(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월31일
(11) 등록번호 10-2403291
(24) 등록일자 2022년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0181875
(22) 출원일자 2020년12월23일
심사청구일자 2020년12월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110043717 A
JP2015097236 A
Chem. Mater., vol.19, pp.4827-4832
J. Org. Chem., vol.85, pp.277283

(73) 특허권자
한국교통대학교산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
이지훈
충청북도 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호 (연수동, 연수힐스테이트)
이강혁
경기도 시흥시 동서로 1094 (목감동, 명신아파트) 309호
(74) 대리인
특허법인 피씨알

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자**

(57) 요 약

본 발명은 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 구체적으로 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 유도체 화합물 또는 바이닐계 모노머들을 공중합함으로써, 상기 공중합체인 유기전자소자용 화합물의 가교온도를 낮게 구현하여 상기 화합물이 열분해되거나 광학적 특성이 변화하여 유기전자소자의 수명을 향상시킬 수 있고 용이하게 다층 박막을 형성할 수 있는 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169285
과제번호	10067715
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	고효율 적층구조 OLED를 위한 연속 인쇄 공정용 가교형 유기 소재 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)알로스
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

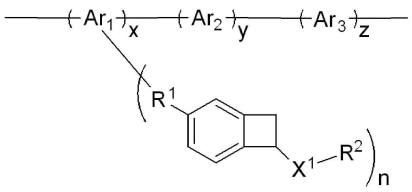
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 구조식 1로 표시되는 유기전자소자용 화합물:

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

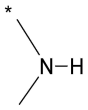
상기 x, y 및 z는 반복단위수이고,

상기 x, y 및 z의 비율은 x : y + z = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며,

n 은 1 내지 4이고,

상기 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며,

상기 R^2는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고,



X^1 는 산소원자 또는 * 이며,

Ar^1은 각각 치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이고,

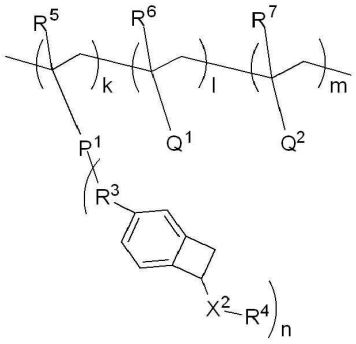
Ar^2 및 Ar^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며,

상기 “*” 은 연결지점이다.

청구항 2

하기 구조식 2로 표시되는 유기전자소자용 화합물:

[구조식 2]

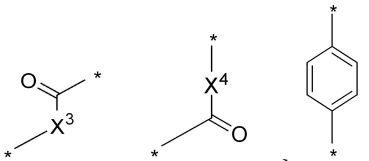


상기 구조식 2에서,

상기 k, l 및 m는 반복단위수이고,

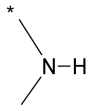
상기 k, l 및 m의 비율은 k : l + m = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며,

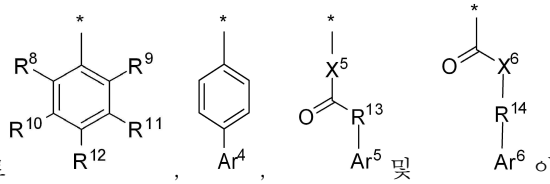
n 은 1 내지 4이고,

P^1 은  이고,

상기 R^3은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며,

상기 R^4 내지 R^7 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고,

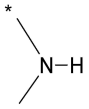
상기 X^2 내지 X^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자 또는  이며,

상기 Q^1 및 Q^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  이고,

상기 R^8 내지 R^{12}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고, 상기 R^8 내지 R^{12} 중에서 적어도 어느 하나는 불소원자, 또는 치환 또는 비

치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기이며,

상기 R^{13} 및 R^{14}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며,



상기 X^5 및 X^6는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자 또는 * 이고,

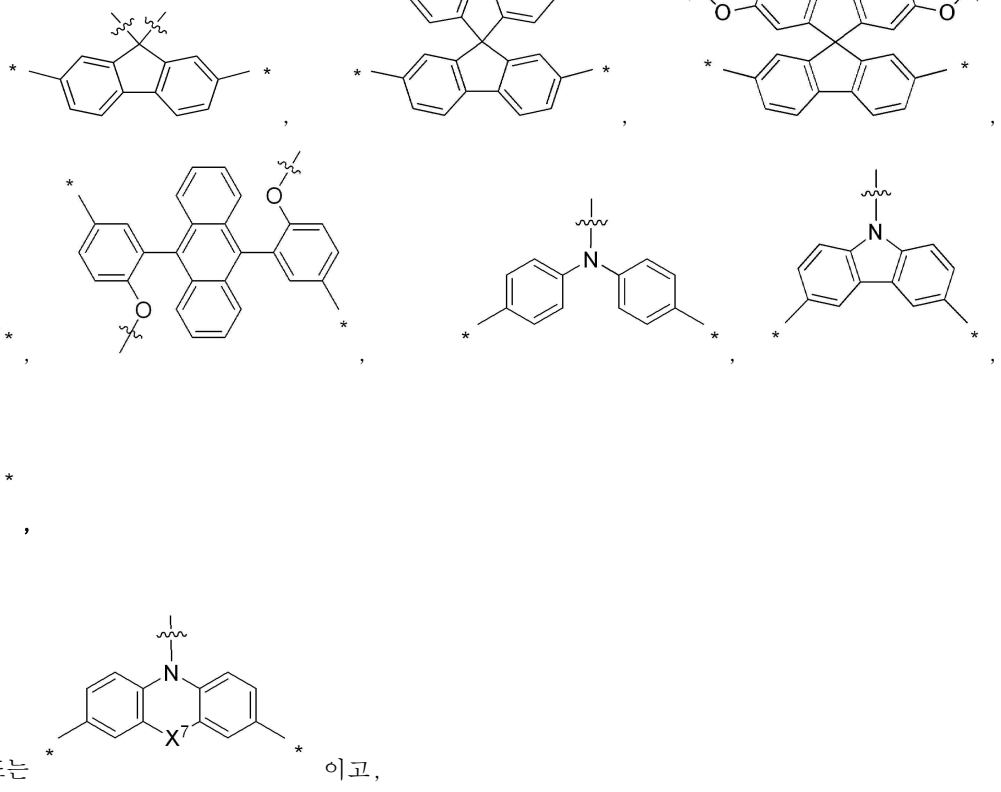
Ar^4 내지 Ar^6는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며,

상기 “*” 은 연결지점이다.

청구항 3

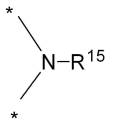
청구항 1에 있어서,

상기 Ar^1 내지 Ar^3은 하기와 같은 유기전자소자용 화합물:

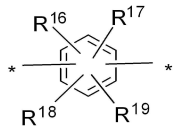
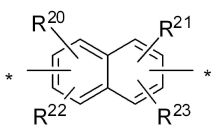
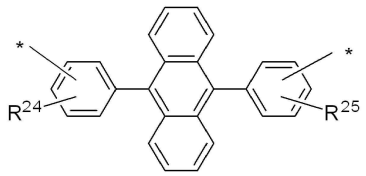
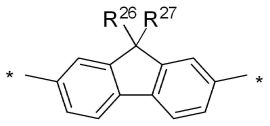
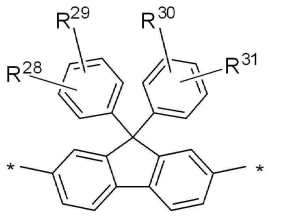
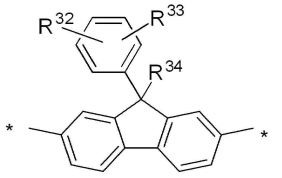
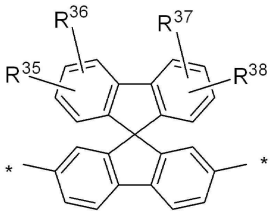
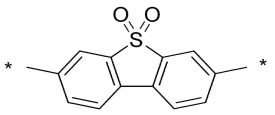
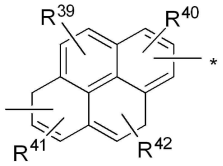
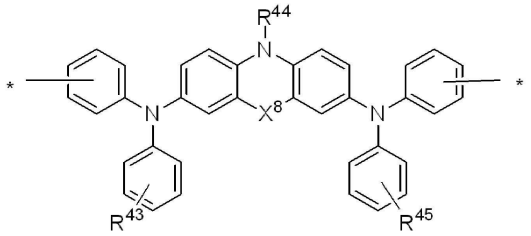
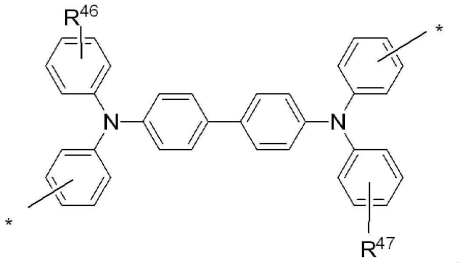
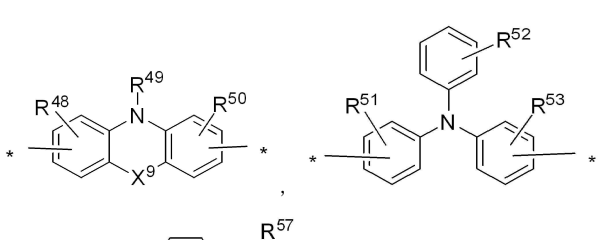
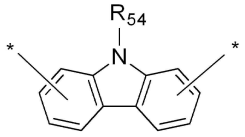
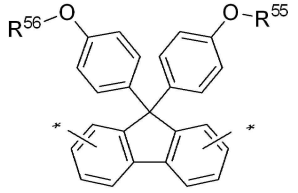
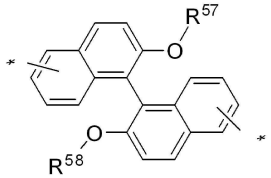
상기 Ar^1 은 

또는 이고,

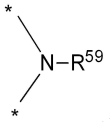
상기 "≀"은 치환지점이고,



상기 X^7 는 산소원자, 황원자 또는 이고,

상기 Ar^2 및 Ar^3은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , , , , , , , , , , , , , , , 

또는 이고,



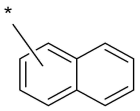
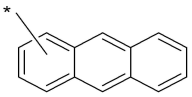
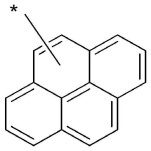
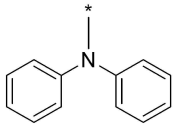
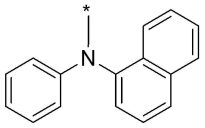
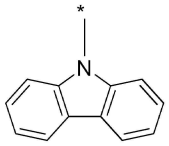
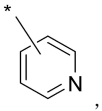
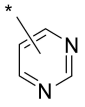
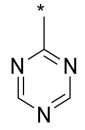
상기 X^8 및 X^9는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는 이며,

상기 R^{15} 내지 R^{59}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이다.

청구항 4

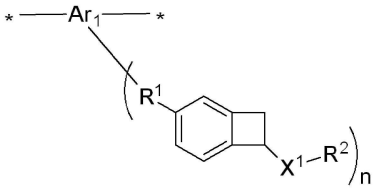
청구항 2에 있어서,

상기 Ar^4 내지 Ar^6은 하기와 같은 유기전자소자용 화합물:

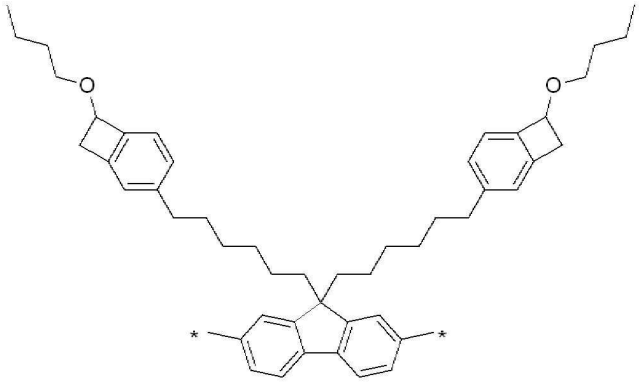
상기 Ar^4 내지 Ar^6은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , , , , , , ,  또는  이다.

청구항 5

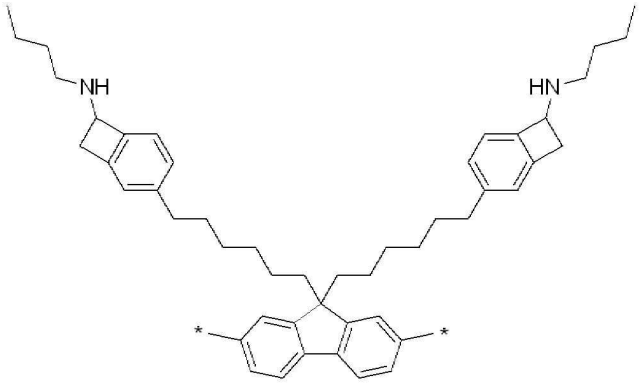
청구항 1에 있어서,

상기 구조식 1에서  는 하기 화학식 1 내지 화학식 18 중 선택된 하나인 것인 유기전자소자용 화합물:

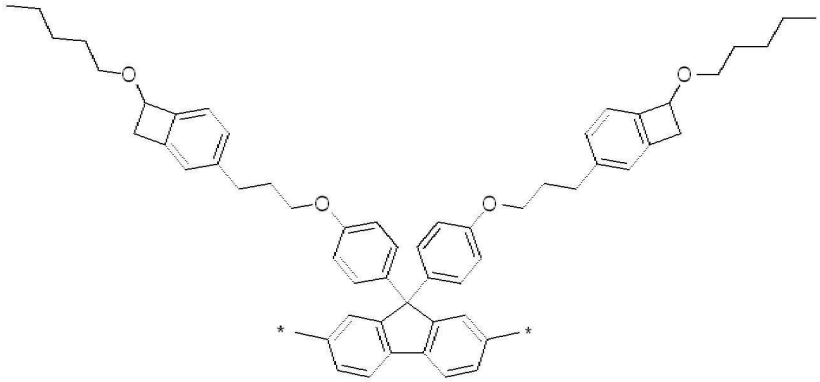
[화학식 1]



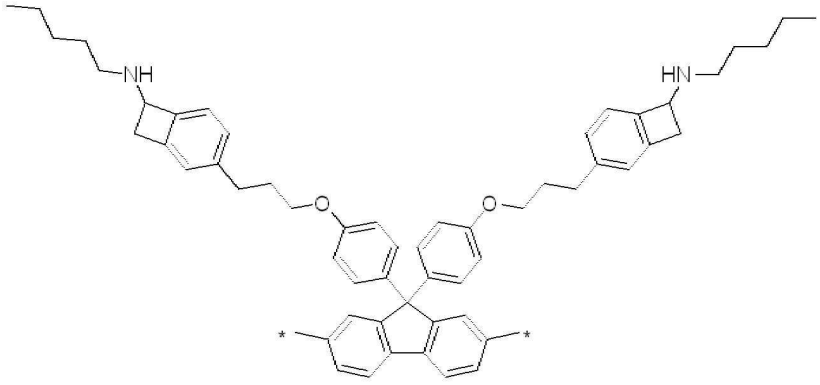
[화학식 2]



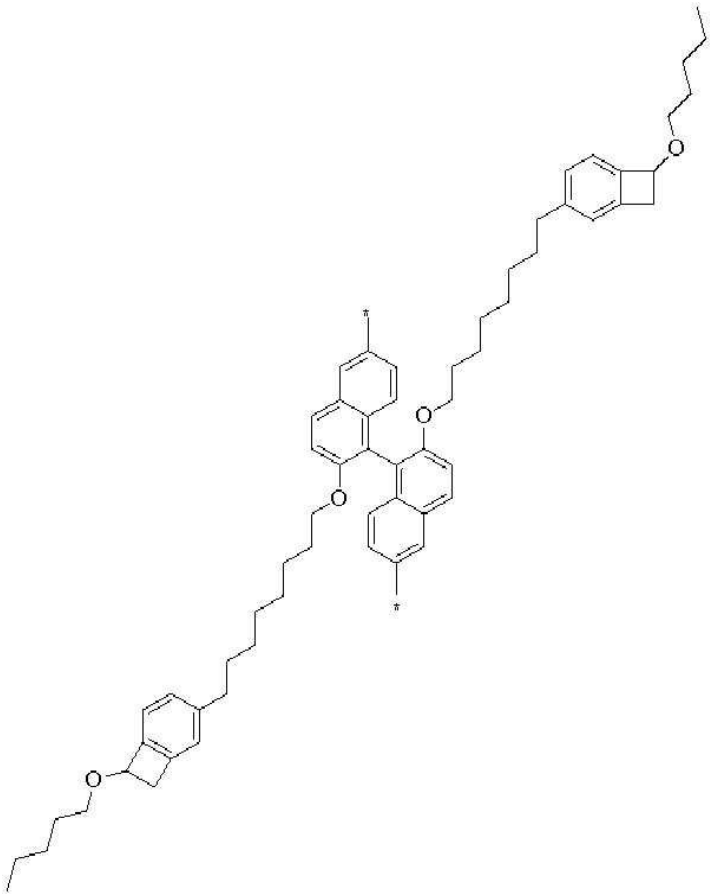
[화학식 3]



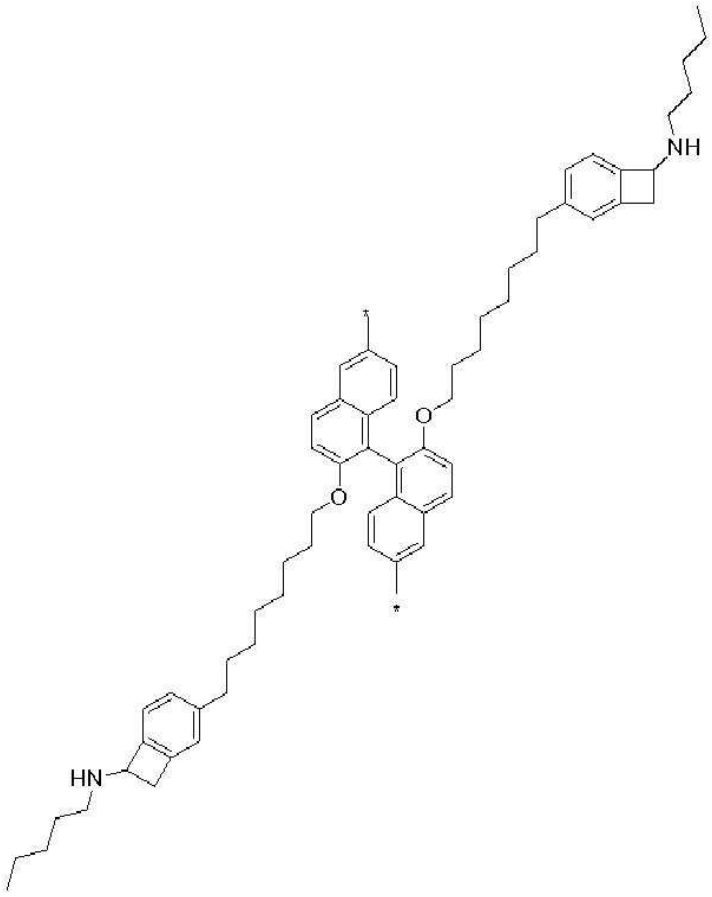
[화학식 4]



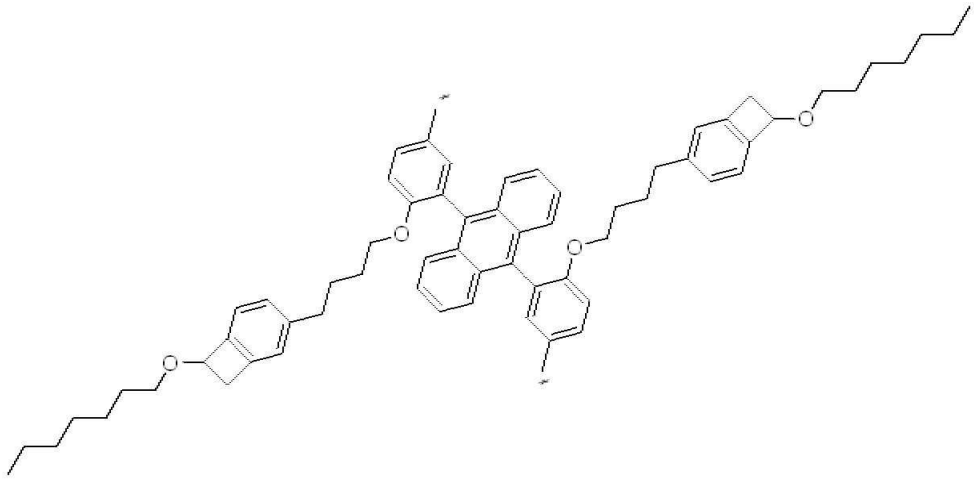
[화학식 5]



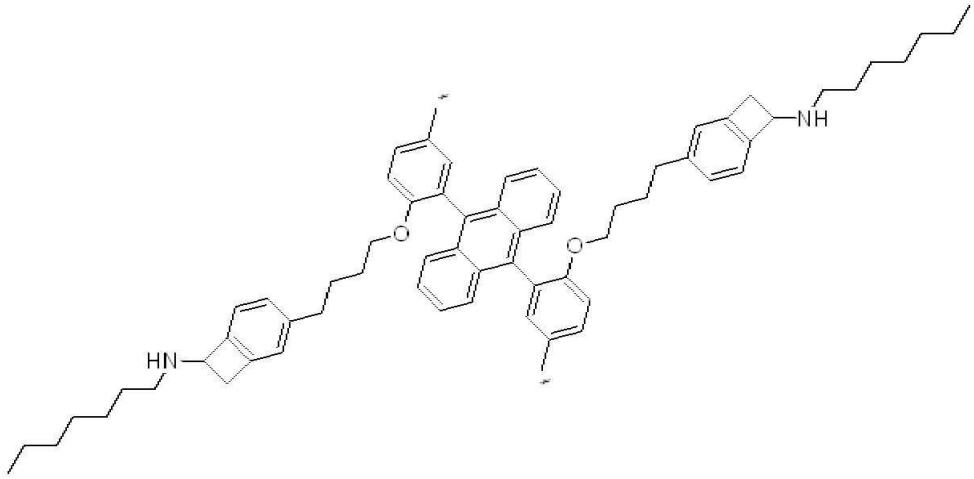
[화학식 6]



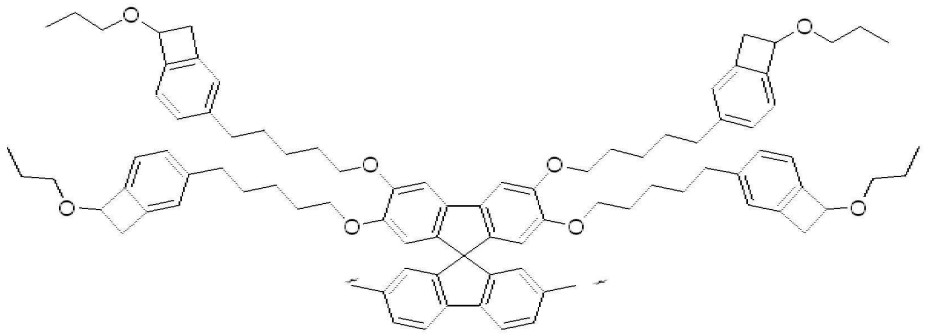
[화학식 7]



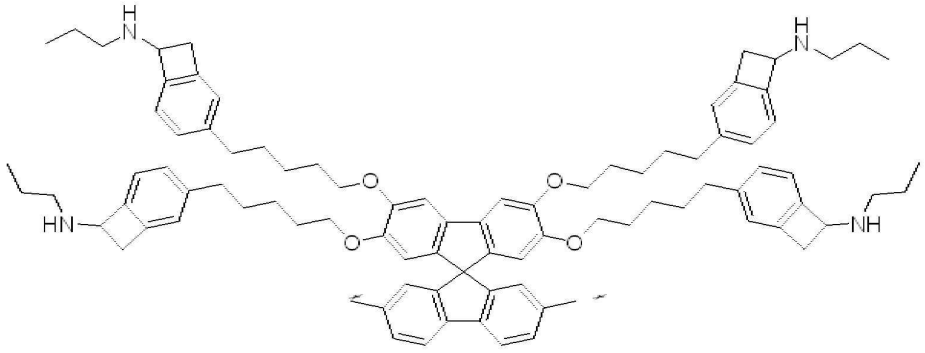
[화학식 8]



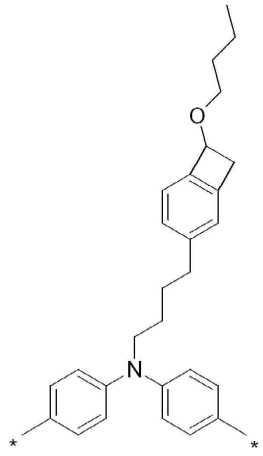
[화학식 9]



[화학식 10]

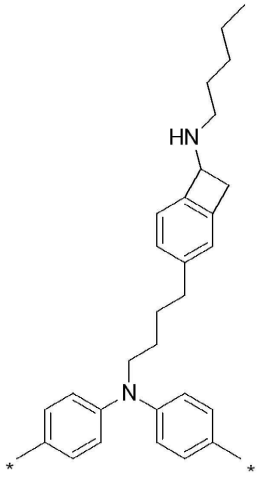


[화학식 11]

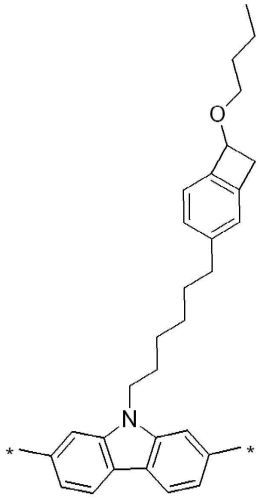


.

