



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0039680
 (43) 공개일자 2018년04월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/94 (2006.01) *C07D 265/38* (2006.01)
C07D 279/20 (2006.01) *C07D 403/10* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 209/94 (2013.01)
C07D 265/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7006762
- (22) 출원일자(국제) 2016년07월14일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년03월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/001225
- (87) 국제공개번호 WO 2017/025166
 국제공개일자 2017년02월16일
- (30) 우선권주장
 15180942.3 2015년08월13일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
메르크 패트ент 게엠베하
 독일 64293 다틈스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
- (72) 발명자
야치 안야
 독일 60489 프랑크푸르트 암 마인 하트슈타이너
 슈트라쎄 12
슈퇴셀 필립
 독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 커터스부르갈레
 93
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **헥사메틸인단**

(57) 요약

본 발명은 특히 유기 화합물, 조성물, 제형 및 전자 디바이스에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07D 279/20 (2013.01)

C07D 403/10 (2013.01)

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5016 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

파르함 아미르 호싸인

독일 60486 프랑크푸르트 암 마인 뢰미셔 링 26

그로쓰만 토비아스

독일 64297 다틀슈타트 로이터알레 71

크뢰버 요나스 팔렌틴

독일 60311 프랑크푸르트 암 마인 파르가쎄 4

에 베를레 토마스

독일 76829 란다우 빌리-브란트-슈트라쎄 6

부흐홀츠 헤르비히

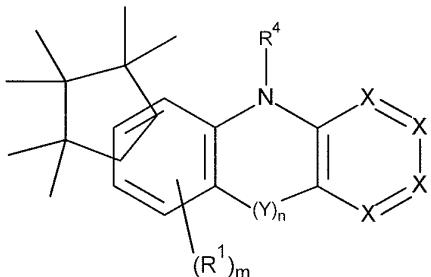
독일 60599 프랑크푸르트 암 마인 디엘만슈트라쎄
33

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1)에 따른 화합물로서,



1

,

식에서:

Y는 각 경우에 동일 또는 상이하고, C(R¹)₂, N(R¹), C(=O), C(=S), O, 또는 S, 바람직하게는 C(R¹)₂ 또는 N(R¹)로부터 선택되고;

X는 각 경우에 동일 또는 상이하고, X는 CR¹ 또는 N를 포함하고;

R¹은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R¹은 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR²=CR²Ar¹, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, B(R²)₂, B(N(R²)₂)₂, OSO₂R², 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 R²로 치환될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 메틸렌기는 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²), SO, SO₂, NR², O, S, 또는 C(=O)NR²로 대체될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R²로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤�테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R²로 치환된다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤�테로아르알킬 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R²로 치환된다), 또는 이들 계의 조합을 포함하고; 둘 이상의 치환기 R¹은 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또는 두 개의 치환기 R¹은, 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R²는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R²는 H, D, F, Cl, Br, I, N(R³)₂, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, OSO₂R³, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알케닐 또는 알키닐 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알킬알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 임의로 하나 이상의 라디칼 R³으로 치환되고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 CH₂기는 임의로 R³C=CR³, C≡C, Si(R³)₂, Ge(R³)₂, Sn(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S 또는 CONR³로 대체되고, 여기에서 하나 이상의 H 원자는 임의로 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO₂로 대체된다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖

는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시, 아르알콕시, 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환된다), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노 기, 디헤테로아릴아미노 기, 또는 아릴헤테로아릴아미노 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환된다), 또는 이들 기 중 둘 이상의 조합을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 둘 이상의 같은자리 및 근접 치환기 R^2 는 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고;

R^3 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^3 은 H, D, F, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (여기에서 하나 이상의 H 원자는 F로 치환될 수 있다) 을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R^3 은 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 같은자리 및 근접 치환기 R^3 은 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하지 않고;

R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^4 는 Ar^1 , C_1-C_{40} 알킬, C_1-C_{40} 불포화 기, C_3-C_{40} 시클릭 알킬, 또는 C_3-C_{40} 불포화 시클릭 기를 포함하는 제 1 모이어티로서, R^2 를 추가로 포함하는 모이어티 (여기에서 하나 이상의 메틸렌 기는, 바람직하게는 비-근접 메틸렌 기는, $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , 또는 $C(=O)NR^2$ 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있고, 여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 Ar^1 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다) 를 포함하고;

Ar^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, Ar^1 은 방향족 고리, 방향족 고리계, 헤테로-방향족 고리, 헤테로-방향족 고리계, 또는 방향족 헤테로-방향족 고리계를 포함하고, Ar^1 은 하나 이상의 R^3 치환기를 포함할 수 있고;

m 은 0, 1 또는 2 이고, 바람직하게는 m 은 1 이고, 매우 바람직하게는 m 은 0 이고;

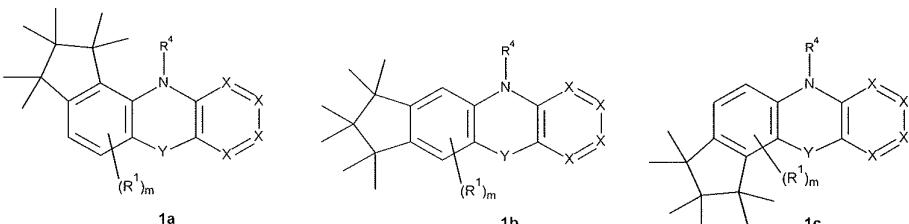
n 은 0 또는 1, 바람직하게는 0 이고, $n=0$ 은 둘 모두의 고리가 공유 단일 결합을 통해 서로에게 결합되어 있다는 것을 의미함.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^4 는 하나 이상의 치환기 R^2 를 포함하는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로-방향족 계를 포함하는, 화합물.

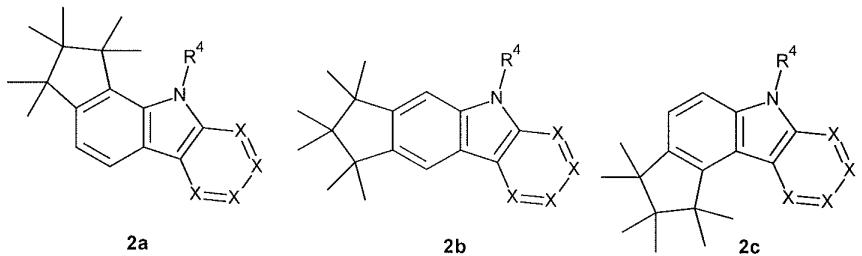
청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 식 1a, 1b, 또는 1c 를 포함하는, 화합물:



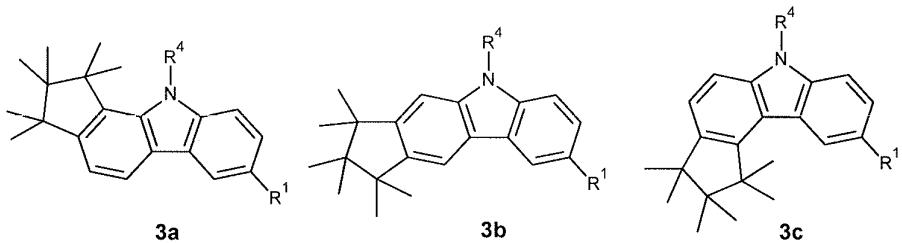
청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 식 2a, 2b, 또는 2c 를 포함하는, 화합물:



청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 하기 식으로부터 선택되는, 화합물:

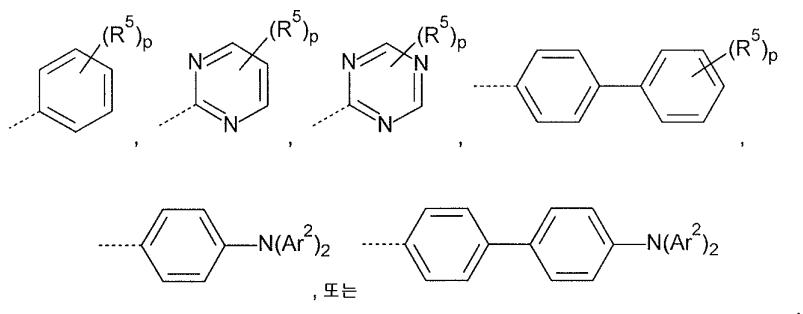


청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 하나 이상의 항에 있어서, R^4 는 페닐-, 바이페닐-, 테르페닐-, 콰테르페닐-, 피리딜-, 피리미딜-, 피라지닐-, 피리다지닐-, 트리아지닐-, 디아릴아미노-페닐- 또는 디아릴아미노바이페닐 기 (이는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있는 하나 이상의 R^2 로 치환될 수 있다)로부터 선택되는, 화합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 있어서, R⁴는 하기 기 중 하나를 포함하는, 화합물:



식에서

R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^5 는 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $CR^6=CR^6Ar^2$, CN, NO_2 , $Si(R^6)_3$, $B(OR^6)_2$, $B(R^6)_2$, $B(N(R^6)_2)_2$, OSO_2R^6 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^6 으로 치환될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 메틸렌기는 $R^6C=CR^6$, $C\equiv C$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S, 또는 $C(=O)NR^6$ 으로 대체될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 혼테로방향족 고리 계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖

는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R⁶ 으로 치환된다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤�테로아르알킬 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R⁶ 으로 치환된다), 또는 이들 계의 조합을 포함하고; 둘 이상의 치환기 R⁵ 는 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또는 두 개의 치환기 R⁵ 는, 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

R⁶은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R⁶ 은 H, D, F, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (여기에서 하나 이상의 H 원자는 F 로 치환될 수 있다) 을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R⁶ 은 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 같은자리 및 근접 치환기 R⁶ 은 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하지 않고;

Ar²는 각 경우에 동일 또는 상이하고, Ar² 는 방향족 고리, 방향족 고리계, 헤테로-방향족 고리, 헤�테로-방향족 고리계, 또는 방향족 헤�테로-방향족 고리계를 포함하고, Ar² 는 5 내지 40 개의 고리 원자를 포함할 수 있고, Ar² 는 하나 이상의 R⁶ 치환기를 포함하고;

p 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 임.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 화합물 및 정공 주입 재료 (HIM), 정공 수송 재료 (HTM), 정공 차단 재료 (HBM), 전자 주입 재료 (EIM), 전자 수송 재료 (ETM), 전자 차단 재료 (EBM), 호스트 재료, 매트릭스 재료, 넓은 밴드 갭 재료, 형광 이미터, 인광 이미터, n-도판트 및 p-도판트로부터 선택되는 적어도 하나의 기능성 재료를 포함하는 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 기능성 재료는 매트릭스 재료로부터 선택되는, 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 적어도 하나의 인광 이미터를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 적어도 하나의 넓은 밴드 갭 재료를 추가로 포함하는 조성물로서, 상기 넓은 밴드 갭 재료는 바람직하게는 3.5 eV 이상의 밴드 갭을 갖는, 조성물.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 적어도 하나의 화합물이 올리고머, 텐드리머, 또는 폴리머에 공유 결합되어 있는, 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 따른 적어도 하나의 화합물 또는 제 8 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 조성물 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 제형.

청구항 14

바람직하게는 전자 디바이스에서의, 제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 따른 화합물 또는 제 8 항 내지 제 12 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 15

제 1 항 내지 제 7 항 중 하나 이상의 항에 따른 화합물 또는 제 8 항 내지 제 12 항 중 하나 이상의 항에 따른 조성물을 포함하는 전자 디바이스.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 디바이스는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 전자발광 디바이스, 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광 검출기, 유기 광수용기, 바람직하게는 유기 전자발광 디바이스로부터 선택되는, 전자 디바이스.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 디바이스는 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 전계 켄칭 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC, LEC, LEEC), 유기 레이저 다이오드 (O-Laser) 및 유기 발광 다이오드 (OLED), 바람직하게는 OLEC 및 OLED, 매우 바람직하게는 OLED로부터 선택되는 전자발광 디바이스인 것을 특징으로 하는, 전자 디바이스.

청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 광선요법에 관한, 바람직하게는 인간 및 동물 피부의 광선요법에 관한 의료에서 사용되는, 전자 디바이스.

청구항 19

제 15 항 내지 제 18 항 중 하나 이상의 항에 있어서, 인간 및 동물 피부의 조사를 위해 미용적으로 사용되는, 전자 디바이스.

청구항 20

제 15 항 내지 제 18 항 중 하나 이상의 항에 따른 전자 디바이스의 제조 방법으로서, 상기 방법은 디바이스의 적어도 하나의 유기 층을 증착에 의해 또는 용액으로부터 성막하는 것을 포함하는, 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 특히 유기 전자발광 디바이스에서 삼중향 매트릭스 재료로서 사용하기 위한, 카르바졸 유도체를 기재한다. 본 발명은 게다가 본 발명에 따른 화합물 및 이들 화합물을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법을 공개한다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체가 기능성 재료로서 이용되는 유기 전자발광 디바이스 (OLED)의 구조는, 예를 들어, US 4539507, US 5151629, EP 0676461 및 WO 98/27136에 기재되어 있다. 이용되는 방사 재료는 빈번히 형광 대신에 인광을 나타내는 유기금속 착물이다. 양자역학적 이유로, 인광 이미터로서 유기금속 화합물을 사용하여 에너지 및 전력 효율에 관하여 유의한 증가가 가능하다. 일반적으로, 예를 들어 효율, 작동 전압 및 수명에 관하여, OLED에서, 특히 또한 삼중향 방사 (인광)을 나타내는 OLED에서 여전히 개선의 필요가 있다.

[0003] 인광 OLED의 특성이 이용되는 삼중향 이미터에 의해서만 결정되는 것은 아니다. 특히, 사용되는 다른 재료, 예컨대, 예를 들어, 매트릭스 재료가 또한 여기에서 특히 중요하다. 이들 재료의 개선은 따라서 또한 OLED 특성의 유의한 개선을 초래할 수 있다.

[0004] 선행 기술에 따르면, 특히, 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746에 따름) 또는 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 또는 WO 2011/000455에 따름), 특히 전자-결핍 헤테로방향족 화합물에 의해 치환된 것들, 예컨대 트리아진, 인광 이미터를 위한 매트릭스 재료로서 사용된다. 게다가, 비스디벤조푸란 유도체 (예를 들어 EP 2301926에 따름)가, 예를 들어, 인광 이미터를 위한 매트릭스 재료로서 사용된다. 그러나, 이들 매트릭스 재료의 사용에서, 특히 디바이스의 효율, 수명 및 작동 전압에 관하여, 여전히 개선의 필요가 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

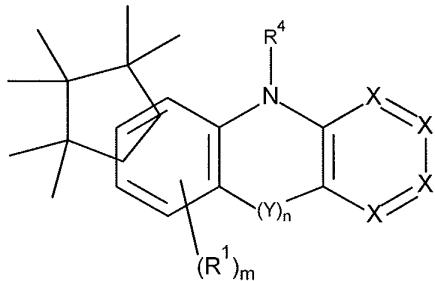
[0005]

본 발명의 과제는 형광 또는 특히 인광 OLED 에서, 특히 매트릭스 재료로서 사용하기에 적합한 화합물을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 과제는 또한 녹색- 및 요망되는 경우에 또한 청색-인광 OLED 에 적합하고 양호한 효율, 긴 수명 및 낮은 작동 전압을 초래하는 매트릭스 재료를 제공하는 것이다. 매트릭스 재료의 특성은 특히 유기 전자발광 디바이스의 수명 및 효율에 유의한 영향을 갖는다.

과제의 해결 수단

[0006]

놀랍게도, 하기 식 (1) 의 화합물을 포함하는 전자발광 디바이스가, 특히 인광 도판트를 위한 매트릭스 재료로서 사용시, 선행 기술에 비해 개선점을 갖는다는 것이 밝혀졌다.



1

,

[0007]

식에서 사용된 기호에 하기가 적용됨:

[0009]

Y 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, C(R¹)₂, N(R¹), C(=O), C(=S), O, 또는 S, 바람직하게는 C(R¹)₂, N(R¹) 로부터 선택되고;

[0010]

X 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, X 는 CR¹ 또는 N 를 포함하고, 바람직하게는 X 기 중 임의의 기는 CR¹ 로 대체되고;

[0011]

R¹은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R¹ 은 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, N(Ar¹)₂, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR²=CR²Ar¹, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, B(R²)₂, B(N(R²)₂)₂, OSO₂R², 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 메틸렌 기는 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², P(=O)(R²)₂, SO, SO₂, NR², O, S, 또는 C(=O)NR² 로 대체될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환된다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R² 로 치환된다), 또는 이들 계의 조합을 포함하고; 둘 이상의 치환기 R¹ 은 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또는 두 개의 치환기 R¹ 은, 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0012]

R²는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R² 는 H, D, F, Cl, Br, I, N(R³)₂, CN, NO₂, Si(R³)₃, B(OR³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, S(=O)₂R³, OSO₂R³, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기 또는 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알케닐 또는 알키닐 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 알킬알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 임의로 하나 이상의

라디칼 R^3 으로 치환되고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 CH_2 기는 임의로 $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S 또는 $CONR^3$ 로 대체되고, 여기에서 하나 이상의 H 원자는 임의로 D, F, Cl, Br, I, CN 또는 NO_2 로 대체된다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시, 아르알콕시, 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환된다), 또는 10 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 디아릴아미노 기, 디헤테로아릴아미노 기, 또는 아릴헤테로아릴아미노 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^3 으로 치환된다), 또는 이들 기 중 둘 이상의 조합을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R^2 는 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 둘 이상의 같은자리 및 근접 치환기 R^2 는 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고;

[0013] R^3 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^3 은 H, D, F, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (여기에서 하나 이상의 H 원자는 F로 치환될 수 있다) 을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R^3 은 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 같은자리 및 근접 치환기 R^3 은 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하지 않고;

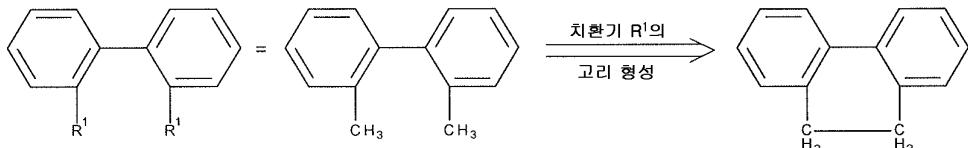
[0014] R^4 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^4 는 Ar^1 , C_1-C_{40} 알킬, C_1-C_{40} 불포화 기, C_3-C_{40} 시클릭 알킬, 또는 C_3-C_{40} 불포화 시클릭 기를 포함하는 제 1 모이어티로서, R^2 를 추가로 포함하는 모이어티 (여기에서 하나 이상의 메틸렌 기는, 바람직하게는 비-근접 메틸렌 기는, $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , 또는 $C(=O)NR^2$ 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있고, 여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , 또는 Ar^1 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다) 를 포함하고;

[0015] Ar^1 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, Ar^1 은 방향족 고리, 방향족 고리계, 헤테로-방향족 고리, 헤테로-방향족 고리계, 또는 방향족 헤테로-방향족 고리계를 포함하고, Ar^1 은 하나 이상의 R^3 치환기를 포함할 수 있고;

[0016] m 은 0, 1 또는 2 이고, 바람직하게는 m 은 1 이고, 매우 바람직하게는 m 은 0 이고;

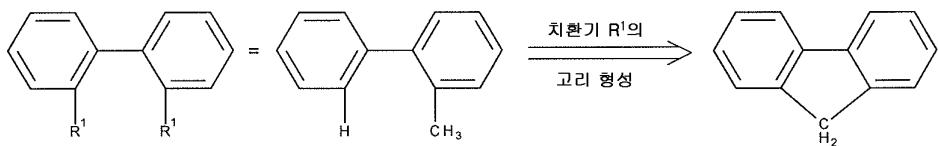
[0017] n 은 0 또는 1, 바람직하게는 0 이고, $n=0$ 은 둘 모두의 고리가 공유 단일 결합을 통해 서로에게 결합되어 있다는 것을 의미한다.

[0018] 둘 이상의 치환기가 또한 고리를 형성할 수 있다는 설명은 본 발명의 범위 내에서, 하기 반응식에 의해 도시되는 바와 같이, 두 개의 치환기가 단일 화학 결합에 의해 연결된다는 것으로 이해될 것이다:



[0019]

더욱이, 상기 설명은 또한, 하기 반응식에 의해 도시되는 바와 같이, 두 개의 치환기 중 하나가 수소인 경우에, 두번째 치환기가 수소가 결합된 원자와 단일 결합을 형성한다는 것으로 이해될 것이다:



[0021]

[0022]

본 발명에 따른 아릴 기는 적어도 6 개의 C 원자를 함유한다; 본 발명에 따른 헤테로아릴 기는 적어도 2 개의 C 원자 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며, 다만 개의 C 원자 및 헤�테로원자의 합계는 적어도 5 개이다.

헤테로원자는 바람직하게는 N, O, 및/또는 S로부터 선택된다. 아릴 기 또는 헤�테로아릴 기는 여기에서 단순한 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순한 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된 (융합된) 아릴 또는 헤�테로아릴 기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것으로 이해된다.

[0023]

방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 고리계에 6 내지 60 개의 C 원자를 함유한다. 헤테로방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 함유하며, 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤�테로원자는 바람직하게는 N, O, 및/또는 S로부터 선택된다. 방향족 또는 헤�테로방향족 고리계는 본 발명의 의미에서 반드시 오직 아릴 또는 헤�테로아릴 기만을 함유하는 것은 아니고, 대신에 부가적으로 복수의 아릴 또는 헤�테로아릴 기가 비-방향족 단위 (바람직하게는 H 이외의 원자 10% 미만), 예컨대, 예를 들어, sp^3 하이브리드화된 C, Si, N, 또는 O 원자, sp^2 하이브리드화된 C 또는 N, 또는 sp 하이브리드화된 C 원자에 의해 연결될 수 있는 계를 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 예를 들어, 9,9'-스피로바이-플루오렌, 9,9-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 계는 또한 둘 이상의 아릴 기가, 예를 들어, 시클릭 알킬기, 알케닐, 또는 알키닐에 의해 또는 실릴 기에 의해 연결되어 있는 계인 본 발명의 의미에서의 방향족 고리계인 것으로 여겨진다. 게다가, 단일 결합에 의해 서로 연결된 고리계, 예컨대, 예를 들어, 바이페닐, 테르페닐, 또는 디페닐트리아진은 본 출원의 의미에서 방향족 및 헤테로방향족 고리계로서 언급된다.

[0024]

또한 각 경우에 위에서 언급된 치환기로 치환될 수 있고 방향족 또는 헤테로방향족 기 상의 임의의 요망되는 위치를 통해 연결될 수 있는, 5 - 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 특히, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 나프타센, 웬타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 트리페닐렌, 콰테르페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디하이드로페난트렌, 디하이드로피렌, 테트라하이드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로-이소트룩센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 아크리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프록사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조-피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸 유래의 기 또는 이들 계의 조합 유래의 기를 의미하는 것으로 이해된다.

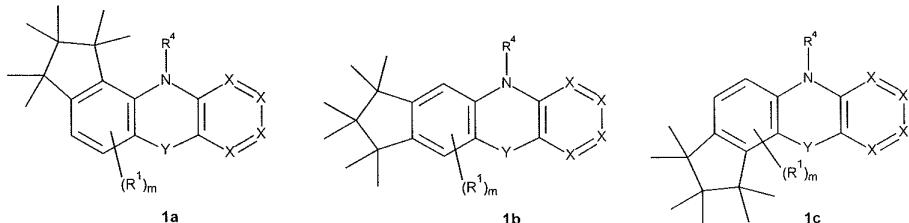
[0025]

본 발명의 목적을 위해, 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄형 지방족 알킬 기, 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 지방족 알킬 기, 2 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알케닐 기 또는 알키닐 기 (또한 여기에서 개별 H 원자 또는 CH_2 기는 위에서 언급된 치환기로 치환될 수 있다)는 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-헵틸, 시클로헵틸, 네오-헵틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오-헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로-메틸, 웬타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 웬테닐, 시클로웬테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로-헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 웬티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 여겨진다. 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬 기는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로포시, i-프로포시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥속시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로-헵틸-옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 웬타플루오로에톡시 또는 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-헵틸티오, s-헵틸티오, n-헥실-티오, 시클로-헥실-티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-

틸헥실-티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜데닐티오, 시클로펜데닐티오, 헥세닐-티오, 시클로-헥세닐티오, 햄데닐티오, 시클로헵데닐티오, 옥데닐티오, 시클로-옥데닐-티오, 에티닐티오, 프로파닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 햄티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 여겨진다.

[0026] 본 발명의 의미에서 전자-결핍 헤テ로아릴 기는 적어도 2 개의 헤테로원자를 갖는 5-원 고리 헤테로아릴 기, 예를 들어 이미다졸, 옥사졸, 옥사디아졸 등, 또는 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 6-원 고리 헤테로아릴 기, 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 트리아진 등으로서 정의된다. 추가의 6-원 고리 아릴 또는 6-원 고리 헤테로아릴 기가 또한, 예컨대, 예를 들어, 벤즈이미다졸 또는 퀴놀린에서, 이들 기 상에 축합될 수 있다.

[0027] 하나의 실시양태에서, 위에서 언급된 화합물은 하기 식 (1a), (1b), 또는 (1c) 중 하나로부터 선택된다:

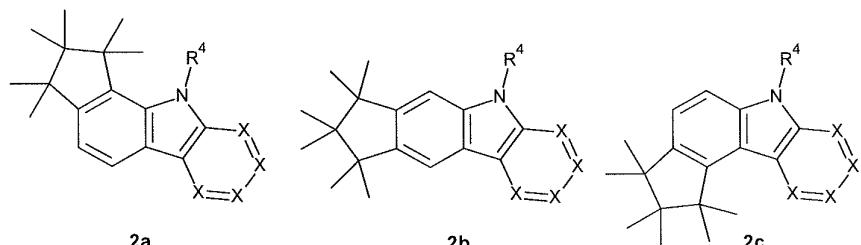


[0028]

식에서 기호 R¹, R⁴, X, 및 Y는 위에 기재된 바와 같은 기를 포함하고, m은 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 m은 0 또는 1이고, 매우 바람직하게는 m은 0이다.

[0030]

또 다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (2a), (2b), 또는 (2c) 중 하나로부터 선택된다:

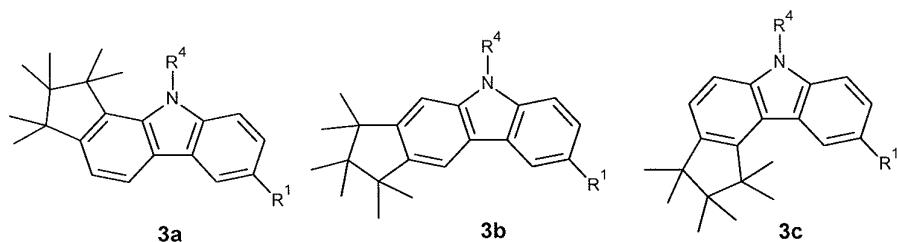


[0031]

식에서 기호 R⁴ 및 X는 위에 기재된 바와 같은 기를 포함한다.

