(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월21일
(11) 등록번호 10-2157994
(24) 등록일자 2020년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07F 5/02* (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01) *C07F 9/6584* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 5/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7008326
(22) 출원일자(국제) 2013년09월11일
심사청구일자 2018년04월18일
(85) 번역문제출일자 2015년04월01일
(65) 공개번호 10-2015-0056567
(43) 공개일자 2015년05월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/074561
(87) 국제공개번호 WO 2014/042197
국제공개일자 2014년03월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-199232 2012년09월11일 일본(JP)
JP-P-2013-140007 2013년07월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140008395 A*
J. AM. CHEM. SOC., 2011년 10월 25일, vol. 133, No. 46, p. 18614-18617
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고쿠리츠 다이가쿠 호진 교토 다이가쿠
일본 교토후 교토시 사쿄쿠 요시다혼마치 36반치 1
제이엔씨 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2쵸메 2반 1고
(72) 발명자
오노 요헤이
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라겡큐쇼 나이
시렌 가즈시
일본 지바켄 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

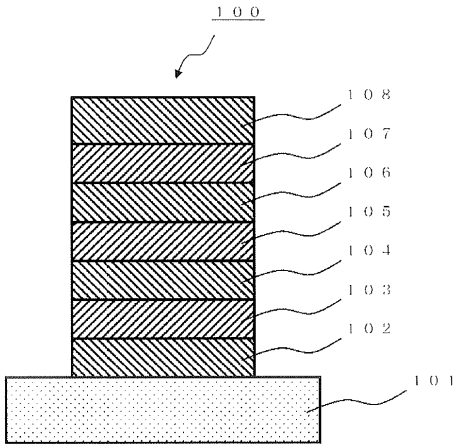
전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **유기 전계 발광 소자용 재료, 유기 전계 발광 소자, 표시 장치 및 조명 장치**

(57) 요 약

구동 전압 및 전류 효율을 향상시킨 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 질소 원자와 다른 헤테로 원자 또는 금속 원자 (X) 가 비방향 고리 내에서 인접하는 다고리 방향족 화합물을 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용함으로써, 상기 특성을 향상시킨 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 7/22 (2013.01)
C07F 9/65846 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
C09K 2211/1014 (2013.01)
(72) 발명자
이쿠타 도시아키
일본 지바켕 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라겡큐쇼 나이
니 징핑
일본 지바켕 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라겡큐쇼 나이
마츠시타 다케시
일본 지바켕 이치하라시 고이카이간 5반치노 1 제이엔씨 석유 화학 주식회사 이치하라겡큐쇼 나이
하타케야마 다쿠지
일본 교토후 우지시 고카쇼 고쿠리츠 다이가쿠 호진 교토 다이가쿠 가가쿠겡큐쇼 나이
나카무라 마사하루
일본 교토후 우지시 고카쇼 고쿠리츠 다이가쿠 호진 교토 다이가쿠 가가쿠겡큐쇼 나이
하시모토 시구마
일본 교토후 우지시 고카쇼 고쿠리츠 다이가쿠 호진 교토 다이가쿠 가가쿠겡큐쇼 나이

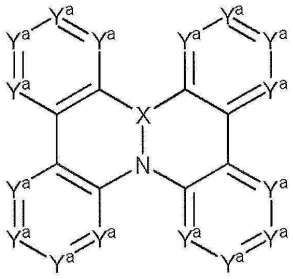
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치되고, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 갖는, 유기 전계 발광 소자.



(II)

(상기 식 (II) 중,

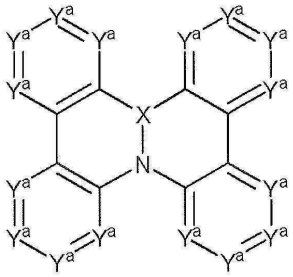
X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

Y^a 는 각각 독립적으로 C 또는 N 이고, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 되어도 되고, 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고, 인접하는 2 개의 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 2

양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는, 정공 수송층용 재료를 함유하는 정공 수송층 및 정공 주입층용 재료를 함유하는 정공 주입층 중 적어도 1 개의 층을 갖는, 유기 전계 발광 소자.



(II)

(상기 식 (II) 중,

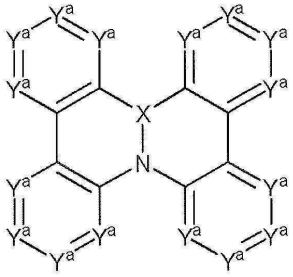
X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

Y^a 는 각각 독립적으로 C 또는 N 이고, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 되어도 되고, 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고, 인접하는 2 개의 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 3

양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 음극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는, 정공 저지층용 재료를 함유하는 정공 저지층, 전자 수송층용 재료를 함유하는 전자 수송층 및 전자 주입층용 재료를 함유하는 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층을 갖는, 유기 전계 발광 소자.



(II)

(상기 식 (II) 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

Y^a 는 각각 독립적으로 C 또는 N 이고, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 되어도 되고, 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로,

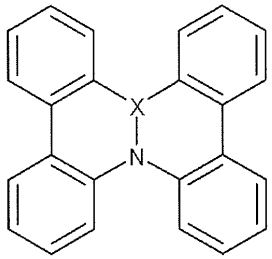
디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고, 인접하는 2 개의 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조가 하기 일반식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조인, 유기 전계 발광 소자.



(III-1)

(상기 식 (III-1) 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

상기 식 중의 벤젠 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

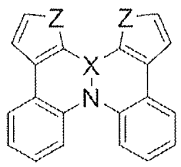
상기 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

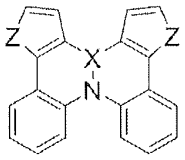
상기 식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

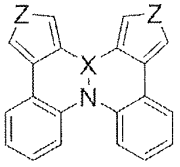
청구항 5

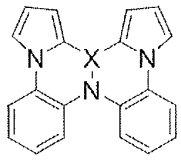
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

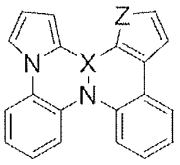
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조가 하기 일반식 (III-11) ~ (III-13) 및 일반식 (III-33) ~ (III-36) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조인, 유기 전계 발광 소자.

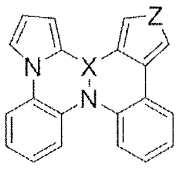

(III-11)

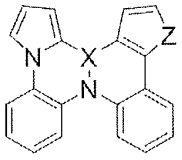

(III-12)


(III-13)


(III-33)


(III-34)


(III-35)


(III-36)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

Z 는 N, O, S 또는 Se 이고,

상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

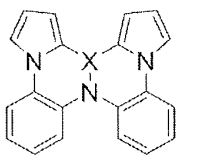
상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

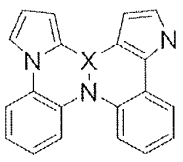
상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

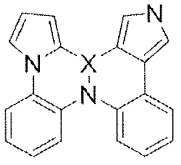
청구항 6

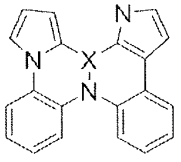
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조가 하기 일반식 (III-33) 및 일반식 (III-55) ~ (III-57) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조인, 유기 전계 발광 소자.


(III-33)


(III-55)


(III-56)


(III-57)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환

또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

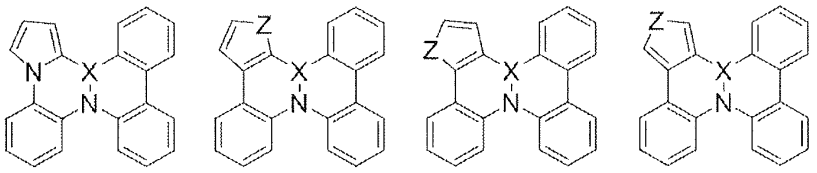
상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조가 하기 일반식 (III-32) 및 일반식 (III-5) ~ (III-7) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조인, 유기 전계 발광 소자.



(III-32) (III-5) (III-6) (III-7)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

Z 는, N, O, S 또는 Se 이고,

상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

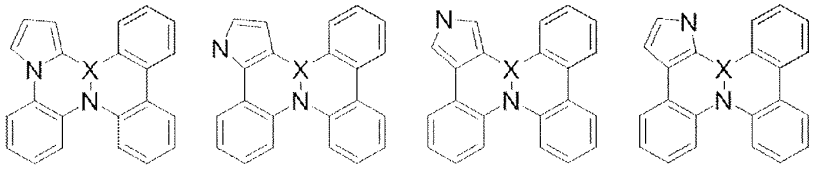
상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조가 하기 일반식 (III-32) 및 일반식 (III-58) ~ (III-60) 중 어느 것

으로 나타내는 부분 구조인, 유기 전계 발광 소자.



(III-32) (III-58) (III-59) (III-60)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 이 치환기는, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

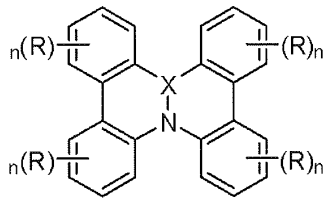
상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는, 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

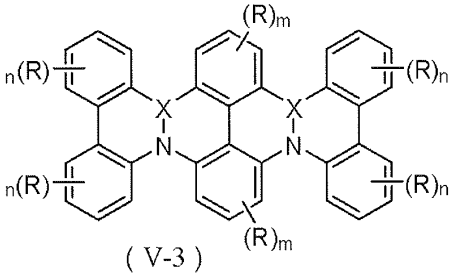
청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

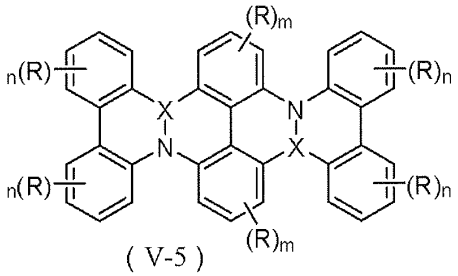
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-1), 일반식 (V-3), 일반식 (V-5), 일반식 (V-15), 또는 일반식 (V-16) 으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



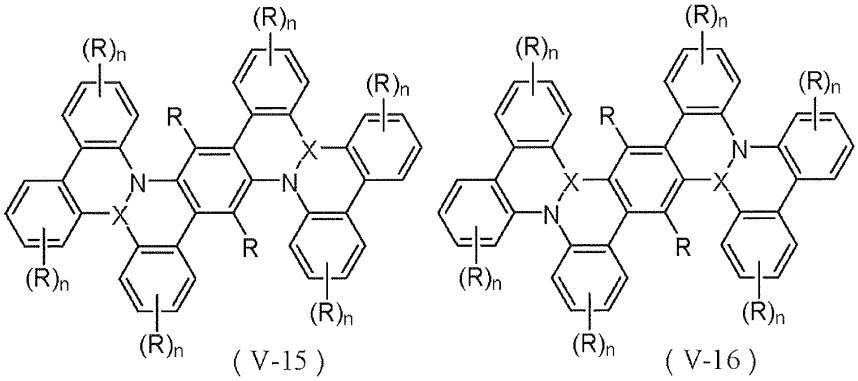
(V-1)



(V-3)



(V-5)



(V-15) (V-16)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

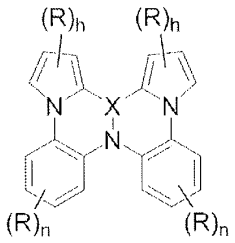
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

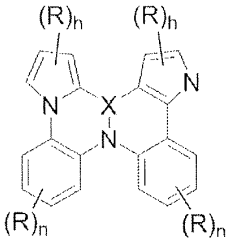
청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

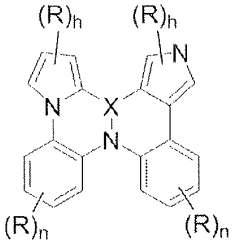
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-27) ~ (V-30) 중 어느 것으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



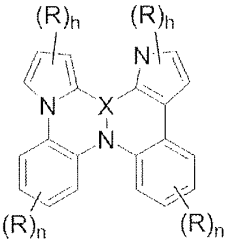
(V-27)



(V-28)



(V-29)



(V-30)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되어, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

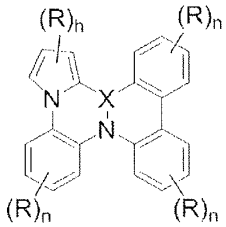
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

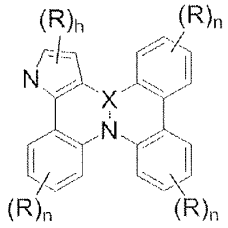
청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

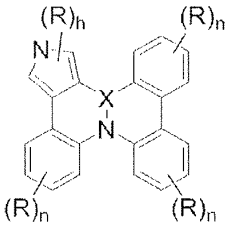
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-31) ~ (V-34) 중 어느 것으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



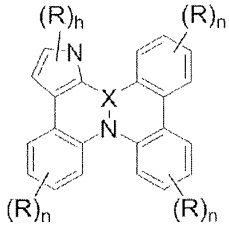
(V-31)



(V-32)



(V-33)



(V-34)

(상기 각 식 중,

X 는 B, P, P=O, P=S, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Ge, 아릴로 치환되어 있어도 되는 Si, 또는 아릴로 치환되어 있어도 되는 Sn 이고,

R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되어, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

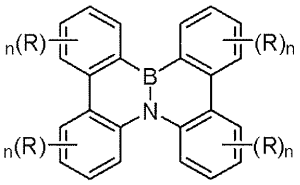
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

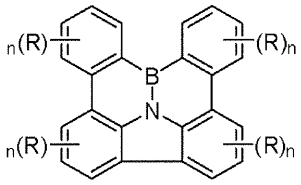
청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

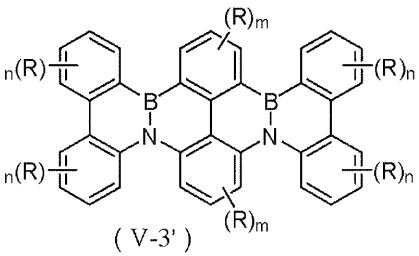
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-1') ~ (V-3') 중 어느 것으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



(V-1')



(V-2')



(V-3')

(상기 각 식 중,

R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

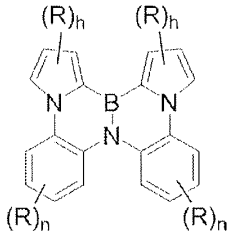
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-27') 중 어느 것으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



(V-27')

(상기 식 중,

R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

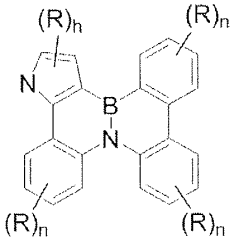
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

상기 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 일반식 (V-32') 중 어느 것으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.



(V-32')

(상기 식 중,

R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

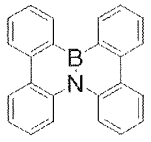
n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

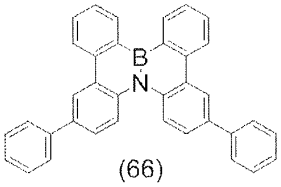
상기 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

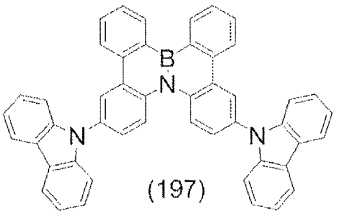
청구항 15

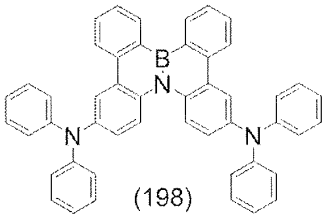
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

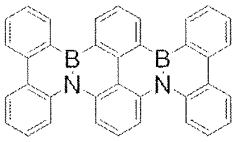
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 식 (1), 식 (66), 식 (197), 식 (198), 또는 식 (251) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.


(1)


(66)


(197)


(198)

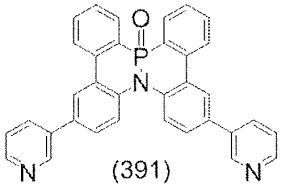

(251)

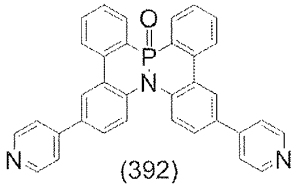
청구항 16

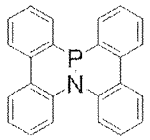
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 식 (301), 식 (391), 식 (392), 식 (501), 식 (551), 또는 식 (687) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.

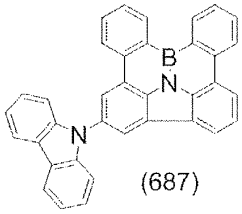
(301)


(391)


(392)


(501)

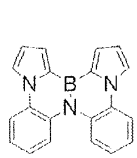
(551)

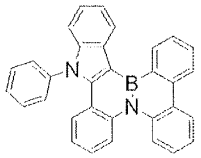

(687)

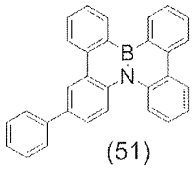
청구항 17

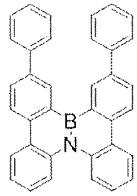
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

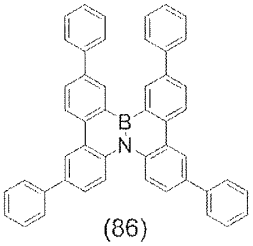
상기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염이, 하기 식 (26), 식 (48), 식 (51), 식 (84), 식 (86), 식 (209), 식 (210), 식 (212), 식 (214), 식 (215), 식 (366) 또는 식 (424) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염인, 유기 전계 발광 소자.

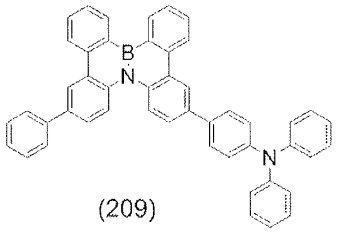

(26)

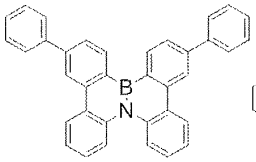

(48)

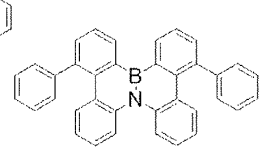

(51)

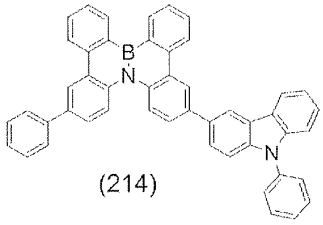

(84)

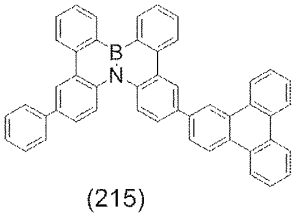

(86)

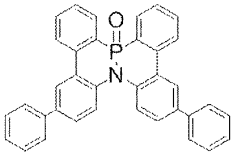

(209)

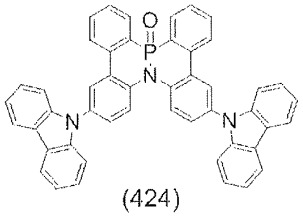

(210)


(212)


(214)


(215)


(366)


(424)

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 상기 음극과 그 발광층 사이에 배치되는, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층을 갖고, 그 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층은, 퀴놀리놀계 금속 착물, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤조이미다졸 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 19

제 3 항에 있어서,

상기 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층은, 퀴놀리놀계 금속 착물, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤조이미다졸 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층이 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 1 개의 층이 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 22

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재하는 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치.

청구항 23

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재하는 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다고리 방향족 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자, 표시 장치 및 조명 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 전계 발광하는 발광 소자를 사용한 표시 장치는 소전력화나 박형화가 가능한 점에서 여러 가지 연구되고, 또한 유기 재료로 이루어지는 유기 전계 발광 소자는 경량화나 대형화가 용이한 점에서 활발하게 검토되어 왔다. 특히, 광의 삼원색의 하나인 청색을 비롯한 발광 특성을 갖는 유기 재료의 개발, 및 정공, 전자 등의 전하 수송능 (반도체나 초전도체가 될 가능성을 갖는다) 을 구비한 유기 재료의 개발에 대해서는, 고분자 화합물, 저분자 화합물을 불문하고 지금까지 활발하게 연구되어 왔다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 당해 1 쌍의 전극 사이에 배치되고, 유기 화합물을 함유하는 1 층 또는 복수의 층으로 이루어지는 구조를 갖는다. 유기 화합물을 함유하는 층에는, 발광층이나, 정공, 전자 등의 전하를 수송 또는 주입하는 전하 수송/주입층 등이 있지만, 이들 층에 적당한 여러 가지 유기 재료가 개발되고 있다.

[0004] 발광층용 재료로는, 예를 들어, 벤조플루오렌계 화합물이나 크리센계 화합물 등이 개발되고 있다 (국제 공개 제2004/061047호나 국제 공개 제2008/147721호). 또, 정공 수송 재료로는, 예를 들어, 트리페닐아민계 화합물이나 카르바졸계 화합물 등이 개발되고 있다 (일본 공개특허공보 2001-172232호, 일본 공개특허공보 2006-199679호, 일본 공개특허공보 2005-268199호, 일본 공개특허공보 2007-088433호, 국제 공개 제2003/078541, 국제 공개 제2003/080760). 또, 전자 수송 재료로는, 예를 들어, 안트라센계 화합물이나 중심 골격을 비안트라센, 비나프탈렌 또는 나프탈렌과 안트라센의 결합체로 한 화합물 등이 개발되고 있다 (일본 공개특허공보 2005-170911호, 일본 공개특허공보 2003-146951호, 일본 공개특허공보 평08-12600호, 일본 공개특허공보 2003-123983호, 일본 공개특허공보 평11-297473호).

[0005] 또, 최근에는 유기 일렉트로닉스, 색소, 센서, 액층 디스플레이에 사용하는 재료로서 다고리 방향족 탄화수소

(PAHs) 가 주목되고 있고, B-N 결합 부위를 갖는 디벤조크리센계 화합물의 합성예도 보고되고 있다 (J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18614-18617).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2004/061047호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2008/147721호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-172232호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2006-199679호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2005-268199호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2007-088433호

(특허문헌 0007) 국제 공개 제2003/078541

(특허문헌 0008) 국제 공개 제2003/080760

(특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2005-170911호

(특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2003-146951호

(특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 평08-12600호

(특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 2003-123983호

(특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 평11-297473호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18614-18617

발명의 내용

해결하려는 과제

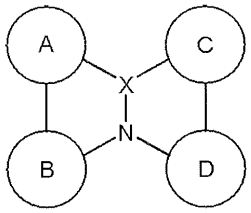
[0008] 상기 서술한 바와 같이, 유기 전계 발광 소자에 사용되는 재료로는 여러 가지 것이 개발되고 있지만, 비특허문헌 1 에서 보고되는 바와 같은 B-N 결합 부위를 갖는 디벤조크리센계 화합물을 그 소자에 적용했을 경우에 어느 정도의 성능을 갖는 것인지에 대해서는 여전히 알려지지 않았다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 질소 원자와 다른 헤테로 원자 또는 금속 원자 (X) 가 비방향 고리 내에서 인접하는 신규한 다고리 방향족 화합물을 알아내어 그 제조에 성공하였다. 또, 이 다고리 방향족 화합물을 함유하는 층을 1 쌍의 전극 사이에 배치하여 유기 전계 발광 소자를 구성함으로써, 구동 전압 및 전류 효율을 향상시킨 유기 전계 발광 소자가 얻어지는 것을 알아내어 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은 이하와 같은 다고리 방향족 화합물 또는 그 염, 나아가서는 이하와 같은 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 유기 전계 발광 소자용 재료를 제공한다.

[0010] [1] 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0011] [화학식 17]



(I)

[0012]

[0013] (상기 식 (I) 중,

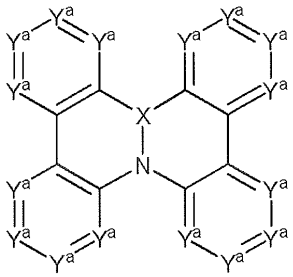
[0014] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0015] A 고리, B 고리, C 고리 및 D 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 방향족 고리 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로 방향족 고리이고, 인접하는 2 개의 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0016] 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0017] [2] 하기 일반식 (II) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0018] [화학식 18]



(II)

[0019]

[0020] (상기 식 (II) 중,

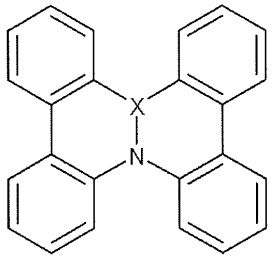
[0021] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0022] Y^a 는 각각 독립적으로 C 또는 N 이고, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 되어도 되고, 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고, 인접하는 2 개의 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0023] 상기 식 (II) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0024] [3] 하기 일반식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0025] [화학식 19]



(III-1)

[0026]

[0027] (상기 식 (III-1) 중,

[0028] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

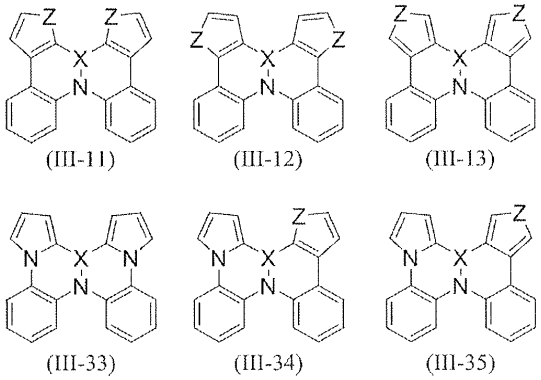
[0029] 상기 식 중의 벤젠 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0030] 상기 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0031] 상기 식 (III-1) 로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0032] [4] 하기 일반식 (III-11) ~ (III-13) 및 일반식 (III-33) ~ (III-36) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0033] [화학식 20]



(III-11) (III-12) (III-13)

(III-33) (III-34) (III-35) (III-36)

[0034]

[0035] (상기 각 식 중,

[0036] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0037] Z 는 N, O, S 또는 Se 이고,

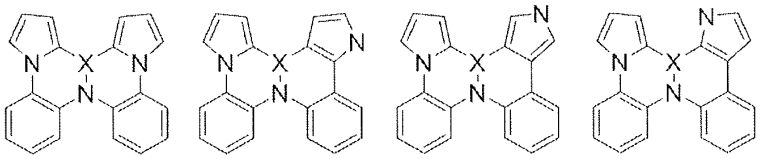
[0038] 상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0039] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0040] 상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0041] [5] 하기 일반식 (III-33) 및 일반식 (III-55) ~ (III-57) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0042] [화학식 21]



(III-33) (III-55) (III-56) (III-57)

[0043]

[0044] (상기 각 식 중,

[0045] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

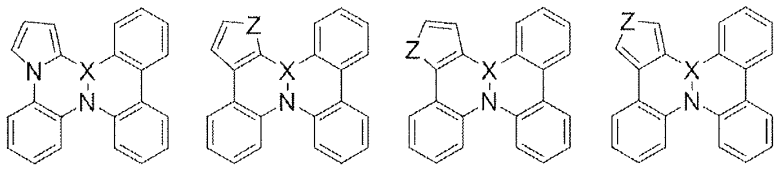
[0046] 상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0047] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0048] 상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0049] [6] 하기 일반식 (III-32) 및 일반식 (III-5) ~ (III-7) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0050] [화학식 22]



(III-32) (III-5) (III-6) (III-7)

[0051]

[0052] (상기 각 식 중,

[0053] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0054] Z 는 N, O, S 또는 Se 이고,

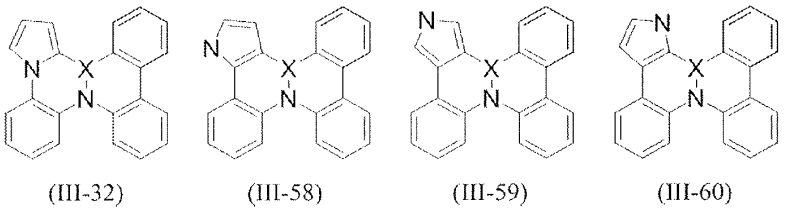
[0055] 상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0056] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0057] 상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0058] [7] 하기 일반식 (III-32) 및 일반식 (III-58) ~ (III-60) 중 어느 것으로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0059] [화학식 23]



(III-32) (III-58) (III-59) (III-60)

[0060]

[0061] (상기 각 식 중,

[0062] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

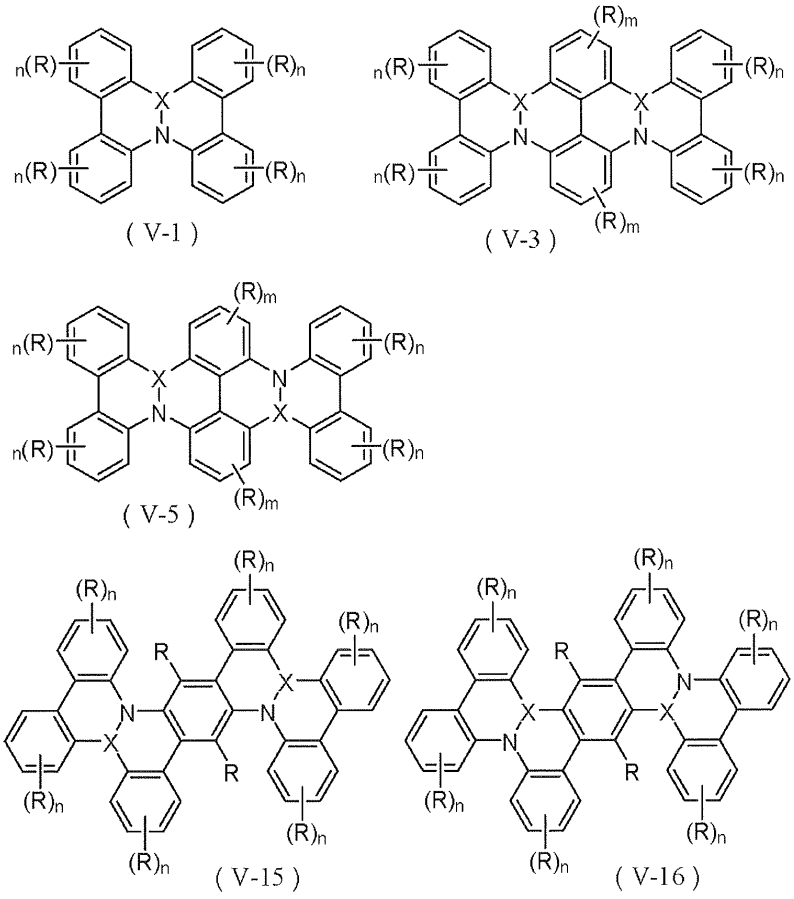
[0063] 상기 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0064] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 그리고

[0065] 상기 각 식으로 나타내는 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0066] [8] 하기 일반식 (V-1), 일반식 (V-3), 일반식 (V-5), 일반식 (V-15), 또는 일반식 (V-16) 으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0067] [화학식 24]



(V-1) (V-3) (V-5) (V-15) (V-16)

[0068]

[0069] (상기 각 식 중,

[0070] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0071] R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

[0072] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

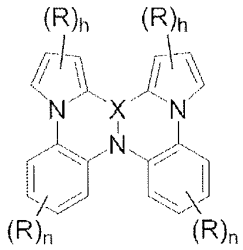
[0073] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되고, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

[0074] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

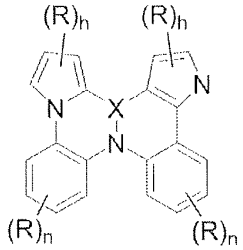
[0075] 상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0076] [9] 하기 일반식 (V-27) ~ (V-30) 으로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

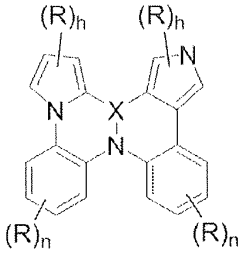
[0077] [화학식 25]



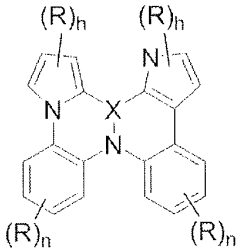
(V-27)



(V-28)



(V-29)



(V-30)

[0078]

[0079] (상기 각 식 중,

[0080] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0081] R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시

아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

[0082] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

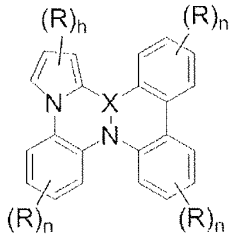
[0083] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되어, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

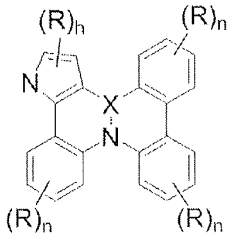
[0084] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

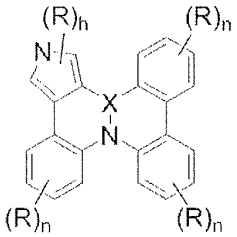
[0085] 상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

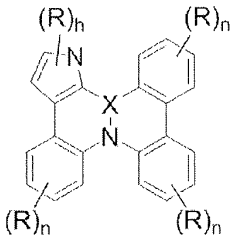
[0086] [10] 하기 일반식 (V-31) ~ (V-34) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0087] [화학식 26]


(V-31)


(V-32)


(V-33)


(V-34)

[0088]

[0089] (상기 각 식 중,

[0090] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고,

[0091] R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

[0092] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

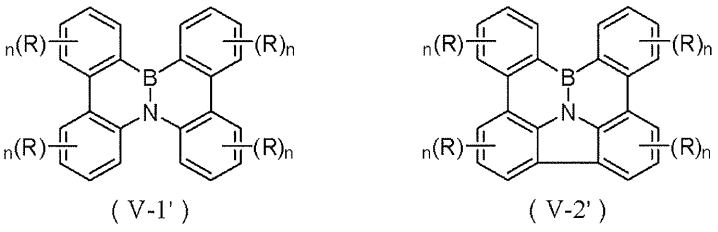
[0093] 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되어, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고,

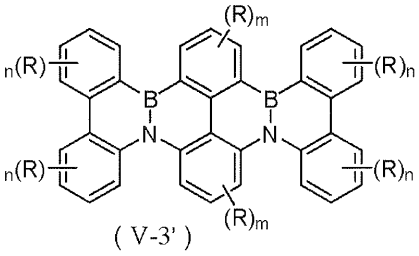
[0094] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

[0095] 상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0096] [11] 하기 일반식 (V-1') ~ (V-3') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0097] [화학식 27]





[0098]

[0099] (상기 각 식 중,

[0100] R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

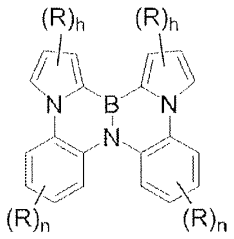
[0101] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0102] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

[0103] 상기 각 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0104] [12] 하기 일반식 (V-27') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0105] [화학식 28]



(V-27')

[0106]

[0107] (상기 식 중,

[0108] R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

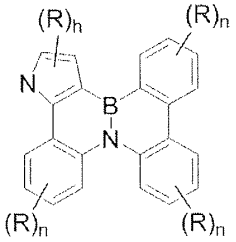
[0109] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

[0110] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

[0111] 상기 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

[0112] [13] 하기 일반식 (V-32') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0113] [화학식 29]



(V-32')

[0114]

[0115] (상기 식 중,

[0116] R 은 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 이고,

[0117] 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 되고,

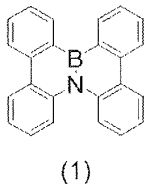
[0118] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고

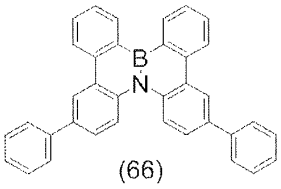
[0119] 상기 식으로 나타내는 화합물 또는 그 염에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다)

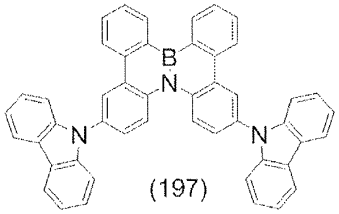
[0120] [14] 하기 식 (1), 식 (66), 식 (197), 식 (198), 또는 식 (251) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그

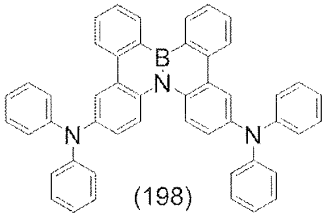
염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

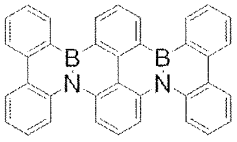
[0121] [화학식 30]


(1)


(66)


(197)


(198)

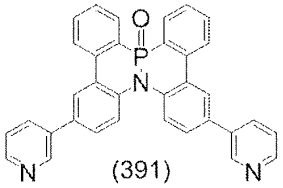

(251)

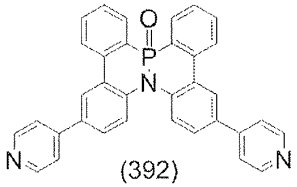
[0122]

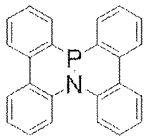
[0123] [15] 하기 식 (301), 식 (391), 식 (392), 식 (501), 식 (551), 또는 식 (687) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

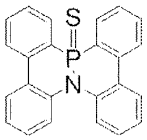
[0124] [화학식 31]

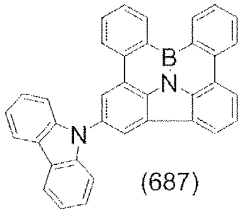
(301)


(391)


(392)


(501)

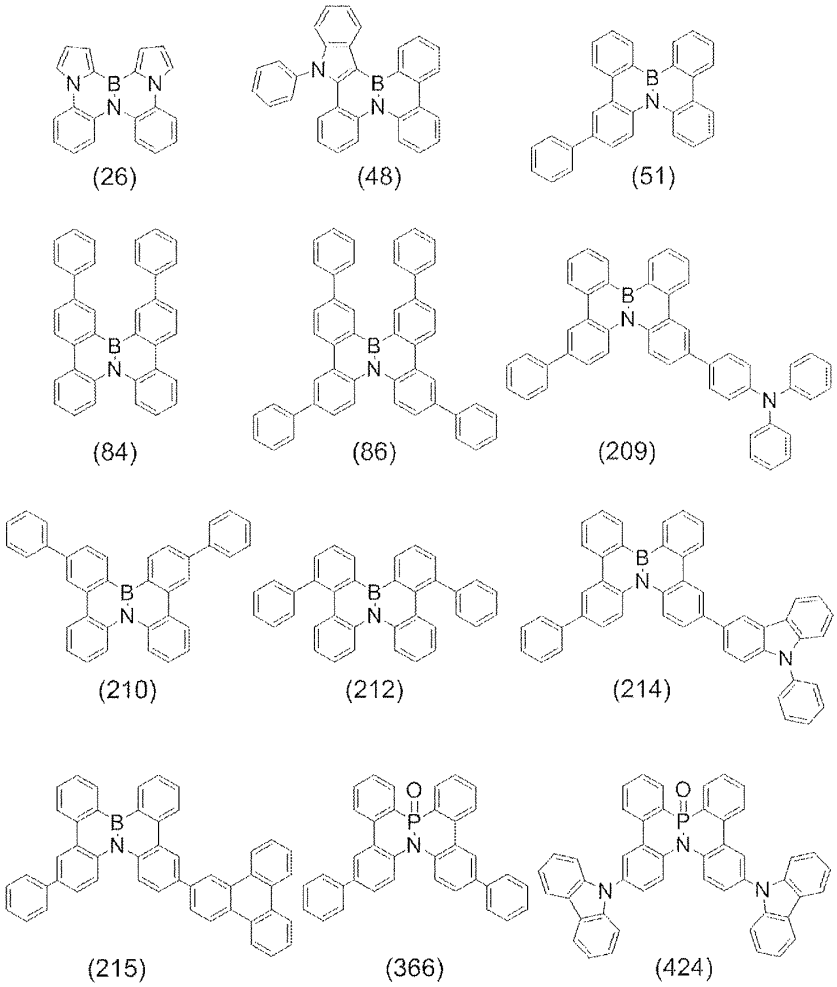

(551)


(687)

[0125]

[0126] [16] 하기 식 (26), 식 (48), 식 (51), 식 (84), 식 (86), 식 (209), 식 (210), 식 (212), 식 (214), 식 (215), 식 (366) 또는 식 (424) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 함유하는 상기 [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0127] [화학식 32]



[0128]

[0129] [17] 발광층용 재료인 상기 [1] ~ [16] 중 어느 하나에 기재하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0130] [18] 정공 주입층용 재료 또는 정공 수송층용 재료인 상기 [1] ~ [16] 중 어느 하나에 기재하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0131] [19] 정공 저지층용 재료 또는 전자 수송층용 재료인 상기 [1] ~ [16] 중 어느 하나에 기재하는 유기 전계 발광 소자용 재료.

[0132] [20] 양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치되고, 상기 [17] 에 기재하는 발광층용 재료를 함유하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자.

[0133] [21] 양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 양극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 상기 [18] 에 기재하는 정공층용 재료를 함유하는 정공 주입층 및/또는 정공 수송층을 갖는 유기 전계 발광 소자.

[0134] [22] 양극 및 음극으로 이루어지는 1 쌍의 전극과, 그 1 쌍의 전극 사이에 배치된 발광층과, 상기 음극 및 상기 발광층 사이에 배치되고, 상기 [19] 에 기재하는 정공 저지층용 재료 또는 전자 수송층용 재료를 함유하는 정공 저지층 및/또는 전자 수송층을 갖는 유기 전계 발광 소자.

[0135] [23] 추가로, 상기 음극과 그 발광층 사이에 배치되는 전자 수송층 및/또는 전자 주입층을 갖고, 그 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나는 퀴놀리놀계 금속 착물, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤조이미다졸 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 상기 [20] 또는 [21] 에 기재하는 유기 전계 발광 소자.

[0136] [24] 상기 정공 저지층 및 전자 수송층 중 적어도 하나는 퀴놀리놀계 금속 착물, 피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 및 벤조이미다졸 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 상기 [22]

에 기재하는 유기 전계 발광 소자.

[0137] [25] 상기 정공 저지층, 전자 수송층 및/또는 전자 주입층이 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 상기 [23] 또는 [24] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.

[0138] [26] 상기 [20] ~ [25] 중 어느 하나에 기재하는 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치.

[0139] [27] 상기 [20] ~ [25] 중 어느 하나에 기재하는 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치.

발명의 효과

[0140] 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 예를 들어, 유기 전계 발광 소자 재료로서 우수한 다고리 방향족 화합물을 제공할 수 있고, 이 다고리 방향족 화합물을 사용함으로써 구동 전압 및 전류 효율을 향상시킨 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

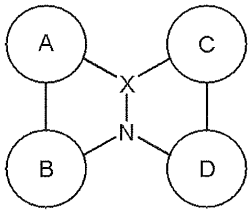
[0141] 도 1 은 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0142] 1. 다고리 방향족 화합물을 구성하는 부분 구조

[0143] 본 발명의 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 은 하기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 유기 전계 발광 소자용 재료로서 유용하다. 또한, 식 중의 각 기호는 상기 서술한 바와 같다.

[0144] [화학식 33]

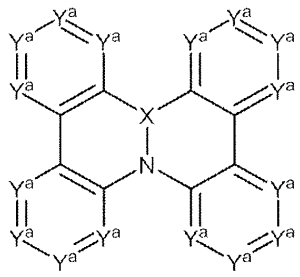


(I)

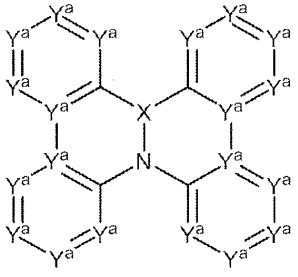
[0145]

[0146] 상기 식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 보다 구체적으로 한 것으로서, 하기 일반식 (II) 또는 일반식 (II') 로 나타내는 부분 구조를 들 수 있다. 또한, 식 중의 각 기호는 상기 서술한 바와 같다.

[0147] [화학식 34]



(II)



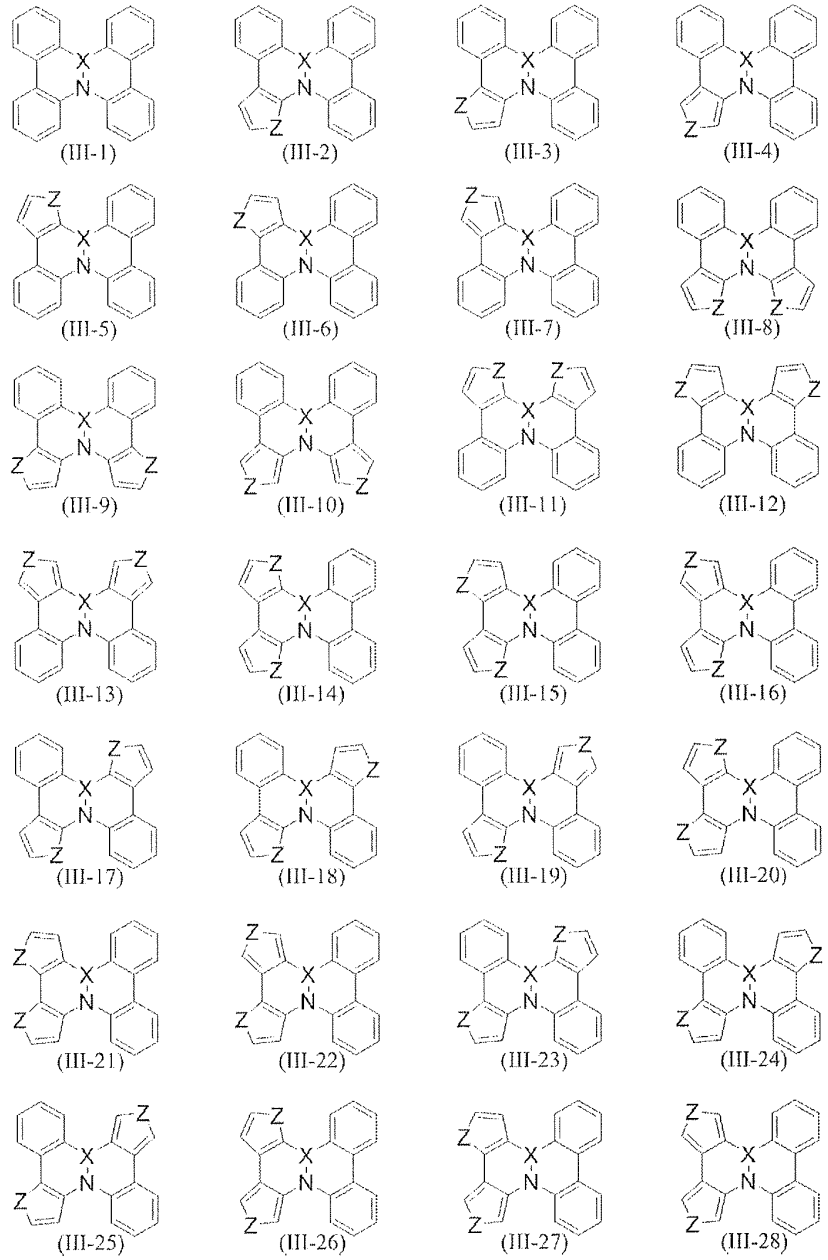
(II')

[0148]

[0149] 상기 식 (II) 또는 식 (II') 로 나타내는 부분 구조를 보다 구체적으로 한 것으로서, 예를 들어, 하기 일반식 (III-1) ~ 식 (III-54) 및 일반식 (III-55) ~ 식 (III-60) 으로 나타내는 부분 구조를 들 수 있다. 또한, 각 식 중, X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소이고, Z 는 N, O, S 또는 Se 이다. 또, 각 식 중의 벤젠 고리 및 5 원자 고리는 각각 독립적으로

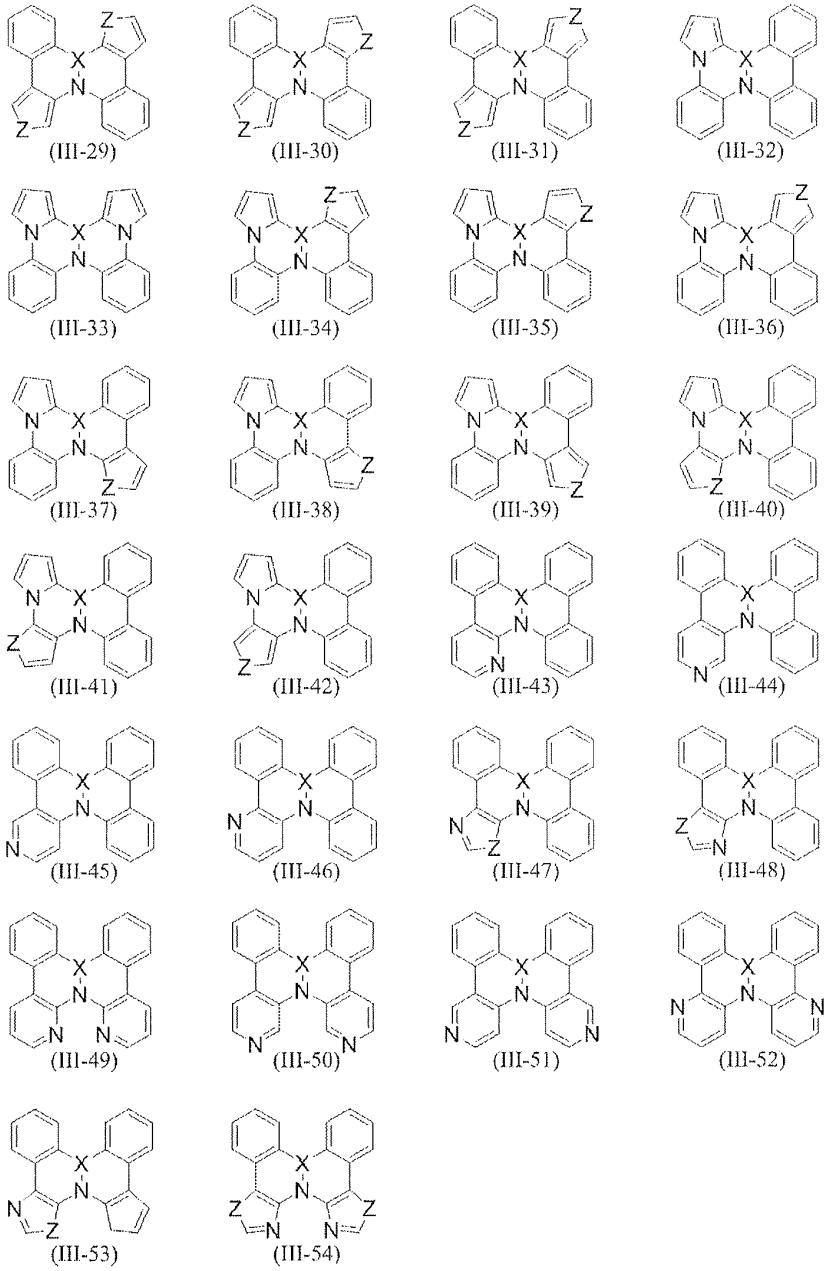
치환되어 있어도 되고, 동일한 고리에 있어서의 인접하는 치환기가 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 된다. 또, 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 연결기 또는 단결합에 의해 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 되고, 각 부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖고, 그리고 그 부분 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다. 또한, Z 에 대해서는, 후술하는 「동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 된다」 의 정의의 설명을 참조할 수 있다.

[0150] [화학식 35]



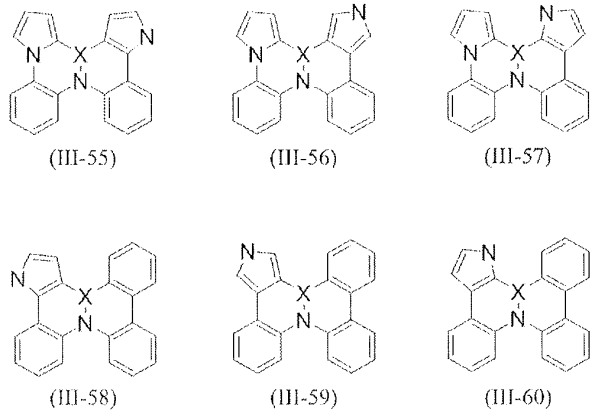
[0151]

[0152] [화학식 36]



[0153]

[0154] [화학식 37]

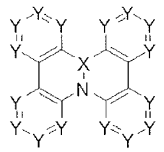


[0155]

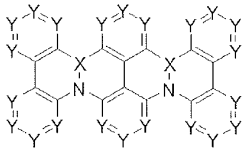
[0156] 2. 다고리 방향족 화합물의 전체 구조

[0157] 본 발명의 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 은 상기 서술한 부분 구조를 함유하는 (예를 들어 그 부분 구조의 반복으로 이루어지는) 화합물이고, 구체적인 것으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (IV-1) ~ 식 (IV-22) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

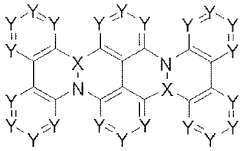
[0158] [화학식 38]



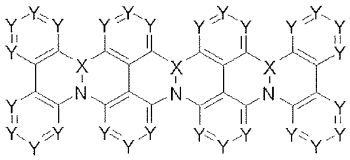
(IV-1)



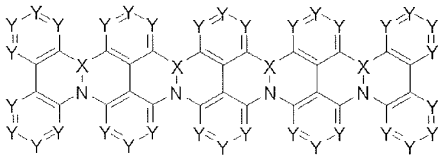
(IV-2)



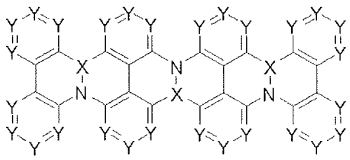
(IV-3)



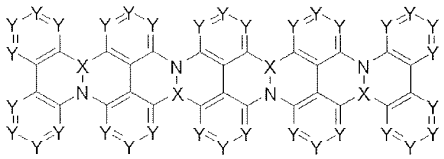
(IV-4)



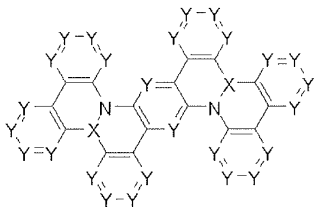
(IV-6)



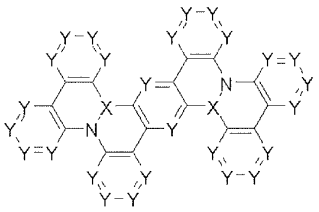
(IV-5)



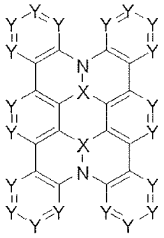
(IV-7)



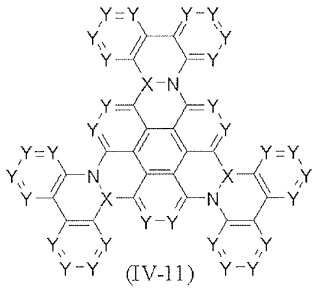
(IV-8)



(IV-9)



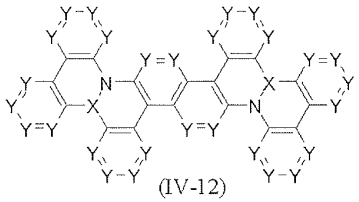
(IV-10)



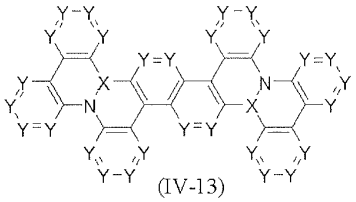
(IV-11)

[0159]

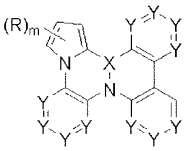
[0160] [화학식 39]



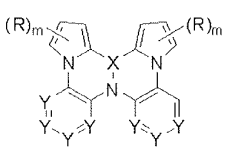
(IV-12)



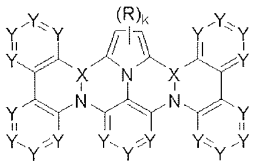
(IV-13)



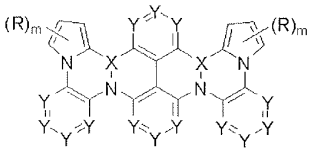
(IV-14)



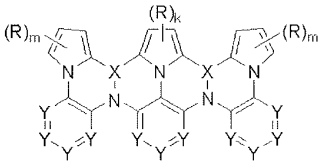
(IV-15)



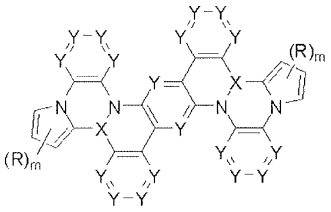
(IV-16)



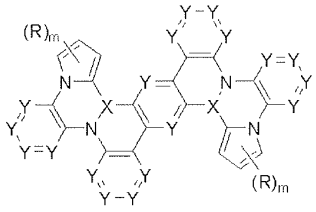
(IV-17)



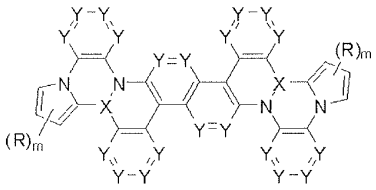
(IV-18)



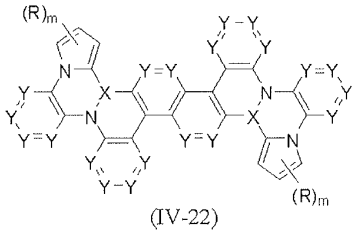
(IV-19)



(IV-20)



(IV-21)



(IV-22)

[0161]

[0162] 상기 식 (IV-1) ~ 식 (IV-22) 중, Y 는 각각 독립적으로 CR (R 은 후술) 또는 N 이고, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 NR (R 은 후술), O, S 또는 Se 가 되어도 된다.

[0163] X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소를 나타낸다.

[0164] 상기 식 (IV-1) ~ 식 (IV-22) 중의 R (상기 CR 이나 NR 중의 R 도 포함한다) 은 수소, 할로겐, C_{1-20} 알킬, 하이드록시 C_{1-20} 알킬, 트리플루오로메틸, C_{2-12} 퍼플루오로알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, 모노 혹은 디아릴 치환 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 알케닐, 아릴에티닐, 헤테로아릴에티닐, 하이드록시, C_{1-20} 알콕시, 아릴옥시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, C_{2-12} 퍼플루오로알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, C_{1-20} 알킬술포닐, 시아노, 니트로, 아미노, 모노알킬아미노, 모노아릴아미노, 모노헤테로아릴아미노, 디아릴아미노, 카르바졸릴, C_{1-20} 알콕시카르보닐아미노, 카르바모일, 모노 혹은 디알킬카르바모일, 술파모일, 모노 혹은 디알킬술파모일, C_{1-20} 알킬술포닐아미노, C_{1-20} 알킬카르보닐아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도

되는 헤테로아릴, C_{1-20} 알콕시카르보닐, 카르복실, 5-테트라졸릴, 술포 ($-SO_2OH$), 플루오로술포닐, SR^a, $N(R^a)_2$, $B(R^a)_2$, $Si(R^a)_3$, $-C\equiv C-Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴을 나타내고, 2 개의 R^a 는 그들이 결합하고 있는 원자와 하나로 되어 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 2 고리형기 또는 3 고리형기여도 된다) 을 의미한다.