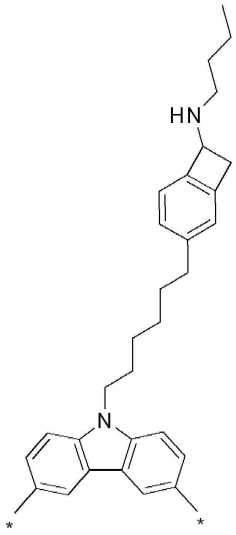
[화학식 12]



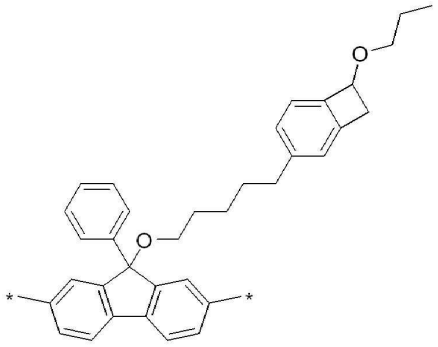
[화학식 13]



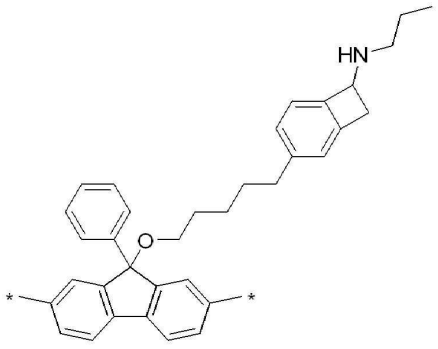
[화학식 14]



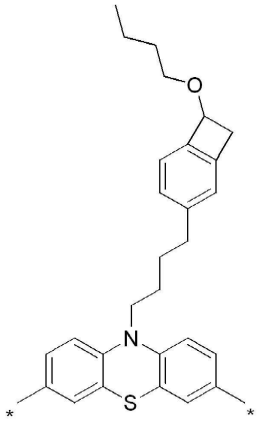
[화학식 15]



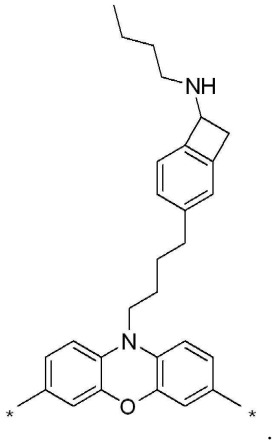
[화학식 16]



[화학식 17]

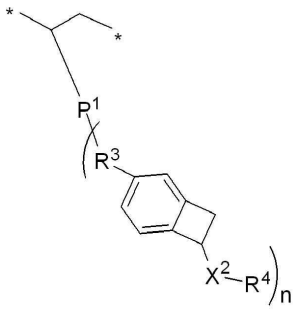


[화학식 18]



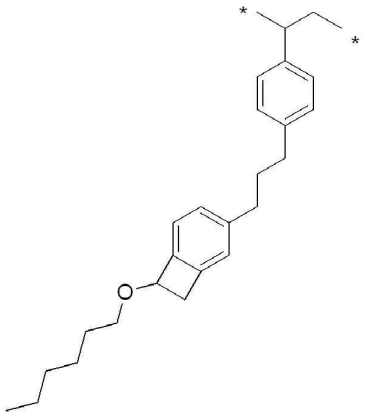
청구항 6

청구항 2에 있어서,

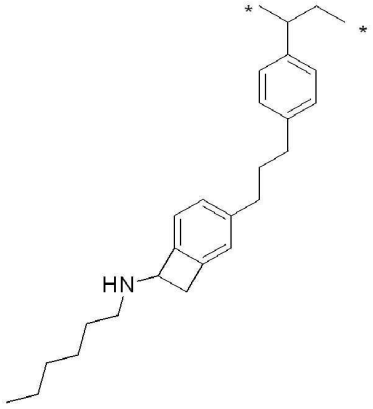


상기 구조식 2에서 는 하기 화학식 19 내지 화학식 26 중 선택된 하나인 것인 유기 전자소자용 화합물:

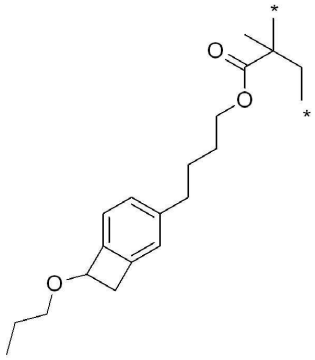
[화학식 19]



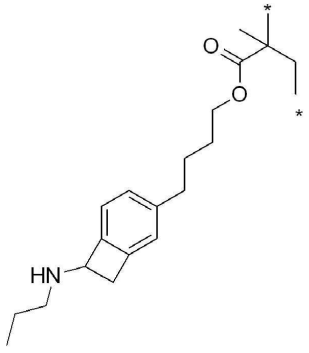
[화학식 20]



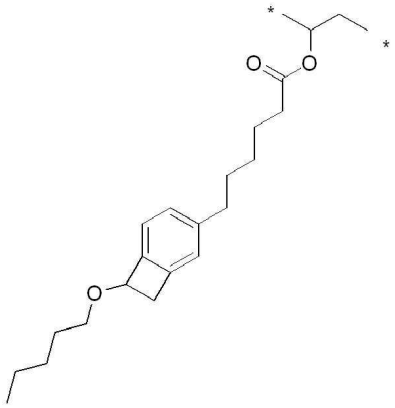
[화학식 21]



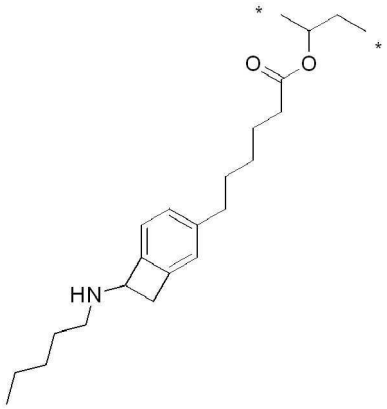
[화학식 22]



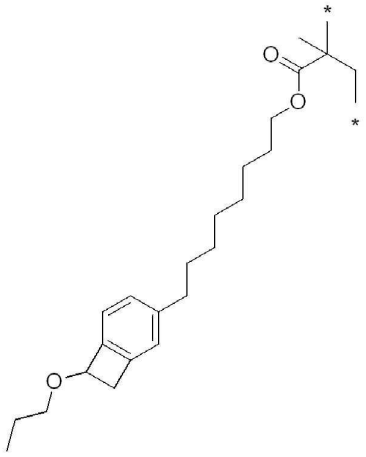
[화학식 23]



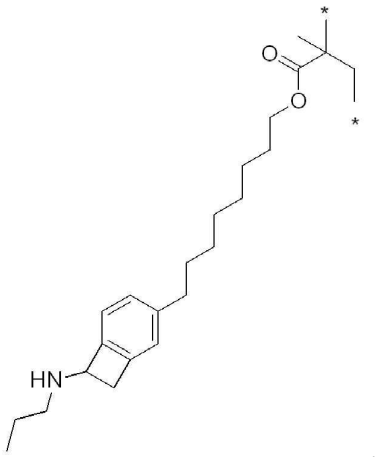
[화학식 24]



[화학식 25]



[화학식 26]

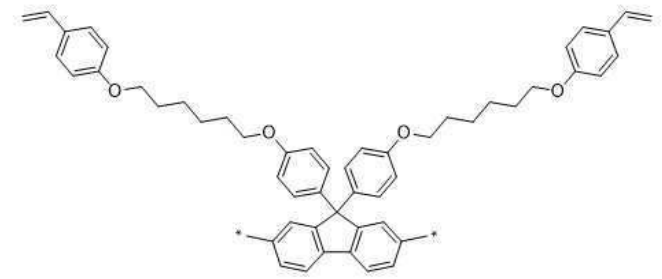


청구항 7

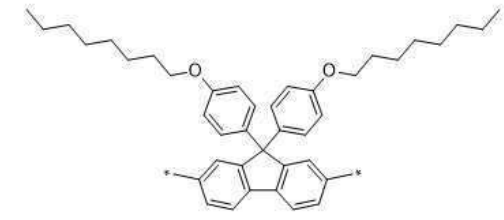
청구항 1에 있어서,

상기 구조식 1에서 Ar^2 및 Ar^3은 각각 독립적으로 하기의 화학식 27 내지 화학식 32으로부터 선택된 것인 유기전자소자용 화합물:

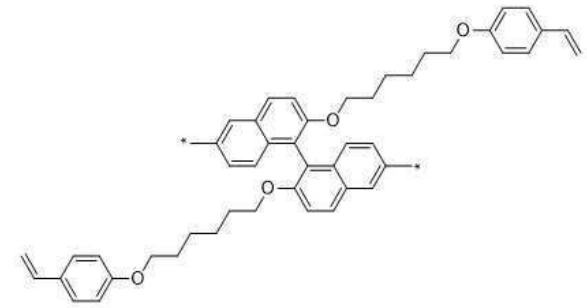
[화학식 27]



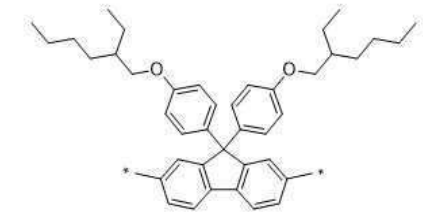
[화학식 28]



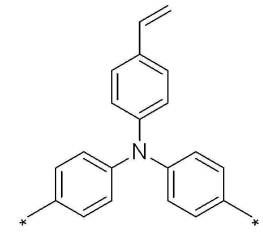
[화학식 29]



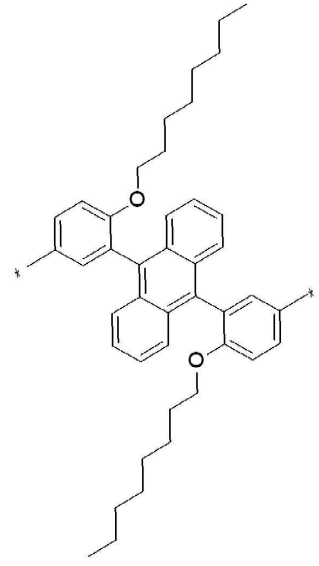
[화학식 30]



[화학식 31]



[화학식 32]

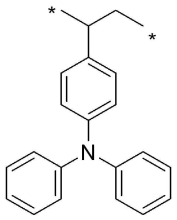


청구항 8

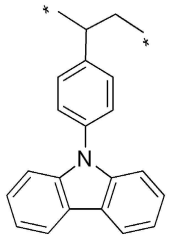
청구항 2에 있어서,

상기 구조식 2에서 Q^1 및 Q^2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 33 내지 화학식 36으로부터 선택된 것인 유기전자소자용 화합물:

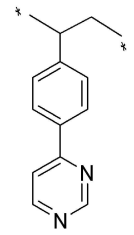
[화학식 33]



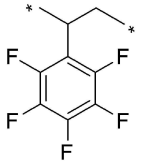
[화학식 34]



[화학식 35]



[화학식 36]



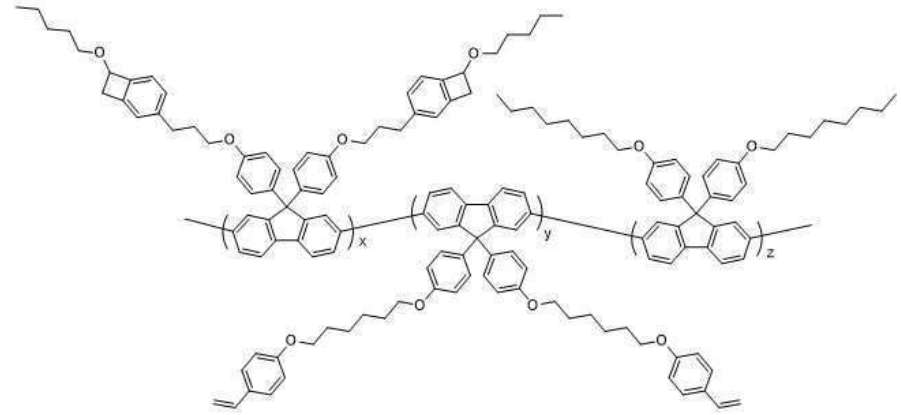
.

청구항 9

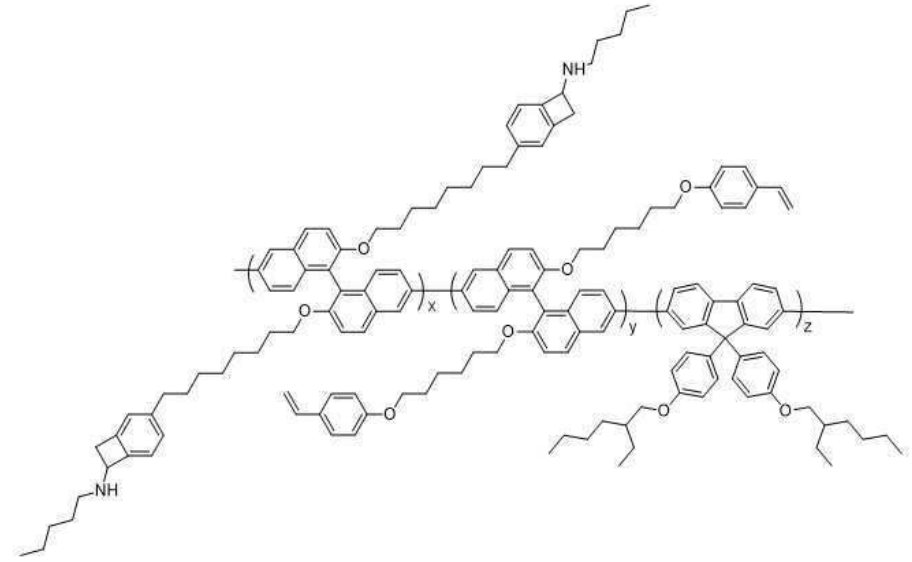
청구항 1에 있어서,

상기 구조식 1은 하기의 화학식 37 내지 화학식 39으로부터 선택된 하나인 것인 유기전자소자용 화합물:

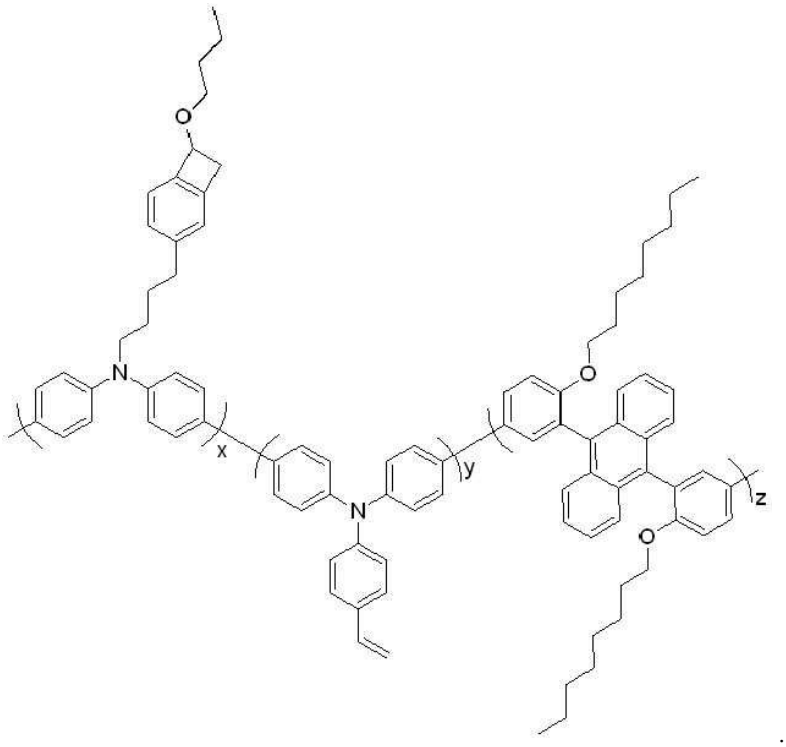
[화학식 37]



[화학식 38]



[화학식 39]

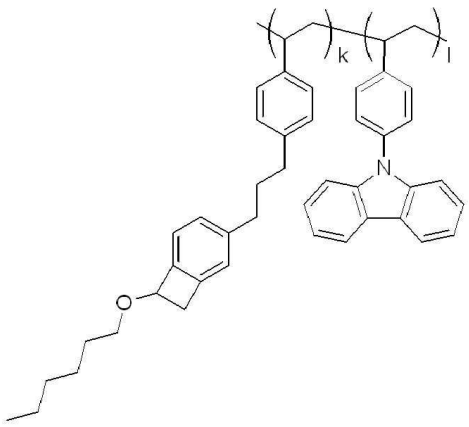


청구항 10

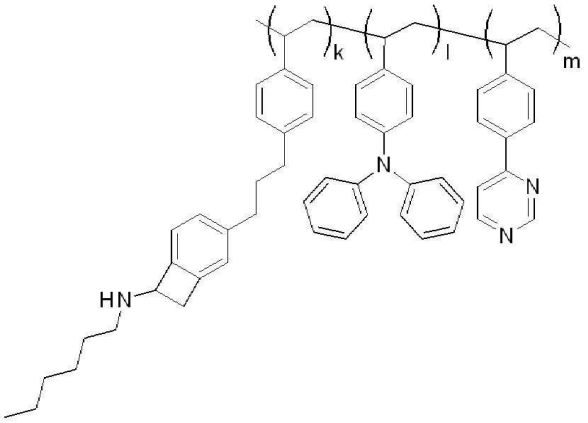
청구항 2에 있어서,

상기 구조식 2은 하기의 화학식 40 내지 화학식 42으로부터 선택된 하나인 것인 유기전자소자용 화합물:

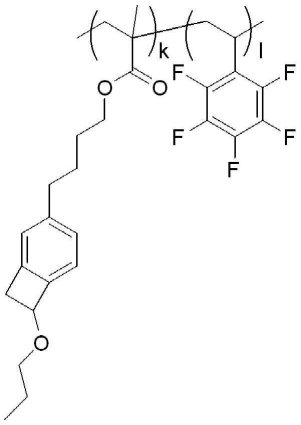
[화학식 40]



[화학식 41]



[화학식 42]



청구항 11

유기층을 포함하는 유기전자소자에 있어서,

상기 유기층은 청구항 1 내지 10 중 어느 항의 유기전자소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 구체적으로 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 유도체 화합물 또는 바이닐계 모노머들을 공중합함으로써, 상기 공중합체인 유기전자소자용 화합물의 가교온도를 낮게 구현하여 상기 화합물이 열분해되거나 광학적 특성이 변화하여 유기전자소자의 수명을 향상시킬 수 있고 용이하게 다층 박막을 형성할 수 있는 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기전자소자는 적어도 1종의 유기 물질을 사용하여 전기적 동작을 수행하는 장치를 의미한다. 상기 유기전자소자는 전력 소비를 감소시키며, 종래의 무기 전자 디바이스에 비하여 상대적으로 낮은 비용으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0003] 유기전자소자는 보통 유기 발광 소자, 유기 태양전지, 유기 메모리 소자, 유기 센서, 유기 박막 트랜지스터 및 유기 슈퍼커패시터를 포함한다. 상기 유기전자소자는 다층구조로 이루어져 있으며, 상기 전자소자를 대형으로 형성하는 경우 진공증착법은 높은 공정가격 및 기술적인 한계가 있다.

[0004] 이에 비하여 고분자를 이용한 용액공정법은 스핀코팅 혹은 잉크젯 프린팅과 같은 방법으로 용이하게 박막을 형성할 수 있으며 별도의 진공기술이 필요하지 않아 설비 비용을 줄일 수 있으며, 잉크젯 프린팅과 같은 박막형성

기술을 사용할 경우 재료의 손실없이 소자 제작이 용이하다는 장점이 있다. 따라서, 상업적인 측면에서 장기적으로 보았을 때 저분자 물질보다는 고분자 물질을 이용하는 소자가 대형 디스플레이에 적용함에 있어 더 큰 경쟁력을 가질 것으로 예상된다.

[0005] 다만, 고분자를 이용한 용액공정법으로 소자를 제조하는 경우 이미 형성된 하부막을 용해시키는 문제가 있었다. 본 발명은 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로 특정한 구조를 포함함으로써 저온에서 가교를 통해 적층 시 하부막에 손상을 주지 않도록 용매저항성을 부여할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

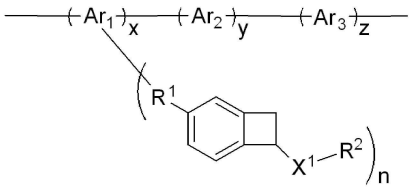
[0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 고분자를 이용한 용액공정법으로 소자를 제조하는 경우 하부막이 용해되는 것을 저온에서 가교될 수 있도록 특정한 구조를 포함하는 공중합체를 유기전자소자용 화합물로 사용함으로써. 적층과정에서 저온 가교를 통해 하부막의 손상을 방지할 수 있도록 용매저항성을 향상시킨 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자를 제공하는 것이다.

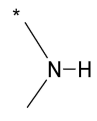
[0007] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시상태는 하기 구조식 1로 표시되는 유기전자소자용 화합물을 제공한다.

[0009] [구조식 1]

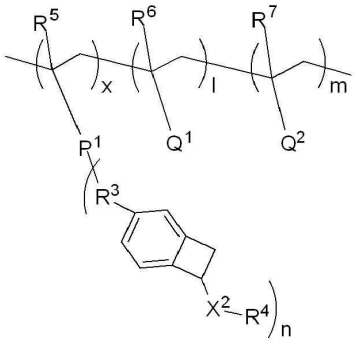
[0010] 

[0011] 상기 구조식 1에서, 상기 x, y 및 z는 반복단위수이고, 상기 x, y 및 z의 비율은 x : y + z = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며, n 은 1 내지 4이고, 상기 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며, 상기 R^2는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고, X^1 는 산소원자 또는 

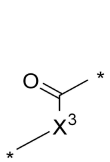
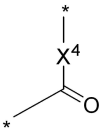
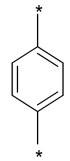
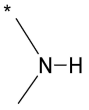
이며, Ar^1은 각각 치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이고, Ar^2 및 Ar^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며, 상기 “*” 은 연결지점이다.

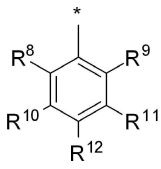
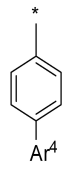
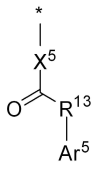
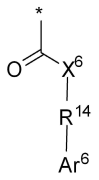
[0012] 본 발명의 일 실시상태는 하기 구조식 2로 표시되는 유기전자소자용 화합물을 제공한다.

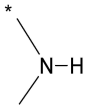
[0013] [구조식 2]



[0014]

[0015] 상기 구조식 2에서, 상기 k, l 및 m는 반복단위수이고, 상기 k, l 및 m의 비율은 k : l + m = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며, n 은 1 내지 4이고, P^1 은 ,  및  이고, 상기 R^3은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며, 상기 R^4 내지 R^7 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고, 상기 X^2 내지 X^4는 서로 같거나 다르고, 

각각 독립적으로 산소원자 또는 이며, 상기 Q^1 및 Q^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , ,  및  이고, 상기 R^8 내지 R^{12}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고, 상기 R^8 내지 R^{12} 중에서 적어도 어느 하나는 불소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기이며, 상기 R^{13} 및 R^{14}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실



렌기이며, 상기 X^5 및 X^6는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자 또는 이고, Ar^4 내지 Ar^6는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며, 상기 "*"은 연결지점이다.

[0016] 본 발명의 일 실시상태는 유기층을 포함하는 유기전자소자에 있어서, 상기 유기층은 상기 유기전자소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자용 화합물은 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 화합물 또는 바이닐계 단량체를 공중합시킴으로써 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자는 가교 온도가 낮은 유기전자소자용 화합물을 유기층에 포함함으로써, 고온 가교로 인하여 발생하는 열분해를 방지하고, 광학적 특성 변화를 최소화하며, 소자 수명을 향상시킬 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우 뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 용어 "단량체 단위(monomer unit)"는 중합체 내에서 단량체가 반응된 형태를 의미할 수 있고, 구체적으로 그 단량체가 중합 반응을 거쳐서 그 중합체의 골격, 예를 들면, 주쇄 또는 측쇄를 형성하고 있는 형태를 의미할 수 있다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 용어 "반복 단위"는 중합체 내에서 단량체가 반응되어 반복되는 형태를 의미할 수 있고, 구체적으로 그 단량체가 중합 반응을 거쳐서 그 중합체의 골격, 예를 들면, 주쇄 또는 측쇄에서 반복된 구조를 형성하고 있는 형태를 의미할 수 있다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, "화합물 X"는 화학식 X인 구조를 갖는 화합물을 포함하는 화합물이거나 화학식 X인 구조를 갖는 화합물인 것을 의미할 수 있다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다는 것을 의미할 수 있다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C30 할로겐화알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 실릴옥시기($-OSiH_3$), $-OsiR`H_2$(R`은 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -OsiR`R``H(R` 및 R``는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -OsiR`R``R```, (R`, R``, 및 R```는 각각 독립적

으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), C1 내지 C30 아실기, C2 내지 C30 아실옥시기, C2 내지 C30 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C30 술포닐기, C1 내지 C30 알킬티올기, C6 내지 C30 아릴티올기, C1 내지 C30 헤테로시클로티올기, C1 내지 C30 인산아마이드기, 실릴기(SiR`R``R```)(R`, R``, 및 R```는 각각 독립적으로 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), 아민기(-NR`R``)(여기에서, R` 및 R``은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 상기 치환기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 상기 "치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기" 또는 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 구체적으로, 파라 위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것을 의미한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 상기 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 융합된 아릴기" 등에서 상기 융합된 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때 융합되어 부가적으로 새롭게 형성된 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, "이들의 결합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다.

[0037] 본원 명세서 전체에서, 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.

[0038] 본원 명세서 전체에서, "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기" 는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다. 구체적으로, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다. 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

[0040] 본원 명세서 전체에서, “아민기”는 아미노기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아릴알킬아민기, 또는 알킬아릴아민기를 포함하고, -NR`R``로 표현될 수 있고, 여기에서 R` 및 R``은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, "헤테로시클로알킬(heterocycloalkyl)기"는 시클로알킬기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포

함할 수 있다.

[0043] 본원 명세서 전체에서, "방향족(aromatic)기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0045] 본원 명세서 전체에서, "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

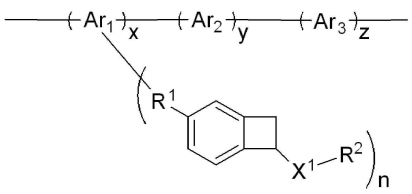
[0046] 본원 명세서 전체에서, 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자수의 합이다.

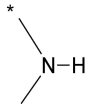
[0047] 본원 명세서 전체에서, "알킬아릴기" 또는 "아릴알킬기"와 같이 조합하여 사용할 때, 각각의 알킬 및 아릴의 용어는 상기 나타낸 의미와 내용을 가진다. 구체적으로 "아릴알킬기"이란 용어는 벤질과 같은 아릴 치환된 알킬 라디칼을 의미하며 알킬기에 포함된다. 나아가, "알킬아릴기"이란 용어는 알킬 치환된 아릴 라디칼을 의미하며 아릴기에 포함된다.

