(1.53 eq, 1.76 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 60 ml를 첨가하여 화합물을 녹인 후 -78 °C에서 2.5 M n-BuLi 1.3 ml(2.83 eq, 3.25 mmol)을 서서히 적가한 후 30분 동안 교반하였다. 그 후에 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-yl 0.3 g(1.0 eq, 1.15 mmol)을 첨가한 후 1시간 동안 교반 시킨 후, 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 디클로로메탄을 이용하여 재결정방법으로 반응물을 얻었다. 상기 반응물을 반응용기에 넣고 메탄술폰산 1ml를 추가하여 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 5 M 수산화나트륨을 이용하여 pH를 중성으로 조절하였다. 그리고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤, 에틸 아세테이트 및 n-헥산을 이용하여 재결정 방법으로 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-f]퀴놀린) 0.20 g(수율=40%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 8.52(td, 2H), 7.95(m, 7H), 7.56(ddd, 2H), 7.20(m, 2H), 6.77(dt, 2H) APCI-MS (m/z) : 446[M<sup>+</sup>])

[0196]

[0197] 5-(3): 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7'-7' H-인데노 [1,2-f]퀴놀린)의 합성



[0198]

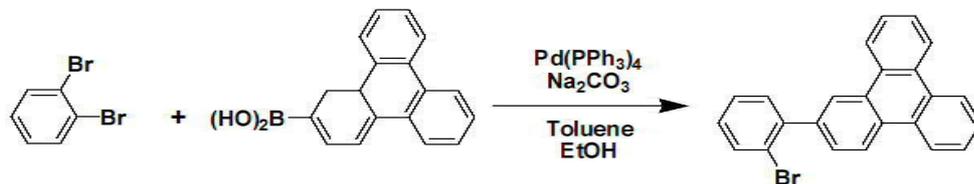
[0199] 상기 5-(2) 단계에서 얻은 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-인데노[2,1-f]퀴놀린) 0.5 g(1.0 eq, 1.12 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 0.34 g(1.03 eq, 1.15 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.052 g(0.04 eq, 0.045 mmol)을 반응용기에 넣어 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 11.2 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 5.6 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 5.6 ml(10.0 eq, 11.2 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7'-7' H-인데노 [1,2-f]퀴놀린) 0.46 g(수율=67%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 8.64(td, 2H), 8.33(d, 1H), 8.18(dd, 1H), 8.02(s, 1H), 7.78(m, 4H), 7.61(td, 4H), 7.53(dd, 3H), 7.49(dd, 1H), 7.53(m, 7H), 7.28(dd, 2H), 6.83(ddd, 2H) APCI-MS (m/z) : 619[M<sup>+</sup>])

[0201]

실시예 6: 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7'-7' H-벤조[de]안트라센)의 합성

[0203]

6-(1): 1-브로모-8-페닐나프탈렌의 합성

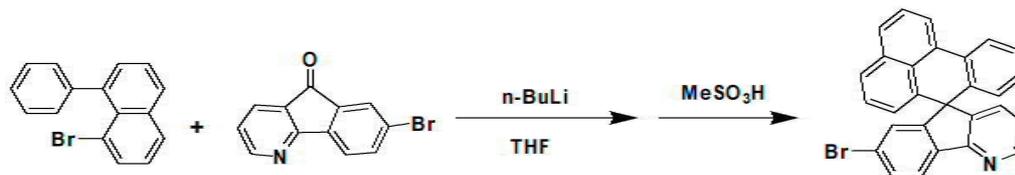


[0204]

[0205] 1,8-디브로모나프탈렌 5.0 g(1.0 eq, 17.49 mmol), 페닐보로닉 액시드 2.14 g(1.0 eq, 17.49 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.809 g(0.04 eq, 0.70 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 52.4 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 26.2 ml와 2.0 탄산칼륨 수용액 26.2 ml(3.0 eq, 52.45mmol)를 첨가하고 90 °C에서 5시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 1-브로모-8-페닐나프탈렌 2.33 g(수율=47%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 7.88(dd, 2H), 7.78(d, 1H), 7.50(t, 1H), 7.44(d, 1H), 7.39(m, 3H), 7.34(m, 2H), 7.29(t, 1H). APCI-MS (m/z) : 282[M<sup>+</sup>])

[0207]

6-(2): 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[de]안트라센)의 합성

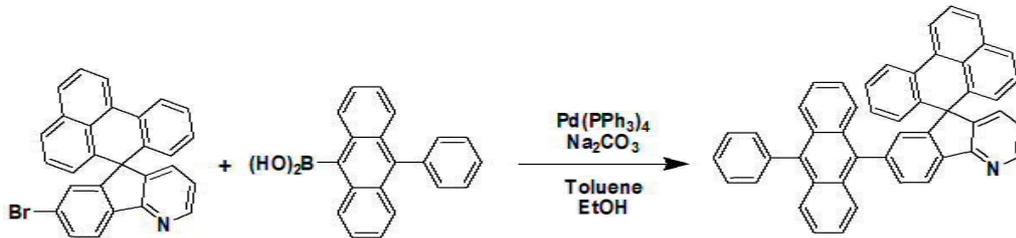


[0208]