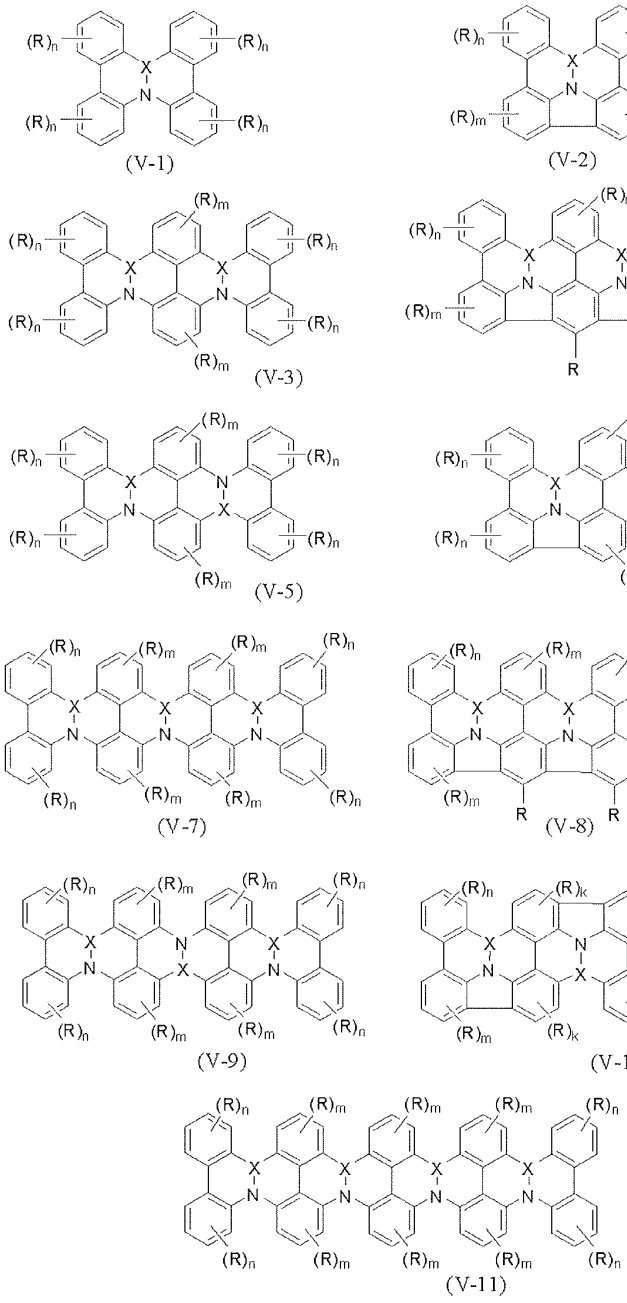
[0165] 단, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 알콕시는 할로겐, 하이드록시, C_{1-20} 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 카르바졸릴, $N(R^a)_2$ (R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), 트리플루오로메틸, C_{2-12} 퍼플루오로알킬, C_{3-8} 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴에서 선택되는 1 ~ 3 개의 기로 치환되어 있어도 되고, 또한 상기 아릴기, 아릴 부분, 헤테로아릴기, 헤테로아릴 부분, 카르바졸기는 할로겐, C_{1-20} 알킬, 하이드록시 C_{1-20} 알킬, 트리플루오로메틸, C_{2-12} 퍼플루오로알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, 모노 혹은 디아릴 치환 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 알케닐, 아릴에티닐, 헤테로아릴에티닐, 하이드록시, C_{1-20} 알콕시, 아릴옥시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, C_{2-12} 퍼플루오로알콕시, 시아노, 니트로, 아미노, 카르바졸릴, 모노알킬아미노, 모노아릴아미노, 모노헤테로아릴아미노, $N(R^a)_2$ (R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), 카르바모일, 모노 혹은 디알킬카르바모일, 술파모일, 모노 혹은 디알킬술파모일, C_{1-20} 알킬카르보닐, C_{1-20} 알킬술포닐, C_{1-20} 알킬술포닐아미노, C_{1-20} 알킬카르보닐아미노, 메틸렌디옥시, 헤테로아릴 및 아릴 (당해 아릴은 할로겐, C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, C_{2-20} 알키닐, 하이드록시, 트리플루오로메틸, C_{2-12} 퍼플루오로알킬, 하이드록시, C_{1-20} 알콕시, 아릴옥시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, C_{2-12} 퍼플루오로알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, C_{1-20} 알킬술포닐, 메틸렌디옥시, 시아노, 니트로, 아미노, 카르바졸릴, $N(R^a)_2$ (R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다) 에서 선택되는 1 ~ 5 개의 기로 치환되어 있어도 된다) 에서 선택되는 1 ~ 5 개의 기로 치환되어 있어도 된다.

[0166] 또, 인접하는 2 개의 R 은 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나로 되어 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 단고리형기, 2 고리형기 또는 3 고리형기를 형성해도 되고, 예를 들어, 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성하는 예를 들 수 있다. 또한, 인접하는 3 개의 R 은 이들이 결합하고 있는 탄소 원자와 하나로 되어 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 2 고리형기 또는 3 고리형기를 형성해도 된다. 인접하는 2 개의 R 이 각각 인접하는 고리로 치환된 R 인 경우, 2 개의 R 은 단결합, CH_2, CHR^a, CR^a_2, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 가 되어 2 개의 인접하는 고리를 결합해도 된다. 또, 전체 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다.

[0167] m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 더욱 바람직하게는 0 이다. k 는 0 ~ 2 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 보다 바람직하게는 0 이다.

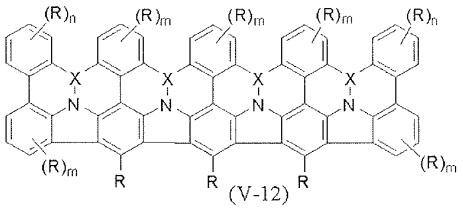
[0168] 본 발명의 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 의 보다 구체적인 예로는, 예를 들어, 하기 일반식 (V-1) ~ 식 (V-26) 및 일반식 (V-27) ~ 식 (V-34) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0169] [화학식 40]

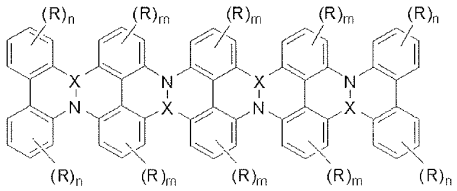


[0170]

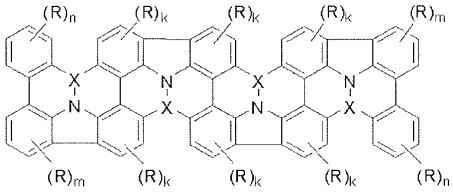
[0171] [화학식 41]



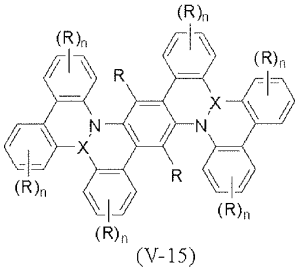
(V-12)



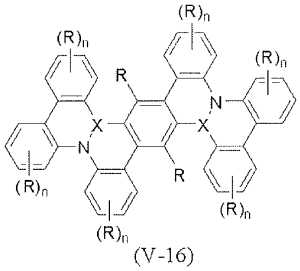
(V-13)



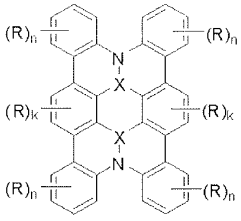
(V-14)



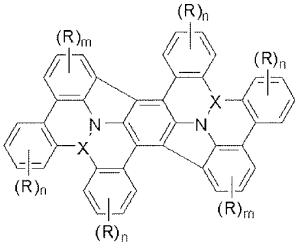
(V-15)



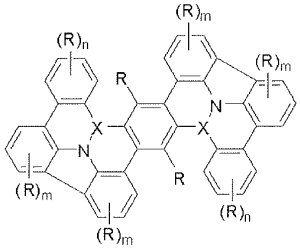
(V-16)



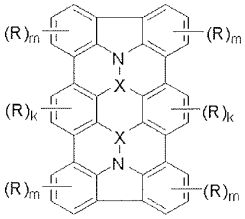
(V-17)



(V-18)



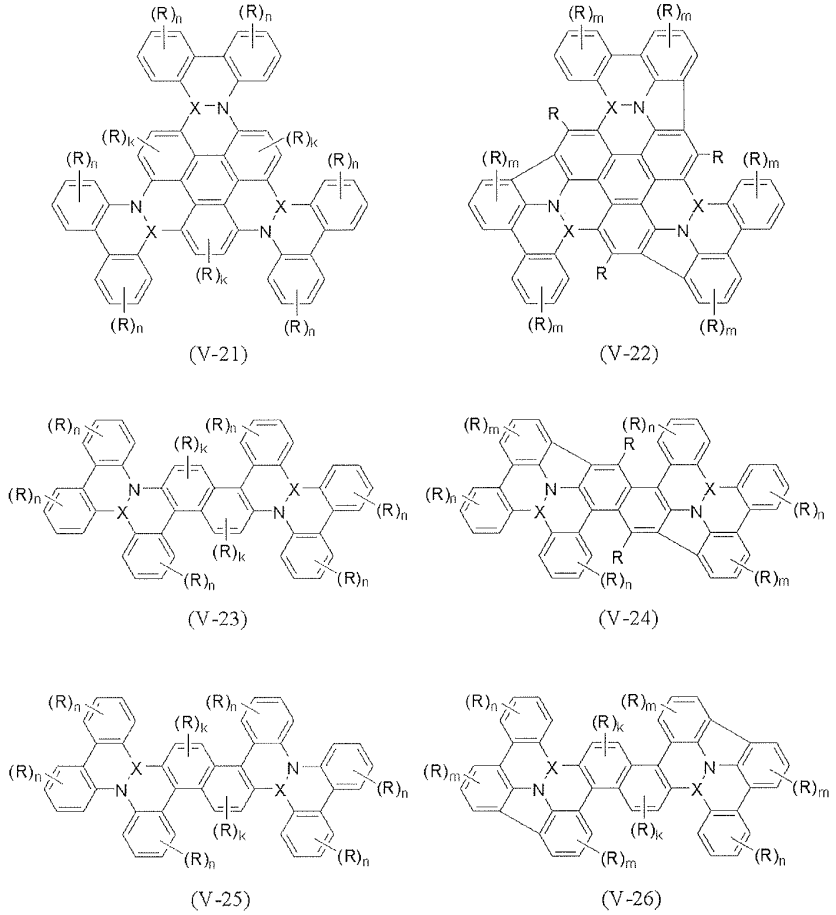
(V-19)



(V-20)

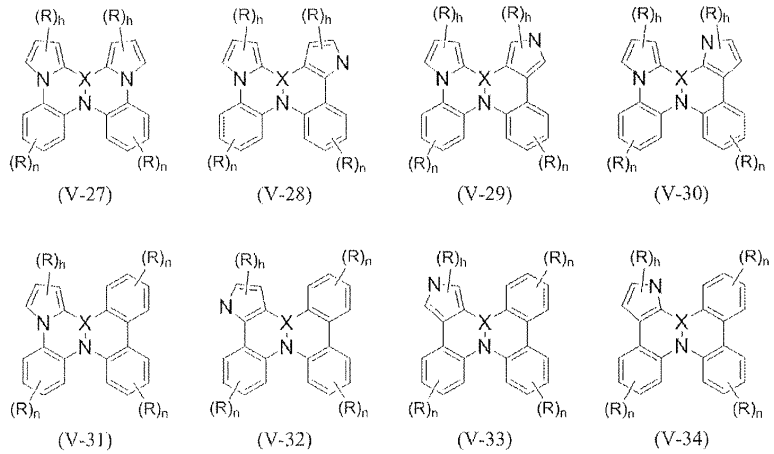
[0172]

[0173] [화학식 42]



[0174]

[0175] [화학식 43]



[0176]

[0177] 상기 식 (V-1) ~ 식 (V-26) 및 식 (V-27) ~ 식 (V-34) 중, X 는 B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 치환되어 있어도 되는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 또는 치환되어 있어도 되는 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 혹은 반금속 원소를 나타낸다.

[0178] 상기 식 (V-1) ~ 식 (V-26) 및 식 (V-27) ~ 식 (V-34) 중의 R 은 수소, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알킬, C_{3-8} 시클로알킬, C_{2-20} 알케닐, 모노 혹은 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노 혹은 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 불소 치환 또는 무치환의 C_{1-20} 알콕시, C_{1-20} 알킬카르보닐, 시아노, 니트로, 디아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴, $B(R^a)_2$, 또는 $Si(R^a)_3$ (여기서 R^a 는 각각 독립적으로 치환되어 있어

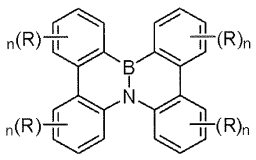
도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴이다) 을 의미한다. 또한, 식 (V-27) ~ 식 (V-34) 에 있어서의 피롤 고리 중, N 이 축합에 관여한 것 (예를 들어 식 (V-27) 의 피롤 고리) 이외의 피롤 고리 (예를 들어 식 (V-32) 의 피롤 고리) 의 N 에 대해서는, 기본적으로는 수소가 결합 (>N-H) 하고 있지만, 치환기 R 이 결합 (>N-R) 해도 된다. 도면을 사용한 상세한 설명은 후술하는 「동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 된다」 의 설명을 참조할 수 있다.

[0179] 또, 동일한 고리에서 인접하는 2 개의 R 이 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 된다. 또한, 상기 각 식 중의 인접하는 2 개의 벤젠 고리는 단결합, CH_2, CHR^a, $C(R^a)_2$, NR^a, $Si(R^a)_2$, BR^a (여기서 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), Se, S, 또는 O 를 개재한 결합에 의해 결합되어, 그들 사이에 고리를 형성하고 있어도 된다. 또, 전체 구조에 있어서의 적어도 1 개의 수소가 중수소로 치환되어 있어도 된다.

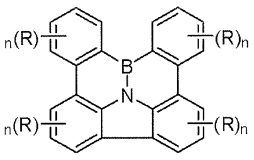
[0180] n 은 0 ~ 4 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 더욱 바람직하게는 0 이다. m 은 0 ~ 3 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 더욱 바람직하게는 0 이다. k 는 0 ~ 2 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 보다 바람직하게는 0 이다. h 는 0 ~ 3 의 정수이고, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 ~ 1 의 정수, 더욱 바람직하게는 0 이다.

[0181] 본 발명의 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 의 보다 구체적인 예로는, 예를 들어, 하기 일반식 (V-1'), 식 (V-2') 또는 식 (V-3') 로 나타내는 화합물 및 하기 일반식 (V-27') 또는 식 (V-32') 로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물은 각각 상기 일반식 (V-1), 식 (V-2) 또는 식 (V-3) 및 상기 일반식 (V-27) 또는 식 (V-32) 에 있어서의 X 로서 B 원소가 선택된 것에 상당한다. 식 중의 R, n, m 및 h 는 상기에 정의되는 바와 같다.

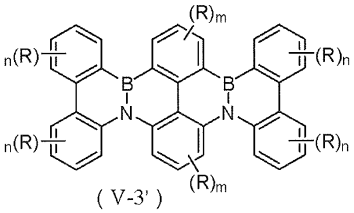
[0182] [화학식 44]



(V-1')



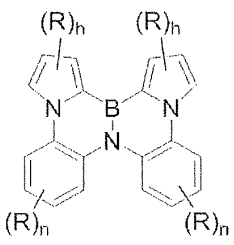
(V-2')



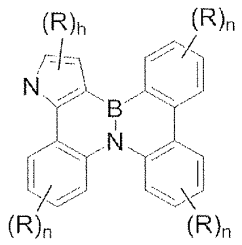
(V-3')

[0183]

[0184] [화학식 45]



(V-27')



(V-32')

[0185]

[0186] 그 중에서도, 상기 일반식 (V-1'), 일반식 (V-27') 및 식 (V-32') 에 있어서 치환기 R 이 아릴인 화합물에 대해서는, R 의 구체예로는, 예를 들어, 페닐, (2-,3-,4-)비페닐릴, 테르페닐릴 (m-테르페닐-2'-일, m-테르페닐-4'-일, m-테르페닐-5'-일, o-테르페닐-3'-일, o-테르페닐-4'-일, p-테르페닐-2'-일, m-테르페닐-2-일, m-테르페닐-

3-일, m-테르페닐-4-일, o-테르페닐-2-일, o-테르페닐-3-일, o-테르페닐-4-일, p-테르페닐-2-일, p-테르페닐-3-일, p-테르페닐-4-일), (1-,2-)나프틸, (1-,2-)트리페닐레닐, 또는 (1-,2-,3-.4-,9-)카르바졸릴 등을 들 수 있고, 페닐, 비페닐릴, 또는 테르페닐릴이 바람직하다.

[0187] R 의 치환 위치는, 상기 일반식 (V-1'), 일반식 (V-27') 및 식 (V-32') 에 있어서 N 에 결합하는 벤젠 고리 (식 (I) 의 B 고리 및/또는 D 고리에 상당) 에 대해서는, N 에 결합하는 탄소의 위치를 기준으로 하여 파라 위치로의 치환이 바람직하고, B 고리 또는 D 고리의 일방의 고리의 파라 위치가 치환되어 있거나, 또는 양방의 고리의 파라 위치가 치환되어 있어도 되고, 양방의 고리의 파라 위치가 치환되어 있는 것이 바람직하다. 또, 상기 일반식 (V-1') 및 식 (V-32') 에 있어서 B 에 결합하는 벤젠 고리 (식 (I) 의 A 고리 및/또는 C 고리에 상당) 에 대해서는, B 에 결합하는 탄소의 위치를 기준으로 하여 오르토 위치로의 치환이 바람직하고, A 고리 또는 C 고리의 일방의 고리의 오르토 위치가 치환되어 있거나, 또는 양방의 고리의 오르토 위치가 치환되어 있어도 된다.

[0188] 구체적으로는, 후술하는 식 (51) ~ (86) 으로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (66) ~ (83) 및 (86) 으로 나타내는 화합물이 보다 바람직하고, 식 (66) ~ (74) 로 나타내는 화합물이 더욱 바람직하다.

[0189] 또, 치환기 R (아릴) 은 추가로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어, 페닐기나 디아릴아미노기나 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기 등으로 치환된 예를 들 수 있다. 디아릴아미노기의 「아릴」 로는 후술하는 아릴 (예를 들어 페닐이나 나프틸) 을 들 수 있고, 카르바졸릴기로의 치환기로는 후술하는 알킬 (예를 들어 C_{1-3} 알킬) 이나 후술하는 아릴 (예를 들어 페닐이나 비페닐릴이나 나프틸) 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 식 (192), (196), (199), (205) 및 (209) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

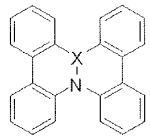
[0190] 상기 일반식 (V-1'), 일반식 (V-27') 및 식 (V-32') 에 있어서 치환기 R 이 N 함유 구조인 화합물에 대해서는, R 의 구체예로는, 예를 들어, 디아릴아미노기나 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴기 등을 들 수 있다. 디아릴아미노기의 「아릴」 로는 후술하는 아릴 (예를 들어 페닐이나 나프틸) 을 들 수 있고, 카르바졸릴기로의 치환기로는 후술하는 알킬 (예를 들어 C_{1-3} 알킬) 이나 후술하는 아릴 (예를 들어 페닐이나 비페닐릴이나 나프틸) 등을 들 수 있다.

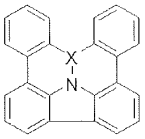
[0191] R 의 치환 위치는, 상기 일반식 (V-1'), 일반식 (V-27') 및 식 (V-32') 에 있어서 N 에 결합하는 벤젠 고리 (식 (I) 의 B 고리 및/또는 D 고리에 상당) 에 대해서는, N 에 결합하는 탄소의 위치를 기준으로 하여 파라 위치로의 치환이 바람직하고, B 고리 또는 D 고리의 일방의 고리의 파라 위치가 치환되어 있거나, 또는 양방의 고리의 파라 위치가 치환되어 있어도 된다.

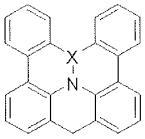
[0192] 구체적으로는, 후술하는 식 (188) ~ (191), 식 (193) ~ (195), 식 (197), 식 (198), 식 (200) ~ (204), 및 식 (206) ~ (208) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

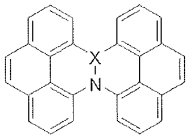
[0193] 본 발명의 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 의 더욱 구체적인 예로는, 예를 들어, 하기 일반식 (VI-1) ~ 식 (VI-149) 로 나타내는 화합물 (이들 화합물은 추가로 치환되어 있어도 되고, 이들 치환기는 서로 결합하여 시클로헥산 고리, 벤젠 고리 또는 피리딘 고리를 형성해도 된다) 을 들 수 있다. 또한, 각 식 중, X, Z 는 상기에 정의되는 바와 같다.

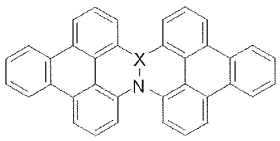
[0194] [화학식 46]

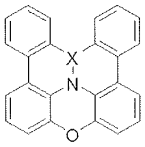

(VI-1)

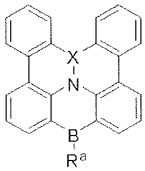

(VI-2)

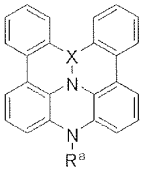

(VI-3)

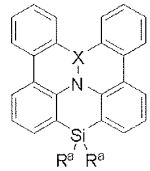

(VI-4)

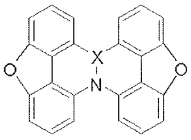

(VI-5)

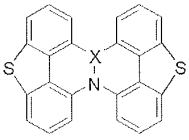

(VI-6)

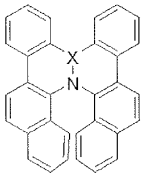

(VI-7)

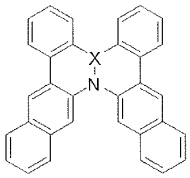

(VI-8)

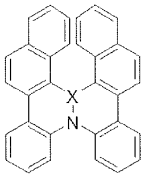

(VI-9)

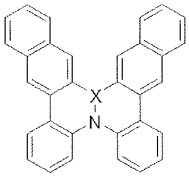

(VI-10)

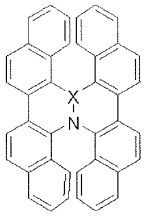

(VI-11)

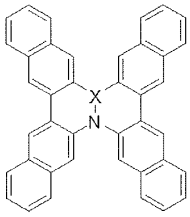

(VI-12)

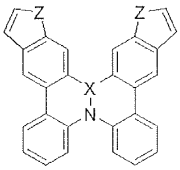

(VI-13)

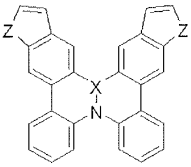

(VI-14)

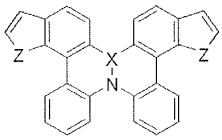

(VI-15)


(VI-16)


(VI-17)

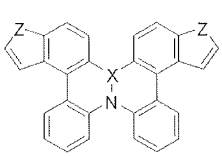

(VI-18)


(VI-19)

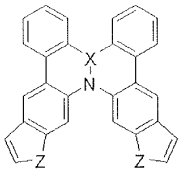

(VI-20)

[0195]

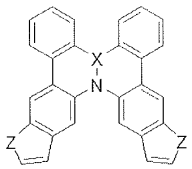
[0196] [화학식 47]



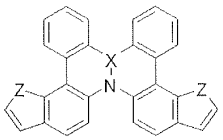
(VI-21)



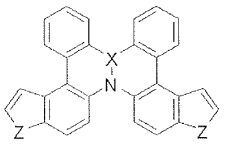
(VI-22)



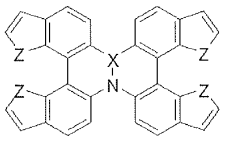
(VI-23)



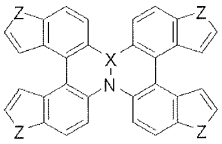
(VI-24)



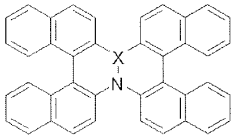
(VI-25)



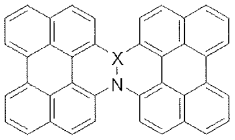
(VI-26)



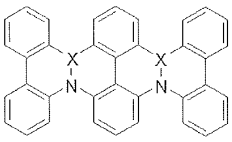
(VI-27)



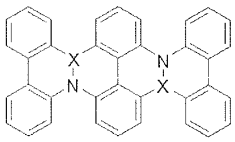
(VI-28)



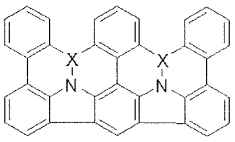
(VI-29)



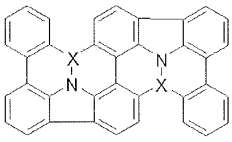
(VI-30)



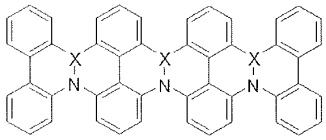
(VI-31)



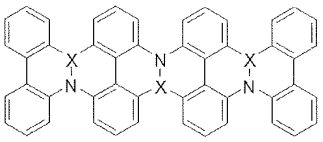
(VI-32)



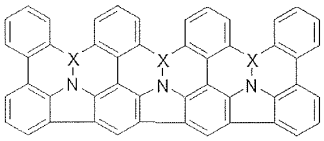
(VI-33)



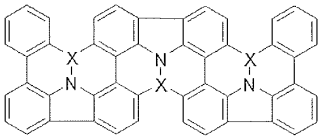
(VI-34)



(VI-35)



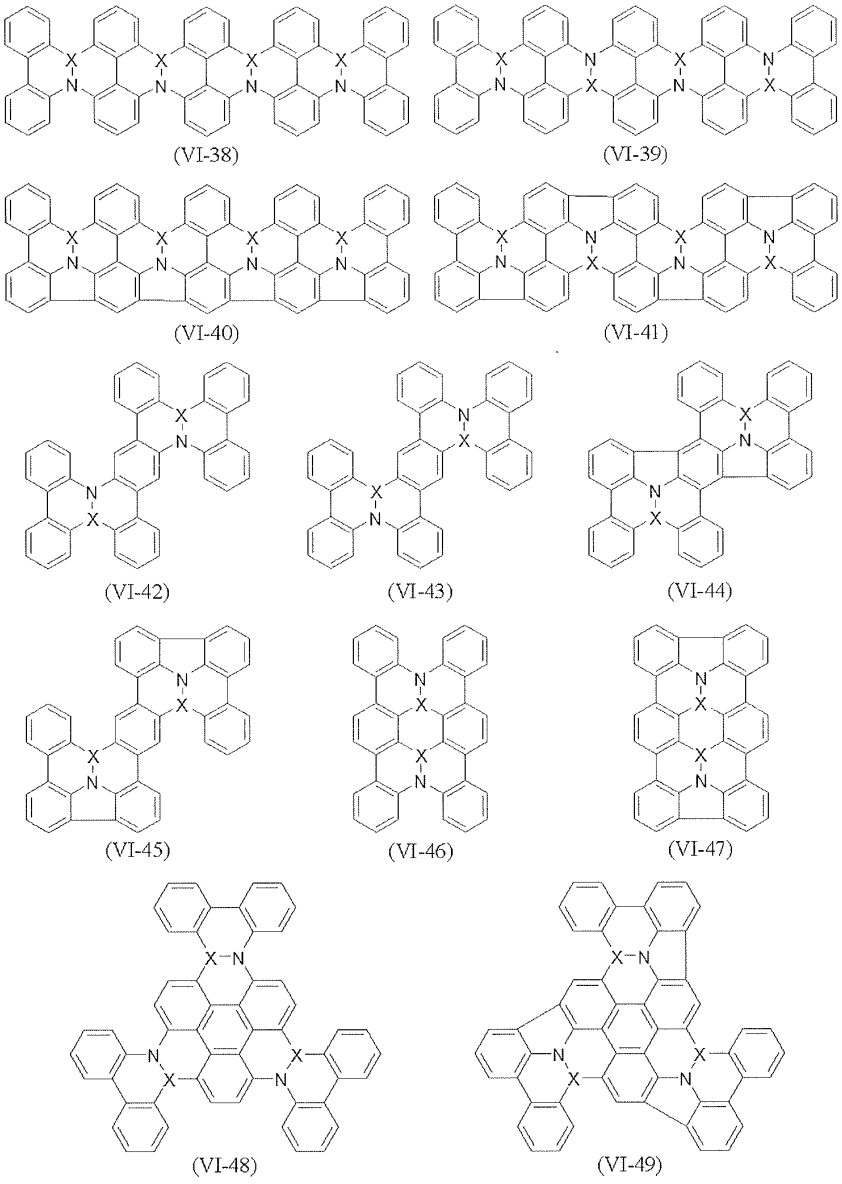
(VI-36)



(VI-37)

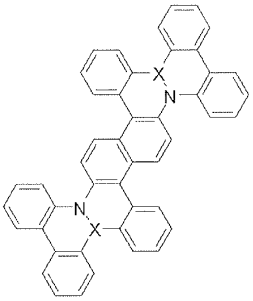
[0197]

[0198] [화학식 48]

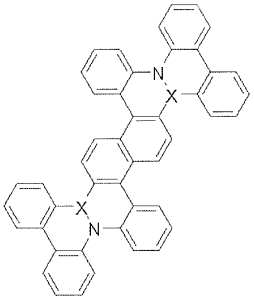


[0199]

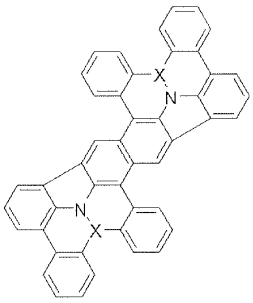
[0200] [화학식 49]



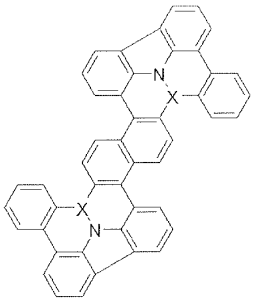
(VI-50)



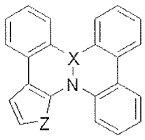
(VI-51)



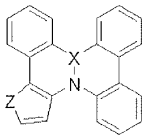
(VI-52)



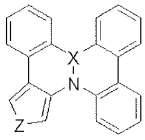
(VI-53)



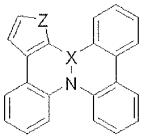
(VI-54)



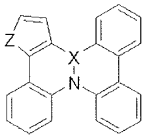
(VI-55)



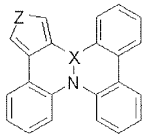
(VI-56)



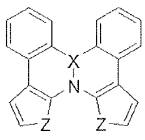
(VI-57)



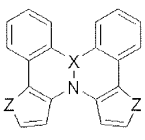
(VI-58)



(VI-59)



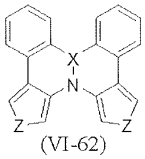
(VI-60)

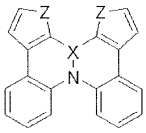


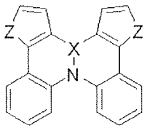
(VI-61)

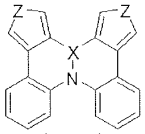
[0201]

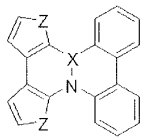
[0202] [화학식 50]

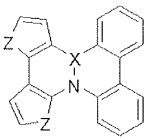

(VI-62)

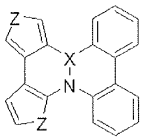

(VI-63)

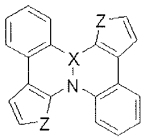

(VI-64)

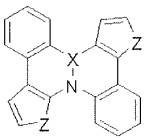

(VI-65)

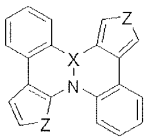

(VI-66)

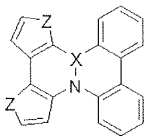

(VI-67)

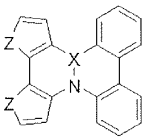

(VI-68)

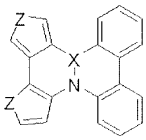

(VI-69)

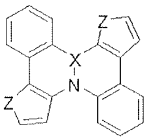

(VI-70)

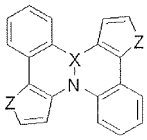

(VI-71)

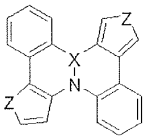

(VI-72)

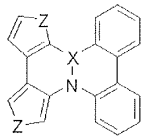

(VI-73)

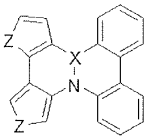

(VI-74)

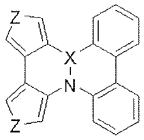

(VI-75)

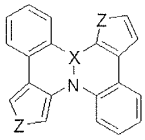

(VI-76)

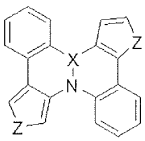

(VI-77)

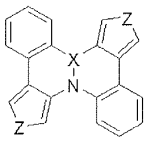

(VI-78)

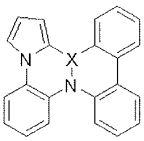

(VI-79)

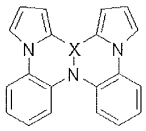

(VI-80)


(VI-81)


(VI-82)

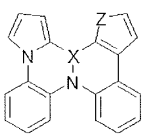

(VI-83)

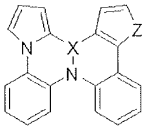

(VI-84)

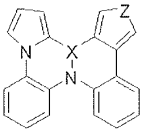

(VI-85)

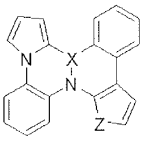
[0203]

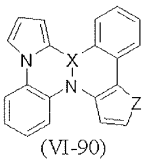
[0204] [화학식 51]

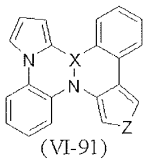

(VI-86)

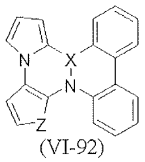

(VI-87)

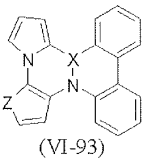

(VI-88)

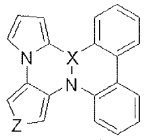

(VI-89)

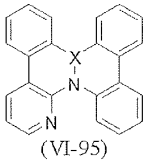

(VI-90)

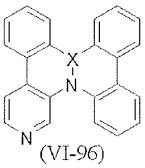

(VI-91)

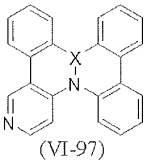

(VI-92)

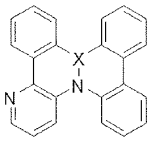

(VI-93)

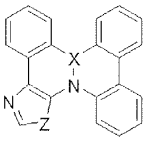

(VI-94)

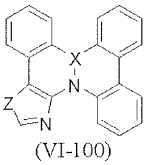

(VI-95)

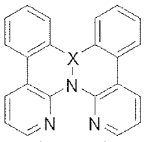

(VI-96)

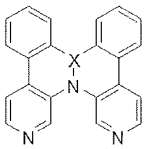

(VI-97)

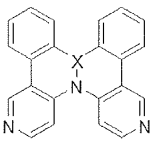

(VI-98)

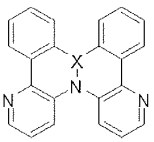

(VI-99)

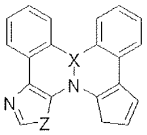

(VI-100)

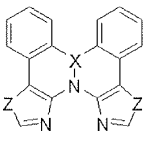

(VI-101)


(VI-102)


(VI-103)

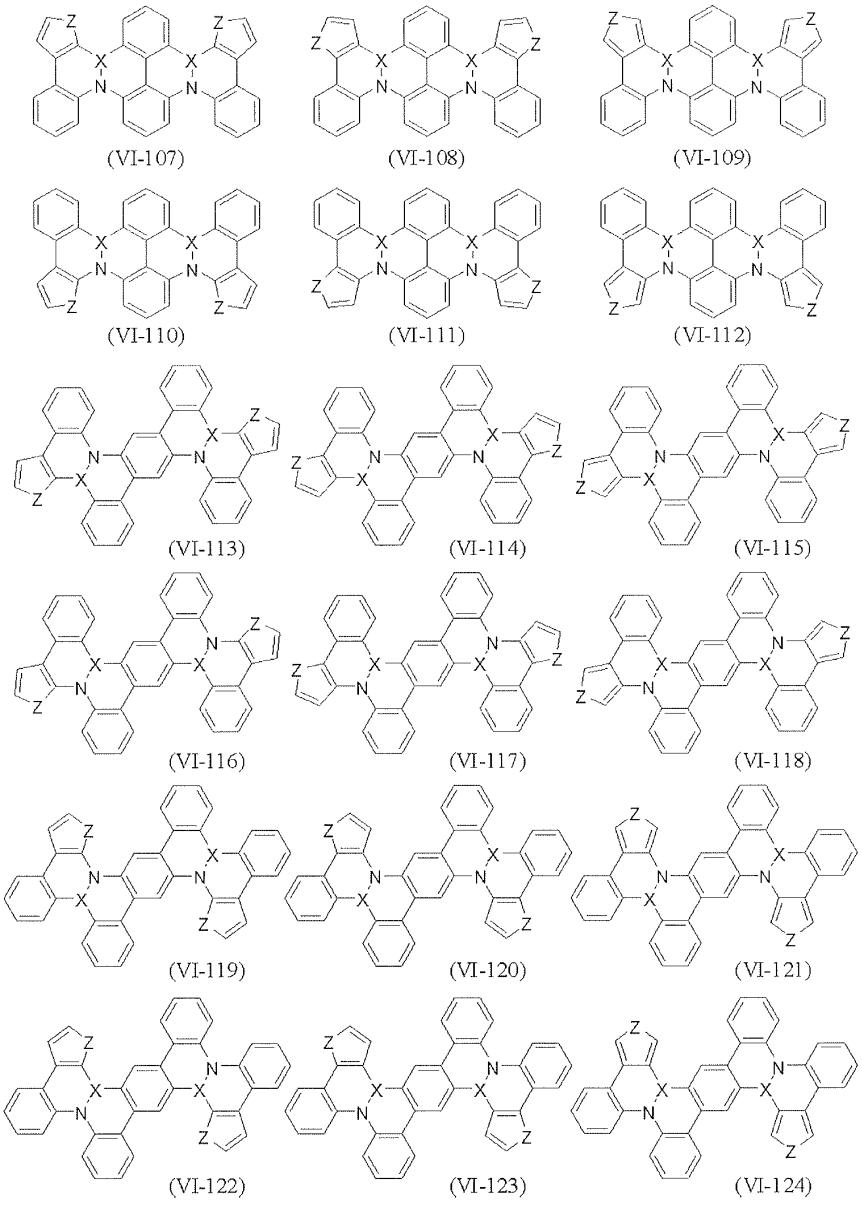

(VI-104)


(VI-105)


(VI-106)

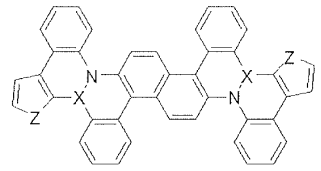
[0205]

[0206] [화학식 52]

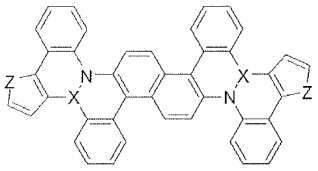


[0207]

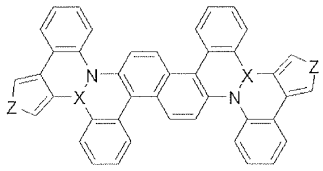
[0208] [화학식 53]



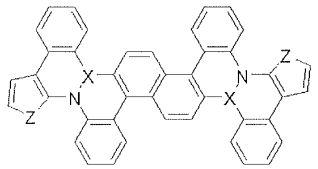
(VI-125)



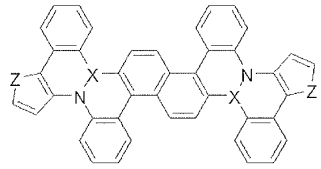
(VI-126)



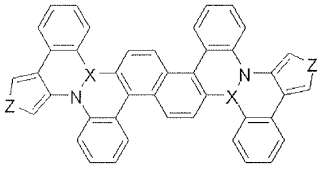
(VI-127)



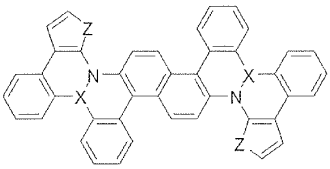
(VI-128)



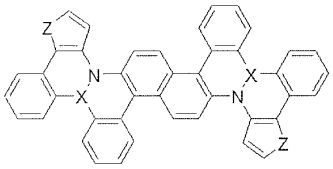
(VI-129)



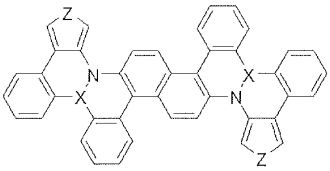
(VI-130)



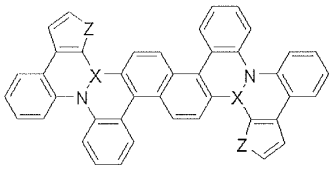
(VI-131)



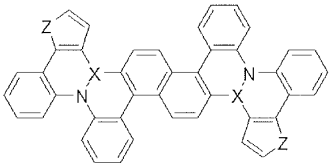
(VI-132)



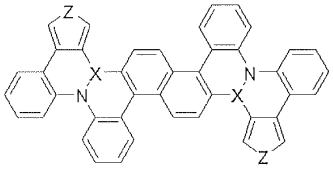
(VI-133)



(VI-134)



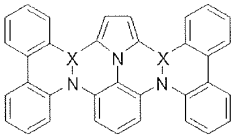
(VI-135)



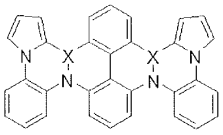
(VI-136)

[0209]

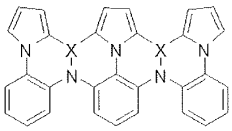
[0210] [화학식 54]



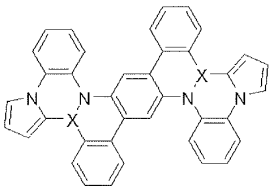
(VI-137)



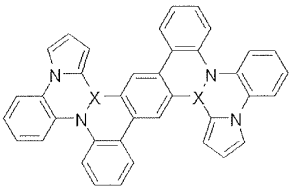
(VI-138)



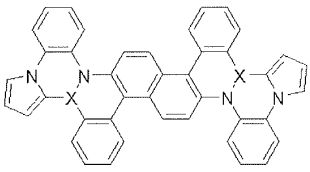
(VI-139)



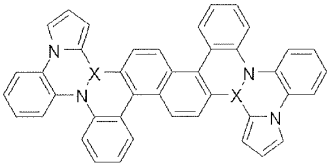
(VI-140)



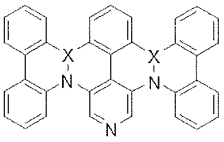
(VI-141)



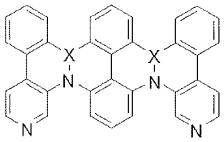
(VI-142)



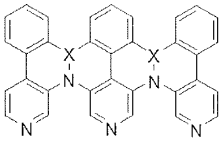
(VI-143)



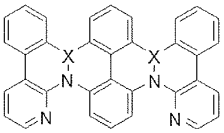
(VI-144)



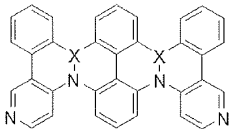
(VI-145)



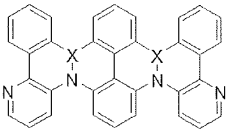
(VI-146)



(VI-147)



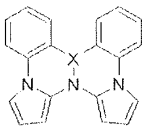
(VI-148)



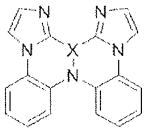
(VI-149)

[0211]

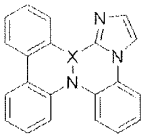
[0212] [화학식 55]



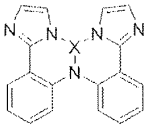
(VI-150)



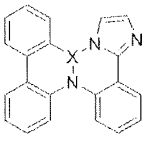
(VI-151)



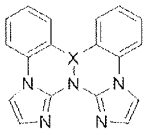
(VI-152)



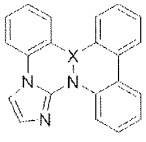
(VI-153)



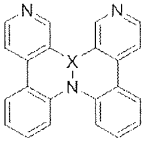
(VI-154)



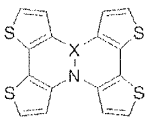
(VI-155)



(VI-156)



(VI-157)



(VI-158)

[0213]

[0214] X 로 나타내는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 또는 반금속 원소로는 이하의 것이 예시된다.

[0215] 제 3 족 : Sc, Y, 란타노이드

[0216] 제 4 족 : Ti, Zr, Hf

[0217] 제 5 족 : V, Nb, Ta

[0218] 제 6 족 : Cr, Mo, W

[0219] 제 7 족 : Mn, Tc, Re

[0220] 제 8 족 : Fe, Ru, Os

[0221] 제 9 족 : Co, Rh, Ir

[0222] 제 10 족 : Ni, Pd, Pt

[0223] 제 11 족 : Cu, Ag, Au

[0224] 제 13 족 : Al, Ga, In, Tl

[0225] 제 14 족 : Si, Ge, Sn, Pb

[0226] X 로 나타내는 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 또는 반금속 원소는 각각 치환되어 있어도 된다. 여기서, 이들 금속 원소 또는 반금속 원소가 「치환되어 있다」 란, 1 ~ 3 개의 치환기 R (R 은 상기에 정의되는 바와 같다), 혹은 1 ~ 3 개의 중성의 배위자 R^1 을 가지고 있는 것을 의미한다. 중성의 배위자 R^1 로는, 피리딘, 비피리딘, 페난트롤린, 터피리딘, 이미다졸, 피리미딘, 피라진, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘 등의 질소 원자를 고리 원자로서 갖는 방향족 화합물과 그들의 유도체를 들 수 있다.

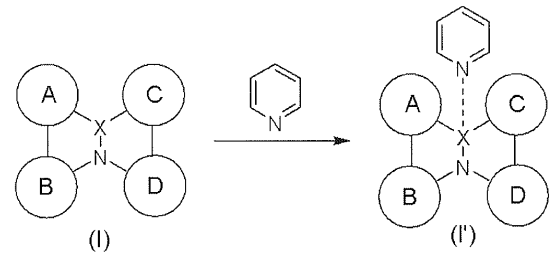
단, X 가 R 과 R^1 의 양방을 갖는 경우, 하기 Case (3) 과 같이 R 과 R^1 이 1 개의 화합물 (8-하이드록시퀴놀린) 에 의해 형성되어도 된다.

[0227] 중성의 배위자 R^1 을 갖는 화합물은 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

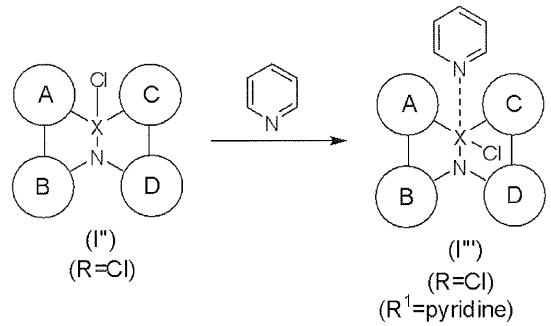
[0228] (하기 식 중, (R) 은 R^1 이 상기에 정의되는 R 인 것을 나타내고, (R^1) 은 R^1 이 중성의 배위자인 것을 나타낸다)

[0229] [화학식 56]

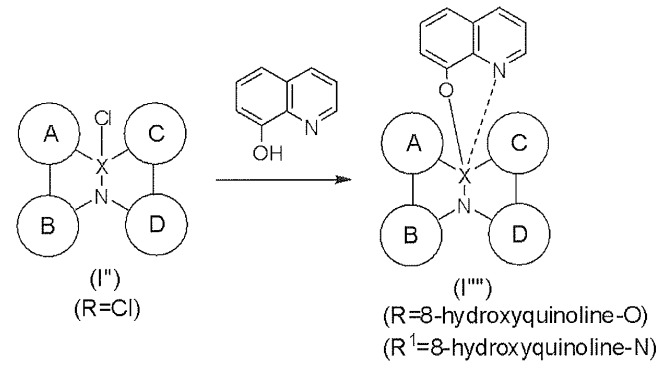
Case (1)



Case (2)



Case (3)



[0230]

[0231] Case (1) 은 식 (I) 의 X (금속 원소 또는 반금속 원소) 에 중성의 배위자 (R^1) 이 결합하여 (I') 화합물을 얻는 경우를 나타낸다.

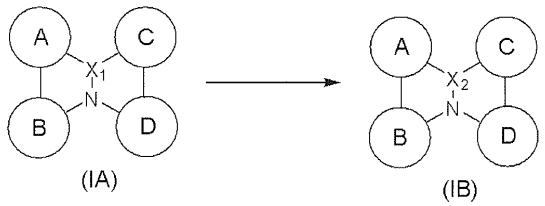
[0232] Case (2) 는 X (금속 원소 또는 반금속 원소) 가 R 로 치환되어 있고, 또한 R = Cl 인 (I") 에 대해 추가로 중성의 배위자 (R^1) 이 결합하여 (I"") 화합물을 얻는 경우를 나타낸다.

[0233] Case (3) 은 X (금속 원소 또는 반금속 원소) 가 R 로 치환되어 있고, 또한 R = Cl 인 (I") 에 대해 8-하이드록시퀴놀린을 작용시켜, R 인 Cl 을 페놀성 수산기의 산소 원자로 치환하고, 동시에 중성의 배위자인 퀴놀린의 고리 내 N 원자 (R^1) 이 배위함으로써, (R) 및 (R^1) 을 갖는 (I"") 화합물을 얻는 방법을 나타낸다.

[0234] 중성의 배위자를 갖는 화합물은, 상기의 Case (1) ~ Case (3) 을 참고로 하여, 당업자이면 용이하게 제조할 수 있다.

[0235] 또, 하기에 나타내는 바와 같이, X_1 을 X_2 로 변경할 수 있다.

[0236] [화학식 57]



[0237]

[0238] X_1, X_2 는 전기 음성도가 동일한 정도인 경우, 또는 $X_1 < X_2$ 가 되는 조합에 있어서 변경 가능하다. 예를 들어, X_1 = Ge-R 인 경우, X^2 로는, B, P, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Pb (이들 금속 원소는 치환되어도 된다) 로 변경 가능하다.

[0239] 변경하는 방법으로는, X_1 을 갖는 (IA) 의 화합물에 대해, X_2 의 할로겐화물, 알콕시 유도체, 아릴옥시 유도체, 아실옥시 유도체, 할로아미노 유도체를 1 몰 ~ 과잉량, 루이스산을 0 몰 ~ 과잉량, 염기를 0 몰 ~ 과잉량 사용하고, 용매 중 또는 무용매 조건하에서 실온 ~ 250 ℃ 정도의 온도하에 30 분 ~ 24 시간 교반하여 반응시킴으로써, X_2 를 갖는 (IB) 의 화합물을 얻는다.

[0240] 용매로서, 무수 디에틸에테르, 무수 THF, 무수 디부틸에테르 등의 무수 에테르계 용매나, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매나, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 등의 방향족 할로겐화물계 용매가 사용된다.

[0241] 루이스산으로는, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3, BBr_3, $GaCl_3$, $GaBr_3$, $InCl_3$, $InBr_3$, $In(OTf)_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, AgOTf, $Sc(OTf)_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $Zn(OTf)_2$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $Mg(OTf)_2$ 등이 사용된다.

[0242] 염기로는, 디이소프로필에틸아민, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 2,4,6-콜리딘, 2,6-루티딘, 트리에틸아민, 트리이소부틸아민 등이 사용된다. X_2 = P 이고, 루이스산과 염기를 사용하는 반응을 황 (S8) 의 존재하에 실시함으로써, X_2 가 P=S 인 화합물을 직접 얻을 수 있다. X_2 가 As, Sb 등의 다른 원소에 대해서도 동일하게 황 원자가 결합한 화합물을 얻을 수 있다.

[0243] 상기는 일반식 (I) 의 부분 구조를 갖는 화합물에 대해 기재했지만, 상기 서술해 온 모든 부분 구조 및 전체 구조에 대해서도 동일하게 중성의 배위자를 도입할 수 있고, 또, X_1 로부터 X_2 로의 변환이 가능하다.

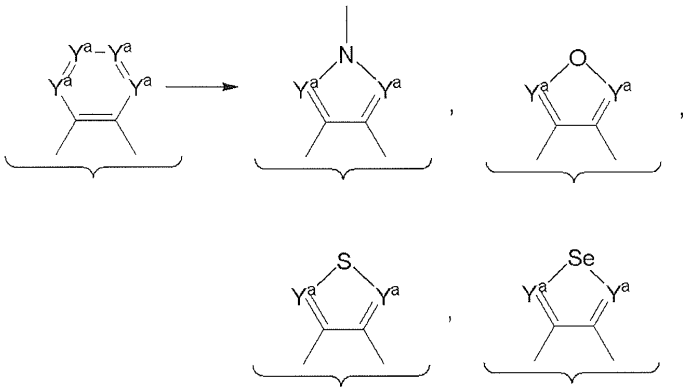
[0244] 바람직한 X 로서, B, P, P=O, P=S, Si-R, Ge-R, Ga, Pt, Ru, Ir, Au 등을 들 수 있다.

[0245] 본 명세서에 있어서 「인접하는 2 개의 고리」 나 「인접하는 2 개의 벤젠 고리」 는, 상기 일반식 (I) 을 사용하여 설명하면, 고리 A 와 고리 B, 고리 C 와 고리 D, 고리 A 와 고리 C, 고리 B 와 고리 D 의 각각을 의미한다.

[0246] 본 명세서에 있어서 「부분 구조는 적어도 1 개의 수소를 갖는」 이란, 상기 일반식 (I) 을 사용하여 설명하면, 고리 A, 고리 B, 고리 C 및 고리 D 를 형성하는 원자 모두가 다른 구조와 연결될 수 있는 것은 아니고, 적어도 1 개의 원자는 반드시 수소와 결합하여 종단하고 있는 것을 의미하고, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 함유하는 (예를 들어 그 부분 구조의 반복으로 이루어지는) 다고리 방향족 화합물 또는 그 염에는, 예를 들어, 플러렌이나 카본 나노 튜브의 탄소 골격의 일부를 붕소 및 질소 등으로 치환한 헤테로 플러렌이나 헤테로 카본 나노 튜브 등은 함유되지 않는 것을 의미한다.

[0247] 본 명세서에 있어서, 「동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y^a 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 N, O, S 또는 Se 가 된다」 란, Y^a=Y^a 와 같이 인접하는 Y^a 가 이중 결합으로 결합하는 경우, 「Y^a=Y^a」 가 N, O, S 또는 Se 가 될 수 있는 것을 의미하고, Y^a-Y^a 와 같이 인접하는 Y^a 가 단결합으로 결합하는 경우, 하기 식 (식 중, Y^a 는 상기에 정의되는 바와 같다) 과 같은 구조가 될 수 있는 것을 의미한다. 또한, N 으로부터 연장되는 결합손에는 기본적으로는 수소가 결합 (>N-H) 하지만, 5 원자 고리가 치환되어 있는 경우에는, N 에 치환기가 결합 (>N-R) 해도 된다.

[0248] [화학식 58]



[0249]

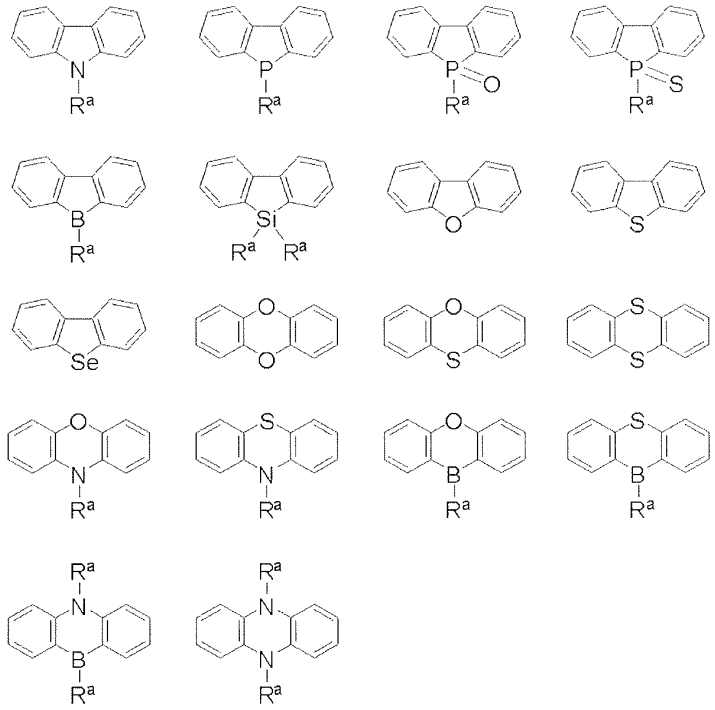
[0250] 「동일한 고리에서 인접하는 2 개의 Y 와 그들 사이의 결합이 하나로 되어 NR, O, S 또는 Se 가 된다」 도 동일한 의미이다.

[0251] 본 명세서에 있어서, 「인접하는 R」 은 동일한 고리의 인접하는 기여도 되고, 인접하는 고리의 가장 가까운 R 끼리여도 된다.

[0252] 「치환되어 있어도 되는 방향족 고리」의 방향족 고리로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 아줄렌 고리, 비페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 안트라센 고리, 인다센 고리, 페난트렌 고리, 페날렌 고리, 피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리, 아세페난트릴렌 고리, 아세안트릴렌 고리, 피센 고리, 나프타센 고리, 페릴렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 아세나프텐 고리, 인단 고리, 인덴 고리, 테트라하이드로나프탈렌 고리를 들 수 있다.

[0253] 「치환되어 있어도 되는 헤테로 방향족 고리」 의 헤테로 방향족 고리로는, 푸란 고리, 티오펜 고리, 셀레노펜 고리, 피롤 고리, 이미다졸 고리, 티아졸 고리, 이소티아졸 고리, 옥사졸 고리, 이소옥사졸 고리, 트리아졸 고리, 보롤 고리, 포스폴 고리, 실롤 고리, 아자보린 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 피란 고리, 인돌 고리, 이소인돌 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리, 벤조피란 고리, 벤조이미다졸 고리, 벤조보롤 고리, 벤조포스폴 고리, 벤조실롤 고리, 벤조아자보린 고리, 카르바졸 고리, 인돌리딘 고리, 아크리딘 고리, 페나진 고리, 페난트리딘 고린, 페난트롤린 고리, 페녹사진 고리, 페노티아진 고리, 벤조셀레노펜 고리, 나프토푸란 고리, 나프토옥사졸 고리, 나프토티아졸 고리, 나프토이소옥사졸 고리, 나프토이미다졸 고리, 나프토보롤 고리, 나프토포스폴 고리, 나프토실롤 고리, 나프토아자보린 고리, 나프토피란 고리, 벤조인돌 고리, 벤조이소인돌 고리, 벤조퀴놀린 고리, 벤조이소퀴놀린 고리, 벤조퀴녹살린 고리, 하기 식으로 나타내는 고리 (식 중 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다) 를 들 수 있다.