[0049] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태는 하기 구조식 1로 표시되는 유기전자소자용 화합물을 제공한다.

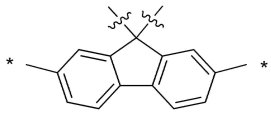
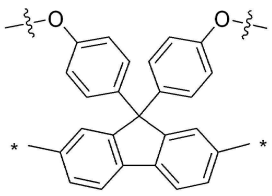
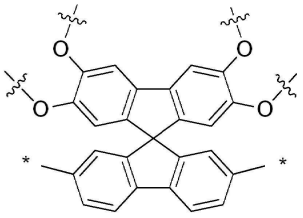
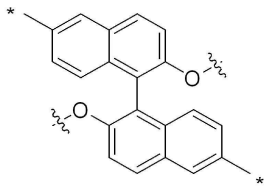
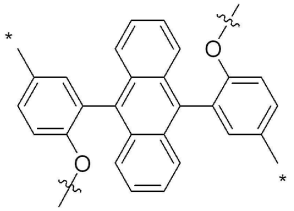
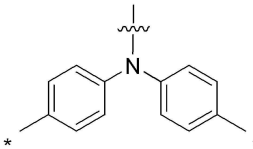
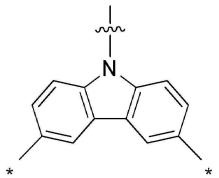
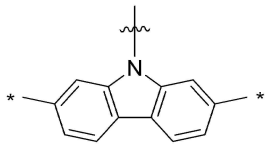
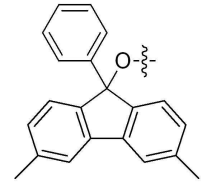
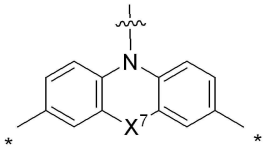
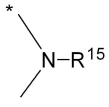
[0052] [구조식 1]

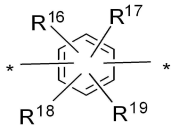
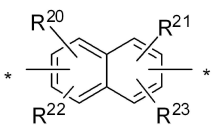
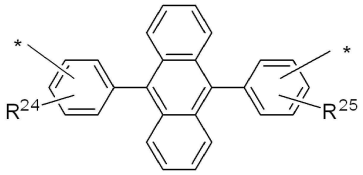
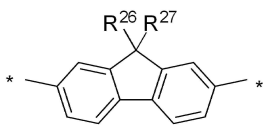
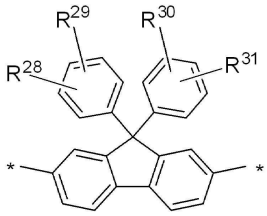
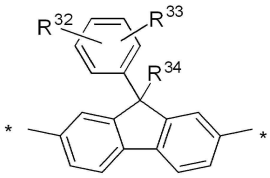
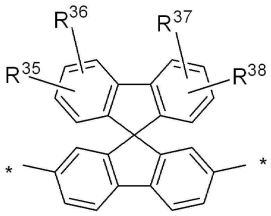
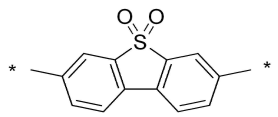
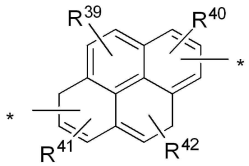
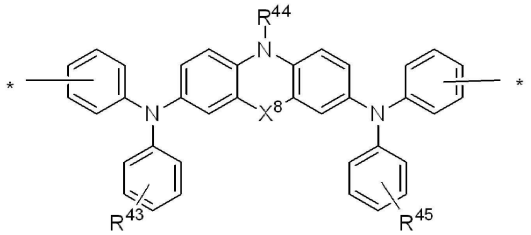
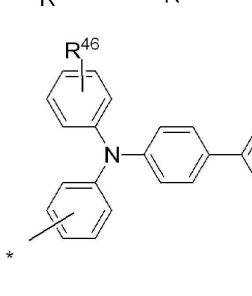
[0053] 

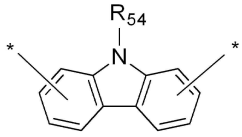
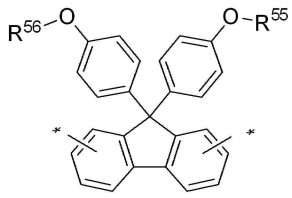
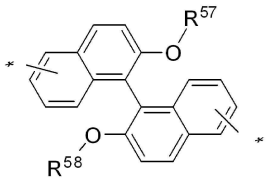
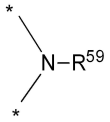
[0054] 상기 구조식 1에서, 상기 x, y 및 z는 반복단위수이고, 상기 x, y 및 z의 비율은 x : y + z = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며, n 은 1 내지 4이고, 상기 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며, 상기 R^2는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고, X^1 는 산소원자 또는  이며, Ar^1은 각각 치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이고, Ar^2 및 Ar^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며, 상기 “*” 은 연결지점이다.

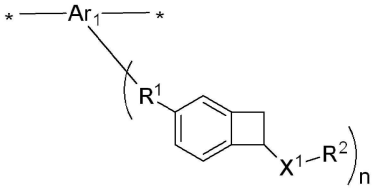
[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자용 화합물은 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 화합물 또는 바이닐계 단량체를 공중합시킴으로써 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ar^1 내지 Ar^3은 하기와 같은 것일 수 있다.

[0057] 상기 Ar^1 은 , , , , , , , , , 또는  이고, 상기 "⧘"은 치환지점이고, 

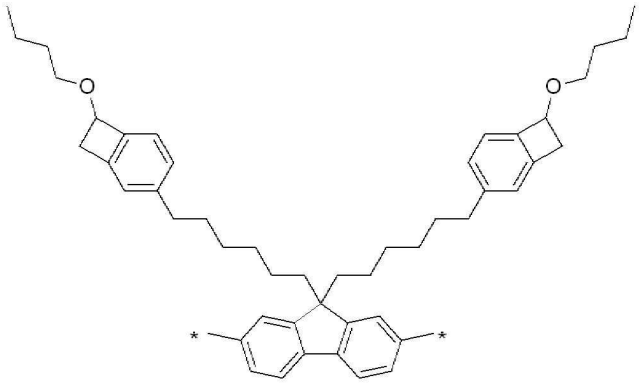
상기 X^7 는 산소원자, 황원자 또는 이고, 상기 Ar^2 및 Ar^3은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , , , , , , , , , , , , ,




또는 이고, 상기 X^8 및 X^9는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자 또는  이며, 상기 R^{15} 내지 R^{59}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다. 상술한 것으로부터 Ar^1 내지 Ar^3를 선택함으로써, 상기 유기전자소자용 화합물의 가교온도를 낮게 구현할 수 있다.



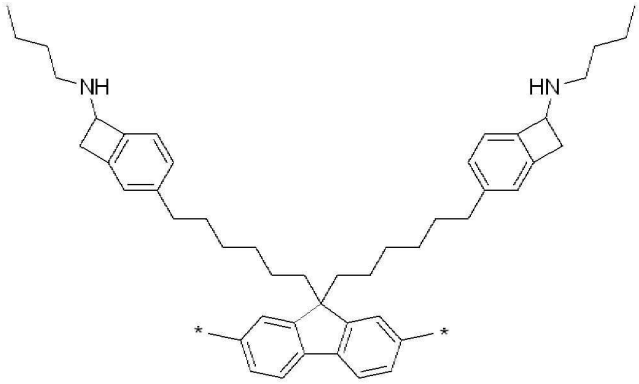
[0058] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 1에서 는 하기 화학식 1 내지 화학식 18 중 선택된 하나인 것일 수 있다.

[0059] [화학식 1]



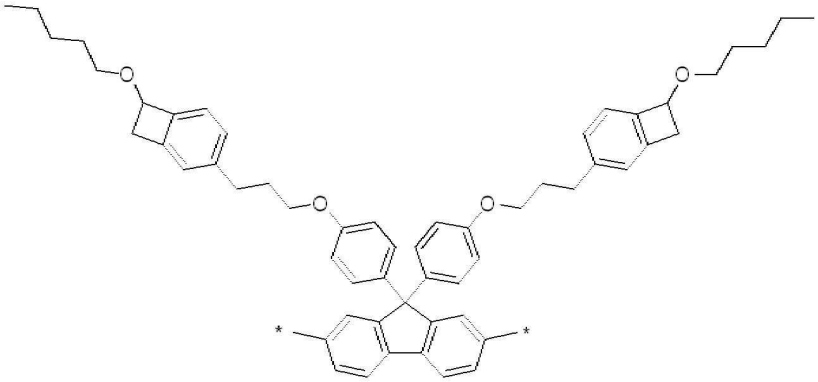
[0060]

[0061] [화학식 2]



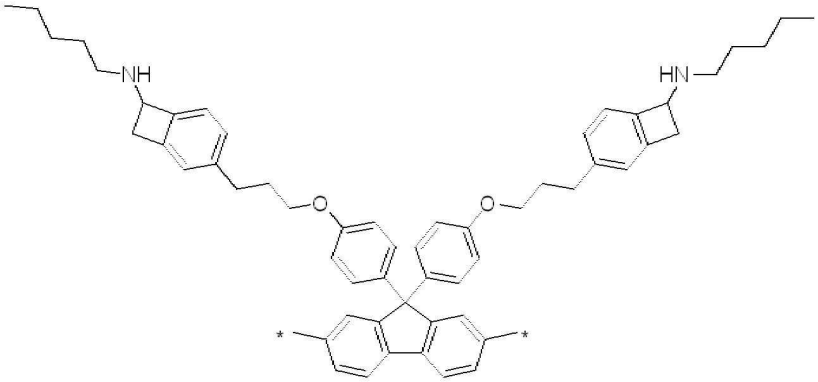
[0062]

[0063] [화학식 3]



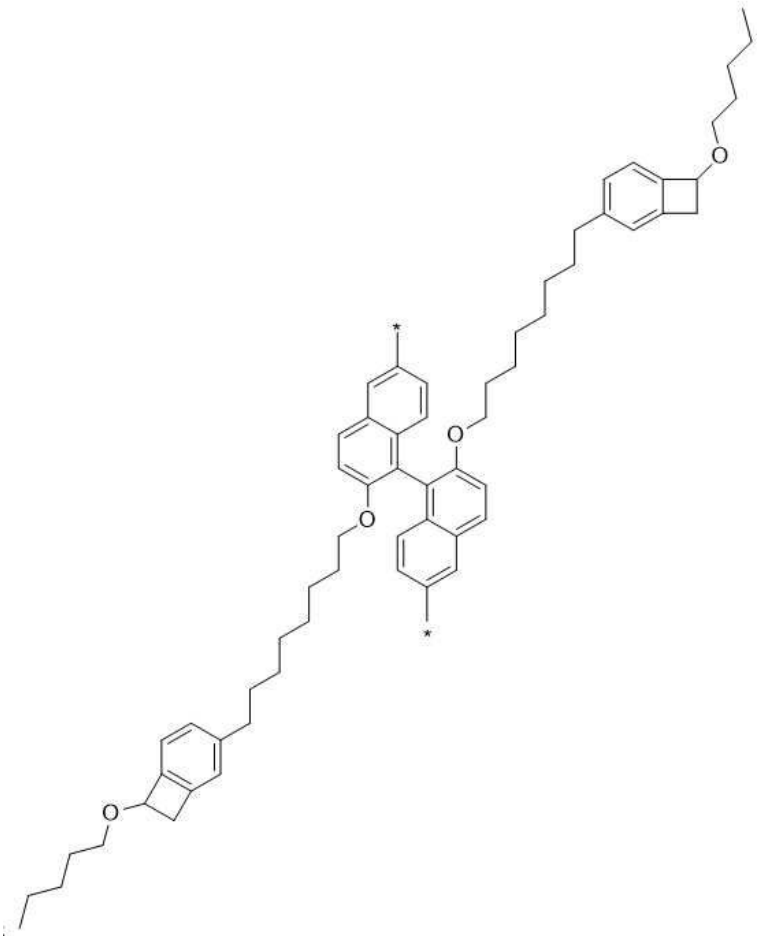
[0064]

[0065] [화학식 4]



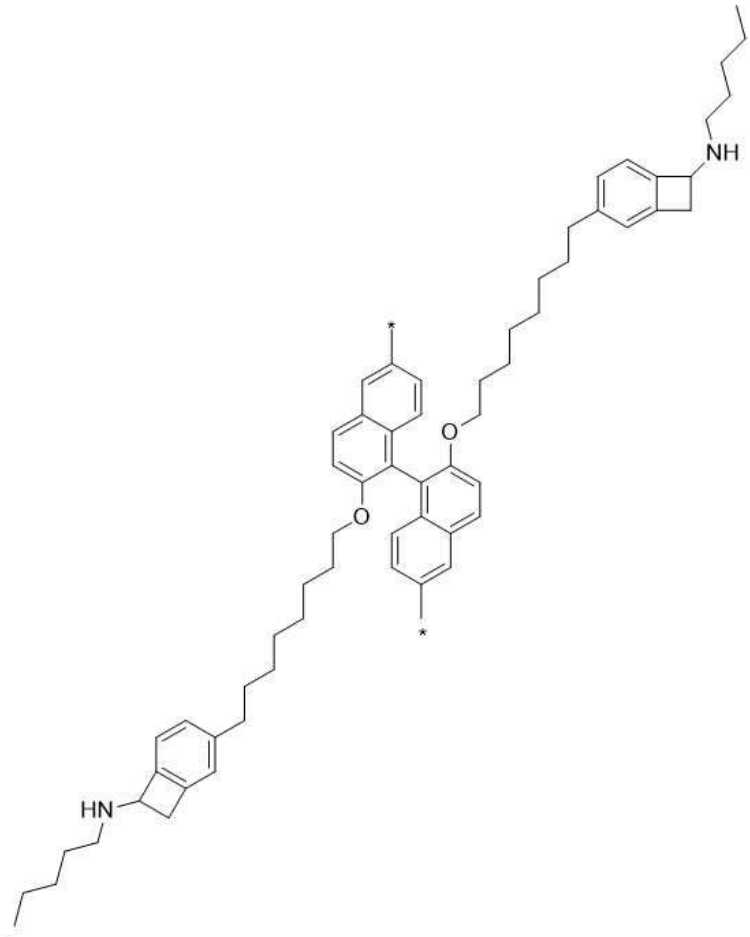
[0066]

[0067] [화학식 5]



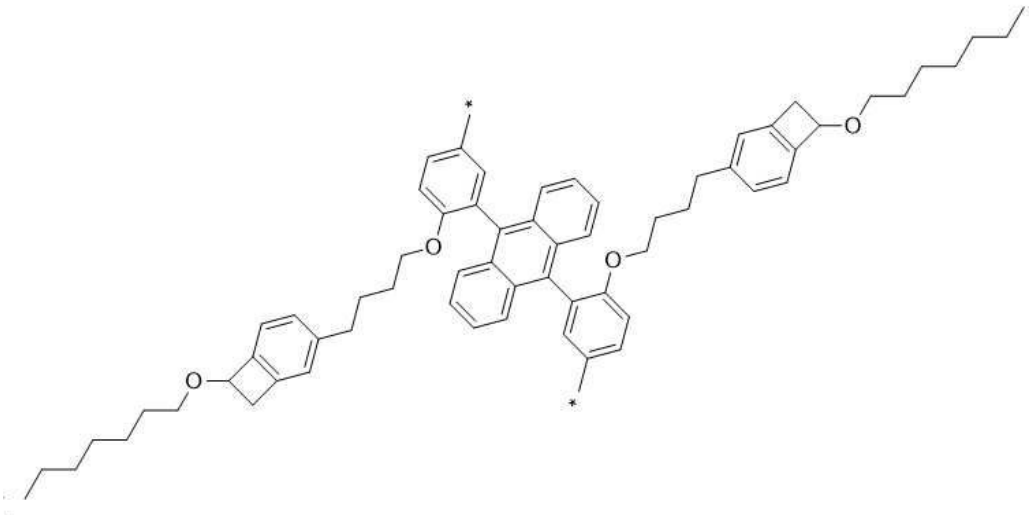
[0068]

[0069] [화학식 6]



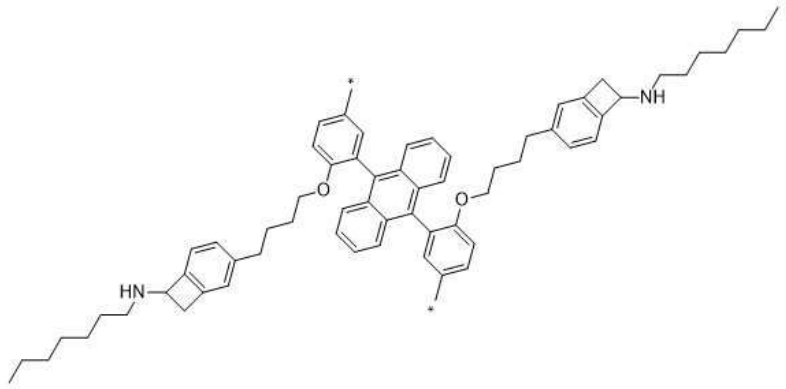
[0070]

[0071] [화학식 7]



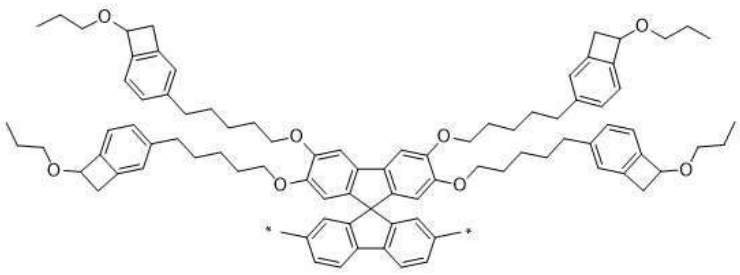
[0072]

[0073] [화학식 8]



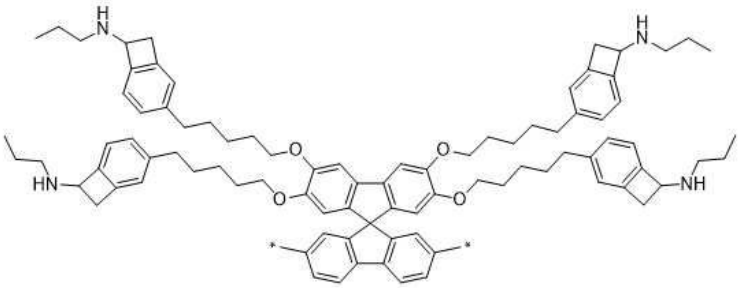
[0074]

[0075] [화학식 9]



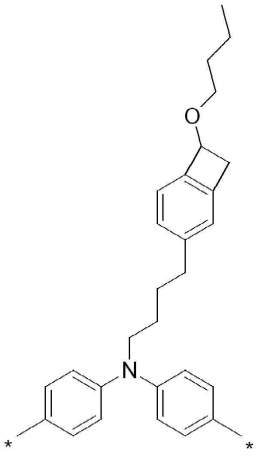
[0076]

[0077] [화학식 10]



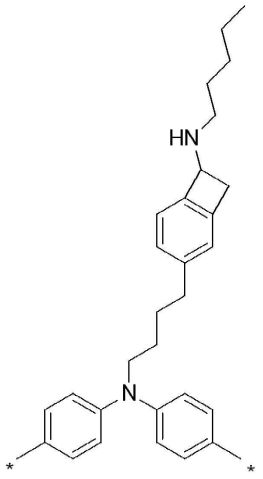
[0078]

[0079] [화학식 11]



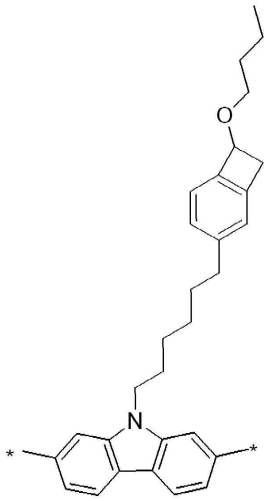
[0080]

[0081] [화학식 12]



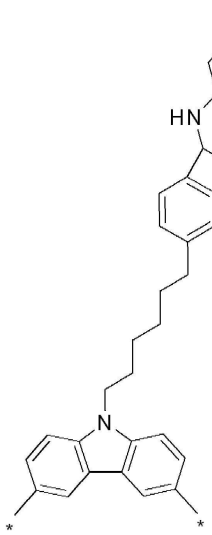
[0082]

[0083] [화학식 13]



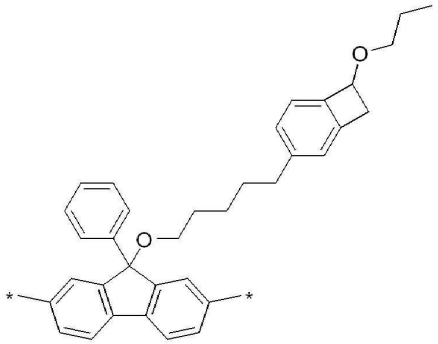
[0084]

[0085] [화학식 14]



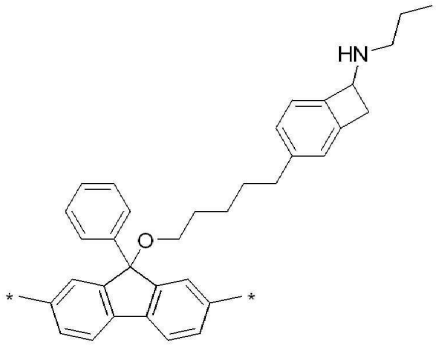
[0086]

[0087] [화학식 15]



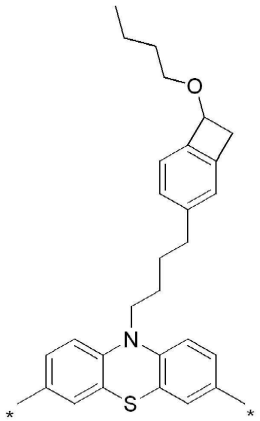
[0088]

[0089] [화학식 16]



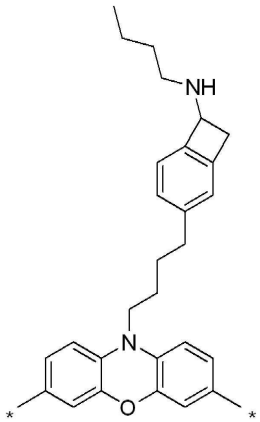
[0090]

[0091] [화학식 17]

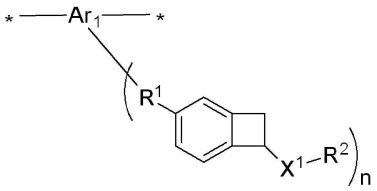


[0092]

[0093] [화학식 18]



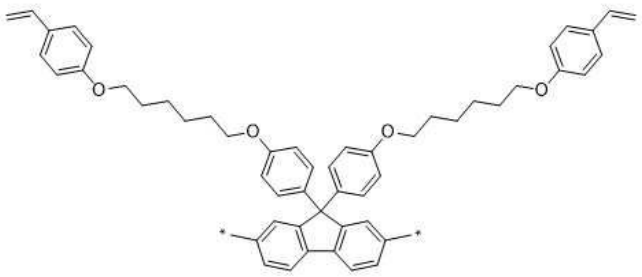
[0094]



[0095] 상술한 화학식 1 내지 화학식 18에서 상기 상기 구조식 1에 포함된 을 선택함으로써, 다층박막을 용이하게 형성할 수 있으며, 상기 가교된 박막층의 용매저항성을 향상시킬 수 있다.

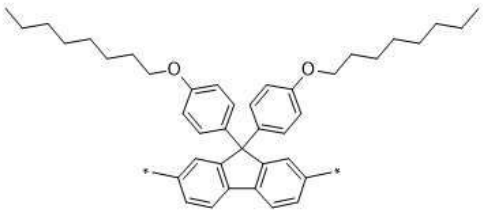
[0096] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 1에서 Ar^2 및 Ar^3은 각각 독립적으로 하기의 화학식 27 내지 화학식 32로부터 선택된 것일 수 있다.

[0097] [화학식 27]



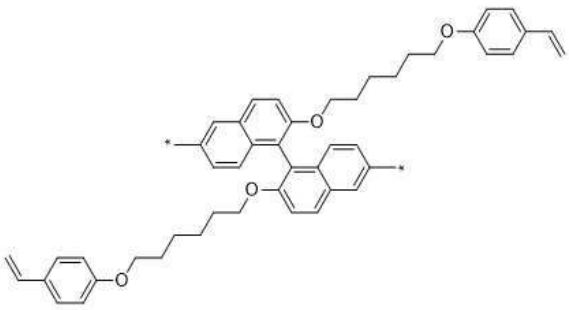
[0098]

[0099] [화학식 28]



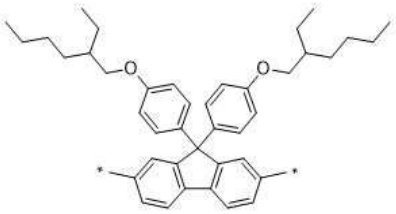
[0100]

[0101] [화학식 29]



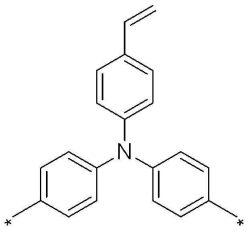
[0102]

[0103] [화학식 30]



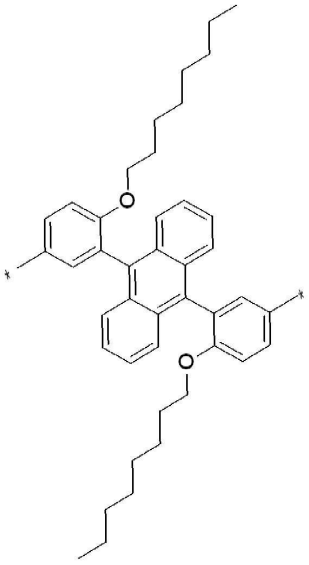
[0104]

[0105] [화학식 31]



[0106]

[0107] [화학식 32]

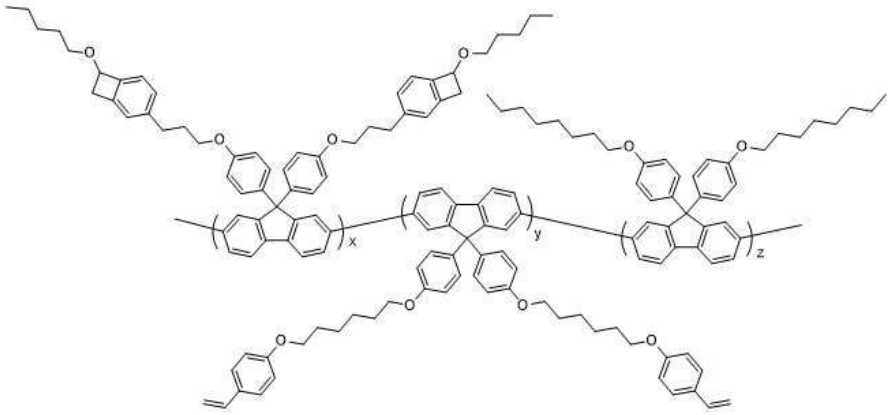


[0108]

[0109] 상술한 화학식 27 내지 화학식 32로부터 상기 Ar^2 및 Ar^3을 선택함으로써, 상기 유기전자소자용 화합물의 가교온도를 낮게 구현할 수 있다.