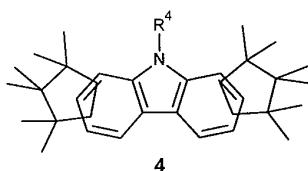
[0033]

추가의 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (3a), (3b) 및 (3c) 중 하나로부터 선택되며, 식 (3a) 및 (3b)의 화합물이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 것은 식 (3a), (3b) 및 (3c)의 화합물, 바람직하게는 식 (3a) 및 (3b) (식에서, R¹은 H이다)의 화합물이다.



[0034]

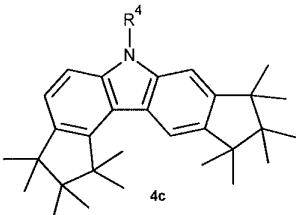
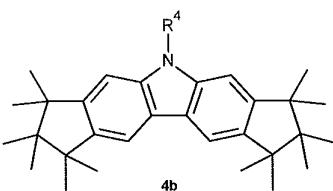
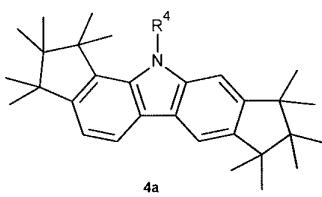
바람직한 것은 하기 식 (4)에 따른 화합물이다



[0036]

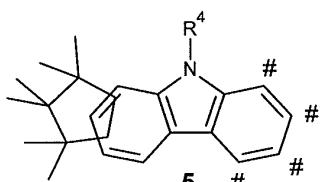
[0037]

특히 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (4a), (4b) 및 (4c) 중 하나로부터 선택되며, 식 (4a) 및 (4b)의 화합물이 특히 바람직하다.



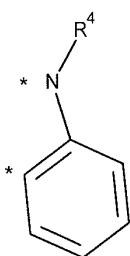
[0038]

또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (5) 중 하나로부터 선택된다.



[0040]

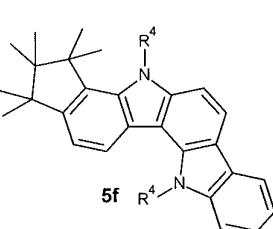
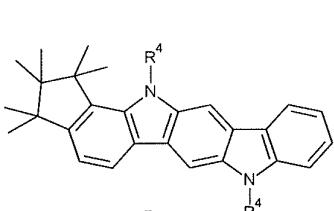
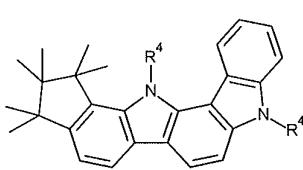
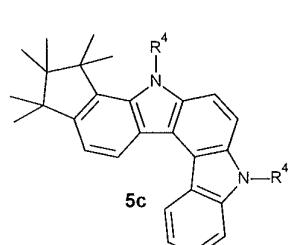
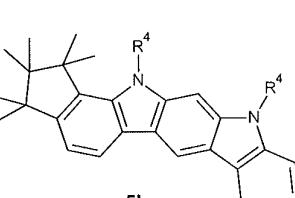
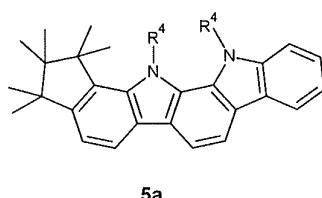
식에서 #로 표시되어 있는 두 개의 근접 방향족 탄소 원자는 *로 표시되어 있는 하기 기 (5-1)의 탄소 원자 및 질소 원자에 결합되어 있다. 식 (5)에 대한 기 (5-1)의 연결을 통해, 부가적 5-원 고리가 만들어진다.



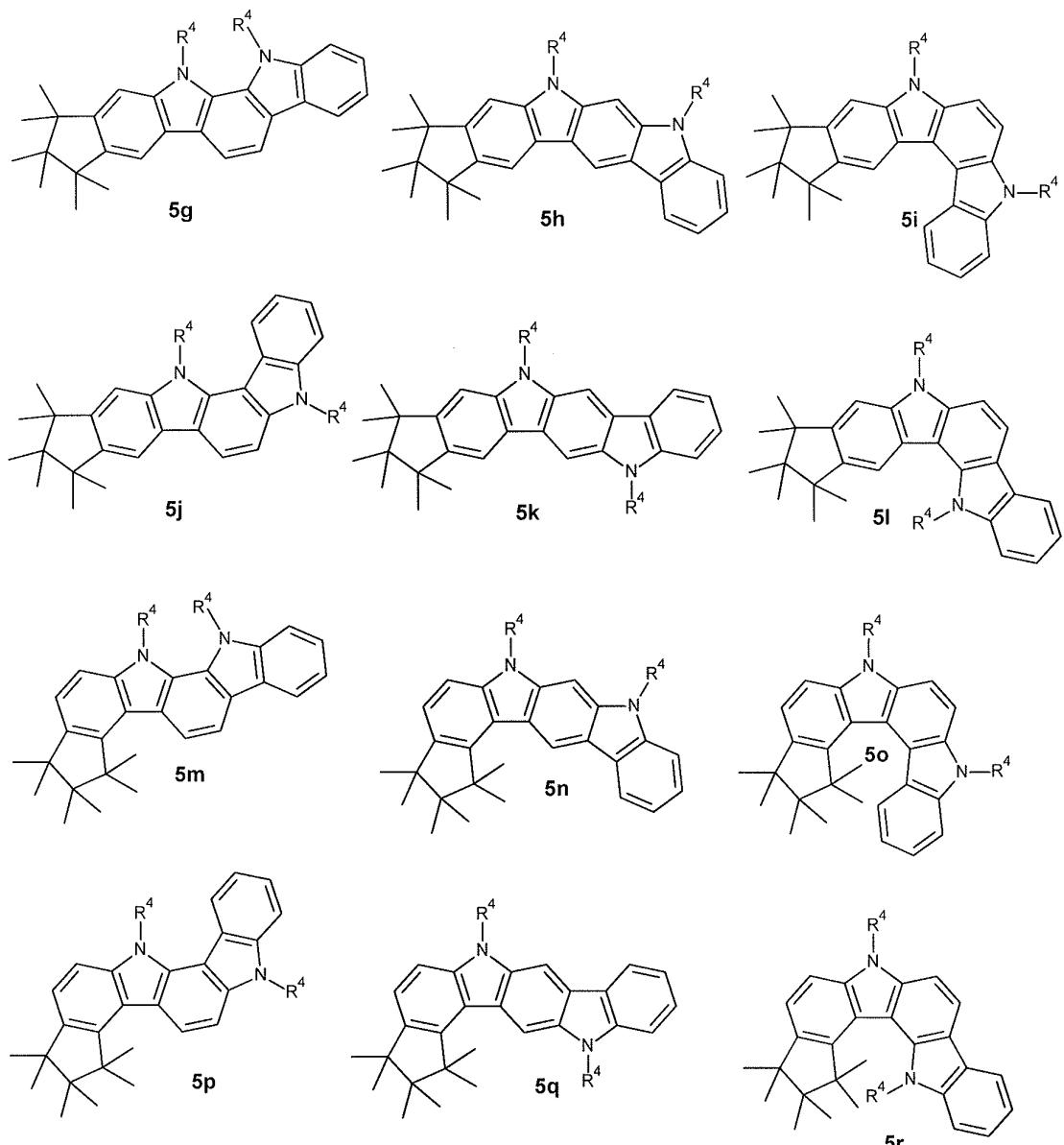
5-1

[0042]

특히 바람직한 것은 하기 식 (5a) 내지 (5r) 중 하나이다.



[0044]

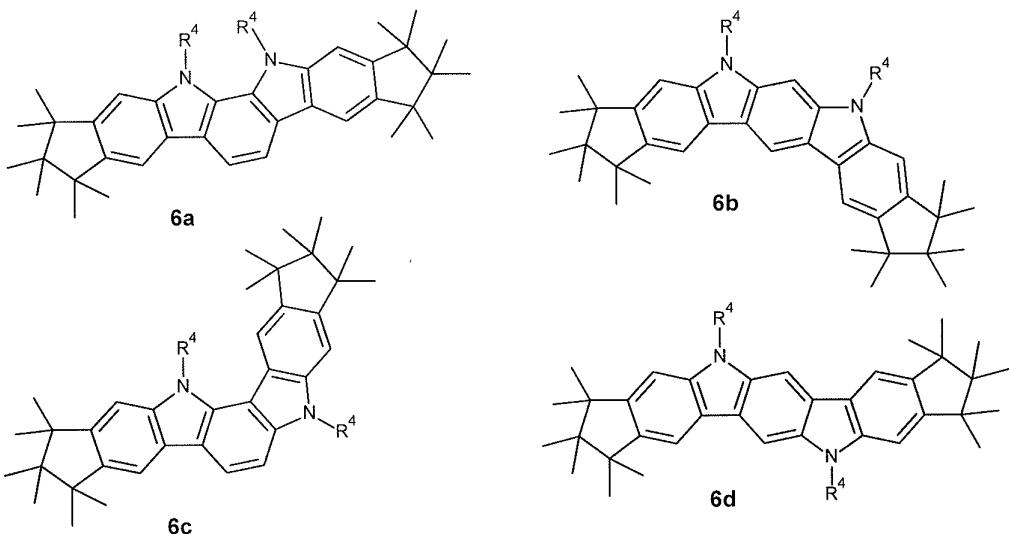


[0045]

그렇지만 식 (5g), (5h), (5j) 및 (5k) 의 화합물이 특히 바람직하고, 식 (5g), (5h) 및 (5k) 의 화합물이 매우 특히 바람직하고, 식 (5h) 및 (5k) 의 화합물이 더더욱 바람직하다.

[0047]

또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (6a) 내지 (6d) 중 하나로부터 선택된다.

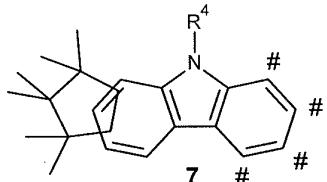


[0048]

[0049] 그렇지만 식 (6a), (6b) 및 (6d)의 화합물이 특히 바람직하다.

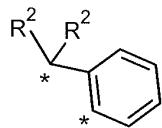
[0050]

[0050] 또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (7) 중 하나로부터 선택된다.



[0051]

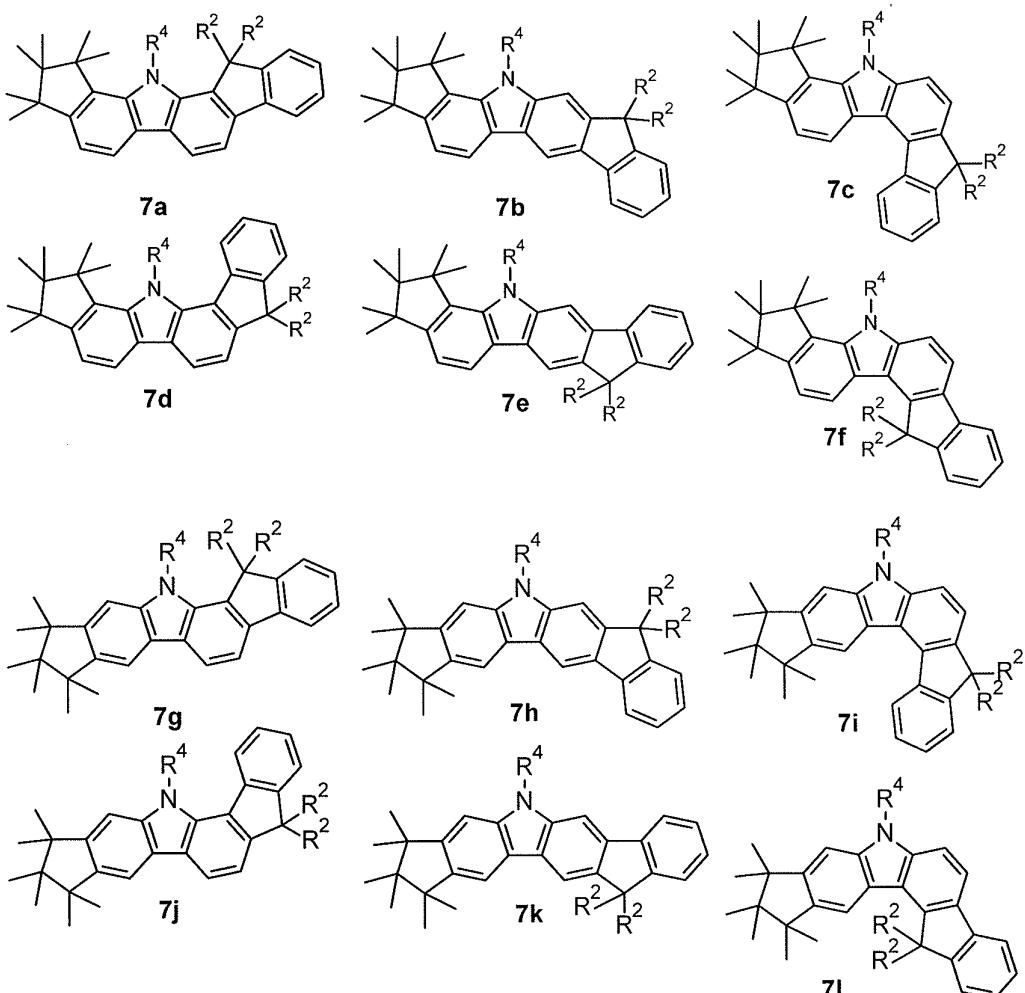
[0052] 식에서 #로 표시되어 있는 두 개의 근접 방향족 탄소 원자는 *로 표시되어 있는 하기 기 (7-1)의 탄소 원자에 결합되어 있다. 식 (7)에 대한 기 (7-1)의 연결을 통해, 부가적 5-원 고리가 만들어진다.



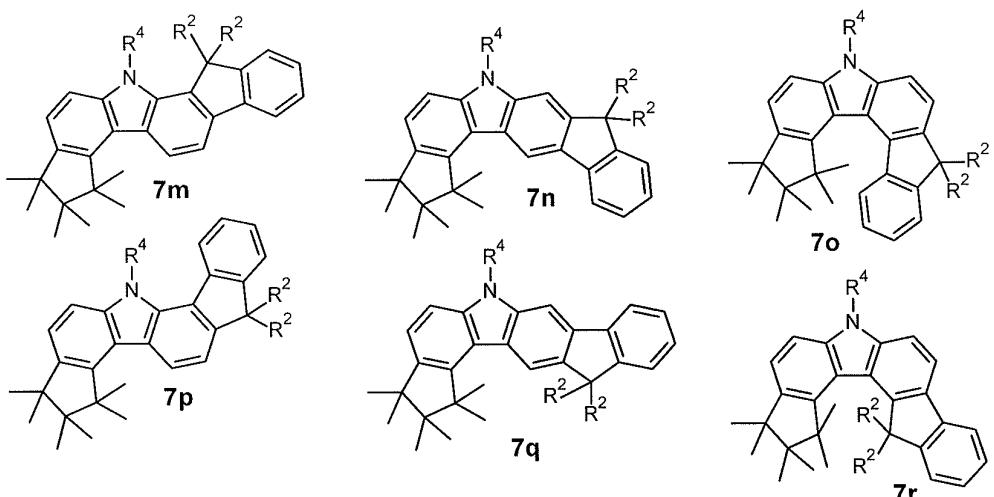
7-1

[0053]

[0054] 특히 바람직한 것은 하기 식 (7a) 내지 (7r) 중 하나이다.



[0055]



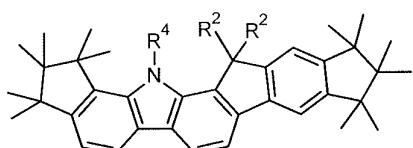
[0056]

[0057]

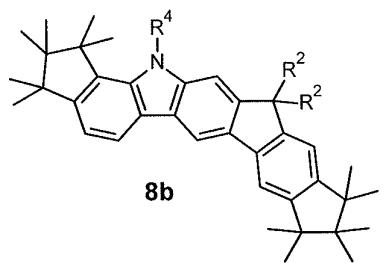
하지만 식 (7a), (7b), (7d), (7e), (7g), (7h), (7l), (7m), (7n), (7p) 및 (7q) 의 화합물이 특히 바람직하다.

[0058]

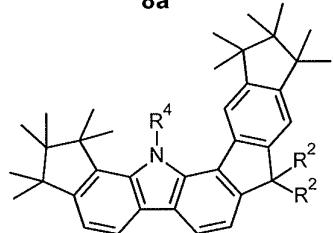
또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물을 하기 식 (8a) 내지 (8l) 중 하나로부터 선택된다.



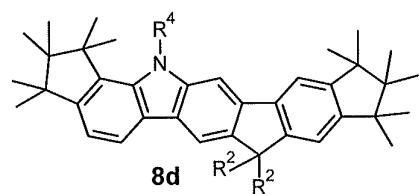
8a



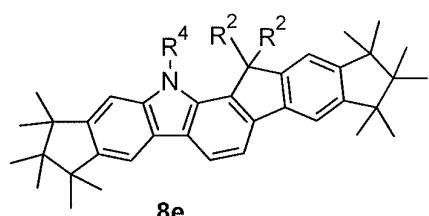
8b



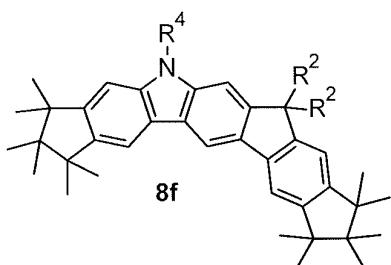
8c



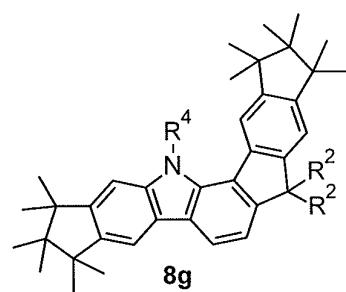
8d



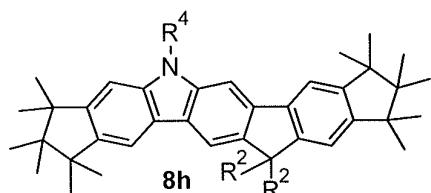
8e



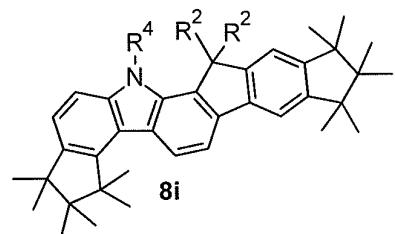
8f



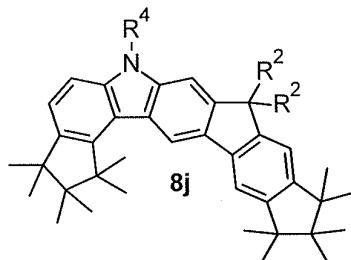
8g



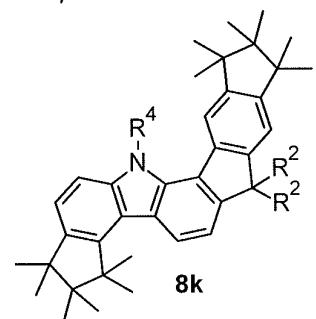
8h



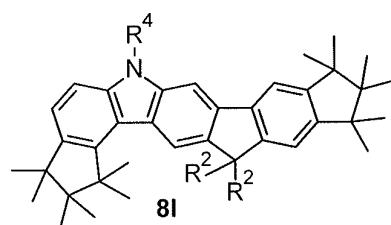
8i



8j



8k

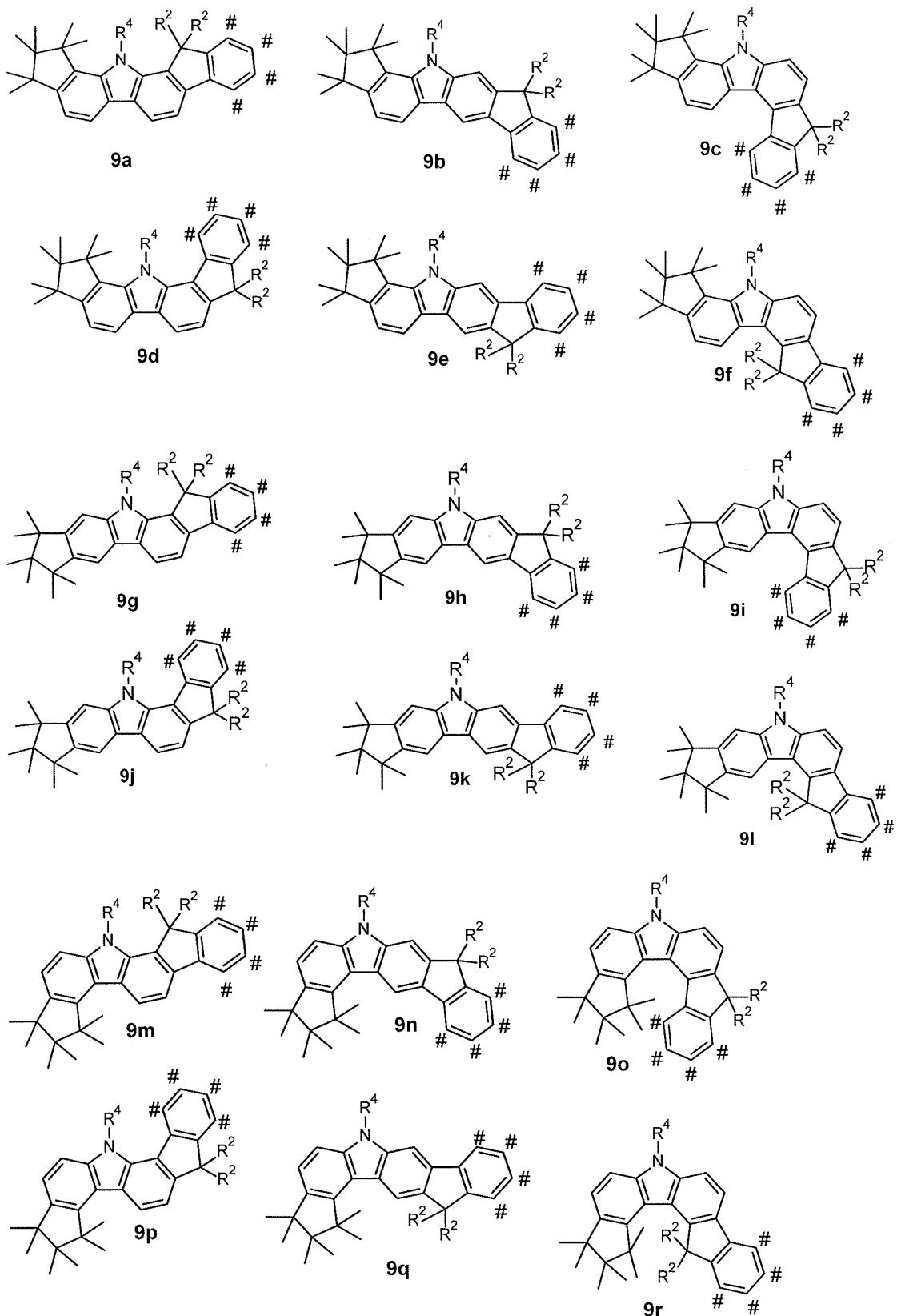


8l

[0059]

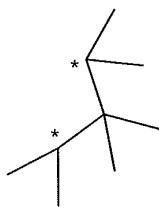
[0060]

[0061] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (9a) 내지 (9r) 중 하나로부터 선택된다.



[0062]

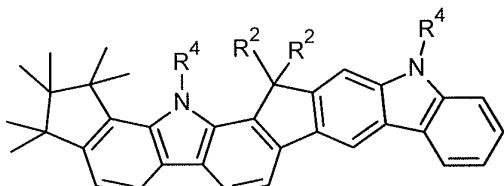
[0063] 식에서 #로 표시되어 있는 두 개의 근접 방향족 탄소 원자는 *로 표시되어 있는 기 (9-1)의 탄소 원자에 또는 기 (5-1)의 탄소 및 질소 원자에 결합되어 있다.



9-1

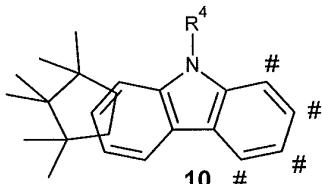
[0064]

예로서, 식 (9a) 및 식 (9-1) 을 연결시키는 6 개의 가능성이 있다. 이들 6 개의 가능성 중 하나가 하기 식에서 보여진다.



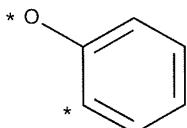
[0066]

또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1) 의 화합물은 하기 식 (10) 중 하나로부터 선택된다.



[0068]

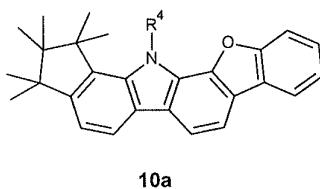
식에서 # 로 표시되어 있는 두 개의 근접 방향족 탄소 원자는 * 로 표시되어 있는 하기 기 (10-1) 의 탄소 원자 및 산소 원자에 결합되어 있다. 식 (10) 에 대한 기 (10-1) 의 연결을 통해, 부가적 5-원 고리가 만들어진다.



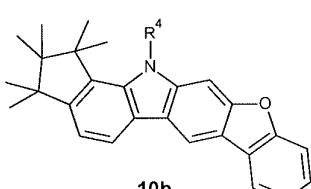
10-1

[0070]

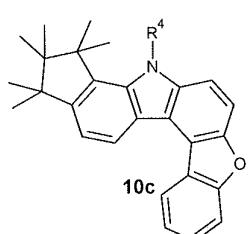
또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1) 의 화합물은 하기 식 (10a) 내지 (10f) 중 하나로부터 선택된다.