[0254] [화학식 59]

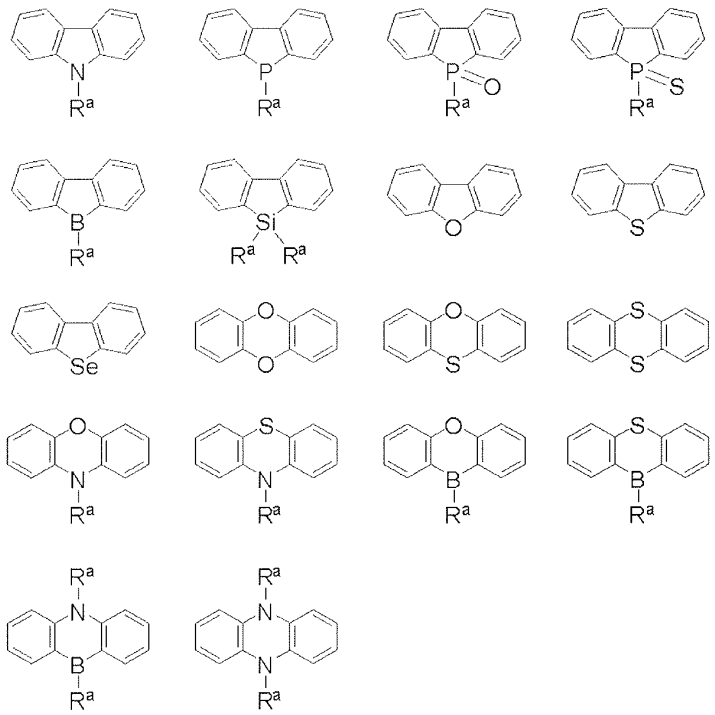


[0255]

[0256] 치환되어 있어도 되는 방향족 고리 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로 방향족 고리의 치환기의 수는 1 ~ 4 개, 바람직하게는 1 개, 2 개 또는 3 개이다. 치환되어 있어도 되는 방향족 고리 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로 방향족 고리의 치환기로는, R 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0257] 「5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 단고리형기, 2 고리형기 또는 3 고리형기」 로는, 벤젠, 나프탈렌, 아줄렌, 비페닐렌, 플루오렌, 안트라센, 인다센, 페난트렌, 페날렌, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 인단, 인덴, 테트라하이드로나프탈렌, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 푸란, 티오펜, 셀레노펜, 피롤, 이미다졸, 티아졸, 이소티아졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 트리아졸, 보롤, 포스폴, 실롤, 아자보린, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피란, 인돌, 이소인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조피란, 벤조이미다졸, 벤조보롤, 벤조포스폴, 벤조실롤, 벤조아자보린, 인돌리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트리딘, 페난트롤린, 벤조셀레노펜, 나프토푸란, 나프토옥사졸, 나프토티아졸, 나프토이소옥사졸, 나프토이미다졸, 나프토보롤, 나프토포스폴, 나프토실롤, 나프토아자보린, 나프토피란, 벤조인돌, 벤조이소인돌, 벤조퀴놀린, 벤조이소퀴놀린, 벤조퀴녹살린, 하기 식으로 나타내는 기 (식 중 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다), 혹은 X 를 갖는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리의 기를 들 수 있다.

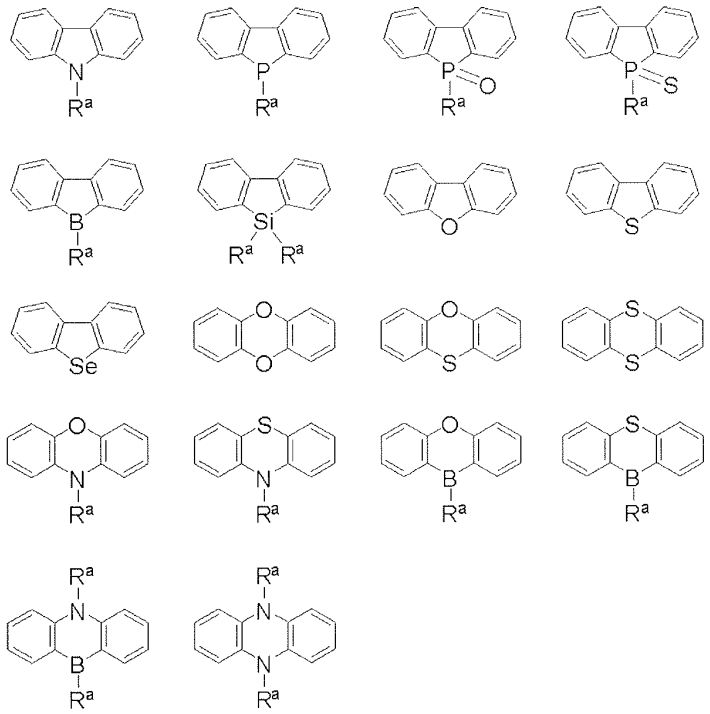
[0258] [화학식 60]



[0259]

[0260] 「헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 2 고리형기 또는 3 고리형기」 로는, 나프탈렌, 아줄렌, 비페닐렌, 플루오렌, 안트라센, 인다센, 페난트렌, 페날렌, 아세나프틸렌, 아세나프텐, 인단, 인덴, 테트라하이드로나프탈렌, 인돌, 이소인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴녹살린, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조이소옥사졸, 벤조이소티아졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조피란, 벤조이미다졸, 벤조보롤, 벤조포스폴, 벤조실롤, 벤조아자보린, 인돌리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트리딘, 페난트롤린, 벤조셀레노펜, 나프토푸란, 나프토옥사졸, 나프토티아졸, 나프토이소옥사졸, 나프토이미다졸, 나프토보롤, 나프토포스폴, 나프토실롤, 나프토아자보린, 나프토피란, 벤조인돌, 벤조이소인돌, 벤조퀴놀린, 벤조이소퀴놀린, 벤조퀴녹살린, 하기 식으로 나타내는 기 (식 중 R^a 는 상기에 정의되는 바와 같다) 를 들 수 있다.

[0261] [화학식 61]



[0262]

[0263] 본 명세서에서는, 「C_{1-20} 알킬카르보닐」 과 같이 탄소 원자수를 규정하고 있지만, 이 탄소 원자수는 직후에 계속되는 기 또는 부분만을 수식한다. 따라서, 상기의 경우, C_{1-20} 은 알킬만을 수식하므로, 「C_1 알킬카르보닐」 이란 아세틸에 해당한다.

[0264] 알킬기 및 알킬 부분은 직사슬형이어도 되고 분지 사슬형이어도 된다.

[0265] 본 명세서에서 알킬 부분이란, 치환되어 있어도 되는 알킬, C_{1-20} 알킬술포닐, C_{1-20} 알킬술포닐아미노, C_{1-20} 알킬카르보닐아미노 및 C_{1-20} 알킬카르보닐 등에 있어서의 각 알킬기뿐만 아니라, 모노알킬아미노, 모노- 혹은 디-알킬술파모일, 모노- 혹은 디-알킬카르바모일 등의 치환기인 알킬기를 포함한다.

[0266] 아릴 부분이란, 모노 혹은 디아릴 치환 알케닐, 아릴에티닐, 아릴옥시, 모노아릴아미노, 치환되어 있어도 되는 아릴 등의 아릴기를 의미한다.

[0267] 헤테로아릴 부분이란, 모노헤테로아릴아미노, 모노 혹은 헤테로아릴 치환 알케닐, 헤테로아릴에티닐, 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴 등의 헤테로아릴기를 의미한다.

[0268] 「할로겐」 이란, 불소, 염소, 브롬, 요오드를 의미하지만, 불소, 염소, 브롬이 바람직하다.

[0269] 「C_{1-20} 알킬」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 에이코실 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬을 들 수 있다.

[0270] 「C_{3-8} 시클로알킬」 로는, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로헵틸, 시클로옥틸을 들 수 있다.

[0271] 「C_{2-20} 알케닐」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 이중 결합을 적어도 1 개 갖는 것을 의미하고, 예를 들어 비닐, 알릴, 1-프로페닐, 2-메틸-2-프로페닐, 이소프로페닐, 1-, 2- 혹은 3-부테닐, 2-, 3- 혹은 4-펜테닐, 2-메틸-2-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 5-헥세닐, 1-시클로펜테닐, 1-시클로헥세닐, 3-메틸-3-부테닐을 들 수 있고, 바람직하게는 C_{2-12} 알케닐, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알케닐을 들 수 있다.

[0272] 「C_{2-20} 알키닐」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 삼중 결합을 적어도 1 개 갖는 것을 의미하고, 예를 들어 에티닐, 1- 혹은 2-프로피닐, 1-, 2- 혹은 3-부티닐, 1-메틸-2-프로피닐, 1-펜티닐, 1-헥시닐, 1-헵티닐, 1-옥티닐, 1-노네닐, 1-데시닐, 1-운데시닐, 1-도데시닐을 들 수 있고, 바람직하게는 C_{2-10} 알키닐, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알키닐을 들 수 있다.

[0273] 「하이드록시 C_{1-20} 알킬」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 하이드록시메틸, 하이드록시에틸, 하이드록시n-프로필, 하이드록시이소프로필, 하이드록시n-부틸, 하이드록시이소부틸, 하이드록시t-부틸, 하이드록시n-펜틸, 하이드록시이소펜틸, 하이드록시헥실, 하이드록시헵틸, 하이드록시옥틸, 하이드록시노닐, 하이드록시데실, 하이드록시운데실, 하이드록시도데실, 하이드록시테트라데실, 하이드록시헥사데실, 하이드록시옥타데실, 하이드록시에이코실 등의 하이드록시 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 하이드록시 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 하이드록시 C_{1-6} 알킬을 들 수 있다.

[0274] 「C_{1-20} 알콕시」 란, 직사슬형, 분지 사슬형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, t-부톡시, 펜틸옥시, 이소펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시, 옥타데실옥시, 에이코실옥시 등의 C_{1-20} 알콕시, 바람직하게는 C_{1-10} 알콕시, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알콕시를 들 수 있다.

[0275] 트리플루오로에톡시로는, CF_3CH_2O- 가 바람직하다.

[0276] 「C_{2-12} 퍼플루오로알킬」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 퍼플루오로에틸, 퍼플루오로n-프로필, 퍼플루오로이소프로필, 퍼플루오로n-부틸, 퍼플루오로이소부틸, 퍼플루오로t-부틸, 퍼플루오로n-펜틸, 퍼플루오로이소펜틸, 퍼플루오로헥실, 퍼플루오로헵틸, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로노닐, 퍼플루오로데실, 퍼플루오로운데실 등의 C_{2-12} 퍼플루오로알킬, 바람직하게는 C_{2-10} 퍼플루오로알킬, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 퍼플루오로알킬을 들 수 있다.

[0277] 「C_{2-12} 퍼플루오로알콕시」 란, 직사슬형, 분지 사슬형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 퍼플루오로에톡시, 퍼플루오로n-프로필옥시, 퍼플루오로이소프로필옥시, 퍼플루오로n-부톡시, 퍼플루오로이소부톡시, 퍼플루오로t-부톡시, 퍼플루오로n-펜틸옥시, 퍼플루오로이소펜틸옥시, 퍼플루오로헥실옥시, 퍼플루오로헵틸옥시, 퍼플루오로옥틸옥시, 퍼플루오로노닐옥시, 퍼플루오로데실옥시, 퍼플루오로운데실옥시 등의 C_{2-12} 퍼플루오로알콕시, 바람직하게는 C_{2-10} 퍼플루오로알콕시, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 퍼플루오로알콕시를 들 수 있다.

[0278] 모노알킬아미노, 모노 혹은 디알킬카르바모일 또는 모노 혹은 디알킬술파모일에 있어서의 「모노알킬」 이란, 아미노, 카르바모일 또는 술파모일의 질소 원자에 결합하는 수소 원자의 1 개가 C_{1-20} 알킬로 치환되어 있는 것을 의미하고, 「디알킬」 이란, 아미노, 카르바모일 또는 술파모일의 질소 원자에 결합하는 수소 원자의 2 개가 동일하거나 또는 상이한 C_{1-20} 알킬로 치환되어 있거나, 혹은 3 ~ 8 원자, 바람직하게는 5 또는 6 원자의 함질소 고리형기로 치환되어 있는 것을 의미한다. 함질소 고리형기로는, 모르폴리노, 1-피롤리디닐, 피페리디노 및 4-메틸-1-피페라지닐을 들 수 있다.

[0279] 모노알킬아미노로는, 메틸아미노, 에틸아미노, n-프로필아미노, 이소프로필아미노, n-부틸아미노, 이소부틸아미노, t-부틸아미노, n-펜틸아미노, 이소펜틸아미노, 헥실아미노 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬로 모노치환된 아미노를 들 수 있다.

[0280] 모노알킬카르바모일로는, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, n-프로필카르바모일, 이소프로필카르바모일, n-부틸카르바모일, 이소부틸카르바모일, t-부틸카르바모일, n-펜틸카르바모일, 이소펜틸카르바모일, 헥실카르바모일 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬로 모노치환된 카르바모일을 들 수 있다.

[0281] 디알킬카르바모일로는, 디메틸카르바모일, 디에틸카르바모일, 디n-프로필카르바모일, 디이소프로필카르바모일, 디n-부틸카르바모일, 디이소부틸카르바모일, 디t-부틸카르바모일, 디n-펜틸카르바모일, 디이소펜틸카르바모일, 디헥실카르바모일 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬로 디치환된 카르바모일을 들 수 있다.

[0282] 모노알킬술파모일로는, 메틸술파모일, 에틸술파모일, n-프로필술파모일, 이소프로필술파모일, n-부틸술파모일, 이소부틸술파모일, t-부틸술파모일, n-펜틸술파모일, 이소펜틸술파모일, 헥실술파모일 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬로 모노치환된 술파모일을 들 수 있다.

[0283] 디알킬술파모일로는, 디메틸술파모일, 디에틸술파모일, 디n-프로필술파모일, 디이소프로필술파모일, 디n-부틸술파모일, 디이소부틸술파모일, 디t-부틸술파모일, 디n-펜틸술파모일, 디이소펜틸술파모일, 디헥실술파모일 등의 C_{1-20} 알킬, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬로 디치환된 술파모일을 들 수 있다.

[0284] 「아릴」 이란, 5 또는 6 원자의 방향족 탄화수소 고리로 이루어지는 단고리 또는 다고리계의 기를 의미하고, 구체예로는, 페닐, (1-, 2-)나프틸, 플루오레닐, 안트릴, (2-, 3-, 4-)비페닐릴, 테트라하이드로나프틸, 2,3-디하이드로-1,4-디옥사나프탈레닐, 테르페닐릴 (m-테르페닐-2'-일, m-테르페닐-4'-일, m-테르페닐-5'-일, o-테르페닐-3'-일, o-테르페닐-4'-일, p-테르페닐-2'-일, m-테르페닐-2-일, m-테르페닐-3-일, m-테르페닐-4-일, o-테르페닐-2-일, o-테르페닐-3-일, o-테르페닐-4-일, p-테르페닐-2-일, p-테르페닐-3-일, p-테르페닐-4-일), 인다닐, 인데닐, 인다세닐, 피레닐, 나프타세닐, 페릴레닐, 피레닐, 크리세닐, 아세나프틸, 아세나프테닐 및 페난트릴을 들 수 있고, 또, 상기에서 정의한 바와 같이, 이들은 1 ~ 5 개의 기로 치환되어 있어도 된다.

[0285] 「헤테로아릴」 이란, N, O, S, Se 및 Si 에서 선택되는 1 ~ 3 개의 헤테로 원자를 함유하는 5 또는 6 원자의 방향족 고리로 이루어지는 단고리 또는 다고리계의 기를 의미하고, 다고리계의 경우에는 적어도 1 개의 고리가 방향족 고리이면 된다. 구체예로는, 푸릴, 티에닐, 셀레노펜, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴, 티아졸릴, 이소옥사졸릴, 이소티아졸릴, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 카르바졸릴, 크로마닐, 실롤, 벤조[b]실롤, 벤조[b]푸릴, 벤조[b]티에닐, 벤조[b]셀레노펜, 벤조인돌릴, 벤조퀴놀릴, 벤조이소퀴놀릴, 벤조카르바졸릴, 벤조크로마닐, 벤조이미다졸릴, 벤조피라졸릴, 벤조옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소옥사졸릴, 벤조이소티아졸릴, 디벤조[b,d]푸릴, 디벤조[b,d]티에닐, 티에노[3,4-b]티에닐, 티에노[3,2-b]티에닐 및 플로로[3,2-b]푸릴을 들 수 있고, 또, 상기에서 정의한 바와 같이, 이들은 1 ~ 5 개의 기로 치환되어 있어도 된다.

[0286] 모노아릴아미노로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 모노아릴아미노를 들 수 있다.

[0287] 디아릴아미노로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 디아릴아미노를 들 수 있다.

[0288] 모노헤테로아릴아미노로는, 헤테로아릴이 상기에서 정의된 것인 모노헤테로아릴아미노를 들 수 있다.

[0289] 「C_{1-20} 알킬술포닐」 이란, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 메틸술포닐, 에틸술포닐, n-프로필술포닐, 이소프로필술포닐, n-부틸술포닐, 이소부틸술포닐, t-부틸술포닐, n-펜틸술포닐, 이소펜틸술포닐, 헥실술포닐, 헵틸술포닐, 옥틸술포닐, 노닐술포닐, 데실술포닐, 운데실술포닐, 도데실술포닐, 테트라데실술포닐, 헥사데실술포닐, 옥타데실술포닐, 에이코실술포닐 등의 C_{1-20} 알킬술포닐, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬술포닐, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬술포닐을 들 수 있다.

[0290] 「C_{1-20} 알킬카르보닐아미노」 란, 직사슬형, 분지 사슬형 또는 고리형 중 어느 것이어도 되고, 예를 들어, 메틸카르보닐아미노, 에틸카르보닐아미노, n-프로필카르보닐아미노, 이소프로필카르보닐아미노, n-부틸카르보닐아미노, 이소부틸카르보닐아미노, t-부틸카르보닐아미노, n-펜틸카르보닐아미노, 이소펜틸카르보닐아미노, 헥실카르보닐아미노, 헵틸카르보닐아미노, 옥틸카르보닐아미노, 노닐카르보닐아미노, 데실카르보닐아미노, 운데실카르보닐아미노, 도데실카르보닐아미노, 테트라데실카르보닐아미노, 헥사데실카르보닐아미노, 옥타데실카르보닐아미노, 에이코실카르보닐아미노 등의 C_{1-20} 알킬카르보닐아미노, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬카르보닐아미노, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬카르보닐아미노를 들 수 있다.

[0291] C_{1-20} 알콕시카르보닐아미노 (예를 들어 C_{1-12} 알콕시카르보닐아미노, C_{1-6} 알콕시카르보닐아미노) 로는, 메톡시카르보닐아미노, 에톡시카르보닐아미노, 프로폭시카르보닐아미노, 이소프로폭시카르보닐아미노, 부톡시카르보닐아미노, 이소부톡시카르보닐아미노, t-부톡시카르보닐아미노, 펜틸옥시카르보닐아미노, 이소펜틸옥시카르보닐아미노 및 헥실옥시카르보닐아미노를 들 수 있다.

[0292] C_{1-20} 알킬술포닐아미노 (예를 들어 C_{1-10} 알킬술포닐아미노, C_{1-6} 알킬술포닐아미노) 로는, 메틸술포닐아미노, 에틸술포닐아미노, n-프로필술포닐아미노, 이소프로필술포닐아미노, n-부틸술포닐아미노, 이소부틸술포닐아미노,

t-부틸술포닐아미노, n-펜틸술포닐아미노, 이소펜틸술포닐아미노, 헥실술포닐아미노, 옥틸술포닐아미노, 노닐술포닐아미노, 데실술포닐아미노, 운데실술포닐아미노, 도데실술포닐아미노, 테트라데실술포닐아미노, 헥사데실술포닐아미노, 옥타데실술포닐아미노, 에이코실술포닐아미노 등의 C_{1-12} 알킬술포닐아미노, 바람직하게는 C_{1-10} 알킬술포닐아미노, 보다 바람직하게는 C_{1-6} 알킬술포닐아미노를 들 수 있다.

[0293] C_{1-20} 알콕시카르보닐 (예를 들어 C_{1-10} 알콕시카르보닐, C_{1-6} 알콕시카르보닐) 로는, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 이소프로폭시카르보닐, 부톡시카르보닐, 이소부톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, 펜틸옥시카르보닐, 이소펜틸옥시카르보닐 및 헥실옥시카르보닐을 들 수 있다.

[0294] C_{1-20} 알킬카르보닐 (예를 들어 C_{1-10} 알킬카르보닐, C_{1-6} 알킬카르보닐) 로는, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 펜틸카르보닐, 헥실카르보닐, 헵틸카르보닐, 옥틸카르보닐, 노닐카르보닐, 데실카르보닐을 들 수 있다.

[0295] 모노아릴 치환 알케닐 (예를 들어 모노아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노아릴 치환 C_{2-6} 알케닐) 로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 모노아릴 치환 알케닐, 예를 들어 스티릴을 들 수 있다.

[0296] 디아릴 치환 알케닐 (예를 들어 디아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 디아릴 치환 C_{2-6} 알케닐) 로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 디아릴 치환 알케닐, 예를 들어 디페닐비닐을 들 수 있다.

[0297] 모노헤테로아릴 치환 알케닐, (예를 들어 모노헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 모노헤테로아릴 치환 C_{2-6} 알케닐) 로는, 헤테로아릴이 상기에서 정의된 것인 모노헤테로아릴 치환 알케닐, 예를 들어 티에닐비닐을 들 수 있다.

[0298] 디헤테로아릴 치환 알케닐, (예를 들어 디헤테로아릴 치환 C_{2-12} 알케닐, 디헤테로아릴 치환 C_{2-6} 알케닐) 로는, 헤테로아릴이 상기에서 정의된 것인 디헤테로아릴 치환 알케닐, 예를 들어 디티에닐비닐을 들 수 있다.

[0299] 아릴에티닐로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 아릴에티닐을 들 수 있다.

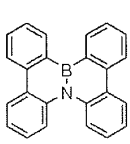
[0300] 헤테로아릴에티닐로는, 헤테로아릴이 상기에서 정의된 것인 헤테로아릴에티닐을 들 수 있다.

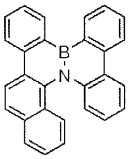
[0301] 아릴옥시로는, 아릴이 상기에서 정의된 것인 아릴옥시를 들 수 있다.

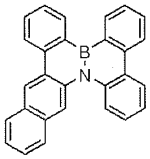
[0302] R^a 는 치환되어 있어도 되는 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 또는 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴을 나타낸다. 치환되어 있어도 되는 알킬의 「알킬」 은 상기 C_{1-20} 알킬을 들 수 있고, 치환되어 있어도 되는 아릴의 「아릴」 은 상기 아릴을 들 수 있다. 치환되어 있어도 되는 헤테로아릴의 「헤테로아릴」 은 상기 헤테로아릴을 들 수 있다.

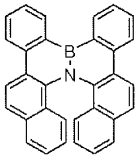
[0303] 본 발명의 다고리 방향족 화합물의 더욱 구체적인 예로는, 예를 들어, 하기 식 (1) ~ (709) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

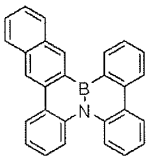
[0304] [화학식 62]

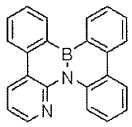

(1)

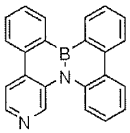

(2)

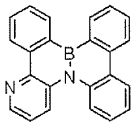

(3)

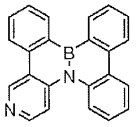

(4)

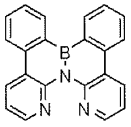

(5)

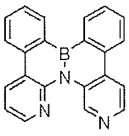

(6)

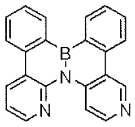

(7)

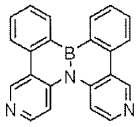

(8)

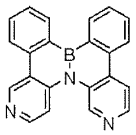

(9)

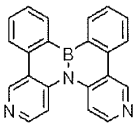

(10)

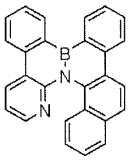

(11)

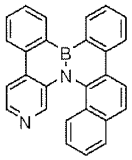

(12)

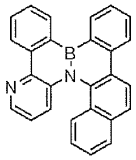

(13)

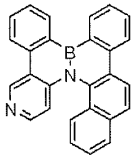

(14)

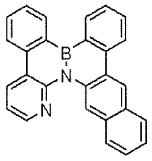

(15)

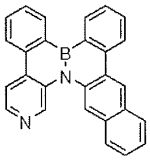

(16)

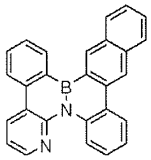

(17)

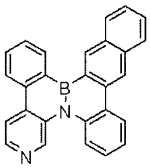

(18)

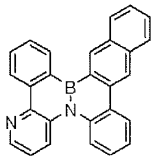

(19)

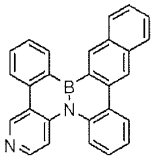

(20)


(21)


(22)

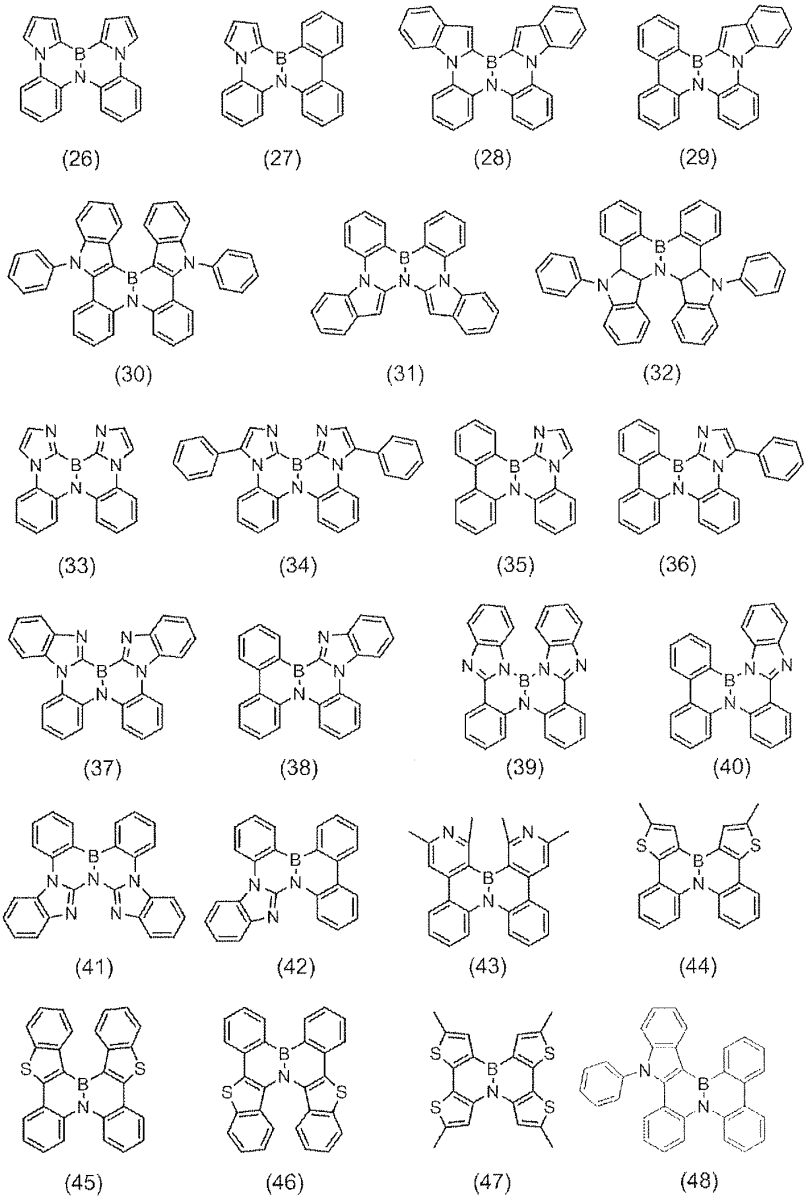

(23)


(24)


(25)

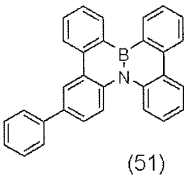
[0305]

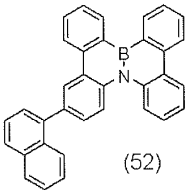
[0306] [화학식 63]

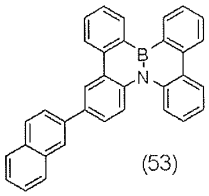


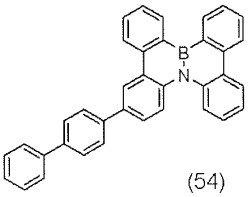
[0307]

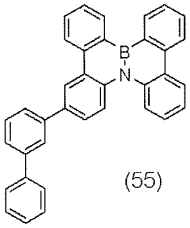
[0308] [화학식 64]

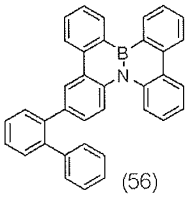

(51)

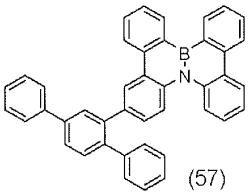

(52)

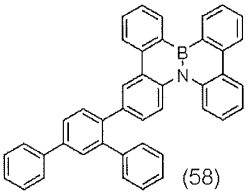

(53)

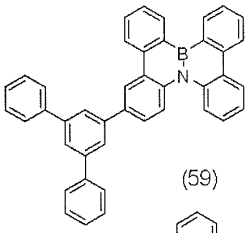

(54)

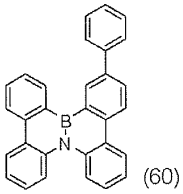

(55)

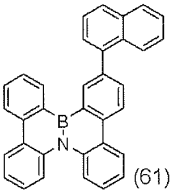

(56)

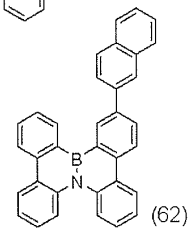

(57)

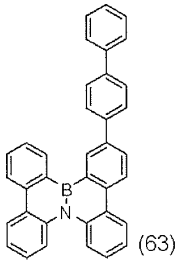

(58)

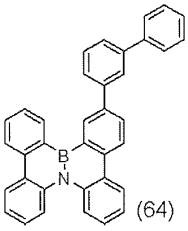

(59)

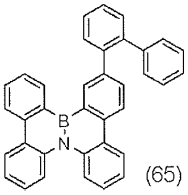

(60)


(61)


(62)

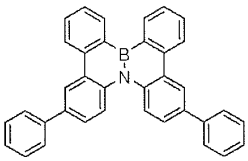

(63)


(64)

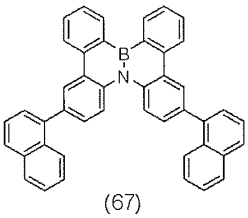

(65)

[0309]

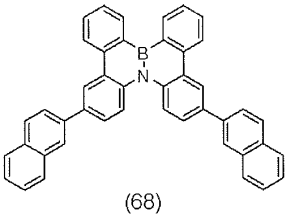
[0310] [화학식 65]



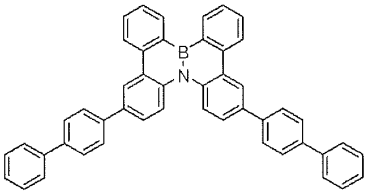
(66)



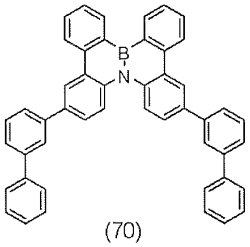
(67)



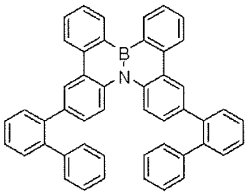
(68)



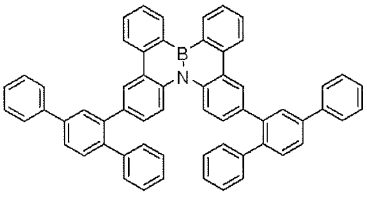
(69)



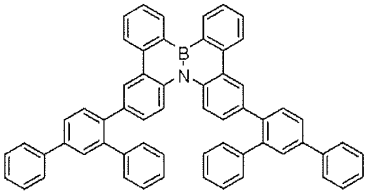
(70)



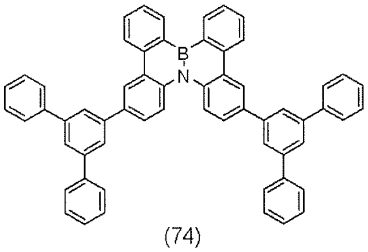
(71)



(72)



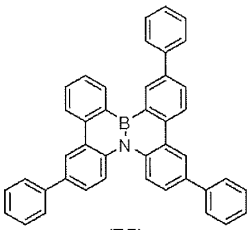
(73)

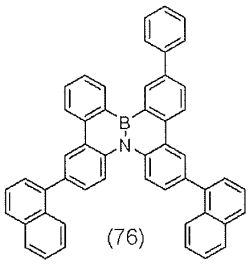


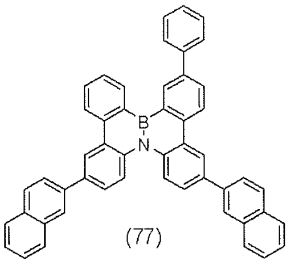
(74)

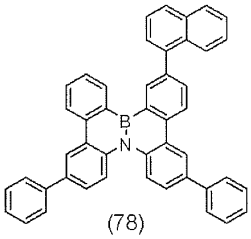
[0311]

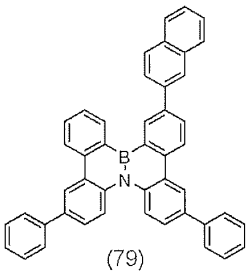
[0312] [화학식 66]

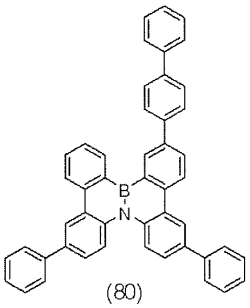

(75)

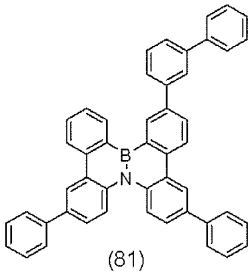

(76)

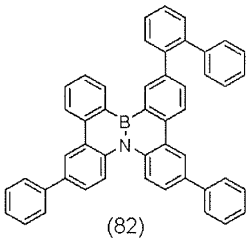

(77)

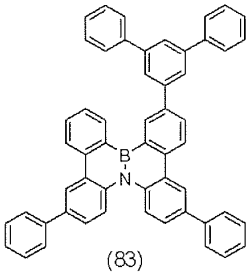

(78)

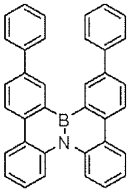

(79)

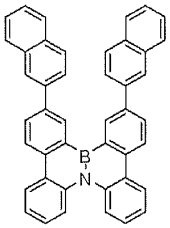

(80)

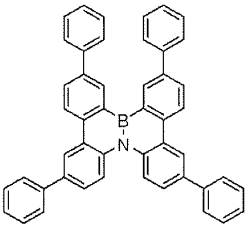

(81)


(82)


(83)

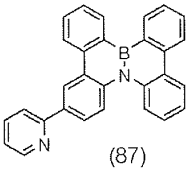

(84)

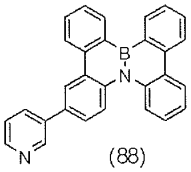

(85)

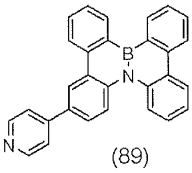

(86)

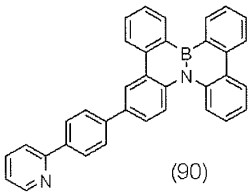
[0313]

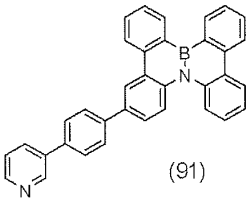
[0314] [화학식 67]

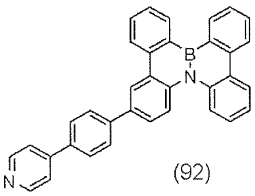

(87)

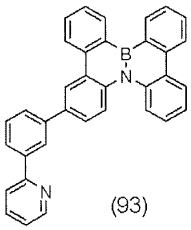

(88)

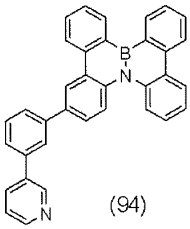

(89)

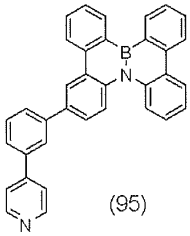

(90)

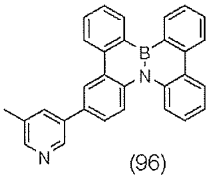

(91)

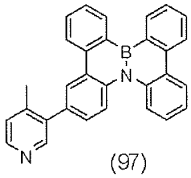

(92)

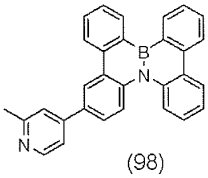

(93)

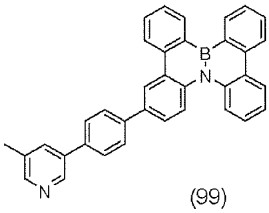

(94)

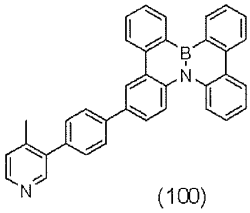

(95)

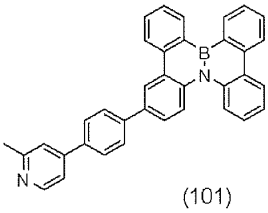

(96)


(97)


(98)

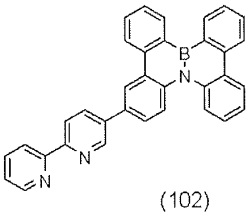

(99)


(100)

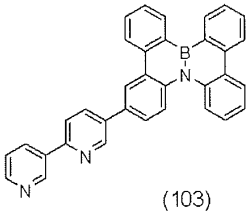

(101)

[0315]

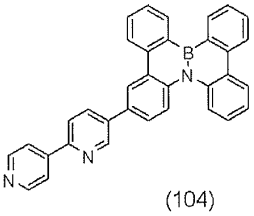
[0316] [화학식 68]



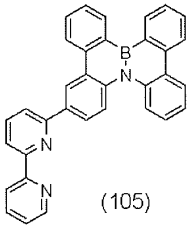
(102)



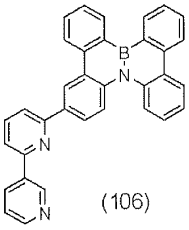
(103)



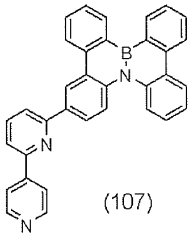
(104)



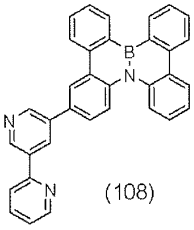
(105)



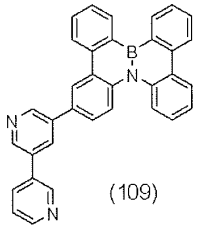
(106)



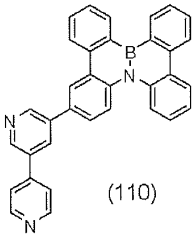
(107)



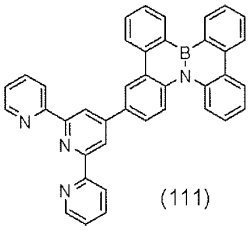
(108)



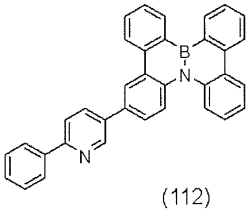
(109)



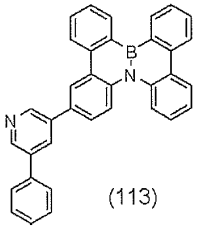
(110)



(111)



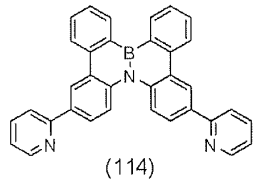
(112)

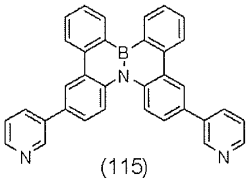


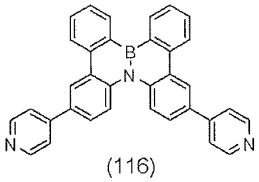
(113)

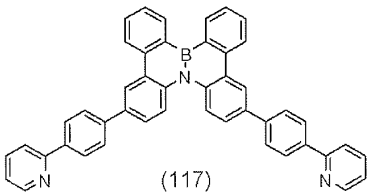
[0317]

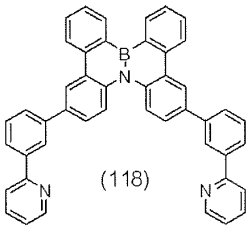
[0318] [화학식 69]

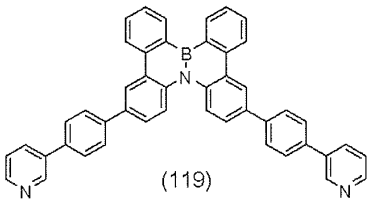

(114)

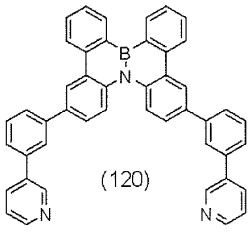

(115)

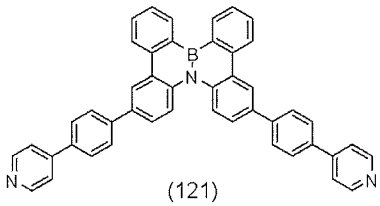

(116)

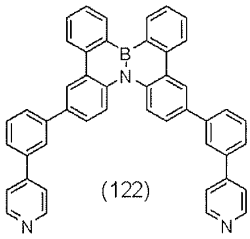

(117)

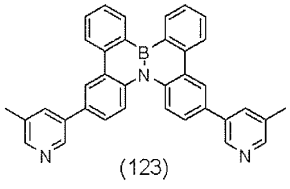

(118)

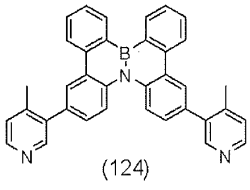

(119)

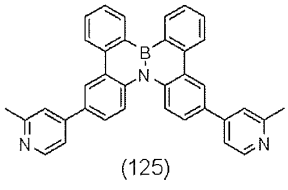

(120)


(121)


(122)

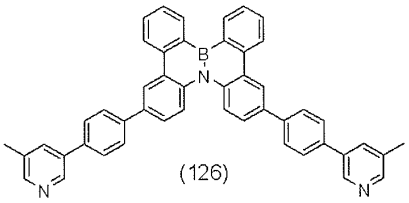

(123)

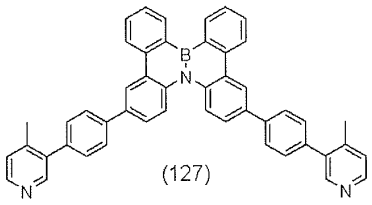

(124)

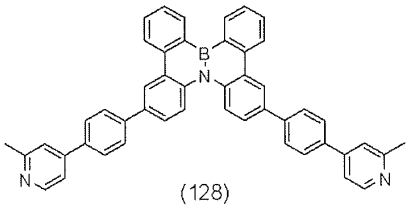

(125)

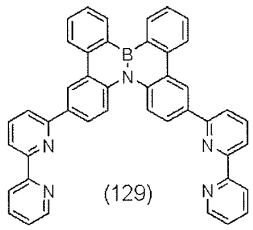
[0319]

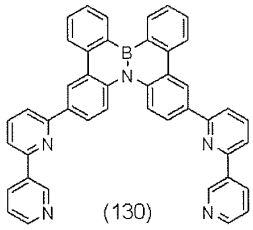
[0320] [화학식 70]

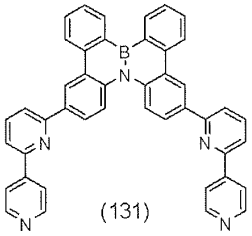

(126)

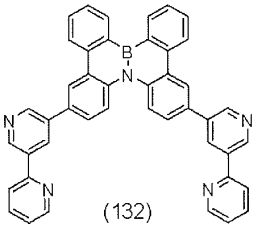

(127)

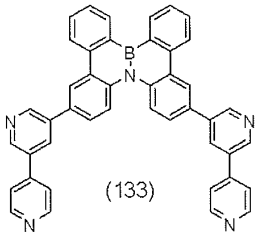

(128)

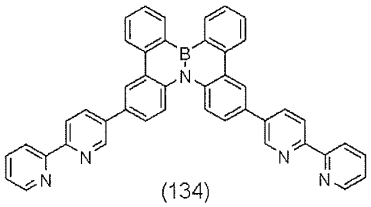

(129)

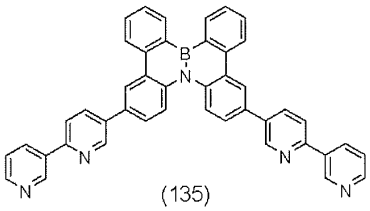

(130)

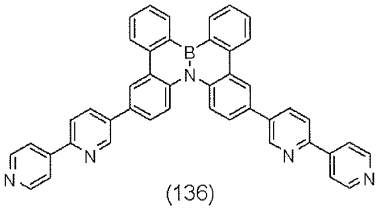

(131)


(132)


(133)

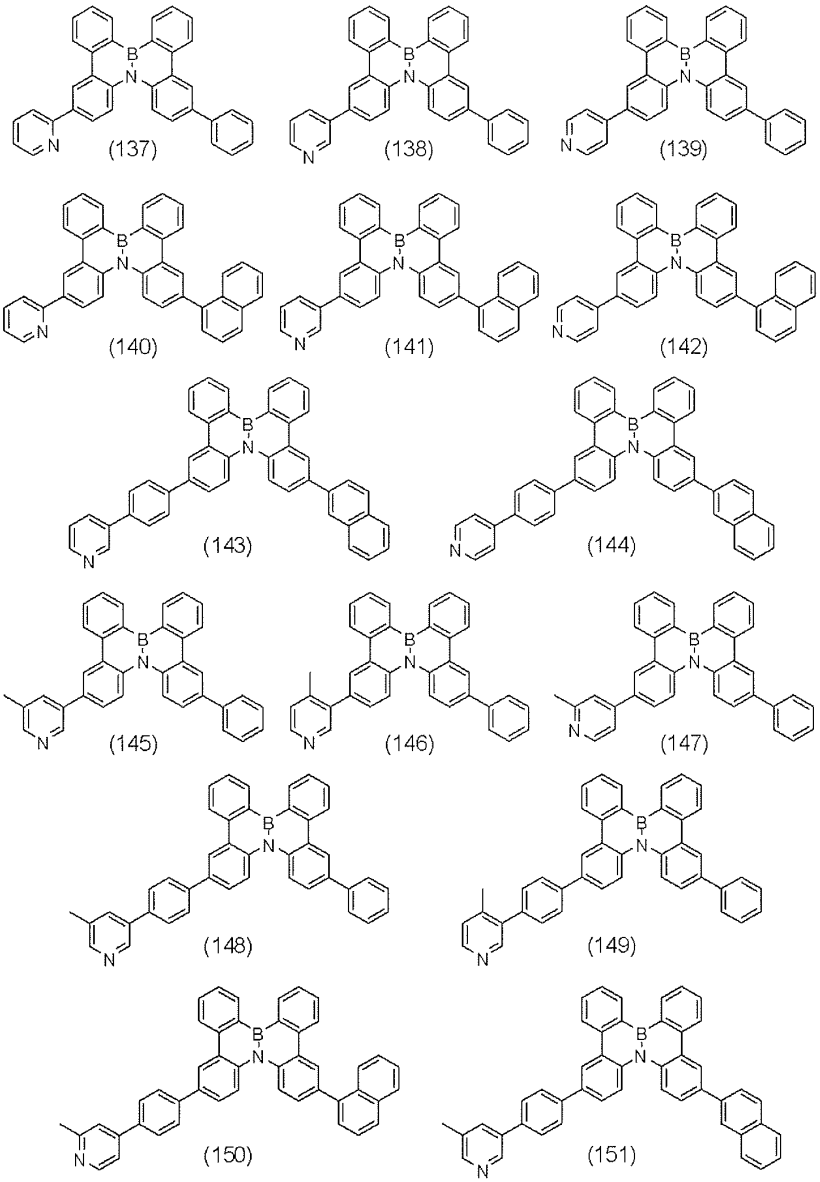

(134)


(135)


(136)

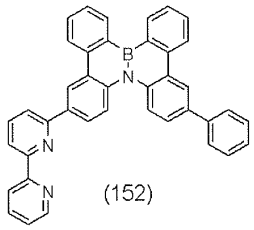
[0321]

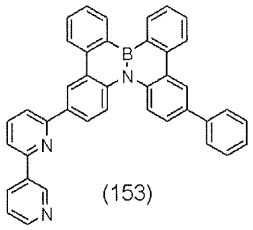
[0322] [화학식 71]

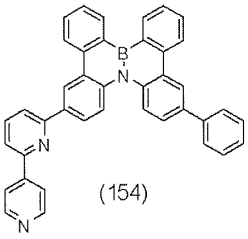


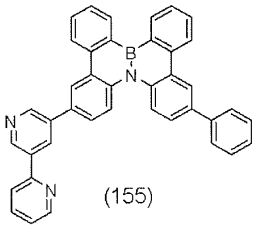
[0323]

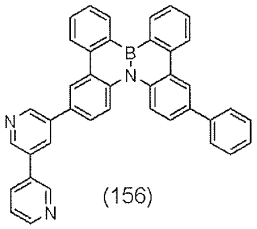
[0324] [화학식 72]

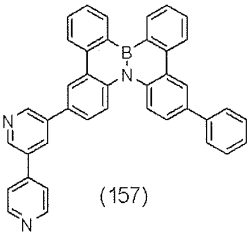

(152)

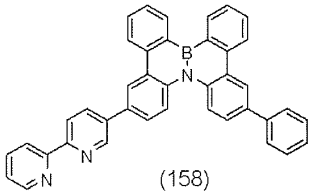

(153)

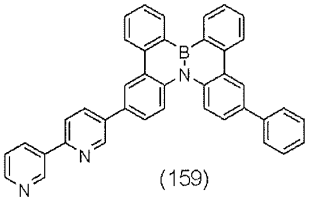

(154)

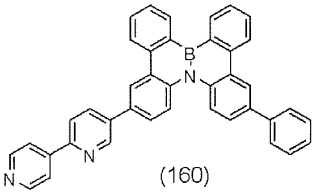

(155)

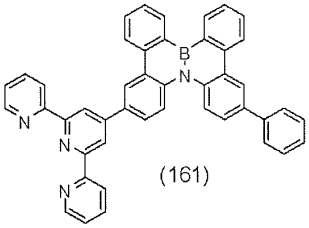

(156)

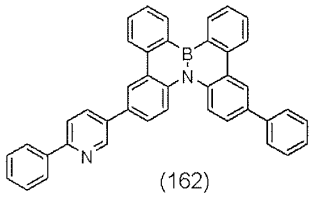

(157)

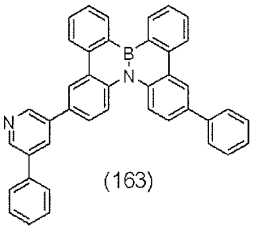

(158)


(159)


(160)

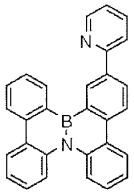

(161)

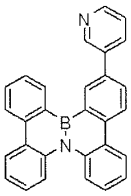

(162)

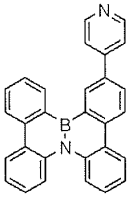

(163)

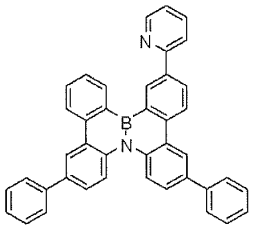
[0325]

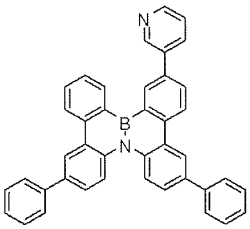
[0326] [화학식 73]

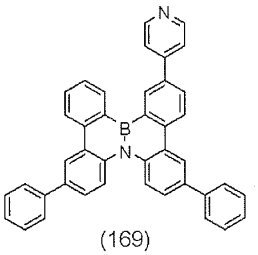

(164)

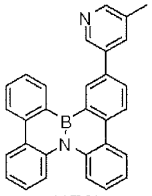

(165)

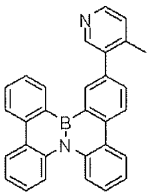

(166)

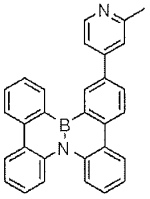

(167)

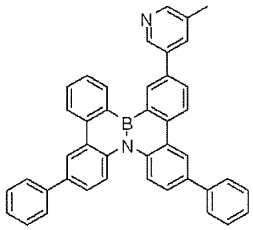

(168)

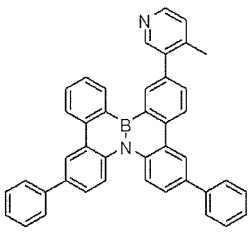

(169)

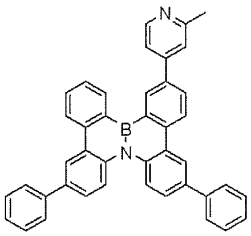

(170)


(171)


(172)

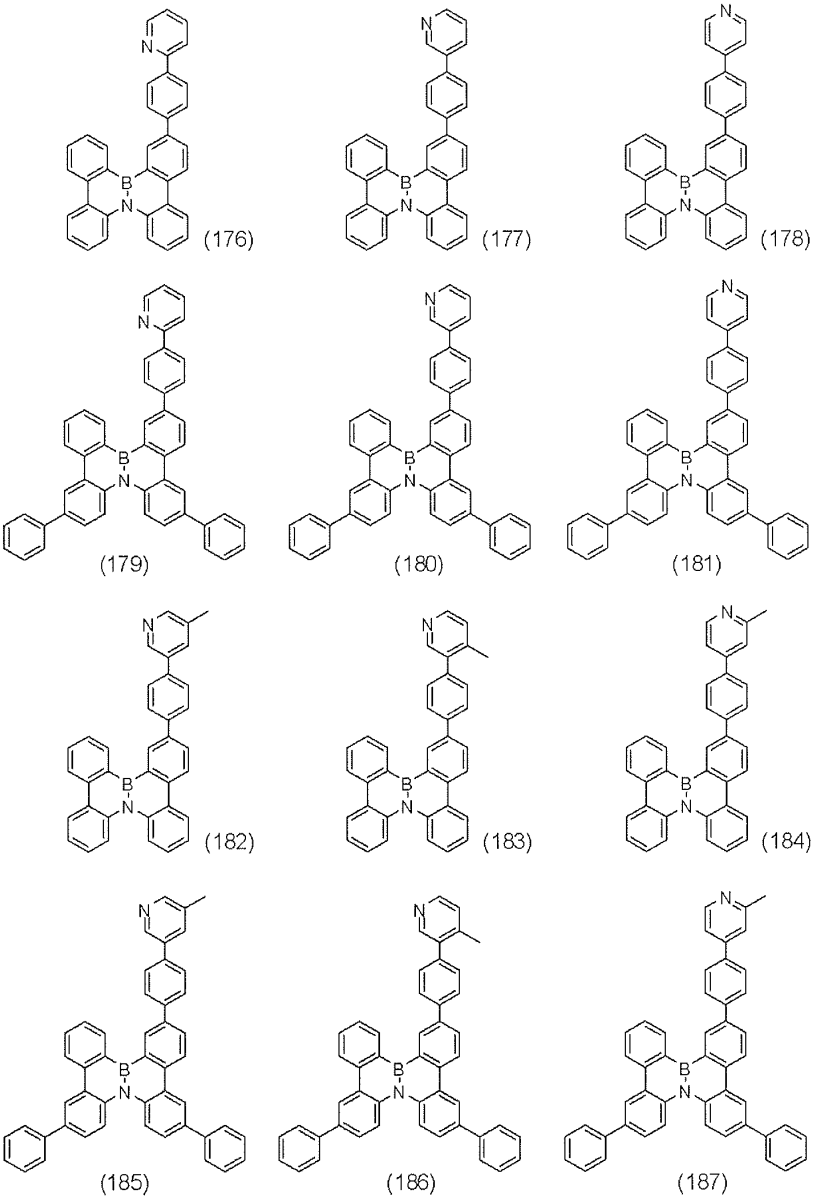

(173)


(174)


(175)

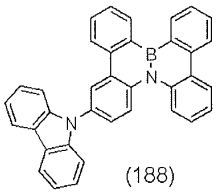
[0327]

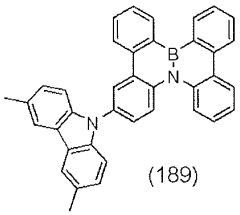
[0328] [화학식 74]

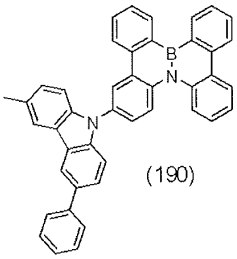


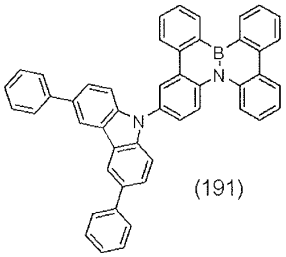
[0329]

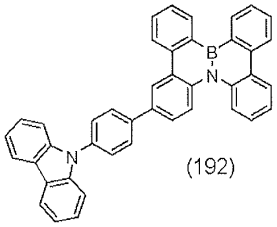
[0330] [화학식 75]

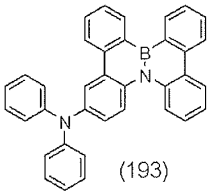

(188)

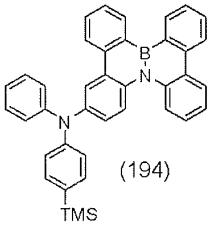

(189)

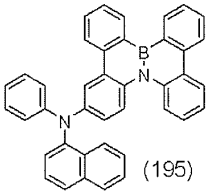

(190)

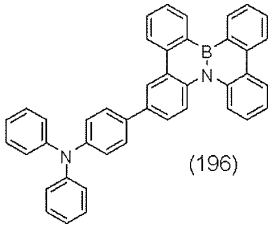

(191)

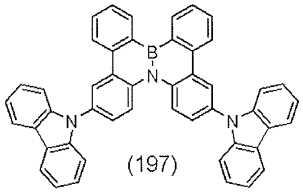

(192)

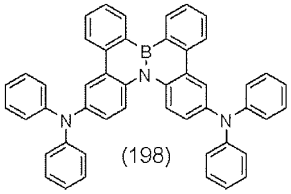

(193)

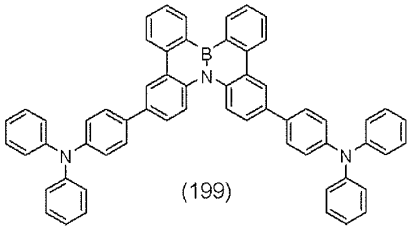

(194)


(195)


(196)

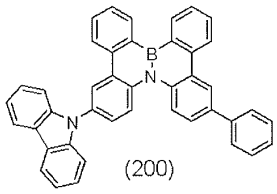

(197)

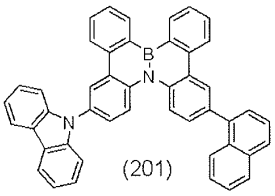

(198)

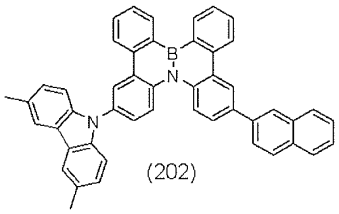

(199)

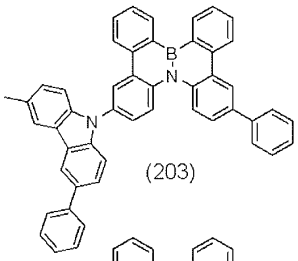
[0331]

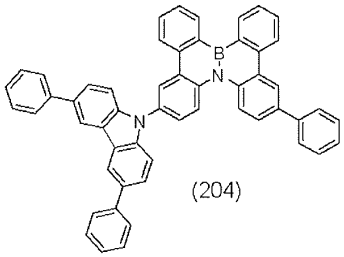
[0332] [화학식 76]

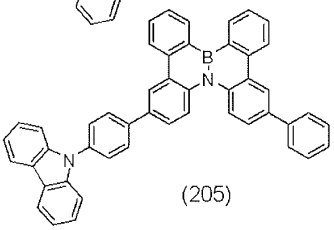

(200)