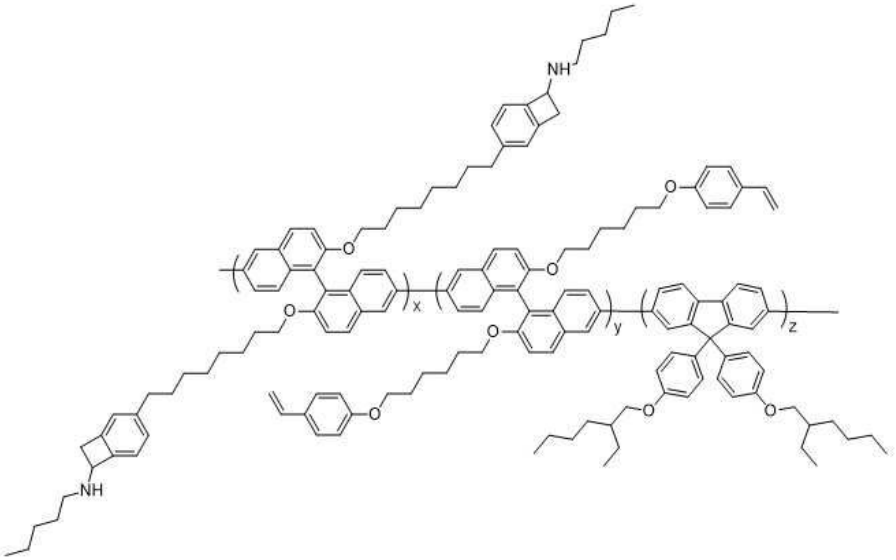
[0110] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 1은 하기의 화학식 37 내지 화학식 39으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다.

[0111] [화학식 37]



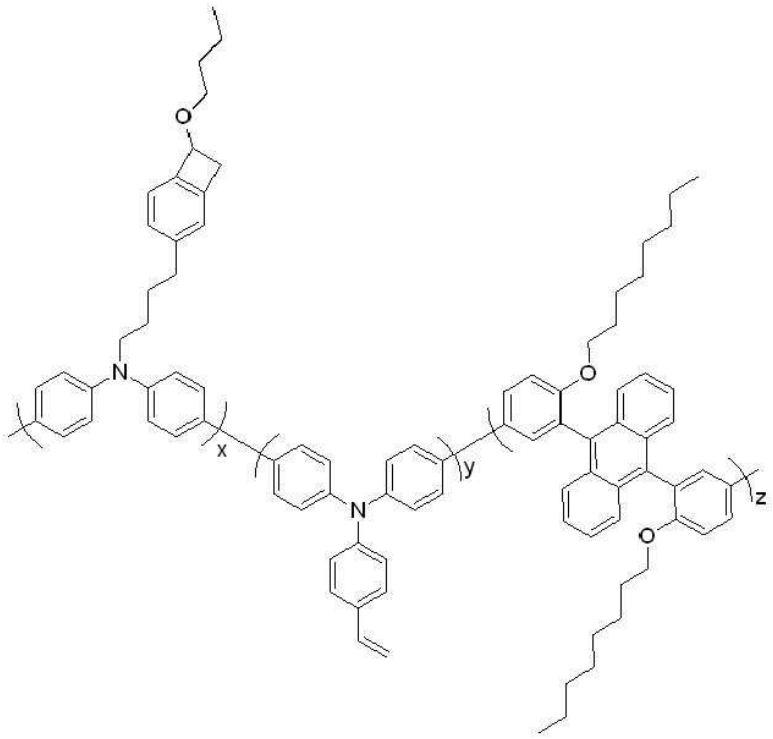
[0112]

[0113] [화학식 38]



[0114]

[0115] [화학식 39]

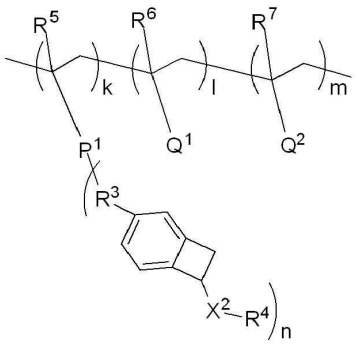


[0116]

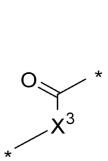
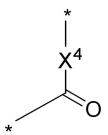
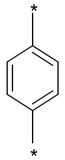
[0117] 상술한 화학식 37 내지 화학식 39로부터 구조식 1을 선택함으로써, 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

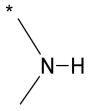
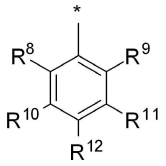
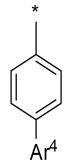
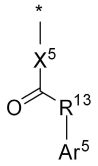
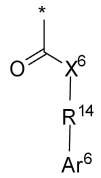
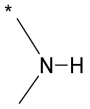
[0118] 본 발명의 일 실시상태는 하기 구조식 2로 표시되는 유기전자소자용 화합물을 제공한다.

[0119] [구조식 2]

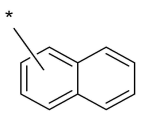
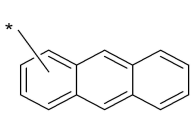
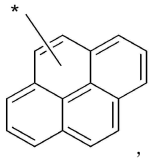
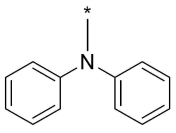
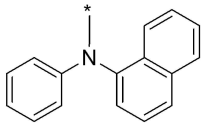
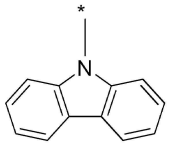
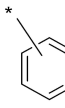
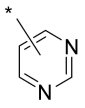
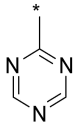


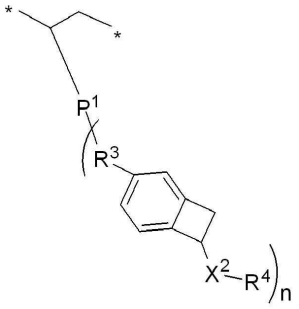
[0120]

[0121] 상기 구조식 2에서, 상기 k, l 및 m는 반복단위수이고, 상기 k, l 및 m의 비율은 k : l + m = 0.01~0.99 : 0.99~0.01이며, n 은 1 내지 4이고, P^1 은  ,  및  이고, 상기 R^3은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며, 상기 R^4 내지 R^7 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치

환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥시기이고, 상기 X^2 내지 X^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자 또는  이며, 상기 Q^1 및 Q^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , ,  및  이고, 상기 R^8 내지 R^{12}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 불소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고, 상기 R^8 내지 R^{12} 중에서 적어도 어느 하나는 불소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 플루오로알킬기이며, 상기 R^{13} 및 R^{14}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴옥실렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴옥실렌기이며, 상기 X^5 및 X^6는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자 또는  이고, Ar^4 내지 Ar^6는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60 헤테로아릴렌기이며, 상기 "*"은 연결지점이다.

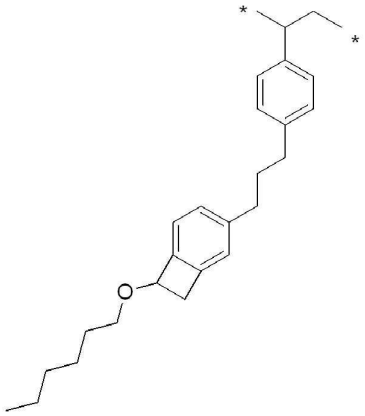
[0122] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자용 화합물은 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 화합물 또는 바이닐계 단량체를 공중합시킴으로써 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0123] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 Ar^4 내지 Ar^6은 하기와 같은 것일 수 있다. 상기 Ar^4 내지 Ar^6은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 , , , , , , ,  또는  인 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자용 화합물은 특정한 구조를 포함하는 단량체와 다양한 방향족 아릴렌 화합물 또는 바이닐계 단량체를 공중합시킴으로써 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.



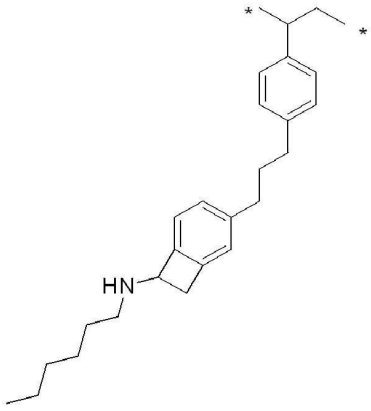
[0124] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 2에서 는 하기 화학식 19 내지 화학식 26 중 선택된 하나인 것일 수 있다.

[0125] [화학식 19]



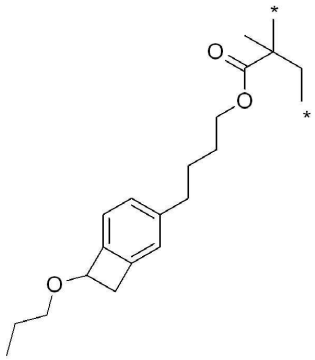
[0126]

[0127] [화학식 20]



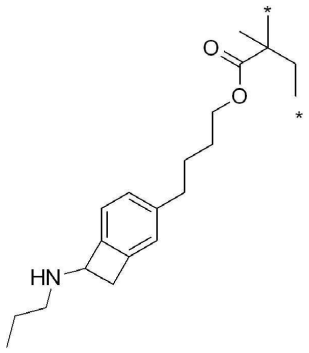
[0128]

[0129] [화학식 21]



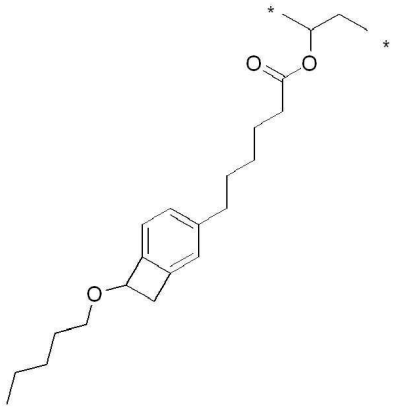
[0130]

[0131] [화학식 22]



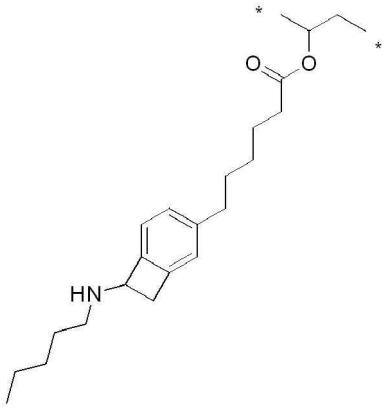
[0132]

[0133] [화학식 23]



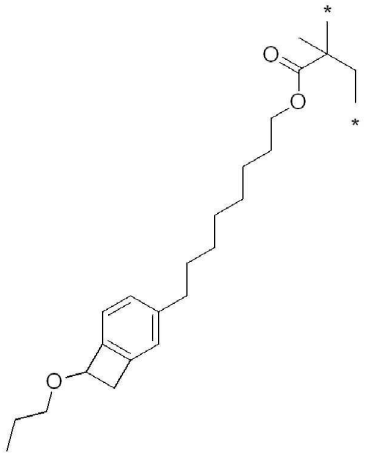
[0134]

[0135] [화학식 24]

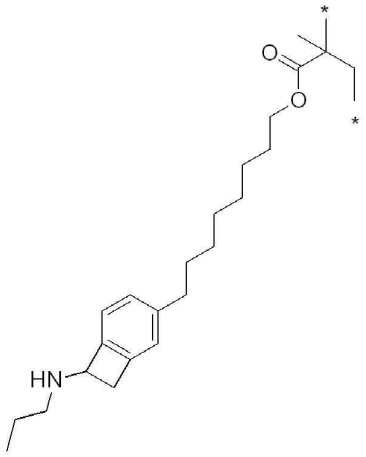


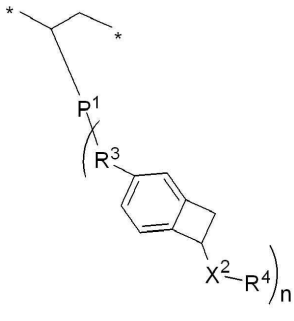
[0136]

[0137] [화학식 25]

[0138] 

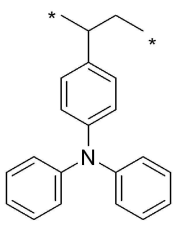
[0139] [화학식 26]

[0140] 

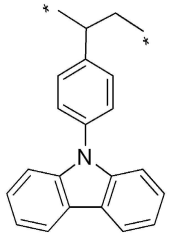
[0141] 상술한 화학식 19 내지 화학식 26으로부터 상기 구조식 2에서  를 선택하으로써, 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0142] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 2에서 Q^1 및 Q^2는 각각 독립적으로 하기의 화학식 33 내지 화학식 36으로부터 선택된 것일 수 있다.

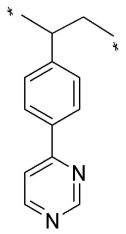
[0143] [화학식 33]

[0144] 

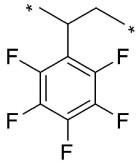
[0145] [화학식 34]

[0146] 

[0147] [화학식 35]

[0148] 

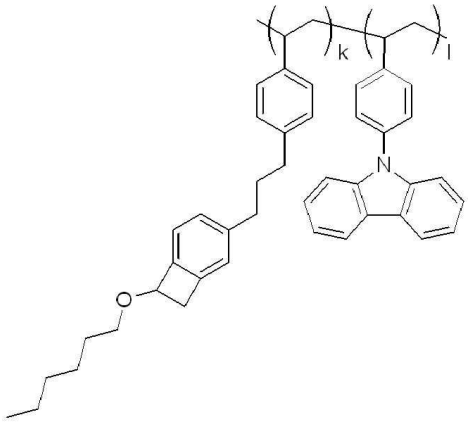
[0149] [화학식 36]

[0150] 

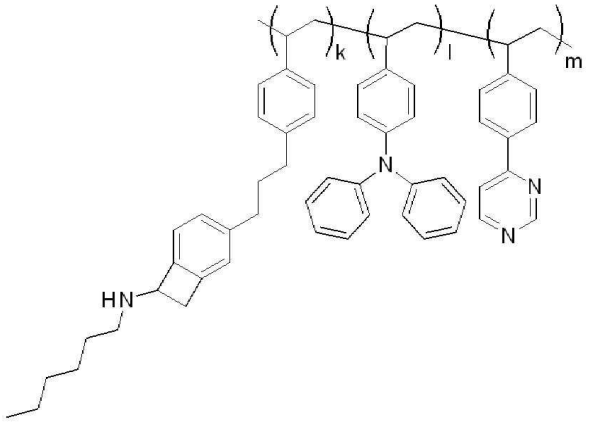
[0151] 상술한 화학식 33 내지 화학식 36으로부터 구조식 2에서 Q^1 및 Q^2는 각각 선택함으로써, 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0152] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 구조식 2은 하기의 화학식 40 내지 화학식 42으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다.

[0153] [화학식 40]

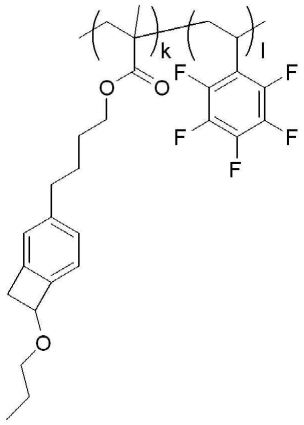
[0154] 

[0155] [화학식 41]



[0156]

[0157] [화학식 42]



[0158]

[0159] 상술한 화학식 40 내지 화학식 42으로부터 상기 구조식 2를 선택함으로써, 가교 온도를 낮게 구현할 수 있으며, 다층 박막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

[0161] 본 발명의 일 실시상태는 유기층을 포함하는 유기전자소자에 있어서, 상기 유기층은 상기 유기전자소자용 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

[0162] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자는 가교 온도가 낮은 유기전자소자용 화합물을 유기층에 포함함으로써, 고온 가교로 인하여 발생하는 열분해를 방지하고, 광학적 특성 변화를 최소화하며, 소자 수명을 향상시킬 수 있다.

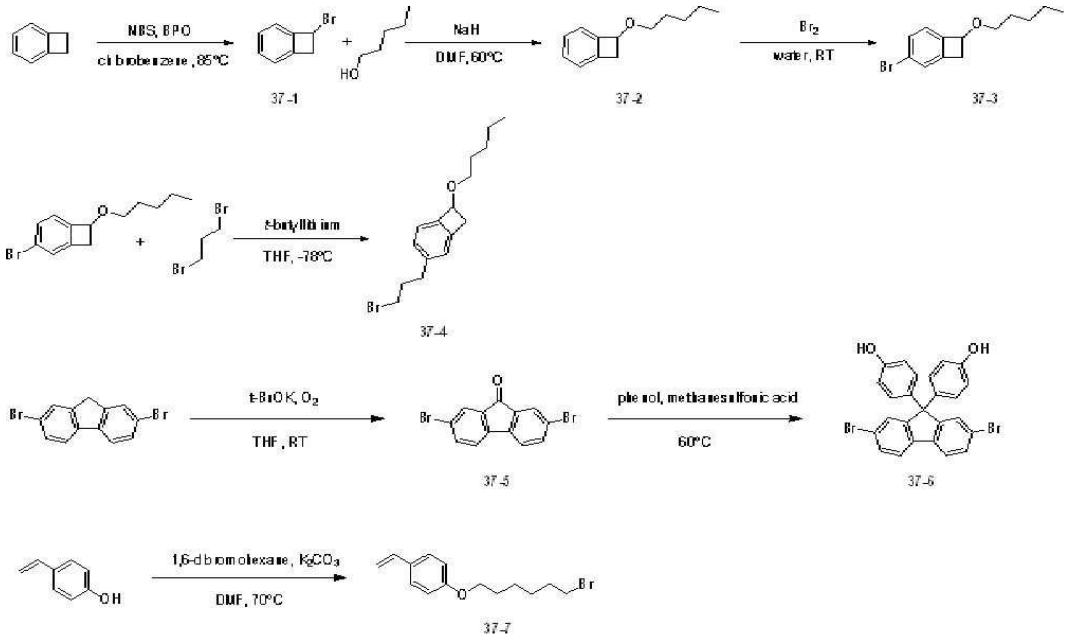
[0164] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0166] **<실시예 및 비교예>**

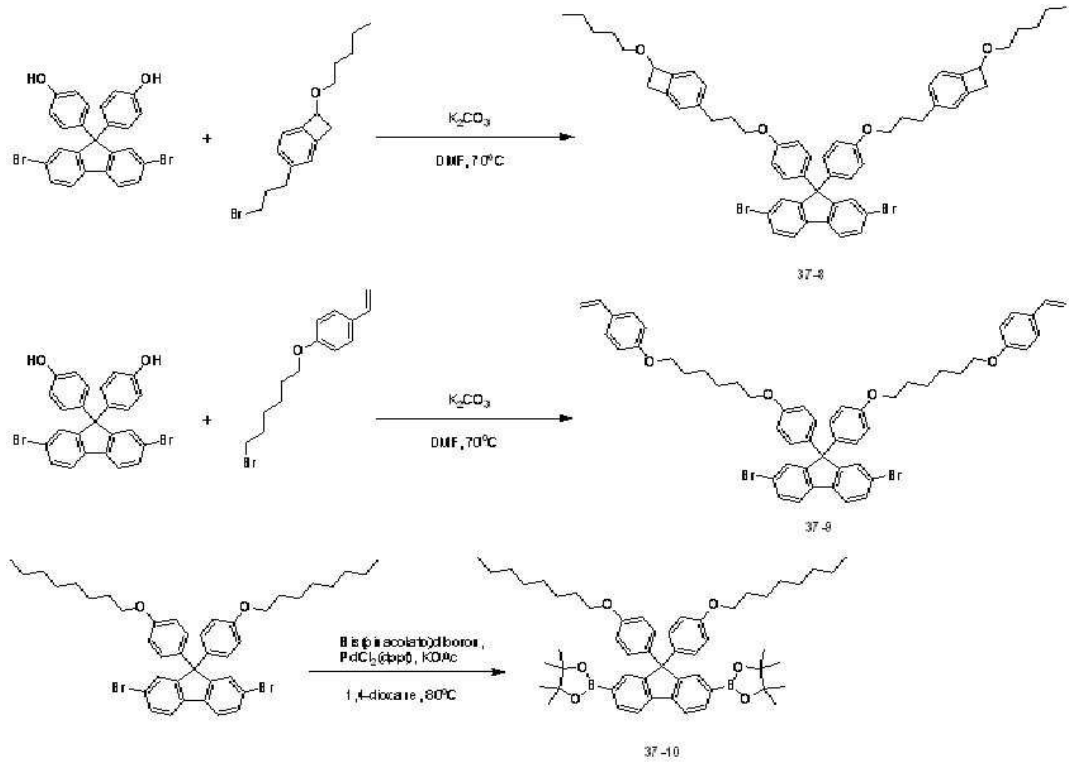
[0167] 본 발명의 구조식 1 또는 구조식 2로 표시되는 유기전자소자용 화합물은 야마모토 커플링(Yamamoto coupling) 또는 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 라디칼 중합을 통한 중합으로 제조될 수 있으나, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0169] **<실시예 1: 화학식 37인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

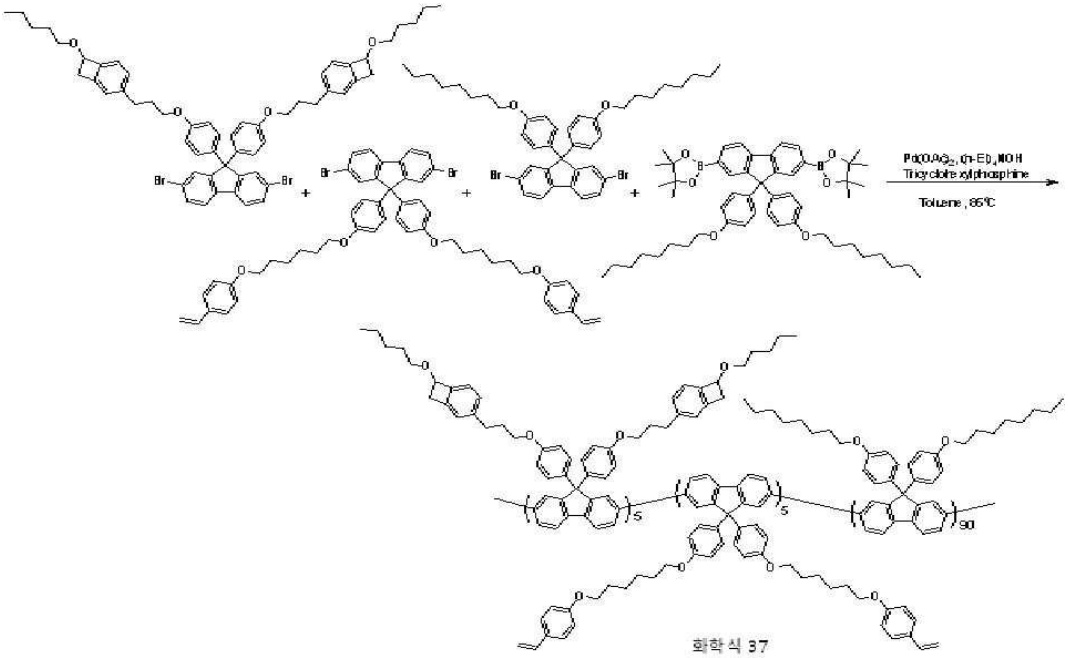
[0170] [반응식 1]



[0171]



[0172]

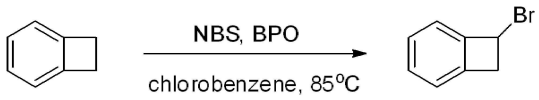


화학식 37

[0173]

[0175] **제조예 1-1. 중간체 37-1의 합성**

[0176] [반응식 1-1]



37-1

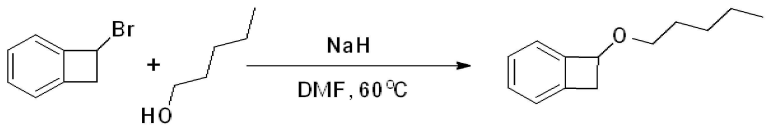
[0177]

[0178] 벤조시클로부텐(20.0 g, 192.0 mmol), N-브로모숙신이미드(41.0 g, 230.4 mmol), 과산화벤조일(0.47 g, 2.0 mmol)을 클로로벤젠(240 mL)에 용해시킨 후 85 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 n-헥세인으로 필터한 후 증류를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 67 %)

[0179] ^{1}H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.35 - 7.27 (m, 2H), 7.17 (dd, J = 9.6, 4.0 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 6.6 Hz, 1H), 5.46 (dd, J = 4.8, 2.1 Hz, 1H), 3.90 (dd, J = 14.7, 4.6 Hz, 1H), 3.45 (dd, 1H).