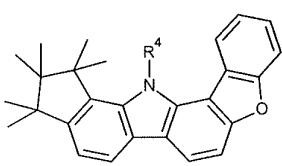
10a



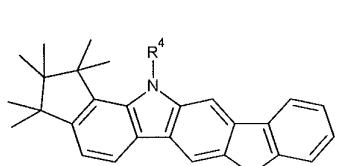
10b



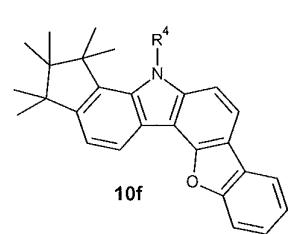
10c



10d

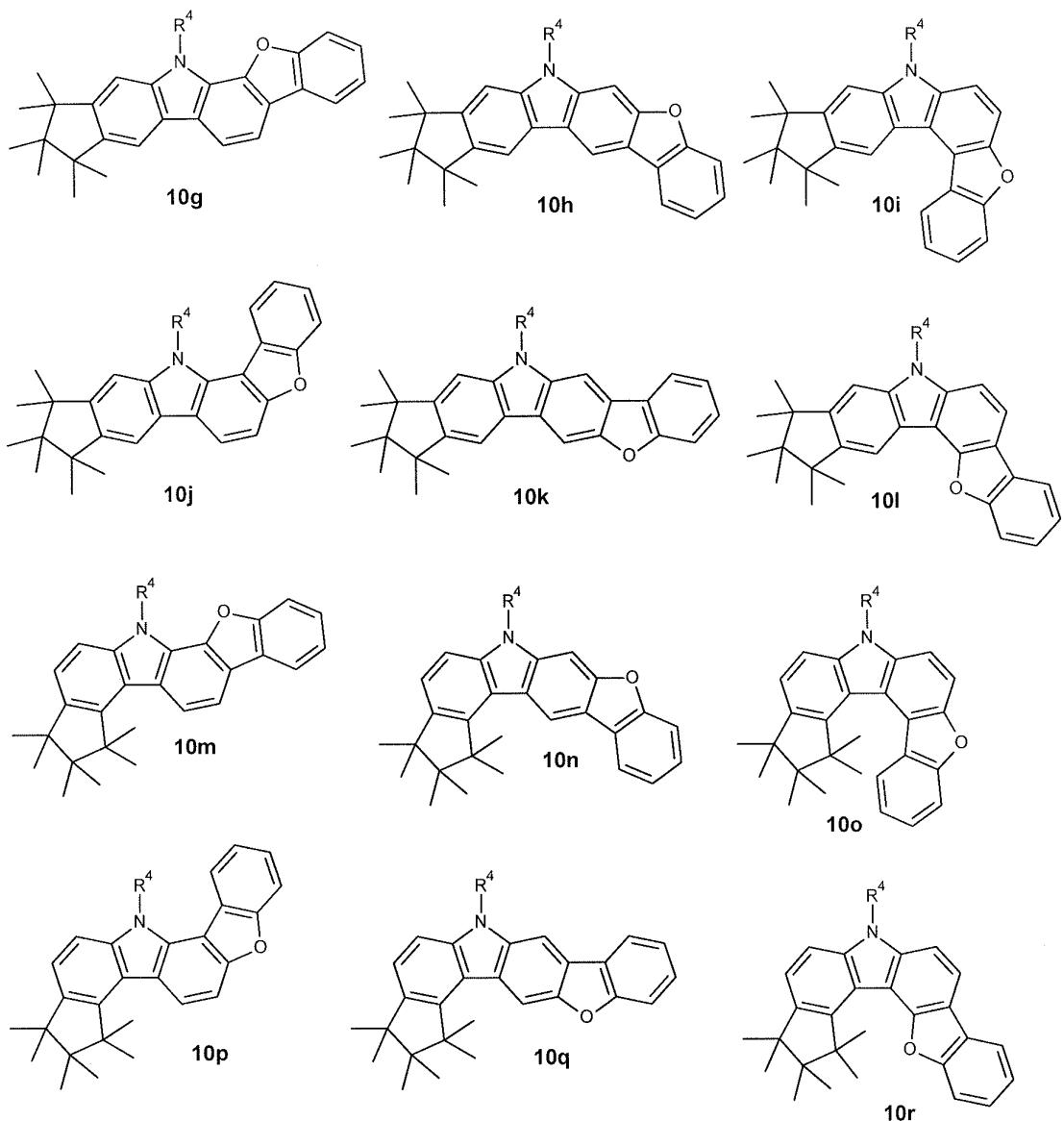


10e



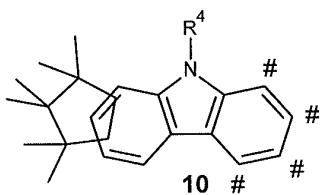
10f

[0072]



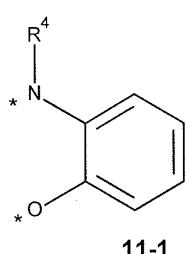
[0073]

[0074] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (11) 중 하나로부터 선택된다.



[0075]

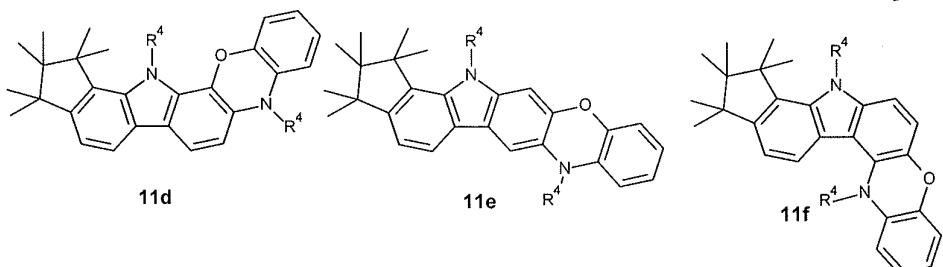
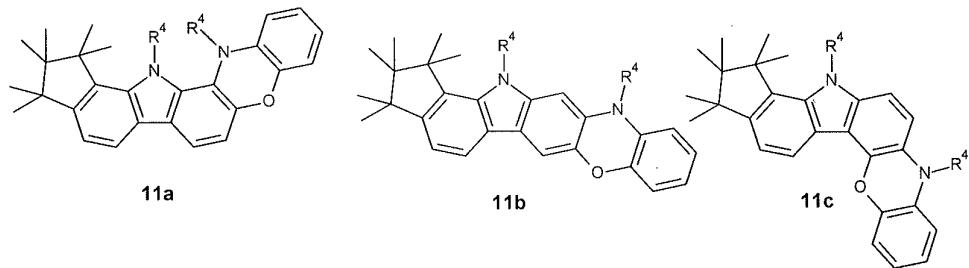
[0076] 식에서 #로 표시되어 있는 두 개의 근접 방향족 탄소 원자는 *로 표시되어 있는 하기 기 (11-1)의 탄소 원자 및 산소 원자에 결합되어 있다. 식 (11)에 대한 기 (11-1)의 연결을 통해, 부가적 6-원 고리가 만들어진다.



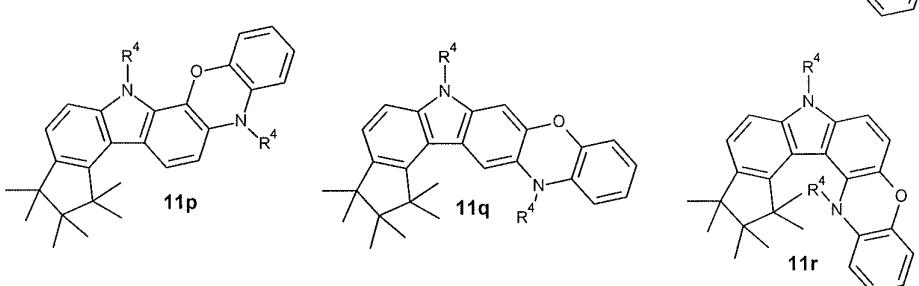
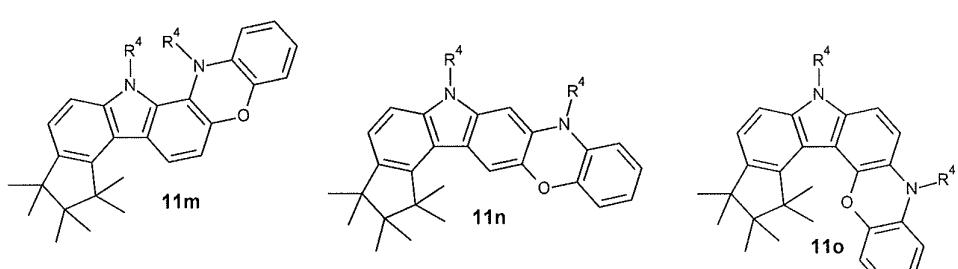
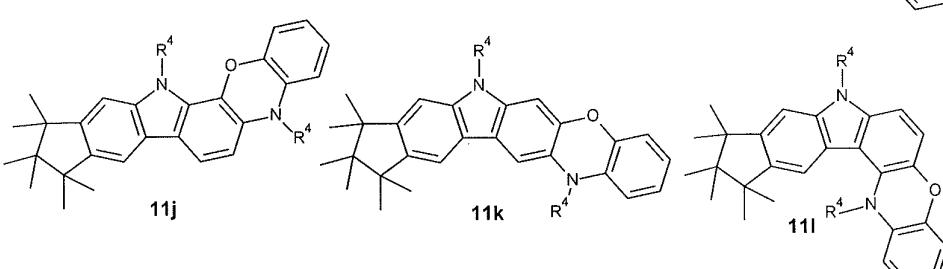
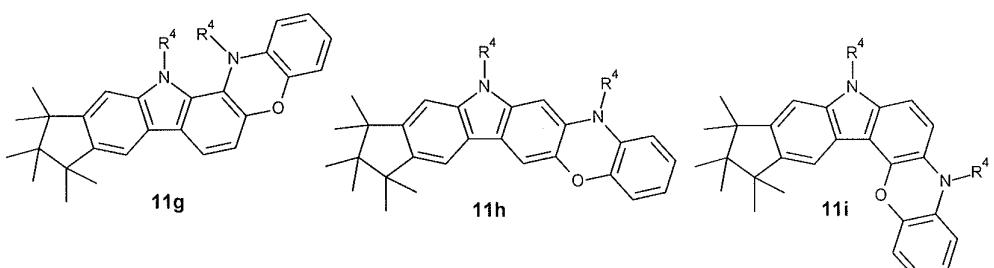
[0077]

[0078]

또다른 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 식 (1)의 화합물은 하기 식 (11a) 내지 (11r) 중 하나로부터 선택된다.



[0079]



[0080]

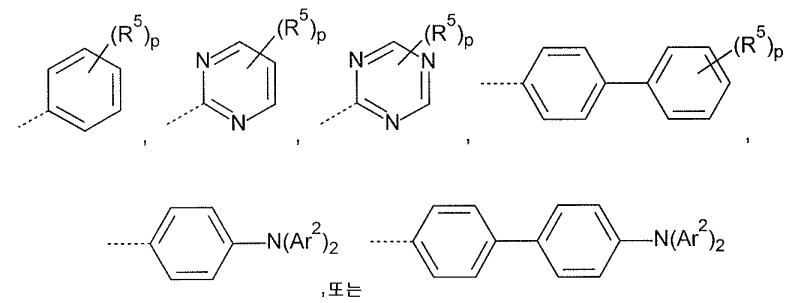
본 발명의 하나의 실시양태에서, 질소 원자에 결합되어 있는 라디칼 R⁴는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를

갖고, 바람직하게는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 또한 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다.

[0082] 하나의 추가의 실시양태에서 R^4 는 폐닐-, 바이페닐-, 테르페닐-, 콰테르페닐-, 피리딜-, 피리미딜-, 피라지닐-, 피리다지닐-, 트리아지닐-, 디아릴아미노페닐-, 디아릴아미노바이페닐-, 플루오레닐-, 스피로-바이플루오레닐-, 카르바조일-, 인데노카르바조일-, 인돌로카르바조일-, 디벤조-티오페닐- 또는 디벤조푸라닐 기 (이는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있는 하나 이상의 R^2 로 치환될 수 있다)로부터 선택된다.

[0083] 또 다른 바람직한 실시양태에서 R^4 는 폐닐-, 바이페닐-, 테르페닐-, 콰테르페닐-, 피리딜-, 피리미딜-, 피라지닐-, 피리다지닐-, 트리아지닐-, 디아릴아미노페닐- 또는 디아릴아미노바이페닐 기 (이는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있는 하나 이상의 R^2 로 치환될 수 있다)로부터 선택된다.

[0084] 하나의 추가의 실시양태에서, R^4 는 하기 기 중 하나를 포함한다:



[0085]

식에서

[0087] R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^5 는 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, $N(Ar^2)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $CR^6=CR^6Ar^2$, CN, NO_2 , $Si(R^6)_3$, $B(OR^6)_2$, $B(R^6)_2$, $B(N(R^6)_2)_2$, OSO_2R^6 , 1 내지 40 개의 C 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 또는 3 내지 40 개의 C 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬, 알콕시, 또는 티오알콕시 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^6 으로 치환될 수 있고, 여기에서 하나 이상의 비-인접 메틸렌기는 $R^6C=CR^6$, $C\equiv C$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $P(=O)(R^6)$, SO, SO_2 , NR^6 , O, S, 또는 $C(=O)NR^6$ 으로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 로부터 선택되는 치환기를 포함할 수 있다), 또는 5 내지 60 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 각 경우에 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환될 수 있다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환된다), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기 (이는 임의로 하나 이상의 라디칼 R^6 으로 치환된다), 또는 이들 계의 조합을 포함하고; 둘 이상의 치환기 R^5 는 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또는 두 개의 치환기 R^5 는, 그들이 결합되어 있는 원자와 함께, 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고;

[0088] R^6 은 각 경우에 동일 또는 상이하고, R^6 은 H, D, F, 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼 (여기에서 하나 이상의 H 원자는 F 로 치환될 수 있다)을 포함하고, 둘 이상의 치환기 R^6 은 또한 서로와 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있고, 바람직하게는 같은자리 및 근접 치환기 R^6 은 단일 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하지 않고;

[0089] Ar^2 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, Ar^2 는 방향족 고리, 방향족 고리계, 헤테로-방향족 고리, 헤테로-방향족 고리계, 또는 방향족 헤테로-방향족 고리계를 포함하고, Ar^2 는 5 내지 40 개의 고리 원자를 포함할 수 있고,

Ar^2 는 하나 이상의 R^6 치환기를 포함하고;

[0090]

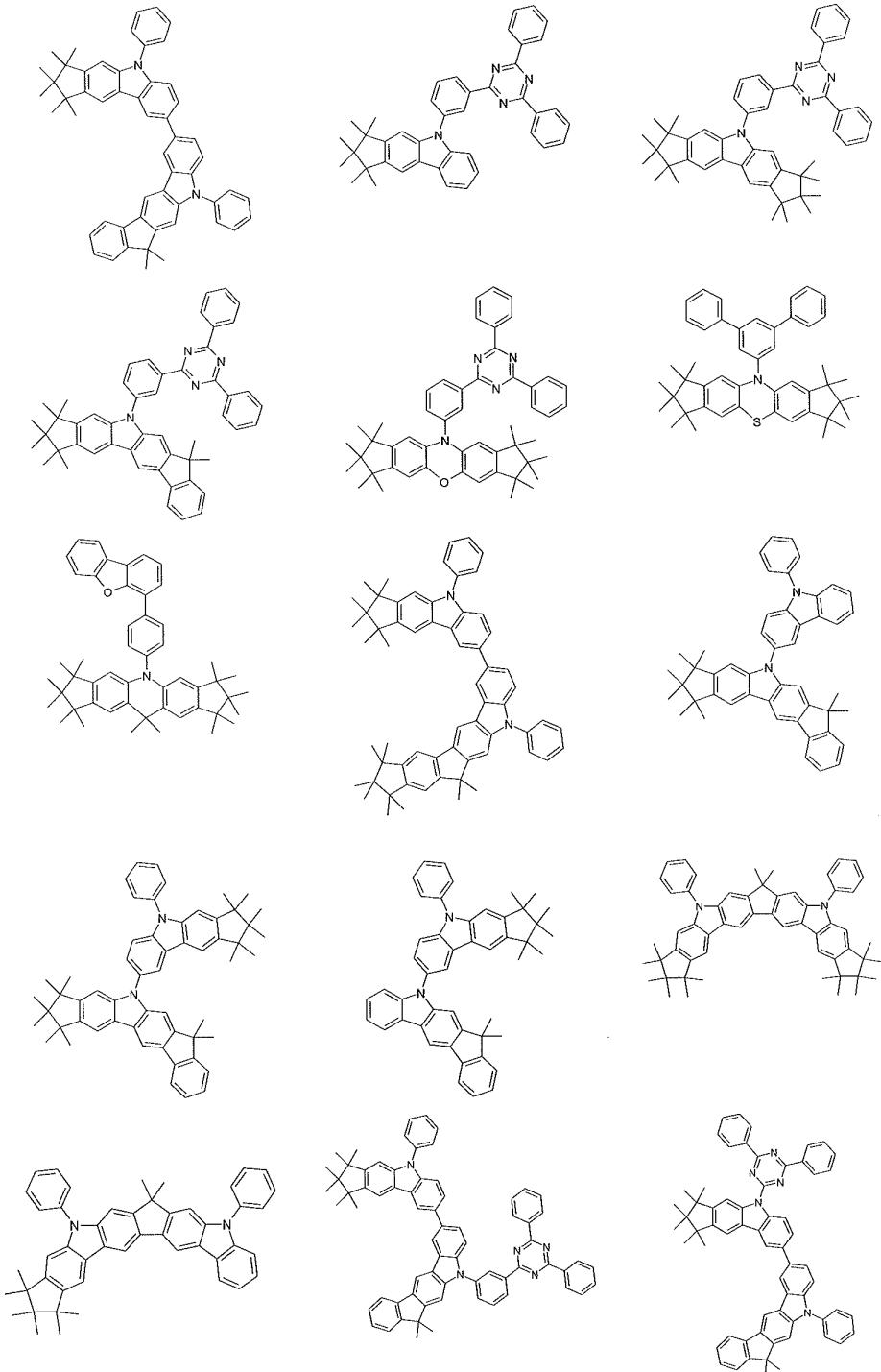
p 는 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 임.

[0091]

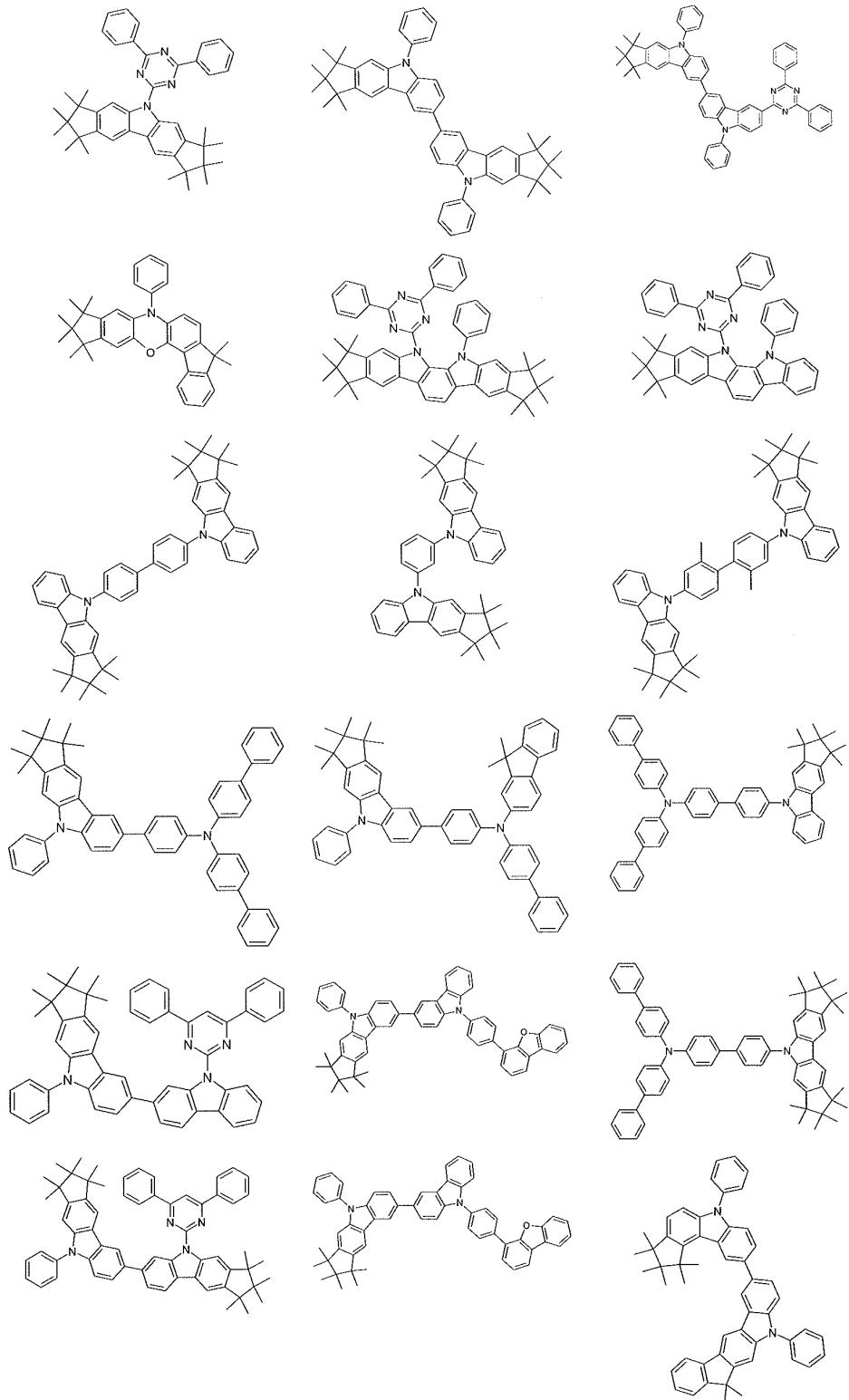
특히 바람직한 것은 위에서 언급된 화합물 (식에서 R^4 가 치환되지 않거나 또는 위에 개요서술된 바와 같은 하나 이상의 R^5 로 치환될 수 있는 페닐 기이다) 이다.

[0092]

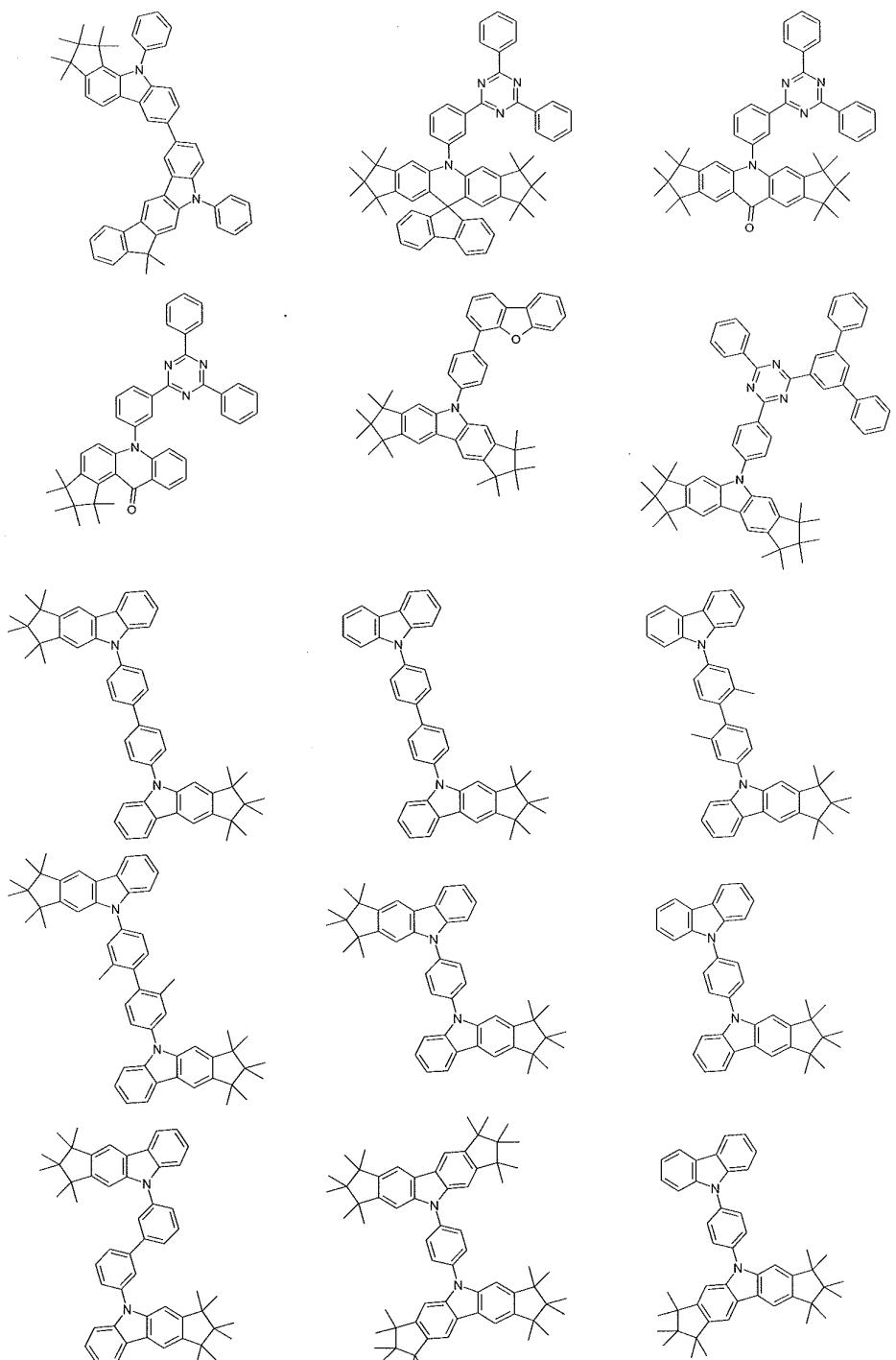
본 발명에 따른 화합물의 예는 하기 구조이다.