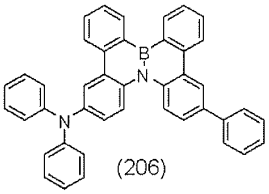

(201)

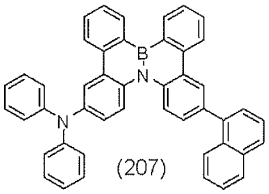

(202)

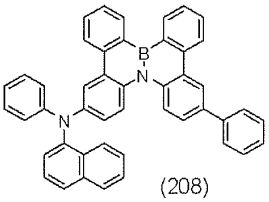

(203)

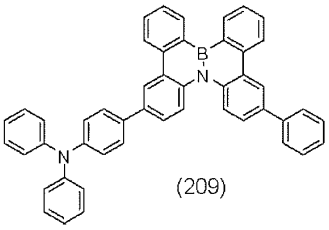

(204)


(205)


(206)

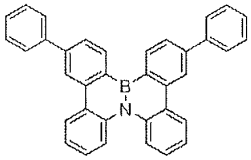

(207)


(208)

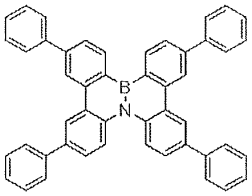

(209)

[0333]

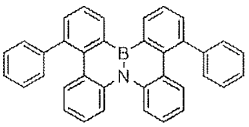
[0334] [화학식 77]



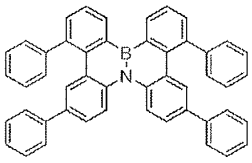
(210)



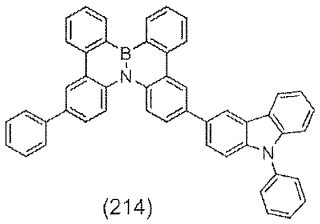
(211)



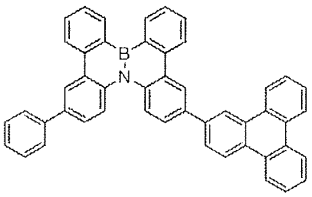
(212)



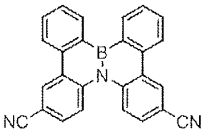
(213)



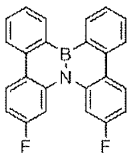
(214)



(215)



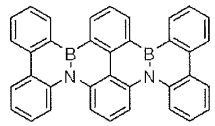
(216)



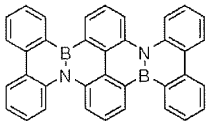
(217)

[0335]

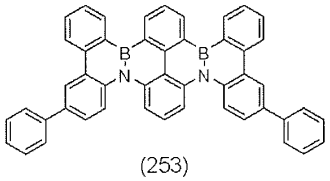
[0336] [화학식 78]



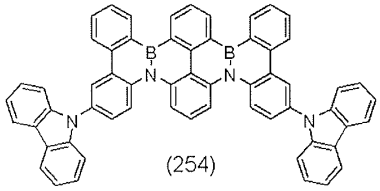
(251)



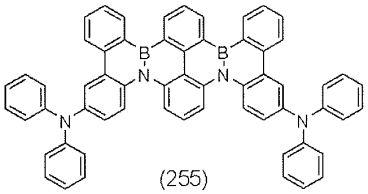
(252)



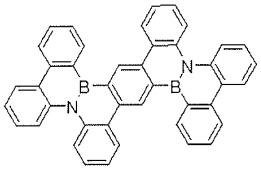
(253)



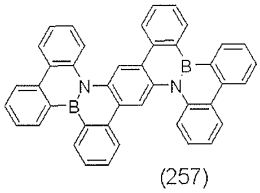
(254)



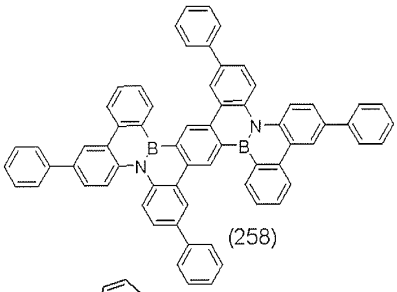
(255)



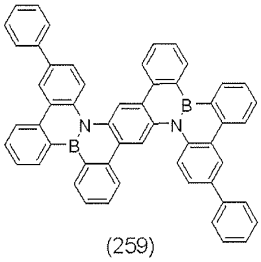
(256)



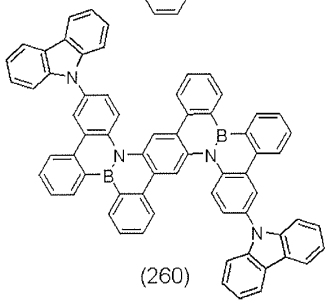
(257)



(258)



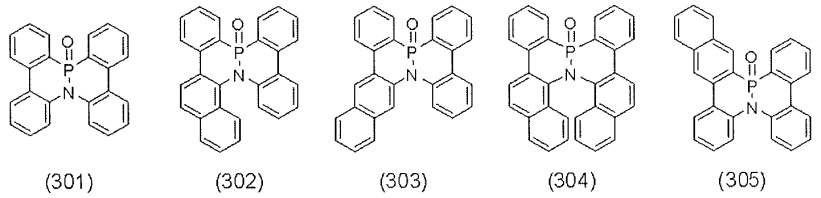
(259)



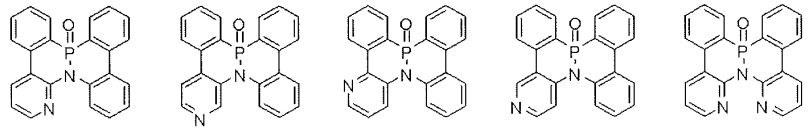
(260)

[0337]

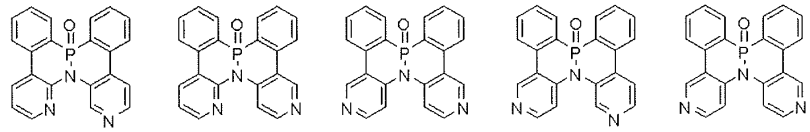
[0338] [화학식 79]



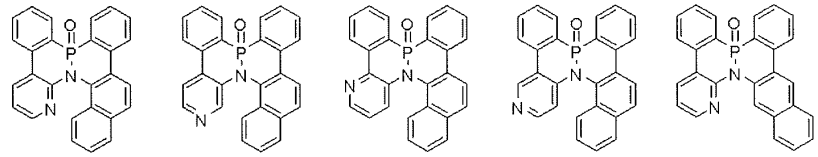
(301) (302) (303) (304) (305)



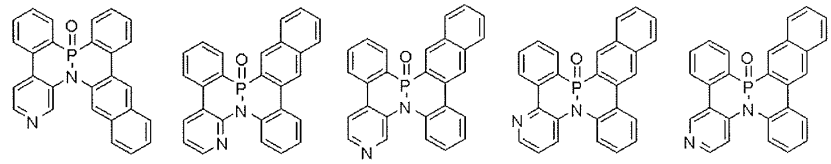
(306) (307) (308) (309) (310)



(311) (312) (313) (314) (315)



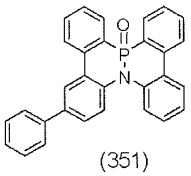
(316) (317) (318) (319) (320)

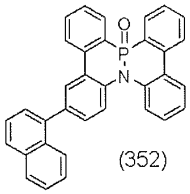


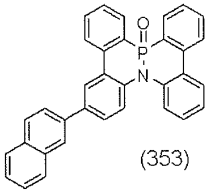
(321) (322) (323) (324) (325)

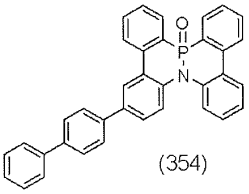
[0339]

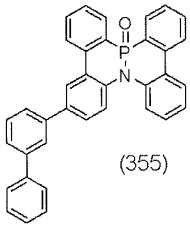
[0340] [화학식 80]

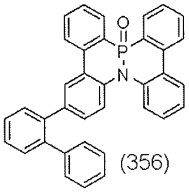

(351)

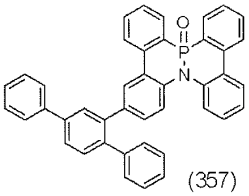

(352)

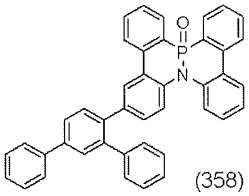

(353)

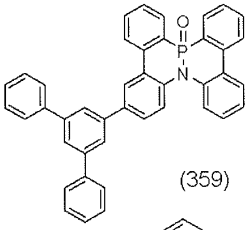

(354)

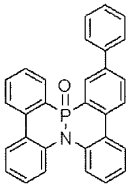

(355)

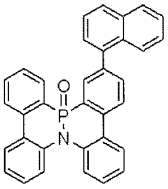

(356)

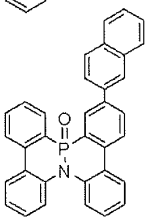

(357)

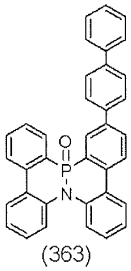

(358)

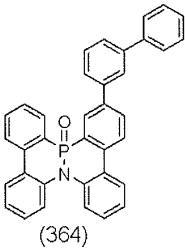

(359)

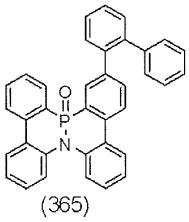

(360)


(361)


(362)

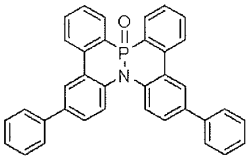

(363)


(364)

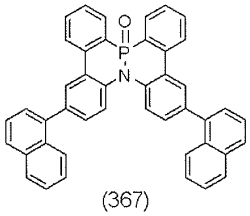

(365)

[0341]

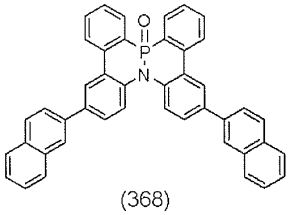
[0342] [화학식 81]



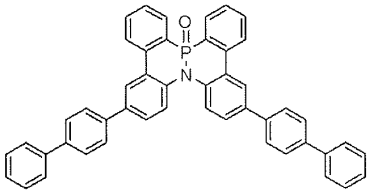
(366)



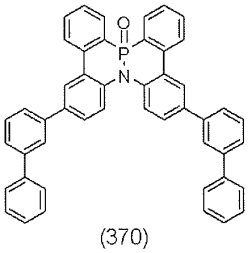
(367)



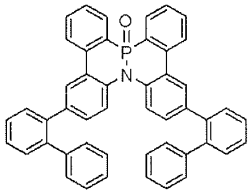
(368)



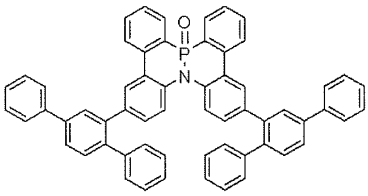
(369)



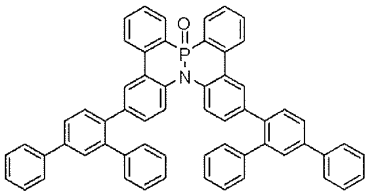
(370)



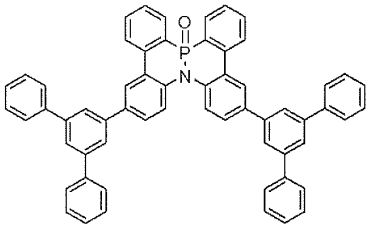
(371)



(372)



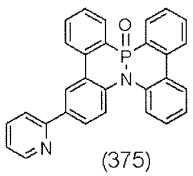
(373)

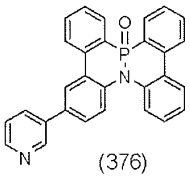


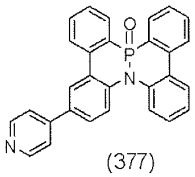
(374)

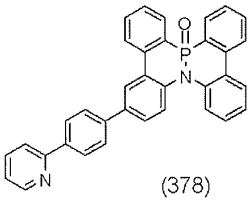
[0343]

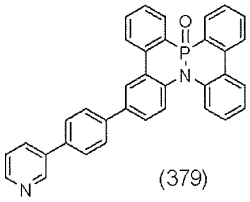
[0344] [화학식 82]

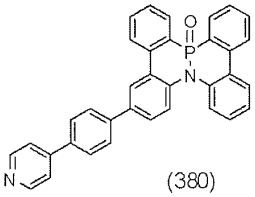

(375)

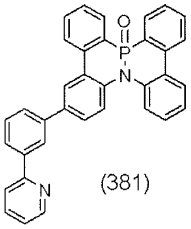

(376)

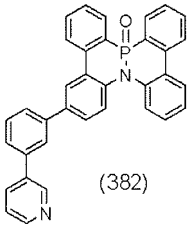

(377)

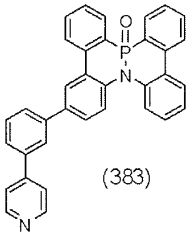

(378)

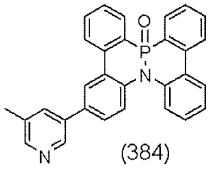

(379)

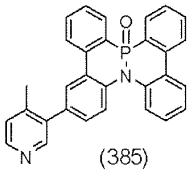

(380)

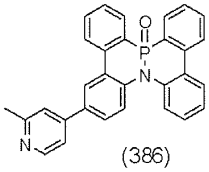

(381)

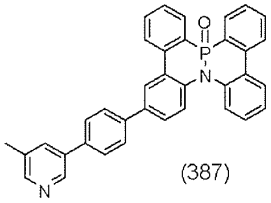

(382)

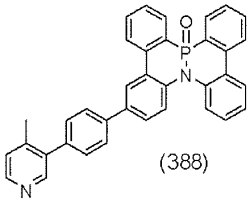

(383)

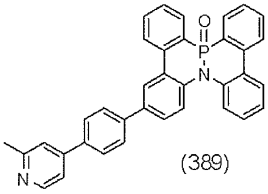

(384)


(385)


(386)

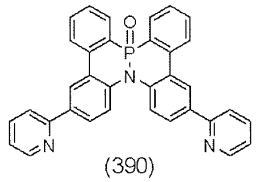

(387)

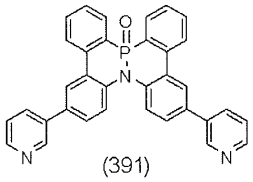

(388)

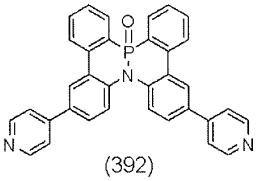

(389)

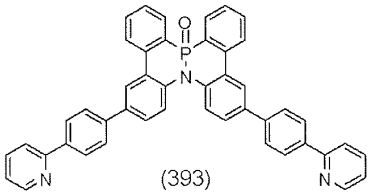
[0345]

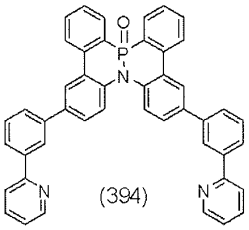
[0346] [화학식 83]

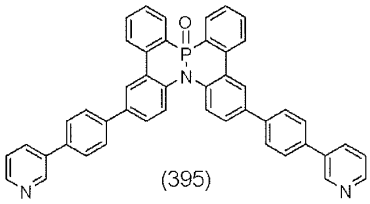

(390)

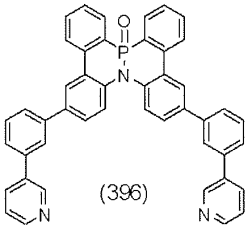

(391)

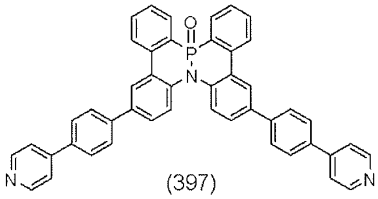

(392)

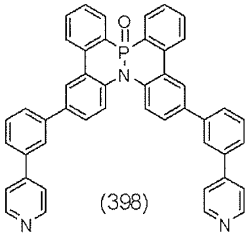

(393)

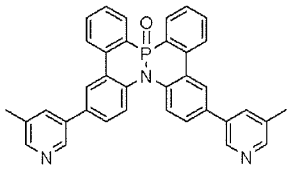

(394)

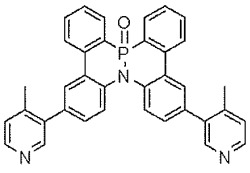

(395)

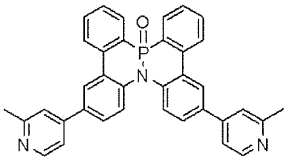

(396)


(397)


(398)

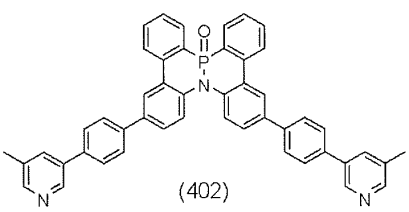

(399)


(400)

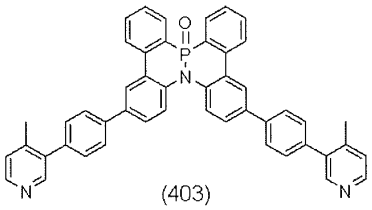

(401)

[0347]

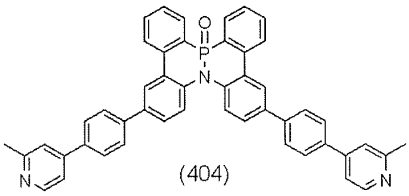
[0348] [화학식 84]



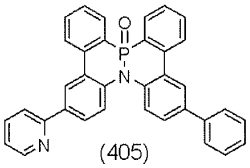
(402)



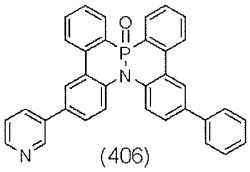
(403)



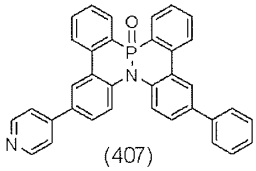
(404)



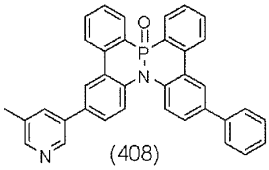
(405)



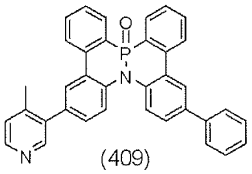
(406)



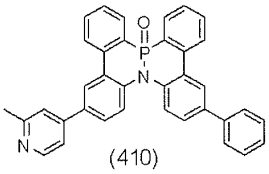
(407)



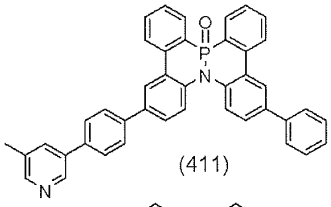
(408)



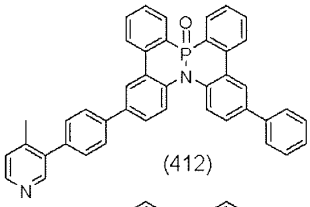
(409)



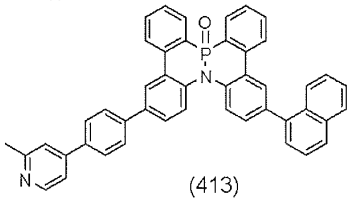
(410)



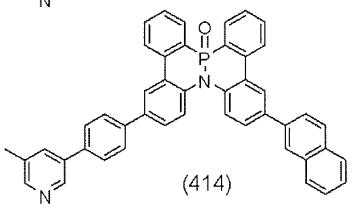
(411)



(412)



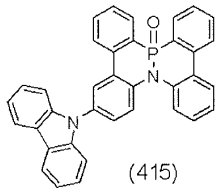
(413)

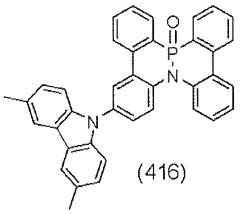


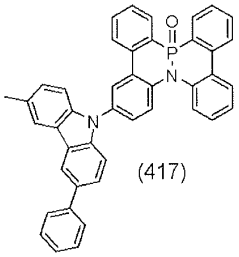
(414)

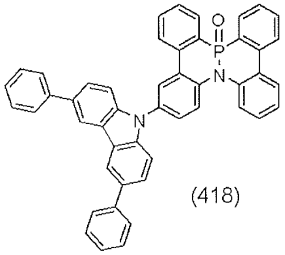
[0349]

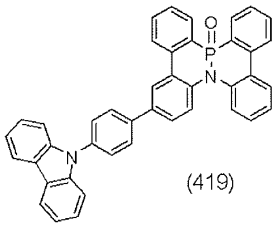
[0350] [화학식 85]

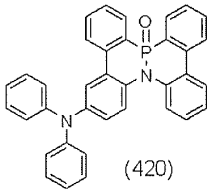

(415)

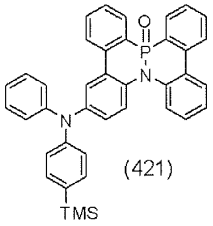

(416)

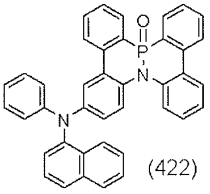

(417)

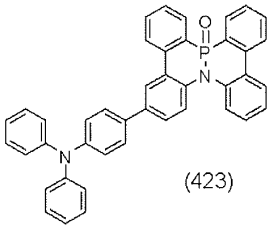

(418)

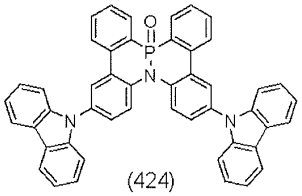

(419)

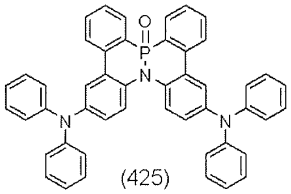

(420)

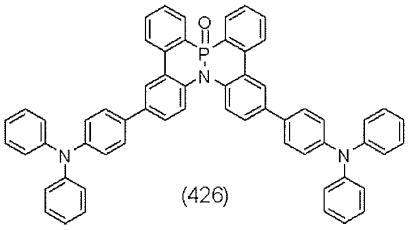

TMS
(421)


(422)


(423)

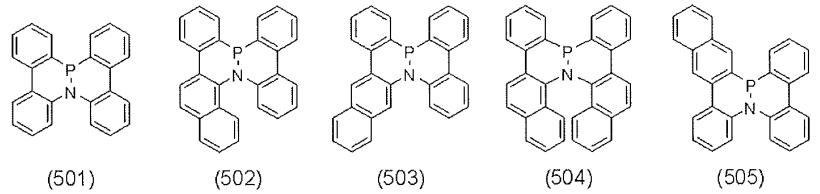

(424)


(425)

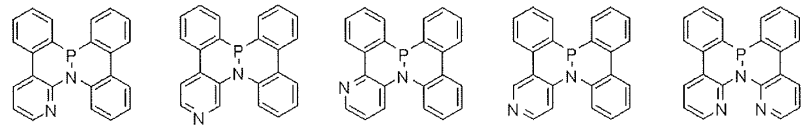

(426)

[0351]

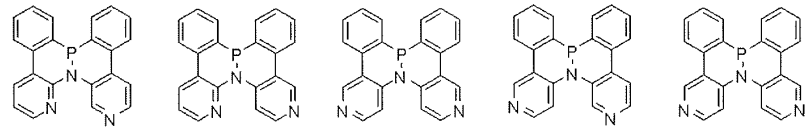
[0352] [화학식 86]



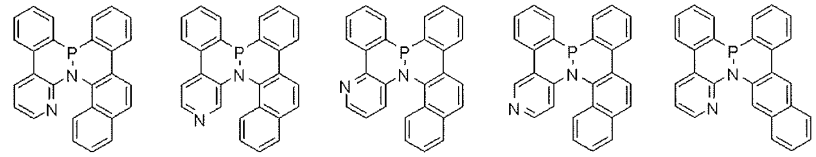
(501) (502) (503) (504) (505)



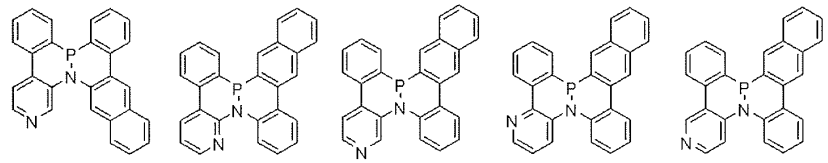
(506) (507) (508) (509) (510)



(511) (512) (513) (514) (515)



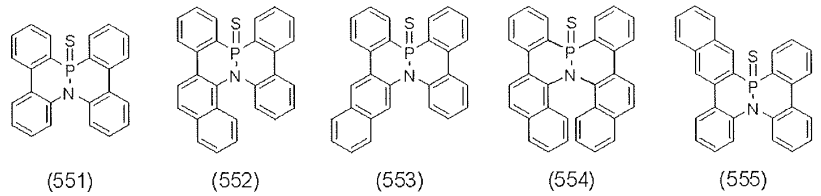
(516) (517) (518) (519) (520)



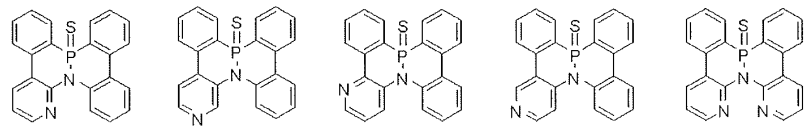
(521) (522) (523) (524) (525)

[0353]

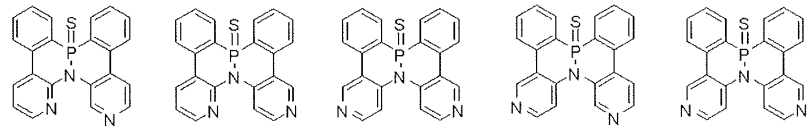
[0354] [화학식 87]



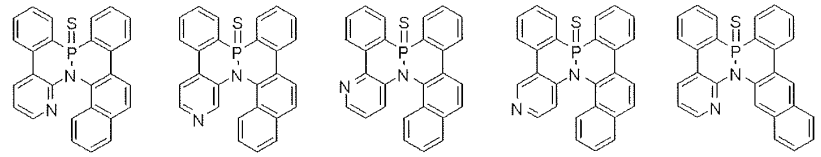
(551) (552) (553) (554) (555)



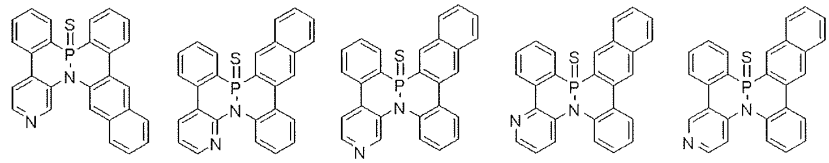
(556) (557) (558) (559) (560)



(561) (562) (563) (564) (565)



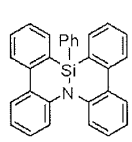
(566) (567) (568) (569) (570)

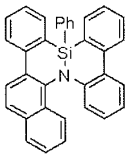


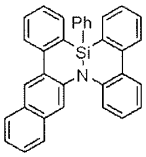
(571) (572) (573) (574) (575)

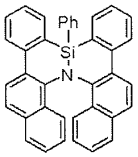
[0355]

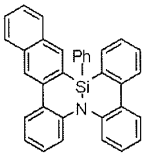
[0356] [화학식 88]

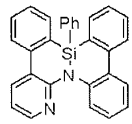

(601)

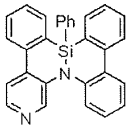

(602)

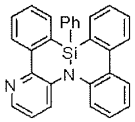

(603)

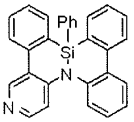

(604)

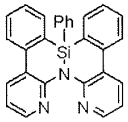

(605)

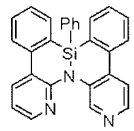

(606)

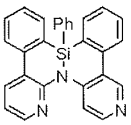

(607)

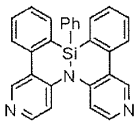

(608)

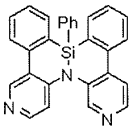

(609)

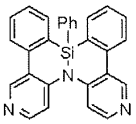

(610)

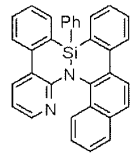

(611)

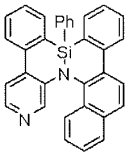

(612)

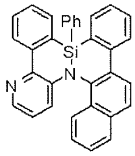

(613)

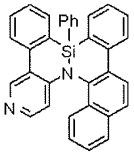

(614)

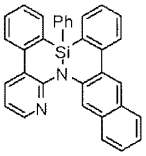

(615)

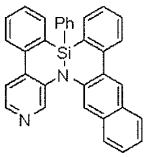

(616)

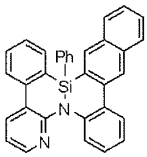

(617)

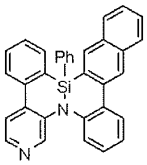

(618)

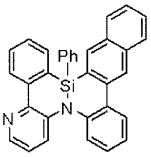

(619)

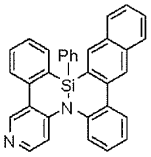

(620)


(621)


(622)

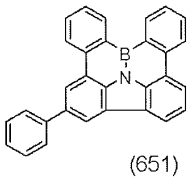

(623)

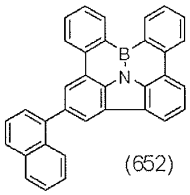

(624)

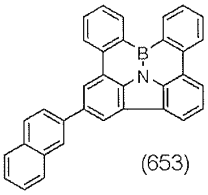

(625)

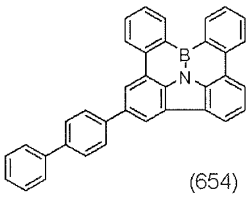
[0357]

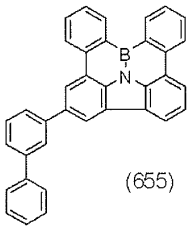
[0358] [화학식 89]

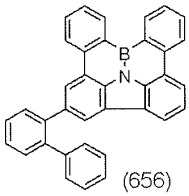

(651)

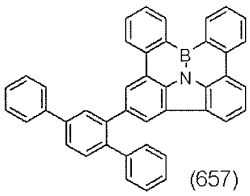

(652)

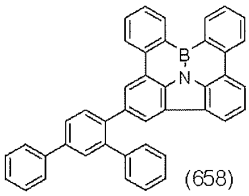

(653)

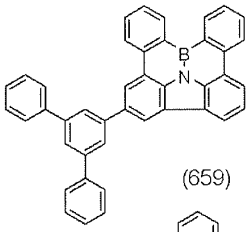

(654)

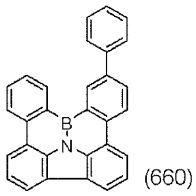

(655)

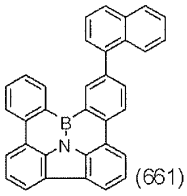

(656)

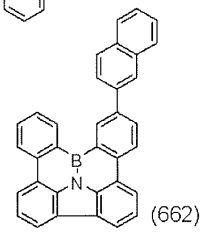

(657)

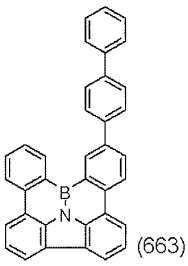

(658)

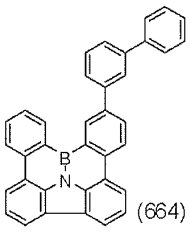

(659)

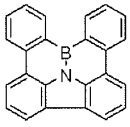

(660)


(661)


(662)

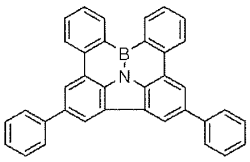

(663)


(664)

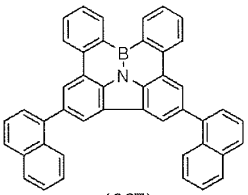

(665)

[0359]

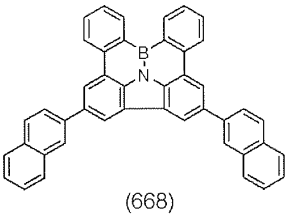
[0360] [화학식 90]



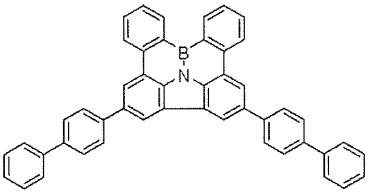
(666)



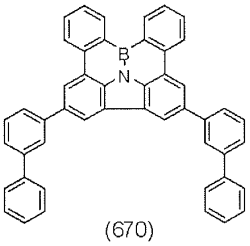
(667)



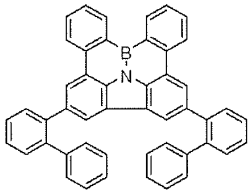
(668)



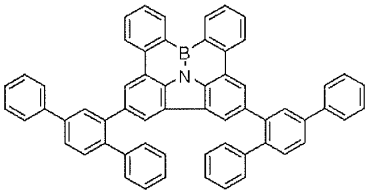
(669)



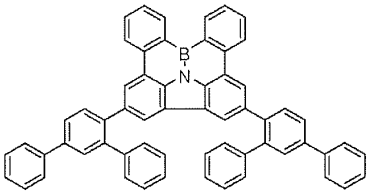
(670)



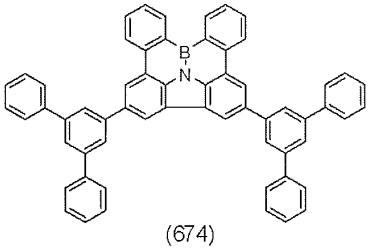
(671)



(672)



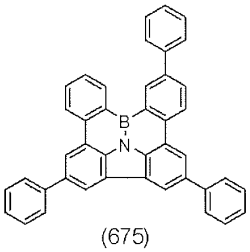
(673)

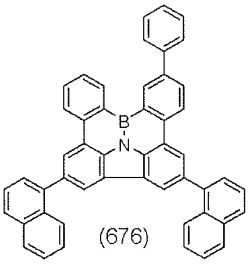


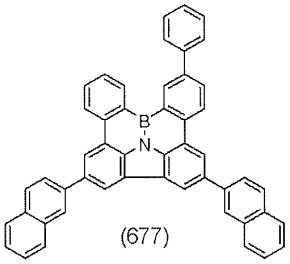
(674)

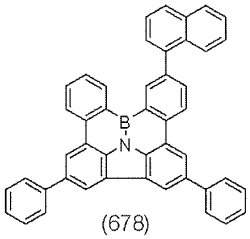
[0361]

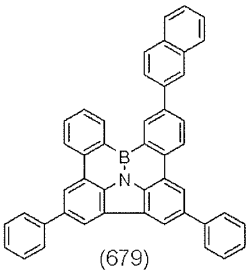
[0362] [화학식 91]

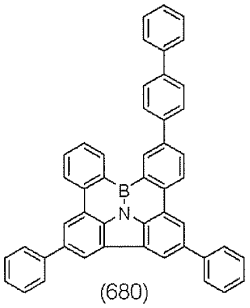

(675)

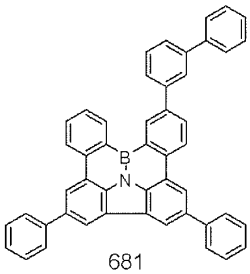

(676)

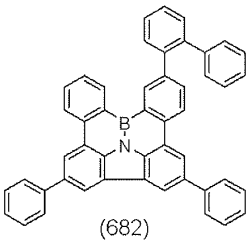

(677)

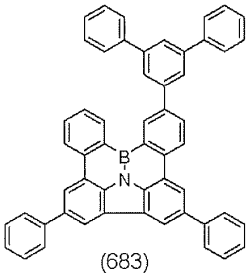

(678)

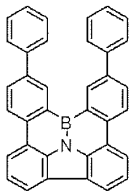

(679)

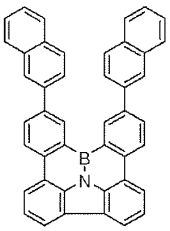

(680)

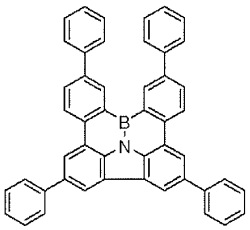

681


(682)


(683)

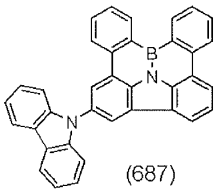

(684)

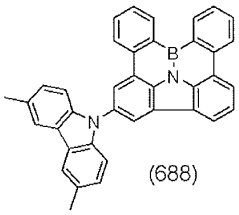

(685)

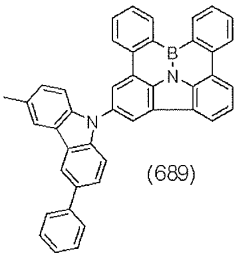

(686)

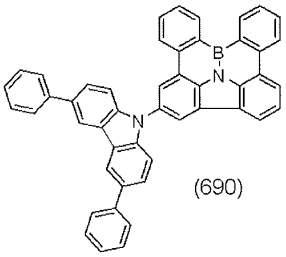
[0363]

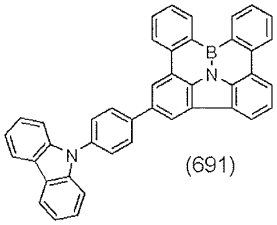
[0364] [화학식 92]

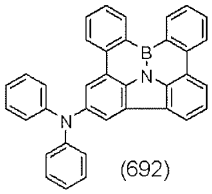

(687)

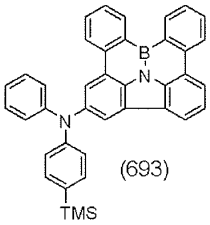

(688)

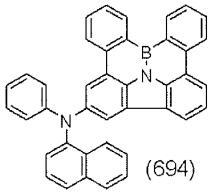

(689)

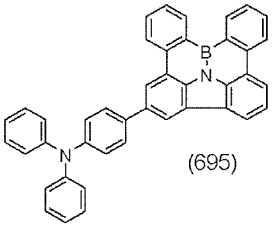

(690)

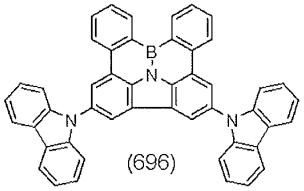

(691)

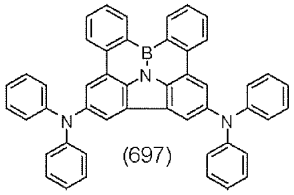

(692)

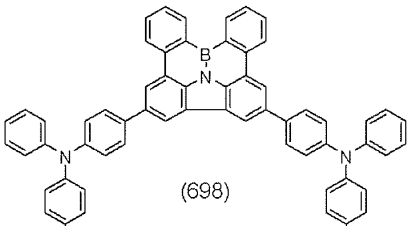

(693)


(694)


(695)

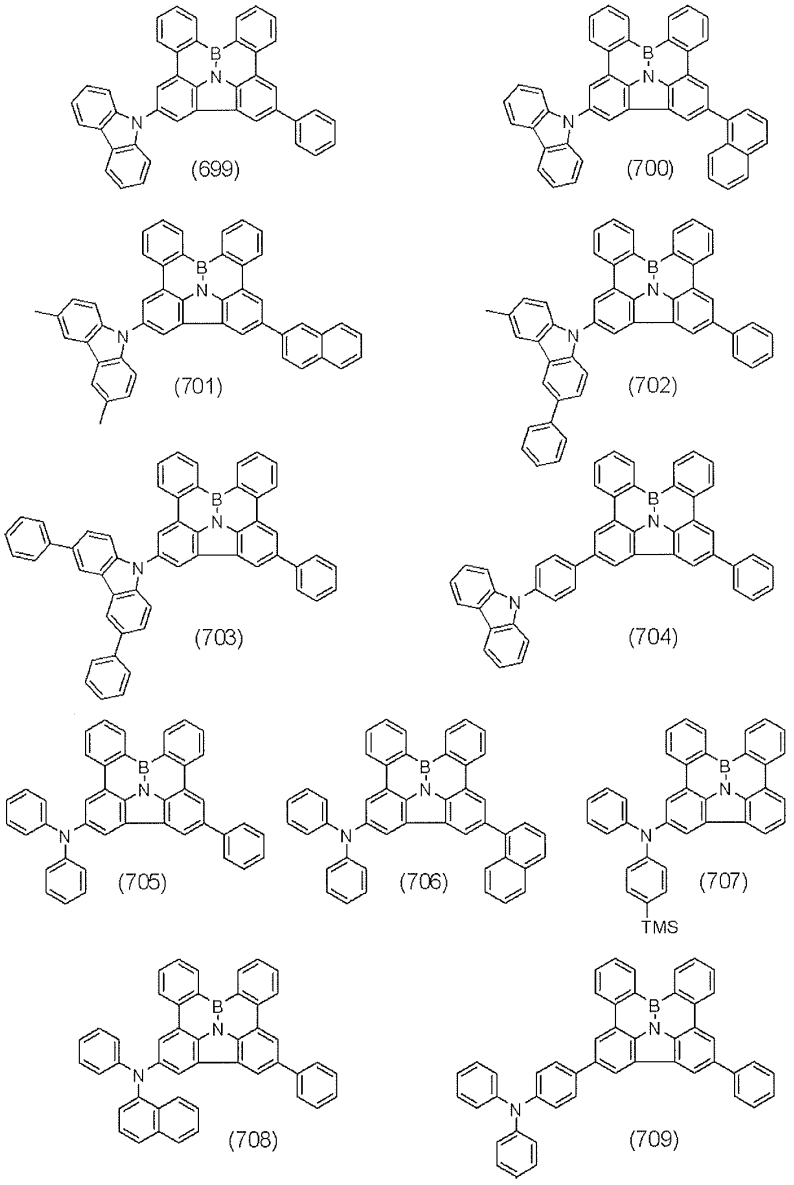

(696)


(697)


(698)

[0365]

[0366] [화학식 93]



[0367]

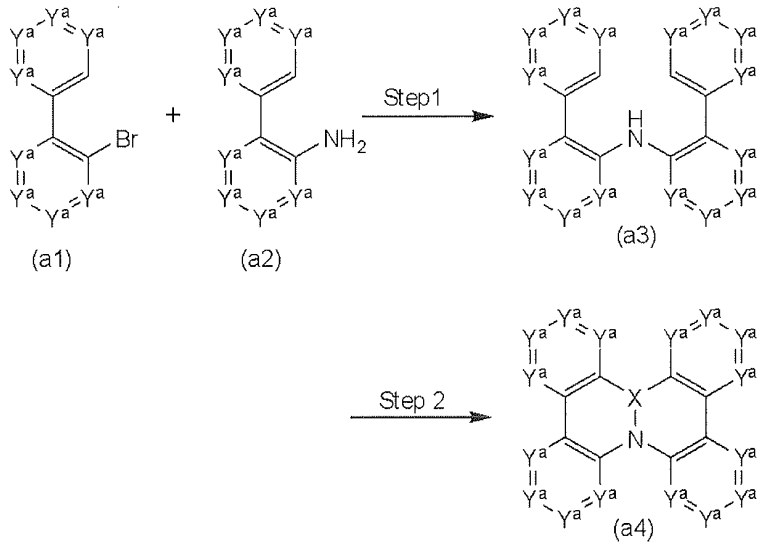
[0368] 2. 식 (I) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물의 제조 방법

[0369] 다음으로, 본 발명의 화합물의 제조 방법에 대해 설명한다. 본 발명의 화합물은 다고리 방향족 화합물 (및 그 염) 이고, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖고, 보다 구체적으로는 상기 일반식 (II) 또는 일반식 (II') 로 나타내는 부분 구조, 나아가서는 상기 일반식 (III-1) ~ 식 (III-54) 및 상기 일반식 (III-55) ~ 식 (III-60) 등으로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물이다. 전체 구조로는, 예를 들어, 상기 일반식 (IV-1) ~ 식 (IV-22) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물이고, 보다 구체적으로는 상기 일반식 (V-1) ~ 식 (V-26) 및 상기 일반식 (V-27) ~ 식 (V-34) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 일반식 (V-1'), 식 (V-2') 및 식 (V-3') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 및 상기 일반식 (V-27') 또는 식 (V-32') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 일반식 (VI-1) ~ 식 (VI-149) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 식 (1) ~ (709) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물이다.

[0370] 본 발명의 다고리 방향족 화합물을 구성하는 기본적인 구조, 즉 상기 일반식 (I), 식 (II), 식 (II') 또는 식 (III) 시리즈로 나타내는 부분 구조는 이하의 스킴 1 에 따라 합성할 수 있다. 또한, 스킴 1 중에서 Y^a, X 는 상기에 정의되는 바와 같다.

[0371] [화학식 94]

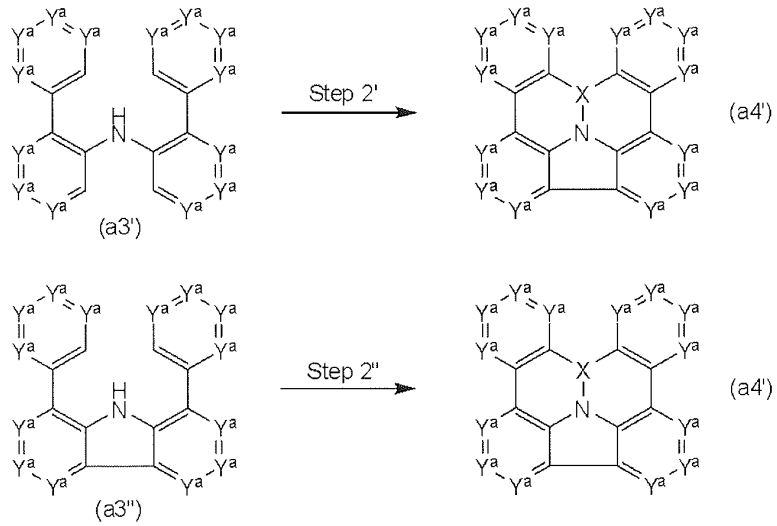
<스킴 1-1>



[0372]

[0373] [화학식 95]

<스킴 1-2>



[0374]

[0375] Step1 의 반응에서는, 화합물 (a1) 1 몰에 대하여, n-BuLi 등의 알킬리튬, n-BuMgBr 등의 그리냐르 시약, NaH, KH 등의 알칼리 금속 수소화물, NaO^{t}Bu, KO^{t}Bu 등의 알칼리 금속 알콕시드, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, Cs_2CO_3 등의 알칼리 금속 탄산염 등의 염기를 1 몰 정도에서부터 과잉량, 화합물 (a2) 를 1 몰 ~ 과잉량 사용하고, 또한 $Pd(dba)_2$, P^tBu_3 을 사용하여, 용매 중 -78 ℃ ~ 실온 정도의 온도하에 30 분 ~ 24 시간 교반하여 반응시킴으로써, 화합물 (a3) 을 얻는다. 용매로는, 무수 디에틸에테르, 무수 THF, 무수 디부틸에테르 등의 무수 에테르계 용매나 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매가 사용된다.

[0376] 다음으로, Step2 의 반응에서는, 화합물 (a3) 을 n-BuLi 등의 탈프로톤화제에 의해 탈프로톤한 후, X 를 함유하는 화합물 (X 의 할로겐화물, 알콕시 유도체, 아릴옥시 유도체, 아실옥시 유도체, 할로아미노 유도체) 을 첨가함으로써 X 를 도입하고, $AlCl_3$ 등의 루이스산과 디이소프로필에틸아민 등의 염기의 존재하에서 Friedel-Crafts 형의 반응을 실시함으로써, 화합물 (a4) 를 얻을 수 있다.

[0377] X 를 함유하는 화합물은, 예를 들어, X = P 의 경우에는 PF_3, PCl_3, PBr_3, PI_3 등의 할로겐화물, $P(OMe)_3$,

$P(OEt)_3$, $P(O\text{-}nPr)_3$, $P(O\text{-}iPr)_3$, $P(O\text{-}nBu)_3$, $P(O\text{-}iBu)_3$, $P(O\text{-}secBu)_3$, $P(O\text{-}t\text{-}Bu)_3$ 등의 알콕시 유도체, $P(OPh)_3$, $P(O\text{-}나프틸)_3$ 등의 아릴옥시 유도체, $P(OAc)_3$, $P(O\text{-}트리플루오로아세틸)_3$, $P(O\text{-}프로피오닐)_3$, $P(O\text{-}부티릴)_3$, $P(O\text{-}벤조일)_3$ 등의 아실옥시 유도체, $PCl(NMe_2)_2$, $PCl(NEt_2)_2$, $PCl(NPr_2)_2$, $PCl(NBu_2)_2$, $PBr(NMe_2)_2$, $PBr(NEt_2)_2$, $PBr(NPr_2)_2$, $PBr(NBu_2)_2$ 등의 할로아미노 유도체를 들 수 있다.

[0378] X 가 P 이외 (구체적으로는 X 가 B, P=O, P=S, P=Se, As, As=O, As=S, As=Se, Sb, Sb=O, Sb=S, Sb=Se, 주기표 제 3 ~ 11 족의 금속 원소, 주기표 제 13 ~ 14 족의 금속 원소 또는 반금속 원소 등의 경우) 에도, 동일하게 X 의 할로겐화물, 알콕시 유도체, 아릴옥시 유도체, 아실옥시 유도체, 할로아미노 유도체를 사용할 수 있다.

[0379] Step2 의 반응은, 식 (a3) 의 화합물 1 몰에 대하여, n-BuLi 등의 탈프로톤화제를 1 몰 ~ 과잉량, X 를 함유하는 화합물을 1 몰 ~ 과잉량, 루이스산을 촉매량으로부터 과잉량, 염기를 0 몰 ~ 과잉량 사용하고, 용매 중 -78 ℃ ~ 용매의 비점 정도의 온도하에 30 분 ~ 24 시간 교반하여 실시되고, 그 결과, 화합물 (a4) 가 얻어진다.

[0380] 용매로는, 무수 디에틸에테르, 무수 THF, 무수 디부틸에테르 등의 무수 에테르계 용매나, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매나, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 등의 방향족 할로겐화물계 용매가 사용된다.

[0381] 탈프로톤화제로는, n-BuLi 외에, MeLi, t-BuLi, PhLi 등의 알킬리튬, MeMgBr, EtMgBr, n-BuMgBr 등의 그리냐르 시약, 또는 NaH, KH 등의 알칼리 금속 수소화물 등이 사용된다.

[0382] 루이스산으로는, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, BCl_3, BBr_3, $GaCl_3$, $GaBr_3$, $InCl_3$, $InBr_3$, $In(OTf)_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, AgOTf, $Sc(OTf)_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $Zn(OTf)_2$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $Mg(OTf)_2$ 등이 사용된다.

[0383] 염기로는, 디이소프로필에틸아민, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 2,4,6-콜리딘, 2,6-루티딘, 트리에틸아민, 트리이소부틸아민 등이 사용된다.

[0384] X = P 이고, 루이스산과 염기를 사용하는 반응을 황 (S8) 의 존재하에 실시함으로써, X 가 P=S 인 화합물을 직접 얻을 수 있다. X 가 As, Sb 등의 다른 원소에 대해서도 동일하게 황 원자가 결합한 화합물을 얻을 수 있다.

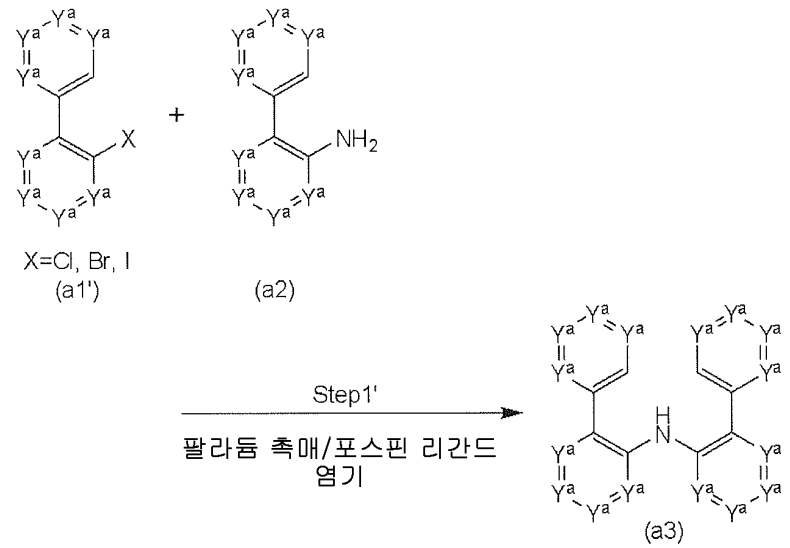
[0385] Step2' 의 반응에서는, 화합물 (a3) 대신에 화합물 (a3') 을 사용하여 Step2 의 반응과 동일한 조건하, Friedel-Crafts 형 반응과 Scholl 형 반응을 실시함으로써 화합물 (a4') 를 얻을 수 있다.

[0386] Step2" 의 반응에서는, 화합물 (a3) 대신에 화합물 (a3") 을 사용하여 Step2 의 반응과 동일한 조건하, Friedel-Crafts 형 반응을 실시함으로써 화합물 (a4') 를 얻을 수 있다.

[0387] 또, 상기 반응 스킴 1-1 의 Step1 의 반응 대신에, 이하의 스킴 1-3 의 Step1' 의 반응을 사용할 수도 있다.
즉, 방향족 할로겐화물 (a1') 을 염기의 존재하, 팔라듐 촉매를 사용하여 방향족 아민 (a2) 와 반응시켜 디아릴아민 (a3) 을 제조하는 공정이다.

[0388] [화학식 96]

<스킴1-3>



[0389]

[0390] Step1' 에서 사용되는 팔라듐 촉매의 구체예는, [1,1-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐 (II) 디클로라이드 : $Pd(dppf)Cl_2$, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) : $Pd(PPh_3)_4$, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐 (II) 디클로라이드 : $PdCl_2(PPh_3)_2$, 아세트산팔라듐 (II) : $Pd(OAc)_2$, 트리스(디벤질리덴아세톤) 2 팔라듐 (0) : $Pd_2(dba)_3$, 트리스(디벤질리덴아세톤) 2 팔라듐 (0) 클로로포름 착물 : $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$, 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0) : $Pd(dba)_2$, $PdCl_2\{P(t\text{-}Bu)_2\text{-}(p\text{-}NMe_2\text{-}Ph)\}_2$, 비스(트리-o-톨릴포스핀)-팔라듐 (II) 디클로라이드 ($PdCl_2(o\text{-}tolyl_3)_2$) 등이다.

[0391] 또, 반응을 촉진시키기 위해, 경우에 따라 이들 팔라듐 화합물에 포스핀 화합물을 첨가해도 된다. 그 포스핀 화합물의 구체예는 트리(t-부틸)포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 1-(N,N-디메틸아미노메틸)-2-(디t-부틸포스피노)페로센, 1-(N,N-디부틸아미노메틸)-2-(디t-부틸포스피노)페로센, 1-(메톡시메틸)-2-(디t-부틸포스피노)페로센, 1,1'-비스(디t-부틸포스피노)페로센, 2,2'-비스(디t-부틸포스피노)-1,1'-비나프틸, 2-메톡시-2'-(디t-부틸포스피노)-1,1'-비나프틸, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 비스(디페닐포스피노)비나프틸, 4-디메틸아미노페닐디t-부틸포스핀, 페닐디t-부틸포스핀 등이다.

[0392] Step1' 에서 사용되는 염기의 구체예는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 탄산수소나트륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 나트륨에톡사이드, 나트륨t-부톡사이드, 아세트산나트륨, 인산 3 칼륨, 불화칼륨 등이다.

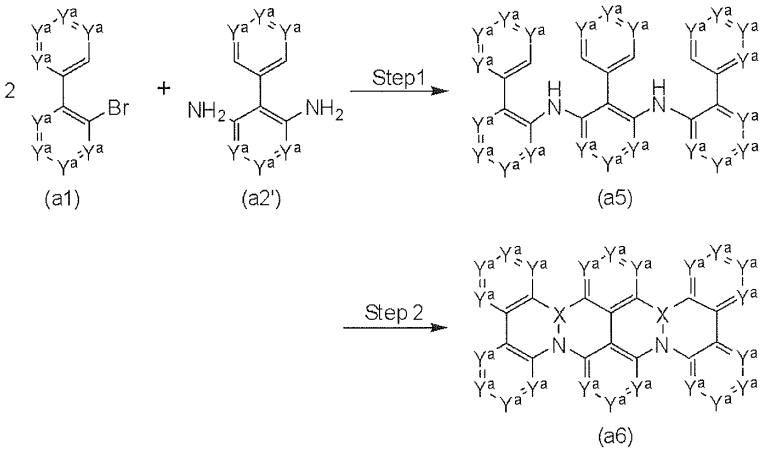
[0393] 또한, Step1' 에서 사용되는 용매의 구체예는 벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, N,N-디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, t-부틸메틸에테르, 1,4-디옥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등이다. 이들 용매는 반응시키는 방향족 할라이드의 구조에 따라 적절히 선택할 수 있다. 용매는 단독으로 사용해도 되고, 혼합 용매로서 사용해도 된다.

[0394] 또, 예를 들어, 상기 일반식 (IV-1) ~ 식 (IV-22) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물이고, 보다 구체적으로는 상기 일반식 (V-1) ~ 식 (V-26) 및 상기 일반식 (V-27) ~ 식 (V-34) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 일반식 (V-1'), 식 (V-2') 및 식 (V-3') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물 및 상기 일반식 (V-27') 또는 식 (V-32') 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 일반식 (VI-1) ~ 식 (VI-149) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물, 상기 식 (1) ~ (709) 로 나타내는 다고리 방향족 화합물은 상기 서술한 부분 구조의 합성 스킴 1 이나, 그것을 응용한 스킴 2 ~ 8 에 의해 합성할 수 있다. 또한, 스킴 2 ~ 8 중에서 Y^a, X 는 상기에 정의되는 바와 같다.