[0181] **제조예 1-2. 중간체 37-2의 합성**

[0182] [반응식 1-2]



37-2

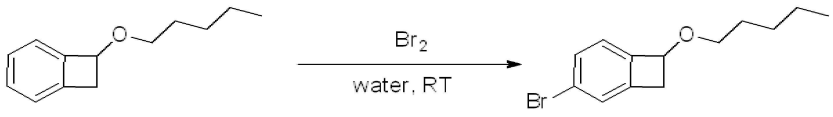
[0183]

[0184] 중간체 37-1(23.0 g, 125.6 mmol), 펜탄-1-올(11.08 g, 125.6 mmol), 수소화나트륨(3.62 g, 150.8 mmol)을 디메틸포름아마이드(600 mL)에 용해시킨 후 60 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 62 %)

[0185] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.24 - 7.20 (m, J = 10.0 Hz, 2H), 7.20 - 7.17 (m, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.15 - 3.10 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 1.61 - 1.54 (m, 2H), 1.44 - 1.36 (m, 2H), 1.36 - 1.28 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0187] **제조예 1-3. 중간체 37-3의 합성**

[0188] [반응식 1-3]



37-3

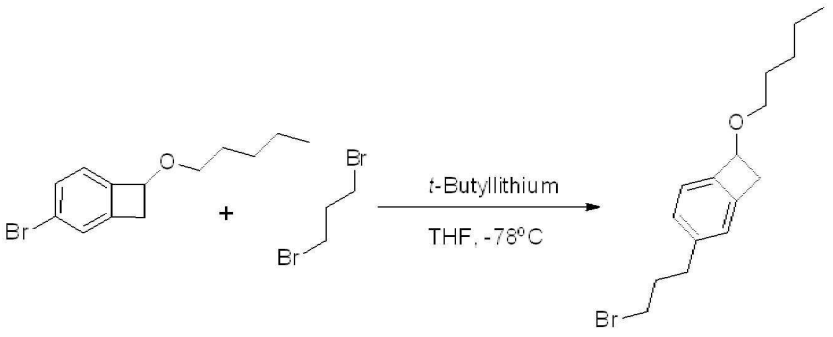
[0189]

[0190] 중간체 37-2(14.0 g, 73.6 mmol), 증류수(75 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민(11.76 g, 73.6 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 71 %)

[0191] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.16 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 1.60 - 1.54 (m, 2H), 1.42 - 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.29 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0193] **제조예 1-4. 중간체 37-4의 합성**

[0194] [반응식 1-4]



37-4

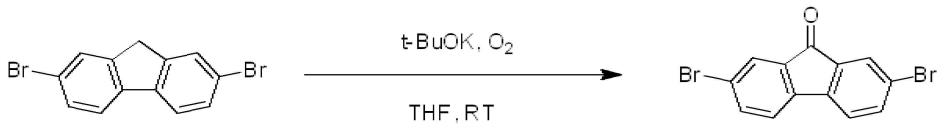
[0195]

[0196] 중간체 37-3(14.0 g, 52.0 mmol)을 테트라하이드로퓨란(190 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(61.32 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,3-디브로모프로판(42.32 g, 209.6 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 74 %)

[0197] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.45 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 2.21 - 2.16 (m, 2H), 1.61 - 1.54 (m, 2H), 1.43 - 1.37 (m, 2H), 1.36 - 1.30 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0199] **제조예 1-5. 중간체 37-5의 합성**

[0200] [반응식 1-5]



37-5

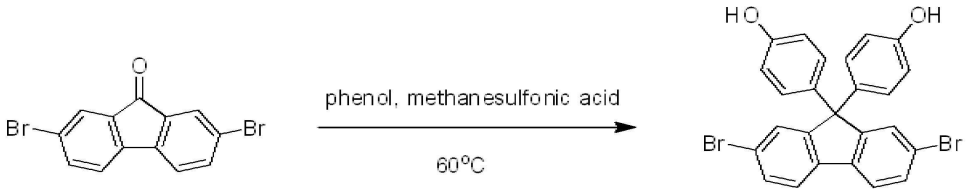
[0201]

[0202] 2,7-디브로모-9-플루오렌(20.0 g, 61.7 mmol), 칼륨tert-부톡사이드(1.94 g, 61.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란(180 mL)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 증류수를 넣어 석출시킨 다음 여과 후 생성물을 얻는다. (수득률 : 96 %)

[0203] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.78 (s, 1H), 7.64 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.9 Hz, 1H).

[0205] **제조예 1-6. 중간체 37-6의 합성**

[0206] [반응식 1-6]



37-6

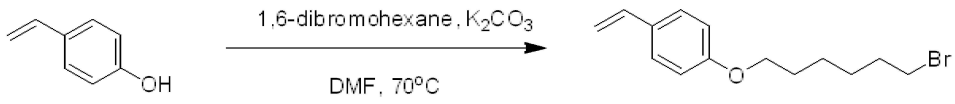
[0207]

[0208] 중간체 37-5(20.0 g, 59.2 mmol), 페놀(55.8 g, 592.9 mmol)을 디메틸포름아마이드(80 mL)에 용해시킨 후 메탄설폰산을 넣고 60 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 증류수를 넣어 석출시킨 다음 여과 후 생성물을 얻는다. (수득률 : 81 %)

[0209] ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.45 (s, 1H), 7.90 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.58 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 6.92 - 6.87 (m, J = 5.8 Hz, 2H), 6.69 - 6.64 (m, 2H).

[0211] **제조예 1-7. 중간체 37-7의 합성**

[0212] [반응식 1-7]



37-7

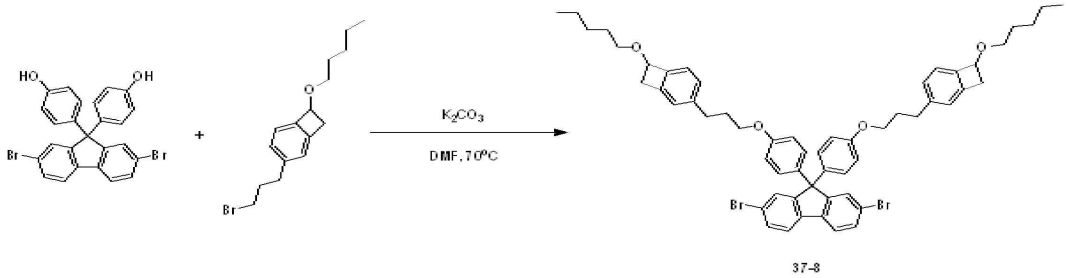
[0213]

[0214] 4-비닐페놀(15.0 g, 124.8 mmol), 1,6-디브로모헥산(121.8 g, 499.3 mmol), 탄산칼륨(51.76 g, 374.5 mmol)을 디메틸포름아마이드(250 mL)에 용해시킨 후 70 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 79 %)

[0215] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.34 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.66 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.12 (d, J = 10.9 Hz, 1H), 3.96 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.43 (t, J = 8.6, 4.9 Hz, 2H), 1.94 - 1.87 (m, J = 13.9, 6.9 Hz, 2H), 1.83 - 1.76 (m, 2H), 1.54 - 1.48 (m, 4H).

[0217] **제조예 1-8. 중간체 37-8의 합성**

[0218] [반응식 1-8]



37-8

[0219]

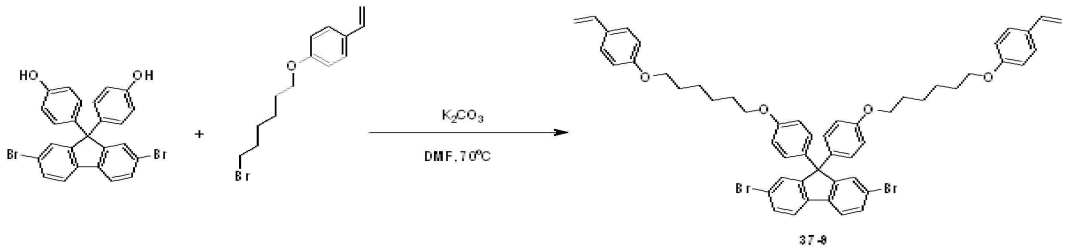
[0220] 중간체 37-6(4.5 g, 8.85 mmol), 중간체 37-4(11.0 g, 35.4 mmol), 탄산칼륨(3.67 g, 26.6 mmol)을 디메틸포름아마이드(20 mL)에 용해시킨 후 70 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 70 %)

[0221] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.71 - 7.69 (m, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.45 (dd, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.92 (d, 2H), 4.96 (t, 1H), 3.93 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 2.11 - 2.06 (m, 2H), 1.55 - 1.50 (m, 2H), 1.39 - 1.32

(m, 4H), 0.98 (t, 3H).

[0223] **제조예 1-9. 중간체 37-9의 합성**

[0224] [반응식 1-9]



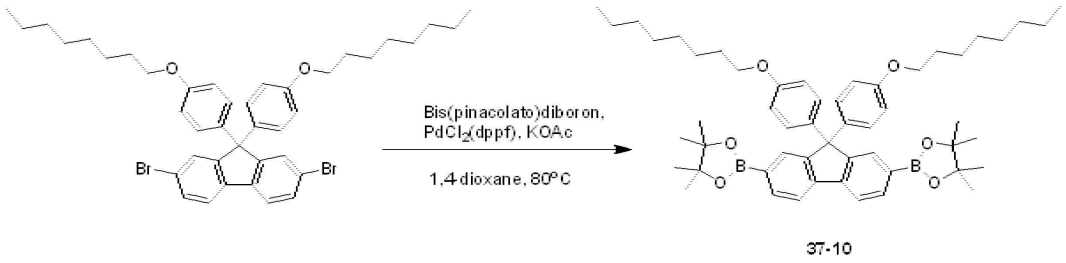
[0225]

[0226] 중간체 37-6(27.86 g, 98.4 mmol), 중간체 37-7(12.5 g, 25.0 mmol), 탄산칼륨(10.19 g, 73.8 mmol)을 디메틸포름아마이드 (50 mL)에 용해시킨 후 70 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 70 %)

[0227] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.60 - 7.57 (m, 1H), 7.50 - 7.46 (m, J = 4.2, 1.7 Hz, 2H), 7.34 (dd, J = 6.6, 4.7 Hz, 2H), 7.06 (dd, 2H), 6.86 (d, 2H), 6.78 (d, 2H), 6.71 - 6.64 (m, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.62 (dd, J = 17.6, 0.8 Hz, 1H), 5.13 (dd, J = 10.9, 0.7 Hz, 1H), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 1.86 - 1.78 (m, J = 11.9, 6.3 Hz, 4H), 1.56 - 1.51 (m, J = 7.0, 3.5 Hz, 4H).

[0229] **제조예 1-10. 중간체 37-10의 합성**

[0230] [반응식 1-10]



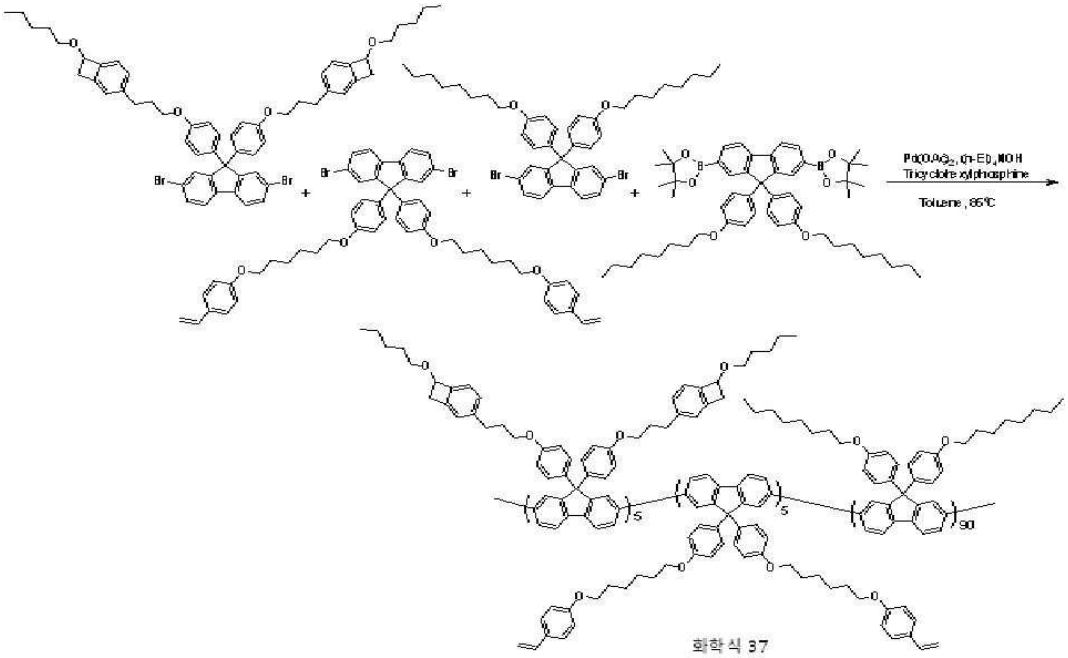
[0231]

[0232] 2,7-디브로모-9,9-비스(4-(옥틸옥시)페닐)-9H-플루오렌(6.0 g, 8.2 mmol), 비스(피나콜라토)디보론(4.62 g, 18.2 mmol), $PdCl_2$(dppf)(0.36 g, 0.5 mmol) 아세트산칼륨(2.31 g, 23.5 mmol)을 1,4-디옥산(50 mL)에 용해시킨 후 80 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 81 %)

[0233] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.81 - 7.74 (m, 3H), 7.12 (d, 2H), 6.73 (d, 2H), 3.88 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.78 - 1.69 (m, 2H), 1.32 - 1.25 (m, 20H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

[0234] **제조예 1-11. 화학식 37의 합성**

[0235] [반응식 1-11]

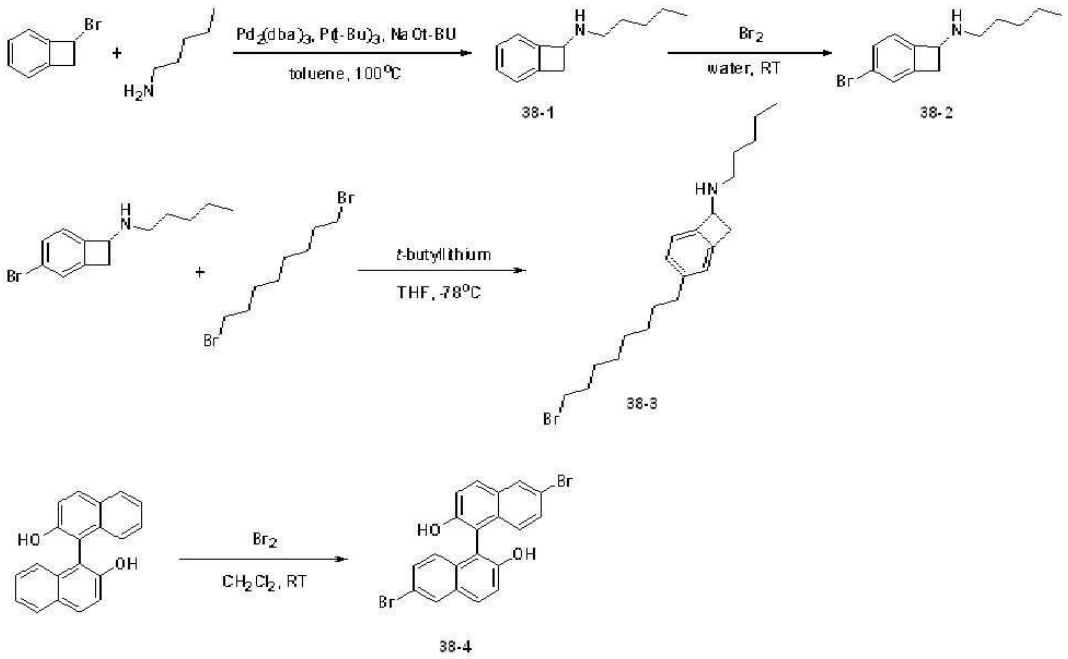


[0236]

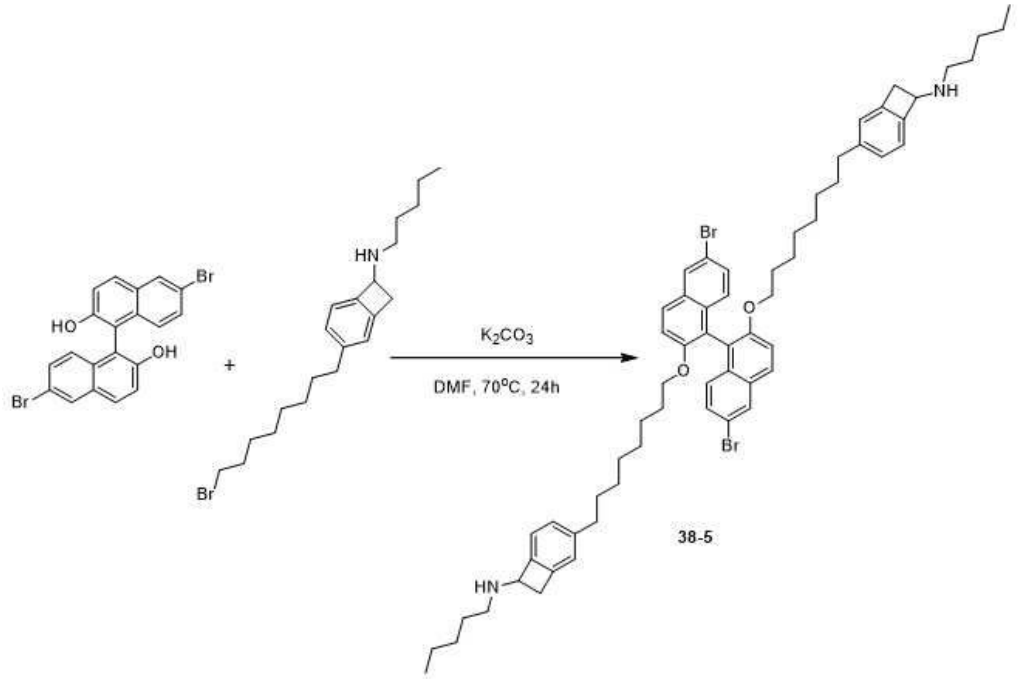
[0237] 중간체 37-10(0.6 g, 0.73 mmol), 2,7-디브로모-9,9-비스(4-(옥틸옥시)페닐)-9H-플루오렌(0.43 g, 0.58 mmol), 중간체 37-9(0.06 g, 0.07 mmol), 중간체 37-8(0.07 g, 0.07 mmol), 초산팔라듐(0.009 g, 0.04 mmol), 트리시클로헥실포스핀(0.02 g, 0.07 mmol) 수산화테트라부틸암모늄(3 ml)을 톨루엔(25 mL) 에 용해시킨 후 30 분간 질소 버블링을 진행하고, 85 ℃에서 24시간 동안 교반한 뒤 브로모벤젠(1.0 mL)를 넣고 12시간 교반하고, 페닐보론산(1.0 g)을 넣고 12시간 교반한다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률 : 52 %)

[0239] **<실시예 2: 화학식 38인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

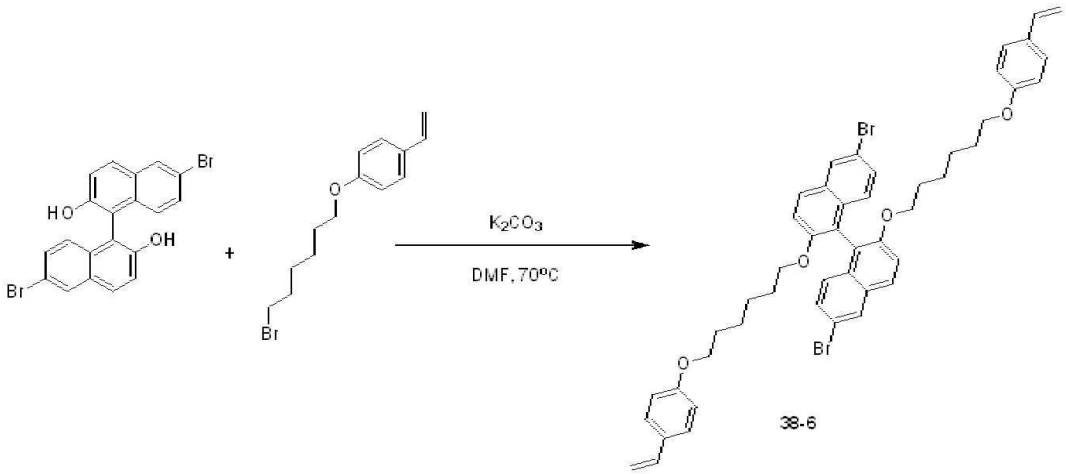
[0240] [반응식 2]



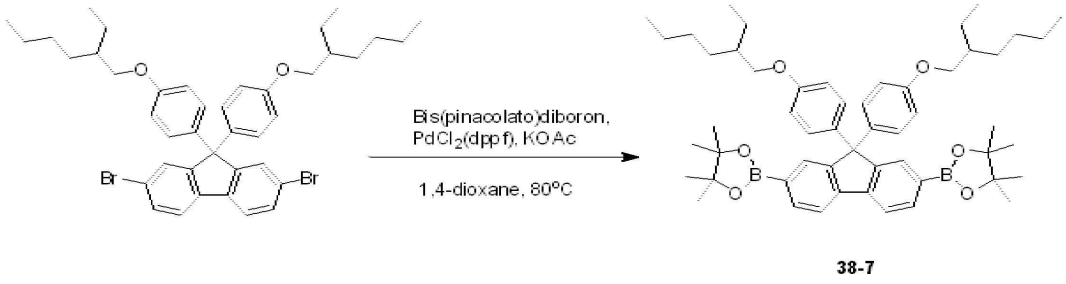
[0241]

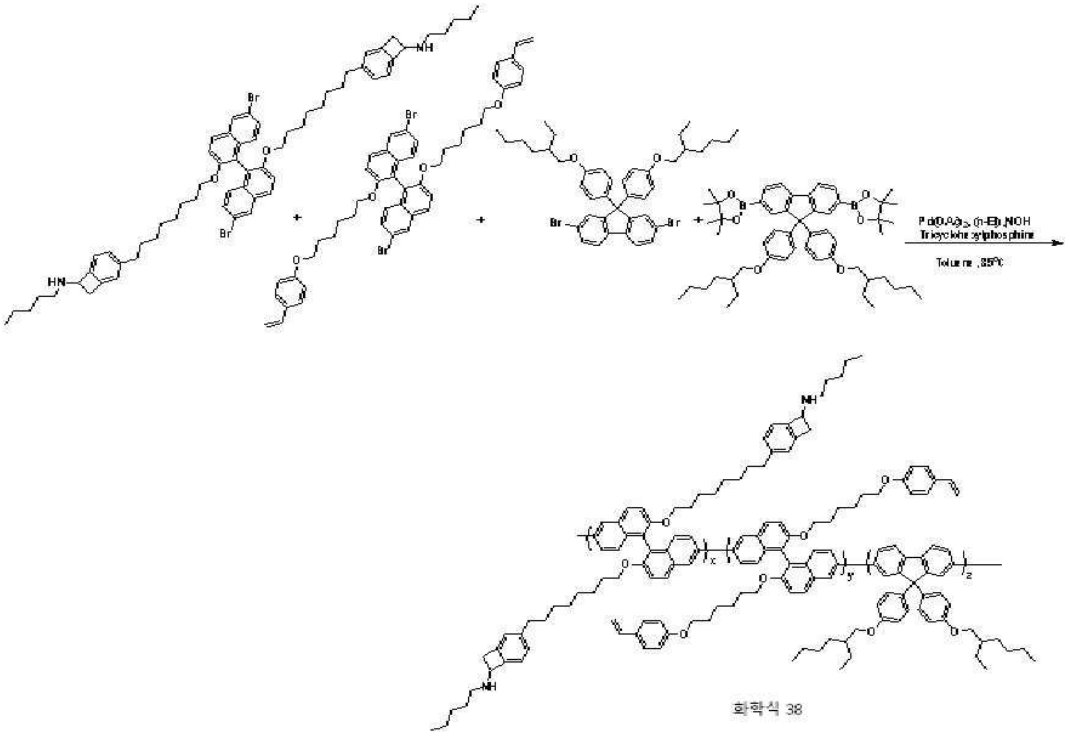

HO
OH
Br
Br
HN
Br
+
K_2CO_3
DMF, 70°C, 24h
Br
O
O
NH
Br
HN
38-5

[0242]


HO
OH
Br
Br
O
Br
+
K_2CO_3
DMF, 70°C
Br
O
O
O
Br
38-6

[0243]


O
O
Br
Br
Bis(pinacolato)diboron,
$PdCl_2(dppf)$, KOAc
1,4-dioxane, 80°C
O
O
B
B
O
O
38-7

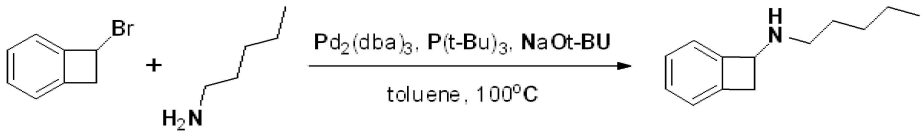


화학식 38

[0244]

[0246] **제조예 2-1. 중간체 38-1의 합성**

[0247] [반응식 2-1]



38-1

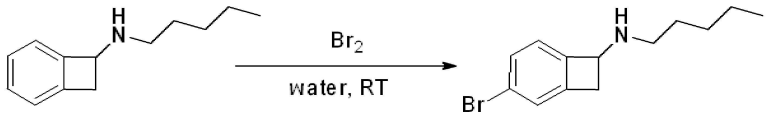
[0248]

[0249] 중간체 37-1(10.0 g, 54.6 mmol), 펜탄-1-아민(5.71 g, 65.6 mmol), $Pd_2(dba)_3$(2.5 g 2.7 mmol), 나트륨 tert-부톡사이드(10.5 g, 109.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine(1.11 g, 5.46 mmol)을 톨루엔(110 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 62 %)

[0250] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.24 - 7.22 (m, 1H), 7.22 - 7.16 (m, J = 10.0 Hz, 2H), 4.29 (t, 1H), 3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.82 (m, 1H), 2.66 - 2.61 (m, J = 7.3 Hz, 2H), 1.53 - 1.46 (m, 2H), 1.43 - 1.37 (m, 2H), 1.36 - 1.30 (m, 2H), 1.30 (s, 1H), 0.99 (t, 3H).