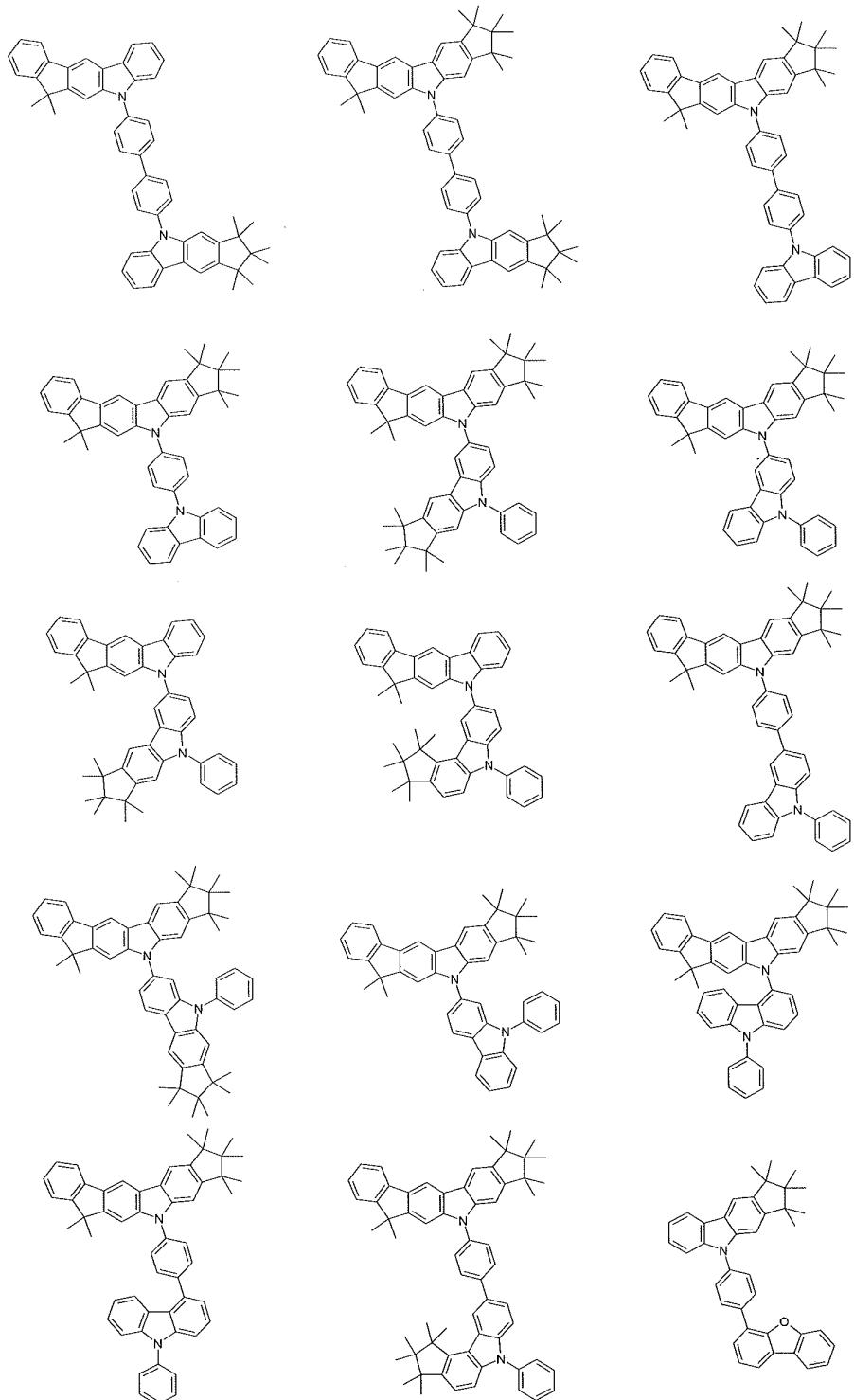
[0093]



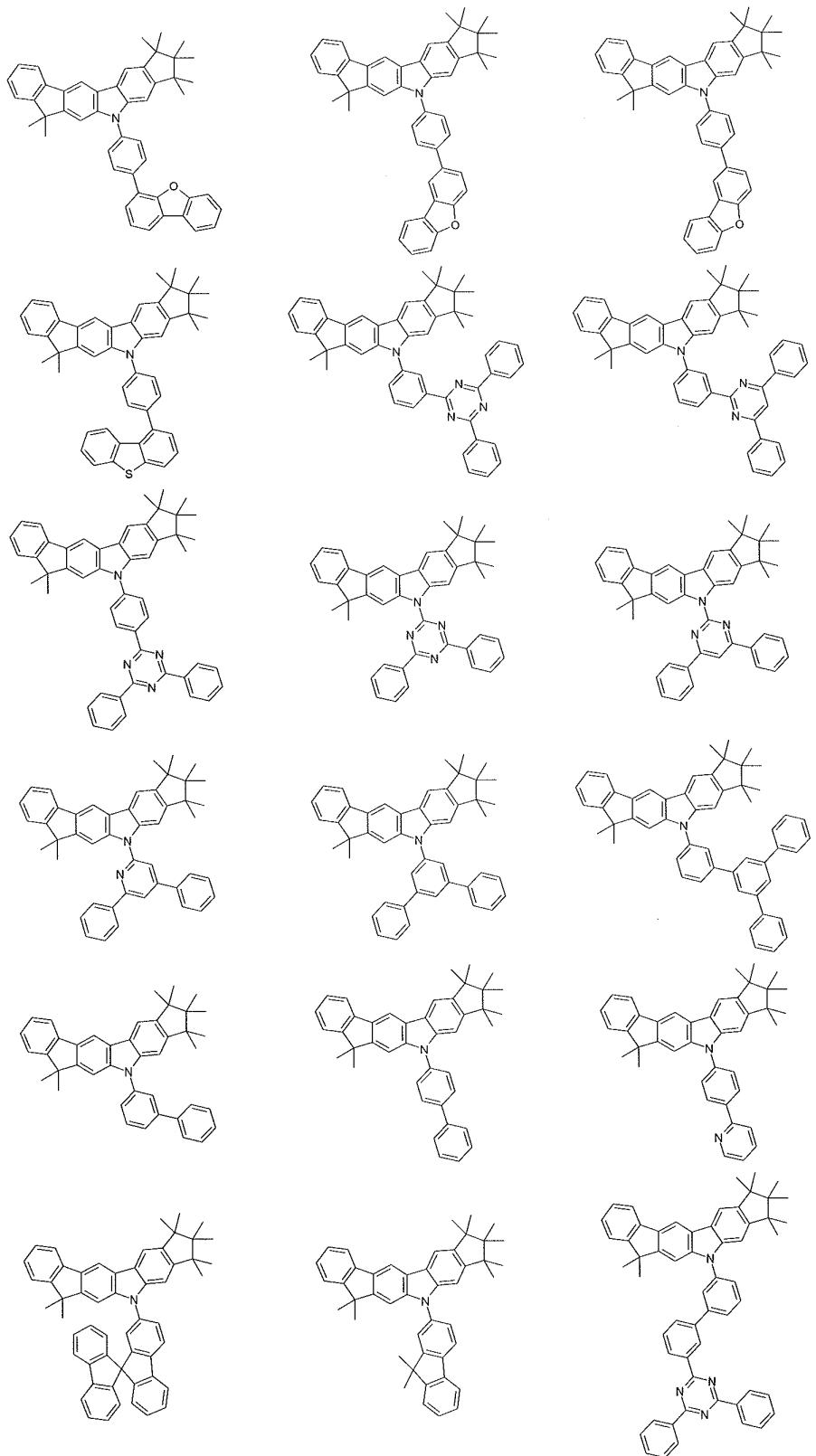
[0094]



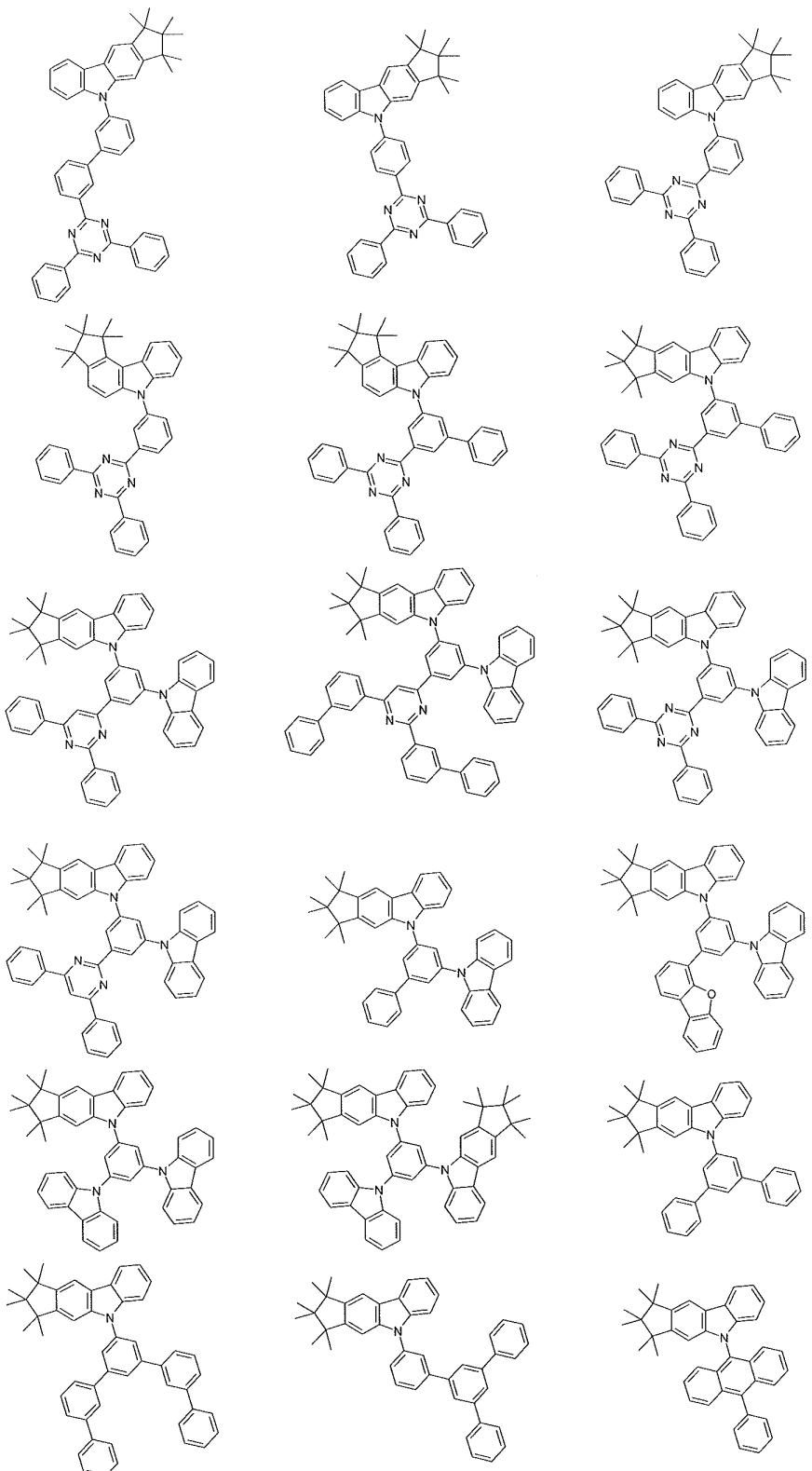
[0095]



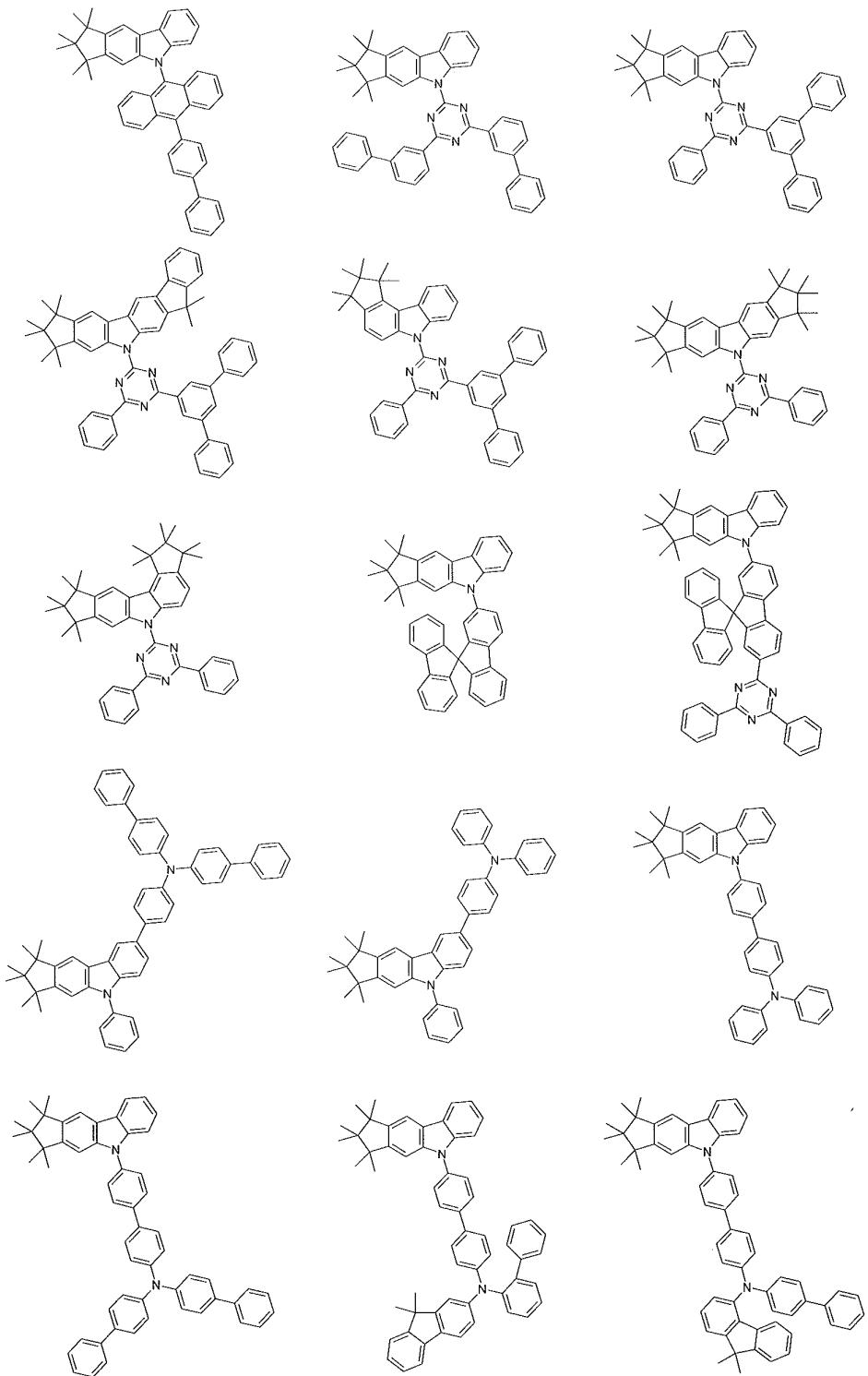
[0096]



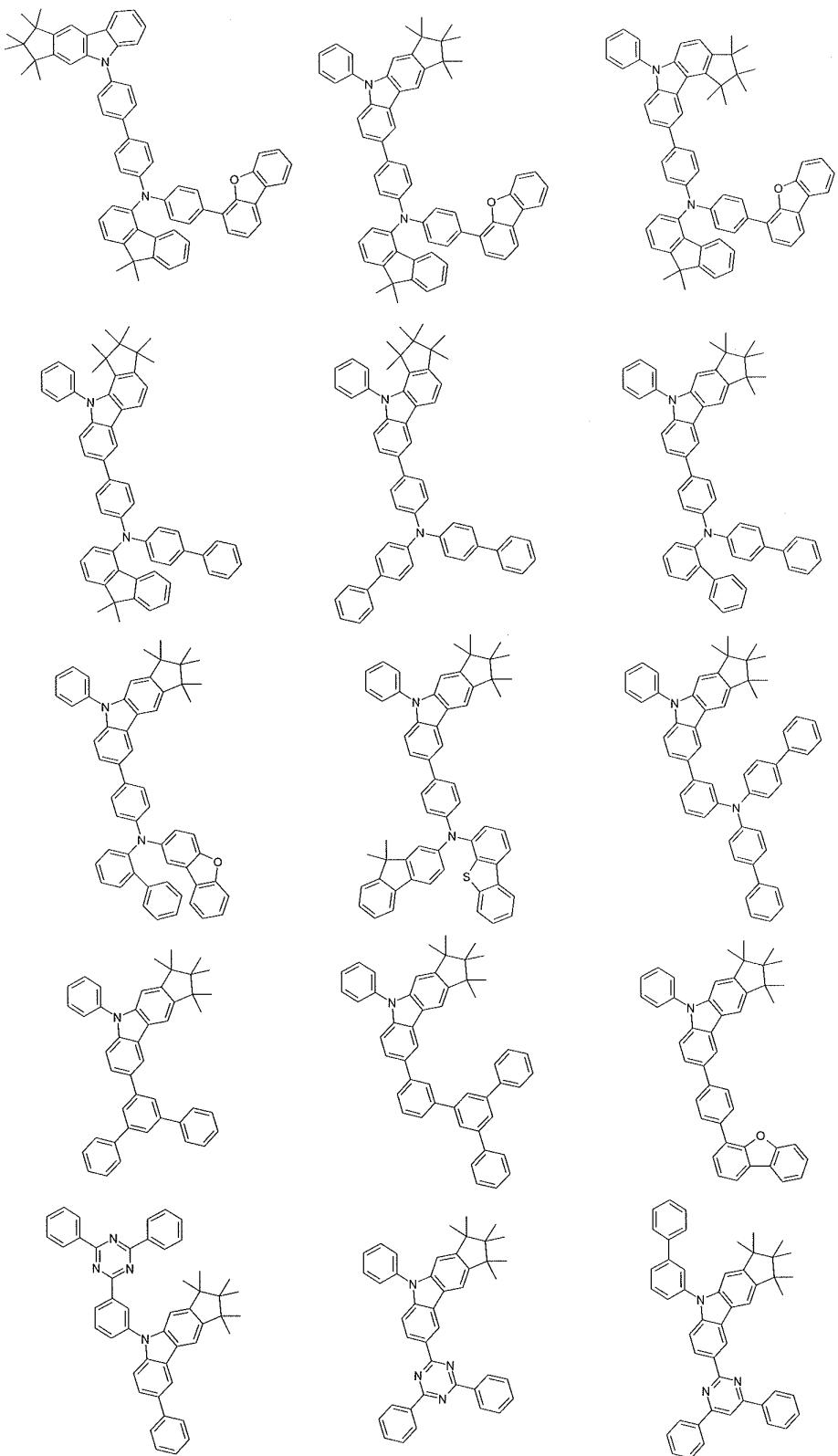
[0097]



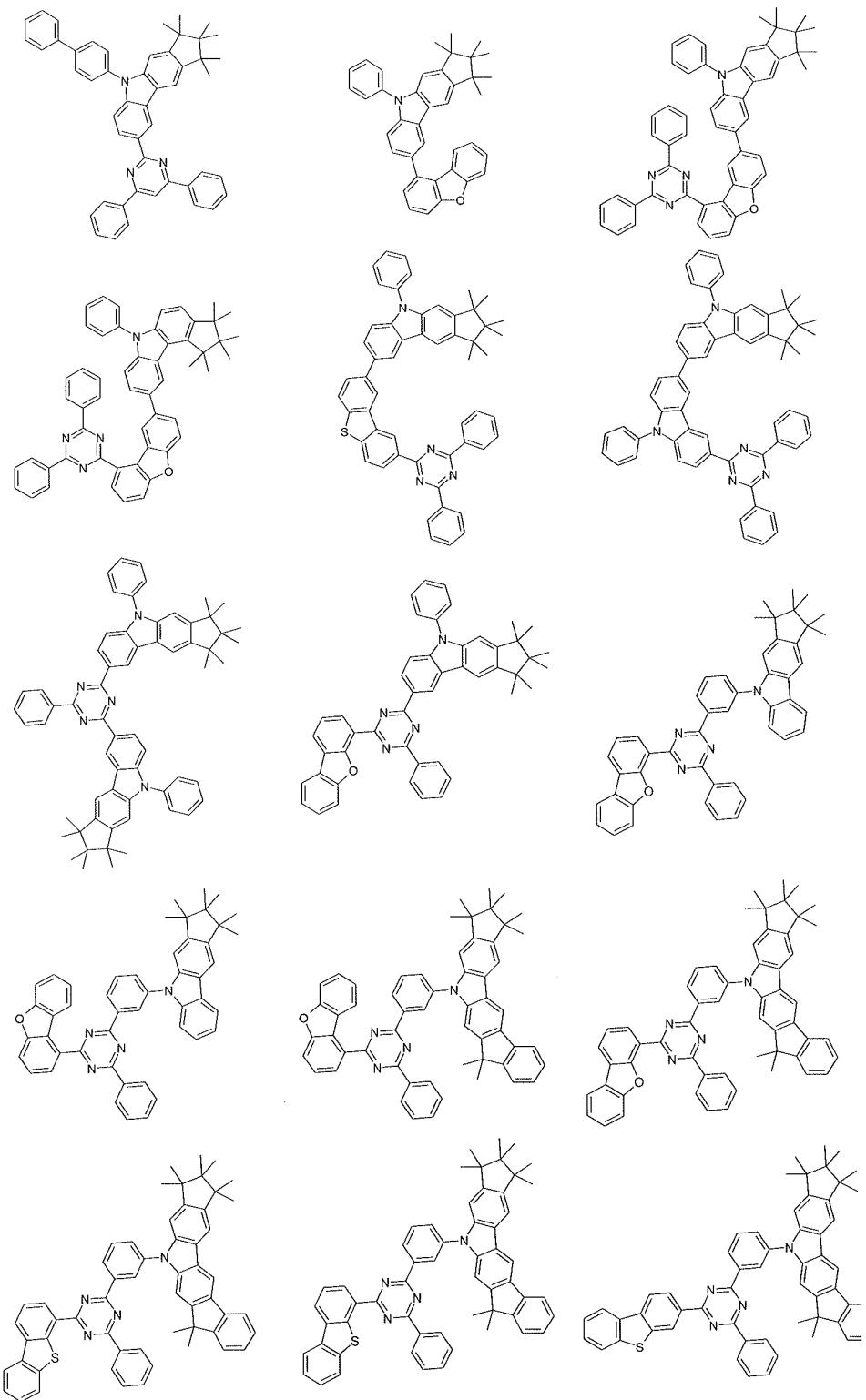
[0098]



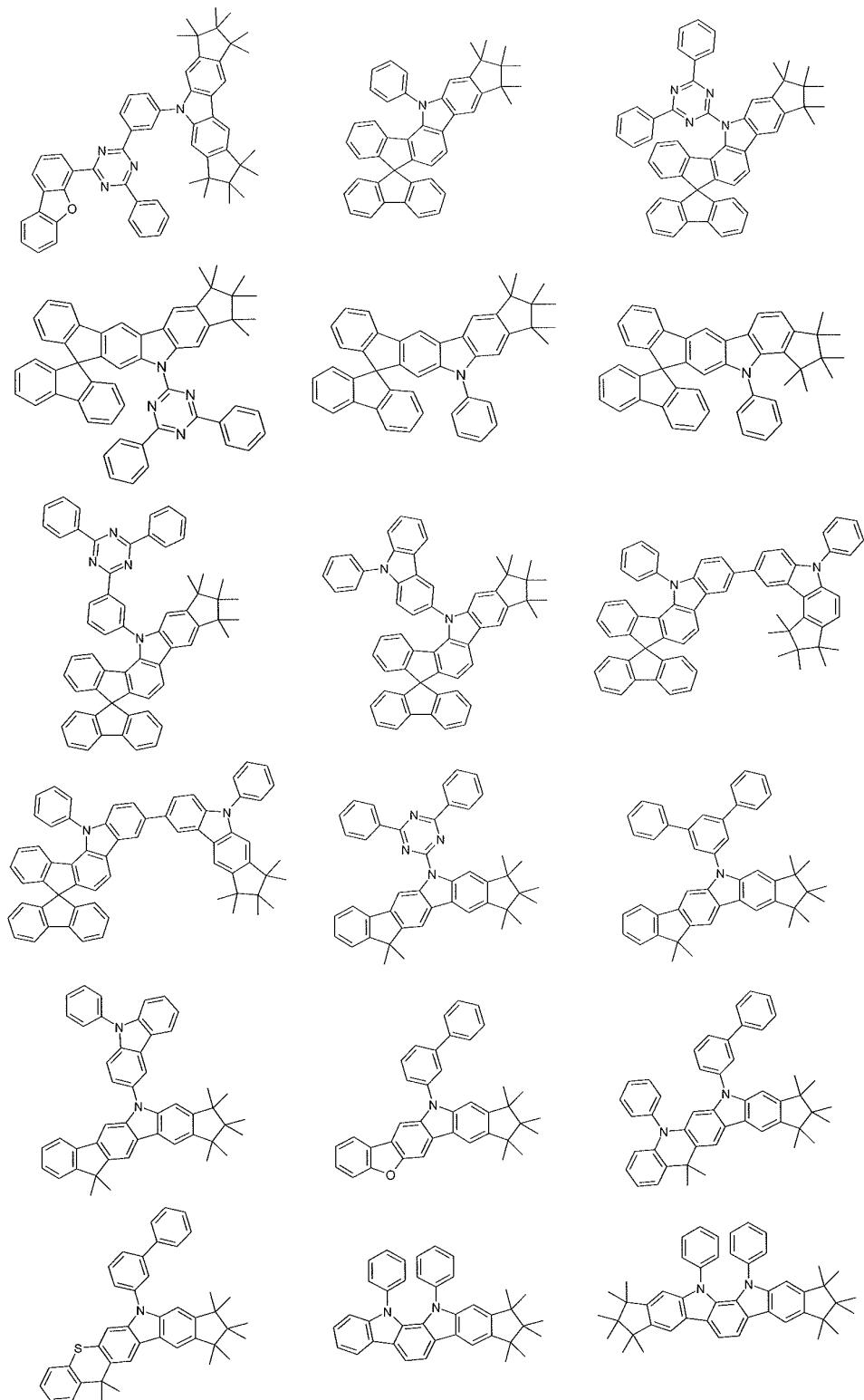
[0099]

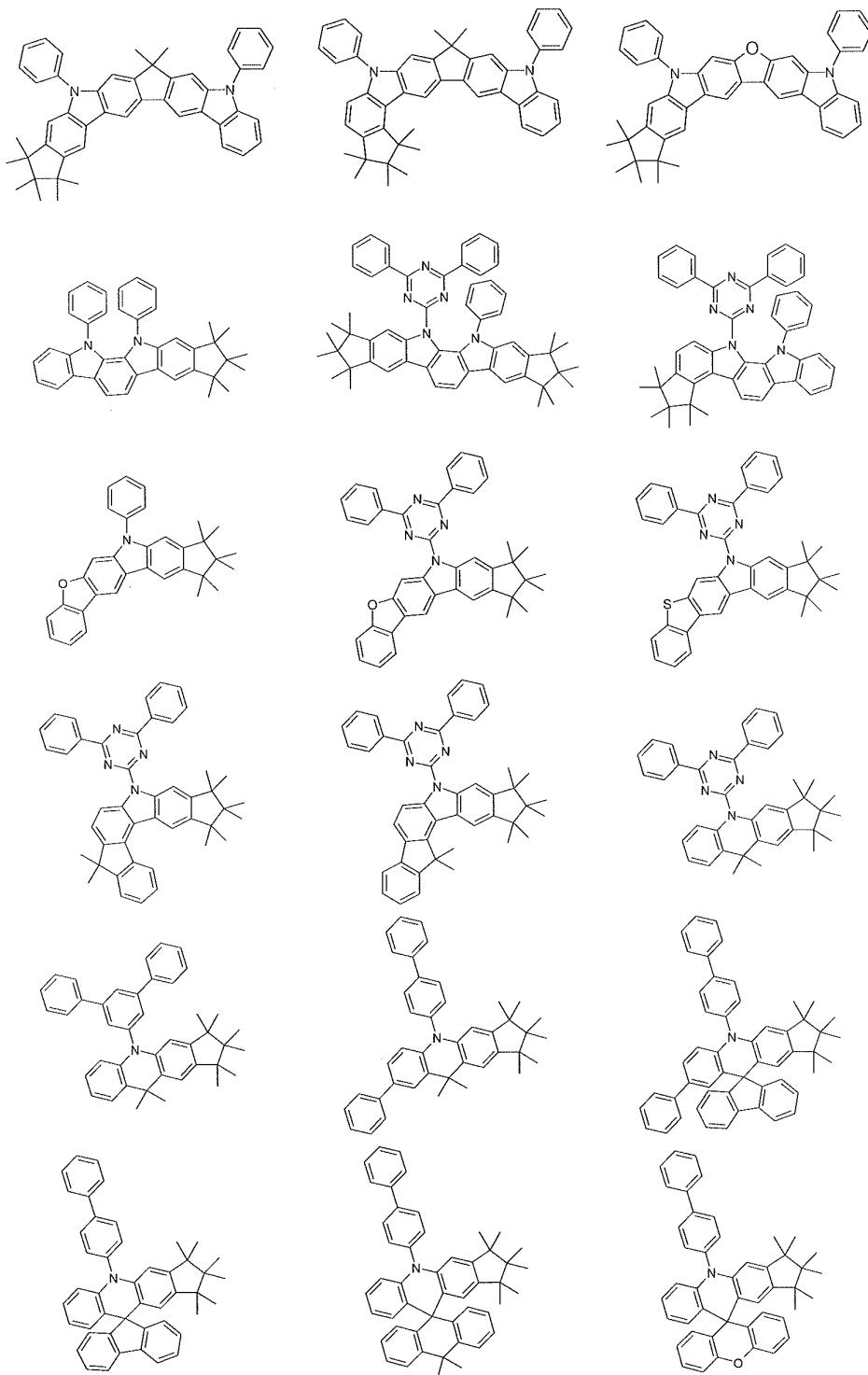


[0100]