[0395] 스킴 2 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0396] [화학식 97]

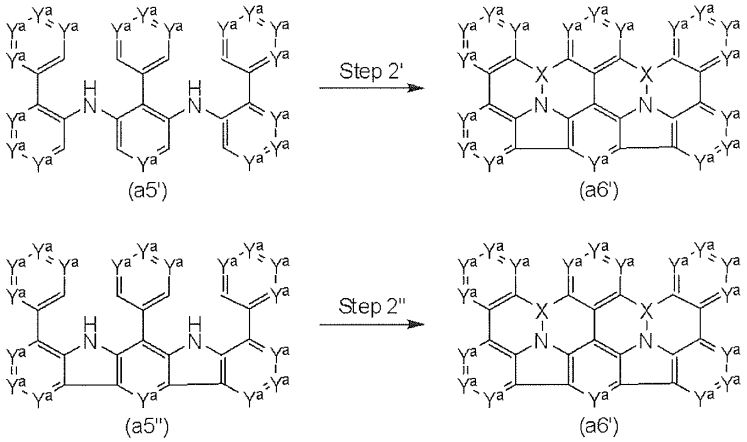
<스킴2-1>



[0397]

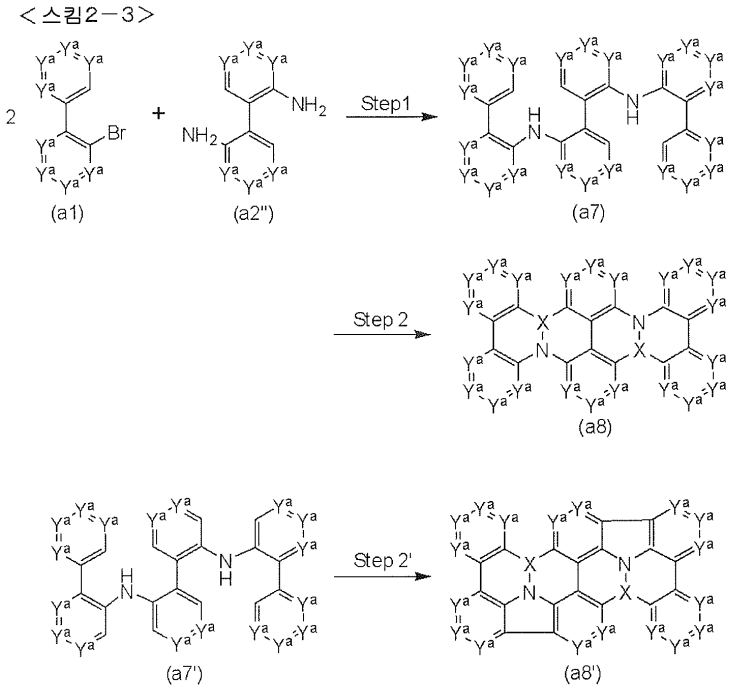
[0398] [화학식 98]

<스킴2-2>



[0399]

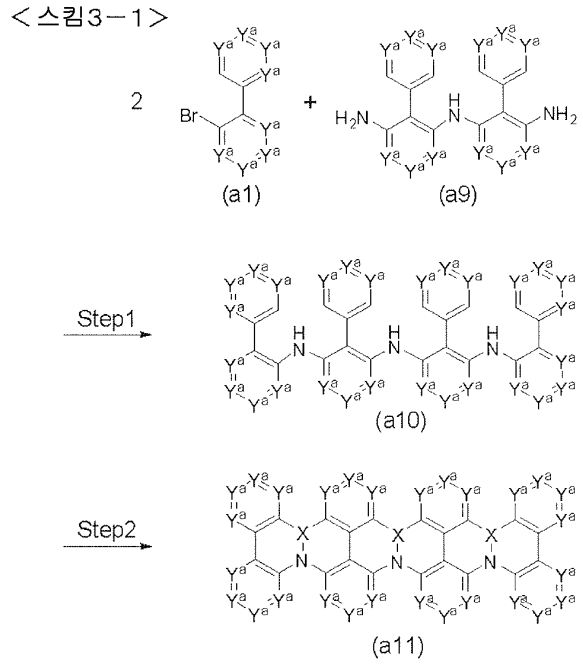
[0400] [화학식 99]



[0401]

[0402] 스킴 3 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

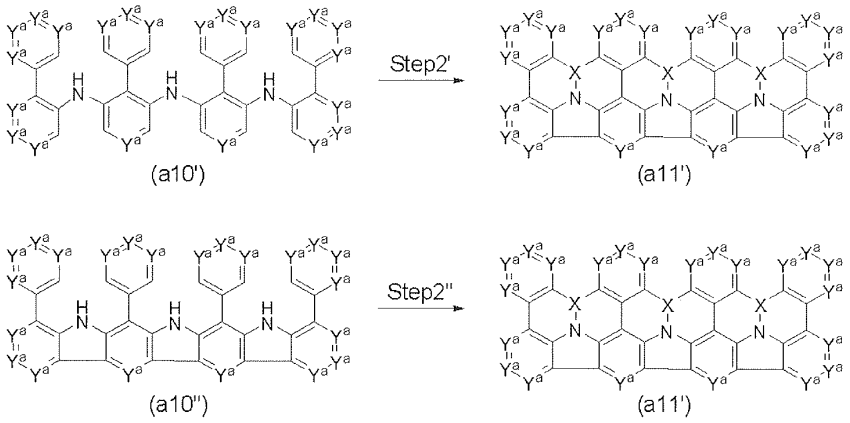
[0403] [화학식 100]



[0404]

[0405] [화학식 101]

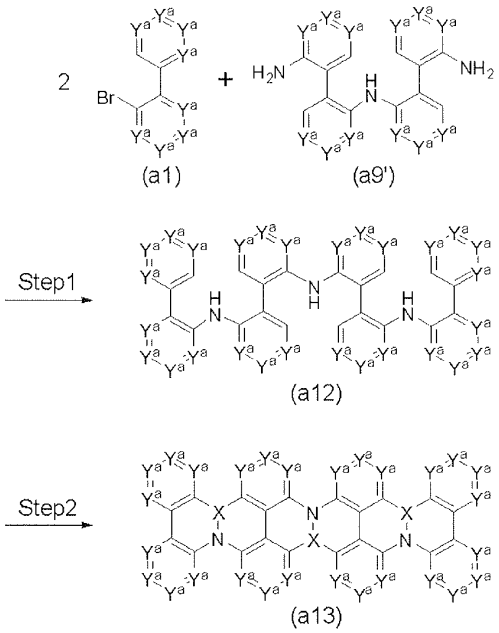
<스킴3-2>



[0406]

[0407] [화학식 102]

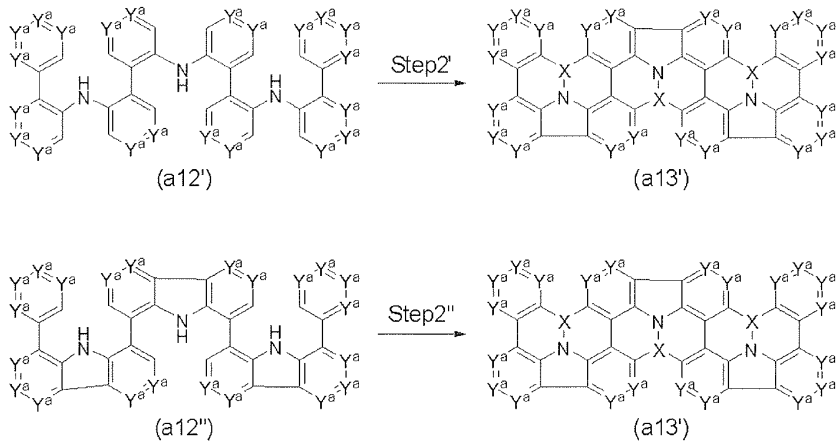
<스킴3-3>



[0408]

[0409] [화학식 103]

<스킴3-4>

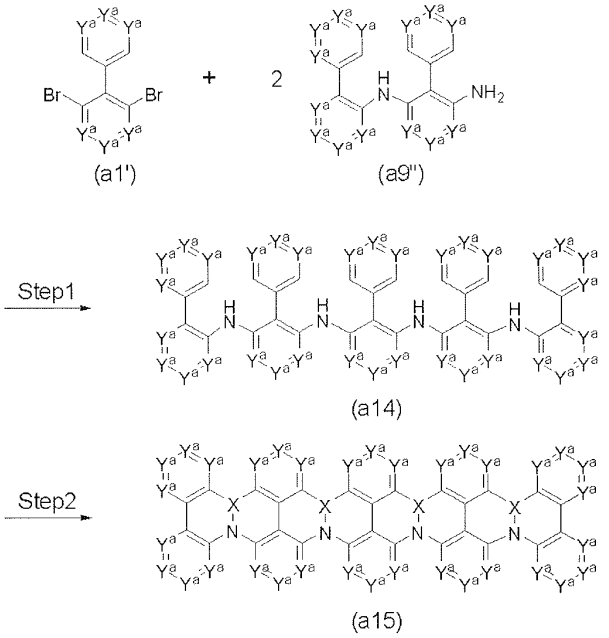


[0410]

[0411] 스킴 4 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0412] [화학식 104]

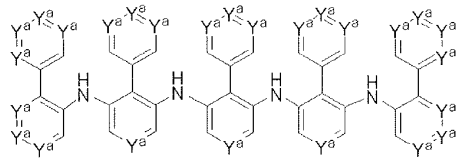
<스킴4-1>



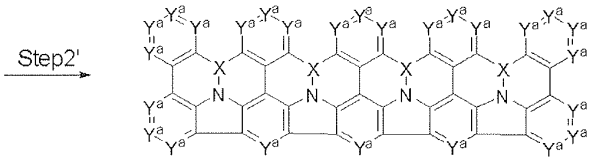
[0413]

[0414] [화학식 105]

<스킴4-2>



(a14')

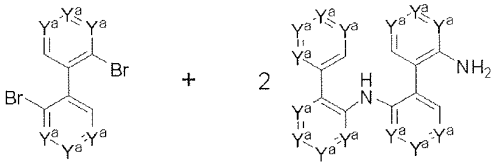


(a15')

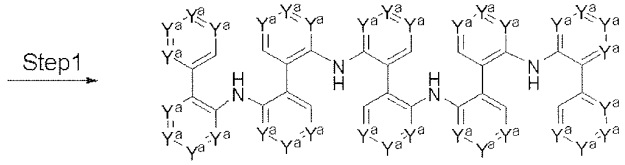
[0415]

[0416] [화학식 106]

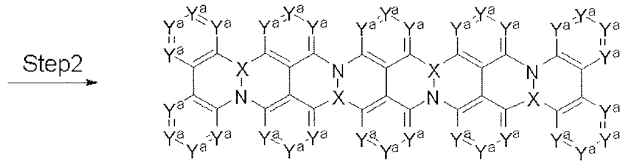
<스킴4-3>



(a1'') (a9''')



(a16)

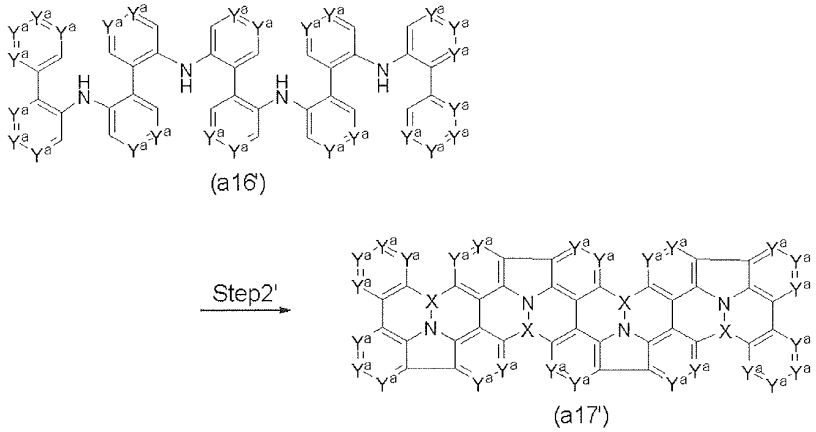


(a17)

[0417]

[0418] [화학식 107]

<스킴4-4>

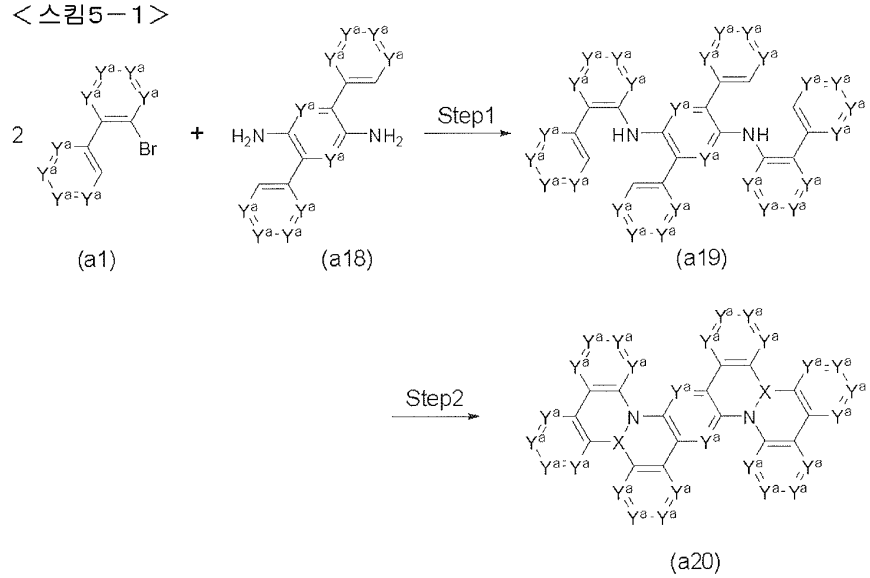


[0419]

[0420] 스킴 5 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0421] [화학식 108]

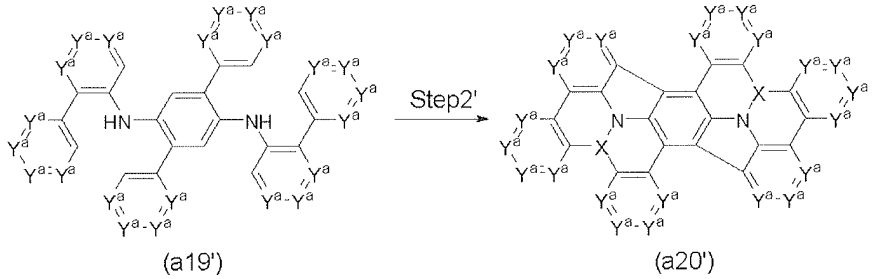
<스킴5-1>



[0422]

[0423] [화학식 109]

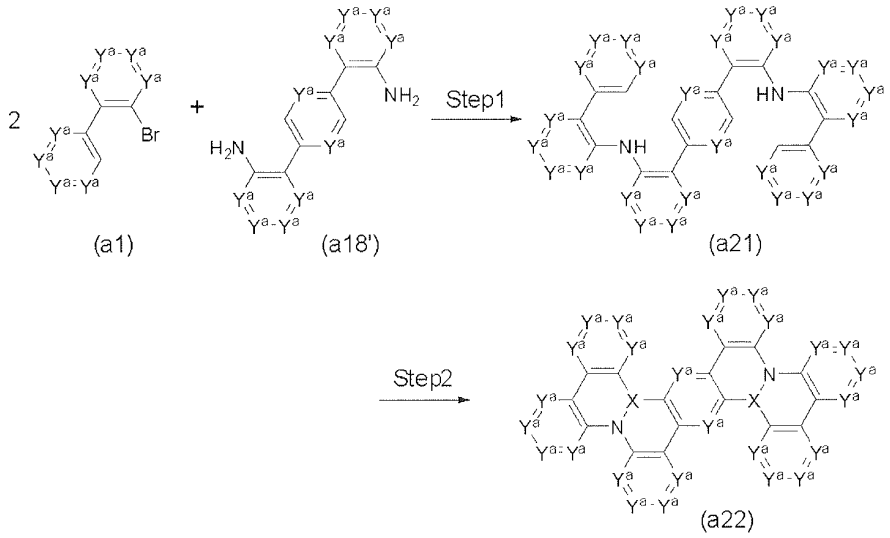
<스킴5-2>



[0424]

[0425] [화학식 110]

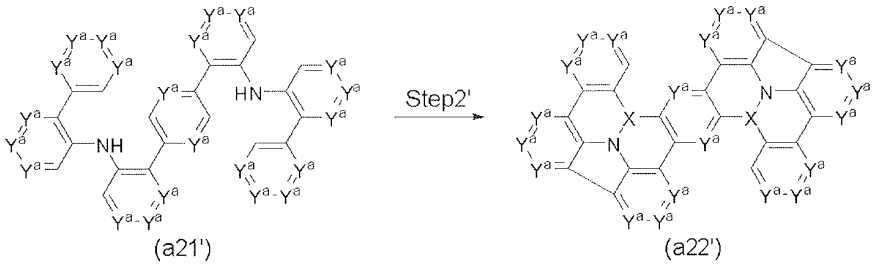
<스킴5-3>



[0426]

[0427] [화학식 111]

<스킴5-4>

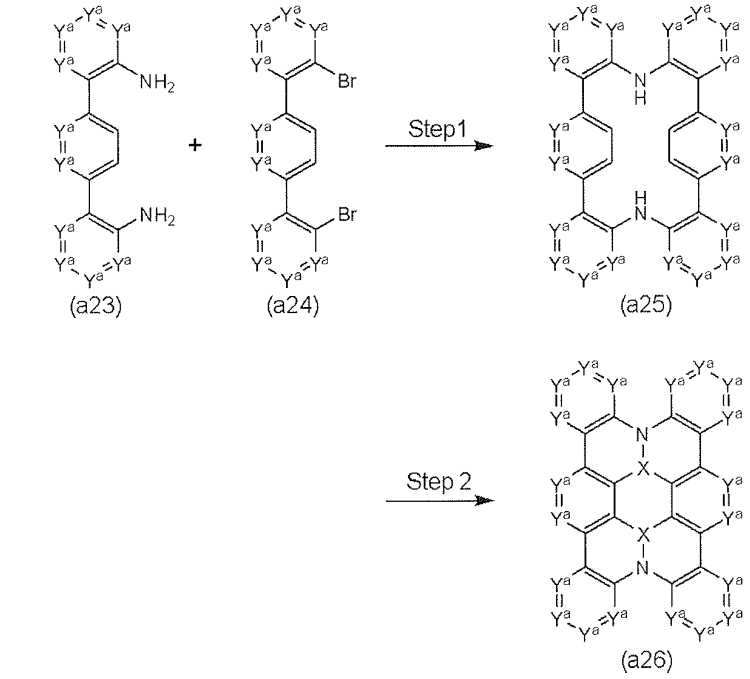


[0428]

[0429] 스킴 6 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0430] [화학식 112]

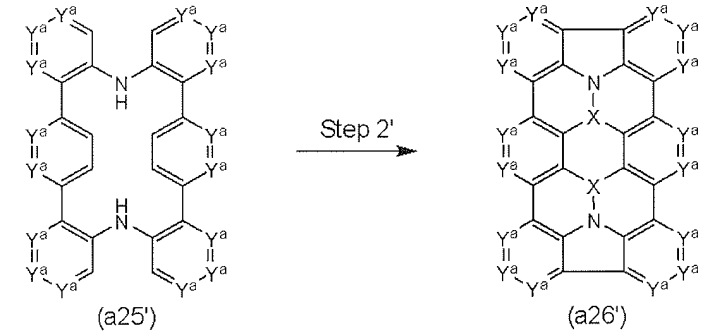
<스킴6-1>



[0431]

[0432] [화학식 113]

<스킴6-2>

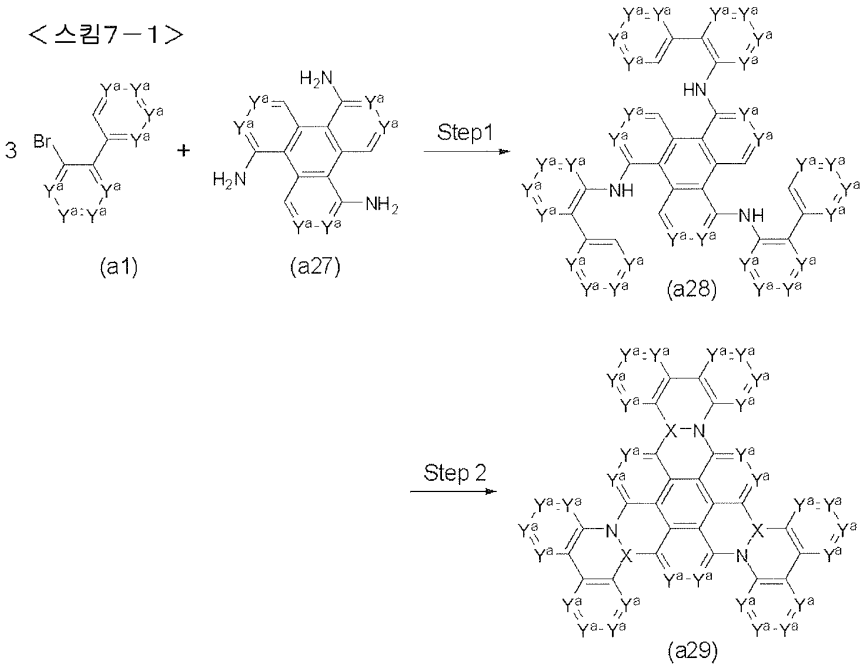


[0433]

[0434] 스킴 7 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0435] [화학식 114]

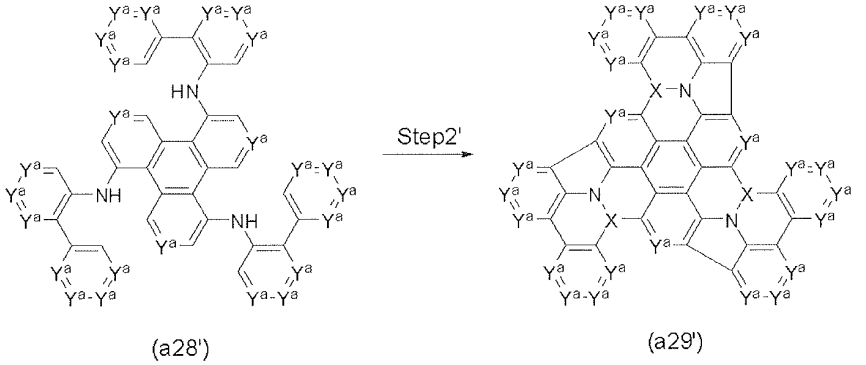
<스킴7-1>



[0436]

[0437] [화학식 115]

<스킴7-2>

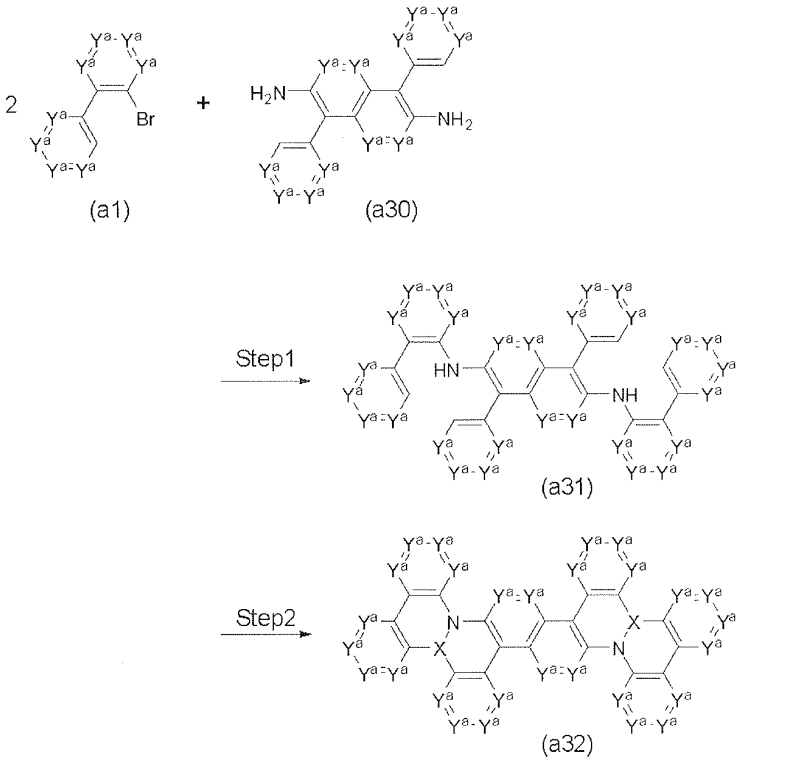


[0438]

[0439] 스킴 8 에서는, 반응시키는 화합물을 변경하는 것 이외에는, 스킴 1 과 동일하게 하여 목적으로 하는 화합물을 얻을 수 있다.

[0440] [화학식 116]

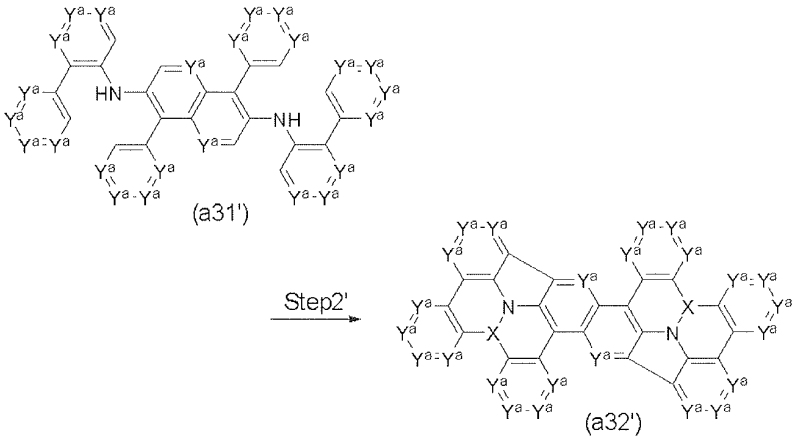
<스킴8-1>



[0441]

[0442] [화학식 117]

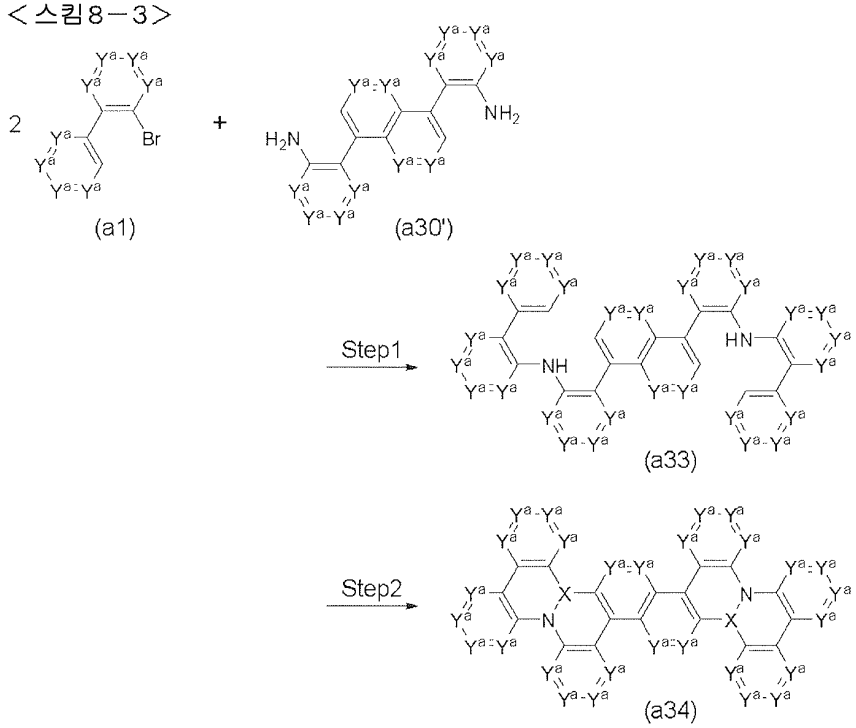
<스킴8-2>



[0443]

[0444] [화학식 118]

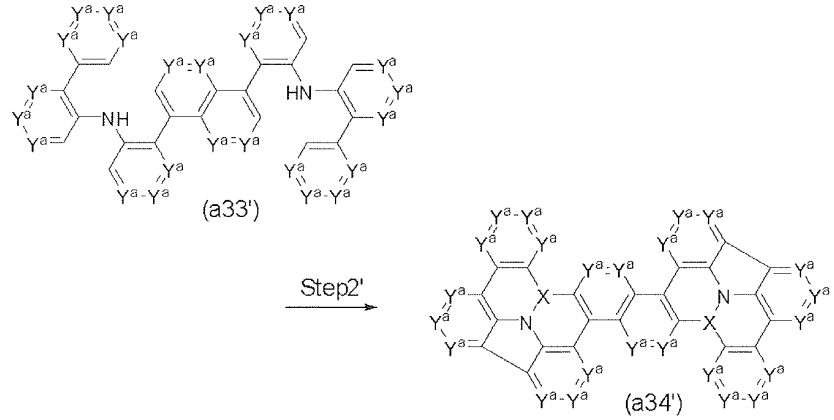
<스킴8-3>



[0445]

[0446] [화학식 119]

<스킴8-4>

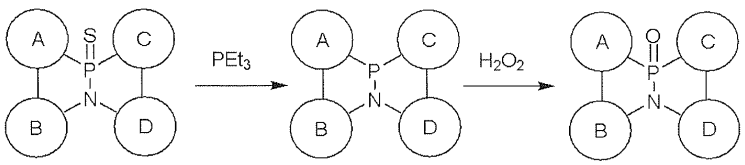


[0447]

[0448] 또, X 가 P=S 인 경우의 화합물로부터 X 가 P 나 P=O 인 경우의 화합물로의 변환은 이하의 스킴 9 에 따라 실시할 수 있다. 본 발명의 다른 화합물에 대해서도 동일한 변환을 실시할 수 있다.

[0449] [화학식 120]

<스킴9>



[0450]

[0451] 3. 유기 전계 발광 소자

[0452] 본 발명에 관련된 다고리 방향족 화합물은, 예를 들어, 유기 전계 발광 소자의 재료로서 사용할 수 있다.

이하에, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자에 대해 도면에 기초하여 상세하게 설명한다. 도 1 은 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자를 나타내는 개략 단면도이다.

[0453] <유기 전계 발광 소자의 구조>

[0454] 도 1 에 나타낸 유기 전계 발광 소자 (100) 는 기판 (101) 과, 기판 (101) 상에 형성된 양극 (102) 과, 양극 (102) 상에 형성된 정공 주입층 (103) 과, 정공 주입층 (103) 상에 형성된 정공 수송층 (104) 과, 정공 수송층 (104) 상에 형성된 발광층 (105) 과, 발광층 (105) 상에 형성된 전자 수송층 (106) 과, 전자 수송층 (106) 상에 형성된 전자 주입층 (107) 과, 전자 주입층 (107) 상에 형성된 음극 (108) 을 갖는다.

[0455] 또한, 유기 전계 발광 소자 (100) 는, 제조 순서를 반대로 하여, 예를 들어, 기판 (101) 과, 기판 (101) 상에 형성된 음극 (108) 과, 음극 (108) 상에 형성된 전자 주입층 (107) 과, 전자 주입층 (107) 상에 형성된 전자 수송층 (106) 과, 전자 수송층 (106) 상에 형성된 발광층 (105) 과, 발광층 (105) 상에 형성된 정공 수송층 (104) 과, 정공 수송층 (104) 상에 형성된 정공 주입층 (103) 과, 정공 주입층 (103) 상에 형성된 양극 (102) 을 갖는 구성으로 해도 된다.

[0456] 상기 각 층 모두 없으면 안 되는 것은 아니며, 최소 구성 단위를 양극 (102) 과 발광층 (105) 과 전자 수송층 (106) 및/또는 전자 주입층 (107) 과 음극 (108) 으로 이루어지는 구성으로 하고, 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 은 임의로 형성되는 층이다. 또, 상기 각 층은 각각 단일층으로 이루어져도 되고, 복수층으로 이루어져도 된다.

[0457] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 층의 양태로는, 상기 서술하는 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」 의 구성 양태 외에, 「기판/양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 수송층/발광층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극」, 「기판/양극/정공 주입층/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 수송층/음극」, 「기판/양극/발광층/전자 주입층/음극」 의 구성 양태여도 된다.

[0458] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 기판>

[0459] 기판 (101) 은 유기 전계 발광 소자 (100) 의 지지체가 되는 것이며, 통상적으로 석영, 유리, 금속, 플라스틱 등이 사용된다. 기판 (101) 은 목적에 따라 판상, 필름상, 또는 시트상으로 형성되고, 예를 들어, 유리판, 금속판, 금속박, 플라스틱 필름, 플라스틱 시트 등이 사용된다. 그 중에서도, 유리판, 및 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리술폰 등의 투명한 합성 수지제의 판이 바람직하다. 유리 기판이면, 소다라임 유리나 무알칼리 유리 등이 사용되고, 또, 두께도 기계적 강도를 유지하는 데에 충분한 두께가 있으면 되므로, 예를 들어, 0.2 ㎜ 이상 있으면 된다. 두께의 상한치로는, 예를 들어, 2 ㎜ 이하, 바람직하게는 1 ㎜ 이하이다. 유리의 재질에 대해서는, 유리로부터의 용출 이온이 적은 편이 좋으므로 무알칼리 유리 쪽이 바람직하지만, SiO_2 등의 배리어 코트를 실시한 소다라임 유리도 시판되고 있으므로 이것을 사용할 수 있다.

또, 기판 (101) 에는, 가스 배리어성을 높이기 위해, 적어도 편면에 치밀한 실리콘 산화막 등의 가스 배리어막을 형성해도 되고, 특히 가스 배리어성이 낮은 합성 수지제의 판, 필름 또는 시트를 기판 (101) 으로서 사용하는 경우에는 가스 배리어막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0460] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극>

[0461] 양극 (102) 은 발광층 (105) 에 정공을 주입하는 역할을 하는 것이다. 또한, 양극 (102) 과 발광층 (105) 사이에 정공 주입층 (103) 및/또는 정공 수송층 (104) 이 형성되어 있는 경우에는, 이들을 개재하여 발광층 (105) 에 정공을 주입하게 된다.

[0462] 양극 (102) 을 형성하는 재료로는, 무기 화합물 및 유기 화합물을 들 수 있다. 무기 화합물로는, 예를 들어, 금속 (알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 크롬 등), 금속 산화물 (인듐의 산화물, 주석의 산화물, 인듐-주석 산화물 (ITO), 인듐-아연 산화물 (IZO) 등), 할로겐화 금속 (요오드화구리 등), 황화구리, 카본 블랙, ITO 유리나 네사 유리 등을 들 수 있다. 유기 화합물로는, 예를 들어, 폴리(3-메틸티오펜) 등의 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 폴리머 등을 들 수 있다. 그 밖에, 유기 전계 발광 소자의 양극으로서 사용되고 있는 물질 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0463] 투명 전극의 저항은 발광 소자의 발광에 충분한 전류를 공급할 수 있으면 되므로 한정되지 않지만, 발광 소자의 소비 전력의 관점에서는 저저항인 것이 바람직하다. 예를 들어, 300 Ω / □ 이하의 ITO 기판이면 소자 전극으로서 기능하지만, 현재는 10 Ω / □ 정도의 기판의 공급도 가능하게 되어 있는 점에서, 예를 들어 100 ~ 5 Ω / □, 바람직하게는 50 ~ 5 Ω / □ 의 저저항품을 사용하는 것이 특히 바람직하다. ITO 의 두께는 저항치에 맞춰 임의로 선택할 수 있지만, 통상적으로 50 ~ 200 ㎚ 의 사이에서 사용되는 경우가 많다.

[0464] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 정공 주입층, 정공 수송층>

[0465] 정공 주입층 (103) 은 양극 (102) 으로부터 이동해 오는 정공을 효율적으로 발광층 (105) 내 또는 정공 수송층 (104) 내에 주입하는 역할을 하는 것이다. 정공 수송층 (104) 은 양극 (102) 으로부터 주입된 정공 또는 양극 (102) 으로부터 정공 주입층 (103) 을 개재하여 주입된 정공을 효율적으로 발광층 (105) 에 수송하는 역할을 하는 것이다. 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 은 각각 정공 주입 · 수송 재료의 1 종 또는 2 종 이상을 적층, 혼합하거나, 정공 주입 · 수송 재료와 고분자 결착제의 혼합물에 의해 형성된다. 또, 정공 주입 · 수송 재료에 염화철 (III) 과 같은 무기염을 첨가하여 층을 형성해도 된다.

[0466] 정공 주입 · 수송성 물질로는 전계가 부여된 전극 사이에 있어서 정극으로부터의 정공을 효율적으로 주입 · 수송하는 것이 필요하여, 정공 주입 효율이 높고, 주입된 정공을 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 이온화 포텐셜이 작고, 또한 정공 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 잘 발생하지 않는 물질인 것이 바람직하다.

[0467] 정공 주입층 (103) 또는 정공 수송층 (104) 을 형성하는 재료 (정공층용 재료) 로서, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 사용할 수 있다. 정공 주입층 (103) 또는 정공 수송층 (104) 에 있어서의 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량은 그들의 종류에 따라 상이하고, 그들의 특성에 맞춰 정하면 된다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량의 기준은 바람직하게는 정공층용 재료의 전체의 1 ~ 100 중량% 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 중량% 이고, 특히 바람직하게는 80 ~ 100 중량% 이다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 단독 (100 중량%) 으로 사용하지 않는 경우에는, 이하에 상세히 서술하는 다른 재료를 혼합하면 된다.

[0468] 다른 정공 주입층 (103) 및 정공 수송층 (104) 을 형성하는 재료로는, 광 도전 재료에 있어서, 정공의 전하 수송 재료로서 종래부터 관용되고 있는 화합물, p 형 반도체, 유기 전계 발광 소자의 정공 주입층 및 정공 수송층에 사용되고 있는 공지된 것 중에서 임의의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 그들의 구체예는 카르바졸 유도체 (N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등), 비스(N-아릴카르바졸) 또는 비스(N-알킬카르바졸) 등의 비스카르바졸 유도체, 트리아릴아민 유도체 (방향족 제 3 급 아미노기를 주사슬 혹은 측사슬에 갖는 폴리머, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, N,N'-디나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐-1,1'-디아민, 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐(페닐)아미노)트리페닐아민 등의 트리페닐아민 유도체, 스타버스트아민 유도체 등), 스틸벤 유도체, 프탈로시아닌 유도체 (무금속, 구리프탈로시아닌 등), 피라졸린 유도체, 하이드라존계 화합물, 벤조푸란 유도체나 티오펜 유도체, 옥사디아졸 유도체, 포르피린 유도체 등의 복소 고리 화합물, 폴리실란 등이다. 폴리머계에서는 상기 단량체를 측사슬에 갖는 폴리카보네이트나 스티렌 유도체, 폴리비닐카르바졸 및 폴리실란 등이 바람직하지만, 발광 소자의 제조에 필요한 박막을 형성하여, 양극으로부터 정공을 주입할 수 있고, 또한 정공을 수송할 수 있는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0469] 또, 유기 반도체의 도전성은, 그 도핑에 의해, 강한 영향을 받는 것도 알려져 있다. 이와 같은 유기 반도체 매트릭스 물질은 전자 공여성이 양호한 화합물, 또는 전자 수용성이 양호한 화합물로 구성되어 있다. 전자 공여 물질의 도핑을 위해, 테트라시아노퀴논디메탄 (TCNQ) 또는 2,3,5,6-테트라플루오로테트라시아노-1,4-벤조퀴논디메탄 (F4TCNQ) 등의 강한 전자 수용체가 알려져 있다 (예를 들어, 문헌 「M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204 (1998)」 및 문헌 「J. Blochwitz, M. Pheiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(6), 729-731 (1998)」 을 참조). 이들은, 전자 공여형 베이스 물질 (정공 수송 물질) 에 있어서의 전자 이동 프로세스에 의해, 이른바 정공을 생성한다. 정공의 수 및 이동도에 의해, 베이스 물질의 전도성이 상당히 크게 변화한다. 정공 수송 특성을 갖는 매트릭스 물질로는, 예를 들어 벤지딘 유도체 (TPD 등) 또는 스타버스트아민 유도체 (TDATA 등), 혹은 특정한 금속 프탈로시아닌 (특히,

아연프탈로시아닌 ZnPc 등) 이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 2005-167175호).

[0470] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 발광층>

[0471] 발광층 (105) 은, 전계가 부여된 전극 사이에 있어서, 양극 (102) 으로부터 주입된 정공과, 음극 (108) 으로부터 주입된 전자를 재결합시킴으로써 발광하는 것이다. 발광층 (105) 을 형성하는 재료로는, 정공과 전자의 재결합에 의해 여기되어 발광하는 화합물 (발광성 화합물) 이면 되고, 안정적인 박막 형상을 형성할 수 있고, 또한 고체 상태에서 강한 발광 (형광 및/또는 인광) 효율을 나타내는 화합물인 것이 바람직하다. 본 실시형태에 관련된 발광 소자의 발광 재료는 형광성이거나 인광성이거나 어느 쪽이어도 상관없다.

[0472] 발광층은 단일층이거나 복수층으로 이루어지거나 어느 쪽이어도 되고, 각각 발광 재료 (호스트 재료, 도펀트 재료) 에 의해 형성된다. 호스트 재료와 도펀트 재료는 각각 1 종류이거나, 복수의 조합이거나, 어느 것이어도 된다. 도펀트 재료는 호스트 재료의 전체에 함유되어 있거나, 부분적으로 함유되어 있거나, 어느 것이어도 된다. 도핑 방법으로는, 호스트 재료와의 공증착법에 의해 형성할 수 있지만, 호스트 재료와 미리 혼합하고 나서 동시에 증착해도 된다.

[0473] 호스트 재료의 사용량은 호스트 재료의 종류에 따라 상이하고, 그 호스트 재료의 특성에 맞춰 정하면 된다. 호스트 재료의 사용량의 기준은 바람직하게는 발광 재료 전체의 50 ~ 99.999 중량% 이고, 보다 바람직하게는 80 ~ 99.95 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 90 ~ 99.9 중량% 이다.

[0474] 도펀트 재료의 사용량은 도펀트 재료의 종류에 따라 상이하고, 그 도펀트 재료의 특성에 맞춰 정하면 된다 (예를 들어, 사용량이 지나치게 많으면, 농도 소광 현상의 우려가 있다). 도펀트의 사용량의 기준은 바람직하게는 발광 재료 전체의 0.001 ~ 50 중량% 이고, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 20 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량% 이다.

[0475] 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염은 호스트 재료나 도펀트 재료로서도 사용할 수 있다. 각 재료에 있어서의 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량은 그들의 종류에 따라 상이하고, 그들의 특성에 맞춰 정하면 된다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량의 기준은 바람직하게는 호스트 재료 (또는 도펀트 재료) 의 전체의 1 ~ 100 중량% 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 중량% 이고, 특히 바람직하게는 80 ~ 100 중량% 이다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 단독 (100 중량%) 으로 사용하지 않는 경우에는, 이하에 상세히 서술하는 다른 호스트 재료 (또는 도펀트 재료) 를 혼합하면 된다.

[0476] 호스트 재료로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이전부터 발광체로서 알려져 있던 안트라센이나 피렌 등의 축합 고리 유도체, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄을 비롯한 금속 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 쿠마린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 페리논 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 티아디아졸로피리딘 유도체, 피롤로피롤 유도체, 플루오렌 유도체, 벤조플루오렌 유도체, 폴리머계에서는, 폴리페닐렌비닐렌 유도체, 폴리파라페닐렌 유도체, 그리고 폴리티오펜 유도체가 바람직하게 사용된다.

[0477] 그 밖에, 호스트 재료로는, 화학 공업 2004년 6월호 13 페이지, 및 거기에 예시된 참고 문헌 등에 기재된 화합물 등 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0478] 또, 도펀트 재료로는 특별히 한정되는 것은 아니며, 이미 알려진 화합물을 사용할 수 있고, 원하는 발광색에 따라 여러 가지 재료 중에서 선택할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 테트라센, 펜타센, 페릴렌, 나프토피렌, 디벤조피렌, 루브렌 및 크리센 등의 축합 고리 유도체, 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤즈트리아졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 티아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 피라졸린 유도체, 스틸벤 유도체, 티오펜 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 비스스티릴안트라센 유도체나 디스티릴벤젠 유도체 등의 비스스티릴 유도체 (일본 공개특허공보 평1-245087호), 비스스티릴아릴렌 유도체 (일본 공개특허공보 평2-247278호), 디아자인다센 유도체, 푸란 유도체, 벤조푸란 유도체, 페닐이소벤조푸란, 디메시틸이소벤조푸란, 디(2-메틸페닐)이소벤조푸란, 디(2-트리플루오로메틸페닐)이소벤조푸란, 페닐이소벤조푸란 등의 이소벤조푸란 유도체, 디벤조푸란 유도체, 7-디알킬아미노쿠마린 유도체, 7-피페리디노쿠마린 유도체, 7-하이드록시쿠마린 유도체, 7-메톡시쿠마린 유도체, 7-아세톡시쿠마린 유도체, 3-벤즈티아졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈이미다졸릴쿠마린 유도체, 3-벤즈옥사졸릴쿠마린 유도체 등의 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피

란 유도체, 폴리메틴 유도체, 시아닌 유도체, 옥소벤즈안트라센 유도체, 크산텐 유도체, 로다민 유도체, 플루오레세인 유도체, 피릴륨 유도체, 카르보스티릴 유도체, 아크리딘 유도체, 옥사진 유도체, 페닐렌옥사이드 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 푸로피리딘 유도체, 1,2,5-티아디아졸로피렌 유도체, 피로메텐 유도체, 페리논 유도체, 피롤로피롤 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 비오란트론 유도체, 페나진 유도체, 아크리돈 유도체, 데아자플라빈 유도체, 플루오렌 유도체 및 벤조플루오렌 유도체 등을 들 수 있다.

[0479] 발색광별로 예시하면, 청 ~ 청녹색 도펀트 재료로는, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 플루오렌, 인덴, 크리센 등의 방향족 탄화수소 화합물이나 그 유도체, 푸란, 피롤, 티오펜, 실롤, 9-실라플루오렌, 9,9'-스피로비실라플루오렌, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 이미다조피리딘, 페난트롤린, 피라진, 나프티리딘, 퀴녹살린, 피롤로피리딘, 티오크산텐 등의 방향족 복소 고리 화합물이나 그 유도체, 디스티릴벤젠 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 스틸벤 유도체, 알다진 유도체, 쿠마린 유도체, 이미다졸, 티아졸, 티아디아졸, 카르바졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸 등의 아졸 유도체 및 그 금속 착물 및 N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디페닐-1,1'-디아민으로 대표되는 방향족 아민 유도체 등을 들 수 있다.

[0480] 또, 녹 ~ 황색 도펀트 재료로는, 쿠마린 유도체, 프탈이미드 유도체, 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, 피롤로피롤 유도체, 시클로펜타디엔 유도체, 아크리돈 유도체, 퀴나크리돈 유도체 및 루브렌 등의 나프타센 유도체 등을 들 수 있고, 또한 상기 청 ~ 청녹색 도펀트 재료로서 예시한 화합물에 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0481] 또한, 등 ~ 적색 도펀트 재료로는, 비스(디이소프로필페닐)페릴렌테트라카르복실산이미드 등의 나프탈이미드 유도체, 페리논 유도체, 아세틸아세톤이나 벤조일아세톤과 페난트롤린 등을 배위자로 하는 Eu 착물 등의 희토류 착물, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란이나 그 유연체, 마그네슘프탈로시아닌, 알루미늄클로로프탈로시아닌 등의 금속 프탈로시아닌 유도체, 로다민 화합물, 데아자플라빈 유도체, 쿠마린 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 페녹사진 유도체, 옥사진 유도체, 퀴나졸린 유도체, 피롤로피리딘 유도체, 스쿠아릴륨 유도체, 비오란트론 유도체, 페나진 유도체, 페녹사존 유도체 및 티아디아졸로피렌 유도체 등을 들 수 있고, 또한 상기 청 ~ 청녹색 및 녹 ~ 황색 도펀트 재료로서 예시한 화합물에, 아릴, 헤테로아릴, 아릴비닐, 아미노, 시아노 등 장파장화를 가능하게 하는 치환기를 도입한 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다. 또한, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (III) 으로 대표되는 이리듐이나 백금을 중심 금속으로 한 인광성 금속 착물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0482] 그 밖에, 도펀트로는, 화학 공업 2004년 6월호 13 페이지, 및 거기에 예시된 참고 문헌 등에 기재된 화합물 등 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0483] 상기 서술하는 도펀트 재료 중에서도, 특히 페릴렌 유도체, 보란 유도체, 아민 함유 스티릴 유도체, 방향족 아민 유도체, 쿠마린 유도체, 피란 유도체, 이리듐 착물 또는 백금 착물이 바람직하다.

[0484] 페릴렌 유도체로는, 예를 들어, 3,10-비스(2,6-디메틸페닐)페릴렌, 3,10-비스(2,4,6-트리메틸페닐)페릴렌, 3,10-디페닐페릴렌, 3,4-디페닐페릴렌, 2,5,8,11-테트라-t-부틸페릴렌, 3,4,9,10-테트라페닐페릴렌, 3-(1'-피레닐)-8,11-디(t-부틸)페릴렌, 3-(9'-안트릴)-8,11-디(t-부틸)페릴렌, 3,3'-비스(8,11-디(t-부틸)페릴레닐) 등을 들 수 있다.

[0485] 또, 일본 공개특허공보 평11-97178호, 일본 공개특허공보 2000-133457호, 일본 공개특허공보 2000-26324호, 일본 공개특허공보 2001-267079호, 일본 공개특허공보 2001-267078호, 일본 공개특허공보 2001-267076호, 일본 공개특허공보 2000-34234호, 일본 공개특허공보 2001-267075호, 및 일본 공개특허공보 2001-217077호 등에 기재된 페릴렌 유도체를 사용해도 된다.

[0486] 보란 유도체로는, 예를 들어, 1,8-디페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 9-페닐-10-(디메시틸보릴)안트라센, 4-(9'-안트릴)디메시틸보릴나프탈렌, 4-(10'-페닐-9'-안트릴)디메시틸보릴나프탈렌, 9-(디메시틸보릴)안트라센, 9-(4'-비페닐릴)-10-(디메시틸보릴)안트라센, 9-(4'-(N-카르바졸릴)페닐)-10-(디메시틸보릴)안트라센 등을 들 수 있다.

[0487] 또, 국제 공개 제2000/40586호 등에 기재된 보란 유도체를 사용해도 된다.

[0488] 아민 함유 스티릴 유도체로는, 예를 들어, N,N,N',N'-테트라(4-비페닐릴)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N,N',N'-테트라(1-나프틸)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N,N',N'-테트라(2-나프틸)-4,4'-디아미노스틸벤, N,N'-디(2-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스틸벤, N,N'-디(9-페난트릴)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노스틸벤, 4,4'-비스[4"-비스(디페닐아미노)스티릴]-비페닐, 1,4-비스[4'-비스(디페닐아미노)스티릴]-벤젠, 2,7-비스[4'-비스(디페닐아미

노)스티릴]-9,9-디메틸플루오렌, 4,4'-비스(9-에틸-3-카르바조비닐렌)-비페닐, 4,4'-비스(9-페닐-3-카르바조비닐렌)-비페닐 등을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2003-347056호, 및 일본 공개특허공보 2001-307884호 등에 기재된 아민 함유 스티릴 유도체를 사용해도 된다.

[0489] 방향족 아민 유도체로는, 예를 들어, N,N,N,N-테트라페닐안트라센-9,10-디아민, 9,10-비스(4-디페닐아미노-페닐)안트라센, 9,10-비스(4-디(1-나프틸아미노)페닐)안트라센, 9,10-비스(4-디(2-나프틸아미노)페닐)안트라센, 10-디-p-톨릴아미노-9-(4-디-p-톨릴아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(4-디페닐아미노-1-나프틸)안트라센, 10-디페닐아미노-9-(6-디페닐아미노-2-나프틸)안트라센, [4-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-1-일]-디페닐아민, [6-(4-디페닐아미노-페닐)나프탈렌-2-일]-디페닐아민, 4,4'-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]비페닐, 4,4'-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일]비페닐, 4,4"-비스[4-디페닐아미노나프탈렌-1-일]-p-테르페닐, 4,4"-비스[6-디페닐아미노나프탈렌-2-일]-p-테르페닐 등을 들 수 있다.

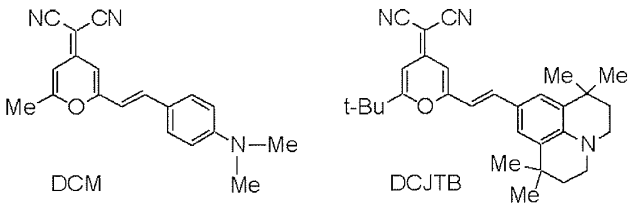
[0490] 또, 일본 공개특허공보 2006-156888호 등에 기재된 방향족 아민 유도체를 사용해도 된다.

[0491] 쿠마린 유도체로는, 쿠마린-6, 쿠마린-334 등을 들 수 있다.

[0492] 또, 일본 공개특허공보 2004-43646호, 일본 공개특허공보 2001-76876호, 및 일본 공개특허공보 평6-298758호 등에 기재된 쿠마린 유도체를 사용해도 된다.

[0493] 피란 유도체로는, 하기의 DCM, DCJTB 등을 들 수 있다.

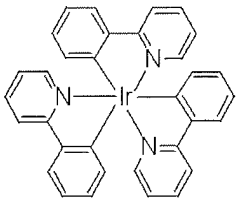
[0494] [화학식 121]

[0495] 

[0496] 또, 일본 공개특허공보 2005-126399호, 일본 공개특허공보 2005-097283호, 일본 공개특허공보 2002-234892호, 일본 공개특허공보 2001-220577호, 일본 공개특허공보 2001-081090호, 및 일본 공개특허공보 2001-052869호 등에 기재된 피란 유도체를 사용해도 된다.

[0497] 이리듐 착물로는, 하기의 $Ir(ppy)_3$ 등을 들 수 있다.

[0498] [화학식 122]

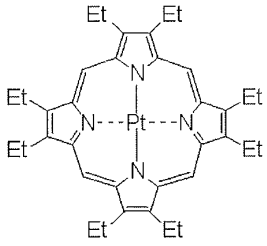
[0499] 

$Ir(ppy)_3$

[0500] 또, 일본 공개특허공보 2006-089398호, 일본 공개특허공보 2006-080419호, 일본 공개특허공보 2005-298483호, 일본 공개특허공보 2005-097263호, 및 일본 공개특허공보 2004-111379호 등에 기재된 이리듐 착물을 사용해도 된다.

[0501] 백금 착물로는, 하기의 PtOEP 등을 들 수 있다.

[0502] [화학식 123]



PtOEP

[0503]

[0504] 또, 일본 공개특허공보 2006-190718호, 일본 공개특허공보 2006-128634호, 일본 공개특허공보 2006-093542호, 일본 공개특허공보 2004-335122호, 및 일본 공개특허공보 2004-331508호 등에 기재된 백금 착물을 사용해도 된다.

[0505] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 전자 주입층, 전자 수송층>

[0506] 전자 주입층 (107) 은 음극 (108) 으로부터 이동해 오는 전자를 효율적으로 발광층 (105) 내 또는 전자 수송층 (106) 내에 주입하는 역할을 하는 것이다. 전자 수송층 (106) 은 음극 (108) 으로부터 주입된 전자 또는 음극 (108) 으로부터 전자 주입층 (107) 을 개재하여 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (105) 에 수송하는 역할을 하는 것이다. 전자 수송층 (106) 및 전자 주입층 (107) 은 각각 전자 수송 · 주입 재료의 1 종 또는 2 종 이상을 적층, 혼합하거나, 전자 수송 · 주입 재료와 고분자 결착제의 혼합물에 의해 형성된다.

[0507] 전자 주입 · 수송층이란, 음극으로부터 전자가 주입되고, 또한 전자를 수송하는 것을 담당하는 층이며, 전자 주입 효율이 높고, 주입된 전자를 효율적으로 수송하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 전자 친화력이 크고, 또한 전자 이동도가 크고, 또한 안정성이 우수하고, 트랩이 되는 불순물이 제조시 및 사용시에 잘 발생하지 않는 물질인 것이 바람직하다. 그러나, 정공과 전자의 수송 밸런스를 생각했을 경우에, 양극으로부터의 정공이 재결합하지 않고 음극측으로 흐르는 것을 효율적으로 저지할 수 있는 역할을 주로 하는 경우에는, 전자 수송 능력이 그다지 높지 않아도, 발광 효율을 향상시키는 효과는 전자 수송 능력이 높은 재료와 동등하게 갖는다. 따라서, 본 실시형태에 있어서의 전자 주입 · 수송층은 정공의 이동을 효율적으로 저지할 수 있는 층의 기능도 포함되어도 된다.

[0508] 전자 수송층 (106) 또는 전자 주입층 (107) 을 형성하는 재료 (전자층용 재료) 로서, 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 사용할 수 있다. 전자 수송층 (106) 또는 전자 주입층 (107) 에 있어서의 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량은 그들의 종류에 따라 상이하고, 그들의 특성에 맞춰 정하면 된다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염의 함유량의 기준은 바람직하게는 전자 수송층용 재료 (또는 전자 주입층용 재료) 의 전체의 1 ~ 100 중량% 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 중량% 이고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 중량% 이고, 특히 바람직하게는 80 ~ 100 중량% 이다. 상기 일반식 (I) 로 나타내는 부분 구조를 갖는 다고리 방향족 화합물 또는 그 염을 단독 (100 중량%) 으로 사용하지 않는 경우에는, 이하에 상세히 서술하는 다른 재료를 혼합하면 된다.

[0509] 다른 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료로는, 광 도전 재료에 있어서 전자 전달 화합물로서 종래부터 관용되고 있는 화합물, 유기 전계 발광 소자의 전자 주입층 및 전자 수송층에 사용되고 있는 공지된 화합물 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다.

[0510] 전자 수송층 또는 전자 주입층에 사용되는 재료로는, 탄소, 수소, 산소, 황, 규소 및 인 중에서 선택되는 1 종 이상의 원자로 구성되는 방향 고리 혹은 복소 방향 고리로 이루어지는 화합물, 피롤 유도체 및 그 축합 고리 유도체 및 전자 수용성 질소를 갖는 금속 착물 중에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 나프탈렌, 안트라센 등의 축합 고리계 방향 고리 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐로 대표되는 스티릴계 방향 고리 유도체, 페리논 유도체, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 안트라퀴논이나 디페노퀴논 등의 퀴논 유도체, 인옥사이드 유도체, 카르바졸 유도체 및 인돌 유도체 등을 들 수 있다. 전자 수용성 질소를 갖는 금속 착물로는, 예를 들어, 하이드록시페닐옥사졸 착물 등의 하이드록시아졸 착물, 아조메틴 착물, 트로폴론 금속 착물, 플라보놀 금속 착물 및 벤조퀴놀린 금속 착물 등을 들 수 있다. 이들 재료는 단독으로도 사용되지만, 상이한 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다. 그 중에서도, 9,10-비스(2-나프틸)안트라센 등

의 안트라센 유도체, 4,4'-비스(디페닐에테닐)비페닐 등의 스티릴계 방향 고리 유도체, 4,4'-비스(N-카르바졸릴)비페닐, 1,3,5-트리스(N-카르바졸릴)벤젠 등의 카르바졸 유도체가 내구성의 관점에서 바람직하게 사용된다.

[0511] 또, 다른 전자 전달 화합물의 구체예로서, 피리딘 유도체, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트롤린 유도체, 페리논 유도체, 쿠마린 유도체, 나프탈이미드 유도체, 안트라퀴논 유도체, 디페노퀴논 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 페릴렌 유도체, 옥사디아졸 유도체 (1,3-비스[(4-t-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸릴]페닐렌 등), 티오펜 유도체, 트리아졸 유도체 (N-나프틸-2,5-디페닐-1,3,4-트리아졸 등), 티아디아졸 유도체, 옥신 유도체의 금속 착물, 퀴놀리놀계 금속 착물, 퀴녹살린 유도체, 퀴녹살린 유도체의 폴리머, 벤자졸류 화합물, 갈륨 착물, 피라졸 유도체, 퍼플루오로화페닐렌 유도체, 트리아진 유도체, 피라진 유도체, 벤조퀴놀린 유도체 (2,2'-비스(벤조[h]퀴놀린-2-일)-9,9'-스피로비플루오렌 등), 이미다조피리딘 유도체, 보란 유도체, 벤즈이미다졸 유도체 (트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠 등), 벤즈옥사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체, 퀴놀린 유도체, 테르피리딘 등의 올리고피리딘 유도체, 비피리딘 유도체, 테르피리딘 유도체 (1,3-비스(4'-(2,2':6'2"-테르피리디닐))벤젠 등), 나프티리딘 유도체 (비스(1-나프틸)-4-(1,8-나프티리딘-2-일)페닐포스핀옥사이드 등), 알다진 유도체, 카르바졸 유도체, 인돌 유도체, 인옥사이드 유도체, 비스스티릴 유도체 등을 들 수 있다.

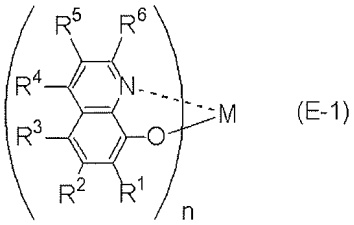
[0512] 또, 전자 수용성 질소를 갖는 금속 착물을 사용할 수도 있고, 예를 들어, 퀴놀리놀계 금속 착물이나 하이드록시페닐옥사졸 착물 등의 하이드록시아졸 착물, 아조메틴 착물, 트로폴론 금속 착물, 플라보놀 금속 착물 및 벤조퀴놀린 금속 착물 등을 들 수 있다.