[0209] 상기 6-(1) 단계에서 얻은 1-브로모-8-페닐나프탈렌 2.00 g(1.05 eq, 7.06 mmol)을 반응용기에 넣고 THF 20 ml

를 첨가하여 화합물을 녹였다. -78 °C에서 1.6 M n-BuLi 4.62 ml(1.10 eq, 7.40 mmol)을 서서히 적가한 후 30 분 동안 교반하였다. 그 후에 상기 1-(3) 단계에서 얻은 7-브로모-5H-인데노[1,2-b]피리딘-5-원 1.74 g(1.00 eq, 6.72 mmol)을 첨가한 후 1시간동안 교반시킨 후, 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 에틸 아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘으로 물을 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 디클로로메탄을 이용하여 재결정방법으로 얻은 반응물을 반응용기에 넣고 메탄술폰산 5 ml를 추가하여 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후 5 M 수산화나트륨을 이용하여 pH를 중성으로 조절하였다. 그리고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤, 에틸 아세테이트 및 n-헥산을 이용하여 재결정 방법으로 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[de]안트라센) 1.42 g(45%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 8.58(dd, 1H), 8.28(d, 1H), 8.23(d, 1H), 8.02(d, 1H), 7.87(d, 1H), 7.73(d, 1H), 7.66(t, 1H), 7.60(dd, 1H), 7.34(td, 1H), 7.23(t, 1H), 7.22(d, 1H), 7.18(d, 1H), 7.03(m, 2H), 6.61(dd, 1H), 6.51(dd, 1H). APCI-MS (m/z) : 446[M<sup>+</sup>])

[0211] 6-(3): 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7' -7' H-벤조[de]안트라센)의 합성



[0212]

[0213]

상기 6-(2) 단계에서 얻은 7-브로모스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5,7'-7' H-벤조[de]안트라센) 1.40 g(1.0 eq, 3.14 mmol), 9-페닐안트라센-10-yl-10-보론 산 1.12 g(1.2 eq, 3.76 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.145 g(0.04 eq, 0.125 mmol)을 반응용기에 넣어 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 31.4 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 15.7 ml와 2.0 M탄산나트륨 수용액 15.7 ml(10.0 eq, 31.4 mmol)를 첨가하고 80 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 7-(10-페닐안트라센-9-yl)-스피로(5H-인데노[1,2-b]피리딘-5, 7' -7' H-벤조[de]안트라센) 0.8942 g(수율=46%)을 수득하였다. (<sup>1</sup>H NMR : 8.63(dd, 1H), 8.40(d, 1H), 8.19(d, 1H), 8.16(d, 1H), 7.80(d, 1H), 7.71(dd, 1H), 7.58(m, 10H), 7.44(d, 1H), 7.32(m, 3H), 7.27(m, 1H), 7.25(m, 2H), 7.23(m, 2H), 7.11(td, 1H), 7.03(dd, 1H), 6.89(dd, 1H), 6.80(dd, 1H). APCI-MS (m/z) : 619[M<sup>+</sup>])

[0215]

실험예 1: 유기 전계 발광 특성 측정

[0216]

OLED 제조를 위해 ITO(Indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기제가 사용되었으며, 유리 기제의 시트 저항은 10 Ω/square이고 두께는 180 nm이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메탄올, 증류수 및 에탄올의 순서대로 초음파 세척한 후, 에탄올에서 20 분 동안 방치하고 N<sub>2</sub> 가스 층을 이용하여 1차 건조, 대류 오븐에서 110 °C에서 10분간 2차 건조하였다. 상기 기제를 표면으로부터 수분이나 유기물 형성을 제거하기 위해 O<sub>2</sub> 플라즈마로 처리하였다. 진공 증착 장비의 기판 폴더에 상기 ITO-코팅된 유리를 장착하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA(4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트라이페닐아민)를 넣었다. 챔버 내의 진공도가 5.0 × 10<sup>-7</sup> Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 유기층을 증발시켜 ITO 기제 상에 30 nm 두께의 정공 주입층을 증착하였다. 그런 다음, 동일한 조건 하에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내에 상기 실시예에서와 같이 합성된 유기 발광 화합물 1 또는 46을 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 수송층 상에 20 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 후에 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 30 nm 와 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착하였다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0 × 10<sup>-7</sup>Torr) 하에서 증착되었다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 100nm 두께로 증착하여 OLED를 제조하였다. 본 실험예에 따른 OLED는 다음과 같은 순서로 제조하

였다: ITO(180 nm)/4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민(2-TNATA, HIL)(30 nm)/4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB, HTL)(20 nm)/유기 발광 화합물 1 또는 46(30 nm, EML)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/리튬 퀴놀레이트(Liq)(2 nm)/Al(100 nm). 상기 OLED의 발광특성 및 전계 발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하고 그 결과를 표 1에 나타냈다.