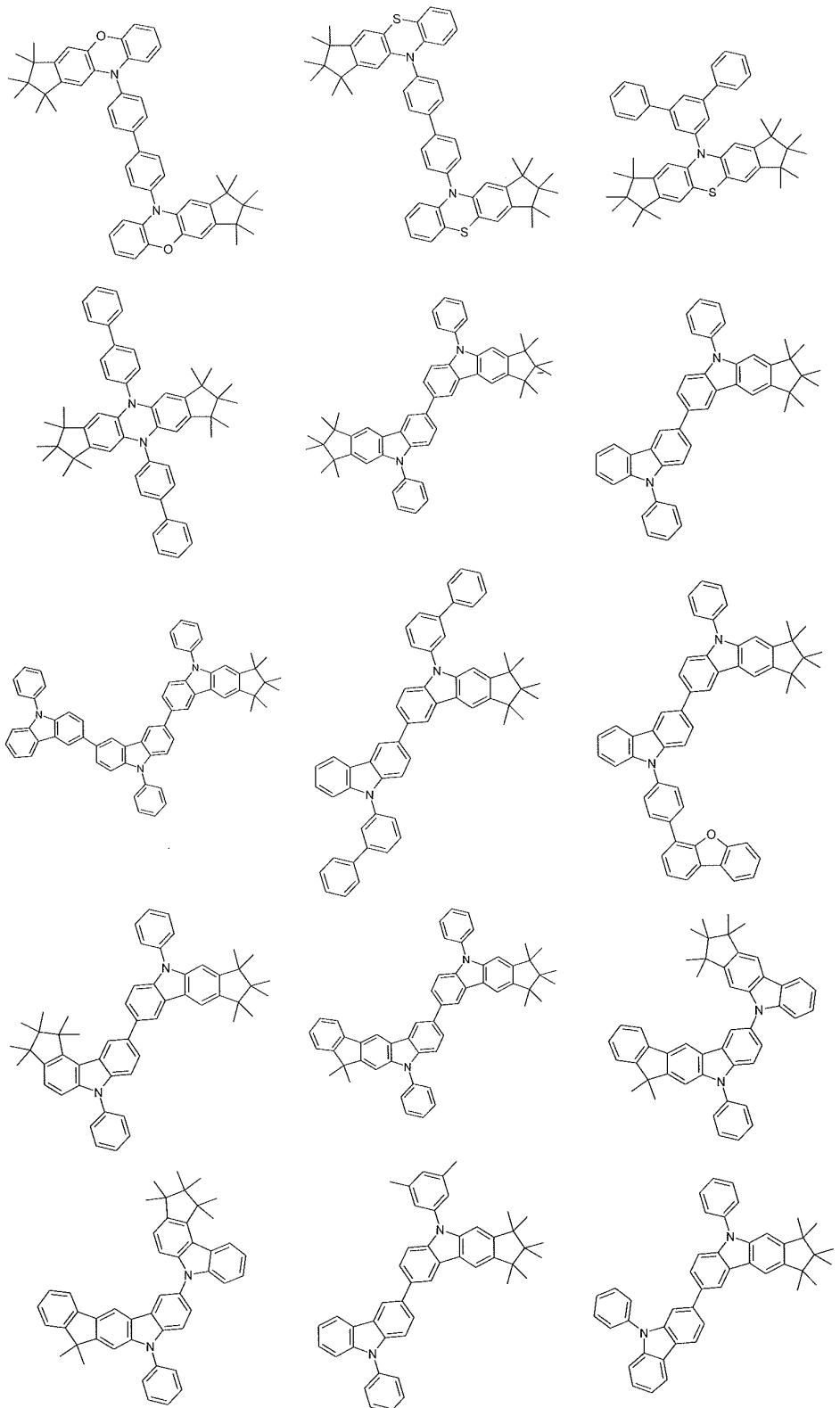


[0101]

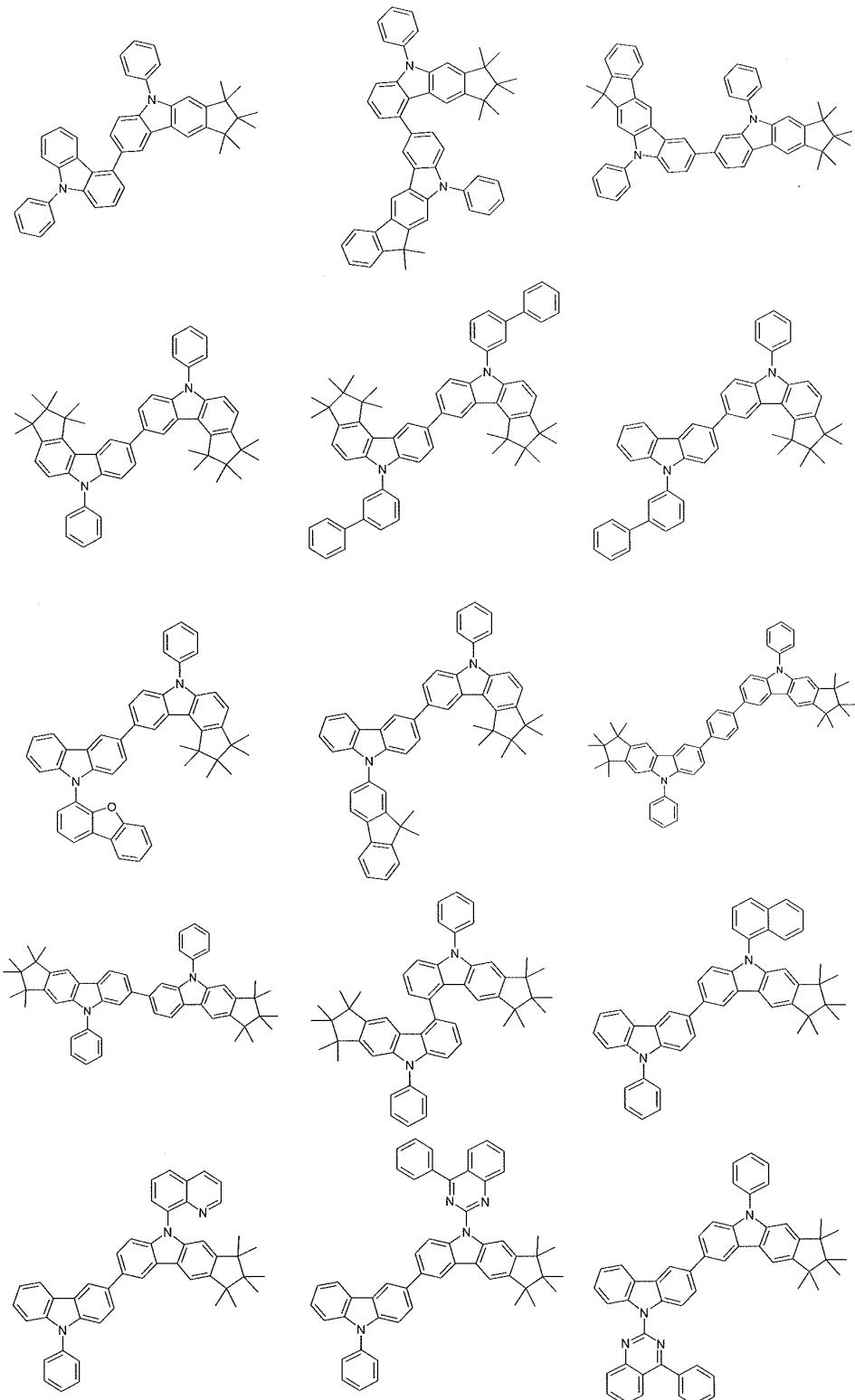




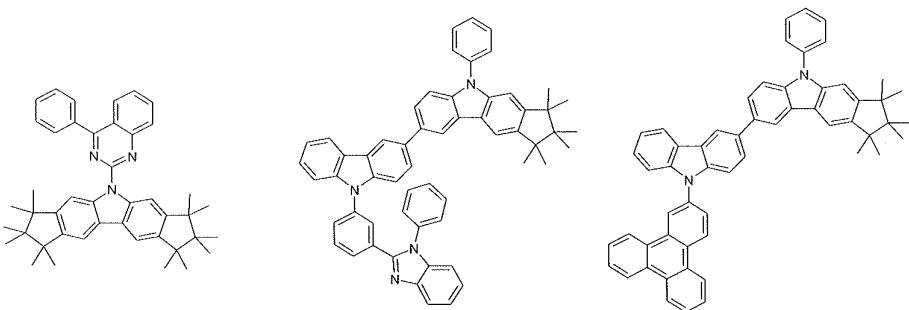
[0103]



[0104]



[0105]



[0106]

[0107] 본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 알려진 합성 단계, 예컨대, 예를 들어, 브롬화, 스즈키 (Suzuki) 커플링, 울만 (Ullmann) 커플링, 하르트뷔그-부흐발트 (Hartwig-Buchwald) 커플링 등에 의해 제조될 수 있다. 위에서 언급된 식 중 하나의 단위는 바람직하게는 스즈키 커플링, 울만 커플링 또는 하르트뷔그-부흐발트 커플링에 의해 인데노카르바졸 기본 구조 또는 가교에 O 또는 S를 갖는 상응하는 유도체에 도입된다.

[0108] 본 발명은 추가로 식 (1)의 기가 스즈키 커플링, 울만 커플링 또는 하르트뷔그-부흐발트 커플링에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는 본 발명에 따른 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0109] 본 발명은 추가로 적어도 하나의 본 발명에 따른 화합물 및 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 추가의 화합물은, 예를 들어, 본 발명에 따른 화합물이 매트릭스 재료, 특히 인광 도판트로서 사용되는 경우에 형광 또는 인광 도판트일 수 있다. 적합한 도판트는 유기 전자발광 디바이스와 관련하여 아래 언급되어 있고, 또한 본 발명에 따른 혼합물에 바람직하다.

[0110] 용액으로부터 또는 액체 상으로부터, 예를 들어 스핀 코팅 또는 인쇄 방법에 의해 가공하기 위해, 본 발명에 따른 화합물 또는 혼합물의 용액 또는 제형이 필수적이다. 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직 할 수 있다. 적합한 및 바람직한 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸벤조에이트, 디메틸아니솔, 메시틸렌, 테트랄린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 폐녹시톨루엔, 특히 3-폐녹시톨루엔, (-)-펜존, 1,2,3,5,-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5,-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-폐녹시에탄올, 2-파롤리돈, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4- 디메틸아니솔, 3,5- 디메틸아니솔, 아세토페논, α -테르피네올, 벤조티아졸, 부틸벤조에이트, 큐몰, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸벤조에이트, 인단, NMP, p-시몰, 에틸 폐닐 에테르, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필 나프탈렌, 웨틸벤젠, 헥실벤젠, 헬틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,40디메틸-페닐)에탄, 또는 이를 용매의 혼합물이다.

[0111] 본 발명은 그러므로 또한 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물 또는 혼합물 및 하나 이상의 용매, 특히 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액, 또는 미니에멀전에 관한 것이다. 이러한 유형의 용액이 제조될 수 있는 방식은 당업자에게 알려져 있고, 예를 들어, WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 거기에서 언급된 문헌에 기재되어 있다.

[0112] 본 발명에 따른 화합물 및 혼합물은 전자 디바이스에서 사용하기에 적합하다. 전자 디바이스는 여기에서 적어도 하나의 유기 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층을 포함하는 디바이스를 의미하는 것으로 여겨진다. 그러나, 부품은 여기에서 또한 무기 재료 또는 또한 무기 재료로부터 전적으로 만들어진 층을 포함할 수 있다.

[0113] 본 발명은 추가로 전자 디바이스에서의, 특히 유기 전자발광 디바이스에서의 본 발명에 따른 화합물 또는 혼합물의 용도를 포함한다. 전자 디바이스는 위에서 언급된 본 발명에 따른 화합물 또는 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다. 위에서 화합물에 관해 언급된 선호도는 또한 전자 디바이스에 적용된다.

[0114] 전자 디바이스는 바람직하게는 유기 전자발광 디바이스 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 염료-감응형 태양 전지, 유기 광 검출기, 유기 광수용기, 유기 전계-켄치 디바이스 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 "유기 플라스몬 방사 디바이스" (D. M. Koller et al., Nature Photonics, 2008, 1-4), 바람직하게는 유기 전자발광 디바이스 (OLED, PLED), 특히 인광 OLED로 이루 어지는 군으로부터 선택된다.

- [0115] 본 발명에 따른 화합물은 전자 디바이스의 상이한 층에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 화합물은 방사층 (EML)에서 형광 또는 인광 이미터, 바람직하게는 인광 이미터를 포함하는 매트릭스로서 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, EML은 부가적 매트릭스 재료를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, EML은 넓은 밴드 갭 재료인 추가의 재료를 포함한다.
- [0116] 본 발명에 따른 화합물은 전자 수송층 (ETL)에 전자 수송 재료 (ETM)로서 포함될 수 있다. 하나의 실시양태에서, ETL은 부가적 ETM을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 화합물은 정공 수송층 (HTL)에 정공 수송 재료 (HTM)로서 포함될 수 있다. 하나의 실시양태에서, HTL은 부가적 HTM을 포함할 수 있다.
- [0117] 또 다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 화합물은 정공 차단층 (HBL)에서 정공 차단 재료 (HBM)로서 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, HBL은 부가적 HBM을 포함할 수 있다. 더욱이, 본 발명에 따른 화합물은 전자 차단층 (EBL)에서 전자 차단 재료 (EBM)로서 사용될 수 있다. 하나의 실시양태에서, EBL은 부가적 EBM을 포함할 수 있다.
- [0118] 유기 전자발광 디바이스는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 방사층을 포함한다. 이를 층 외에, 그것은 또한 추가의 층, 예를 들어, 각 경우에 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자-수송층, 전자-주입층, 여기자-차단층, 전자-차단층 및/또는 전하-생성층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 여기자-차단 기능을 갖는 중간층이, 2 개의 방사층 사이에 도입되는 것이 가능하다. 그러나, 이들 층 각각이 반드시 존재할 필요는 없다는 점에 주목해야 한다. 유기 전자발광 디바이스는 여기에서 하나의 방사층 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있다. 복수의 방사층이 존재하는 경우, 이들은 바람직하게는 전체로서 380 nm 내지 750 nm의 복수의 방사 최대를 가져서, 전체적으로 백색 방사를 초래하며, 즉 형광 또는 인광을 낼 수 있는 다양한 방사화합물이 방사층에서 사용된다. 3 개의 방사층을 갖는 계가 특히 바람직하며, 여기서 3 개의 층은 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 방사를 나타낸다 (기본 구조에 관해, 예를 들어, WO 2005/011013 참조). 이들은 형광 또는 인광 방사층 또는 형광 및 인광 방사층이 서로 조합된 형광 또는 하이브리드 계일 수 있다.
- [0119] 위에 기재된 실시양태에 따른 본 발명에 따른 화합물은 정밀 구조에 따라 다양한 층에 이용될 수 있다. 바람직한 것은 식 (1)의 화합물을 정밀 치환에 따라 형광 또는 인광 이미터를 위한, 특히 인광 이미터를 위한 매트릭스 재료로서, 및/또는 전자-수송층에 및/또는 전자-차단 또는 여기자-차단층에 및/또는 정공-수송층에 포함하는 유기 전자발광 디바이스이다. 위에 기재된 바람직한 실시양태는 또한 유기 전자 디바이스에서의 재료의 용도에 적용된다.
- [0120] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 식 (1)의 화합물은 형광 또는 인광 화합물을 위한, 특히 인광 화합물을 위한 매트릭스 재료로서, 방사층에서 이용된다. 유기 전자발광 디바이스는 여기에서 하나 방사층 또는 복수의 방사층을 포함할 수 있으며, 여기에서 적어도 하나의 방사층은 적어도 하나의 본 발명에 따른 화합물은 매트릭스 재료로서 포함한다.
- [0121] 식 (1)의 화합물이 방사 화합물을 위한 매트릭스 재료로서 방사층에서 이용되는 경우에, 그것은 바람직하게는 하나 이상의 인광 재료 (삼중향 이미터) 와의 조합으로 이용된다. 본 발명의 의미에서 인광은 1 초파의 스펜 다중도를 갖는 여기된 상태로부터의, 특히 여기된 삼중향 상태로부터의 발광이다. 본 출원의 목적을 위해, 모든 발광 전이-금속 착물 및 발광 란탄계열원소 착물, 특히 모든 이리듐, 백금 및 구리 착물이 인광 화합물로 여겨진다.
- [0122] 식 (1)의 화합물을 포함하는 혼합물은 이미터 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물을 기준으로 99 내지 1 중량%, 바람직하게는 98 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 97 내지 60 중량%, 특히 95 내지 80 중량%의 식 (1)의 화합물을 포함한다. 상응하여, 혼합물은 이미터 및 매트릭스 재료를 포함하는 전체 혼합물을 기준으로 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 2 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량%, 특히 5 내지 20 중량%의 이미터를 포함한다.
- [0123] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태는 적어도 하나의 추가의 매트릭스 재료와의 조합으로의 인광 이미터를 위한 매트릭스 재료로서의 식 (1)의 화합물의 용도이다. 식 (1)의 화합물과의 조합으로 이용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 방향족 케톤, 방향족 포스핀 옥시드 또는 방향족 슬록시드 또는 슬론 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐) 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851에 공개됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 및 WO

2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 이극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론산 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실률 또는 테트라아자실률 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 가교된 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 에 따름 또는 비공개 출원 EP 11003232.3 에 따름), 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름), 또는 락탐 (예를 들어 WO 2011/116865 또는 WO 2011/137951 에 따름).

[0124] 실제의 이미터보다 짧은 파장에서 방사하는 추가의 인광 이미터가 마찬가지로 혼합물에 코-호스트로서 존재할 수 있다.

[0125] 적합한 인광 도판트는 특히 적합하게 여기하는 경우 바람직하게는 가시 영역에서 발광하고, 또한 20 초파, 바람직하게는 38 초파 84 미만, 더욱 바람직하게는 56 초파 80 미만의 원자 번호를 갖는 적어도 하나의 원자를 함유하는 화합물이다. 바람직한 인광 도판트는 구리, 몰리브덴, 텉스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물이다.

[0126] 적합한 인광 화합물 (=삼중향 이미터) 은, 특히, 적합한 여기시에, 바람직하게는 가시 영역에서, 빛을 방사하고 또한 20 초파, 바람직하게는 38 초파 84 미만, 특히 바람직하게는 56 초파 80 미만의 원자 번호를 갖는 적어도 하나의 원자, 특히 이러한 원자 번호를 갖는 금속을 함유하는 화합물이다. 사용되는 인광 이미터는 바람직하게는 구리, 몰리브덴, 텉스텐, 레늄, 루테늄, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐 또는 백금을 함유하는 화합물이다. 본 발명의 목적을 위해, 위에서 언급된 금속을 함유하는 모든 발광 화합물이 인광 화합물로서 여겨진다.

[0127] 위에 기재된 이미터의 예는 출원 WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626, WO 2011/066898, WO 2011/157339, 또는 WO 2012/007086 에 의해 밝혀진다. 일반적으로, 인광 OLED 에 관한 선행 기술에 따라 사용되고 유기 전자발광 분야의 당업자에 알려져 있는 모든 인광 착물을 적합하고, 당업자는 진보적 단계 없이 추가의 인광 착물을 사용할 수 있을 것이다.

[0128] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따른 유기 전자발광 디바이스는 별개의 정공-주입층 및/또는 정공 수송층 및/또는 정공 차단층 및/또는 전자 수송층을 포함하지 않으며, 즉 방사층은 정공 주입층 또는 애노드에 바로 인접해 있고/거나, 방사층은 전자 수송층 또는 전자 주입층 또는 캐소드에 바로 인접해 있으며, 이는 예를 들어, WO 2005/053051 에 기재된 바와 같다. 게다가 방사층에 바로 인접한 정공 수송 또는 정공 주입 재료로서 방사층 내의 금속 착물과 동일 또는 유사한 금속 착물을 사용하는 것이 가능하며, 이는 예를 들어, WO 2009/030981 에 기재된 바와 같다.

[0129] 계다가 본 발명에 따른 화합물을 정공 주입 재료 (HIM), 정공 수송 재료 (HTM), 정공 차단 재료 (HBM), 전자 주입 재료 (EIM), 전자 수송 재료 (ETM), 전자 차단 재료 (EBM), 호스트 재료, 매트릭스 재료, 넓은 밴드 갭 재료, 형광 이미터, 인광 이미터, n-도판트 및 p-도판트로부터 선택되는 기능성 재료로서 사용하는 것이 가능하다.

[0130] 기능성 재료는 바람직하게는 유기 재료이다. 하나의 실시양태에서, n-도판트 및 p-도판트는 둘다 무기 및 유기, 바람직하게는 유기일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 넓은 밴드 갭 재료는, 예를 들어, US 7,294,849 에 기재된 바와 같은 재료이다. 이를 계는 전자발광 디바이스에서 유리한 성능 데이터를 보인다.

[0131] 바람직하게는 밴드 갭 재료는 3.5 eV 초파, 매우 바람직하게는 3.7 eV 초파, 특히 바람직하게는 3.9 eV 초파인 그것의 밴드 갭에 의해 정의된다.

[0132] 본원에서 사용되는, 밴드 갭은 HOMO (최고준위 점유 분자 궤도) 과 LUMO (최저준위 비점유 분자 궤도) 에너지 수준 사이의 거리에 의해 정의된다. HOMO 및 LUMO 수준은 둘다 측정에 사용되는 방법에 따라 크게 좌우된다. HOMO 및 LUMO 에너지의 측정에 상이한 기술의 사용은 또한 상이한 밴드 갭을 초래할 것이다. 화합물이 넓은 밴드 갭 재료인지 여부를 측정하기 위해서 특정 기술의 사용은 결정적이다.