[0513] 상기 서술한 재료는 단독으로도 사용되지만, 상이한 재료와 혼합하여 사용해도 상관없다.

[0514] 상기 서술한 재료 중에서도, 퀴놀리놀계 금속 착물, 비피리딘 유도체, 페난트롤린 유도체, 보란 유도체 또는 벤조이미다졸 유도체가 바람직하다.

[0515] 퀴놀리놀계 금속 착물은 하기 일반식 (E-1) 로 나타내는 화합물이다.

[0516] [화학식 124]



(E-1)

[0517]

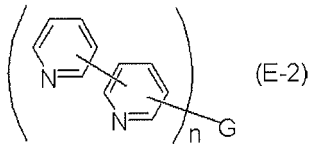
[0518] 식 중, R^1 ~ R^6 은 수소 또는 치환기이고, M 은 Li, Al, Ga, Be 또는 Zn 이고, n 은 1 ~ 3 의 정수이다.

[0519] 퀴놀리놀계 금속 착물의 구체예로는, 8-퀴놀리놀리튬, 트리스(8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(3,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,5-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 트리스(4,6-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,3-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,4-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-t-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,6-디페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,6-트리메틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2,4,5,6-테트라메틸페놀레이트)알루미늄,
비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(1-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-나프톨레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(2-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(4-페닐페놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디메틸페놀레이트)알루미늄,

비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)(3,5-디-t-부틸페놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2,4-디메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2-메틸-4-에틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2-메틸-4-메톡시-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2-메틸-5-시아노-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄-μ-옥소-비스(2-메틸-5-트리플루오로메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀린)베릴륨 등을 들 수 있다.

[0520] 비피리딘 유도체는 하기 일반식 (E-2) 로 나타내는 화합물이다.

[0521] [화학식 125]



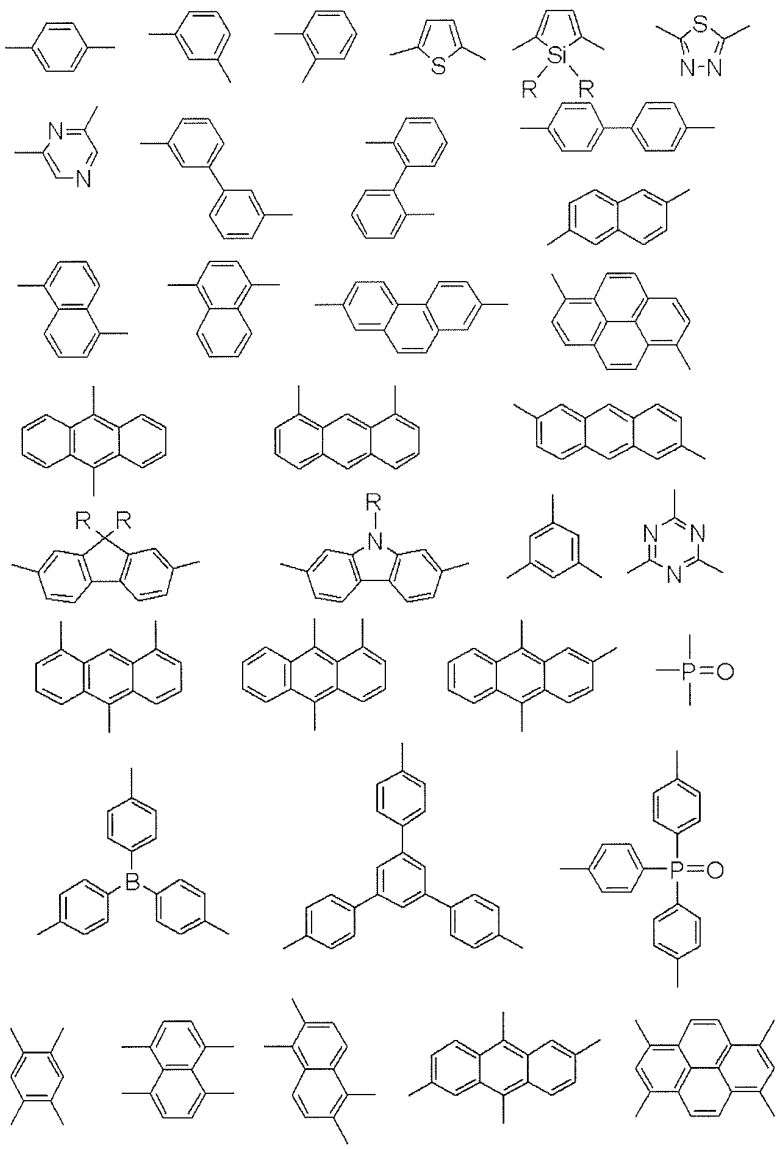
(E-2)

[0522]

[0523] 식 중, G 는 단순한 결합손 또는 n 가의 연결기를 나타내고, n 은 2 ~ 8 의 정수이다. 또, 피리딘-피리딘 또는 피리딘-G 의 결합에 사용되지 않는 탄소 원자는 치환되어 있어도 된다.

[0524] 일반식 (E-2) 의 G 로는, 예를 들어 이하의 구조식의 것을 들 수 있다. 또한, 하기 구조식 중의 R 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 시클로헥실, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 비페닐릴 또는 테르페닐릴이다.

[0525] [화학식 126]

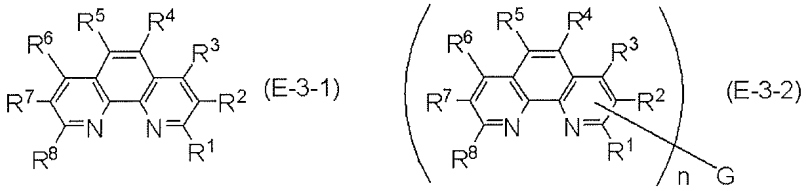


[0526]

[0527] 피리딘 유도체의 구체예로는, 2,5-비스(2,2'-비피리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-비피리딘-6-일)-1,1-디메틸-3,4-디메시틸실롤, 2,5-비스(2,2'-비피리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤, 2,5-비스(2,2'-비피리딘-5-일)-1,1-디메틸-3,4-디메시틸실롤, 9,10-디(2,2'-비피리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,2'-비피리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-비피리딘-6-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-비피리딘-5-일)안트라센, 9,10-디(2,3'-비피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,3'-비피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-비피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,2'-비피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-비피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(2,4'-비피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-비피리딘-6-일)-2-페닐안트라센, 9,10-디(3,4'-비피리딘-5-일)-2-페닐안트라센, 3,4-디페닐-2,5-디(2,2'-비피리딘-6-일)티오펜, 3,4-디페닐-2,5-디(2,3'-비피리딘-5-일)티오펜, 6'6"-디(2-피리딜) 2,2':4',4":2",2"'-쿼터피리딘 등을 들 수 있다.

[0528] 페난트롤린 유도체는 하기 일반식 (E-3-1) 또는 (E-3-2) 로 나타내는 화합물이다.

[0529] [화학식 127]



(E-3-1) (E-3-2)

[0530]

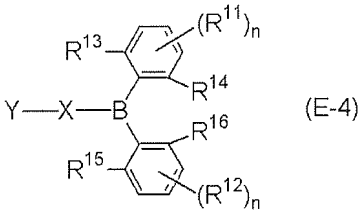
[0531] 식 중, R^1 ~ R^8 은 수소 또는 치환기이고, 인접하는 기는 서로 결합하여 축합 고리를 형성해도 되고, G 는 단순한 결합손 또는 n 가의 연결기를 나타내고, n 은 2 ~ 8 의 정수이다. 또, 일반식 (E-3-2) 의 G 로는, 예를 들어 비피리딘 유도체의 란에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0532] 페난트롤린 유도체의 구체예로는, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 9,10-디(1,10-페난트롤린-2-일)안트라센, 2,6-디(1,10-페난트롤린-5-일)피리딘, 1,3,5-트리(1,10-페난트롤린-5-일)벤젠, 9,9'-디플루오르-비스(1,10-페난트롤린-5-일), 바소쿠프로인이나 1,3-비스(2-페닐-1,10-페난트롤린-9-일)벤젠 등을 들 수 있다.

[0533] 특히, 페난트롤린 유도체를 전자 수송층, 전자 주입층에 사용한 경우에 대해 설명한다. 장시간에 걸쳐서 안정적인 발광을 얻으려면, 열적 안정성이나 박막 형성성이 우수한 재료가 요망되고, 페난트롤린 유도체 중에서도, 치환기 자체가 삼차원적 입체 구조를 갖거나, 페난트롤린 골격과의 혹은 인접 치환기와의 입체 반발에 의해 삼차원적 입체 구조를 갖는 것, 혹은 복수의 페난트롤린 골격을 연결한 것이 바람직하다. 또한, 복수의 페난트롤린 골격을 연결하는 경우, 연결 유닛 중에 공액 결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소, 치환 혹은 무치환의 방향 복소 고리를 함유하고 있는 화합물이 보다 바람직하다.

[0534] 보란 유도체는 하기 일반식 (E-4) 로 나타내는 화합물이고, 상세하게는 일본 공개특허공보 2007-27587호에 개시되어 있다.

[0535] [화학식 128]



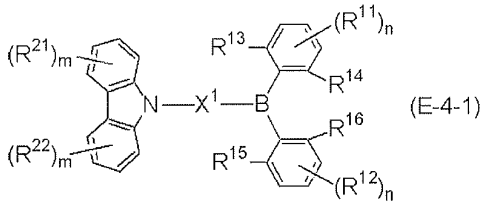
(E-4)

[0536]

[0537] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소 고리, 또는 시아노 중 적어도 하나이고, R^{13} ~ R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이고, X 는 치환되어 있어도 되는 아릴렌이고, Y 는 치환되어 있어도 되는 탄소수 16 이하의 아릴, 치환 보릴, 또는 치환되어 있어도 되는 카르바졸릴이고, 그리고 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이다.

[0538] 상기 일반식 (E-4) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (E-4-1) 로 나타내는 화합물, 또한 하기 일반식 (E-4-1-1) ~ (E-4-1-4) 로 나타내는 화합물이 바람직하다. 구체예로는, 9-[4-(4-디메시틸보릴나프탈렌-1-일)페닐]카르바졸, 9-[4-(4-디메시틸보릴나프탈렌-1-일)나프탈렌-1-일]카르바졸 등을 들 수 있다.

[0539] [화학식 129]

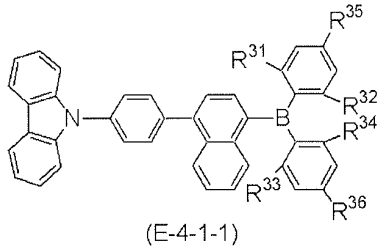


(E-4-1)

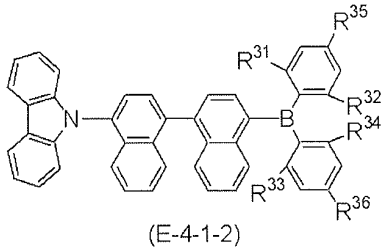
[0540]

[0541] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소 고리, 또는 시아노 중 적어도 하나이고, R^{13} ~ R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이고, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소 고리, 또는 시아노 중 적어도 하나이고, X^1 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴렌이고, n 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, 그리고 m 은 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수이다.

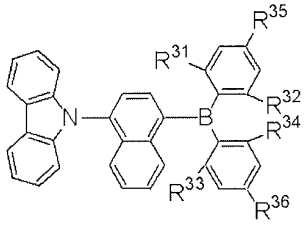
[0542] [화학식 130]



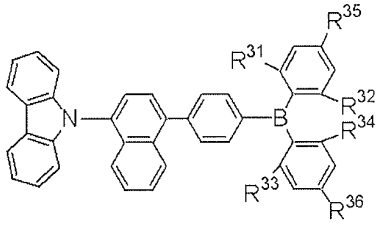
(E-4-1-1)



(E-4-1-2)



(E-4-1-3)



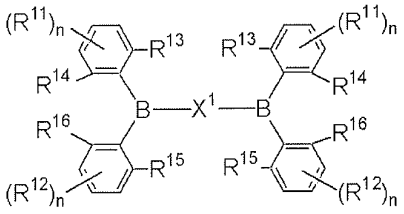
(E-4-1-4)

[0543]

[0544] 각 식 중, R^{31} ~ R^{34} 는 각각 독립적으로 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이고, 그리고 R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이다.

[0545] 상기 일반식 (E-4) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (E-4-2) 로 나타내는 화합물, 또한 하기 일반식 (E-4-2-1) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0546] [화학식 131]



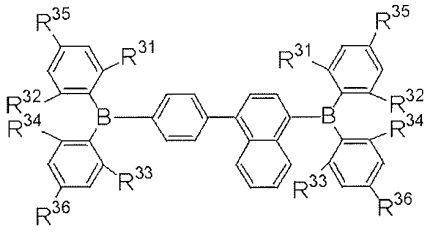
(E-4-2)

[0547]

[0548] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소 고리, 또는 시아노 중 적어도 하나이고, R^{13} ~ R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는

알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이고, X^1 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴렌이고, 그리고 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이다.

[0549] [화학식 132]



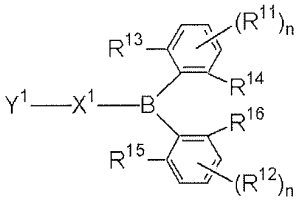
(E-4-2-1)

[0550]

[0551] 식 중, R^{31} ~ R^{34} 는 각각 독립적으로 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이고, 그리고 R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이다.

[0552] 상기 일반식 (E-4) 로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 일반식 (E-4-3) 으로 나타내는 화합물, 또한 하기 일반식 (E-4-3-1) 또는 (E-4-3-2) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0553] [화학식 133]

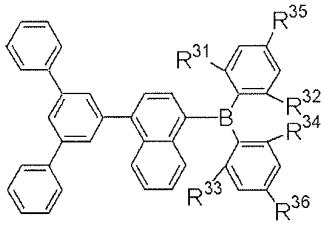


(E-4-3)

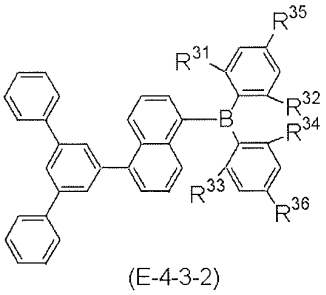
[0554]

[0555] 식 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환되어 있어도 되는 아릴, 치환 실릴, 치환되어 있어도 되는 질소 함유 복소 고리, 또는 시아노 중 적어도 하나이고, R^{13} ~ R^{16} 은 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴이고, X^1 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 10 이하의 아릴렌이고, Y^1 은 치환되어 있어도 되는 탄소수 14 이하의 아릴이고, 그리고 n 은 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이다.

[0556] [화학식 134]



(E-4-3-1)



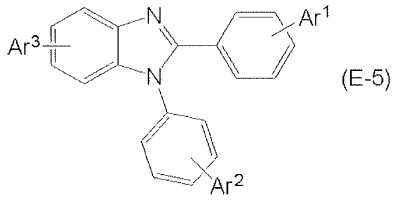
(E-4-3-2)

[0557]

[0558] 각 식 중, R^{31} ~ R^{34} 는 각각 독립적으로 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이고, 그리고 R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로 수소, 메틸, 이소프로필 또는 페닐 중 어느 것이다.

[0559] 벤조이미다졸 유도체는 하기 일반식 (E-5) 로 나타내는 화합물이다.

[0560] [화학식 135]



(E-5)

[0561]

[0562] 식 중, Ar^1 ~ Ar^3 은 각각 독립적으로 수소 또는 치환되어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴이다. 특히, Ar^1 이 치환되어도 되는 안트릴인 벤조이미다졸 유도체가 바람직하다.

[0563] 탄소수 6 ~ 30 의 아릴의 구체예는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 아세나프틸렌-1-일, 아세나프틸렌-3-일, 아세나프틸렌-4-일, 아세나프틸렌-5-일, 플루오렌-1-일, 플루오렌-2-일, 플루오렌-3-일, 플루오렌-4-일, 플루오렌-9-일, 페날렌-1-일, 페날렌-2-일, 1-페난트릴, 2-페난트릴, 3-페난트릴, 4-페난트릴, 9-페난트릴, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 플루오란텐-1-일, 플루오란텐-2-일, 플루오란텐-3-일, 플루오란텐-7-일, 플루오란텐-8-일, 트리페닐렌-1-일, 트리페닐렌-2-일, 피렌-1-일, 피렌-2-일, 피렌-4-일, 크리센-1-일, 크리센-2-일, 크리센-3-일, 크리센-4-일, 크리센-5-일, 크리센-6-일, 나프타센-1-일, 나프타센-2-일, 나프타센-5-일, 페릴렌-1-일, 페릴렌-2-일, 페릴렌-3-일, 펜타센-1-일, 펜타센-2-일, 펜타센-5-일, 펜타센-6-일이다.

[0564] 벤조이미다졸 유도체의 구체예는 1-페닐-2-(4-(10-페닐안트라센-9-일)페닐)-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(3-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 5-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)-1,2-디페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 1-(4-(10-(나프탈렌-2-일)안트라센-9-일)페닐)-2-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 1-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-2-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, 5-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)-1,2-디페닐-1H-벤조[d]이미다졸이다.

[0565] 전자 수송층 또는 전자 주입층에는, 추가로 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료를 환원할 수 있는 물질을 함유하고 있어도 된다. 이 환원성 물질은 일정한 환원성을 갖는 것이면 여러 가지 것이 사용되고, 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착물, 알칼리 토금속의 유기 착물 및 희토류 금속의 유기 착물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0566] 바람직한 환원성 물질로는, Na (일함수 2.36 eV), K (동 2.28 eV), Rb (동 2.16 eV) 또는 Cs (동 1.95 eV) 등의 알칼리 금속이나, Ca (동 2.9 eV), Sr (동 2.0 ~ 2.5 eV) 또는 Ba (동 2.52 eV) 등의 알칼리 토금속을 들 수 있고, 일함수가 2.9 eV 이하인 것이 특히 바람직하다. 이들 중, 보다 바람직한 환원성 물질은 K, Rb 또는 Cs 의 알칼리 금속이고, 더욱 바람직하게는 Rb 또는 Cs 이고, 가장 바람직한 것은 Cs 이다. 이들 알칼리 금속은, 특히 환원 능력이 높고, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료에의 비교적 소량의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다. 또, 일함수가 2.9 eV 이하의 환원성 물질로서 이들 2 종 이상의 알칼리 금속의 조합도 바람직하고, 특히, Cs 를 함유한 조합, 예를 들어, Cs 와 Na, Cs 와 K, Cs 와 Rb, 또는 Cs 와 Na 와 K 의 조합이 바람직하다. Cs 를 함유함으로써, 환원 능력을 효율적으로 발휘할 수 있고, 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성하는 재료에의 첨가에 의해, 유기 EL 소자에 있어서의 발광 휘도의 향상이나 장수명화가 도모된다.

[0567] <유기 전계 발광 소자에 있어서의 음극>

[0568] 음극 (108) 은 전자 주입층 (107) 및 전자 수송층 (106) 을 개재하여 발광층 (105) 에 전자를 주입하는 역할을 하는 것이다.

[0569] 음극 (108) 을 형성하는 재료로는, 전자를 유기층에 효율적으로 주입할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않지만, 양극 (102) 을 형성하는 재료와 동일한 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 주석, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금, 철, 아연, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘 및 마그네슘 등의 금속 또는 그들의 합금 (마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 불화리튬/알루미늄 등의 알루미늄-리튬 합금 등) 등이 바람직하다. 전자 주입 효율을 높여 소자 특성을 향상시키기 위해서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 칼슘, 마그네슘

또는 이들 저일함수 금속을 함유하는 합금이 유효하다. 그러나, 이들 저일함수 금속은 일반적으로 대기 중에서 불안정한 경우가 많다. 이 점을 개선하기 위해서, 예를 들어, 유기층에 미량의 리튬, 세슘이나 마그네슘을 도핑하여 안정성이 높은 전극을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그 밖의 도펀트로는, 불화리튬, 불화세슘, 산화리튬 및 산화세슘과 같은 무기염도 사용할 수 있다. 단, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0570] 또한, 전극 보호를 위해서 백금, 금, 은, 구리, 철, 주석, 알루미늄 및 인듐 등의 금속, 또는 이들 금속을 사용한 합금, 그리고 실리카, 티타니아 및 질화규소 등의 무기물, 폴리비닐알코올, 염화비닐, 탄화수소계 고분자 화합물 등을 적층하는 것이 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들 전극의 제조법도, 저항 가열, 전자선 빔, 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 코팅 등, 도통을 취할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.

[0571] <각 층에서 사용해도 되는 결착제>

[0572] 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 사용되는 재료는 단독으로 각 층을 형성할 수 있지만, 고분자 결착제로서 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리(N-비닐카르바졸), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부타디엔, 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸셀룰로오스, 아세트산비닐 수지, ABS 수지, 폴리우레탄 수지 등의 용제 가용성 수지나, 페놀 수지, 자일렌 수지, 석유 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등의 경화성 수지 등에 분산시켜 사용하는 것도 가능하다.

[0573] <유기 전계 발광 소자의 제조 방법>

[0574] 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은 각 층을 구성할 재료를 증착법, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링, 분자 적층법, 인쇄법, 스핀 코트법 또는 캐스트법, 코팅법 등의 방법으로 박막으로 함으로써 형성할 수 있다. 이와 같이 하여 형성된 각 층의 막두께에 대해서는 특별히 한정은 없고, 재료의 성질에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 통상적으로 2 ㎚ ~ 5000 ㎚ 의 범위이다. 막두께는 통상적으로 수정 발진식 막두께 측정 장치 등으로 측정할 수 있다. 증착법을 사용하여 박막화하는 경우, 그 증착 조건은 재료의 종류, 막의 목적으로 하는 결정 구조 및 회합 구조 등에 따라 상이하다. 증착 조건은 일반적으로 보트 가열 온도 50 ~ 400 ℃, 진공도 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa, 증착 속도 0.01 ~ 50 ㎚/초, 기판 온도 -150 ~ +300 ℃, 막두께 2 ㎚ ~ 5 ㎛ 의 범위에서 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

[0575] 다음으로, 유기 전계 발광 소자를 제조하는 방법의 일례로서, 양극/정공 주입층/정공 수송층/호스트 재료와 도펀트 재료로 이루어지는 발광층/전자 수송층/전자 주입층/음극으로 이루어지는 유기 전계 발광 소자의 제조법에 대해 설명한다. 적당한 기판 상에 양극 재료의 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 양극을 제조한 후, 이 양극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층의 박막을 형성시킨다. 이 위에 호스트 재료와 도펀트 재료를 공증착하여 박막을 형성시켜 발광층으로 하고, 이 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층을 형성시키고, 또한 음극용 물질로 이루어지는 박막을 증착법 등에 의해 형성시켜 음극으로 함으로써, 목적으로 하는 유기 전계 발광 소자가 얻어진다. 또한, 상기 서술한 유기 전계 발광 소자의 제조에 있어서는, 제조 순서를 반대로 하여, 음극, 전자 주입층, 전자 수송층, 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층, 양극의 순서로 제조할 수도 있다.

[0576] 이와 같이 하여 얻어진 유기 전계 발광 소자에 직류 전압을 인가하는 경우에는, 양극을 +, 음극을 - 의 극성으로 하여 인가하면 되고, 전압 2 ~ 40 V 정도를 인가하면, 투명 또는 반투명의 전극측 (양극 또는 음극, 및 양방) 으로부터 발광을 관측할 수 있다. 또, 이 유기 전계 발광 소자는 펄스 전류나 교류 전류를 인가했을 경우에도 발광한다. 또한, 인가하는 교류의 파형은 임의여도 된다.

[0577] <유기 전계 발광 소자의 응용예>

[0578] 또, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치 또는 유기 전계 발광 소자를 구비한 조명 장치 등에도 응용할 수 있다.

[0579] 유기 전계 발광 소자를 구비한 표시 장치 또는 조명 장치는 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자와 공지된 구동 장치를 접속하는 등 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 직류 구동, 펄스 구동, 교류 구동 등 공지된 구동 방법을 적절히 사용하여 구동시킬 수 있다.

[0580] 표시 장치로는, 예를 들어, 컬러 플랫 패널 디스플레이 등의 패널 디스플레이, 플렉시블 컬러 유기 전계 발광 (EL) 디스플레이 등의 플렉시블 디스플레이 등을 들 수 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 평10-335066호, 일본 공개특허공보 2003-321546호, 일본 공개특허공보 2004-281086호 등 참조). 또, 디스플레이의 표시 방식

으로는, 예를 들어, 매트릭스 및/또는 세그먼트 방식 등을 들 수 있다. 또한, 매트릭스 표시와 세그먼트 표시는 동일한 패널 중에 공존하고 있어도 된다.

[0581] 매트릭스란, 표시를 위한 화소가 격자상이나 모자이크상 등 이차원적으로 배치된 것을 말하고, 화소의 집합으로 문자나 화상을 표시한다. 화소의 형상이나 사이즈는 용도에 따라 정해진다. 예를 들어, PC, 모니터, 텔레비전의 화상 및 문자 표시에는, 통상적으로 한 변이 300 ㎛ 이하인 사각형의 화소가 사용되고, 또, 표시 패널과 같은 대형 디스플레이의 경우에는, 한 변이 ㎜ 오더의 화소를 사용하게 된다. 모노크로 표시의 경우에는, 동일한 색의 화소를 배열하면 되지만, 컬러 표시의 경우에는, 적, 녹, 청의 화소를 나열하여 표시시킨다. 이 경우, 전형적으로는 델타 타입과 스트라이프 타입이 있다. 그리고 이 매트릭스의 구동 방법으로는, 선 (線) 순차 구동 방법이나 액티브 매트릭스 중 어느 것이어도 된다. 선 순차 구동 쪽이 구조가 간단하다는 이점이 있지만, 동작 특성을 고려했을 경우, 액티브 매트릭스 쪽이 우수한 경우가 있으므로, 이것도 용도에 따라 구분하여 사용하는 것이 필요하다.

[0582] 세그먼트 방식 (타입) 에서는, 미리 정해진 정보를 표시하도록 패턴을 형성하여, 정해진 영역을 발광시키게 된다. 예를 들어, 디지털 시계나 온도계에 있어서의 시각이나 온도 표시, 오디오 기기나 전자 조리기 등의 동작 상태 표시 및 자동차의 패널 표시 등을 들 수 있다.

[0583] 조명 장치로는, 예를 들어, 실내 조명 등의 조명 장치, 액정 표시 장치의 백라이트 등을 들 수 있다 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2003-257621호, 일본 공개특허공보 2003-277741호, 일본 공개특허공보 2004-119211호 등 참조). 백라이트는 주로 자발광하지 않는 표시 장치의 시인성을 향상시킬 목적으로 사용되고, 액정 표시 장치, 시계, 오디오 장치, 자동차 패널, 표시판 및 표지 등에 사용된다. 특히, 액정 표시 장치, 그 중에서도 박형화가 과제로 되고 있는 PC 용도의 백라이트로는, 종래 방식의 것이 형광등이나 도광판으로 이루어져 있기 때문에 박형화가 곤란한 것을 생각하면, 본 실시형태에 관련된 발광 소자를 사용한 백라이트는 박형으로 경량이 특징이 된다.

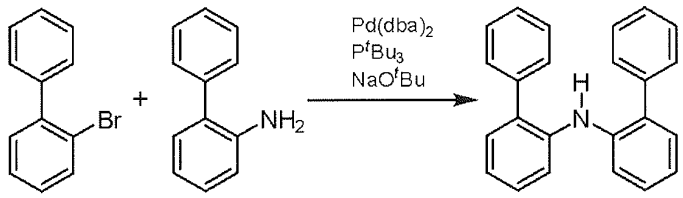
[0584] 실시예

[0585] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명해가지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 먼저, 실시예에서 사용한 다고리 방향족 화합물의 합성예에 대해 이하에 설명한다.

[0586] 합성예 (1) :

[0587] 4b-아자-12b-티오포스파디벤조[g,p]크리센의 합성

[0588] [화학식 136]



[0589]

[0590] 먼저, 2-아미노비페닐 (16.9 g, 0.10 ㏖), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 (0.575 g, 1.0 ㎜ol), t-부톡시나트륨 (14.4 g, 0.15 ㏖) 및 톨루엔 (100 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, 0 ℃ 에서 2-브로모비페닐 (23.1 g, 0.10 ㏖) 을 첨가하고, 실온에서 7 시간 교반한 후, 플로리실 여과를 하고, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어지는 갈색의 유상 물질에 헥산을 사용하여 트리튜레이션함으로써, 백색 분말로서 비스(비페닐-2-일)아민을 얻었다 (32.1 g, 수율 98 %).

^{1}H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 5.79 (s, 1H), 6.92 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.1

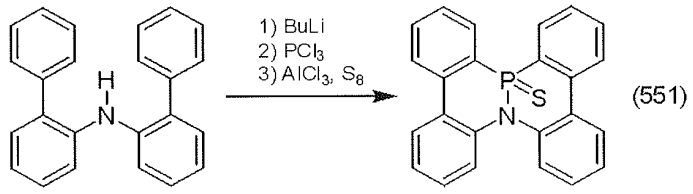
7-7.27 (m, 14H), 7.40 (d, 2H, J = 8.1 Hz)

^{13}C NMR (δ ppm in $CDCl_3$) 117.0, 120.8, 127.2, 128.1, 128.7, 129.0, 13

0.6, 132.0, 138.9, 140.1.

[0591]

[0592] [화학식 137]



(551)

[0593]

[0594] 다음으로, 비스(비페닐-2-일)아민 (3.21 g, 10.0 mmol) 및 THF (50 ml) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (6.13 ml, 1.63 M, 10.0 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후, 3 염화인 (1.37 g, 10.0 mmol) 을 첨가하고, 1 시간 교반한 후, 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (80 ml) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (4.00 g, 30.0 mmol) 및 황 (0.481 g, 15.0 mmol) 을 첨가하고, 120 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (3.36 g, 30.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백색 분말로서 식 (551) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.725 g, 수율 19 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 381.0741[M]+; found 381.0746.

^{1}H NMR (δ ppm in CD_2Cl_2 at -40 ℃); 6.65(d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.01(t, 1H, J = 7.2 Hz), 7.09(t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.19 (dd, 1H, J = 7.8, 13.8 Hz), 7.31 (td, 1H, J = 3.0, 7.8 Hz), 7.54 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.62 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.65-7.69 (m, 2H), 7.75 (td, 1H, J = 3.0, 7.8 Hz), 7.84-7.91 (m, 3H), 8.05 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 8.09 (t, 1H, J = 7.2 Hz), 8.58 (dd, 1H, J = 7.8, 15.6 Hz)

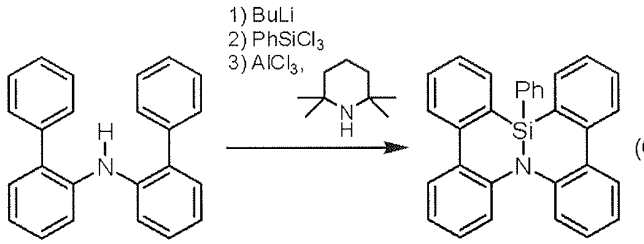
^{13}C NMR (δ ppm in CD_2Cl_2 at -40 ℃); 118.1, 120.8, 121.2, 122.3, 124.4, 126.5, 128.1, 128.5, 128.6, 128.7, 128.9, 129.3, 130.2 (2C), 131.6, 132.1, 132.8, 132.9, 134.4, 134.5, 135.2, 135.3, 136.2, 141.5

[0595]

[0596] 합성예 (2) :

[0597] 4b-아자-12b-페닐-12b-실라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0598] [화학식 138]



(601)

[0599]

[0600] 비스(비페닐-2-일)아민 (0.321 g, 1.00 mmol) 및 테트라하이드로푸란 (5 ml) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서, 부틸리튬의 헥산 용액 (0.62 ml, 1.60 M, 1.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 페닐트리클로로실란 (0.212 g, 1.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (0.533 g, 4.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.233 g, 1.50 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.449 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백색 분말로서 식 (601) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.064 g, 수율 15 %).

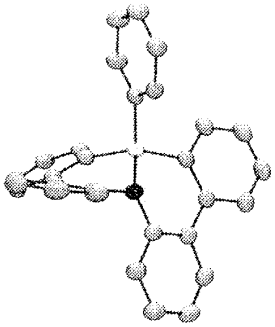
[0601] 또, 식 (601) 로 나타내는 화합물은 헥산으로부터 재결정함으로써 무색 침상 결정이 얻어지고, X 선 결정 구조 해석에 의해 구조를 결정하였다.

HRMS(FAB) m/z; calcd. 423.1443[M]+; found 423.1426.

[0602] X-ray crystal structure

[0603] [화학식 139]

[0604]



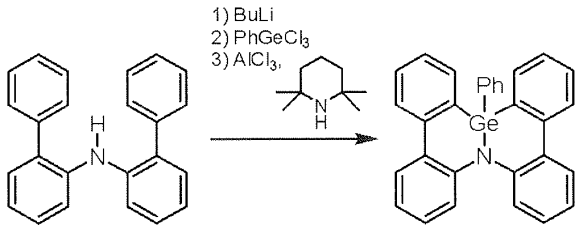
Formula	$C_{30}H_{21}NSi$	Abs. Coefficient, cm^{-1}	0.127
Formula Weight	423.57	F(000)	888.00
Temperature, K	100(2)	Crystal Size, mm^3	0.05, 0.02, 0.01
Wavelength, Å	0.71069	$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, deg	3.78, 51.0
Crystal System	Monoclinic	Index Ranges	$-10 \le h \le 11$
Space Group	$P2_1/n$ (No. 14)		$-18 \le k \le 19$
a, Å	9.2321(2)		$-17 \le l \le 17$
b, Å	16.4740(4)	Reflections (unique)	3878
c, Å	14.2878(3)	Reflections ($I > 2.0\sigma(I)$)	3371
α, deg	90	Parameters	289
β, deg	96.1539(8)	GOF on F^2	1.087
γ, deg	90	R_1 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0538
Volume, Å	2160.50(8)	R, wR_2 (all data)	0.0632, 0.1387
Z	4	Largest diff peak and hole, e. $Å^{-3}$	0.560, -0.494
$Density_{calcd}$, $g \cdot cm^{-3}$	1.302		

[0605] 합성예 (3) :

[0606] 4b-아자-12b-게르마-12b-페닐디벤조[g,p]크리센의 합성

[0607] [화학식 140]

[0608]



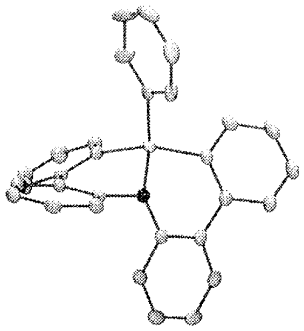
[0609] 비스(비페닐-2-일)아민 (0.643 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (80 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 ㎖, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 페닐트리클로로게르마늄 (0.512 g, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.466 g, 3.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.12 g, 10.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.389 g, 수율 42 %).

[0610] 또, 표제 화합물은 헥산으로부터 재결정함으로써 무색 기둥상 결정이 얻어지고, X 선 결정 구조 해석에 의해 구조를 결정하였다.

HRMS(MALDI) m/z; calcd. 470.0964[M+H]+; found 470.0980.

[0611] X-ray crystal structure

[0612] [화학식 141]



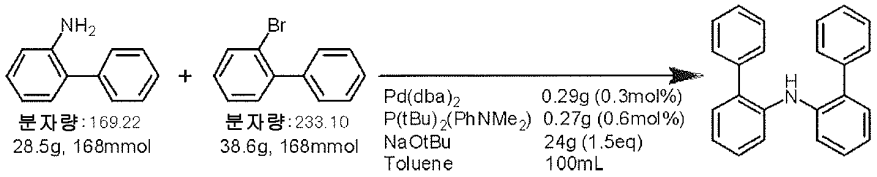
Formula	$C_{30}H_{21}NGe$	Abs. Coefficient, cm^{-1}	1.416
Formula Weight	468.09	F(000)	480.00
Temperature, K	173	Crystal Size, mm^3	0.2, 0.2, 0.2
Wavelength, Å	0.71070	$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, deg	6.3, 54.9
Crystal System	Triclinic	Index Ranges	$-11 \le h \le 11$
Space Group	P-1 (No. 2)		$-12 \le k \le 12$
a, Å	9.655(3)		$-15 \le l \le 15$
b, Å	10.225(2)	Reflections (unique)	4293
c, Å	12.886(3)	Reflections ($I > 2.0\sigma(I)$)	3856
α, deg	67.894(11)	Parameters	289
β, deg	71.624(11)	GOF on F^2	1.046
γ, deg	72.722(13)	R_1 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0300
Volume, Å	1095.4(5)	R, wR_2 (all data)	0.0347, 0.0705
Z	2	Largest diff peak and hole, e. $Å^{-3}$	0.440, -0.290
$Density_{calcd}$, $g \cdot cm^{-3}$	1.419		

[0613]

[0614] 합성예 (4) :

[0615] 4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

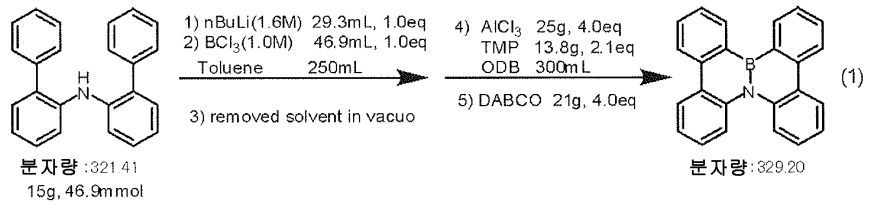
[0616] [화학식 142]



[0617]

[0618] 먼저, [1,1'-비페닐]-2-아민 (28.5 g), 2-브로모-1,1'-비페닐 (38.6 g), 나트륨-t-부톡사이드 (24.0 g), $Pd(dba)_2$ (0.29 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.27 g) 및 톨루엔 (100 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 70 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔) 로 정제하여, 디([1,1'-비페닐]-2-일)아민 (54.0 g) 을 얻었다.

[0619] [화학식 143]



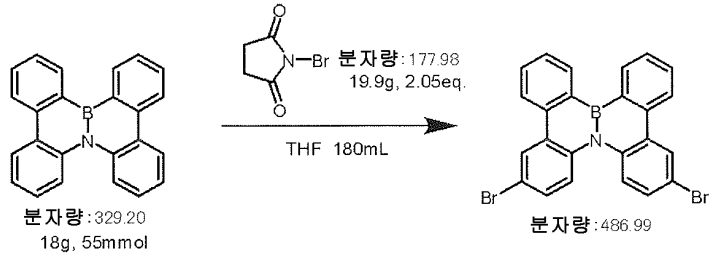
[0620]

[0621] 다음으로, 디([1,1'-비페닐]-2-일)아민 (15.0 g) 및 톨루엔 (250 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -75 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 1.6 M 헥산 용액 (29.3 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 그 후, 다시 -75 ℃ 까지 냉각시키고, 3 염화붕소의 1.0 M 헵탄 용액 (46.9 ㎖) 을 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 (300 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (13.8 g), 3 염화알루미늄 (25.0 g) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 「DABCO」 (21.0 g) 를 첨가하여 교반 후, 톨루엔 (500 ㎖) 및 셀라이트를 첨가하여 교반한 후, 약 1 시간 정치시켰다. 이어서, 석출한 침전을 셀라이트를 깐 기리야마 깔때기를 사용한 흡인 여과로 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 또한 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/아세트산에틸/트리에틸아민 = 90/10/1 (용량비)) 로 정제 후, 아세트산에틸/헵탄 혼합 용매로 재침전시켜, 식 (1) 로 나타내는 화합물 (8.2 g) 을 얻었다.

[0622] 합성예 (5) :

[0623] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0624] [화학식 144]



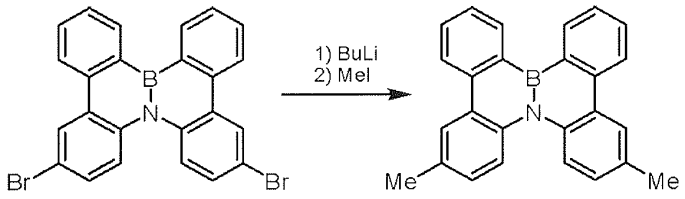
[0625]

[0626] 질소 분위기하, 4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (18.0 g) 의 THF (180 ㎖) 용액에, N-브로모숙신이미드 (NBS) (19.9 g) 를 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아황산나트륨 수용액을 첨가하고, THF 를 감압 증류 제거한 후, 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/아세트산에틸/트리에틸아민 = 95/5/1 (용량비)) 로 정제하여, 표제 화합물 (24.7 g) 을 얻었다.

[0627] 합성예 (6) :

[0628] 2,7-디메틸-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0629] [화학식 145]



[0630]

[0631] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (0.243 g, 0.50 mmol) 및 톨루엔 (5.0 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (0.63 ㎖, 1.60 M, 1.00 mmol) 을 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반한 후, 요오드화메틸 (0.178 g, 1.00 mmol) 을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.228 g, 수율 20 %).

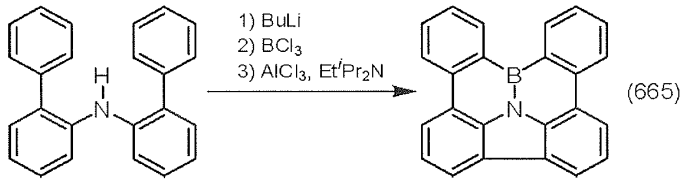
[0632] HRMS(EI) m/z; calcd. 357.1689[M]+; found 357.1692.

^{11}B NMR (δ ppm in C_6D_6) 34.0.

[0633] 합성예 (7) :

[0634] 14b^{1}-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센의 합성

[0635] [화학식 146]



[0636]

[0637] 비스(비페닐-2-일)아민 (0.643 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.23 ㎖, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 ㎖, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (20 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol), 에틸디이소프로필아민 (0.258 g, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 180 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.896 g, 8.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제

거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 식 (665) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.255 g, 수율 39 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 327.1219[M]+; found 327.1215.

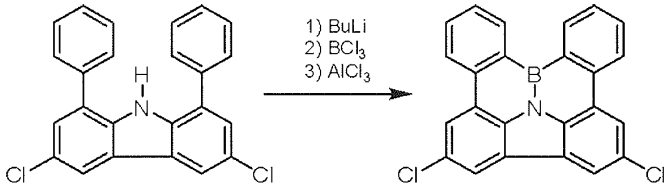
^{1}H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 7.66-7.72 (m, 4H), 7.84 (td, 2H, J = 1.4, 8.2 Hz), 8.21 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.43 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.67 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 9.18 (d, 2H, J = 7.8 Hz).

[0638]

[0639] 합성예 (8) :

[0640] 6,9-디클로로-14b^1-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센의 합성

[0641] [화학식 147]



[0642]

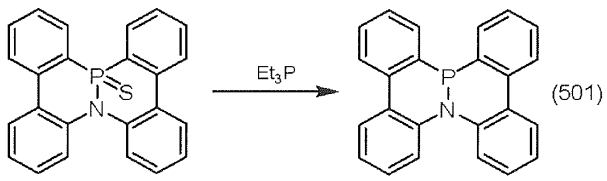
[0643] 3,6-디클로로-1,8-디페닐카르바졸 (0.971 g, 2.50 mmol) 및 톨루엔 (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.56 ㎖, 1.60 M, 2.50 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.50 ㎖, 1.00 M, 2.50 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (50 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.33 g, 10.0 mmol) 을 첨가하고, 160 ℃ 에서 14 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.12 g, 10.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 황갈색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.297 g, 수율 30 %).

[0644] HRMS(EI) m/z ; calcd. 395.0440[M]$^+$; found 395.0426.

[0645] 합성예 (9) :

[0646] 4b-아자-12b-포스파디벤조[g,p]크리센의 합성

[0647] [화학식 148]



[0648]

[0649] 4b-아자-12b-티오포스파디벤조[g,p]크리센 (0.114 g, 0.30 mmol) 및 트리에틸포스핀 (0.039 g, 0.33 mmol) 에 아르곤 분위기하, 0 ℃ 에서 클로로벤젠 (3.0 ㎖) 을 첨가하고 120 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고 헥산을 첨가하여 트리튜레이션함으로써, 백색 분말로서 식 (501) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.073 g, 수율 70 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 349.1020[M]+; found 349.1013.

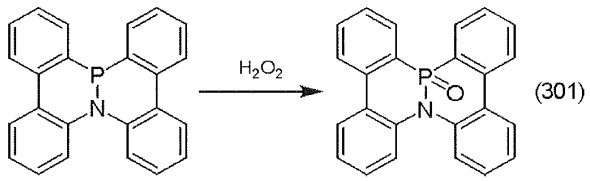
^{31}P NMR (δ ppm in C_6D_6) 12.7.

[0650]

[0651] 합성예 (10) :

[0652] 4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

[0653] [화학식 149]



(301)

[0654]

[0655] 4b-아자-12b-포스파디벤조[g,p]크리센 (0.070 g, 0.20 mmol) 및 디클로로메탄 (2.0 ㎖) 에 대해 30 % 과산화수소수 (2.0 ㎖) 를 첨가하고, 실온에서 6 시간 교반하였다. 추출한 유기층의 용매를 감압하 증류 제거하고, 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 식 (301) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.066 g, 수율 90 %).

HRMS(ESI) m/z; calcd. 366.1042[M+H]$^+$; found 366.1032.

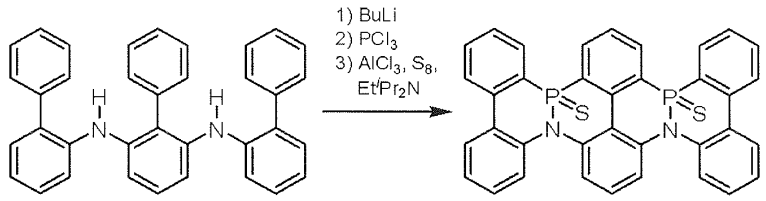
^{31}P NMR (δ ppm in C_6D_6) 6.6.

[0656]

[0657] 합성예 (11) :

[0658] 8b,19b-디아자-11b,22b-디티오포스파헥사벤조[a,c,fg,j,l,op]테트라센의 합성

[0659] [화학식 150]



[0660]

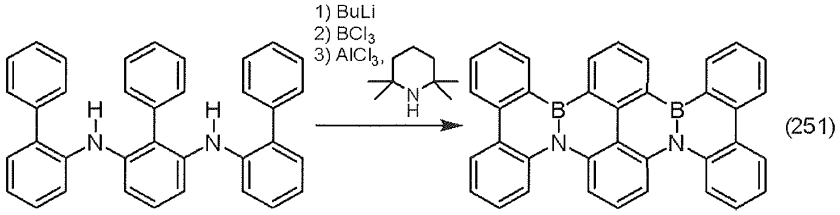
[0661] N,N'-비스(비페닐-2-일)-2,6-디아미노비페닐 (0.977 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (20 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (2.45 ㎖, 1.63 M, 4.0 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후, 3 염화인 (0.549 g, 4.0 mmol) 을 첨가하고, 1 시간 교반한 후, 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (40 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (2.13 g, 16.0 mmol), 황 (0.192 g, 6.0 mmol) 및 에틸디이소프로필아민 (1.55 g, 12.0 mmol) 을 첨가하고, 120 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.79 g, 16.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.122 g, 수율 10 %).

[0662] HRMS(FAB) m/z ; calcd. 609.0778[M+H]$^+$; found 609.0762.

[0663] 합성예 (12) :

[0664] 8b,19b-디아자-11b,22b-디보라헥사벤조[a,c,fg,j,l,op]테트라센의 합성

[0665] [화학식 151]



(251)

[0666]

[0667] N,N'-비스(비페닐-2-일)-2,6-디아미노비페닐 (0.977 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (20 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (2.45 ㎖, 1.63 M, 4.0 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (4.00 ㎖, 1.00 M, 4.0 mmol) 을

첨가하고, 1 시간 교반한 후, 실온으로 승온시키고, 추가로 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (40 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (2.13 g, 16.0 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.192 g, 6.0 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.79 g, 16.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 식 (251) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.122 g, 수율 40 %).

Anal. calcd for $C_{36}H_{22}N_2B_2C$, 85.76; H, 4.40; N, 5.56. found C, 85.85; H, 4.24; N, 5.66.

^{1}H NMR (δ ppm in CS_2/CD_2Cl_2=2/1, 600 MHz) 7.31-7.34 (m, 4H, NCCCHCH), 7.55 (t, J = 8.4 Hz, 1H, NCCHCHCHCN), 7.61 (td, J = 1.2, 7.2 Hz, 2H, BCCHCHCHCH), 7.78 (td, J = 1.2, 7.2 Hz, 2H, BCCHCHCHCH), 7.91 (t, J = 7.2 Hz, 1H, BCCHCHCHCB), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 2H, NCCHCHCHCN), 8.11-8.13 (m, 2H, NCCHCHCHCH), 8.32-8.35 (m, 2H, NCCCH), 8.40 (d, J = 7.2 Hz, 2H, BCCCH), 8.71 (d, J = 7.2 Hz, 2H, BCCHCHCHCH), 8.96 (d, J = 7.2 Hz, 2H, BCCHCHCHCB)

^{13}C NMR (δ ppm in CS_2/CD_2Cl_2=2/1, 151 MHz) 114.3 (2C), 119.2, 121.8 (2C), 123.1 (2C), 123.4 (2C), 125.7, 125.8 (2C), 126.2, 126.7 (2C), 127.1 (2C), 128.1 (2C), 130.5 (br, 2C, CBCCCBC), 131.4 (2C), 133.0 (br, 2C, CBCCCBC), 135.8 (2C), 137.5 (4C), 137.6 (2C), 138.9, 139.0 (2C)

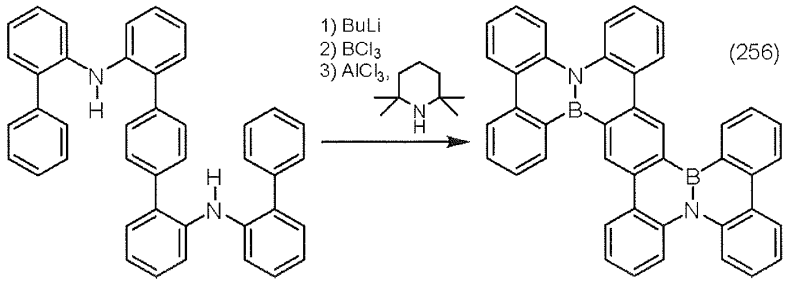
^{11}B NMR (δ ppm in CS_2/CD_2Cl_2=2/1, 193 MHz) 36.5.

[0668]

[0669] 합성예 (13) :

[0670] 4b,17b-디아자-9b,22b-디보라테트라벤조[a,c,f,m]페난트로[9,10-k]테트라펜의 합성

[0671] [화학식 152]



[0672]

[0673] N,N"-비스(비페닐-2-일)-2,2"-디아미노테르페닐 (0.565 g, 1.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (0.62 ㎖, 1.63 M, 1.0 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (1.00 ㎖, 1.00 M, 1.0 mmol) 을 첨가하고, 1 시간 교반한 후, 실온으로 승온시키고, 추가로 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (20 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (2.13 g, 16.0 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.192 g, 6.0 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.79 g, 16.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 식 (256) 으로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.133 g, 수율 23 %).

HRMS(FAB) m/z; calcd. 580.2282[M]$^+$; found 580.2296.

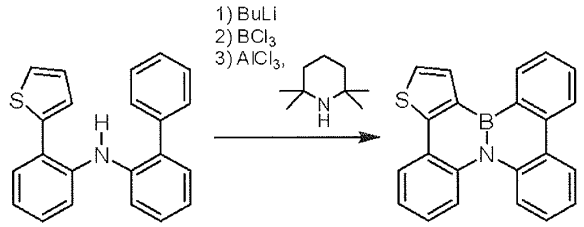
^{11}B NMR (δ ppm in CS_2/C_6D_6=2/1, 126 MHz) 35.7.

[0674]

[0675] 합성예 (14) :

[0676] 11b-아자-3b-보라벤조[11,12]크리세노[6,5-b]티오펜의 합성

[0677] [화학식 153]

[0678] 

[0679] N-[(2-티에닐)페닐]-N-(비페닐-2-일)아민 (0.655 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 mℓ) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 mℓ, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 mℓ, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 mℓ) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.621 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.054 g, 수율 8 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 335.0940[M]+; found 335.0926.

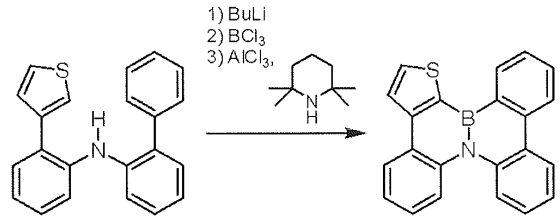
^{1}H NMR (δ ppm in C_6D_6, 392 MHz) 6.92-7.11 (m, 5H), 7.39 (td, J = 0.9, 7.6 Hz, 1H), 7.50 (td, J = 1.8, 7.2 Hz, 1H), 7.91-8.00 (m, 4H), 8.11-8.16 (m, 2H), 8.63 (dd, J = 0.9, 7.6 Hz, 1H).

[0680]

[0681] 합성예 (15) :

[0682] 11b-아자-3b-보라벤조[11,12]크리세노[5,6-b]티오펜의 합성

[0683] [화학식 154]

[0684] 

[0685] N-[(3-티에닐)페닐]-N-(비페닐-2-일)아민 (0.655 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 mℓ) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 mℓ, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 mℓ, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 mℓ) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.621 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.020 g, 수율 3 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 335.0940[M]+; found 335.0943.

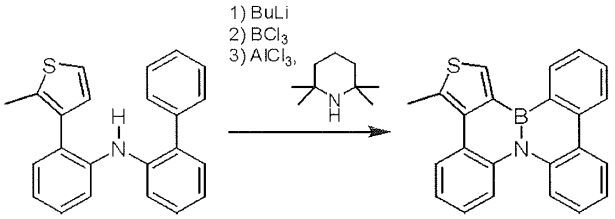
^{1}H NMR (δ ppm in C_6D_6, 392 MHz) 7.00-7.05 (m, 2H), 7.07-7.12 (m, 2H), 7.40-7.50 (m, 3H), 7.63 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 7.94 (dd, J = 1.8, 8.1 Hz, 1H), 8.03 (dd, J = 1.3, 8.5 Hz, 1H), 8.08-8.15 (m, 3H), 8.95 (dd, J = 1.4, 7.6 Hz, 1H).

[0686]

[0687] 합성예 (16) :

[0688] 1-메틸-11b-아자-3b-보라벤조[11,12]크리세노[5,6-c]티오펜의 합성

[0689] [화학식 155]

[0690] 

[0691] N-[(3-(2-메틸)티에닐)페닐]-N-(비페닐-2-일)아민 (0.683 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 ㎖, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 ㎖, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.621 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 18 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 갈색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.035 g, 수율 5 %).

HRMS(MALDI) m/z; calcd. 349.1091[M]+; found 349.1088.

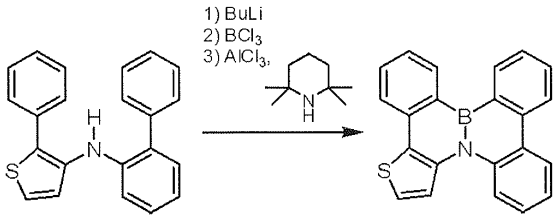
^{11}B NMR (δ ppm in C_6D_6, 126 MHz) 32.5.

[0692]

[0693] 합성예 (17) :

[0694] 3b-아자-11b-보라벤조[11,12]크리세노[6,5-b]티오펜의 합성

[0695] [화학식 156]

[0696] 

[0697] N-([1,1'-비페닐]-2-일)-2-페닐티오펜-3-아민 (0.655 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 ㎖, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 ㎖, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.621 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백황색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.030 g, 수율 4 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 335.0940[M]+; found 335.0929.

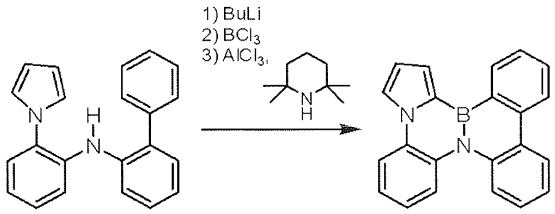
^{11}B NMR (δ ppm in C_6D_6, 126 MHz) 34.5.

[0698]

[0699] 합성예 (18) :

[0700] 12b-아자-4b-보라디벤조[l,k]피롤로[1,2-f]페난트리딘의 합성

[0701] [화학식 157]



[0702]

[0703] N-(2-(1H-피롤-1-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-2-아민 (0.621 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ml) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 ml, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 ml, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 ml) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.466 g, 3.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (1.12 g, 10.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 백색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.023 g, 수율 4 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 318.1328[M]+; found 318.1324.

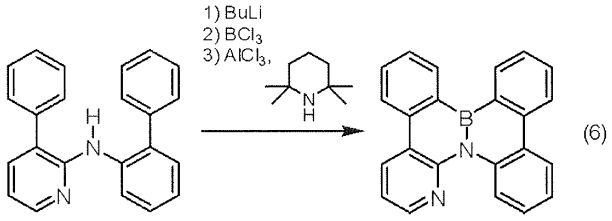
^{1}H NMR (δ ppm in C_6D_6, 392 MHz) 6.72-6.73 (m, 1H), 6.76-6.80 (m, 1H), 6.85-6.89 (m, 1H), 7.01-7.09 (m, 2H), 7.28 (dd, J = 1.3, 8.5 Hz, 1H), 7.35-7.39 (m, 1H), 7.46-7.51 (m, 2H), 7.55 (dd, J = 1.3, 3.6 Hz, 1H), 7.80 (dd, J = 1.3, 8.5 Hz, 1H), 7.86-7.89 (m, 1H), 8.09-8.13 (m, 2H), 8.71 (dd, J = 1.3, 7.6 Hz, 1H).

[0704]

[0705] 합성예 (19) :

[0706] 4b-아자-12b-보라벤조[f]페난트로[9,10-h]퀴놀린의 합성

[0707] [화학식 158]



(6)

[0708]

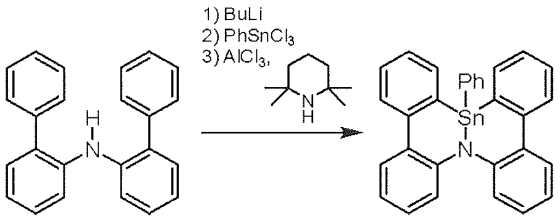
[0709] N-([1,1'-비페닐]-2-일)-3-페닐피리딘-2-아민 (0.645 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (10 ml) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (1.25 ml, 1.60 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (2.00 ml, 1.00 M, 2.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (10 ml) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.621 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 24 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 식 (6) 으로 나

타내는 화합물을 얻을 수 있다.

[0710] 합성예 (20) :

[0711] 4b-아자-12b-페닐-12b-스탄나디벤조[g,p]크리센의 합성

[0712] [화학식 159]

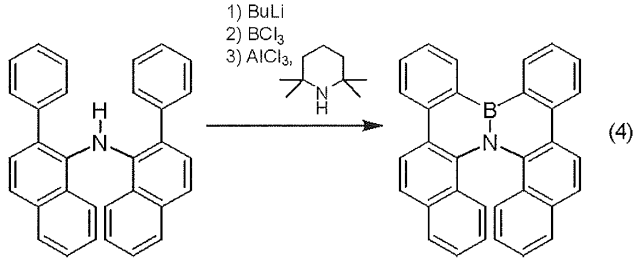
[0713] 

[0714] 비스(비페닐-2-일)아민 (0.321 g, 1.00 mmol) 및 THF (10 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (0.63 ㎖, 1.60 M, 1.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후, -78 ℃ 에서 페닐트리클로로스타난 (0.302 g, 1.00 mmol) 을 첨가하고 1 시간 교반 후, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (0.533 g, 4.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.232 g, 1.50 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.448 g, 4.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 표제 화합물을 얻을 수 있다.