[0252] **제조예 2-2. 중간체 38-2의 합성**

[0253] [반응식 2-2]



38-2

[0254]

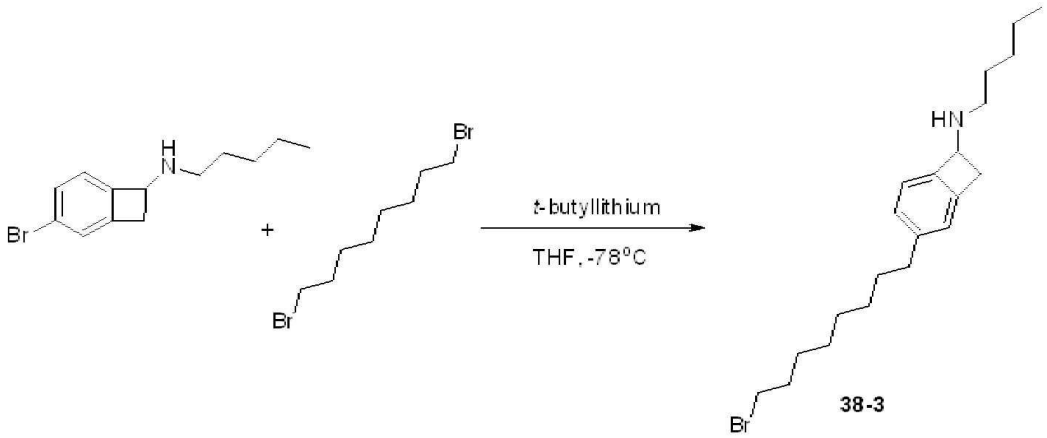
[0255] 중간체 38-1(6.3 g, 33.3 mmol), 증류수(35 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민 (5.32 g, 33.3 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 73 %)

[0256] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.29 (t, 1H), 3.11 - 3.06 (m, 1H), 2.86 - 2.82 (m, 1H), 2.66 - 2.61 (m, J = 7.4 Hz, 2H), 1.67 (s, 1H), 1.52 - 1.46 (m, 2H), 1.42

- 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.28 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0258] **제조예 2-3. 중간체 38-3의 합성**

[0259] [반응식 2-3]



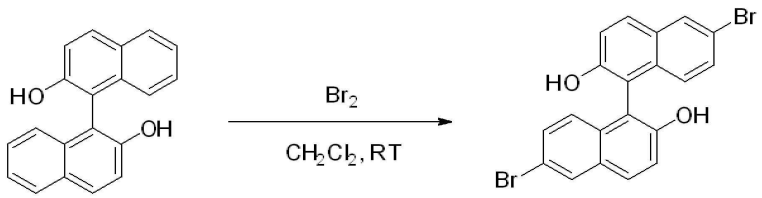
[0260]

[0261] 중간체 38-2(6.5 g, 24.2 mmol)을 테트라하이드로퓨란(90 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(28.58 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,8-디브로모옥탄(26.57 g, 97.7 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 70 %)

[0262] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.29 (t, 1H), 3.34 (t, 2H), 3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.81 (m, 1H), 2.67 (t, 1H), 2.63 (t, 1H), 2.53 (t, 2H), 1.87 - 1.82 (m, 2H), 1.81 (s, 1H), 1.69 - 1.62 (m, 2H), 1.46 - 1.41 (m, 2H), 1.37 - 1.29 (m, 12H), 0.99 (t, 3H).

[0264] **제조예 2-4. 중간체 38-4의 합성**

[0265] [반응식 2-4]



38-4

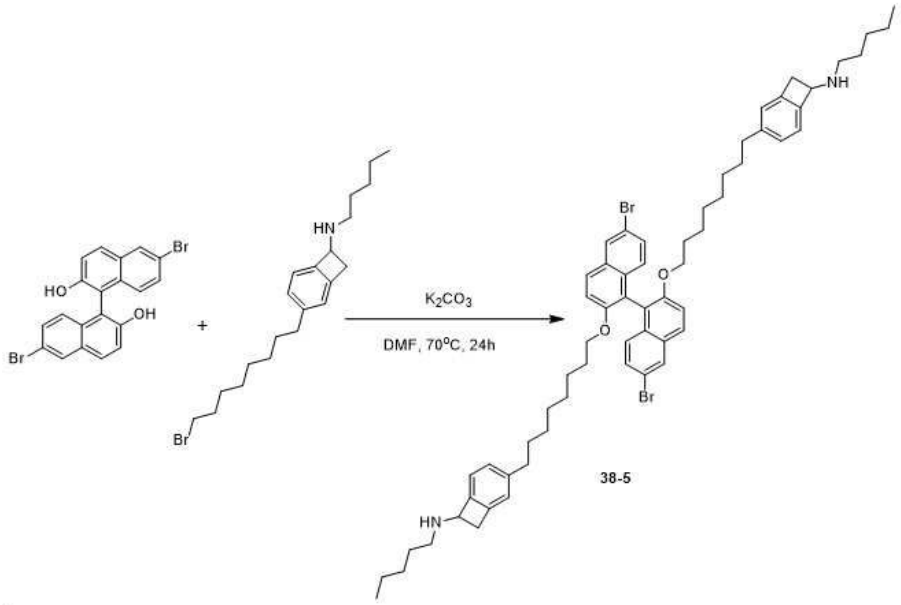
[0266]

[0267] [1,1'-비나프탈렌]-2,2'-디올(8.0 g, 27.9 mmol)을 디클로로메탄(190 ml)를 용해시킨 후 -10 ℃에서 교반하면서 브로민(12 g, 75.4 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 96 %)

[0268] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.84 (s, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.50 (dd, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.29 (dd, 1H), 0.32 (s, 1H).

[0270] **제조예 2-5. 중간체 38-5의 합성**

[0271] [반응식 2-5]



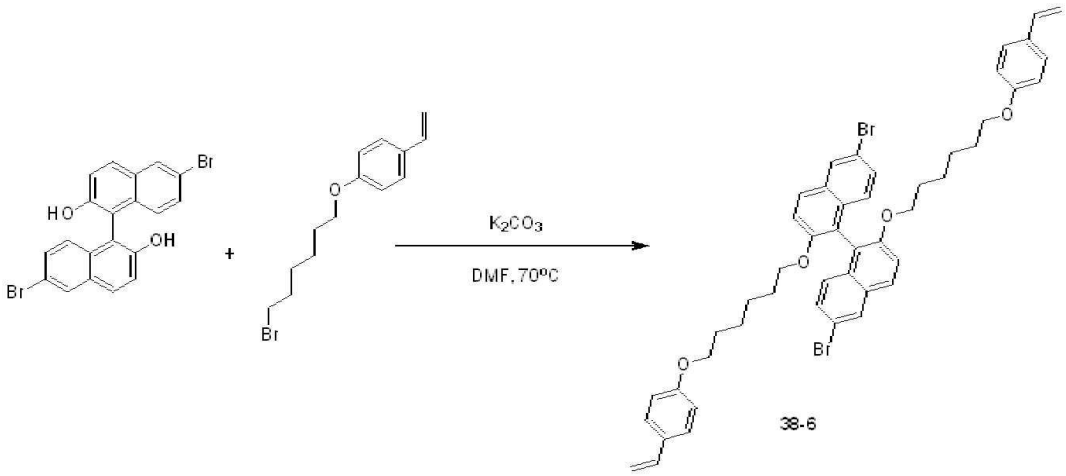
[0272]

[0273] 중간체 38-4(11.0 g, 24.8 mmol), 중간체 38-3(37.7 g, 99.1 mmol), 탄산칼륨(10.27 g, 74.3 mmol)을 디메틸포름아마이드 (50 mL)에 용해시킨 후 70 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 69 %)

[0274] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.05 (s, 1H), 7.69 (dd, 2H), 7.50 (d, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.29 (t, 1H), 4.02 - 3.99 (m, 2H), 3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.82 (m, 1H), 2.66 (t, 1H), 2.65 (t, 1H), 2.53 (t, 2H), 1.82 (s, 1H), 1.78 - 1.74 (m, 2H), 1.70 - 1.64 (m, 2H), 1.48 - 1.43 (m, 2H), 1.38 - 1.29 (m, 12H), 0.99 - 0.96 (m, 3H).

[0276] **제조예 2-6. 중간체 38-6의 합성**

[0277] [반응식 2-6]



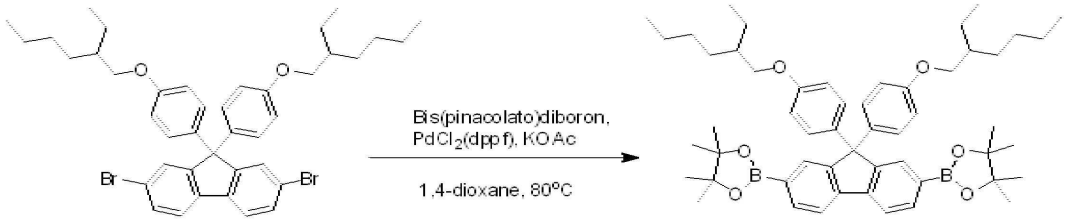
[0278]

[0279] 중간체 38-4(10.0 g, 22.5 mmol), 중간체 37-7(25.51 g, 90.1 mmol), 탄산칼륨(9.33 g, 67.5 mmol)을 디메틸포름아마이드(45 mL)에 용해시킨 후 70 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 73 %)

[0280] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.99 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.66 (dd, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.28 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.49 (dd, 1H), 5.20 (dd, 1H), 4.06 (t, 2H), 4.03 (t, 2H), 1.80 - 1.74 (m, 2H), 1.64 - 1.58 (m, 2H), 1.35 - 1.28 (m, 4H).

[0282] **제조예 2-7. 중간체 38-7의 합성**

[0283] [반응식 2-7]



38-7

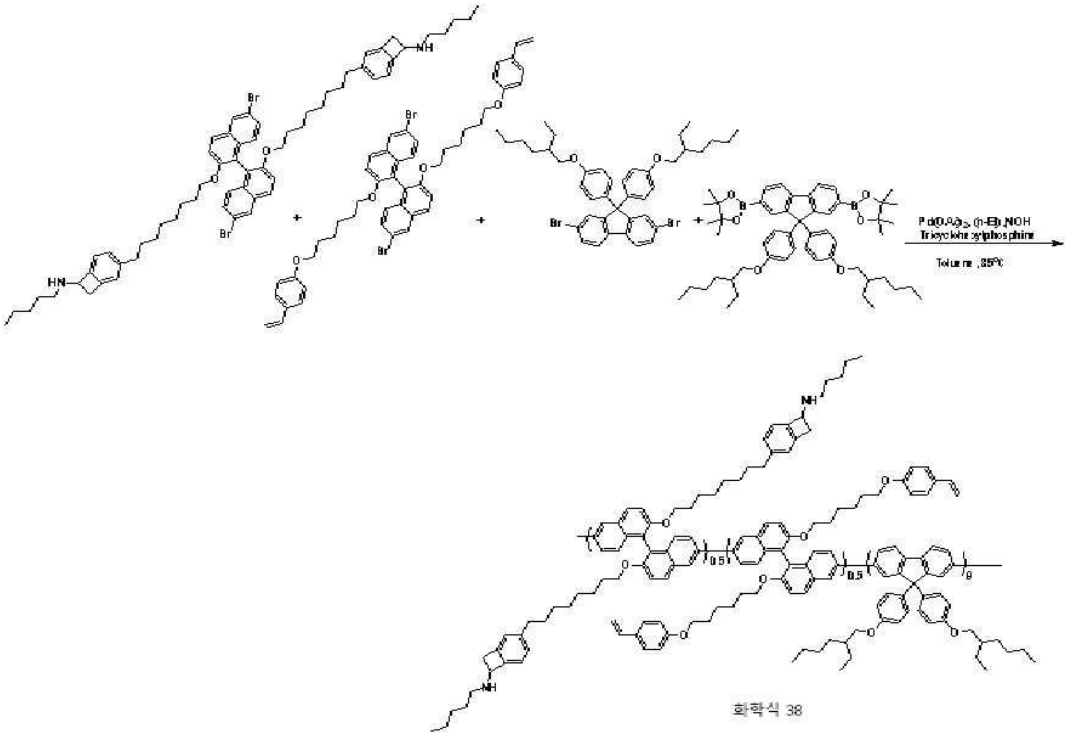
[0284]

[0285] 2,7-디브로모-9,9-비스(4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)-9H-플루오렌(8.0 g, 109.2 mmol), 비스(피나콜라토)디보론(8.16 g, 24.2 mmol), $PdCl_2$(dppf)(0.48 g, 0.6 mmol) 아세트산칼륨(3.08 g, 31.3 mmol)을 1,4-디옥산(60 mL)에 용해시킨 후 80 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 82 %)

[0286] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.81 - 7.75 (m, 3H), 7.12 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.77 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 1.70 - 1.64 (m, 1H), 1.47 - 1.28 (m, 20H), 0.91 - 0.87 (m, J = 9.7, 5.2 Hz, 6H).

[0288] **제조예 2-8. 화합식 38의 합성**

[0289] [반응식 2-8]

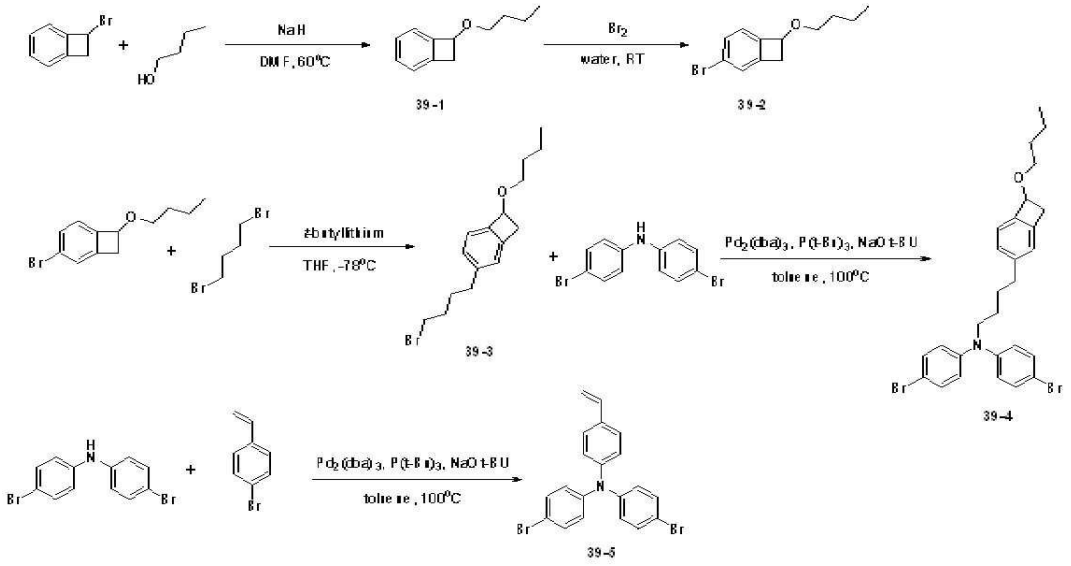


[0290]

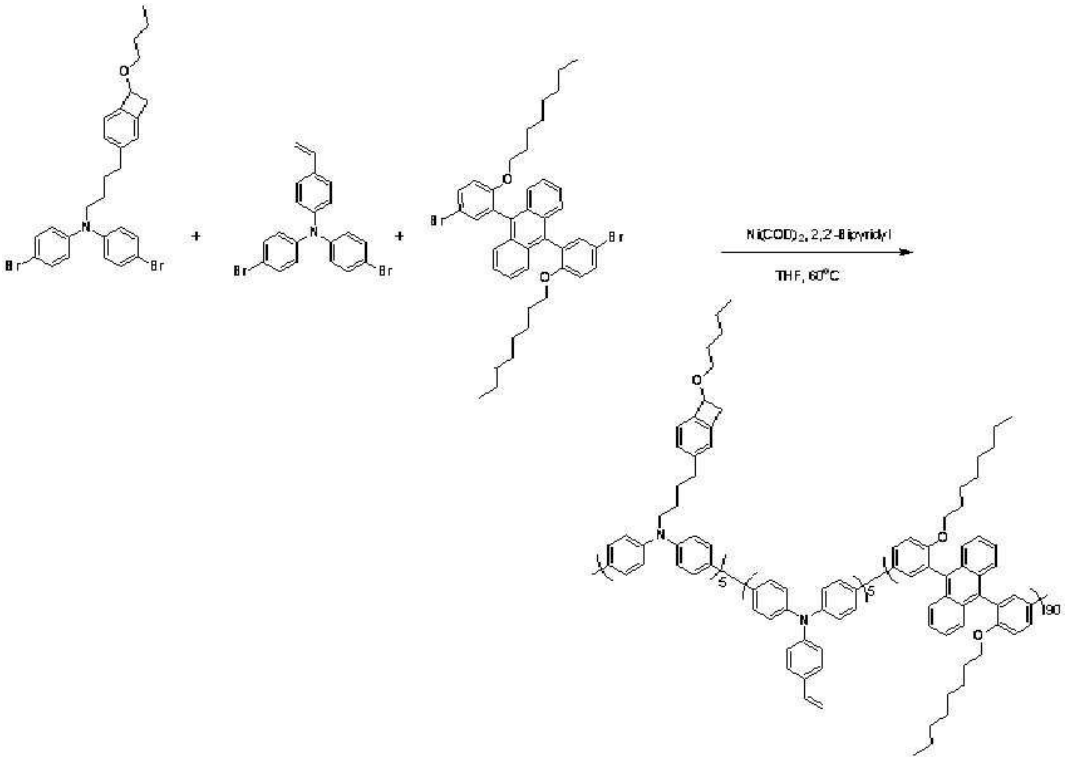
[0291] 중간체 38-6(0.6 g, 0.73 mmol), 2,7-디브로모-9,9-비스(4-((2-에틸헥실)옥시)페닐)-9H-플루오렌(0.43 g, 0.58 mmol), 중간체 38-5(0.06 g, 0.07 mmol), 중간체 38-7(0.08 g, 0.07 mmol), 초산팔라듐(0.009 g, 0.04 mmol), 트리시클로헥실포스핀(0.02 g, 0.07 mmol) 수산화테트라부틸암모늄(3 ml)을 톨루엔(25 mL) 에 용해시킨 후 30분간 질소 버블링을 진행하고, 85℃에서 24시간 동안 교반한 뒤 브로모벤젠(1.0 mL)를 넣고 12시간 교반하고, 페닐보론산(1.0 g)을 넣고 12시간 교반한다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률 : 51 %)

[0293] **<실시예 3: 화학식 39인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

[0294] [반응식 3]



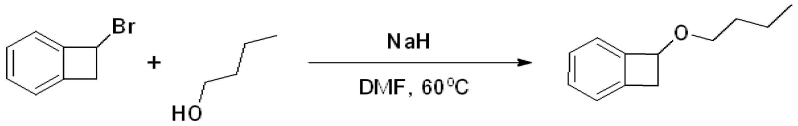
[0295]



[0296]

[0298] **제조예 3-1. 중간체 39-1의 합성**

[0299] [반응식 3-1]



[0300]

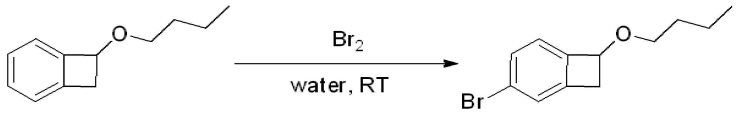
[0301] 중간체 37-1(23.0 g, 125.6 mmol), 부탄-1-올(9.31 g, 125.6 mmol), 수소화나트륨(3.62 g, 150.8 mmol)을 디메틸포름아마이드(600 mL)에 용해시킨 후 60 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 65 %)

[0302] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.24 - 7.22 (m, 1H), 7.22 - 7.17 (m, J = 10.0 Hz, 2H),

4.96 (t, 1H), 3.52 (t, 2H), 3.15 - 3.10 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 1.58 - 1.53 (m, 2H), 1.52 - 1.46 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0304] **제조예 3-2. 중간체 39-2의 합성**

[0305] [반응식 3-2]



39-2

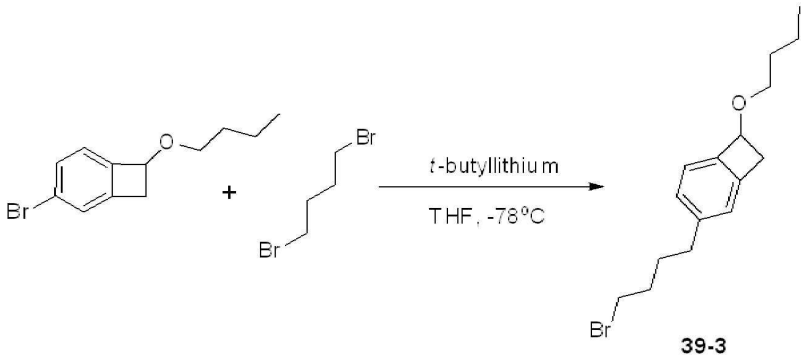
[0306]

[0307] 중간체 39-1(14.0 g, 79.4 mmol), 증류수(80 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민 (12.69 g, 79.4 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 69 %)

[0308] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.52 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 1.58 - 1.53 (m, 2H), 1.50 - 1.45 (m, 2H), 0.99 (t, 3H).

[0310] **제조예 3-3. 중간체 39-3의 합성**

[0311] [반응식 3-3]



39-3

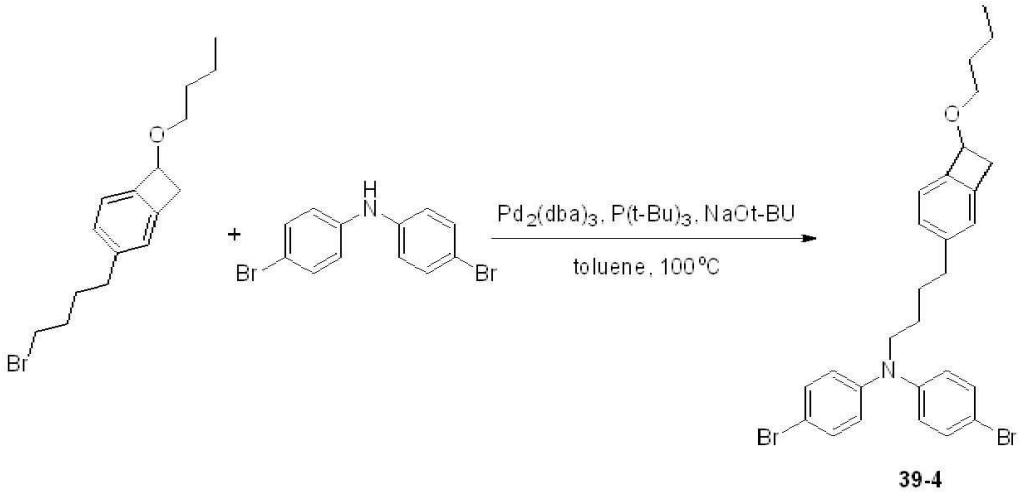
[0312]

[0313] 중간체 39-2(14.0 g, 54.9 mmol)을 테트라하이드로퓨란(200 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(64.69 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,4- 디브로모부탄(47.74 g, 221.1 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 74 %)

[0314] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.41 (t, 2H), 3.15 - 3.10 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 1.89 - 1.83 (m, 2H), 1.72 - 1.66 (m, 2H), 1.60 - 1.54 (m, 2H), 1.44 - 1.37 (m, 2H), 1.00 (t, 3H).

[0316] **제조예 3-4. 중간체 39-4의 합성**

[0317] [반응식 3-4]



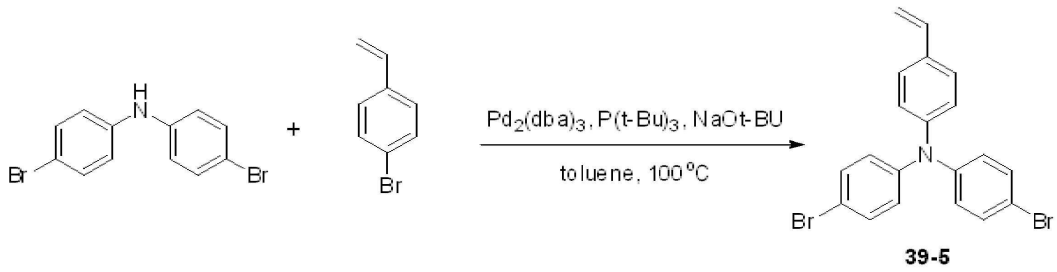
[0318]

[0319] 중간체 39-3(10.0 g, 32.1 mmol), 비스(4-브로모페닐)아민(10.51 g, 32.1 mmol), $Pd_2(dba)_3$(1.47 g 1.6 mmol), 나트륨tert-부톡사이드(6.18 g, 64.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine (0.65 g, 3.2 mmol)을 톨루엔(60 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 75 %)

[0320] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.41 (d, 4H), 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.89 (d, 4H), 4.96 (t, 1H), 3.57 (t, 2H), 3.31 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 1.72 - 1.67 (m, 2H), 1.64 - 1.56 (m, 4H), 1.49 - 1.44 (m, 2H), 1.00 (t, 3H).

[0322] **제조예 3-5. 중간체 39-5의 합성**

[0323] [반응식 3-5]



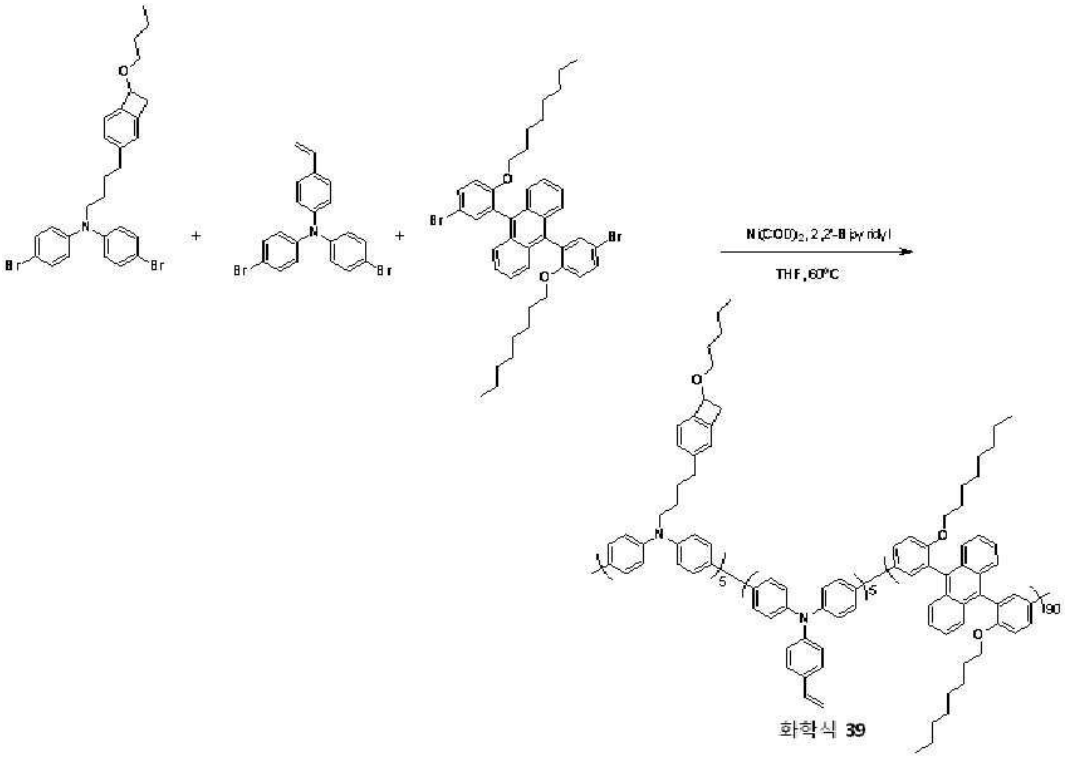
[0324]

[0325] 1-브로모-4-비닐벤젠(10.0 g, 54.6 mmol), 비스(4-브로모페닐)아민(17.86 g, 54.6 mmol), $Pd_2(dba)_3$(2.5 g 2.7 mmol), 나트륨tert-부톡사이드(10.5 g, 109.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine (1.11 g, 5.5 mmol)을 톨루엔(100 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 77 %)

[0326] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.40 (d, 4H), 7.26 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 6.95 (d, 4H), 6.66 - 6.59 (m, 1H), 5.50 (dd, 1H), 5.21 (dd, 1H).