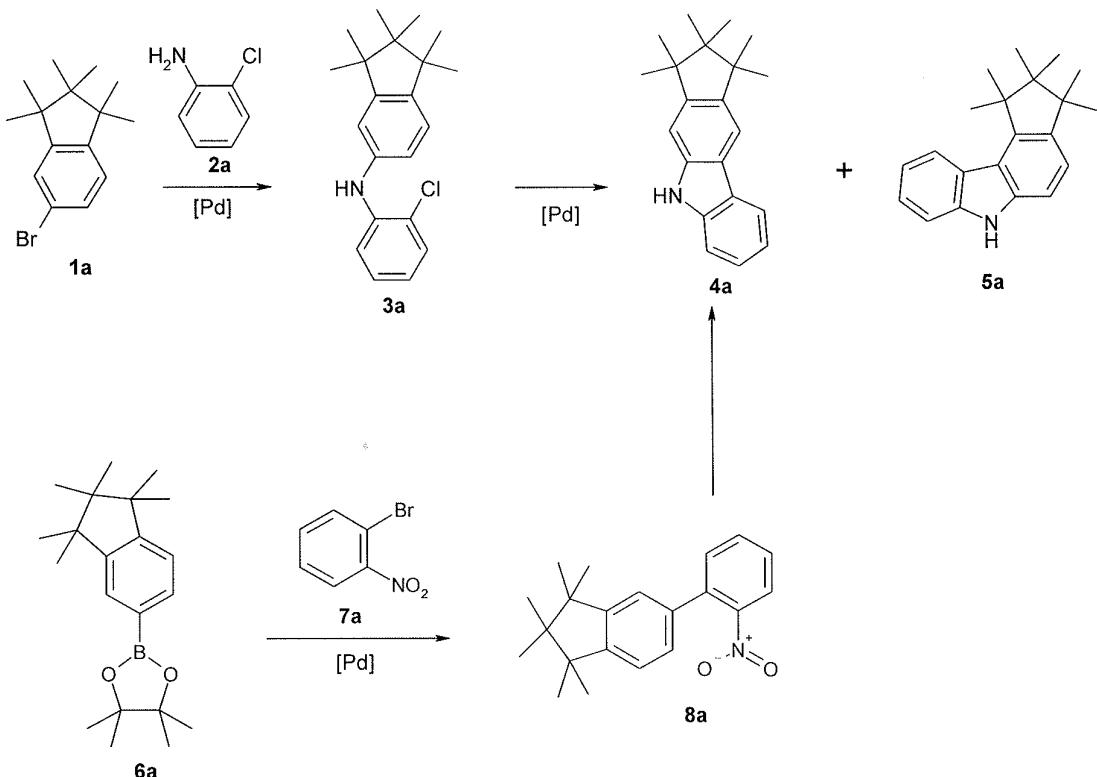
- [0133] 명시된 에너지 값은 여기에서 단리된 화합물에 관한 것이고, 아래 기재된 바와 같이 측정된다.
- [0134] 재료의 HOMO 및 LUMO 에너지 및 삼중항 수준은 양자-화학 계산을 통해 측정된다. 이러한 목적을 위해, "Gaus-sian09, Revision D.01" 소프트웨어 패키지 (Gaussian Inc.) 가 여기에서 사용된다. 그러나, 다른 소프트웨어 패키지가 또한 동일한 방법이 거기에서 구현된 한에 있어서 사용될 수 있다. 금속 없는 유기 물질을 계산하기 위해, 첫째로 기하학 최적화가 반경협적 방법 AM1 (Gaussian 입력 선 "# AM1 opt") 을 사용하여 전하 0 및 다중도 1 로 수행된다. 전자 바닥 상태 및 삼중항 수준에 관한 에너지 계산 (단일 점) 이 최적화된 기하학에 기초하여 후속적으로 수행된다. TDDFT (시간 의존적 밀도 함수 이론) 방법 B3PW91 과 6-31G(d) 기초 세트 (Gaussian 입력 선 "# B3PW91/6-31G(d) td=(50-50,nstates=4)") 가 여기에서 사용된다 (전하 0, 다중도1). 유기금속성 화합물에 관해, 기하학은 Hartree-Fock 방법 및 LanL2MB 기초 세트 (Gaussian 입력 선 "# HF/LanL2MB opt") (전하 0, 다중도 1) 를 사용하여 최적화된다. 에너지 계산은, 위에 기재된 바와 같은, 유기 물질과 유사하게 수행되며, 차이점은 "LanL2DZ" 기초 세트가 금속 원자에 사용되고 "6-31G(d)" 기초 세트가 리간드에 사용되는 점이다 (Gaussian 입력 선 "#B3PW91/gen pseudo=lanl2 td=(50-50,nstates=4)"). 에너지 계산은 HOMO 를 2 개 전자에 의해 점유되는 마지막 궤도 (Alpha occ. 고유 값) 로서 및 LUMO 를 첫번째 비점유 궤도 (Alpha virt. 고유 값) 로서 하트리 단위 (HEh 또는 LEh) 에서 제공한다. 순환 전압전류법 측정을 참조하여 보정된 전자 볼트 단위의 HOMO 및 LUMO 값은 그것으로부터 다음과 같이 확인된다:
- [0135] $LUMO(eV) = (1.0658*LEh*27.212)-0.5049$
- [0136] $HOMO(eV) = (0.8308*HEh*27.212)-1.1180$
- [0137] 이들 값은 본 출원의 목적을 위해 재료의 HOMO 또는 LUMO 로서 여겨질 것이다.
- [0138] 재료의 삼중항 수준 T1 은 양자-화학 에너지 계산으로부터 비롯되는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 상대 여기 에너지 (단위: eV) 로서 정의된다.
- [0139] 개별 에너지 값을 확인하기 위한 위에서 언급된 조건 및 방법은 당업자가 선행 기술로부터 단순한 방식으로 적합한 넓은 밴드 갭 재료를 동정하는 것을 허용한다. 궤도 에너지의 계산은 당업자에게 일상적 활동에 해당하고, 당업자는 이를 단시간 안에 위에서 언급된 방법의 도움으로 수행할 수 있다.
- [0140] 본 발명에 따른 유기 전자발광 디바이스의 나머지 층에서, 선행 기술에 따라 통상적으로 이용되는 모든 재료를 사용하는 것이 가능하다. 당업자는 본 발명에 따른 또는 바람직한 실시양태에 따른 식 (1) 의 화합물과의 조합으로, 유기 전자발광 디바이스에서 알려진 모든 재료를, 진보적 단계 없이, 준비 및 제조할 수 있다.
- [0141] 게다가 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는, 유기 전자발광 디바이스가 바람직하며, 여기에서 재료는 진공 승화 유닛에서 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 증착된다. 그러나, 또한 초기 압력이 더 낮거나 또는 더 높은, 예를 들어 10^{-7} mbar 미만인 것이 가능하다.
- [0142] 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 공정에 의해 또는 캐리어 기체 승화의 도움으로 적용되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 디바이스가 마찬가지로 바람직하며, 여기에서 재료는 10^5 mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 이러한 공정의 특별한 경우는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 공정이며, 여기에서 재료는 노즐을 통해 직접 적용되어 구조화된다 (예를 들어 M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).
- [0143] 게다가 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스판 코팅에 의해, 또는 예를 들어 잉크-젯 인쇄, LITI (광유도 열 이미징, 열 전사 인쇄), 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄와 같은 임의의 요망되는 인쇄 공정에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 디바이스가 바람직하다. 예를 들어, 적절한 치환에 의해 얻어지는 가용성 화합물이 이러한 목적을 위해 필수적이다. 이들 공정은 또한 특히 올리고머, 덴드리머 및 폴리머에 적합하다.
- [0144] 예를 들어, 하나 이상의 층이 용액으로부터 적용되고, 하나 이상의 추가의 층이 증착에 의해 적용되는, 하이브리드 방법이 또한 가능하다. 따라서, 예를 들어, 방사층을 용액으로부터 적용하고 전자-수송층을 증착에 의해 적용하는 것이 가능하다.
- [0145] 이들 공정은 일반적으로 당업자에게 알려져 있고, 당업자에 의해 진보적 단계 없이 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기 전자발광 디바이스에 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0146] 본 발명의 화합물은, 유기 전자발광 디바이스에서 사용시에 선행 기술에 비해 하기 놀라운 이점 중 하나 이상을 갖는다:
1. 상응하는 디바이스의 전력 효율이 선행 기술에 따른 시스템에 비해 더 높아진다.
 2. 상응하는 디바이스의 안정성이 선행 기술에 따른 시스템에 비해 더 높아지며, 이는, 특히, 유의하게 더 긴 수명으로부터 명백하다.
 3. 본 발명에 따른 유기 전자발광 디바이스는 감소된 작동 전압을 갖는다.
 4. 본 발명에 따른 화합물이 인광 이미터를 위한 매트릭스 재료로서 사용되는 경우에, 10 부피% 미만의 영역에서 오직 낮은 이미터 농도로만 매우 양호한 결과를 달성하는 것이 가능하다.
 5. 본 발명에 따른 화합물은 매우 양호한 열 안정성을 갖는다.
- [0152] 본 발명의 상술한 실시양태에 변화가 만들어지면서도 여전히 본 발명의 범위에 속할 수 있다고 이해될 것이다. 이 명세서에 공개된 각각의 특색은, 다르게 언급되지 않으면, 동일한, 등가인 또는 유사한 목적을 수행하는 대안적 특색으로 대체될 수 있다. 따라서, 다르게 언급되지 않으면, 공개된 각각의 특색은 오직 포괄적인 일련의 등가인 또는 유사한 특색의 하나의 예이다.
- [0153] 이 명세서에 공개된 모든 특색은 임의의 조합으로 조합될 수 있으며, 그러한 특색 및/또는 단계 중 적어도 일부가 상호 배타적인 조합은 제외한다. 특히, 본 발명의 바람직한 특색은 본 발명의 모든 양태에 적용가능하고, 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 비-필수적 조합으로 기재된 특색은 별개로 사용될 수 있다 (조합으로가 아니다).
- [0154] 특히 바람직한 실시양태의, 위에 기재된 특색 중 많은 것이 그 자체로 진보적이고 단지 본 발명의 실시양태의 일부로서가 아니라는 것이 이해될 것이다. 현재 청구되는 임의의 발명에 더하여 또는 그에 대안적으로 이들 특색에 관한 독립적 보호가 추구될 수 있다.
- [0155] 본원에 공개된 교시는 추출되고, 공개된 다른 예와 조합될 수 있다.
- [0156] 본 발명의 다른 특색은 본 발명의 설명을 위해 제공되고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는 예시적 실시양태 및 도면의 하기 설명의 과정에서 명백해질 것이다.
- [0157] 본 발명은 이제 하기 실시예에 의해 더욱 상세히 설명되며, 하기 실시예에 의해 본 발명을 제한하는 것을 바라지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0158] 작업예
- [0159] 실시예 1
- [0160] 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌 (4a) 및 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,6-테트라하이드로-시클로펜타[c]카르비졸 (5a)의 합성



[0161]

[0162] (2-클로로-페닐)-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-아민 (3a) 의 합성

[0163]

2 L 4-목 플라스크 내에서 51.5 g (183 mmol, 1.0 당량)의 5-브로모-2,3-디하이드로-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1H-인덴 [1562418-80-7]을 25.0 g (196 mmol, 1.07 당량) 2-클로로아닐린 및 45.7 g (476 mmol, 2.6 당량) 소듐-*tert*-부톡시드와 함께 840 mL의 건조된 톨루엔 중에 용해시킨다. 혼합물을 30 분 동안 탈기한 후, 411 mg (1.83 mmol, 0.01 당량)의 팔라듐(II)-아세테이트 및 1.01 g (1.83 mmol, 0.01 당량) 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센을 첨가한다. 반응물을 4 시간 동안 100°C로 가열한다. 반응이 끝난 후에, 300 mL 물을 첨가하고, 혼합물을 부가적 30 분 동안 교반한다. 그 후, 수성 상을 분리하고, 유기 상을 물로 3 회 세척한다. 조합된 수성 층을 톨루엔으로 1 회 추출한다. 조합된 유기 층을 소듐 셀페이트 위에서 건조시키고, 용매를 진공 중에서 제거한다. 54.0 g (164 mmol, 90%)의 요망되는 이차 아민 3a이 갈색빛 오일로서 수득된다.

[0164]

1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌 (4a) 및 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,6-테트라하이드로-시클로펜타[c]카르바졸 (5a)의 합성

[0165]

1 L 4-목 플라스크에 54.0 g (164 mmol, 1.0 당량)의 (2-클로로-페닐)-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-아민 3a, 56.7 g (410 mmol, 2.5 당량) 포타슘 카르보네이트 및 650 mL의 1-메틸-2-피롤리돈을 채운다. 혼합물을 30 분 동안 탈기한 후에, 5.03 g (49.2 mmol, 0.30 당량) 피발산, 736 mg (3.3 mmol, 0.02 당량) 팔라듐(II)-아세테이트 및 톨루엔 중 6.6 mL (6.6 mmol, 0.04 당량)의 1 mol/l 트리-*tert*-부틸포스핀 용액을 첨가한다. 반응물을 밤새 130°C에서 교반하고, 반응이 끝난 후에, 용매 및 피발산을 진공 중에서 제거하고, 남은 고체를 100 mL 톨루엔에 용해시킨다. 용액을 150 mL 물로 3 회 세척하고, 소듐 셀페이트 위에서 건조시킨다. 용매의 증발 후에, 이성질체 혼합물을 n-헵탄으로부터 투-폴드 (two-fold) 결정화에 의해 분리한다. 13.4 g (45.9 mmol, 28%)의 이성질체 4a가 담갈색 결정으로서 수득되고, 29.1 g (100 mmol, 61%)의 이성질체 5a가 용매의 증발 후에 수득된다.

[0166]

1,1,2,2,3,3-헥사메틸-5-(2-니트로-페닐)-인단 (8a)의 합성

[0167]

50.0 g (152 mmol, 1.0 당량) 2-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보를란 및 32.3 g (160 mmol, 1.05 당량) 1-브로모-2-니트로벤젠을 32.3 g (305 mmol, 2.0 당량) 소듐 카르보네이트와 함께 400 mL 톨루엔, 400 mL 1,4-디옥산 및 200 mL 물 중에 용해시킨다. 30 분 동안 탈기 후에, 1.76 g (1.52 mmol, 0.01 당량) 테트라키스(트리페닐-포스핀)팔라듐(0)을 첨가하고, 혼합물을 밤새 환류하면서 교반한

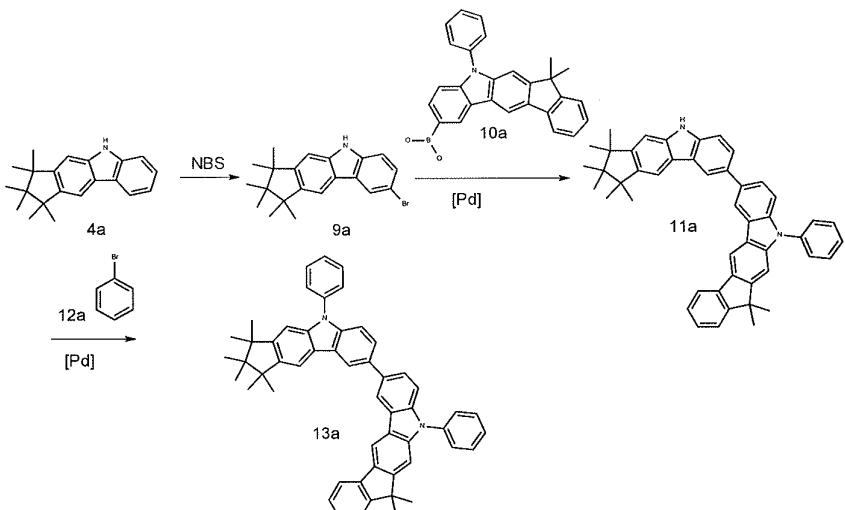
다. 그 후, 상들을 분리하고, 수성 상을 톨루엔으로 1 회 추출한다. 조합된 유기 층을 포화 NaCl 용액으로 세척하고, 소듐 설페이트 위에서 건조시킨다. n-헵탄으로부터 결정화 후에, 28.0 g (86 mmol, 57%) 8a 가 약간 갈색 결정으로서 수득된다. 남은 용액을 더 많은 생성물이 침전될 때까지 증발시키고, 18.6 g (57 mmol, 38%) 의 부가적 생성물 8a 가 수득된다.

[0168] 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌 (4a) 및 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,6-테트라하이드로-시클로펜타[c]카르바졸 (5b) 의 합성

[0169] 40.5 g (124 mmol, 1.0 당량) 8a 를 오토클레이브 (140°C, 최대 7.6 bar, 35 h) 에서 2.8 ℓ 탄소 모녹시드의 존재 하에 500 mL DMF 중 417 mg (2.5 mmol, 0.02 당량) 팔라듐(II)-아세테이트 및 2.40 g (13 mmol, 0.11 당량) 1,10-페난트롤린과 반응시킨다. 반응이 끝난 후에, 혼합물을 실리카 위에서 95:5 헵탄/THF 로 여과하고, 용매를 진공 중에서 증발시킨다. 이성질체 혼합물을 결정화에 의해 분리한다. 14.3 g (49 mmol, 40%) 의 이성질체 4a 가 두 번의 결정화 후에 담갈색빛 결정으로서 수득되며, 하지만 19.7 g (67 mmol, 55%) 의 이성질체 5a 가 용매의 증발 후에 수득된다.

실시예 2

[0171] 6-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌 (9a) 의 합성



[0172]

[0173] 15.1 g (51.8 mmol, 1.0 당량) 카르바졸 4a 를 400 mL THF 에 용해시키고, 에탄올/얼음 바쓰에서 냉각시킨다. 그 후, 9.51 g (53.4 g, 1.03 당량) N-브롬숙신이미드를 후속적으로 0~5°C 에서 첨가한다. 1 시간 동안 이 온도에서 교반 후에 반응물을 밤새 실온에서 교반한다. 혼합물을 약 50 mL 로 농축시키고, 100 mL 물을 첨가한다. 침전물을 여과하고, 물로 세척한다. 18.9 g (51.0 mmol, 99%) 의 약간 갈색 고체가 수득된다.

[0174] 유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	생성물	수율 [%]
9b			43

[0175]

실시예 3

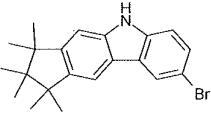
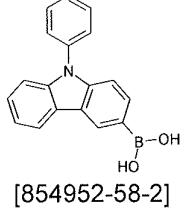
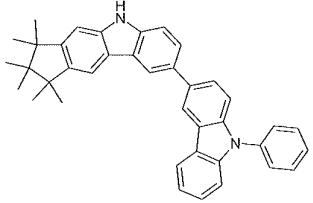
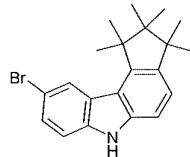
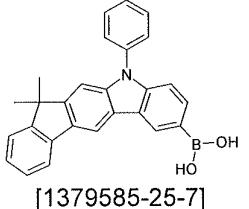
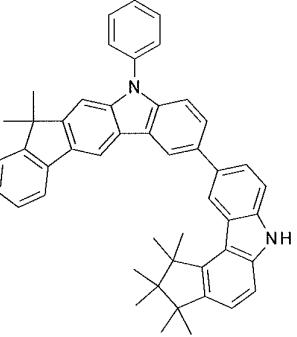
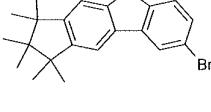
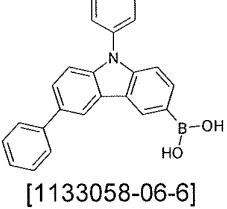
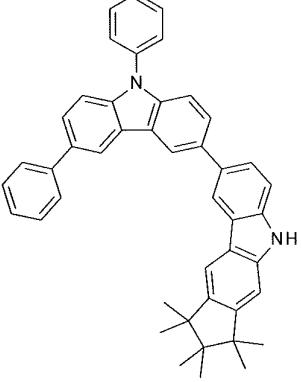
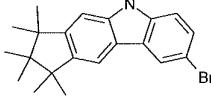
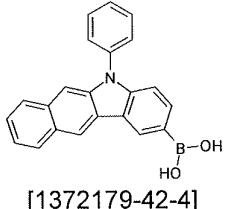
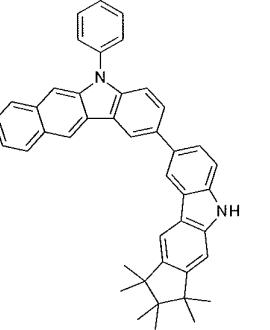
[0177] 7-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌-6-일)-12,12-디메틸-10,12-디하이드로-10-아자-인데노[2,1-b]플루오렌 (11a) 의 합성

[0178]

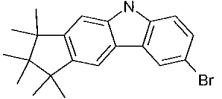
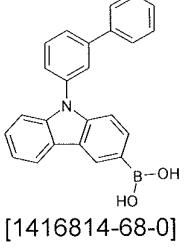
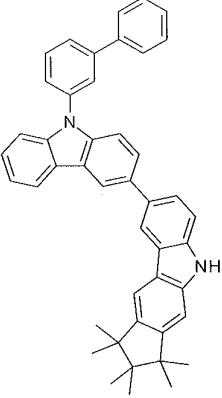
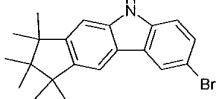
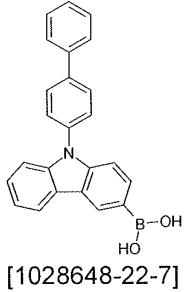
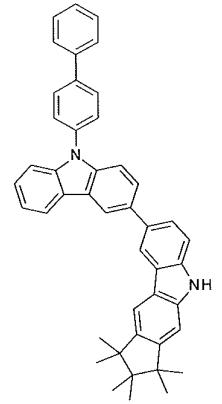
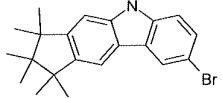
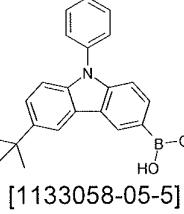
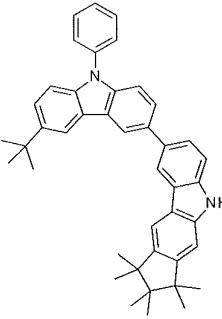
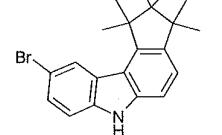
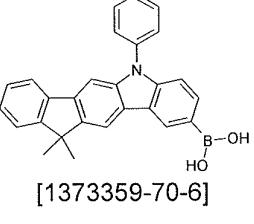
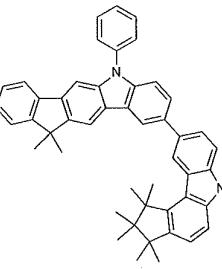
13.0 g (35.1 mmol, 1.0 당량) 의 6-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오レン **9a**, 17.5 g (36.2 mmol, 1.03 당량) 12,12-디메틸-10-페닐-7-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-10,12-디하이드로-10-아자-인데노[2,1-b]플루오린 [1379585-25-7] **10a** 및 18.6 g (70.2 mmol, 2.0 당량) 포타슘 포스페이트를 200 mL 톨루엔, 200 mL 1,4-디옥산 및 100 mL 물에 용해시킨다. 혼합물을 30 분 동안 탈기한 후에, 79 mg (0.35 mmol, 0.01 당량) 팔라듐(II)-아세테이트 및 427 mg (1.40 mmol, 0.04 당량) 트리(o-톨릴)-포스핀을 첨가한다. 반응물을 밤새 환류하면서 교반하고, 실온으로 데운다. 혼합물을 셀라이트 위에서 여과하고, 400 mL 톨루엔으로 회석한다. 수성 층을 분리하고, 유기 상을 NaCl 용액으로 3 회 세척하고, 조합된 유기 상을 소듐 셀레이트 위에서 건조시킨다. 용매의 증발 후에, 잔류물을 30 분 동안 200 mL n-헵탄에서 60°C에서 교반한다. 여과 후에 21.3 g (32.8 mmol, 93%) 의 생성물 **11a** 가 회갈색 고체로서 수득된다.

[0179]

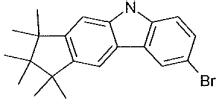
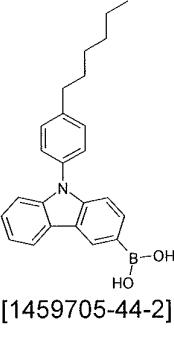
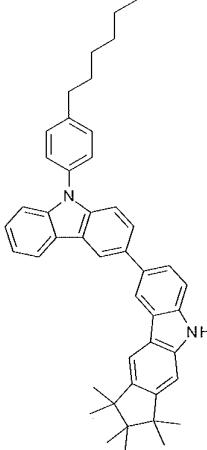
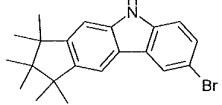
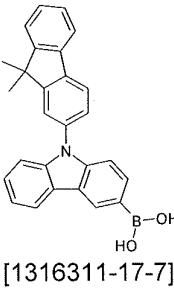
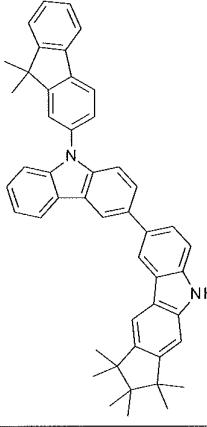
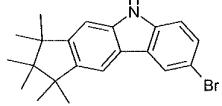
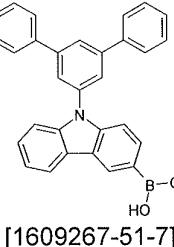
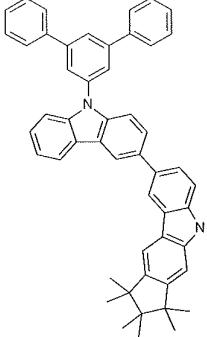
유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	유리체	생성물	수율 [%]
11b		 [854952-58-2]		89
11c		 [1379585-25-7]		92
11d		 [1133058-06-6]		74
11e		 [1372179-42-4]		82

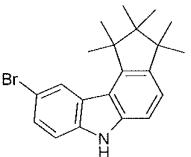
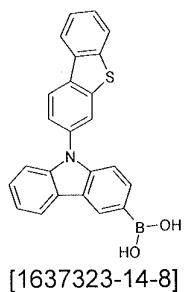
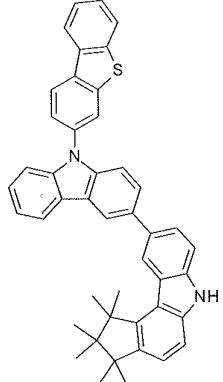
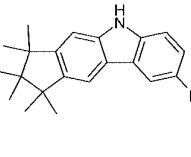
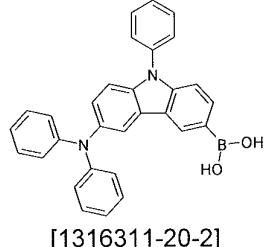
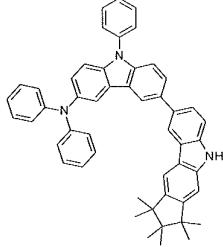
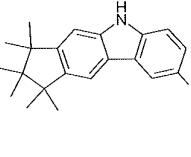
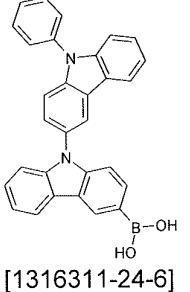
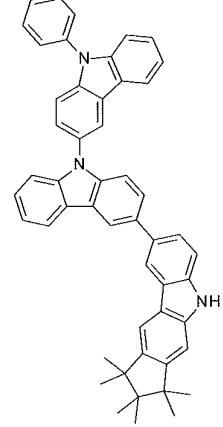
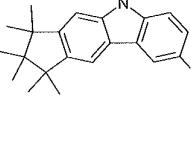
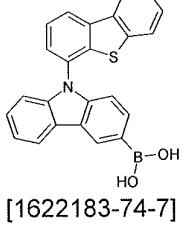
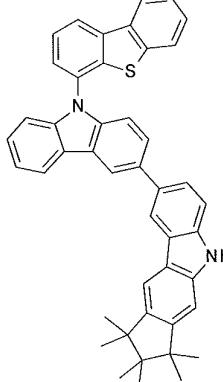
[0180]

11f		 [1416814-68-0]		91
11g		 [1028648-22-7]		82
11h		 [1133058-05-5]		96
11i		 [1373359-70-6]		84

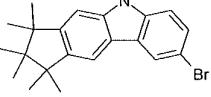
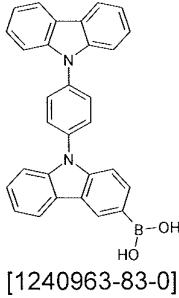
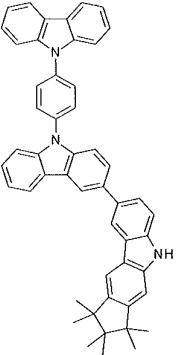
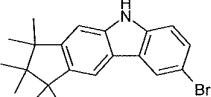
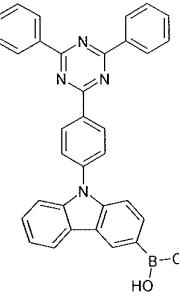
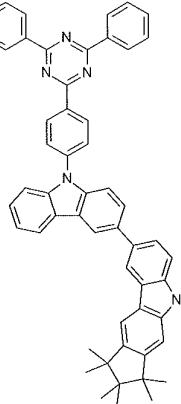
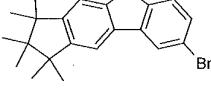
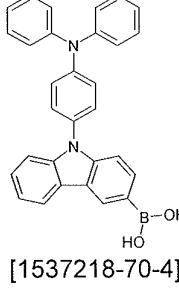
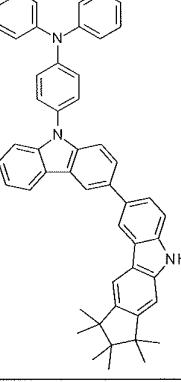
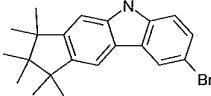
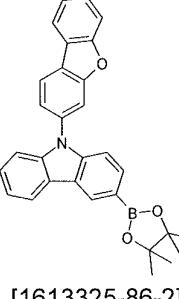
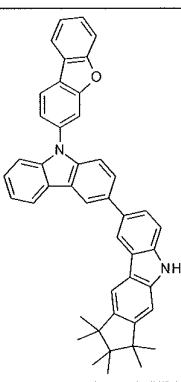
[0181]

11j		 [1459705-44-2]		55
11k		 [1316311-17-7]		78
11l		 [1609267-51-7]		96

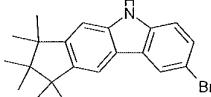
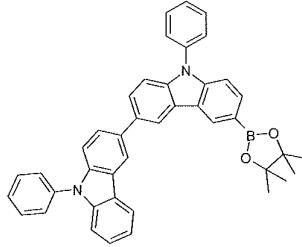
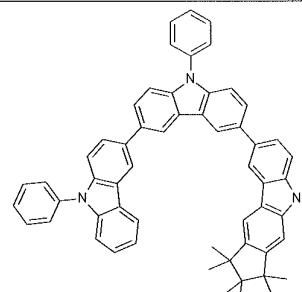
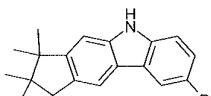
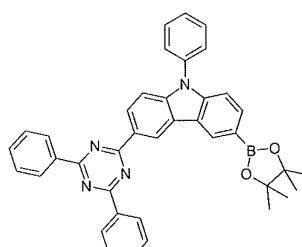
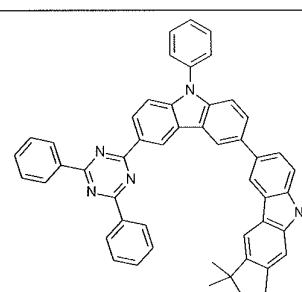
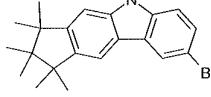
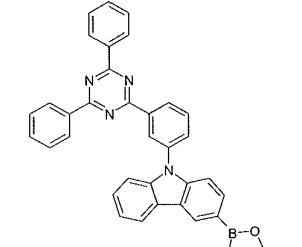
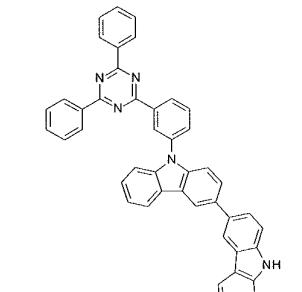
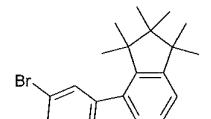
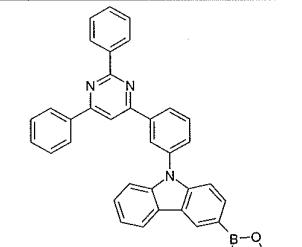
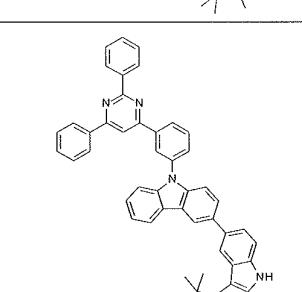
[0182]