[0715] 합성예 (21) :

[0716] 6c-아자-16b-보라디벤조[c,p]나프토[1,2-g]크리센의 합성

[0717] [화학식 160]

[0718] 

[0719] 비스(2-페닐나프탈렌-1-일)아민 (5.91 g, 14.0 mmol) 및 톨루엔 (70 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (8.75 ㎖, 1.60 M, 14.0 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 5 분 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 2 시간 반 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (14.0 ㎖, 1.00 M, 14.0 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (14.9 g, 112 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (9.53 ㎖, 56.0 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (12.6 g, 112 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 헥산 세정에 의해 단리함으로써 갈색 분말로서 식 (4) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (4.27 g, 수율 68 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 429.1694[M]+; found 429.1698.

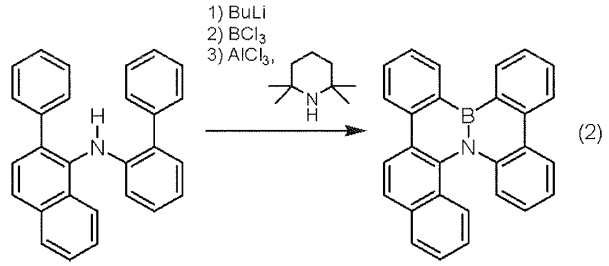
^{1}H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 6.65-6.69 (m, 2H), 7.11 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 7.16 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.64-7.70 (m, 4H), 7.79 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.86 (dd, 2H, J = 0.9, 7.6 Hz), 8.48 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 8.60 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.84 (d, 2H, J = 7.1 Hz).

[0720]

[0721] 합성예 (22) :

[0722] 6c-아자-14b-보라트리벤조[c,g,p]크리센의 합성

[0723] [화학식 161]



(2)

[0724]

[0725] N-([1,1'-비페닐]-2-일)-2-페닐나프탈렌-1-아민 (0.559 g, 1.51 mmol) 및 톨루엔 (7.5 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (0.940 ㎖, 1.60 M, 1.50 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 10 분 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 반 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (1.50 ㎖, 1.00 M, 1.50 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (0.800 g, 6.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.510 ㎖, 3.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.675 g, 6.01 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 갈색 분말로서 식 (2) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.132 g, 수율 23 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 379.1532[M]+; found 379.1521.

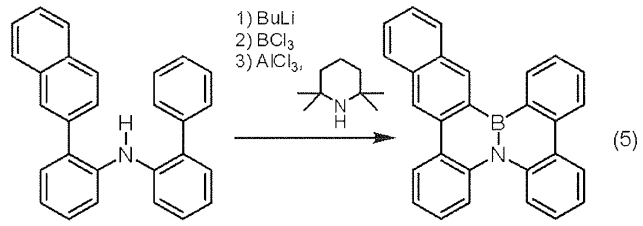
^{1}H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 7.04-7.06 (m, 2H), 7.10-7.15 (m, 1H), 7.18-7.22 (m, 1H), 7.37-7.41 (m, 1H), 7.58-7.62 (m, 2H), 7.63-7.67 (m, 1H), 7.77-7.89 (m, 4H), 8.30 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 8.44 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.46 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.51 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.74-8.77 (m, 2H).

[0726]

[0727] 합성예 (23) :

[0728] 4b-아자-14b-보라트리벤조[a,c,f]테트라펜의 합성

[0729] [화학식 162]



(5)

[0730]

[0731] N-(2-(나프탈렌-2-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-2-아민 (0.370 g, 0.996 mmol) 및 톨루엔 (5.0 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (0.625 ㎖, 1.60 M, 1.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 15 분 후 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 반 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (1.00 ㎖, 1.00 M, 1.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (1.07 g, 8.00 mmol) 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (0.680 ㎖, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (0.897 g, 8.00 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 갈색 분말로서 식 (5) 로 나타내는 화합물을 얻었다 (0.219 g, 수율 55 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 379.1532[M]+; found 379.1538.

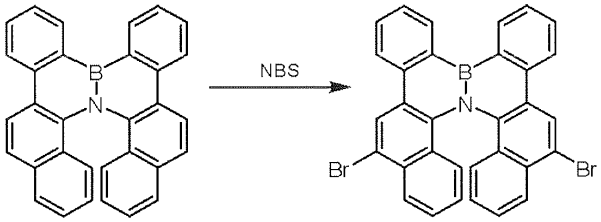
1H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 7.26-7.38 (m, 4H), 7.49-7.53 (m, 1H), 7.54-7.60 (m, 1H), 7.61-7.65 (m, 1H), 7.75-7.79 (m, 1H), 7.97-8.07 (m, 4H), 8.32 (dd, 1H, J = 1.6, 7.8 Hz), 8.38-8.43 (m, 2H), 8.73 (s, 1H), 8.78 (dd, 1H, J = 1.4, 7.6 Hz), 9.10 (s, 1H).

[0732]

[0733] 합성예 (24) :

[0734] 2,11-디브로모-6c-아자-16b-보라디벤조[c,p]나프토[1,2-g]크리센의 합성

[0735] [화학식 163]



[0736]

[0737] 6c-아자-16b-보라디벤조[c,p]나프토[1,2-g]크리센 (0.0427 g, 0.996 mmol) 및 염화메틸렌 (1.0 mℓ) 에, 실온에서 N-브로모숙신이미드 (0.0444 g, 0.249 mmol) 를 첨가하고 6 시간 교반하였다. 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 갈색 분말로서 표제 화합물을 얻었다 (0.0222 g, 수율 38 %).

HRMS(EI) m/z; calcd. 586.9887[M]+; found 586.9885.

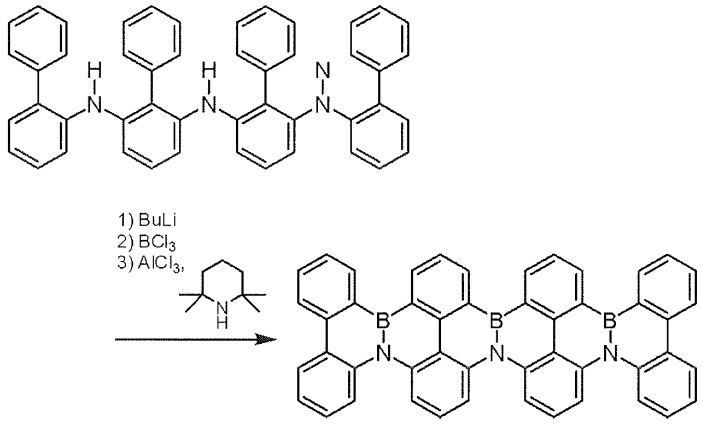
1H NMR (δ ppm in $CDCl_3$); 6.79 (dt, 2H, J = 1.4, 7.7 Hz), 7.19-7.24 (m, 4H), 7.70 (t, 2H, J = 6.7 Hz), 7.90 (dt, 2H, J = 1.3, 7.4 Hz), 8.12 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 8.55 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 8.80 (s, 2H), 8.84 (d, 2H, J = 6.7 Hz).

[0738]

[0739] 합성예 (25) :

[0740] 8b,11b,14b-트리아자-22b,25b,28b-트리보라옥타벤조[a,c,fg,jk,n,p,st,wx]헥사센의 합성

[0741] [화학식 164]



[0742]

[0743] N^2-([1,1'-비페닐]-2-일)-N^6-(6-([1,1'-비페닐]-2-일아미노)-[1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1'-비페닐]-2,6-디아민 (1.31 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (20 mℓ) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (3.68 mℓ, 1.63 M, 6.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후, 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후,

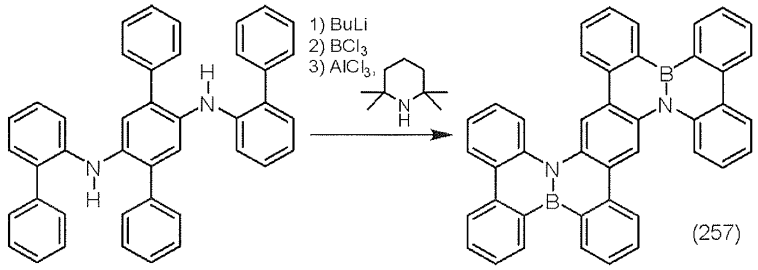
-78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (6.00 ㎖, 1.00 M, 6.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다.

용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (40 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (4.01 g, 30.0 mmol), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (1.74 g, 11.3 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (3.36 g, 30.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 표제 화합물을 얻을 수 있다.

[0744] 합성예 (26) :

[0745] 9b,22b-디아자-4b,17b-디보라테트라벤조[a,c,f,m]페난트로[9,10-k]테트라펜의 합성

[0746] [화학식 165]



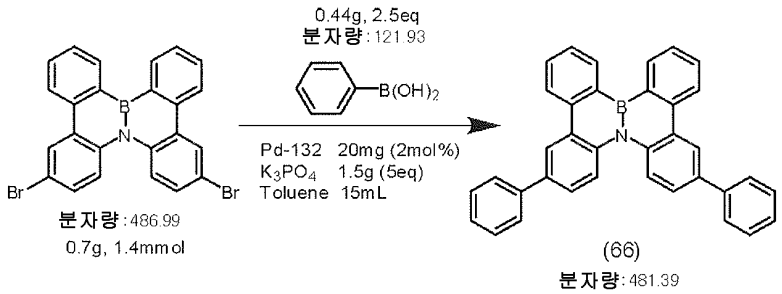
[0747]

[0748] $N^{2'}$,$N^{5'}$-디([1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1':4',1"-테르페닐]-2',5'-디아민 (1.13 g, 2.00 mmol) 및 톨루엔 (20 ㎖) 에, 아르곤 분위기하, -78 ℃ 에서 부틸리튬의 헥산 용액 (2.45 ㎖, 1.63 M, 4.00 mmol) 을 첨가하고 교반하였다. 1 시간 후, 0 ℃ 로 승온시키고, 추가로 1 시간 교반한 후, -78 ℃ 에서 3 염화붕소의 헵탄 용액 (4.00 ㎖, 1.00 M, 4.00 mmol) 을 첨가하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 용매를 감압하 증류 제거하고, 1,2-디클로로벤젠 (40 ㎖) 을 첨가한 후, 3 염화알루미늄 (2.67 g, 20.0 mmol), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (1.16 g, 7.50 mmol) 을 첨가하고, 150 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (2.24 g, 20.0 mmol) 을 첨가하고 여과 후, 용매를 감압하에 증류 제거하여 얻어진 미정제 생성물을 HPLC 및 GPC 로 단리함으로써 식 (257) 로 나타내는 화합물을 얻을 수 있다.

[0749] 합성예 (27) :

[0750] 2,7-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0751] [화학식 166]



[0752]

[0753] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (0.70 g), 페닐보론산 (0.44 g), 인산칼륨 (1.5 g), Pd-132 (죤슨 · 매티) (0.02 g) 및 톨루엔 (15 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 70 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 고체를 헵탄, 아세트산에틸의 순서로 세정하고, 또한 클로로벤젠/헵탄 혼합 용액으로부터 재결정시킴으로써, 식 (66) 으로 나타내는 화합물 (0.51 g) 을 얻었다.

[0754] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

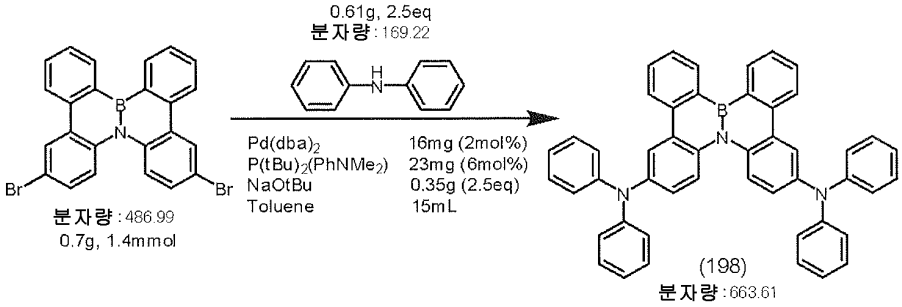
^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.73 (d, 2H), 8.60 (m, 2H), 8.51 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.75 (d, 4H), 7.64 (m, 4H), 7.51 (t, 4H), 7.40 (t, 2H).

[0755]

[0756] 합성예 (28) :

[0757] N^2,N^2,N^7,N^7-테트라페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센-2,7-디아민의 합성

[0758] [화학식 167]



[0759]

[0760] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (0.70 g), 디페닐아민 (0.61 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.35 g), Pd(dba)$_2$ (0.02 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.02 g) 및 톨루엔 (15 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 70 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄/트리에틸아민 = 10/10/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 고체를 헵탄으로 세정하여, 식 (198) 로 나타내는 화합물 (0.22 g) 을 얻었다.

[0761] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

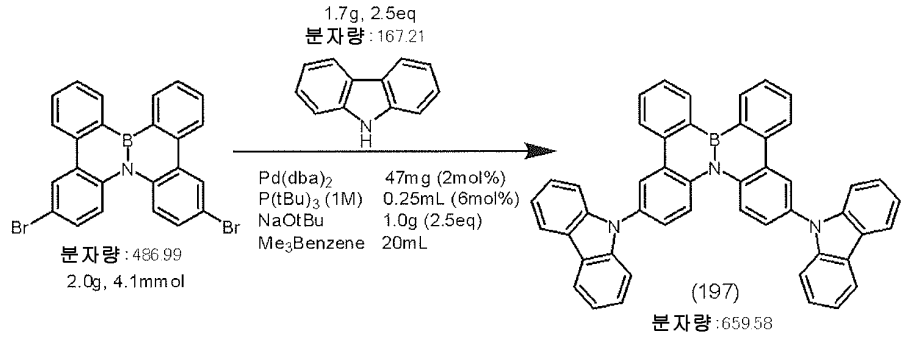
^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.67 (d, 2H), 8.12 (m, 4H), 8.03 (d, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (t, 2H), 7.26 (m, 8H), 7.16 (m, 8H), 7.13 (dd, 2H), 7.02 (t, 4H).

[0762]

[0763] 합성예 (29) :

[0764] 2,7-디카르바졸릴-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0765] [화학식 168]



[0766]

[0767] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.00 g), 카르바졸 (1.70 g), 나트륨-t-부톡사이드 (1.00 g), $Pd(dba)_2$ (0.05 g), 트리-t-부틸포스핀의 1 M 톨루엔 용액 (0.25 ㎖) 및 1,2,4-트리메틸벤젠 (20 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 150 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 석출한 고체를 흡인 여과로 채취하고, 메탄올, 물, 메탄올의 순서로 세정하였다. 이어서, 가열한 클로로벤젠에 용해시키고, 활성 알루미나 쇼트 칼럼을 통과시켰다. 이 때, 전개액 (톨루엔/아세트산에틸/트리에틸아민 = 95/5/1 (용량비)) 을 사용하여 칼럼 중에서 용출시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 고체를 아세트산에틸로 세정하여, 식 (197) 로 나타내는 화합물 (1.50 g) 을 얻었다.

[0768] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

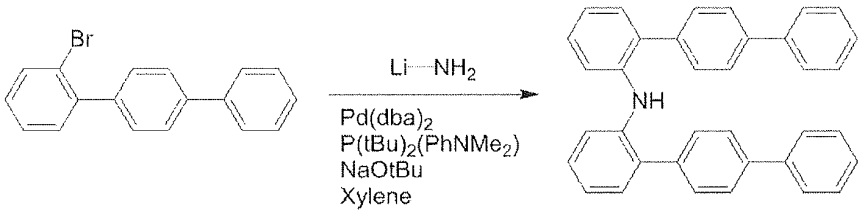
^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝8．80 (d, 2H)、8．60 (m, 2H)、8．48 (d, 2H)、8．37 (d, 2H)、8．20 (d, 4H)、7．81 (t, 2H)、7．70 (t, 2H)、7．65 (dd, 2H)、7．40－7．60 (m, 8H)、7．33 (t, 4H)．

[0769]

[0770] 합성예 (30) :

[0771] 2,7,11,14-테트라페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

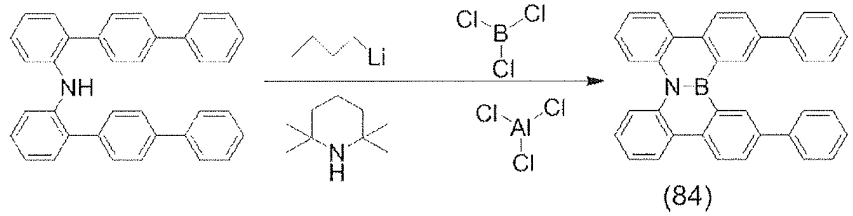
[0772] [화학식 169]



[0773]

[0774] 먼저, 2-브로모-1,1':4',1"-테르페닐 (35.0 g), 나트륨-t-부톡사이드 (10.9 g), $Pd(dba)_2$ (0.65 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.60 g), 자일렌 (100 ㎖) 및 리튬아미드 (1.3 g) 가 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 90 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 헵탄을 첨가함으로써 침전을 석출시키고, 얻어진 침전을 헵탄으로 세정하여, 디([1,1':4',1"-테르페닐]-2-일)아민 (22.2 g) 을 얻었다.

[0775] [화학식 170]



[0776]

[0777] 다음으로, 디([1,1':4',1"-테르페닐]-2-일)아민 (22.2 g) 및 톨루엔 (250 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 2.6 M 헥산 용액 (18.0 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 다시 -70 ℃ 까지 냉각시키고, 3 염화붕소의 1.0 M 헵탄 용액 (46.9 ㎖) 을 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 (300 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (13.9 g), 3 염화알루미늄 (25.0 g) 을 첨가하고, 160 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 톨루엔 (500 ㎖) 및 셀라이트를 첨가하고 교반한 후, 약 1 시간 정치시켰다. 이어서, 석출한 침전을 셀라이트를 깐 기리야마 깔때기를 사용한 흡인 여과로 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 또한 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/아세트산에틸/트리에틸아민 = 90/10/1 (용량비)) 로 정제 후, 아세트산에틸/헵탄 혼합 용

매로 재침전시켜, 식 (84) 로 나타내는 화합물 (16.2 g) 을 얻었다.

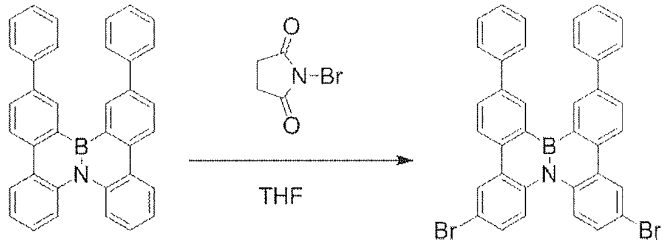
[0778] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0779] ^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝9．００ (m, ２H)、８．５０ (d, ２H)、８．４１ (d, ２H)、８．１５ (d, ２H)、８．０４ (d, ２H)、７．７７ (d, ４H)、７．５０ (t, ４H)、７．４０ (m, ６H)．

[0780] 합성예 (31) :

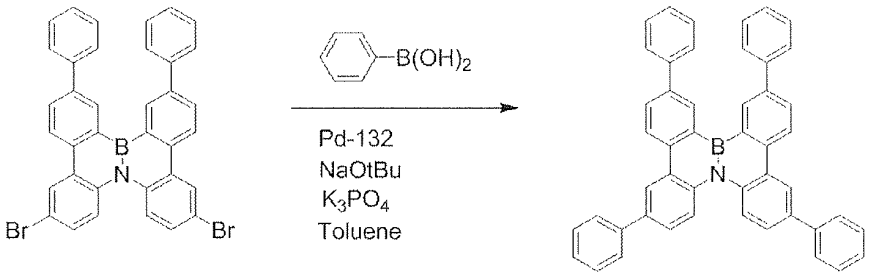
[0781] 2,7-디브로모-11,14-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0782] [화학식 171]

[0783] 

[0784] 먼저, 질소 분위기하, 2,7,11,14-테트라페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (4.8 g) 의 THF (50 ㎖) 용액에, N-브로모숙신이미드 (NBS) (3.7 g) 를 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아질산나트륨 수용액을 첨가하고, 석출한 침전을 흡인 여과로 채취하였다. 또한 얻어진 고체를 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 로 정제하여, 2,7-디브로모-11,14-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (5.2 g) 을 얻었다.

[0785] [화학식 172]

[0786] 

(86)

[0787] 다음으로, 2,7-디브로모-11,14-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 페닐보론산 (1.0 g), 인산칼륨 (1.3 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.6 g), Pd-132 (죤슨ㆍ매티) (0.04 g) 및 톨루엔 (40 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 100 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 헵탄을 첨가하고, 재침전시킴으로써, 식 (86) 으로 나타내는 화합물 (1.8 g) 을 얻었다.

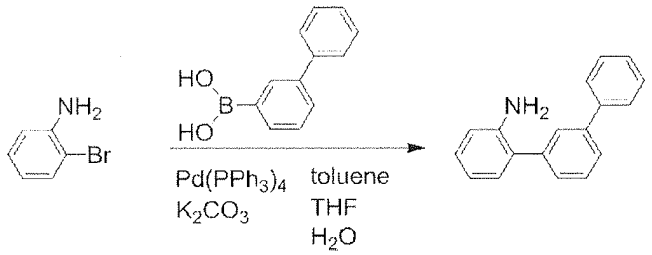
[0788] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0789] ^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝９．０３ (s, ２H)、８．６４ (s, ２H)、８．５９ (d, ２H)、８．２６ (d, ２H)、８．０６ (d, ２H)、７．７９ (m, ８H)、７．６７ (d, ２H)、７．５２ (m, ８H)、７．４０ (m, ４H)．

[0790] 합성예 (32) :

[0791] 10,15-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

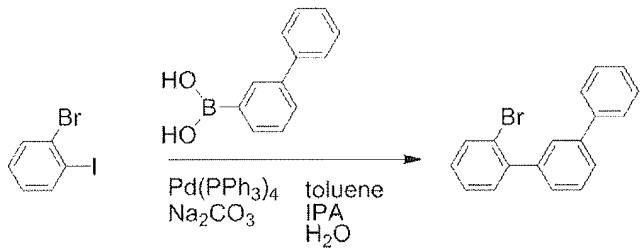
[0792] [화학식 173]



[0793]

[0794] 먼저, 2-브로모아닐린 (25.0 g), [1,1'-비페닐]-3-일보론산 (28.8 g), 탄산칼륨 (50.2 g), $Pd(PPh_3)_4$ (5.0 g), 톨루엔 (200 ㎖), THF (70 ㎖) 및 물 (30 ㎖) 이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔) 으로 정제하고, 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 유상 물질에 헵탄을 첨가하여 재침전시켜, [1,1':3',1"-테르페닐]-2-아민 (33.0 g) 을 얻었다.

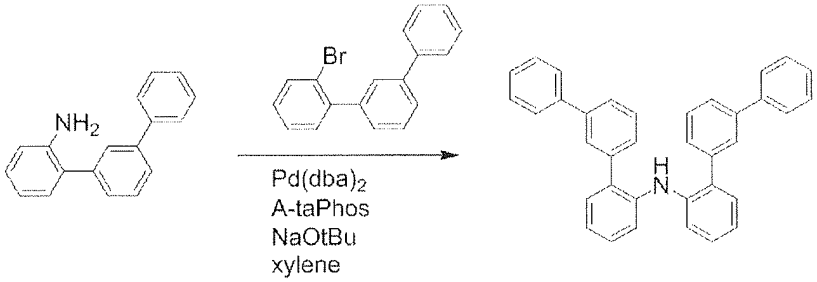
[0795] [화학식 174]



[0796]

[0797] 다음으로, 1-브로모-2-요오도벤젠 (35.0 g), [1,1'-비페닐]-3-일보론산 (24.5 g), 탄산나트륨 (32.8 g), $Pd(PPh_3)_4$ (4.3 g), 톨루엔 (200 ㎖), 이소프로필알코올 (50 ㎖) 및 물 (20 ㎖) 이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 유상 물질을 감압 증류로 다시 정제하여, 2-브로모-1,1':3',1"-테르페닐 (34.4 g) 을 얻었다.

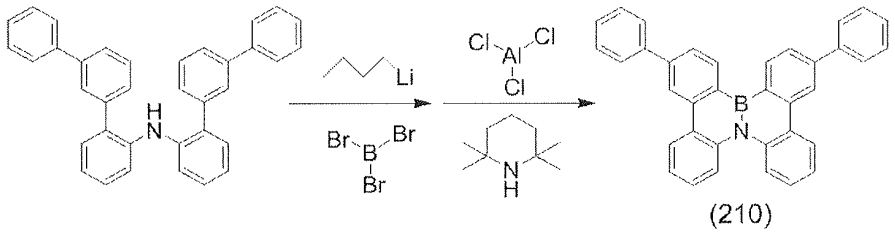
[0798] [화학식 175]



[0799]

[0800] 또한, [1,1':3',1"-테르페닐]-2-아민 (20.0 g), 2-브로모-1,1':3',1"-테르페닐 (25.2 g), 나트륨-t-부톡사이드 (11.8 g), $Pd(dba)_2$ (0.11 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 「A-taPhos」 (0.11 g) 및 자일렌 (150 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 110 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 2/8 (용량비)) 로 정제하여, 디([1,1':3',1"-테르페닐]-2-일)아민 (32.6 g) 을 얻었다.

[0801] [화학식 176]



(210)

[0802]

[0803] 상기와 같이 하여 얻은 디([1,1':3',1"-테르페닐]-2-일)아민 (22.2 g) 및 톨루엔 (250 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 2.6 M 헥산 용액 (18.0 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 다시 -70 ℃ 까지 냉각시키고, 3 브롬화붕소 (11.7 g) 를 헵탄에 용해시킨 것을 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 (300 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (13.9 g), 3 염화알루미늄 (25.0 g) 을 첨가하고, 160 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 톨루엔 (500 ㎖) 및 셀라이트를 첨가하고 교반한 후, 약 1 시간 정치시켰다. 이어서, 석출한 침전을 셀라이트를 깐 기리야마 깔때기를 사용한 흡인 여과로 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 또한 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄/트리에틸아민 = 50/50/1 (용량비)) 로 정제 후, 아세트산에틸/에탄올 혼합 용매로 재침전시켜, 식 (210) 으로 나타내는 화합물 (17.0 g) 을 얻었다.

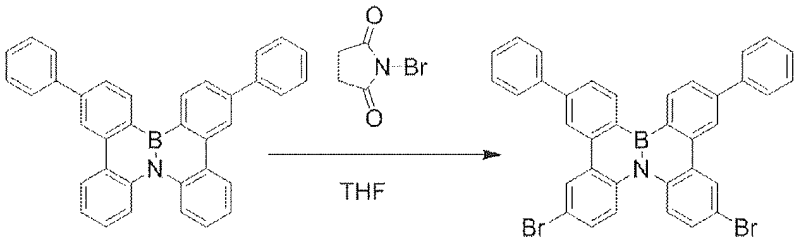
[0804] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0805] ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.80 (d, 2H), 8.64 (m, 2H), 8.47 (d, 2H), 8.16 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.82 (d, 4H), 7.55 (t, 4H), 7.34-7.50 (m, 6H).

[0806] 합성예 (33) :

[0807] 2,7,10,15-테트라페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

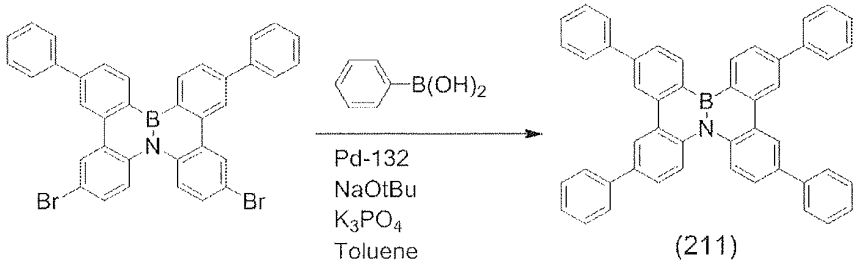
[0808] [화학식 177]



[0809]

[0810] 먼저, 질소 분위기하, 10,15-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (4.8 g) 의 THF (40 ㎖) 용액에, N-브로모숙신이미드 (NBS) (3.7 g) 를 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아질산나트륨 수용액을 첨가하고, 석출한 침전을 흡인 여과로 채취하였다. 또한 얻어진 고체를 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 아세트산에틸로 세정하여, 2,7-디브로모-10,15-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (5.9 g) 을 얻었다.

[0811] [화학식 178]



[0812]

[0813] 다음으로, 2,7-디브로모-10,15-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 페닐보론산 (1.0 g), 인산칼륨 (2.0 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.3 g), Pd-132 (죤슨 · 매티) (0.05 g) 및 톨루엔 (40 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 100 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 톨루엔으로부터 재결정시킴으로써, 식 (211) 로 나타내는 화합물 (1.8 g) 을 얻었다.

[0814] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

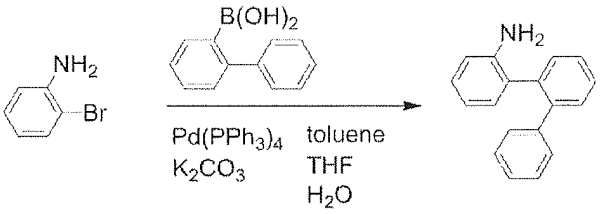
^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ＝8．82（d，2H）、8．69（m，2H）、8．65（m，2H）、8．25（d，2H）、7．88（dd，2H）、7．82（d，4H）、7．76（d，4H）、7．66（dd，2H）、7．49－7．59（m，8H）、7．46（t，2H）、7．40（t，2H）．

[0815]

[0816] 합성예 (34) :

[0817] 9,16-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 화합물의 합성

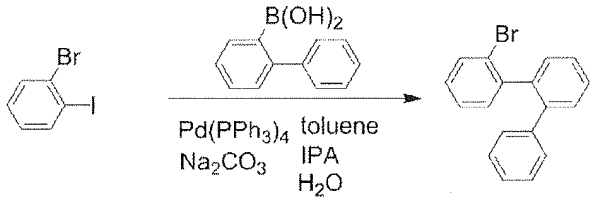
[0818] [화학식 179]



[0819]

[0820] 먼저, 2-브로모아닐린 (21.7 g), [1,1'-비페닐]-2-일보론산 (25.0 g), 탄산칼륨 (44.0 g), $Pd(PPh_3)_4$ (4.4 g), 톨루엔 (175 ㎖), THF (60 ㎖) 및 물 (20 ㎖) 이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 1/1 (용량비)) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 유상 물질을 감압 증류로 다시 정제하여, [1,1':2',1"-테르페닐]-2-아민 (25.6 g) 을 얻었다.

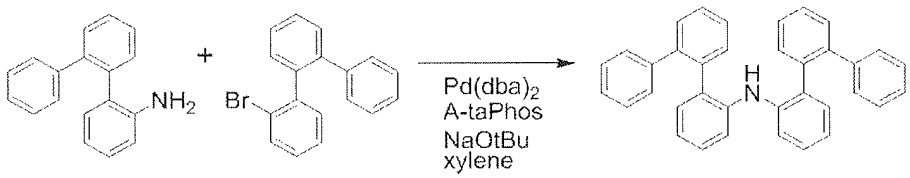
[0821] [화학식 180]



[0822]

[0823] 다음으로, 1-브로모-2-요오도벤젠 (35.0 g), [1,1'-비페닐]-2-일보론산 (24.5 g), 탄산나트륨 (32.8 g), $Pd(PPh_3)_4$ (4.3 g), 톨루엔 (200 ㎖), 이소프로필알코올 (50 ㎖) 및 물 (20 ㎖) 이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 1/1 (용량비)) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 유상 물질을 감압 증류로 다시 정제하여, 2-브로모-1,1':2',1"-테르페닐 (22.0 g) 을 얻었다.

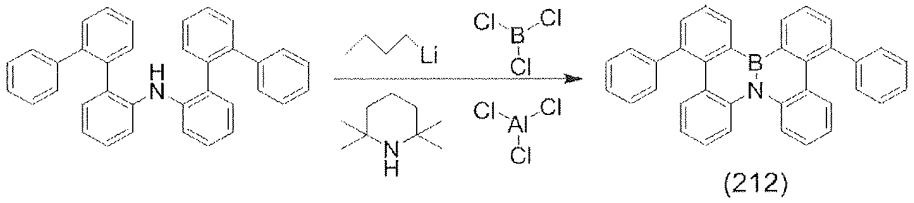
[0824] [화학식 181]



[0825]

[0826] 또한, [1,1':2',1"-테르페닐]-2-아민 (17.5 g), 2-브로모-1,1':2',1"-테르페닐 (22.0 g), 나트륨-t-부톡사이드 (10.3 g), $Pd(dba)_2$ (0.10 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.09 g) 및 자일렌 (100 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 110 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 혼합 용액) 로 정제하여, 디([1,1':2',1"-테르페닐]-2-일)아민 (32.6 g) 을 얻었다. 이 때, 「유기 화학 실험의 안내 (1) -물질 취급법과 분리 정제법-」 주식회사 카가쿠 동인 출판, 94 페이지에 기재된 방법을 참고로 하여, 전개액 중의 톨루엔의 비율을 서서히 증가시켜 목적물을 용출시켰다. 디([1,1':2',1"-테르페닐]-2-일)아민 (20.1 g) 을 얻었다.

[0827] [화학식 182]



[0828]

[0829] 상기와 같이 하여 얻은 디([1,1':2',1"-테르페닐]-2-일)아민 (19.0 g) 및 톨루엔 (250 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 2.6 M 헥산 용액 (15.4 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 이 용액을 -70 ℃ 로 냉각시킨 3 염화붕소 (29.7 g) 의 톨루엔 용액에 적하하였다. 이어서, 일단 용매를 감압 증류 제거하고, 오르토디클로로벤젠 (300 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (11.9 g), 3 염화알루미늄 (21.4 g) 을 첨가하고, 160 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 톨루엔 (500 ㎖) 및 셀라이트를 첨가하고 교반한 후, 약 1 시간 정치시켰다. 이어서, 석출한 침전을 셀라이트를 깐 기리야마 깔때기를 사용한 흡인 여과로 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 또한 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄/트리에틸아민 = 90/10/1 (용량비)) 로 정제 후, 아세트산에틸/에탄올 혼합 용매로 재침전시켜, 식 (212) 로 나타내는 화합물 (2.3 g) 을 얻었다.

[0830] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

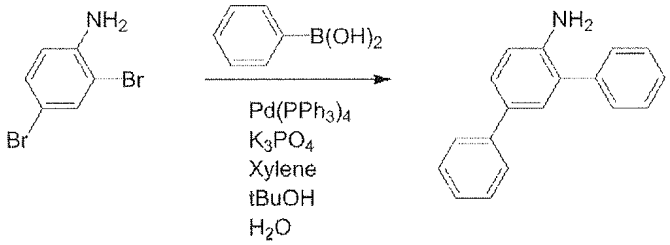
^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝8．74 (d，2H)、8．70 (m，1H)、8．06 (d，2H)、7．26－7．70 (m，16H)、7．21 (t，2H)、6．77 (t，2H)．

[0831]

[0832] 합성예 (35) :

[0833] 2-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 화합물의 합성

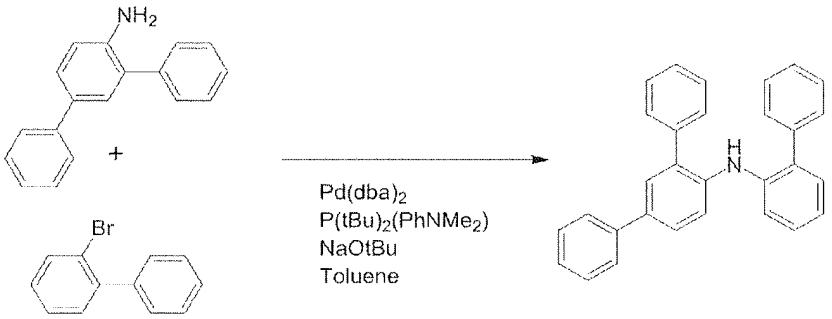
[0834] [화학식 183]



[0835]

[0836] 먼저, 2,4-디브로모아닐린 (25.0 g), 페닐보론산 (30.0 g), $Pd(PPh_3)_4$ (5.8 g), 인산 3 칼륨 (106.0 g), 자일렌 (300 ㎖), t-부틸알코올 (50 ㎖) 및 물 (50 ㎖) 이 들어간 플라스크를 120 ℃ 에서 30 분 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 유기층을 실리카 겔 쇼트 칼럼에 통과시켜 고극성의 부생물을 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 또한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 8/2 (용량비)) 로 정제한 후, 헵탄으로 재침전시켜, [1,1':3',1"-테르페닐]-4'-아민 (13.1 g) 을 얻었다.

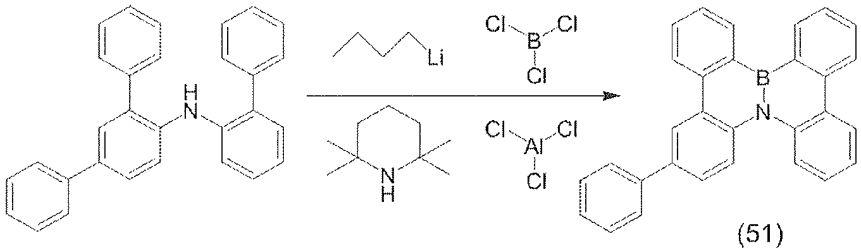
[0837] [화학식 184]



[0838]

[0839] 다음으로, [1,1':3',1"-테르페닐]-4'-아민 (13.0 g), 2-브로모비페닐 (12.4 g), 나트륨-t-부톡사이드 (7.6 g), $Pd(dba)_2$ (0.08 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.07 g) 및 톨루엔 (100 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 80 ℃ 에서 30 분 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 2/8 (용량비)) 로 정제하여, N-([1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1':3',1"-테르페닐]-4'-아민 (20.0 g) 을 얻었다.

[0840] [화학식 185]



[0841]

[0842] 상기와 같이 하여 얻은 N-([1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1':3',1"-테르페닐]-4'-아민 (18.6 g) 및 톨루엔 (250 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 1.6 M 헥산 용액 (29.3 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시킴으로써 얻어진 현탁액을 3 염화붕소의 1.0 M 헵탄 용액 (46.9 ㎖) 을 톨루엔으로 희석한 용액에 -60 ℃ 에서 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 (300 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (13.9 g), 3 염화알루미늄 (25.0 g) 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 반응액을 60 ℃ 까지 냉각시키고, 탄산나트륨 (10.0 g) 및 아세트산나트륨 (31.0 g) 을 첨가한 빙수 (현탁 용액) 에 첨가하였다. 유기층을 분액 후, 셀라이트를 깐 기리야마 깔때기로 흡인 여과하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 이어서, 활성 알루미

나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 100/1 (용량비)) 로 정제 후, 아세트산에틸/헵탄 혼합 용매로 재침전시켜, 식 (51) 로 나타내는 화합물 (14.0 g) 을 얻었다.

[0843] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

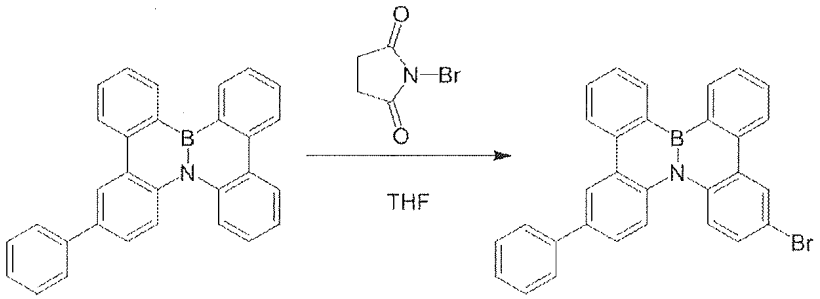
^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝8．71 (m，2H)、8．58 (m，1H)、8．50 (d，1H)、8．43 (d，1H)、8．38 (d，1H)、8．19 (d，1H)、8．16 (d，1H)、7．80 (m，2H)、7．74 (d，2H)、7．63 (m，3H)、7．50 (t，2H)、7．33－7．43 (m，3H)．

[0844]

[0845] 합성예 (36) :

[0846] 9-(4-(7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센-2-일)페닐)-9H-카르바졸의 합성

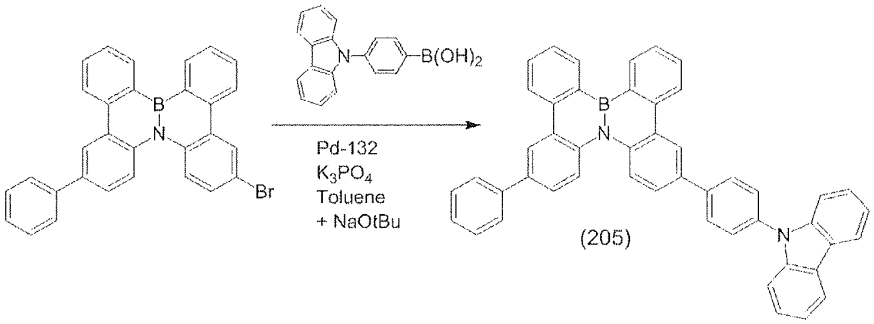
[0847] [화학식 186]



[0848]

[0849] 먼저, 질소 분위기하, 2-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (6.0 g) 의 THF (40 ㎖) 용액에, N-브로모숙신이미드 (NBS) (2.8 g) 를 첨가하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 종료 후, 아질산나트륨 수용액 및 톨루엔을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 클로로벤젠에 용해시키고, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 100/1 (용량비)) 에 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 헵탄으로 세정함으로써 2-브로모-7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (6.1 g) 을 얻었다.

[0850] [화학식 187]



[0851]

[0852] 다음으로, 2-브로모-7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), (4-(9H-카르바졸-9-일)페닐)보론산 (1.4 g), Pd-132 (0.06 g), 인산 3 칼륨 (1.75 g), 나트륨-t-부톡사이드 (1.0 g) 및 톨루엔 (40 ㎖) 이 들어간 플라스크를 80 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 오르토디클로로벤젠) 에 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 가열한 클로로벤젠에 용해시키고, 헵탄을 첨가함으로써 재침전시켜, 식 (205) 로 나타내는 화합물 (1.0 g) 을 얻었다.

[0853] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

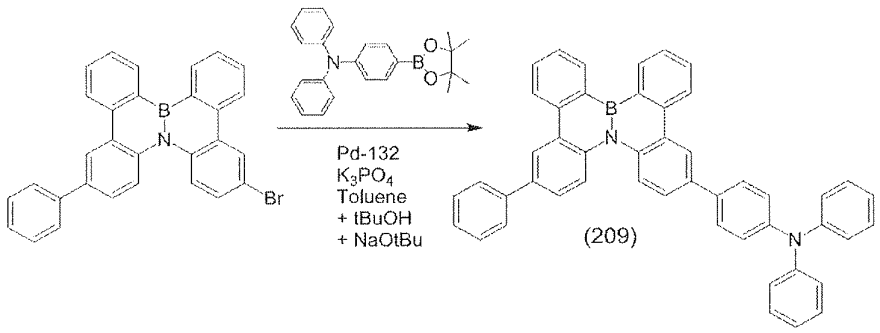
^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.76 (m, 2H), 8.70 (m, 1H), 8.62 (m, 1H), 8.58 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.18 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.84 (m, 2H), 7.64-7.79 (m, 8H), 7.53 (m, 4H), 7.45 (t, 2H), 7.40 (t, 1H), 7.32 (t, 2H).

[0854]

[0855] 합성예 (37) :

[0856] N,N-디페닐-4-(7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센-2-일)아닐린의 합성

[0857] [화학식 188]



[0858]

[0859] 2-브로모-7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), N,N-디페닐-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)아닐린 (1.7 g), Pd-132 (0.06 g), 인산 3 칼륨 (1.75 g), 나트륨-t-부톡사이드 (1.0 g), t-부틸알코올 (0.4 ㎖) 및 톨루엔 (40 ㎖) 이 들어간 플라스크를 90 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 100/1 (용량비)) 에 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 헵탄을 첨가함으로써 재침전시켜, 식 (209) 로 나타내는 화합물 (0.9 g) 을 얻었다.

[0860] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

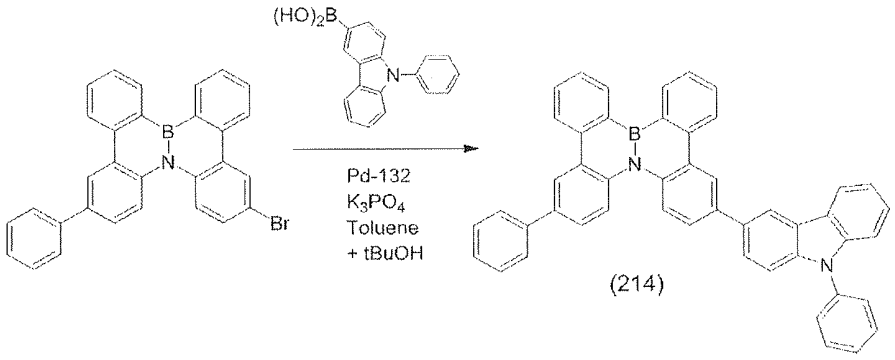
^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.73 (d, 2H), 8.60 (m, 1H), 8.57 (m, 1H), 8.51 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.75 (d, 2H) 7.63 (m, 6H), 7.52 (t, 2H), 7.40 (t, 1H), 7.29 (m, 4H), 7.20 (d, 2H), 7.18 (m, 4H), 7.05 (t, 2H).

[0861]

[0862] 합성예 (38) :

[0863] 9-페닐-3-(7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센-2-일)-2-일)-9H-카르바졸의 합성

[0864] [화학식 189]



[0865]

[0866] 2-브로모-7-페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), (9-페닐-9H-카르바졸-3-일)보론산 (1.4 g), Pd-132 (0.06 g), 인산 3 칼륨 (1.75 g), 톨루엔 (40 ㎖) 및 t-부틸알코올 (10 ㎖) 이 들어간 플라스크를 120 ℃에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 100/1 (용량비)) 에 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 헵탄을 첨가함으로써 재침전시켜, 식 (214) 로 나타내는 화합물 (1.6 g) 을 얻었다.

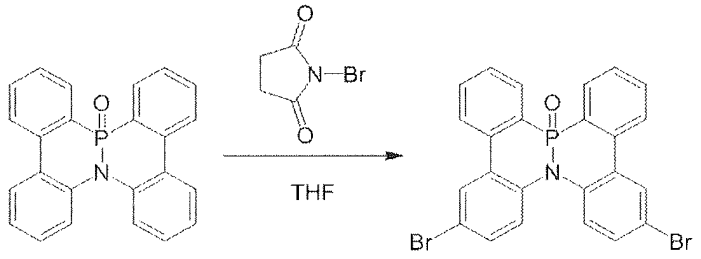
[0867] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0868] ^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ＝8．75（d，2H）、8．71（m，1H）、8．61（m，1H）、8．59（d，1H）、8．51（d，1H）、8．50（m，1H）、8．26（m，3H）、7．79－7．87（m，3H）、7．77（m，3H）、7．60－7．70（m，7H）、7．47－7．57（m，4H）、7．45（m，2H）、7．40（t，1H）、7．33（m，1H）．

[0869] 합성예 (39) :

[0870] 2,7-디페닐-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

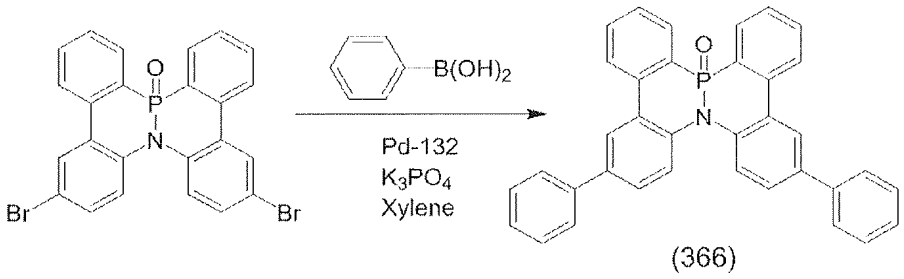
[0871] [화학식 190]



[0872]

[0873] 먼저, 질소 분위기하, 4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (3.5 g) 의 THF (150 ㎖) 용액에, N-브로모숙신이미드 (NBS) (13.6 g) 를 첨가하고, 환류 온도에서 2 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아질산나트륨 수용액 및 톨루엔을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질에 에탄올을 첨가함으로써 재침전시켜, 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (4.5 g) 을 얻었다.

[0874] [화학식 191]



(366)

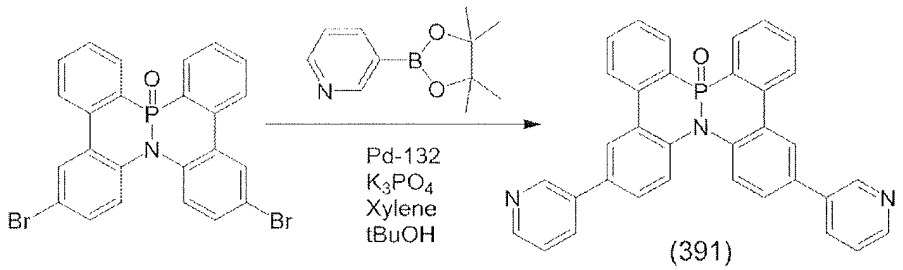
[0875]

[0876] 다음으로, 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (1.5 g), 페닐보론산 (0.9 g), 인산칼륨 (3.0 g), Pd-132 (쥰슨 · 매티) (0.04 g) 및 자일렌 (30 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 70 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 헵탄을 첨가하여 생긴 침전을 흡인 여과로 채취하였다. 얻어진 고체를 온수로 세정 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/아세트산에틸 혼합 용액) 로 정제하였다. 이 때, 전개액 중의 아세트산에틸의 비율을 서서히 증가시켜 목적물을 용출시켰다. 또, 실리카 겔 상에 시료를 차지할 때에는 가열한 클로로벤젠에 용해시킨 용액을 사용하였다. 또한 아세트산에틸로부터 재결정하여, 식 (366) 으로 나타내는 화합물 (1.3 g) 을 얻었다.

[0877] 합성예 (40) :

[0878] 2,7-디(피리딘-3-일)-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

[0879] [화학식 192]



(391)

[0880]

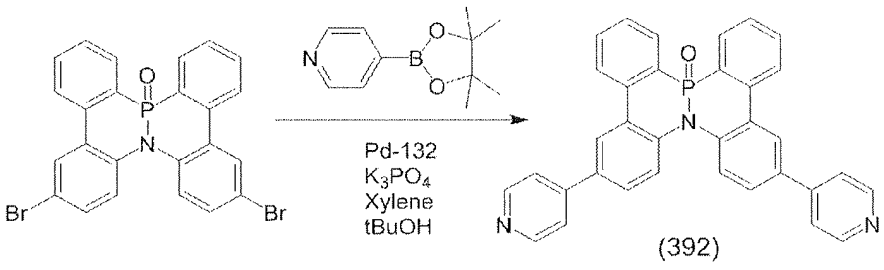
[0881] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 3-(4,4,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)피리딘 (2.0 g), 인산칼륨 (4.0 g), Pd-132 (쥰슨 · 매티) (0.05 g), 자일렌 (40 ㎖) 및 t-부틸알코올 (4 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 100 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 아세트산에틸 및 물을 첨가하였다. 추가로 묽은 염산을 첨가하여 수층을 중화시키고 나서 분액하였다.

용매를 감압 증류 제거하고, 얻어진 고체를 NH 수식 실리카 겔 (DM1020 : 후지 실리시아 제조) 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 클로로벤젠/아세트산에틸 = 9/1 (용량비)) 로 정제하고, 용매를 증류 제거한 농축액에 헵탄을 첨가하여 재침전시켜, 식 (391) 로 나타내는 화합물 (1.0 g) 을 얻었다.

[0882] 합성예 (41) :

[0883] 2,7-디(피리딘-4-일)-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

[0884] [화학식 193]



(392)

[0885]

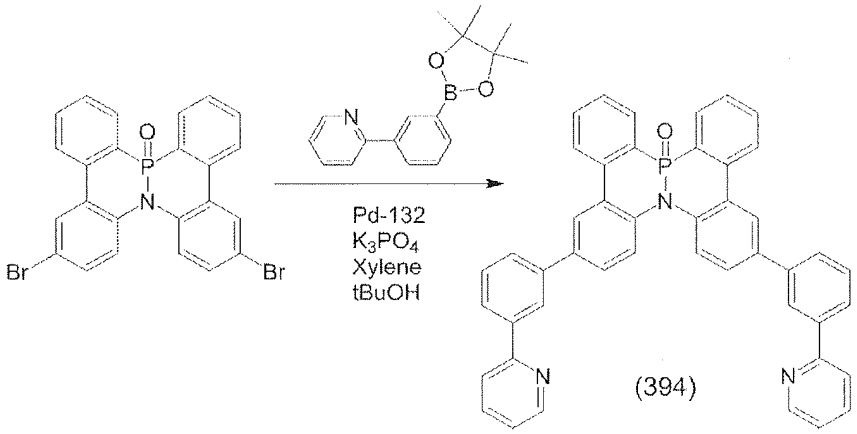
[0886] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (1.5 g), 4-(4,4,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-

2-일)피리딘 (1.5 g), 인산칼륨 (4.0 g), Pd-132 (죤슨 · 매티) (0.05 g), 자일렌 (40 ㎖) 및 t-부틸알코올 (4 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 120 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 헵탄을 첨가하여 생긴 침전을 흡인 여과로 채취하였다. 얻어진 고체를 온수로 세정 후, NH 수식 실리카겔 (DM1020 : 후지 실리시아 제조) 쇼트 칼럼 (전개액 : 가열한 클로로벤젠) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 헵탄을 첨가하여 재침전시켜, 식 (392) 로 나타내는 화합물 (0.4 g) 을 얻었다.

[0887] 합성예 (42) :

[0888] 2,7-비스(3-(피리딘-2-일)페닐)-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

[0889] [화학식 194]



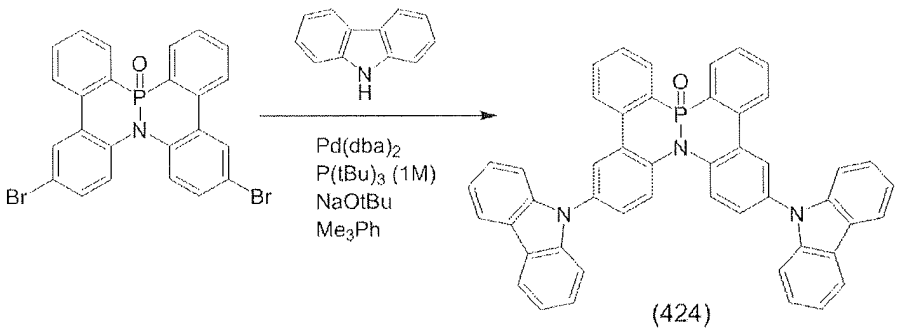
[0890]

[0891] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 2-(3-(4,4,5,-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)피리딘 (2.7 g), 인산칼륨 (4.0 g), Pd-132 (죤슨 · 매티) (0.05 g), 자일렌 (40 ㎖) 및 t-부틸알코올 (4 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 120 ℃ 에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 톨루엔 및 묽은 염산을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, NH 수식 실리카 겔 (DM1020 : 후지 실리시아 제조) 쇼트 칼럼 (전개액 : 가열한 톨루엔/아세트산에틸 = 9/1 (용량비)) 으로 정제하였다. 또한 톨루엔/헵탄 혼합 용액으로 재침전시켜, 식 (394) 로 나타내는 화합물 (1.6 g) 을 얻었다.

[0892] 합성예 (43) :

[0893] 2,7-디(카르바졸-9-일)-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센의 합성

[0894] [화학식 195]



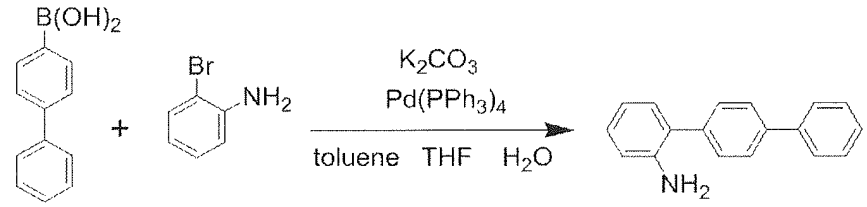
[0895]

[0896] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-옥사포스파-디벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 카르바졸 (1.6 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.64 g), $Pd(dba)_2$ (0.07 g), 트리-t-부틸포스핀 1 M 톨루엔 용액 (0.34 ㎖) 및 1,2,4-트리메틸벤젠 「Me_3Ph」 (40 ㎖) 가 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 150 ℃ 에서 16 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/아세트산에틸 혼합 용액) 로 정제하였다. 이 때, 전개액 중의 아세트산에틸의 비율을 서서히 증가시켜 목적물을 용출시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 아세트산에틸로 세정하고, 또한 클로로벤젠/아세트산에틸 혼합 용매로 재침전시켜, 식 (424) 로 나타내는 화합물 (0.9 g) 을 얻었다.

[0897] 합성예 (44) :

[0898] 2-페닐-14b[1]-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센의 합성

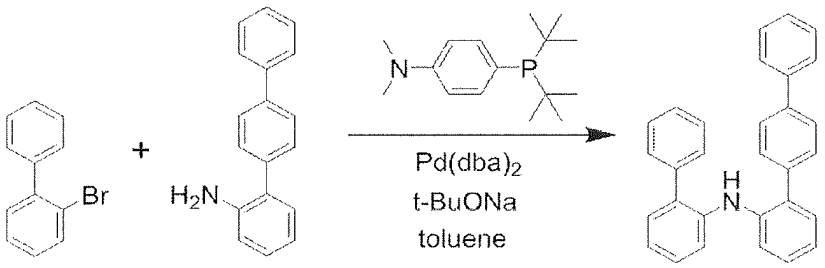
[0899] [화학식 196]



[0900]

[0901] 먼저, 4-비페닐보론산 (13.5 g), 2-브로모아닐린 (12.9 g), 탄산칼륨 (18.8 g), $Pd(PPh_3)_4$ (1.6 g), 톨루엔 (135 ㎖), THF (65 ㎖) 및 물 (30 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 환류 온도에서 7 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 혼합 용액) 로 정제하여, [1,1':4',1"-테르페닐]-2-아민 (11.1 g) 을 얻었다. 이 때, 전개액 중의 톨루엔의 비율을 서서히 증가시켜 목적물을 용출시켰다. 또, 실리카 겔 상에 시료를 차지할 때에는 가열한 클로로벤젠에 용해시킨 용액을 사용하였다.

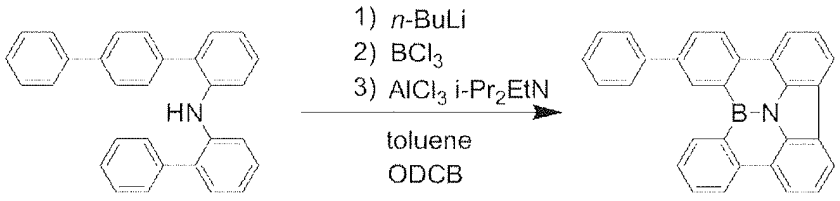
[0902] [화학식 197]



[0903]

[0904] 다음으로, [1,1':4',1"-테르페닐]-2-아민 (11.0 g), 2-브로모비페닐 (10.5 g), 나트륨-t-부톡사이드 (5.2 g), $Pd(dba)_2$ (0.06 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.06 g) 및 톨루엔이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분석하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 혼합 용액) 로 정제하여, N-([1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1':4',1"-테르페닐]-2-아민 (17.5 g) 을 얻었다. 이 때, 전개액 중의 톨루엔의 비율을 서서히 증가시켜 목적물을 용출시켰다.