[0328] **제조예 3-6. 화합식 39의 합성**

[0329] [반응식 3-6]



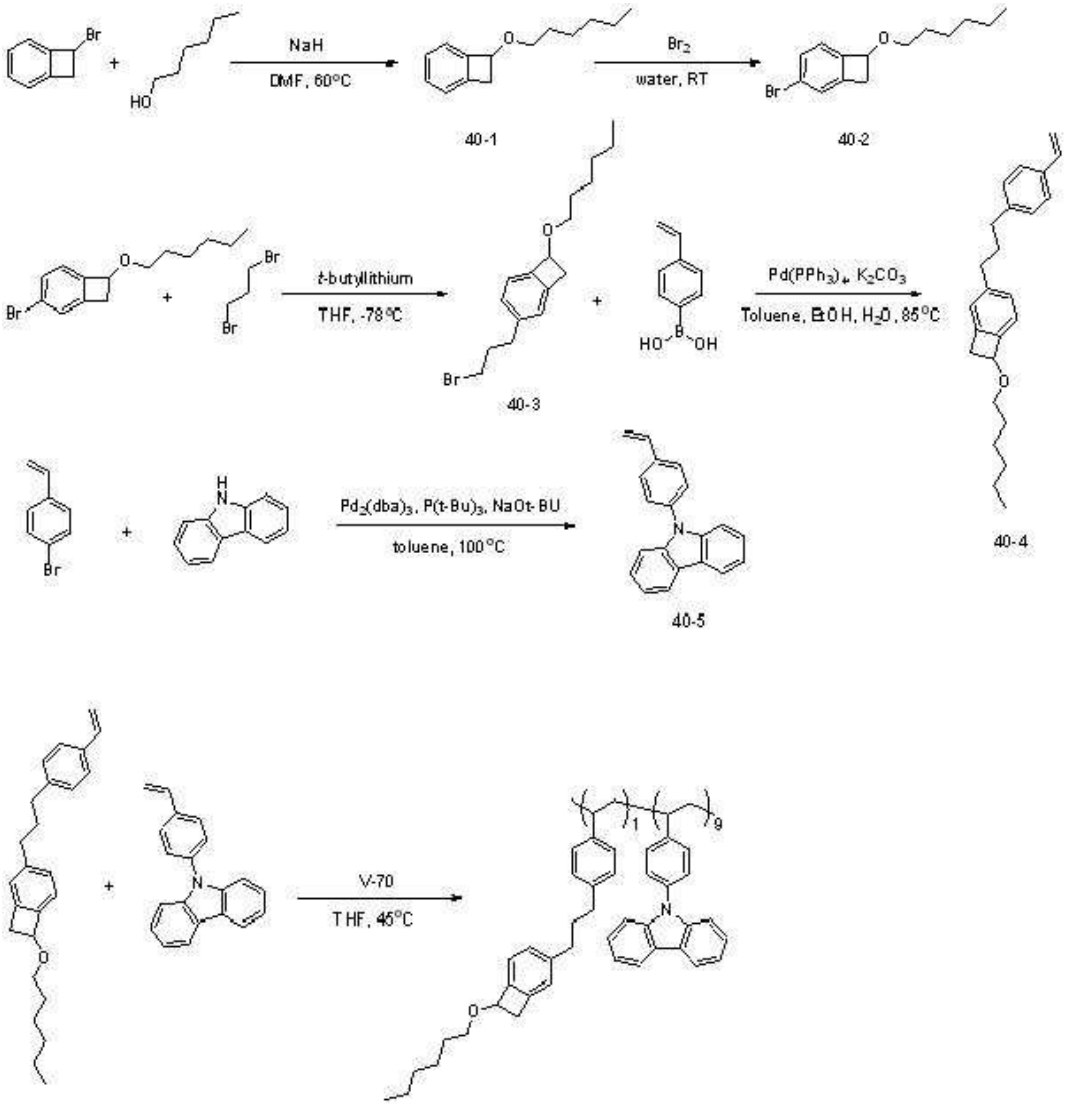
화학식 39

[0330]

[0331] 중간체 39-4(0.58 g, 1.05 mmol), 중간체 39-5(0.05 g, 0.12 mmol), 9,10-비스(5-브로 모-2-(옥틸옥시)페닐)안트라센(0.09 g, 0.12 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(30 mL) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이후 40 ℃로 승온시킨 후 2,2'-바이피리딜(0.4 g, 2.56 mmol)을 넣고, 다시 60 ℃로 승온 시킨후 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈(0)(0.88 g, 3.2 mmol)을 넣고 2시간 동안 교반한 뒤 브로모벤젠(0.8 mL)를 넣고 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터 하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률 : 53 %)

[0333] **<실시예 4: 화학식 40인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

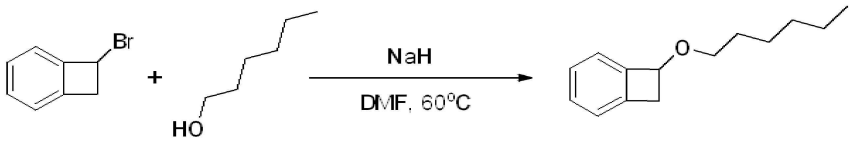
[0334] [반응식 4]



[0335]

[0337] **제조예 4-1. 중간체 40-1의 합성**

[0338] [반응식 4-1]



40-1

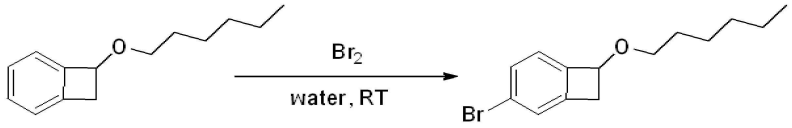
[0339]

[0340] 중간체 37-1(23.0 g, 125.6 mmol), 헥산-1-올(12.84 g, 125.6 mmol), 수소화나트륨(3.62 g, 150.8 mmol)을 디메틸포름아마이드(400 mL)에 용해시킨 후 60 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 56 %)

[0341] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.22 - 7.17 (m, J = 10.0 Hz, 2H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 1.61 - 1.55 (m, 2H), 1.41 - 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.29 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0343] **제조예 4-2. 중간체 40-2의 합성**

[0344] [반응식 4-2]



40-2

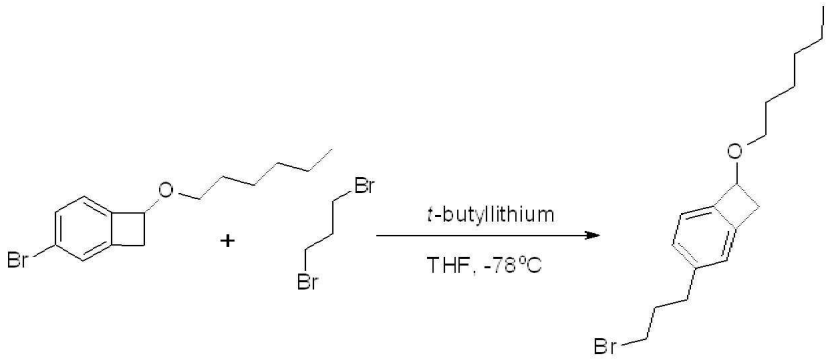
[0345]

[0346] 중간체 40-1(14.0 g, 68.5 mmol), 증류수(70 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민(10.96 g, 68.5 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 72 %)

[0347] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 1.60 - 1.54 (m, 2H), 1.41 - 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.30 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0349] **제조예 4-3. 중간체 40-3의 합성**

[0350] [반응식 4-3]



40-3

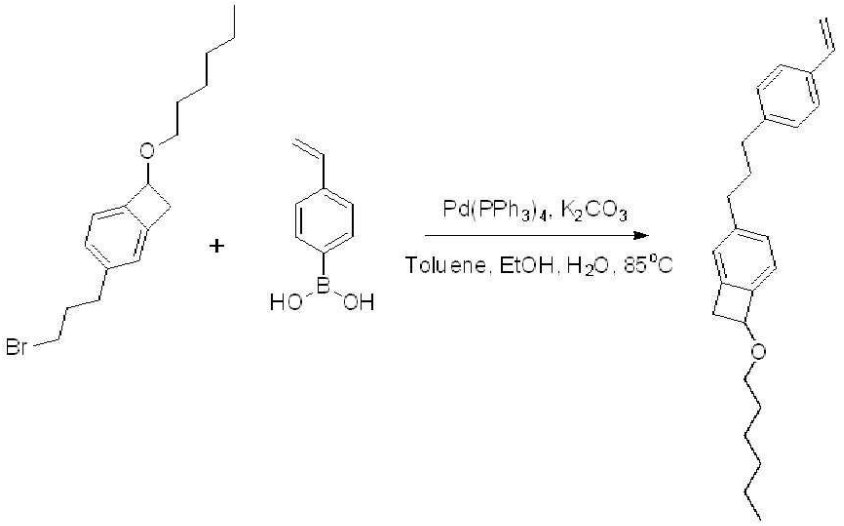
[0351]

[0352] 중간체 40-2(14 g, 49.4 mmol)을 테트라하이드로퓨란(180 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(58.28 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,3-디브로모프로판(40.2 g, 199.2 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 75 %)

[0353] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 2.22 - 2.15 (m, 2H), 1.61 - 1.54 (m, 2H), 1.42 - 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.29 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0355] **제조예 4-4. 중간체 40-4의 합성**

[0356] [반응식 4-4]



40-4

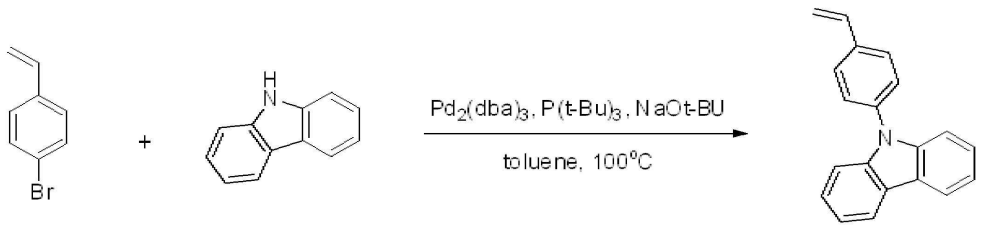
[0357]

[0358] 중간체 40-3(12.0 g, 36.9 mmol), (4-비닐페닐)보론산(5.46 g, 36.9 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.64 g, 0.55 mmol), 탄산칼륨(25.49 g, 184.5 mmol)을 톨루엔 : 에탄올 : 증류수 (3 : 1 : 1 , 500 ml)에 용해시킨 후 85 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 52 %)

[0359] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.29 (d, 2H), 7.26 (d, 1H), 7.15 (d, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.66 - 6.59 (m, 1H), 5.57 - 5.52 (m, 1H), 5.26 (dd, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.49 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 2.60 (t, 2H), 2.53 (t, 2H), 2.04 - 1.97 (m, 2H), 1.61 - 1.54 (m, 2H), 1.42 - 1.36 (m, 2H), 1.35 - 1.29 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0361] **제조예 4-5. 중간체 40-5의 합성**

[0362] [반응식 4-5]



40-5

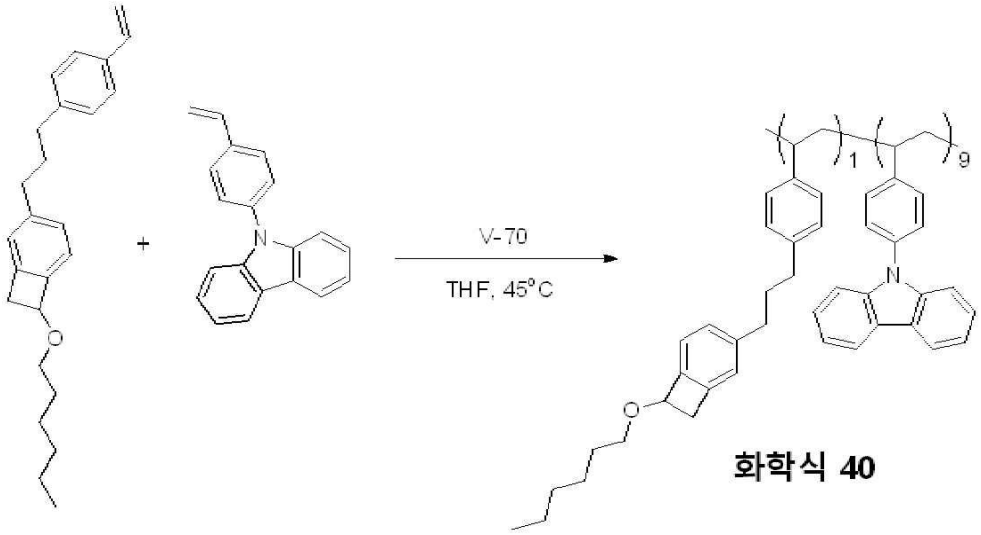
[0363]

[0364] 1-브로모-4-비닐벤젠(10.0 g, 54.6 mmol), 카르바졸(9.13 g, 54.6 mmol), $Pd_2(dba)_3$(2.5 g 2.7 mmol), 나트륨 tert-부톡사이드(10.5 g, 109.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine (1.11 g, 5.5 mmol)을 톨루엔(100 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 79 %)

[0365] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.81 (dd, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.25 (td, 2H), 7.14 (td, 2H), 6.66 - 6.59 (m, 1H), 5.59 (dd, 1H), 5.30 (dd, 1H).

[0367] **제조예 4-6. 화학식 40의 합성**

[0368] [반응식 4-6]



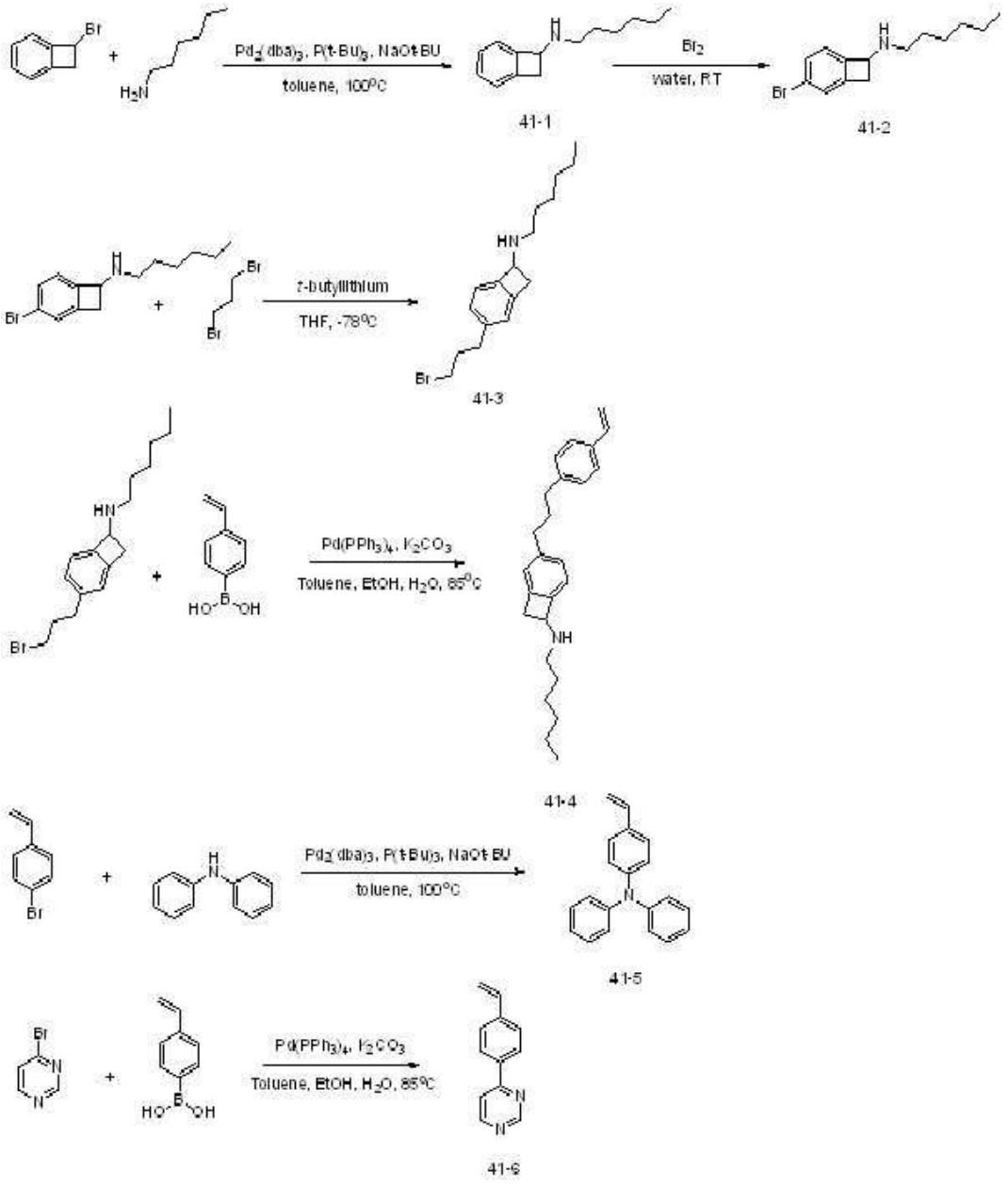
화학식 40

[0369]

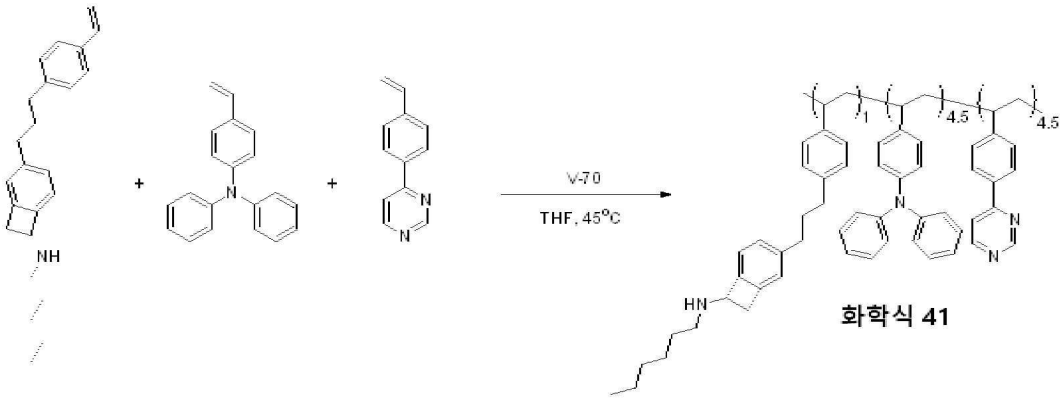
[0370] 질소 분위기 하의 반응기에 중간체 40-4(2.0 g, 5.74 mmol), 중간체 40-5(13.91 g, 51.65 mmol), 2,2-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴(0.10 g, 0.344 mmol), 테트라하이드로퓨란(15 mL)에 녹인 후 40 ℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 그 후 반응물의 온도를 낮추어 Methyl alcohol (250㎖)에 침전시킨 뒤 필터하여 생성물을 얻었다.(수득률 : 48 %)

[0372] **<실시예 5: 화학식 41인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

[0373] [반응식 5]



[0374]

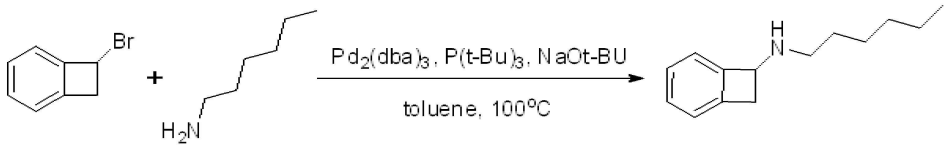


화학식 41

[0375]

[0377] 제조예 5-1. 중간체 41-1의 합성

[0378] [반응식 5-1]



41-1

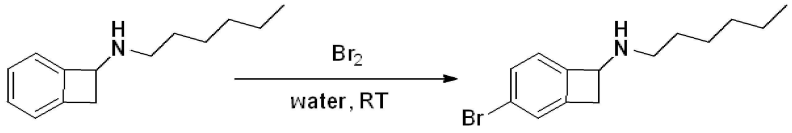
[0379]

[0380] 중간체 37-1(23.0 g, 125.6 mmol), 헥산-1-아민(15.26 g, 150.8 mmol), $Pd_2(dba)_3$(5.75 g 6.28 mmol), 나트륨 tert-부톡사이드(24.15 g, 251.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine(2.54 g, 12.6 mmol)을 톨루엔(250 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 64 %)

[0381] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.22 - 7.17 (m, J = 10.0 Hz, 2H), 4.29 (t, 1H), 3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.81 (m, 1H), 2.66 - 2.60 (m, J = 7.3 Hz, 2H), 1.53 - 1.46 (m, 2H), 1.42 - 1.35 (m, 2H), 1.34 - 1.30 (m, 4H), 1.30 (s, 1H), 0.99 (t, 3H).

[0383] **제조예 5-2. 중간체 41-2의 합성**

[0384] [반응식 5-2]



41-2

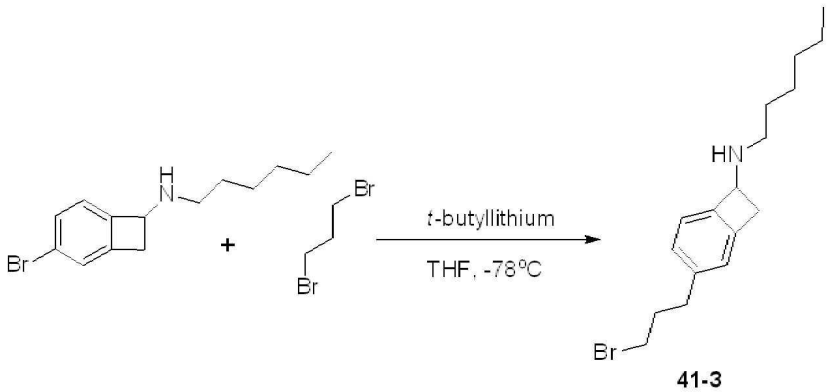
[0385]

[0386] 중간체 41-1(14.0 g, 68.9 mmol), 증류수(70 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민(11.0 g, 68.9 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 72 %)

[0387] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.29 (t, 1H), 3.12 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.81 (m, 1H), 2.66 - 2.61 (m, J = 7.4 Hz, 2H), 1.67 (s, 1H), 1.52 - 1.46 (m, 2H), 1.41 - 1.35 (m, 2H), 1.35 - 1.31 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0389] **제조예 5-3. 중간체 41-3의 합성**

[0390] [반응식 5-3]



41-3

[0391]

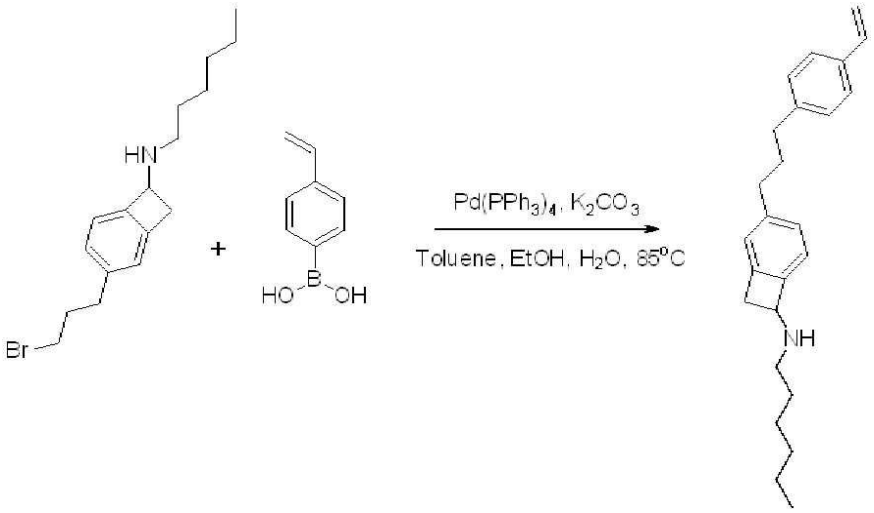
[0392] 중간체 41-2(14.0 g, 49.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(180 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(22.32 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,3-디브로모프로판(40.36 g, 199.9 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 75 %)

[0393] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.29 (t, 1H), 3.41 (t, 2H),

3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.82 (m, 1H), 2.66 - 2.61 (m, J = 7.6 Hz, 2H), 2.53 (t, 2H), 2.21 - 2.15 (m, 2H), 1.71 (s, 1H), 1.53 - 1.47 (m, 2H), 1.41 - 1.36 (m, 2H), 1.34 - 1.30 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0395] **제조예 5-4. 중간체 41-4의 합성**

[0396] [반응식 5-4]



41-4

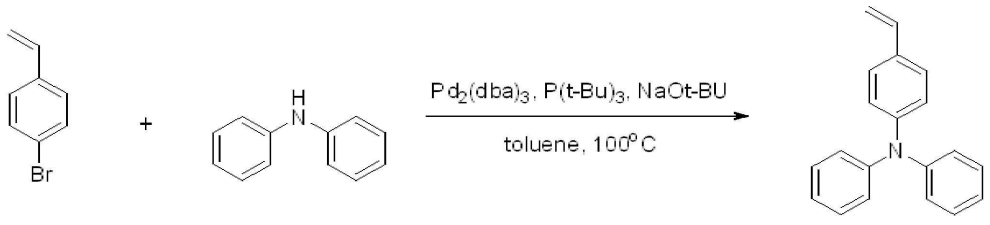
[0397]

[0398] 중간체 41-3(12.0 g, 37.0 mmol), (4-비닐페닐)보론산(5.48 g, 37.0 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.64 g, 0.55 mmol), 탄산칼륨(25.57 g, 185.0 mmol)을 톨루엔 : 에탄올 : 증류수 (3 : 1 : 1 , 500 ml)에 용해시킨 후 85 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 52 %)

[0399] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.29 (d, 2H), 7.26 (d, 1H), 7.15 (d, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.55 (dd, 1H), 5.26 (dd, 1H), 4.29 (t, 1H), 3.11 - 3.07 (m, 1H), 2.86 - 2.81 (m, 1H), 2.63 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.62 - 2.58 (m, 2H), 2.53 (t, 2H), 2.03 - 1.97 (m, 2H), 1.69 (s, 1H), 1.53 - 1.47 (m, 2H), 1.42 - 1.36 (m, 2H), 1.34 - 1.30 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0401] **제조예 5-5. 중간체 41-5의 합성**

[0402] [반응식 5-5]



41-5

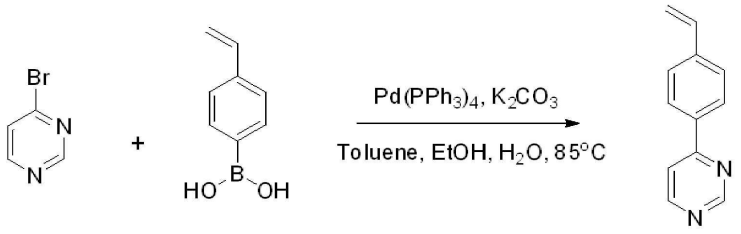
[0403]

[0404] 1-브로모-4-비닐벤젠(10.0 g, 54.6 mmol), 디페닐아민(9.24 g, 54.6 mmol), $Pd_2(dba)_3$(2.5 g 2.7 mmol), 나트륨tert-부톡사이드(10.5 g, 109.3 mmol), tri-tert-Bu-phosphine (1.11 g, 5.5 mmol)을 톨루엔(100 mL)에 용해시킨 후 100 ℃에서 12 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 79 %)

[0405] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.27 (d, 2H), 7.23 (t, 4H), 7.08 (dd, 4H), 7.05 (d, 2H), 6.95 (t, 2H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.51 (dd, 1H), 5.22 (dd, 1H).