11m				86
11n				71
11o				32
11p				56

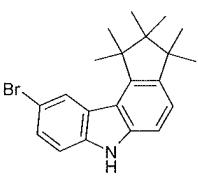
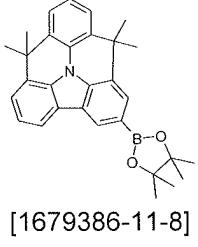
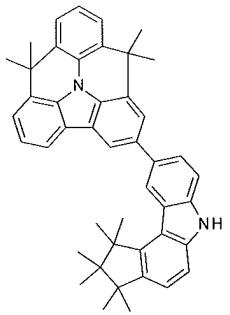
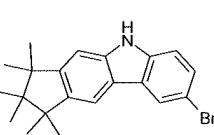
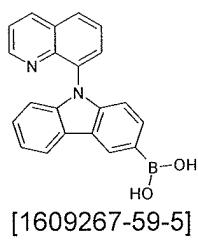
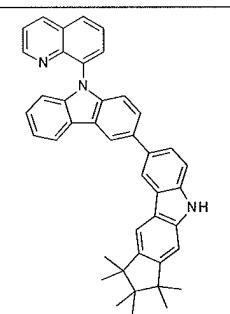
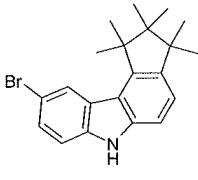
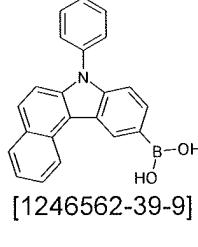
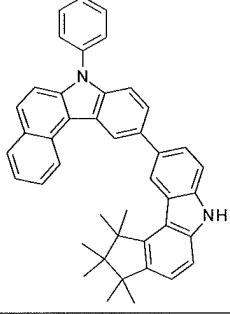
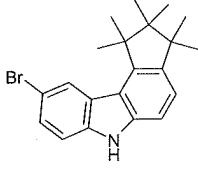
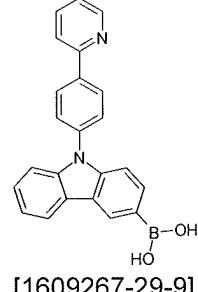
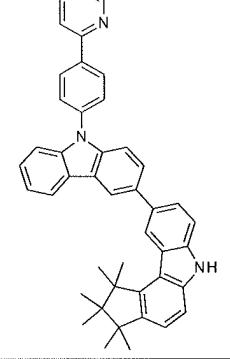
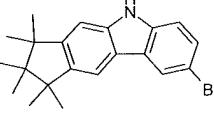
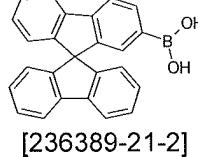
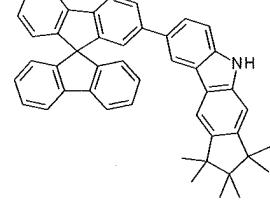
[0183]

11q		 [1240963-83-0]		79
11r		 [1557122-53-8]		87
11s		 [1537218-70-4]		72
11t		 [1613325-86-2]		83

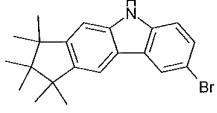
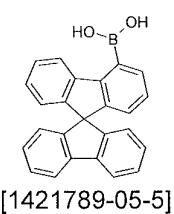
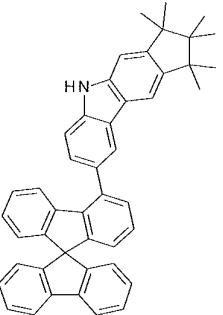
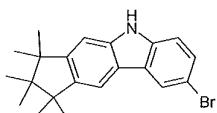
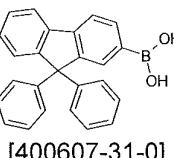
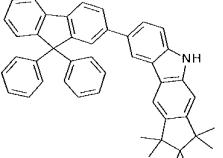
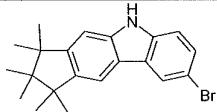
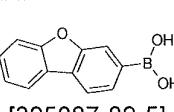
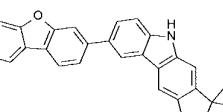
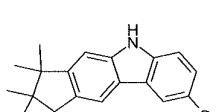
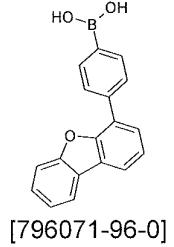
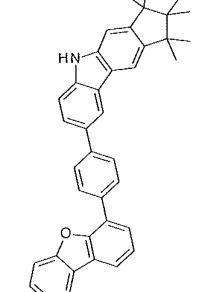
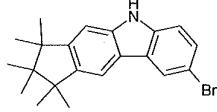
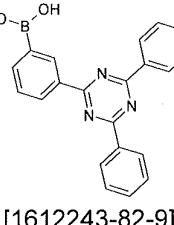
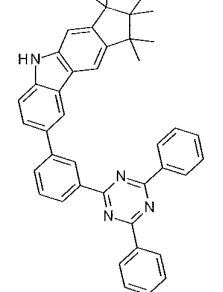
[0184]

11u				84
11v				46
11w				88
11x				86

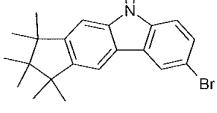
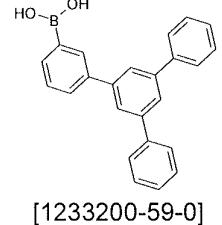
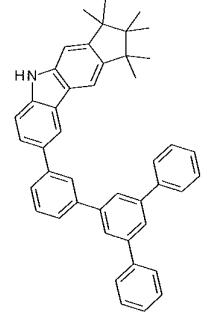
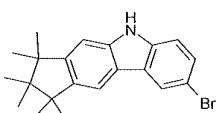
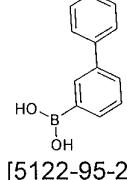
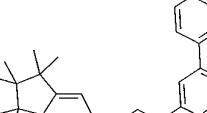
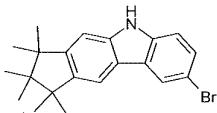
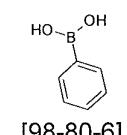
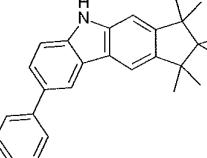
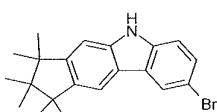
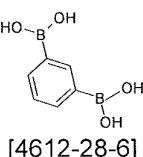
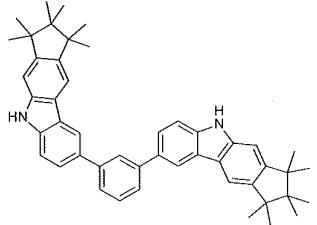
[0185]

11y		 [1679386-11-8]		63
11z		 [1609267-59-5]		51
11aa		 [1246562-39-9]		68
11ab		 [1609267-29-9]		94
11ac		 [236389-21-2]		69

[0186]

11ad				95
11ae				76
11af				82
11ag				87
11ah				91

[0187]

11ai		 [1233200-59-0]		94
11aj		 [5122-95-2]		85
11ak		 [98-80-6]		83
11al		 [4612-28-6]		76

[0188]

실시예 4

[0189]

7-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-9-페닐-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오レン-6-일)-12,12-디메틸-10-페닐-10,12-디하이드로-10-아자-인데노[2,1-b]플루오렌 (13a) 의 합성

[0190]

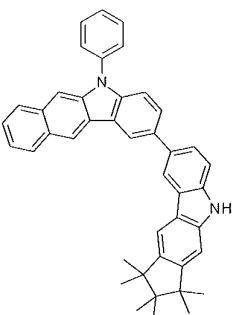
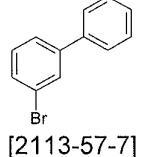
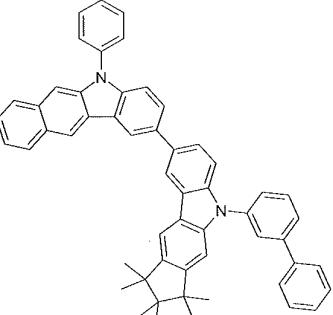
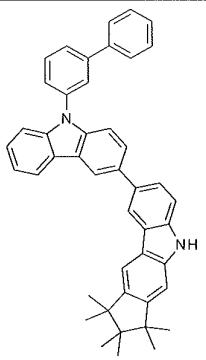
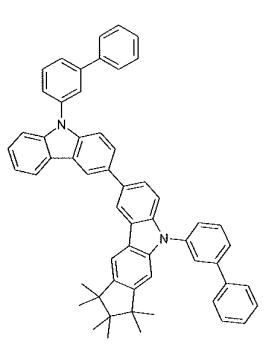
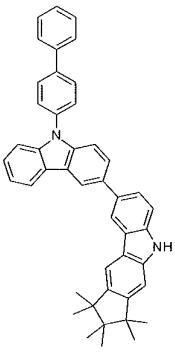
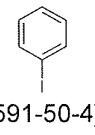
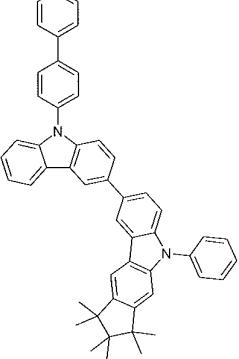
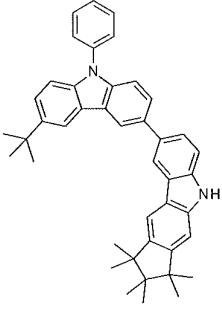
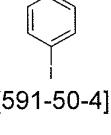
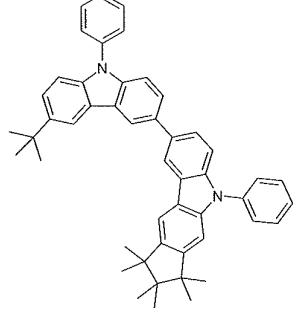
20.0 g (30.8 mmol, 1.0 당량) 7-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1,2,3,9-테트라하이드로-9-아자-시클로펜타[b]플루오렌-6-일)-12,12-디메틸-10-페닐-10,12-디하이드로-10-아자-인데노[2,1-b]플루오렌 **11a**, 3.57 ml (33.9 mmol, 1.10 당량) 브로모벤젠 및 8.88 g (92.5 mmol, 3.0 당량) 소듐-*tert*-부톡시드를 500 ml 건조 톨루엔에 용해시킨다. 30 분 동안 탈기 후에, 138 mg (0.616 mmol, 0.02 당량) 팔라듐(II)-아세테이트 및 1.23 ml (1.23 mmol, 0.04 당량)의 트리-*tert*-부틸포스핀 용액 (톨루엔 중 1 mol/l) 을 첨가한다. 반응물을 2 일 동안 환류하면서 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 셀라이트 위에서 여과한다. 여과물을 약 50 ml로 농축시키고, 500 ml 햅탄을 첨가한다. 혼합물을 1 시간 동안 교반하고, 침전물을 여과하고 건조시킨다. 18.6 g (25.7 mmol, 83%)의 회색 고체가 미가공 (crude) 생성물로서 수득된다. 생성물을 햅탄/톨루엔 5:1로 고온 추출에 의해 정제하고, 톨루엔/아세토니트릴로 3 회 재결정화시킨다. 2 회 승화 후에 2.45 g (3.38 mmol, 11%)의 최종 생성물 **13a** 가 무색 고체로서 99.9% 초과의 순도 (HPLC)로 수득된다.

[0192]

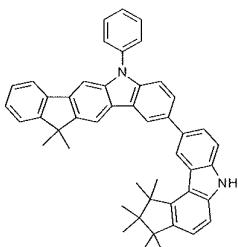
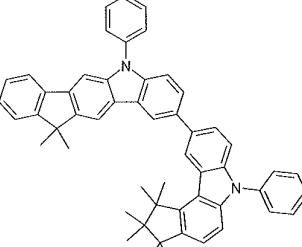
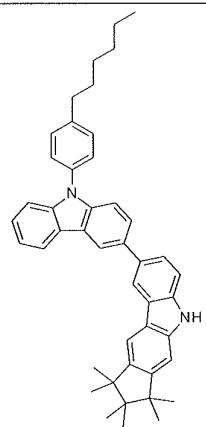
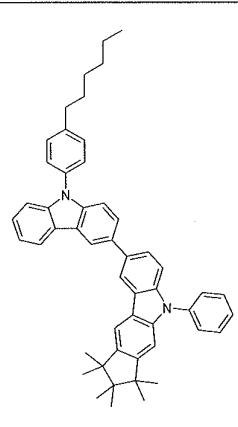
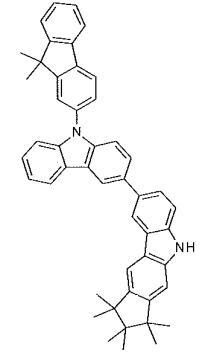
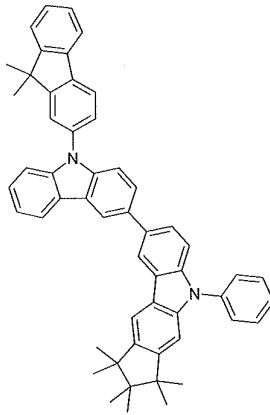
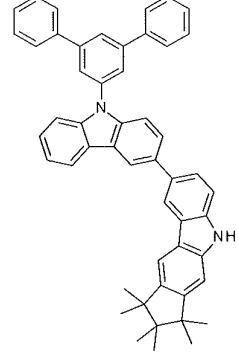
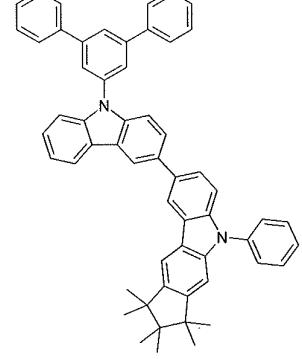
유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	유리체	생성물	수율 [%]
13b				43
13c				56
13d				23

[0193]

13e		 [2113-57-7]		44
13f		 [2113-57-7]		38
13g		 [591-50-4]		59
13h		 [591-50-4]		21

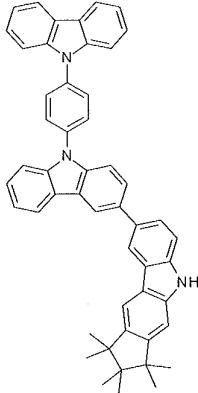
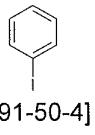
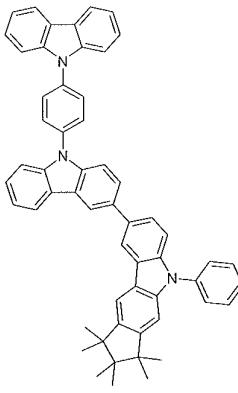
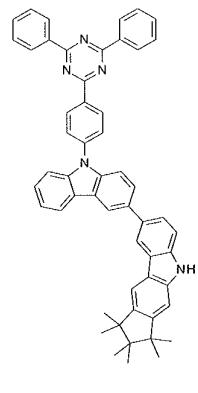
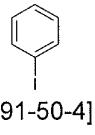
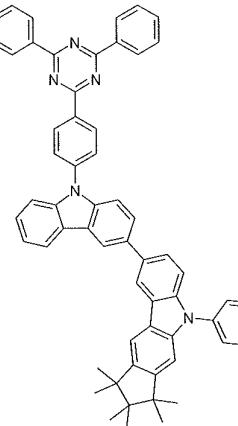
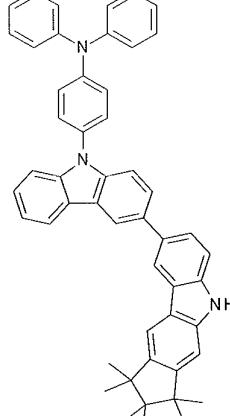
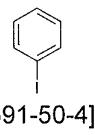
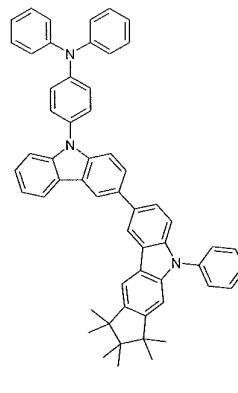
[0194]

13i		 [591-50-4]		17
13j		 [591-50-4]		45
13k		 [591-50-4]		19
13l		 [591-50-4]		54

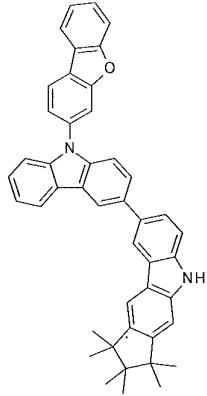
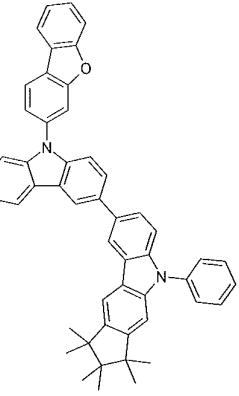
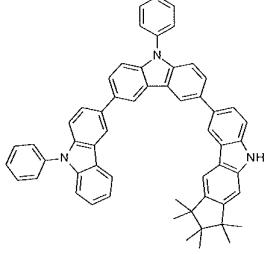
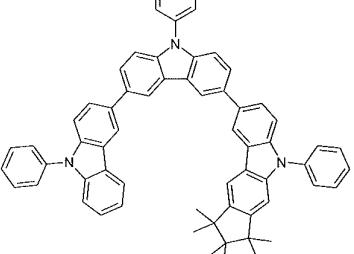
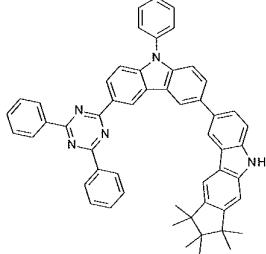
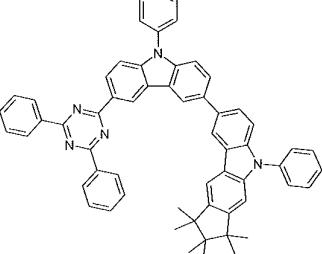
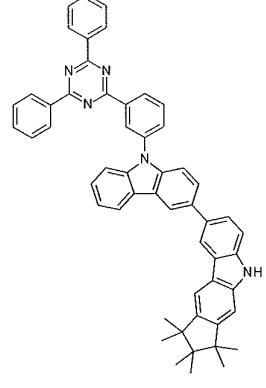
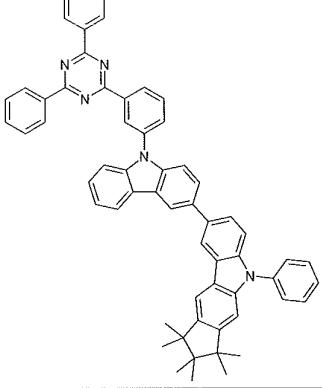
[0195]

13m		 [591-50-4]		61
13n		 [591-50-4]		15
13o		 [591-50-4]		24
13p		 [591-50-4]		33

[0196]

13q				38
13r				41
13s				21

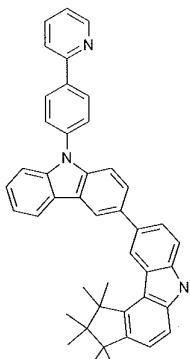
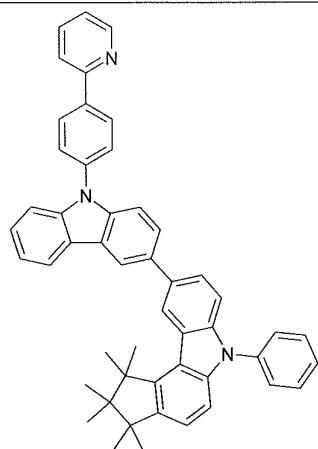
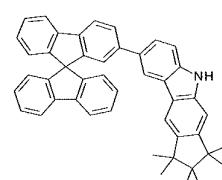
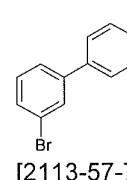
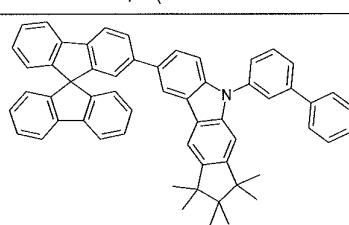
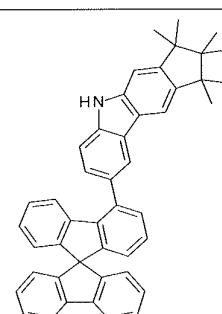
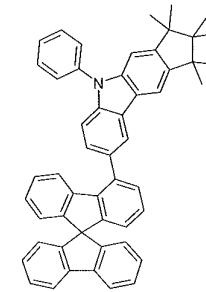
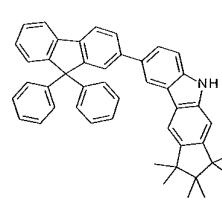
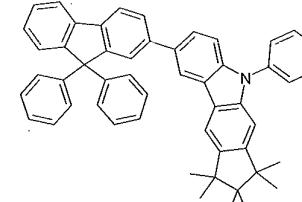
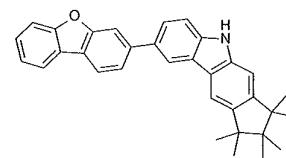
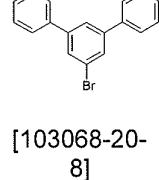
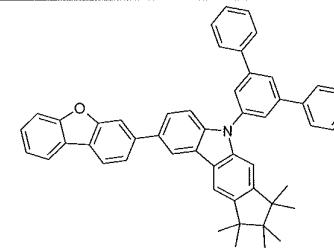
[0197]

13t		[591-50-4]		18
13u		[591-50-4]		53
13v		[591-50-4]		27
13w		[591-50-4]		36

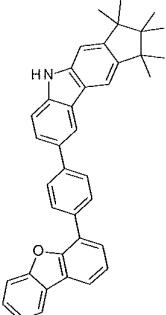
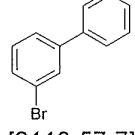
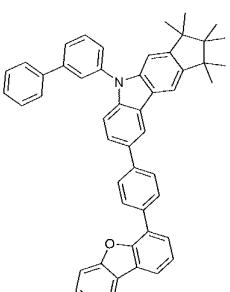
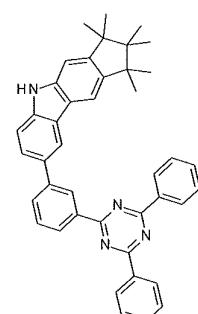
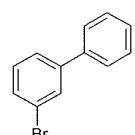
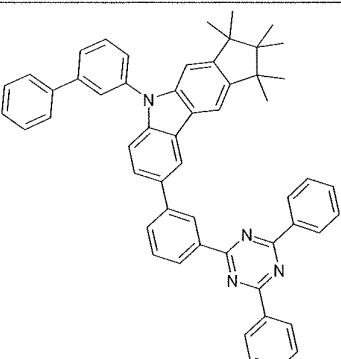
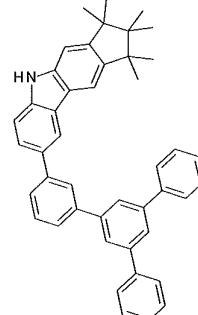
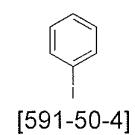
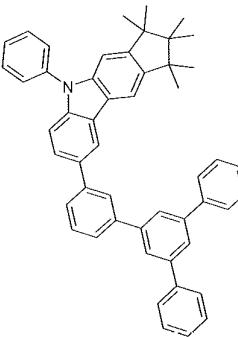
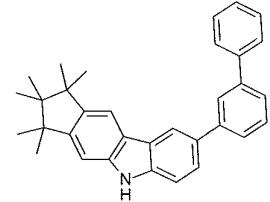
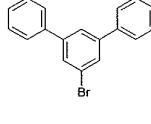
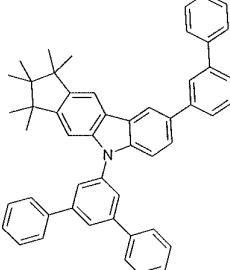
[0198]

13x				19
13y				53
13z				23
13aa				65

[0199]

13ab		 [591-50-4]		34
13ac		 [2113-57-7]		71
13ad		 [591-50-4]		59
13ae		 [591-50-4]		35
13af		 [103068-20-8]		42

[0200]

13ag		 [2113-57-7]		39
13ah		 [2113-57-7]		64
13ai		 [591-50-4]		28
13aj		 [103068-20-8]		31

[0201]

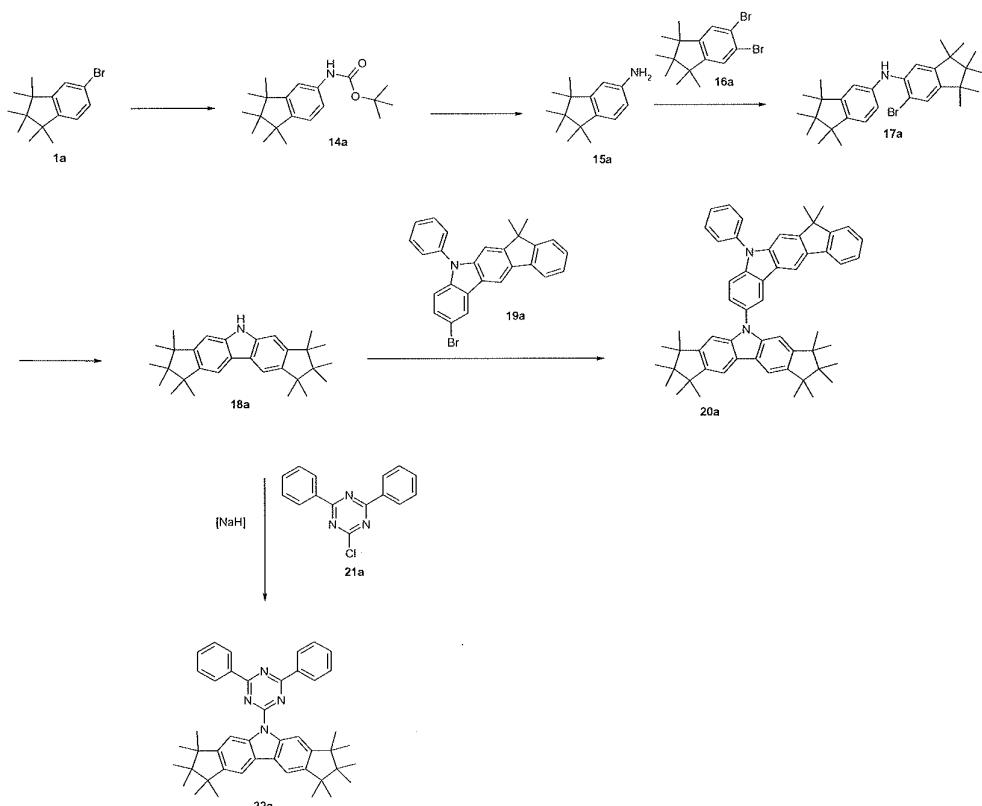
13ak				47
13al				51

[0202]

실시예 5

[0204]

(6-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-아민 (17a) 의 합성



[0205]

(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-카르bam산 tert-부틸 에스테르 (14a) 의 합성

[0207]

50.0 g (178 mmol, 1.0 당량) 5-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단 **1a**, 31.2 g (267 mmol, 1.5 당량) *tert*-부틸카르바메이트 및 146 g (356 mmol, 2.0 당량) 세슘 카르보네이트를 750 mL *tert*-부탄에 용해시키고, 20 분 동안 털기한다. 그 후, 6.52 g (7.12 mmol, 0.04 당량) 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 및 4.38 g (10.7 mmol, 0.04 당량) S-Phos 을 첨가하고, 혼합물 밤새 환류시킨다. 반응이 끝난 후에, 용매를 진공 중에서 제거한다. 52.0 g (164 mmol, 92%) 갈색빛 오일이

수득된다.