[0905] [화학식 198]



(660)

[0906]

[0907] 상기와 같이 하여 얻은 N-([1,1'-비페닐]-2-일)-[1,1':4',1"-테르페닐]-2-아민 (7.5 g) 및 톨루엔 (100 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 1.6 M 헥산 용액 (11.7 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 다시 -70 ℃ 까지 냉각시키고, 3 염화붕소의 1.0 M 헵탄 용액 (18.8 ㎖) 을 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 「ODCB」 (100 ㎖), 디이소프로필에틸아민 (3.2 ㎖), 3 염화알루미늄 (10.0 g) 을 첨가하고, 170 ℃ 에서 13 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각 후,

탄산수소나트륨 수용액으로 중화하고, 클로로벤젠 및 물을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔) 으로 정제하고, 또한 클로로벤젠으로부터 재결정함으로써, 식 (660) 으로 나타내는 화합물 (0.2 g) 을 얻었다.

[0908] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

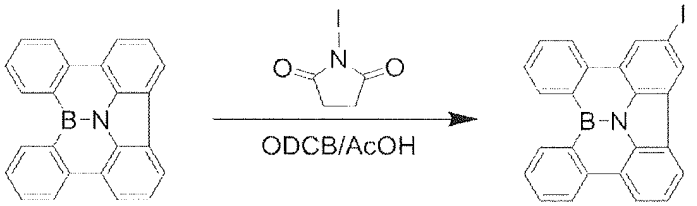
^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝9．42 (m, 1H)、9．27 (d, 1H)、8．77 (d, 1H)、8．73 (d, 1H)、8．50 (dd, 2H)、8．27 (dd, 2H)、8．10 (dd, 1H)、7．88 (m, 3H)、7．73 (m, 3H)、7．60 (t, 2H)、7．47 (t, 1H)．

[0909]

[0910] 합성예 (45) :

[0911] 2-(14b^1-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센-6-일)-9H-카르바졸의 합성

[0912] [화학식 199]

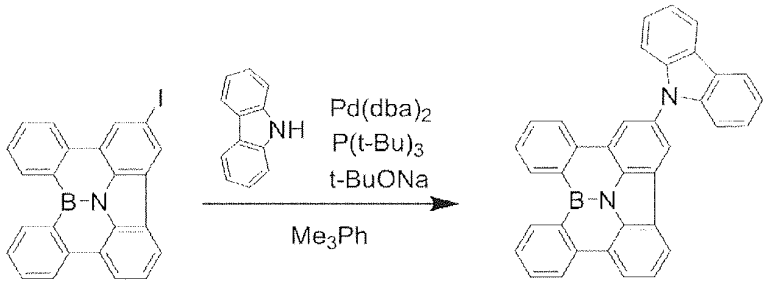


[0913]

[0914] 먼저, 질소 분위기하, 14b^1-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센 (1.0 g) 의 오르토디클로로벤젠 (10 ㎖) 및 아세트산 (1 ㎖) 의 혼합 용액에 N-요오도숙신이미드 (NIS) (2.8 g) 를 첨가하고, 실온에서 26 시간 교반하였다. 티오황산나트륨 수용액을 첨가하여 반응을 정지시키고, 석출한 고체를 흡인 여과로 채취하였다.

얻어진 고체를 물, 메탄올로 세정한 후, 클로로벤젠으로부터 재결정시킴으로써, 6-요오도-14b^1-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센 (0.4 g) 을 얻었다.

[0915] [화학식 200]



(687)

[0916]

[0917] 다음으로, 6-요오도-14b^1-아자-14b-보라벤조[p]인데노[1,2,3,4-defg]크리센 (0.4 g), 카르바졸 (0.2 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.1 g), Pd(dba)$_2$ (0.03 g), 1 M 의 트리-t-부틸포스핀톨루엔 용액 (0.13 ㎖) 및 1,2,4-트리메틸벤젠 「Me$_3$Ph」 (10 ㎖) 가 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 환류 온도에서 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물을 첨가하여 석출한 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 얻어진 고체를 물 및 메탄올로 세정한 후, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔) 에 통과시켰다. 또한 클로로벤젠으로부터 재결정시켜, 식 (687) 로 나타내는 화합물 (0.2 g) 을 얻었다.

[0918] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

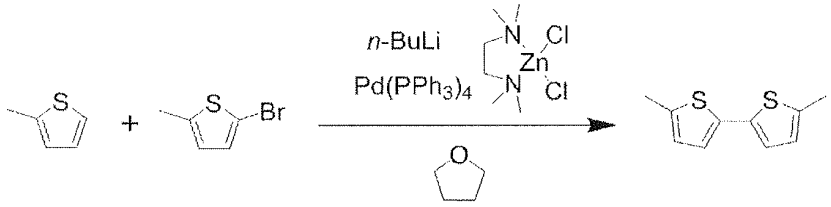
^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ＝9．27（m，2H）、8．74（d，1H）、8．61（m，2H）、8．53（d，1H）、8．40（m，1H）、8．24（m，3H）、7．91（t，1H）、7．85（t，1H）、7．72－7．80（m，3H）、7．42－7．51（m，4H）、7．35（t，2H）．

[0919]

[0920] 합성예（46）：

[0921] 2,5,8,11-테트라메틸-3b-아자-9b-보라-나프토[2,1-b:3,-b':6,5-b":7,8-b''']테트라티오펜의 합성

[0922] [화학식 201]

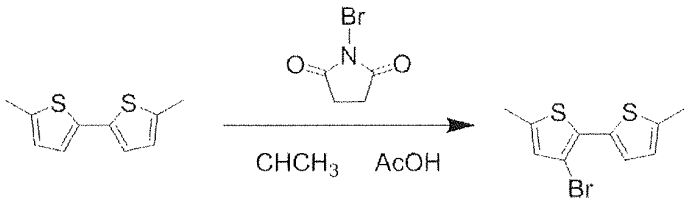


[0923]

[0924] 2-메틸티오펜（5.0 g）을 THF（50 ㎖）에 용해시키고，-78 ℃ 까지 냉각시켰다. 거기에 1.6 M 의 n-부틸리튬헥산 용액（35.0 ㎖）을 천천히 적하하였다. 적하 종료로부터 30 분 경과한 시점에서 0 ℃ 까지 승온시키고，3 시간 교반한 후，염화아연테트라메틸에틸렌디아민 착물（14.2 g）을 첨가하고，추가로 30 분간 교반하였다.

이어서 반응액을 실온까지 승온시킨 후，2-브로모-5-메틸티오펜（6.8 g）및 $Pd(PPh_3)_4$ 를 첨가하고，추가로 환류 온도까지 승온시키고 3 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후，에틸렌디아민 4 아세트산·4 나트륨염 이수화물을 적당량의 물에 용해시킨 용액（이후，EDTA·4Na 수용액이라고 약기한다）및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거한 후，실리카 겔 칼럼 크로마토그래피（전개액 : 헵탄）로 정제하여，5,5'-디메틸-2,2'-비티오펜（20.3 g）을 얻었다.

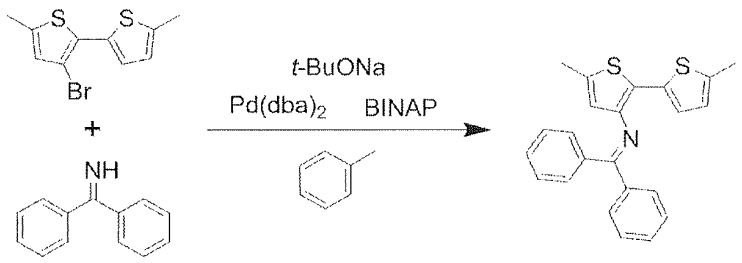
[0925] [화학식 202]



[0926]

[0927] 5,5'-디메틸-2,2'-비티오펜（7.5 g）을 클로로포름（75 ㎖）/아세트산（37.5 ㎖）의 혼합 용액에 용해시키고，0 ℃ 로 냉각시켰다. 거기에 N-브로모숙신이미드 「NBS」（6.9 g）를 천천히 첨가한 후，실온까지 승온시켰다. 반응 종료 후，물을 첨가하여 분액하고，다시 유기층을 탄산나트륨 수용액으로 세정하였다. 용매를 감압 증류 제거하고，실리카 겔 칼럼 크로마토그래피（전개액 : 헵탄）로 정제하여，3-브로모-5,5'-디메틸-2,2'-비티오펜（10.0 g）을 얻었다.

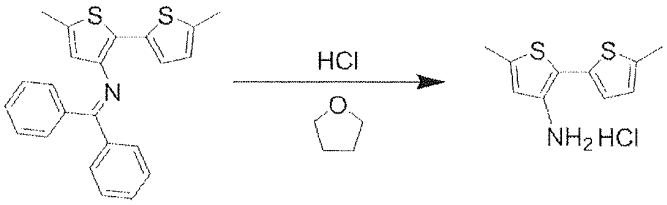
[0928] [화학식 203]



[0929]

[0930] 질소 분위기하, 3-브로모-5,5'-디메틸-2,2'-비티오펜 (8.3 g), 디페닐메탄이민 (11.0 g), $Pd(dba)_2$ (0.5 g), 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸 「BINAP」 (1.1 g), 나트륨-t-부톡사이드 (10.2 g) 및 톨루엔 (100 ㎖) 이 들어간 플라스크를 환류 온도에서 20 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 흡인 여과로 고형분을 여과 분리하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 헵탄/톨루엔 = 1/1 (용량비)) 로 정제하여, N-(디페닐메틸렌)-5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-아민 (11.4 g) 을 얻었다.

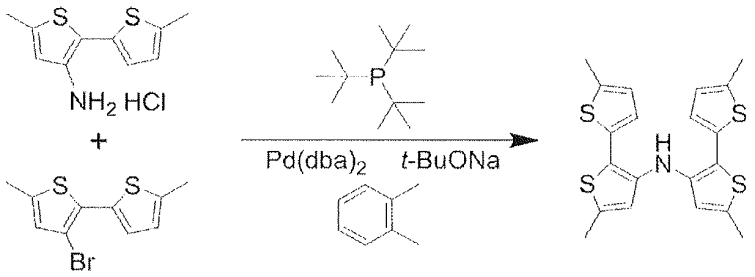
[0931] [화학식 204]



[0932]

[0933] N-(디페닐메틸렌)-5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-아민 (11.4 g) 을 THF (165 ㎖) 에 용해시켰다. 거기에 6 M 염산 (98 ㎖) 을 첨가하고, 실온에서 10 분간 교반하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 석출한 고체를 흡인 여과로 채취하고, 헵탄으로 세정함으로써, 5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-아민염산염 (10.0 g) 을 얻었다.

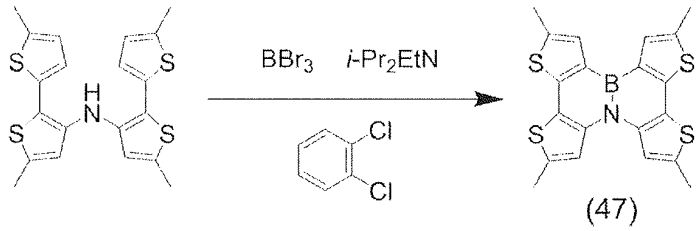
[0934] [화학식 205]



[0935]

[0936] 5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-아민염산염 (10.0 g), 3-브로모-5,5'-디메틸-2,2'-비티오펜 (13.0 g), $Pd(dba)_2$ (0.5 g), 1 M 트리-t-부틸포스핀톨루엔 용액 (4.3 ㎖), 나트륨-t-부톡사이드 (11.4 g) 및 자일렌 (130 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 120 ℃ 에서 12 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 용매를 감압 증류 제거하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 헵탄/톨루엔 = 10/1 (용량비)) 로 정제한 후, 헵탄으로부터 재결정시킴으로써, 비스(5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-일)아민 (10.7 g) 을 얻었다.

[0937] [화학식 206]



[0938]

[0939] 질소 분위기하, 비스(5,5'-디메틸-[2,2'-비티오펜]-3-일)아민 (5.0 g), 디이소프로필에틸아민 (4.4 ㎖) 및 오르토디클로로벤젠 (50 ㎖) 이 들어간 플라스크에 3 브롬화붕소 (1.8 ㎖) 를 첨가하고, 180 ℃ 에서 8 시간 교반하였다. 용매를 감압 증류 제거하고, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 클로로벤젠) 로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 가열한 헵탄으로 세정하여, 식 (47) 로 나타내는 화합물 (0.7 g) 을 얻었다.

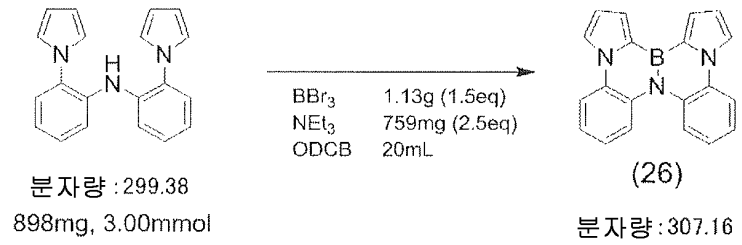
[0940] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0941] ^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝7．73 (s, 2H)、7．71 (s, 2H)、2．69 (s, 6H)、2．66 (s, 6H)．

[0942] 합성예 (47) :

[0943] 11b-아자-3b-보라디벤조[c,f]디피롤로[2,1-a:1',2'-h][2,7]나프티리딘의 합성

[0944] [화학식 207]



분자량 :299.38
898mg, 3.00mmol

분자량 :307.16

[0945]

[0946] 비스(2-(1H-피롤-1-일)페닐아민 (0.898 g), 3 브롬화붕소 (1.13 g), 트리에틸아민 「NEt$_3$」 (0.759 g) 및 1,2-디클로로벤젠 「ODCB」 (20 ㎖) 가 들어간 플라스크를 아르곤 분위기하, 120 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (2.02 g) 을 첨가하여 활성 알루미나 쇼트 칼럼을 통과시켰다. 이 때, 톨루엔을 사용하여 칼럼 중에서 용출시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 고체를 헥산으로 세정하여, 식 (26) 으로 나타내는 화합물 (0.789 g) 을 얻었다.

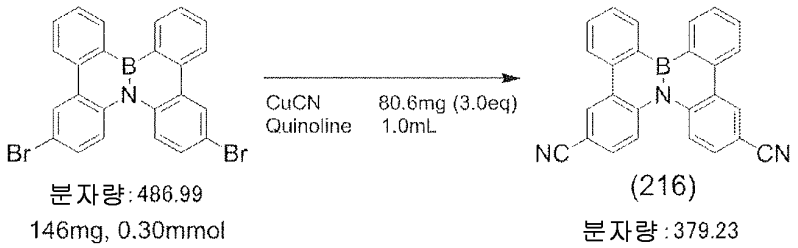
[0947] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0948] ^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝8．01 (dd, 2H)、7．84 (dd, 2H)、7．74 (dd, 2H)、7．31 (dd, 2H)、7．16－7．23 (m, 4H)、6．73 (dd, 2H)．

[0949] 합성예 (48) :

[0950] 2,7-디시아노-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0951] [화학식 208]



분자량:486.99
146mg, 0.30mmol

(216)
분자량:379.23

[0952]

[0953] 2,7-디브로모-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센 (0.146 g), 시안화구리 (80.6 mg) 및 퀴놀린 (1.0 ㎖) 이 들어간 플라스크를 아르곤 분위기하, 200 ℃ 에서 40 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 활성 알루미나 쇼트 칼럼을 통과시켰다. 이 때, 톨루엔을 사용하여 칼럼 중에서 용출시켰다. 용매를 감압 증류 제거한 후, 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 담황색 분말로서 식 (216) 으로 나타내는 화합물 (58.0 mg) 을 얻었다.

[0954] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

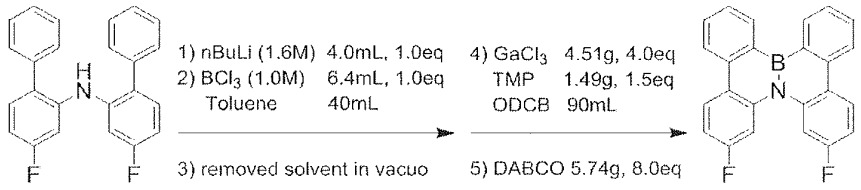
^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ=8.66-8.70 (m, 4H), 8.38 (d, 2H), 8.05 (d, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.65 (dd, 2H).

[0955]

[0956] 합성예 (49) :

[0957] 3,6-디플루오로-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0958] [화학식 209]



분자량:357.40
2.287g, 6.40mmol

(217)
분자량:365.19
45%

[0959]

[0960] 디([4-플루오로-1,1'-비페닐]-2-일)아민 (2.29 g) 및 톨루엔 (40 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -78 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 1.6 M 헥산 용액 (4.0 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 그 후, 다시 -78 ℃ 까지 냉각시키고, 3 염화붕소의 1.0 M 톨루엔 용액 (6.4 ㎖) 을 적하하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 승온시킨 후, 일단 용매를 감압 증류 제거하였다. 여기에 오르토디클로로벤젠 (90 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 「TMP」 (1.49 g), 3 염화갈륨 (4.51 g) 을 첨가하고, 135 ℃ 에서 24 시간, 이어서 150 ℃ 에서 15 시간 교반하였다. 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 (5.74 g) 및 톨루엔 (100 ㎖) 을 첨가하여 교반하였다. 이어서, 석출한 침전을 셀라이트를 깐 글래스 필터를 사용한 흡인 여과로 제거한 후, 용매를 감압 증류 제거하였다. 톨루엔 (36 ㎖) 을 첨가하고, 침전을 여과지를 사용한 여과로 제거하였다. 또한 알루미나 뉴트럴을 사용한 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/디클로로메탄 = 1/1 (용량비)) 으로 금속염을 제거하고, 얻어진 미정제 생성물을 GPC 로 단리함으로써 백색 분말로서 식 (217) 로 나타내는 화합물 (1.05 g) 을 얻었다.

[0961] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

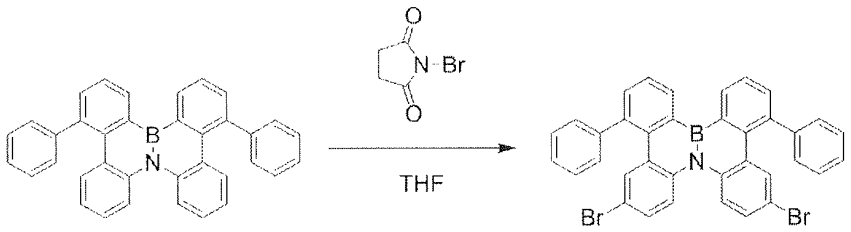
^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ＝8．63（dd，2H）、8．30（d，2H）、8．29（d，2H）、7．78（dd，2H）、7．76（dd，2H）、7．59（dd，2H）、7．08（dd，2H）、7．06（dd，2H）．

[0962]

[0963] 합성예（50）：

[0964] 2,7,9,16-테트라페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

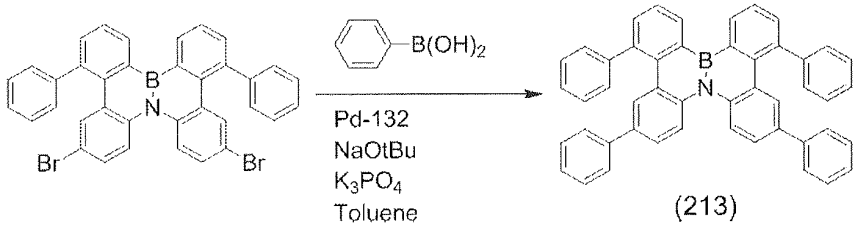
[0965] [화학식 210]



[0966]

[0967] 먼저, 질소 분위기하, 9,16-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센（2.3 g）의 THF（20 ㎖）용액에, N-브로모숙신이미드（NBS）（1.8 g）를 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아질산나트륨 수용액을 첨가하고, 석출한 침전을 흡인 여과로 채취하였다. 또한 얻어진 고체를 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피（전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1（용량비））로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 아세트산에틸로 세정하여, 2,7-디브로모-9,16-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센（2.6 g）을 얻었다.

[0968] [화학식 211]



[0969]

[0970] 다음으로, 2,7-디브로모-9,16-디페닐-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센（1.8 g），페닐보론산（0.9 g），인산칼륨（1.8 g），나트륨-t-부톡사이드（0.3 g），Pd-132（죤슨 · 매티）（0.04 g）및 톨루엔（30 ㎖）이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 80 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 톨루엔을 첨가하여 분액하였다. 이어서, 용매를 감압 증류 제거한 후, 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피（전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1（용량비））로 정제하였다. 또한 톨루엔에 용해시킨 후에 헵탄을 첨가함으로써 재침전시킴으로써, 식（213）으로 나타내는 화합물（1.2 g）을 얻었다.

[0971] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

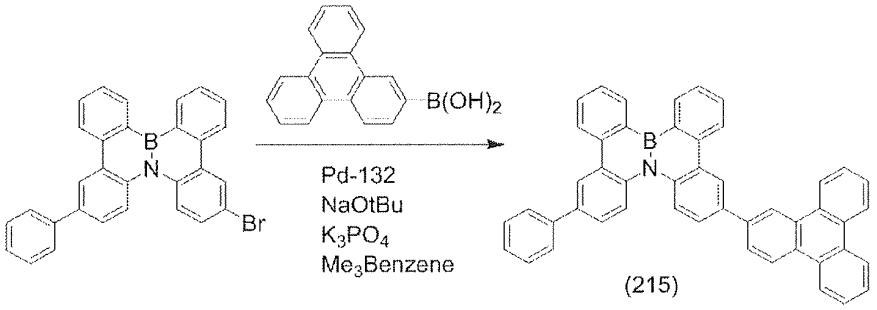
^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ＝8．77（d，2H）、8．16（d，2H）、7．81（m，2H）、7．66－7．74（m，4H）、7．46－7．55（m，4H）、7．20－7．30（m，14H）、7．01（m，4H）．

[0972]

[0973] 합성예（51）：

[0974] 2-페닐-7-(트리페닐렌-2-일)-4b-아자-12b-보라디벤조[g,p]크리센의 합성

[0975] [화학식 212]



[0976]

[0977] 2-브로모-7-페닐-4b-아자-12b-보라벤조[g,p]크리센 (2.0 g), 2-트리페닐렌보론산 (1.2 g), Pd-132 (0.06 g), 인산 3 칼륨 (0.9 g), 나트륨-t-부톡사이드 (0.4 g) 및 1,2,4-트리메틸벤젠 (50 ㎖) 이 들어간 플라스크를 115 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고, 물 및 헵탄을 첨가하며, 석출한 고체를 흡인 여과로 채취하였다. 이어서, 가열한 클로로벤젠에 용해시키고, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 톨루엔/트리에틸아민 = 99/1 (용량비)) 에 통과시켰다. 용매를 감압 증류 제거하고, 얻어진 고체를 아세트산에틸로 세정한 후, 클로로벤젠으로부터 재결정시킴으로써, 식 (215) 로 나타내는 화합물 (0.6 g) 을 얻었다.

[0978] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

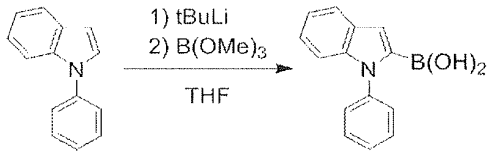
^{1}H－NMR (CDCl$_3$) : δ＝9．００ (m, １H)、８．８３ (m, １H)、８．７５－８．８０ (m, ４H)、８．６８－８．７４ (m, ３H)、８．６１ (m, ２H)、８．５３ (d, １H)、８．３１ (d, １H)、８．２７ (d, １H)、８．０５ (d, １H)、７．８１－７．８９ (m, ３H)、７．７７ (m, ２H)、７．６４－７．７５ (m, ７H)、７．５２ (t, ２H)、７．４０ (t, １H)．

[0979]

[0980] 합성예 (52) :

[0981] 13c-아자-4b-보라-9-페닐-9,13c-디하이드로-4bH-벤조[a]페난트로[9,10-c]카르바졸의 합성

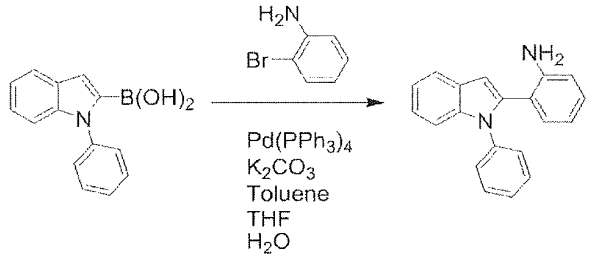
[0982] [화학식 213]



[0983]

[0984] 먼저, 1-페닐-1H-인돌 (31.0 g) 을 THF (500 ㎖) 에 용해시킨 용액을 -78 ℃ 로 냉각시켰다. 이 용액에 t-부틸리튬 (99.7 ㎖) 을 적하한 후, 천천히 실온까지 승온시키고, 1 시간 교반하였다. 다시 -78 ℃ 까지 냉각시키고, 트리메톡시보란 (23.3 g) 을 적하하였다. 그 후 실온까지 승온시키고, 밤새 교반을 실시하여, THF 를 적당량 감압 증류 제거하고, 염화암모늄 수용액을 첨가하여 1 시간 교반하였다. 아세트산에틸을 첨가하여 분액하고, 유기층의 용매를 감압 증류 제거하며, 톨루엔을 첨가하여 공비 탈수를 실시하여, (1-페닐-1H-인돌로-2-일)보론산 (31.0 g) 을 얻었다.

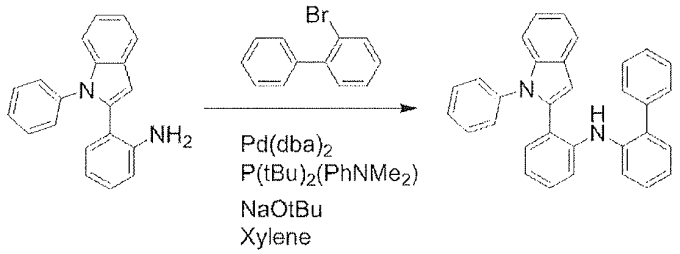
[0985] [화학식 214]



[0986]

[0987] 다음으로, (1-페닐-1H-인돌로-2-일)보론산 (30.0 g), 2-브로모-아닐린 (20.0 g), $Pd(PPh_3)_4$ (5.0 g), 탄산칼륨 (50.0 g), 톨루엔 (200 ㎖), THF (70 ㎖) 및 물 (30 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 80 ℃ 에서 4 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 아세트산에틸을 첨가하여 분액하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개액 : 톨루엔/헵탄 = 1 (용량비)) 로 정제한 후, 저비성분을 감압 증류 제거하여 2-(1-페닐-1H-인돌로-2-일)아닐린 (26.8 g) 을 얻었다.

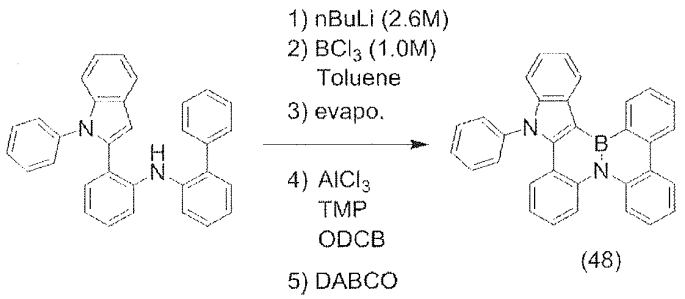
[0988] [화학식 215]



[0989]

[0990] 또한, 2-(1-페닐-1H-인돌로-2-일)아닐린 (25.0 g), 2-브로모비페닐 (20.5 g), 나트륨-t-부톡사이드 (13.0 g), $Pd(dba)_2$ (0.13 g), 4-(디-t-부틸포스피노)-N,N-디메틸아닐린 (0.12 g) 및 자일렌 (120 ㎖) 이 들어간 플라스크를 질소 분위기하, 90 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시킨 후, 물 및 클로로벤젠을 첨가하여 분석하고, 활성 알루미나 쇼트 칼럼 (전개액 : 클로로벤젠) 으로 정제하였다. 용매를 감압 증류 제거하고, 얻어진 유상 물질에 헵탄 및 소량의 아세트산에틸을 첨가함으로써 재침전시켜, N-(2-(1-페닐-1H-인돌로-2-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-2-아민 (36.2 g) 을 얻었다.

[0991] [화학식 216]



[0992]

[0993] 상기와 같이 하여 얻은 N-(2-(1-페닐-1H-인돌로-2-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-2-아민 (16.3 g) 및 톨루엔 (150 ㎖) 이 들어간 플라스크를 -70 ℃ 까지 냉각시키고, n-부틸리튬의 2.6 M 헥산 용액 (14.4 ㎖) 을 적하하였다. 적하 종료 후, 일단 0 ℃ 까지 승온시키고, 0 ℃ 에서 5 분간 교반하였다. 그 후, 이 용액을 -70 ℃ 로 냉각시키고, 1 M 의 3 염화붕소톨루엔 용액 (37.3 ㎖) 을 적하하였다. 이어서 일단 용매를 감압 증류 제거하고, 오르토디클로로벤젠 (150 ㎖), 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 (11.1 g), 3 염화알루미늄 (25.0 g) 을 첨가하고, 160 ℃ 에서 8 시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각 후, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 「DABCO」 (21.0 g) 를 톨루엔에 현탁시킨 용액을 첨가하고, 석출한 고체를 셀라이트를 깐 깔때기를 사용하여 감압 여과로 여과 분리하였다. 또한 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔/헵탄/트리에틸아민 = 30/70/2 (용량비)) 로 정제한 후, 헵탄으로 세정하여, 식 (48) 로 나타내는 화합물 (12.0 g) 을 얻었다.

[0994] NMR 측정에 의해 얻어진 화합물의 구조를 확인하였다.

[0995] ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) : δ = 8.97 (d, 1H), 8.55 (m, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.38 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.73-7.90 (m, 3H), 7.54-7.68 (m, 3H), 7.21-7.39 (m, 8H), 6.92 (t, 1H).

[0996] 원료의 화합물을 적절히 변경함으로써, 상기 서술한 합성예에 준한 방법으로 본 발명의 다른 다고리 방향족 화합물을 합성할 수 있다.

[0997] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위해서 각 실시예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0998] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 에 관련된 전계 발광 소자를 제조하고, 각각 1000 cd/㎡ 의 휘도가 얻어지는 전류 밀도로 정전류 구동시켰을 때의 구동 개시 전압 (V) 및 전류 효율 (cd/A) 을 측정하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 대해 상세하게 설명한다.

[0999] 제조한 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 에 관련된 유기 전계 발광 소자에 있어서의 각 층의 재료 구성을 하기 표 1 에 나타낸다.

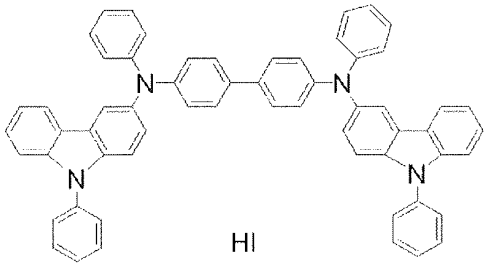
표 1

[1000]

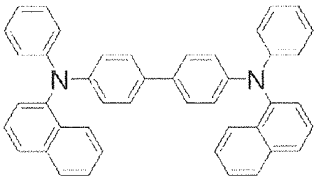
	정공 주입층 (40nm)	정공 수송층 (10nm)	발광층 (35nm) 호스트	발광층 (35nm) 도펀트	정공 저지층 (5nm)	전자 수송층 (15nm)	음극 (1nm/100nm)
실시예1	HI	NPD	화합물 (1)	Ir(PPy)$_3$	BCP	ET1	LiF/Al
실시예2	HI	NPD	화합물 (66)	Ir(PPy)$_3$	BCP	ET1	LiF/Al
실시예3	HI	NPD	화합물 (197)	Ir(PPy)$_3$	BCP	ET1	LiF/Al
실시예4	HI	화합물 (198)	CBP	Ir(PPy)$_3$	BCP	ET1	LiF/Al
비교예1	HI	NPD	CBP	Ir(PPy)$_3$	BCP	ET1	LiF/Al

[1001] 표 1 에 있어서, 「HI」 는 N^4,$N^{4'}$-디페닐-N^4,$N^{4'}$-비스(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 「NPD」 는 N^4,$N^{4'}$-디(나프탈렌-1-일)-N^4,$N^{4'}$-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 「CBP」 는 4,4'-디(9H-카르바졸릴-9-일)-1,1'-비페닐, 「Ir(PPy)$_3$」 은 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (III), 「BCP」 는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 그리고 「ET1」 은 2,5-비스-(2',2"-비피리딘-6'-일)-1,1-디메틸-3,4-비스(2,4,6-트리메틸페닐)실라시클로펜타디엔이다 (이후의 표에서도 동일). 이하에 화학 구조를 나타낸다.

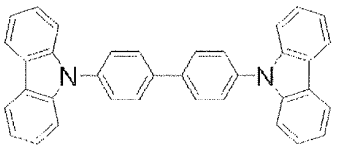
[1002] [화학식 217]



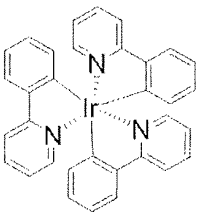
HI



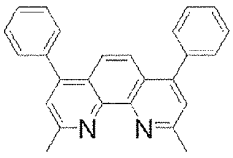
NPD



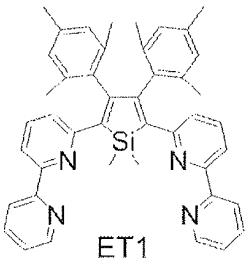
CBP



$Ir(PPy)_3$



BCP



ET1

[1003]

[1004] <실시예 1>

[1005] <화합물 (1) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1006] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, NPD 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (1) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, BCP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, ET1 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1007] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 40 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, NPD 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (1) 이 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 35 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (1) 과 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, BCP 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 5 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 저지층을 형성하였다. 다음으로, ET1 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 15 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1008] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1009] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.0 V 이고, 그 때의 전류 효율은 34.2

cd/A 였다.

[1010] <실시예 2>

[1011] <화합물 (66) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1012] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (66) 으로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.7 V 이고, 그 때의 전류 효율은 36.4 cd/A 였다.

[1013] <실시예 3>

[1014] <화합물 (197) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1015] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (197) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.6 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.1 cd/A 였다.

[1016] <실시예 4>

[1017] <화합물 (198) 을 정공 수송층에 사용한 소자>

[1018] 정공 수송 재료인 NPD 를 화합물 (198) 로, 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 CBP 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.9 V 이고, 그 때의 전류 효율은 26.4 cd/A 였다.

[1019] <비교예 1>

[1020] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 CBP 로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.7 V 이고, 그 때의 전류 효율은 24.6 cd/A 였다.

[1021] 이상의 결과를 표 2 에 정리하였다.

표 2

[1022]

	정공 수송층의 재료	발광층의 호스트 재료	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)
실시예1	NPD	화합물 (1)	6.0	34.2
실시예2	NPD	화합물 (66)	5.7	36.4
실시예3	NPD	화합물 (197)	5.6	28.1
실시예4	화합물 (198)	CBP	5.9	26.4
비교예1	NPD	CBP	6.7	24.6

[1023] 다음으로, 실시예 5 및 비교예 2 에 관련된 전계 발광 소자를 제조하고, 각각 1000 cd/㎡ 의 휘도가 얻어지는 전류 밀도로 정전류 구동시켰을 때의 구동 개시 전압 (V) 및 전류 효율 (cd/A) 을 측정하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 대해 상세하게 설명한다.

[1024] 제조한 실시예 5 및 비교예 2 에 관련된 유기 전계 발광 소자에 있어서의 각 층의 재료 구성을 하기 표 3 에 나타낸다.

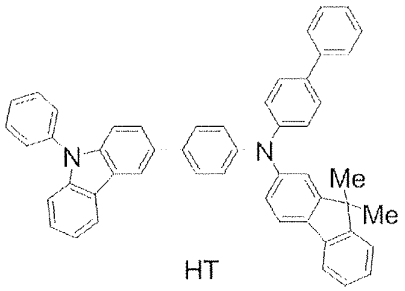
표 3

[1025]

	정공 주입층 (30nm)	정공 수송층 (20nm)	발광층 (35nm)		정공 저지층 (5nm)	전자 수송층 (15nm)	음극 (1nm/100nm)
			호스트	도펀트			
실시예5	HI	HT	화합물 (251)	$Ir(PPy)_3$	BCP	ET1	LiF/Al
비교예2	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	BCP	ET1	LiF/Al

[1026] 표 3 에 있어서, 「HT」 는 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민이다 (이후의 표에서도 동일). 이하에 화학 구조를 나타낸다.

[1027] [화학식 218]



HT

[1028]

[1029] <실시예 5>

[1030] <화합물 (251) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1031] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, HT 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (251) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, BCP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, ET1 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1032] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, HT 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 20 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (251) 이 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 35 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (251) 과 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, BCP 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 5 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 저지층을 형성하였다. 다음으로, ET1 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 15 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1033] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1034] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.0 V 이고, 그 때의 전류 효율은 33.7 cd/A 였다.

[1035] <비교예 2>

[1036] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (251) 을 CBP 로 바꾼 것 이외에는 실시예 5 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.9 V 이고, 그 때의 전류 효율은 31.8 cd/A 였다.

[1037] 이상의 결과를 표 4 에 정리하였다.

표 4

[1038]

	정공 수송층의 재료	발광층의 호스트 재료	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)
실시예 5	HT	화합물 (251)	5.0	33.7
비교예 2	HT	CBP	5.9	31.8

[1039] 다음으로, 실시예 6 ~ 14 및 비교예 3 ~ 4 에 관련된 전계 발광 소자를 제조하고, 각각 1000 cd/㎡ 의 휘도가 얻어지는 전류 밀도로 정전류 구동시켰을 때의 구동 개시 전압 (V) 및 전류 효율 (cd/A) 을 측정하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 대해 상세하게 설명한다.

[1040] 제조한 실시예 6 ~ 14 및 비교예 3 ~ 4 에 관련된 유기 전계 발광 소자에 있어서의 각 층의 재료 구성을 하기 표 5 에 나타낸다.

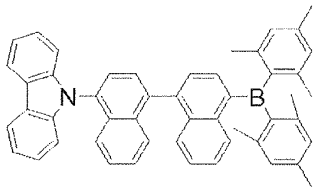
표 5

[1041]

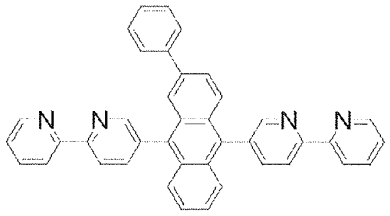
	정공 주입층 (30nm)	정공 수송층 (10nm)	발광층 (30nm)		정공 저지층 (10nm)	전자 수송층 (20nm)	음극 (1nm/100nm)
			호스트	도펀트			
실시예 6	HI	HT	화합물 (1)	$Ir(PPy)_3$	HB1	ET2	LiF/Al
실시예 7	HI	HT	화합물 (501)	$Ir(PPy)_3$	HB1	ET2	LiF/Al
실시예 8	HI	HT	화합물 (551)	$Ir(PPy)_3$	HB1	ET2	LiF/Al
실시예 9	HI	HT	화합물 (687)	$Ir(PPy)_3$	HB1	ET2	LiF/Al
비교예 3	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	HB1	ET2	LiF/Al
실시예 10	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (301)	화합물 (301)	LiF/Al
실시예 11	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (391)	화합물 (391)	LiF/Al
실시예 12	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (392)	화합물 (392)	LiF/Al
실시예 13	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (391)	ET2	LiF/Al
실시예 14	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (392)	ET2	LiF/Al
비교예 4	HI	HT	CBP	$Ir(PPy)_3$	BCP	ET2	LiF/Al

[1042] 표 5 에 있어서, 「HB1」 은 9-(4'-(디메시틸보릴)-[1,1'-비나프탈렌]-4-일)-9H-카르바졸, 「ET2」 는 5,5"-(2-페닐안트라센-9,10-디일)디-2,2'-비피리딘이다 (이후의 표에서도 동일). 이하에 화학 구조를 나타낸다.

[1043] [화학식 219]



HB1



ET2

[1044]

[1045] <실시예 6>

[1046] <화합물 (1) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자 그 2>

[1047] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, HT 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (1) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, HB1 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, ET2 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1048] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, HT 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (1) 이 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (1) 과 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, HB1 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 저지층을 형성하였다. 다음으로, ET2 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 20 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1049] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1050] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.2 V 이고, 그 때의 전류 효율은 43.7 cd/A 였다.

[1051] <실시예 7>

[1052] <화합물 (501) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1053] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (501) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 6 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.2 V 이고, 그 때의 전류 효율은 29.0 cd/A 였다.

[1054] <실시예 8>

[1055] <화합물 (551) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1056] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (551) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 6 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.8 V 이고, 그 때의 전류 효율은 31.7 cd/A 였다.

[1057] <실시예 9>

[1058] <화합물 (687) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1059] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (687) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 6 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.0 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.3 cd/A 였다.

[1060] <비교예 3>

[1061] <CBP 를 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1062] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 CBP 로 바꾼 것 이외에는 실시예 6 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.4 V 이고, 그 때의 전류 효율은 24.2 cd/A 였다.

[1063] <실시예 10>

[1064] <화합물 (301) 을 정공 저지층겸 전자 수송층 (1 층으로 사용) 에 사용한 소자>

[1065] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, HT 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 CBP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 화합물 (301) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1066] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, HT 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, CBP 가 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. CBP 와 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다.

다음으로, 화합물 (301) 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 저지층겸 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1067] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1068] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.6 V 이고, 그 때의 전류 효율은 32.2 cd/A 였다.

[1069] <실시예 11>

[1070] <화합물 (391) 을 정공 저지층겸 전자 수송층 (1 층으로 사용) 에 사용한 소자>

[1071] 정공 저지층겸 전자 수송층인 화합물 (301) 을 화합물 (391) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 10 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.0 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.0 cd/A 였다.

[1072] <실시예 12>

[1073] <화합물 (392) 을 정공 저지층겸 전자 수송층 (1 층으로 사용) 에 사용한 소자>

[1074] 정공 저지층겸 전자 수송층인 화합물 (301) 을 화합물 (392) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 10 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.2 V 이고, 그 때의 전류 효율은 26.2 cd/A 였다.

[1075] <실시예 13>

[1076] <화합물 (391) 을 정공 저지층에 사용한 소자>

[1077] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기

판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HI 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, HT 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 CBP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 화합물 (391) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, ET2 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1078] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HI 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, HT 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, CBP 가 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. CBP 와 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다.

다음으로, 화합물 (391) 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 저지층을 형성하였다. 다음으로, ET2 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 20 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1079] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1080] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 3.6 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.0 cd/A 였다.

[1081] <실시예 14>

[1082] <화합물 (392) 를 정공 저지층에 사용한 소자>

[1083] 정공 저지층인 화합물 (391) 을 화합물 (392) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 13 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.9 V 이고, 그 때의 전류 효율은 32.7 cd/A 였다.

[1084] <비교예 4>

[1085] <BCP 를 정공 저지층에 사용한 소자>

[1086] 정공 저지층인 화합물 (391) 을 BCP 로 바꾼 것 이외에는 실시예 13 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.7 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.7 cd/A 였다.

[1087] 이상의 결과를 표 6 및 표 7 에 정리하였다.

표 6

[1088]

	정공 수송층의 재료	발광층의 호스트 재료	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)
실시예6	HT	화합물 (1)	5.2	43.7
실시예7	HT	화합물 (501)	6.2	29.0
실시예8	HT	화합물 (551)	4.8	31.7
실시예9	HT	화합물 (687)	4.0	28.3
비교예3	HT	CBP	5.4	24.2

표 7

[1089]

	정공 저지층의 재료	전자 수송층의 재료	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)
실시예10	화합물 (301)	화합물 (301)	5.6	32.2
실시예11	화합물 (391)	화합물 (391)	6.0	28.0
실시예12	화합물 (392)	화합물 (392)	6.2	26.2
실시예13	화합물 (391)	ET2	3.6	28.0
실시예14	화합물 (392)	ET2	4.9	32.7
비교예4	BCP	ET2	5.7	28.7

[1090] 또한, 실시예 15 ~ 29 및 비교예 5 에 관련된 전계 발광 소자를 제조하고, 각각 1000 cd/㎡ 의 휘도가 얻어지는 전류 밀도로 정전류 구동시켰을 때의 구동 개시 전압 (V) 및 전류 효율 (cd/A) 을 측정하였다. 이하, 실시예 및 비교예에 대해 상세하게 설명한다.

[1091] 제조한 실시예 15 ~ 29 및 비교예 5 에 관련된 유기 전계 발광 소자에 있어서의 각 층의 재료 구성을 하기 표 8 에 나타낸다.

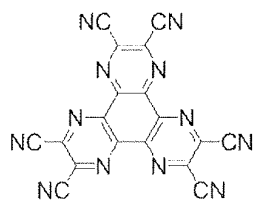
표 8

	정공 주입층 (10nm)	정공 수송층 (30nm)	발광층 (30nm)		전자 수송층 (50nm)	음극 (1nm/100nm)
			호스트	도펀트		
실시예 15	HAT-CN	TBB	화합물 (1)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 16	HAT-CN	TBB	화합물 (66)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 17	HAT-CN	TBB	화합물 (84)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 18	HAT-CN	TBB	화합물 (86)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 19	HAT-CN	TBB	화합물 (197)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 20	HAT-CN	TBB	화합물 (51)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 21	HAT-CN	TBB	화합물 (214)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 22	HAT-CN	TBB	화합물 (26)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 23	HAT-CN	TBB	화합물 (210)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 24	HAT-CN	TBB	화합물 (212)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 25	HAT-CN	TBB	화합물 (215)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 26	HAT-CN	TBB	화합물 (48)	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 27	HAT-CN	화합물 (209)	CBP	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al
실시예 28	HAT-CN	TBB	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (366)	LiF/Al
실시예 29	HAT-CN	TBB	CBP	$Ir(PPy)_3$	화합물 (424)	LiF/Al
비교예 5	HAT-CN	TBB	CBP	$Ir(PPy)_3$	TPBi	LiF/Al

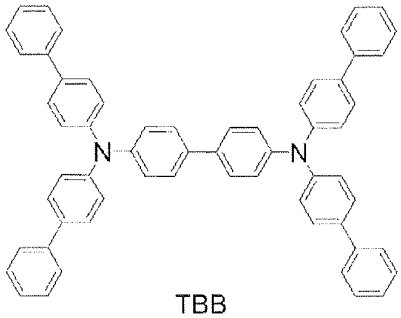
[1092]

[1093] 표 8 에 있어서, 「HAT-CN」 은 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌헥사카르보니트릴, 「TBB」 는 $N^4,N^4,N^{4'},N^{4'}$-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민, 「TPBi」 는 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)벤젠이다 (이후의 표에서도 동일). 이하에 화학 구조를 나타낸다.

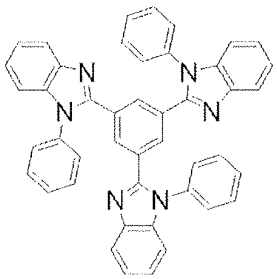
[1094] [화학식 220]



HAT-CN



TBB



TPBi

[1095]

[1096] <실시예 15>

[1097] <화합물 (1) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자 그 3>

[1098] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HAT-CN 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, TBB 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (1) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, TPBi 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1099] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HAT-CN 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, TBB 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, 화합물 (1) 이 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. 화합물 (1) 과 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, TPBi 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 50 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1100] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1101] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.2 V 이고, 그 때의 전류 효율은 28.9 cd/A 였다.

[1102] <실시예 16>

[1103] <화합물 (66) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1104] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (66) 으로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초

기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.8 V 이고, 그 때의 전류 효율은 37.0 cd/A 였다.

[1105] <실시예 17>

[1106] <화합물 (84) 를 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1107] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (84) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.6 V 이고, 그 때의 전류 효율은 35.9 cd/A 였다.

[1108] <실시예 18>

[1109] <화합물 (86) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1110] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (86) 으로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.0 V 이고, 그 때의 전류 효율은 29.0 cd/A 였다.

[1111] <실시예 19>

[1112] <화합물 (197) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1113] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (197) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.9 V 이고, 그 때의 전류 효율은 32.4 cd/A 였다.

[1114] <실시예 20>

[1115] <화합물 (51) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1116] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (51) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.1 V 이고, 그 때의 전류 효율은 39.2 cd/A 였다.

[1117] <실시예 21>

[1118] <화합물 (214) 를 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1119] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (214) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.2 V 이고, 그 때의 전류 효율은 35.2 cd/A 였다.

[1120] <실시예 22>

[1121] <화합물 (26) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1122] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (26) 으로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 4.7 V 이고, 그 때의 전류 효율은 42.2 cd/A 였다.

[1123] <실시예 23>

[1124] <화합물 (210) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1125] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (210) 으로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.1 V 이고, 그 때의 전류 효율은 32.7 cd/A 였다.

[1126] <실시예 24>

[1127] <화합물 (212) 를 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1128] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (212) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기

휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.3 V 이고, 그 때의 전류 효율은 27.0 cd/A 였다.

[1129] <실시예 25>

[1130] <화합물 (215) 를 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1131] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (215) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.5 V 이고, 그 때의 전류 효율은 27.7 cd/A 였다.

[1132] <실시예 26>

[1133] <화합물 (48) 을 발광층의 호스트 재료에 사용한 소자>

[1134] 발광층의 호스트 재료인 화합물 (1) 을 화합물 (48) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 15 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.5 V 이고, 그 때의 전류 효율은 29.2 cd/A 였다.

[1135] <실시예 27>

[1136] <화합물 (209) 를 정공 수송층에 사용한 소자>

[1137] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HAT-CN 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (209) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, CBP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, TPBi 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1138] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HAT-CN 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서, 화합물 (209) 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다.
다음으로, CBP 가 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. CBP 와 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로 TPBi 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 50 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1139] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1140] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.8 V 이고, 그 때의 전류 효율은 27.2 cd/A 였다.

[1141] <실시예 28>

[1142] <화합물 (366) 을 전자 수송층에 사용한 소자>

[1143] 스퍼터링에 의해 180 ㎚ 의 두께로 막제조한 ITO 를 150 ㎚ 까지 연마한 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.7 ㎜ 의 유리 기판 ((주) 옵토 사이언스 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치 ((주) 쇼와 진공 제조) 의 기판 홀더에 고정시키고, HAT-CN 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, TBB 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, CBP 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, $Ir(PPy)_3$ 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, 본 발명의 화합물 (366) 을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트, LiF 를 넣은 몰리브덴제 증착용 보트 및 알루미늄을 넣은 텅스텐제 증착용 보트를 장착하였다.

[1144] 투명 지지 기판의 ITO 막 상에 순차 하기 각 층을 형성하였다. 진공조를 5×10^{-4} Pa 까지 감압하고, 먼저, HAT-CN 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 이어서,

TBB 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 다음으로, CBP 가 들어간 증착용 보트와 $Ir(PPy)_3$ 이 들어간 증착용 보트를 동시에 가열하여 막두께 30 ㎚ 가 되도록 증착하여 발광층을 형성하였다. CBP 와 $Ir(PPy)_3$ 의 중량비가 대략 95 대 5 가 되도록 증착 속도를 조절하였다. 다음으로, 화합물 (366) 이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 50 ㎚ 가 되도록 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 각 층의 증착 속도는 0.01 ~ 1 ㎚/초였다.

[1145] 그 후, LiF 가 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 1 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 0.1 ㎚/초의 증착 속도로 증착하였다. 이어서, 알루미늄이 들어간 증착용 보트를 가열하여 막두께 100 ㎚ 가 되도록 0.01 ~ 2 ㎚/초의 증착 속도로 알루미늄을 증착함으로써 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 얻었다.

[1146] ITO 전극을 양극, LiF/알루미늄 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.6 V 이고, 그 때의 전류 효율은 26.1 cd/A 였다.

[1147] <실시예 29>

[1148] <화합물 (424) 를 전자 수송층에 사용한 소자>

[1149] 전자 수송 재료인 화합물 (366) 을 화합물 (424) 로 바꾼 것 이외에는 실시예 28 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 6.4 V 이고, 그 때의 전류 효율은 27.5 cd/A 였다.

[1150] <비교예 5>

[1151] 전자 수송 재료인 화합물 (366) 을 TPBi 로 바꾼 것 이외에는 실시예 28 에 준한 방법으로 유기 EL 소자를 얻었다. 양 전극에 직류 전압을 인가하면, 파장 약 515 ㎚ 의 녹색 발광이 얻어졌다. 또, 초기 휘도 1000 cd/㎡ 를 얻기 위한 구동 전압은 5.5 V 이고, 그 때의 전류 효율은 27.1 cd/A 였다.

[1152] 이상의 결과를 표 9 에 정리하였다.

표 9

	정공 수송층의 재료	발광층의 호스트 재료	전자 수송층의 재료	구동 전압 (V)	전류 효율 (cd/A)
실시예15	TBB	화합물 (1)	TPBi	5.2	28.9
실시예16	TBB	화합물 (66)	TPBi	4.8	37.0
실시예17	TBB	화합물 (84)	TPBi	5.6	35.9
실시예18	TBB	화합물 (86)	TPBi	5.0	29.0
실시예19	TBB	화합물 (197)	TPBi	4.9	32.4
실시예20	TBB	화합물 (51)	TPBi	5.1	39.2
실시예21	TBB	화합물 (214)	TPBi	4.2	35.2
실시예22	TBB	화합물 (26)	TPBi	4.7	42.2
실시예23	TBB	화합물 (210)	TPBi	5.1	32.7
실시예24	TBB	화합물 (212)	TPBi	5.3	27.0
실시예25	TBB	화합물 (215)	TPBi	5.5	27.7
실시예26	TBB	화합물 (48)	TPBi	5.5	29.2
실시예27	화합물 (209)	CBP	TPBi	6.8	27.2
실시예28	TBB	CBP	화합물 (366)	6.6	26.1
실시예29	TBB	CBP	화합물 (424)	6.4	27.5
비교예5	TBB	CBP	TPBi	5.5	27.1

[1153]

[1154] <캐리어 이동도의 측정>

[1155] <식 (1) 로 나타내는 화합물의 캐리어 이동도 측정>

[1156] 26 ㎜ × 28 ㎜ × 0.5 ㎜ 의 유리 기판 (닛폰 판유리 (주) 제조) 을 투명 지지 기판으로 하였다. 이 투명 지지 기판을 시판되는 증착 장치의 기판 홀더에 2 ㎜ 폭의 하부 알루미늄 전극을 얻기 위한 메탈 마스크와 동시에 장착하였다. 이어서, 알루미늄을 올린 텅스텐제의 증착 보트를 증착 장치에 세트하였다. 진공조를 5 × 10^{-3} Pa 이하까지 감압하고, 증착용 보트를 가열하여 막두께 10 ㎚ 가 되도록 반투명의 하부 알루미늄 전극을 형성하였다. 증착 속도는 0.05 ~ 1 ㎚/초였다.

[1157] 다음으로, 하부 알루미늄 전극을 덮도록 설계한 유기층을 형성하기 위한 메탈 마스크를 기판 홀더에 장착하고, 식 (1) 로 나타내는 화합물을 넣은 몰리브덴제 증착용 보트와 함께 증착 장치에 세트하였다. 진공조를 5 × 10^{-3} Pa 이하까지 감압하고, 증착용 보트를 가열하여 식 (1) 로 나타내는 화합물을 증착하였다. 막두께는 6 ㎛, 증착 속도는 0.1 ~ 10 ㎚/초였다.

[1158] 다음으로, 기판 홀더에 상부 알루미늄 전극을 형성하기 위한 메탈 마스크를 장착하고, 알루미늄을 올린 텅스텐제의 증착 보트와 함께 증착 장치에 세트하였다. 이 메탈 마스크는 상부 및 하부 알루미늄 전극의 유기층을 사이에 둔 중첩 면적이 4 ㎟ 가 되도록 설계되고 있다. 진공조를 5 × 10^{-3} Pa 이하까지 감압하고, 증착용 보트를 가열하여 막두께 50 ㎚ 가 되도록 상부 알루미늄 전극을 형성하였다. 증착 속도는 0.05 ~ 1 ㎚/초였다.

[1159] 이동도의 측정은 Time Of Flight 법을 사용하여 실시하였다. 측정은 시판되는 측정 장치인 TOF-401 (스미토모 중기계 어드밴스드 머시너리 (주) 제조) 을 사용하여 실시하였다. 여기 광원은 질소 가스 레이저를 사용하였다. 상부 알루미늄 전극과 하부 알루미늄 전극 사이에 적당한 전압을 인가한 상태에서, 반투명인 하측 알루미늄 전극측으로부터 광을 조사하여, 과도광 전류를 관측하여 이동도를 구하였다. 과도광 전류 파형의 해석으로부터 이동도를 도출하는 수법에 대해서는, 문헌 「유기 EL 재료와 디스플레이」 (출판 : 주식회사 시엠시) 의 P69-70 에 기재되어 있다.

[1160] 측정의 결과, 0.5 MV/cm 의 전계 강도에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 화합물의 전자 이동도로서 2×10^{-3} (cm^2/V 초), 정공 이동도로서 4×10^{-4} (cm^2/V 초) 의 결과가 얻어졌다.

[1161] <식 (4) 로 나타내는 화합물의 이동도 측정>

[1162] 식 (1) 로 나타내는 화합물을 식 (4) 로 나타내는 화합물로 변경하고, 증착한 유기층의 막두께가 8.2 ㎛ 가 된 것 이외에는 동일한 수법으로 샘플을 제조하여, 동일한 방법으로 이동도의 관측을 실시하였다.

[1163] 측정의 결과, 0.5 MV/cm 의 전계 강도에 있어서, 식 (4) 로 나타내는 화합물의 정공 이동도로서 4.6×10^{-4} (cm^2/V 초) 의 결과가 얻어졌다.

[1164] 산업상 이용가능성

[1165] 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 구동 전압 및 전류 효율을 향상시킨 유기 전계 발광 소자, 그것을 구비한 표시 장치 및 그것을 구비한 조명 장치 등을 제공할 수 있다.

부호의 설명

[1166] 100 유기 전계 발광 소자

101 기판

102 양극

103 정공 주입층

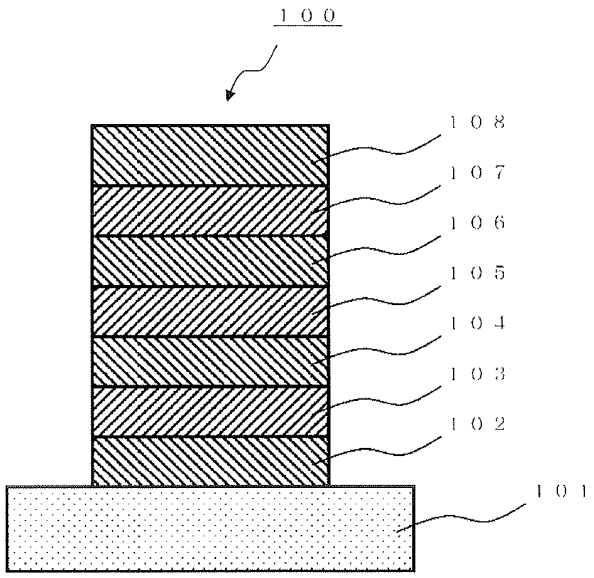
104 정공 수송층

105 발광층

106 전자 수송층

107 전자 주입층

108 음극

도면

도면1