[0407] **제조예 5-6. 중간체 41-6의 합성**

[0408] [반응식 5-6]



41-6

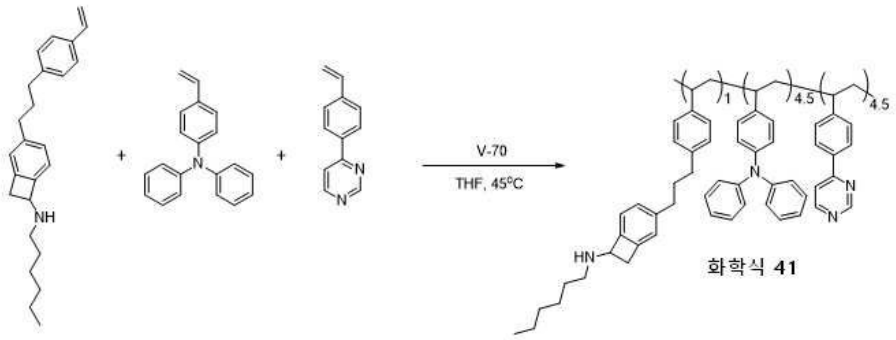
[0409]

[0410] 4-브로모피리미딘(5.87 g, 36.9 mmol), (4-비닐페닐)보론산(5.46 g, 36.9 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.64 g, 0.55 mmol), 탄산칼륨(25.51 g, 184.6 mmol)을 톨루엔 : 에탄올 : 증류수 (3 : 1 : 1 , 500 ml)에 용해시킨 후 85 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 57 %)

[0411] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 9.23 (s, 1H), 8.52 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.48 (d, 2H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.62 (dd, 1H), 5.33 (dd, 1H).

[0413] **제조예 5-7. 화학식 41의 합성**

[0414] [반응식 5-7]



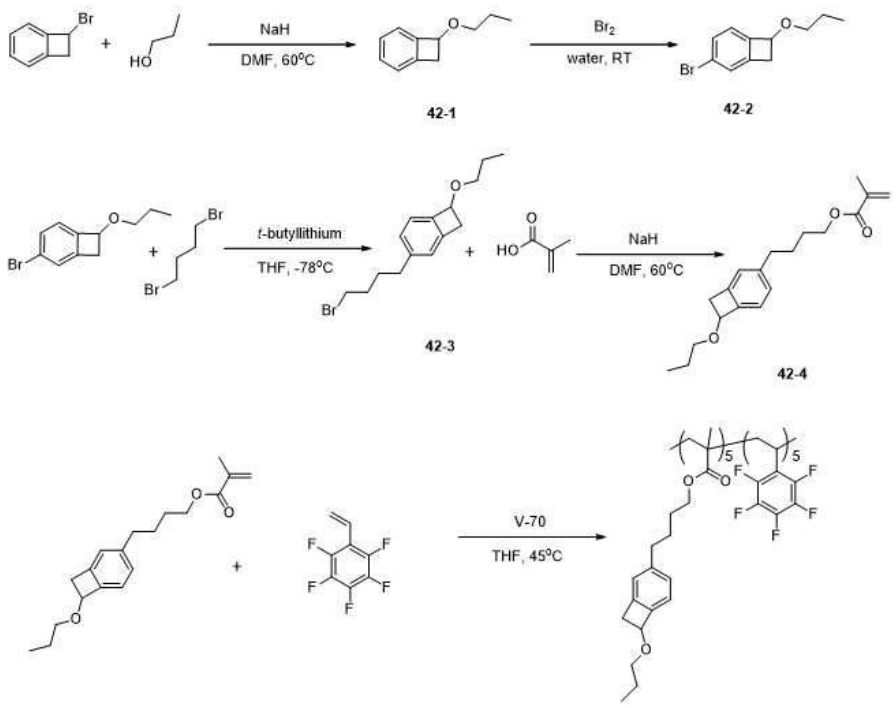
화학식 41

[0415]

[0416] 질소 분위기 하의 반응기에 중간체 41-4(2.0 g, 5.74 mmol), 중간체 41-5(7.03 g, 2.59 mmol), 중간체 41-6(4.72 g, 2.59 mmol), 2,2-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴(0.11 g, 0.345 mmol), 테트라하이드로퓨란(3.0 mL)에 녹인 후 45 ℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 그 후 반응물의 온도를 낮추어 Methyl alcohol (250 ㎖)에 침전시킨 뒤 필터하여 생성물을 얻었다.(수득률 : 60 %)

[0418] **<실시예 6: 화학식 42인 유기전자소자용 화합물의 합성>**

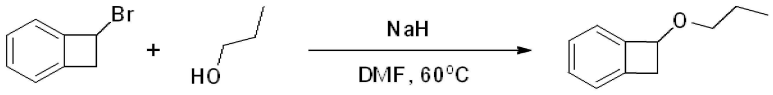
[0419] [반응식 6]



[0420]

[0422] **제조예 6-1. 중간체 42-1의 합성**

[0423] [반응식 6-1]



42-1

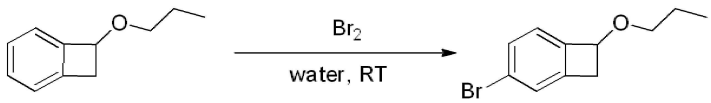
[0424]

[0425] 중간체 37-1(23.0 g, 125.6 mmol), 프로판-1-올(7.55 g, 125.6 mmol), 수소화나트륨(3.62 g, 150.8 mmol)을 디메틸포름아마이드(600 mL)에 용해시킨 후 60 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 71 %)

[0426] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (dd, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.22 - 7.16 (m, J = 10.0 Hz, 2H), 4.96 (t, 1H), 3.48 (t, 2H), 3.16 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 1.72 - 1.64 (m, 2H), 1.00 (t, 3H).

[0428] **제조예 6-2. 중간체 42-2의 합성**

[0429] [반응식 6-2]



42-2

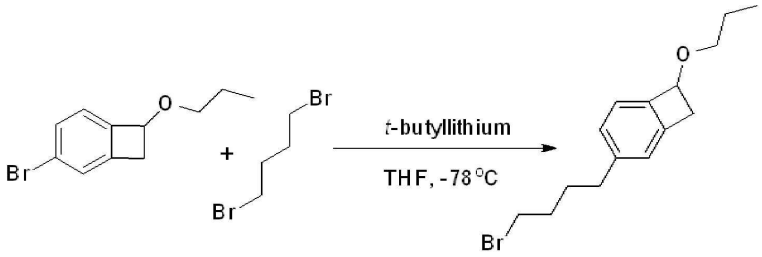
[0430]

[0431] 중간체 42-1(14.0 g, 86.3 mmol), 증류수(85 ml)를 0 ℃에서 교반하면서 브로민(13.79 g, 86.3 mmol)을 넣은 후 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 67 %)

[0432] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.38 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H), 7.15 (d, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.48 (t, 2H), 3.15 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 1.70 - 1.64 (m, 2H), 1.00 (t, 3H).

[0434] **제조예 6-3. 중간체 42-3의 합성**

[0435] [반응식 6-3]



42-3

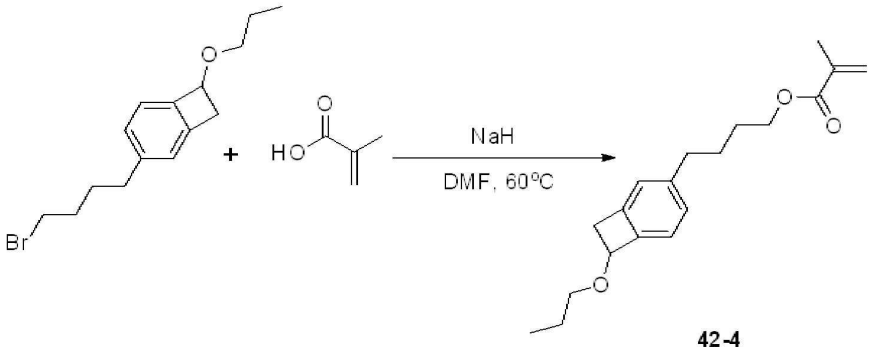
[0436]

[0437] 중간체 42-2(14 g, 58.1 mmol)을 테트라하이드로퓨란(200 ml)를 용해시킨 후 -78 ℃에서 교반하면서 *tert*-부틸리튬(68.46 ml, 2M)을 넣은 후 -78 ℃에서 30분 동안 교반한 다음 1,4-디브로모부탄(50.52 g, 234.0 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 69 %)

[0438] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 4.96 (t, 1H), 3.47 (t, 2H), 3.36 (t, 2H), 3.15 - 3.10 (m, 1H), 2.90 - 2.85 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 1.86 - 1.81 (m, 2H), 1.73 - 1.66 (m, 4H), 0.99 (t, 3H).

[0440] **제조예 6-4. 중간체 42-4의 합성**

[0441] [반응식 6-4]



42-4

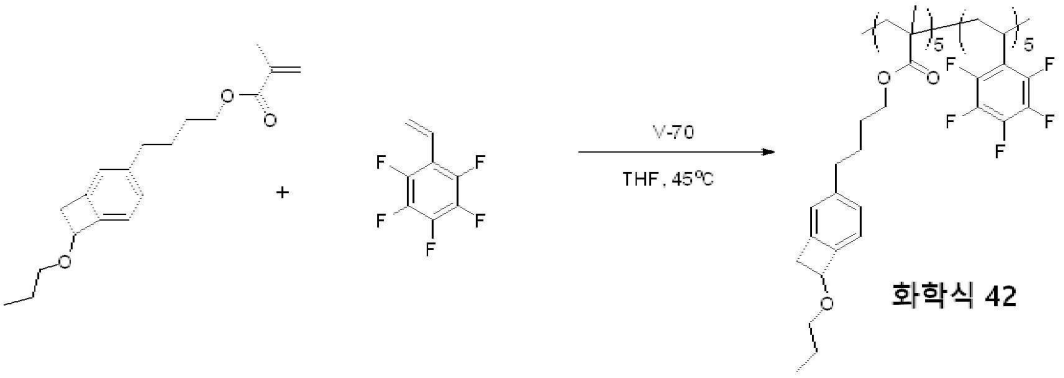
[0442]

[0443] 중간체 42-3(12.0 g, 40.4 mmol), 메타크릴산(3.48 g, 40.4 mmol), 수소화나트륨(1.16 g, 48.5 mmol)을 디메틸포름아마이드(200 mL)에 용해시킨 후 60 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 66 %)

[0444] 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.26 (d, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 4.96 (t, 1H), 4.14 (t, 2H), 3.48 (t, 2H), 3.16 - 3.11 (m, 1H), 2.90 - 2.86 (m, 1H), 2.53 (t, 2H), 2.01 (s, 3H), 1.72 - 1.61 (m, 6H), 1.00 (t, 3H).

[0446] **제조예 6-5. 화학식 42의 합성**

[0447] [반응식 6-5]



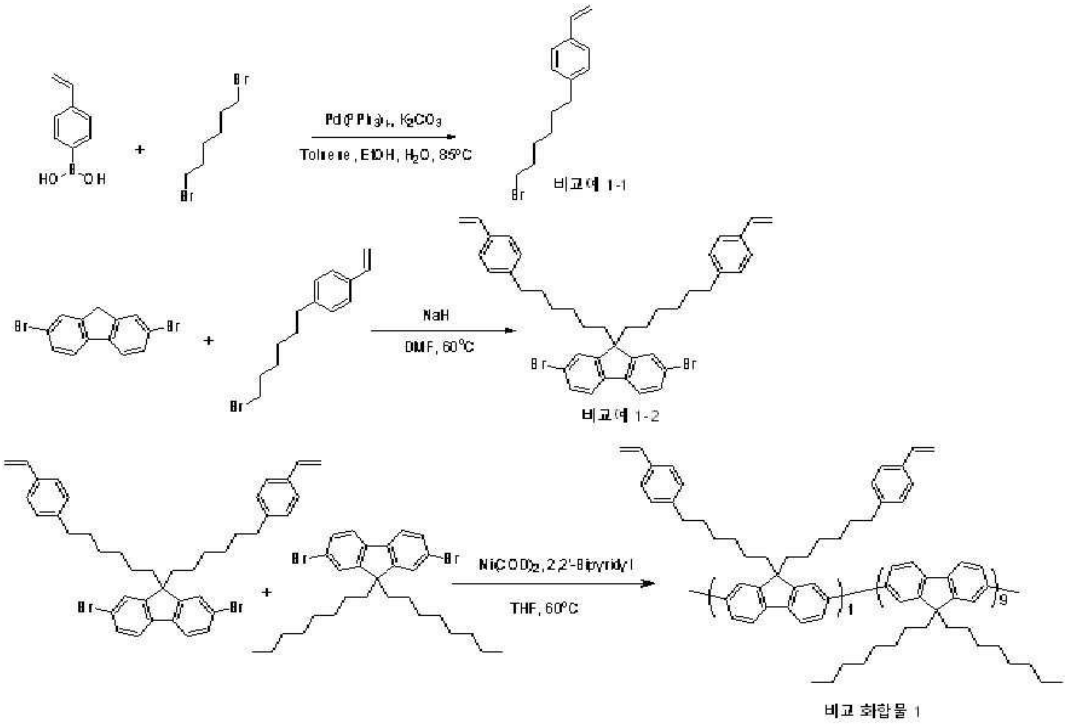
화학식 42

[0448]

[0449] 질소 분위기 하의 반응기에 중간체 42-4(4.0 g, 13.2 mmol), 1,2,3,4,5-펜타 플루오로-6-비닐벤젠(2.57 g, 13.2 mmol), 2,2-아조비스-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴(0.25 g, 0.794 mmol), 테트라하이드로퓨란(5 mL)에 녹인 후 45 ℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 그 후 반응물의 온도를 낮추어 Methyl alcohol (250㎖)에 침전시킨 뒤 필터하여 생성물을 얻었다.(수득률 : 54 %)

[0451] **<제조예 7: 비교화합물 1의 합성>**

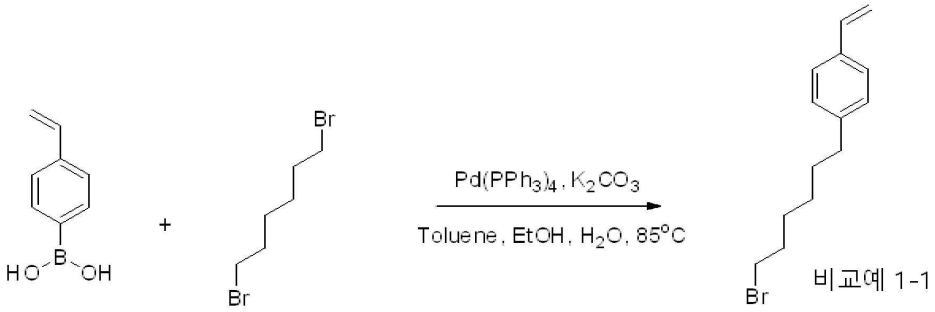
[0452] [반응식 7]



[0453]

[0455] <u>제조예 7-1. 비교예 1-1의 합성</u>

[0456] [반응식 7-1]



비교예 1-1

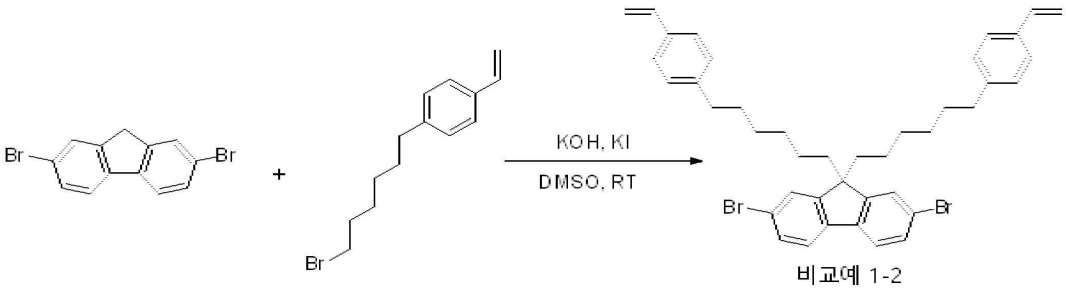
[0457]

[0458] 1,6-디브로모헥산(20.0 g, 82.0 mmol), (4-비닐페닐)보론산(12.13 g, 82.0 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.42 g, 1.23 mmol), 탄산칼륨(56.65 g, 409.9 mmol)을 톨루엔 : 에탄올 : 증류수 (3 : 1 : 1 , 1000 ml)에 용해시킨 후 85 ℃에서 24 시간 동안 교반했다. 반응 종료 후 냉각시킨 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 73 %)

[0459] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.29 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.55 (dd, 1H), 5.26 (dd, 1H), 3.34 (t, 2H), 2.58 (t, 2H), 1.88 - 1.82 (m, 2H), 1.68 - 1.61 (m, 2H), 1.35 - 1.29 (m, 4H).

[0461] **제조예 7-2. 비교예 1-2의 합성**

[0462] [반응식 7-2]



비교예 1-2

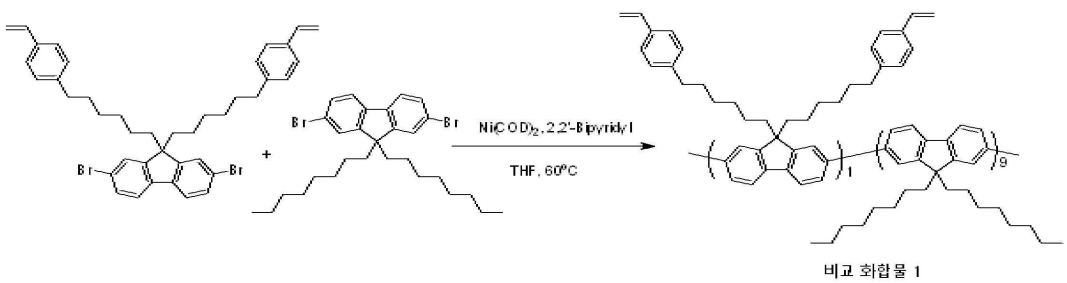
[0463]

[0464] 2,7-디브로모-9H-플루오렌(9.0 g, 27.8 mmol), 비교예 1-1(15.59 g, 58.3 mmol), 수산화칼륨(6.23 g, 111.1 mmol), 요오드화칼륨(0.69 g, 4.2 mmol)을 톨루엔(70 ml)에 용해시킨 후 상온에서 12 시간 교반했다. 반응 종료 후 냉각시키고 MC로 추출한 다음 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률 : 76 %)

[0465] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.78 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.59 (dd, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 6.66 - 6.60 (m, 1H), 5.54 (dd, 1H), 5.25 (dd, 1H), 2.58 (t, 2H), 1.93 (t, 2H), 1.70 - 1.63 (m, 2H), 1.44 - 1.39 (m, 2H), 1.38 - 1.34 (m, 4H).

[0467] **제조예 7-3. 비교화합물 1의 합성**

[0468] [반응식 7-3]



비교 화합물 1

[0469]

[0470] 질소 기류 하에서 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(1.42 g, 2.58 mmol), 비교예 1-2(0.2 g, 0.28 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (60 mL)에 용해시킨 후 10분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40 ℃로 승온시킨 후

2,2'-바이피리딜(0.90 g, 5.74 mmol)을 넣고, 다시 60 ℃로 승온시킨 후 비스(1,5- 시클로옥타디엔)니켈(0)(1.97 g, 7.18 mmol)을 넣고 2시간 동안 교반한 뒤 브로모벤젠 (1mL)를 넣고 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 비교화합물 1를 얻었다. (수득률 : 66 %)

표 1

구분	가교 온도 (℃)	용매저항성 (%)
비교화합물 1	50	0
	135	5
	200	88
화합물 37	50	3
	135	94
	200	98
화합물 38	50	90
	135	97
	200	99
화합물 39	50	2
	135	96
	200	97
화합물 40	50	6
	135	90
	200	97
화합물 41	50	89
	135	95
	200	99
화합물 42	50	8
	135	96
	200	99

[0472]

[0473] **<실험예 1: 화합물 37 내지 화합물 42 및 비교화합물 1에 따른 가교 온도 및 용매저항성 비교 분석>**

[0474] 제조예 1 내지 6에 따라 제조된 고분자 재료인 화학식 37 내지 42을 포함한 화합물, 제조예 7에 따라 제조된 비교화합물 1를 1.0 wt%(클로로벤젠)로 용해시켜 1000 rpm, 60초 동안 스핀 코팅한 후 50℃ 내지 200℃로 핫플레이트에서 약 30분 동안 가교를 한 후에 클로로벤젠에 담근 다음 10분 후 꺼내어 가교 전후의 Absorbance intensity 비교를 통해 용매저항성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0475] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물 37 내지 화합물 42의 유기전자소자용 화합물은 비교화합물 1과 비교했을 때 저온 가교로도 높은 용매저항성을 갖는 것을 확인하였다.

[0477] **소자실시예 1 내지 9: 유기전자소자인 유기전계발광소자 제조**

[0478] 아세톤과 이소프로판올을 이용하여 각각 30분씩 세척한 후 UV/오존을 통한 처리를 한 ITO(indium-tin oxide) 패터닝된 투명 전극 기판위에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P4083)을 600Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에 화학식 37 내지 39을 디클로로벤젠에 용해하여 스핀코팅하고 50℃내지 135℃에서 약 30분 동안 가교 후에 박막을 형성시켰다. 박막의 두께는 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 300 Å의 박막을 형성시켰다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 TPBi (300Å)와 LiF (5 Å) 및 Al (1000 Å)을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 LiF와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서 (crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 유기전계발광소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS (600 Å)/ 발광층 화합물(300 Å)/TPBi (300 Å)/LiF (5 Å)/ Al (1500 Å)이며, 발광면적은 6 mm^2

이었다. 소자실시예 1 내지 9에 따른 가교온도 및 사용된 발광층 화합물은 하기 표 2에 정리하였다.

[0480] **소자비교예 1 내지 3: 유기전자소자인 유기전계발광소자 제조**

[0481] 상기 발광층 화합물로 실시예의 화합물 대신에 비교예 1의 비교화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예와 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였으며, 상기 소자비교예 1 내지 3에 따른 가교온도는 하기 표 2에 정리하였다.

[0483] **<실험예 2: 유기전계발광소자 특성 분석>**

[0484] 소자실시예 1 내지 소자실시예 9 및 소자비교예 1 내지 소자비교예 3 에 따라 각각 제조된 유기발광소자의 특성을 분석하여, 발광효율 및 구동전압의 결과를 하기 표 2에 나타내었다

표 2

[0485]

구분	발광층	가교 온도 (℃)	색상	at 1000 nit	
				발광효율 (cd/A)	구동전압 (V)
소자비교예 1	비교화합물 1	50	청색	1.7	8.5
소자비교예 2		135	청색	1.2	9.5
소자비교예 3		200	청색	0.5	12.4
소자실시예 1	화합물 37	50	청색	5.0	6.5
소자실시예 2		135	청색	4.9	6.8
소자실시예 3		200	청색	2.7	7.5
소자실시예 4	화합물 38	50	청색	5.7	6.3
소자실시예 5		135	청색	4.8	7.0
소자실시예 6		200	청색	2.2	7.7
소자실시예 7	화합물 39	50	청색	6.3	6.3
소자실시예 8		135	청색	6.1	6.0
소자실시예 9		200	청색	3.0	7.3

[0486] 상기 표 2를 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기발광소자인 소자실시예 1 내지 소자실시예 9는 소자비교예 1 내지 소자비교예 3에 비해 저온 가교 온도를 통해 높은 가교 온도에 의해 발생되는 문제점을 개선시켜 높은 발광효율 및 개선된 낮은 구동전압이 구현된 것을 확인하였다.

[0488] 따라서, 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기전자소자용 화합물 및 이를 포함한 유기전자소자는 저온 가교가 가능하여 유기용매에 대한 용매저항성을 향상시키고 추가적인 다층박막 형성을 통해 소자특성을 개선시킬 수 있다.

[0490] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.