**표 1**

화합물 1 및 46의 유기 전계 발광 특성

	Material	Von <sup>a</sup> [V]	LE <sup>b/c</sup> [cd/A]	PE <sup>b/c</sup> [lm/W]	EQE <sup>b/c</sup> [%]	EL <sup>d</sup> [nm]	CIE(x,y) <sup>d</sup>
실시예1	1	4.19	3.11/3.04	2.77/1.53	2.39/2.39	460	(0.16, 0.16)
실시예2	46	4.03	2.72/2.58	2.29/1.34	2.32/2.30	460	(0.15, 0.14)

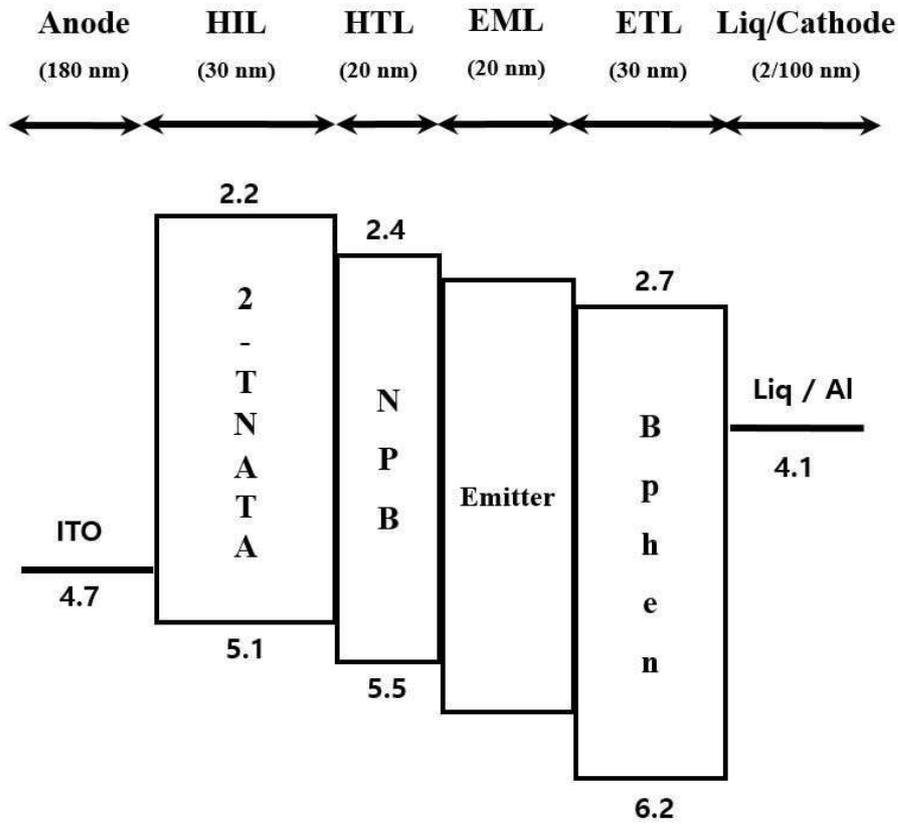
a. At 1 cd/m<sup>2</sup>. b. Maximum value. c. At 20 mA/cm<sup>2</sup>. d. At 9.0 V.

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.

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物，其制备方法和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020190013191A</a>	公开(公告)日	2019-02-11
申请号	KR1020170097453	申请日	2017-08-01
[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		
[标]发明人	윤승수 김창민 강지수 조석원 박소영 황남희 김영관 이승은		
发明人	윤승수 김창민 강지수 조석원 박소영 황남희 김영관 이승은		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0067 C09K2211/1029		
代理人(译)	Hanseonhui		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及由式1表示的有机发光化合物：[公式1] JPEGpat00213.  
jpg8297 在化学式1中 A 1, A 2和A 3各自独立地是可被取代的5元不饱和或芳族环，可被取代的6元不饱和或芳族环，可被取代的5元不饱和或芳族杂环和可被取代的6元自环式不饱和或芳族杂环的至少一个环或选自稠合至多环的组的至少两个环，n表示0或1个碳原子，并且包含n的环是可以被取代的5元不饱和或芳族环，可以被取代的6元不饱和或芳族环，可以被取代的5元不饱和或芳族环杂环和任选取代的6元不饱和或芳族杂环，杂环包括选自N, O和S的一个或多个，该取代可以被C 1 -C 6烷基或C 6 -C 20芳基取代，但不限于此。