[0208] 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일아민 (15a) 의 합성

52.0 g (164 mmol, 1.0 당량) (1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-카르bam산 tert-부틸 에스테르 **14a** 를 500 mL 디클로로메탄에 용해시키고, 63.2 mL (820 mmol, 5.0 당량) 트리플루오로아세트산으로 처리한다. 반응물을 실온에서 14 시간 동안 교반하고, 반응이 끝난 후에, 용매를 증발시키고, 미가공물을 에틸아세테이트에 재용해시키고, 소듐 카르보네이트로 세척한다. 용액을 소듐 설페이트 위에서 건조시키고, 용매를 진공 중에서 제거한다. 31.7 g (146 mmol, 89%) 의 요망되는 생성물 **15a** 가 약간 갈색빛 오일로서 수득된다.

[0210] (6-브로모-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-(1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일)-아민 (17a) 의 합성

2 L 4-목 플라스크 내에서 30.0 g (138 mmol, 1.0 당량) 의 1,1,2,2,3,3-헥사메틸-인단-5-일아민 **15a** 을 53.3g (148 mmol, 1.07 당량) 5,6-디브로모-2,3-디하이드로-1,1,2,2,3,3-헥사메틸-1H-인덴 [1541101-19-2] **16a** 및 35.5 g (359 mmol, 2.6 당량) 소듐-tert-부톡시드와 함께 600 mL 의 전조된 톨루엔 중에 용해시킨다. 혼합물을 30 분 동안 탈기한 후, 310 mg (1.38 mmol, 0.01 당량) 의 팔라듐(II)-아세테이트 및 765 mg (1.38 mmol, 0.01 당량) 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센을 첨가한다. 반응물을 12 시간 동안 100°C 로 가열한다. 반응이 끝난 후에, 200 mL 물을 첨가하고, 혼합물 부가적 45 분 동안 교반한다. 그 후, 수성 상을 분리하고, 유기 상을 물로 3 회 세척한다. 조합된 수성 층을 톤루엔으로 1 회 추출한다. 조합된 유기 층을 소듐 설페이트 위에서 건조시키고, 용매를 진공 중에서 제거한다. 43.2 g (86.9 mmol, 63%) 의 요망되는 이차 아민 **17a** 가 갈색빛 오일로서 수득된다.

[0212] 유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	유리체	생성물	수율 [%]
17b				45

[0213]

17c				65
17d				78
17e				62
17f				71
17g				52
17h				59
17i				83

[0214]

[0215] 실시예 6[0216] 화합물 18a 의 합성

1 L 4-목 플라스크에 43.0 g (86.6 mmol, 1.0 당량) 의 **17a**, 29.9 g (217 mmol, 2.5 당량) 포타슘 카르보네이트 및 500 mL 의 1-메틸-2-피롤리돈을 채운다. 혼합물을 25 분 동안 탈기한 후에, 2.65 g (26.0 mmol, 0.30 당량) 피발산, 389 mg (1.73 mmol, 0.02 당량) 팔라듐(II)-아세테이트 및 틀루엔 중 3.46 mL (3.46 mmol, 0.04 당량) 의 1 mol/ℓ 트리-*tert*-부틸포스핀 용액을 첨가한다. 반응물을 밤새 130°C에서 교반하고, 반

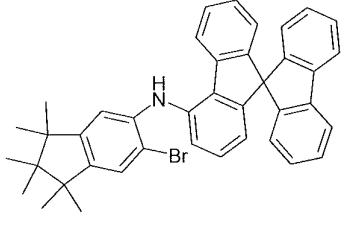
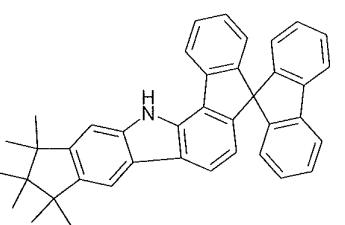
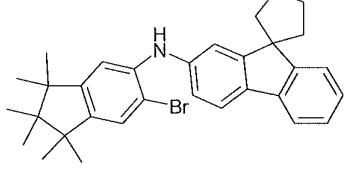
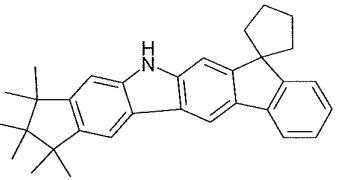
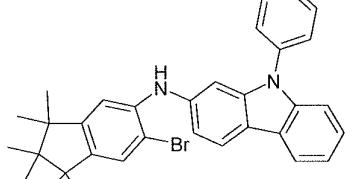
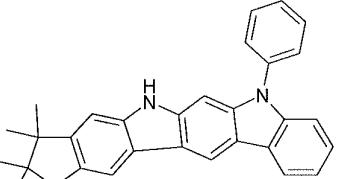
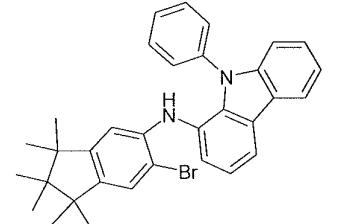
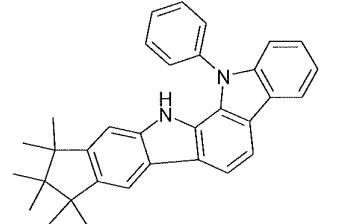
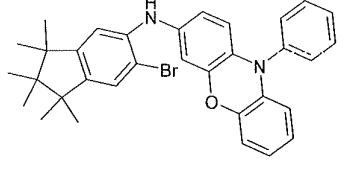
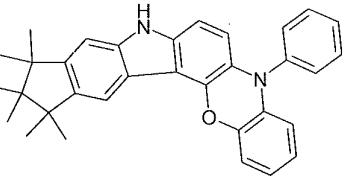
응이 끝난 후에, 용매 및 피발산을 진공 중에서 제거하고, 남은 고체를 50 mL 톨루エン에 용해시킨다. 용액을 75 mL 물로 3 회 세척하고, 소듐 철페이트 위에서 건조시킨다. 용매의 증발 후에 미가공 생성물을 n-헵坦/톨루엔으로부터 결정화에 의해 정제한다. 23.7 g (56.9 mmol, 66%) 의 생성물 **18a** 가 담갈색 결정으로서 수득된다.

[0218]

유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	생성물	수율 [%]
18b			37
18c			24
18d			74

[0219]

18e			88
18f			38
18g			21
18h			91
18i			42

[0220]

실시예 7

[0221]

화합물 20a 의 합성

[0223]

25.0 g (56.9 mmol, 1.00 당량) 7-브로모-12,12-디메틸-10,12-디하이드로-10-아자-인데노[2,1-b]플루오린 **19a** 를 23.7 g (56.9 mmol, 1.00 당량)의 유리체 **18a** 및 8.46 g (85.3 mmol, 1.50 당량) 소듐-*t*-부톡시드와 함께 500 mL의 건조된 톨루엔에 용해시킨다. 반응물을 30 분 동안 탈기한 후에 1.30 g (1.42 mmol, 0.03 당량) 트리스(디벤질리덴-아세톤)-디-팔라듐(0) 및 2.84 mL (2.84 mmol, 0.05eq) 트리-*tert*-부틸포스핀용액을 첨가한다. 혼합물을 밤새 환류시키고, 반응이 끝난 후에 용액을 진공 중에서 농축시킨다. 침전물을 여과하고, 물 및 에탄올로 세척한다. 생성물을 헵탄/톨루엔 3:1 으로 고온 추출에 의해 정제하고, 톨루엔/헵탄으로 3 회 재결정화시킨다. 2 회 승화 후에 19.8 g (25.6 mmol, 45%)의 최종 생성물 **20a** 가 무색 고체로서 99.9% 초과 (HPLC)의 순도로 수득된다.

[0224]

유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	유리체	생성물	수율 [%]
20b		 [103068-20-8]		56
20c		 [1153-85-1]		61
20d		 [955959-84-9]		34

[0225]

20e				45
20f				17
20g				37
20h				47
20i				21

[0226]

20j				29
20k				53
20l				26
20m				44

[0227]

실시예 8

[0229]

화합물 22a 의 합성:

[0230]

50 mL 건조된 DMF 중 1.73 g (43.3 mmol, 1.2 당량) 60 wt-% 소듐 하이브리드의 분산액에 50 mL 건조된 DMF 중 15.0 g (36.1 mmol, 1.0 당량)의 유리체 20a를 서서히 첨가한다. 반응이 끝난 후에 또다른 50 mL의 톨루엔 중 9.66 g (36.1 mmol, 1.0 당량)의 2-클로로-4,6-디페닐-[1,3,5]트리아진을 혼합물에 첨가한다. 밤새 교반 후에 100 mL 물을 드롭방식으로 (drop-wise) 첨가하고, 침전물 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하고, 진공 중에서 건조시킨다. 생성물을 햅탄/톨루엔 1:1로 고온 추출에 의해 정제하고, 톨루엔/헵탄으로 2 회 재결정화시킨다. 2 회 승화 후에 7.30 g (11.3 mmol, 31%)의 최종 생성물 20a가 무색 고체로서 99.9% 초과의 순도 (HPLC)로 수득된다.

[0231]

유사하게 하기 화합물이 얻어질 수 있다:

화합물	유리체	유리체	생성물	수율 [%]
22b		[3842-55-5]		45
22c		[2915-16-4]		61
22d		[3842-55-5]		22
22e		[2915-16-4]		38

[0232]

22f		[3842-55-5]		12
22g		[3842-55-5]		19

[0233]

[0234] 실시예 9**[0235] 디바이스 제조 및 특성분석**

하기 실시예 V1 내지 E13 (표 1 및 2 참조) 은 다양한 OLED 의 데이터를 보여준다.

[0237] 실시예 V1-E13 의 기판 전처리: 구조화된 ITO (50 nm, 인듐 주석 옥시드) 를 갖는 유리 플레이트를 20 nm PEDOT:PSS (폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌솔포네이트, Heraeus Precious Metals GmbH Germany 로 부터의 CLEVIOS™ P VP AI 4083, 수계 용액으로부터 스판-코팅됨) 로 코팅하고, 기판을 형성하며, 이 기판 위에서 OLED 가 가공된다.

[0238] OLED 는 원칙적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 정공-수송층 (HTL) / 임의적 중간층 (IL) / 전자-차단층 (EBL) / 방사층 (EML) / 임의적 정공-차단층 (HBL) / 전자-수송층 (ETL) / 임의적 전자-주입층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드를 알루미늄 층에 의해 100 nm 의 두께로 형성한다. 정확한 층 구조는 표 1 에 나타나 있다. OLED 제작에 사용된 재료는 표 3 에 제시되어 있다.

[0239] 모든 재료를 진공 체임버에서 열 증착에 의해 적용한다. 방사층은 여기에서 항상 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 방사 도판트 (이미터) 로 이루어지며, 방사 도판트 (이미터) 는 매트릭스 재료 또는 매트릭스 재료들과 특정 부피 비율로 동시-증발에 의해 혼합된다. IC1:M1:TEG1 (55%:35%:10%) 와 같은 표현은 여기에서 재료 IC1 이 층에 55% 의 부피 비율로 존재하고, M1 이 층에 35% 의 부피 비율로 존재하고, TEG1 이 층에 10% 의 부피 비율로 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자-수송층은 또한 두 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0240] OLED 는 표준 방법에 의해 특성분석된다. 이 목적을 위해, 전자발광 스펙트럼, 전류 효율 (CE1000, 1000 cd/m² 에서 cd/A 로 측정됨), 발광 효율 (LE1000, 1000 cd/m² 에서 lm/W 로 측정됨), 외부 양자효율 (EQE1000, 1000 cd/m² 에서 % 로 측정됨) 및 전압 (U1000, 1000 cd/m² 에서 V 로 측정됨) 을 램버시안 (Lambertian) 방사 프로파일을 추정하여 전류/전압/휘도 특성선 (IUL 특성선) 으로부터 확인한다. 전자발광 (EL) 스펙트럼을 1000 cd/m² 의 광밀도에서 기록하고, CIE 1931 x 및 y 좌표를 그 후 EL 스펙트럼으로부터 계산한다.

[0241] 다양한 OLED 의 디바이스 데이터가 표 2 에 요약되어 있다. 실시예 V1 은 최신 기술에 따른 비교예이다. 실시예 E1-E13 은 본 발명의 OLED 의 데이터를 보여준다.

[0242] 하기 섹션에서 본 발명의 OLED 의 이점을 보여주는 여러 실시예가 더욱 상세히 기재되어 있다.

[0243] 인광 OLED 에서 호스트 재료로서의 발명의 화합물의 용도

[0244] 호스트 재료로서의 본 발명의 화합물의 사용은 최신 기술 재료에 비해, 특히 디바이스 효율에 관하여, 유의하게 개선된 OLED 디바이스 데이터를 초래한다.

[0245] IC1 과 혼합된 호스트로서의 본 발명의 재료 13a 의 사용은 재료 IC3 을 함유하는 디바이스에 비해 10% 개선된 외부 양자 효율을 초래한다 (실시예 V1 과 E1 의 비교).

[0246]

표 1: OLED 층 구조

Bsp.	HIL 두께	IL 두께	HTL 두께	EBL 두께	EML 두께	HBL 두께	ETL 두께
V1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E1	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:13a:TEG1 (65%:30%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E2	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:13f:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E3	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	13v:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 80nm	13aa 10nm	IC1:IC3:TEG1 (25%:65%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E5	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:13ag:TEG1 (35%:55%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E6	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:13aj:TEG1 (35%:55%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E7	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:20g:TEG1 (45%:50%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E8	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:20h:TEG1 (45%:50%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E9	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	20j:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 80nm	20m 10nm	IC1:IC3:TEG1 (25%:65%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E11	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	22c:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E12	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	22f:TEG1 (90%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm
E13	---	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:13p:TEG1 (45%:45%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 30nm

[0247]

표 2: OLED 디바이스 데이터

실시예	U1000 (V)	CE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	1000 cd/m ² 에서의 CIE x/y
V1	3.3	60	57	16.1%	0.32/0.64
E1	3.4	66	61	17.8%	0.32/0.63
E2	3.5	63	57	16.9%	0.32/0.64
E3	3.8	60	50	16.5%	0.32/0.63

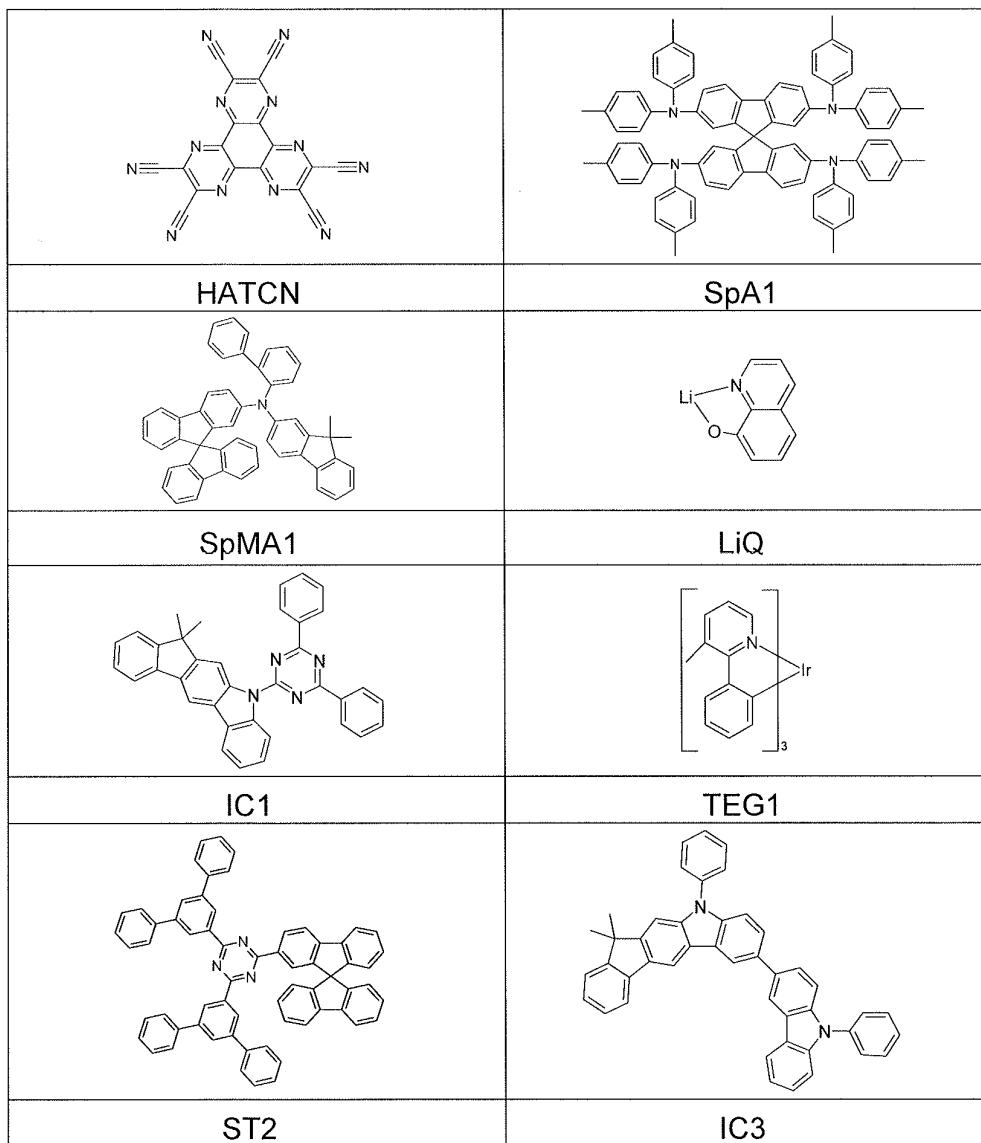
[0249]

E4	3.6	55	48	15.2%	0.31/0.64
E5	3.7	60	51	16.7%	0.33/0.63
E6	3.8	62	51	16.9%	0.34/0.63
E7	3.6	63	55	17.1%	0.33/0.63
E8	3.7	64	54	17.3%	0.33/0.63
E9	3.3	55	52	15.5%	0.32/0.63
E10	3.4	59	55	15.9%	0.33/0.63
E11	3.6	60	52	16.4%	0.32/0.63
E12	3.6	58	51	15.7%	0.33/0.63
E13	3.5	61	55	16.7%	0.32/0.64

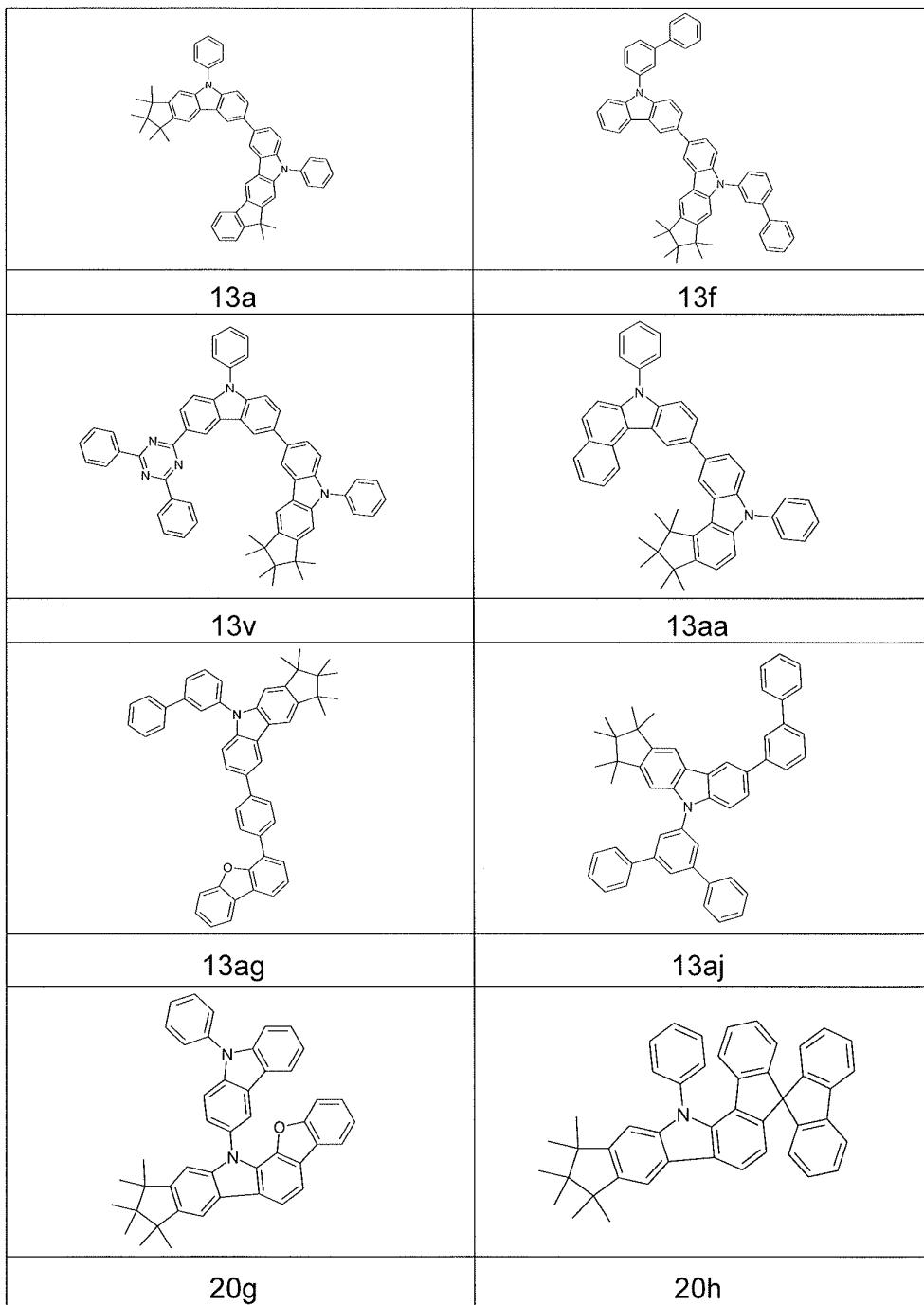
[0250]

[0251]

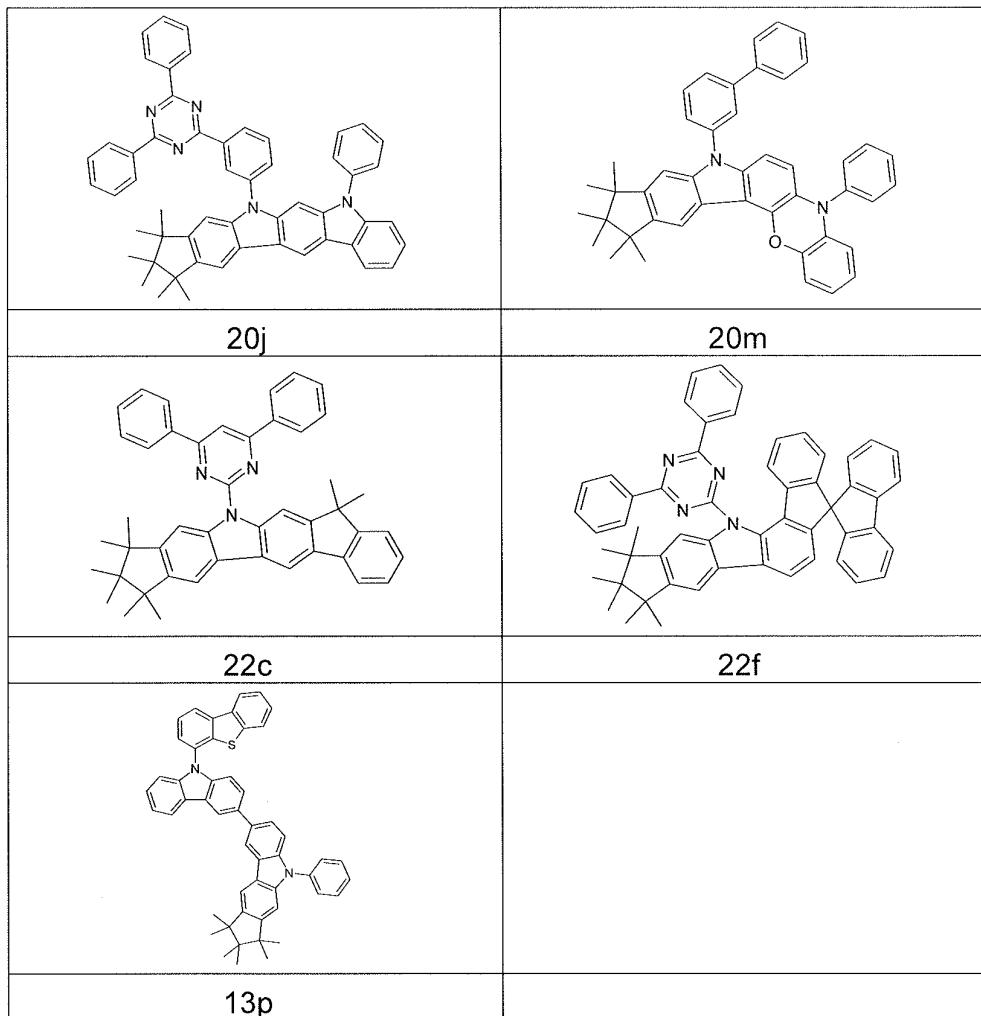
표 3: OLED 재료의 화학 구조



[0252]



[0253]



[0254]