

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 12일 (12.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/175987 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 495/04 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
C07D 209/56 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002848

(22) 국제출원일: 2017년 3월 16일 (16.03.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0042382 2016년 4월 6일 (06.04.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김홍석 (KIM, Hongsuk); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
라종규 (LA, Jonggyu); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112 번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 윤여광 (YOON, Yu Kwang) 등; 03737 서울시 서대문구 충정로 7, 구세군빌딩 15층, 위더피플법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

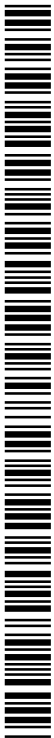
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention relates to a novel organic compound and an organic electroluminescence device comprising same, and the compound according to the present invention is used in an organic layer, and desirably, in a light-emitting layer in the organic electroluminescence device, thereby improving the light-emitting efficiency, the driving voltage, and life, among others characteristics, of the organic electroluminescence device.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층, 바람직하게는 발광층에 사용됨에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.



WO 2017/175987 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 정공 수송능, 전자 수송능, 발광능 등이 우수한 신규 유기 화합물 및 상기 화합물을 유기물층의 재료로서 포함하여 발광효율, 구동전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 상기 유기물층에 포함되는 물질은 그 기능에 따라, 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [3] 상기 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 물질과, 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색의 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통해 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 물질로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [4] 도판트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도판트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도판트로 나눌 수 있다. 이때 인광 도판트는 이론적으로 형광 도판트에 비해 최대 4배의 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에 인광 도판트뿐만 아니라 인광 호스트에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [5] 현재 발광층에 사용되는 형광 도판트/호스트 물질로는 안트라센 유도체들이 알려져 있다. 또한, 발광층에 사용되는 인광 도판트 물질로는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등의 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 알려져 있고, 인광 호스트 물질로는 4,4-dicarbazolybiphenyl(CBP)가 알려져 있다.
- [6] 그러나, 기존의 재료들은 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 좋지 않아 유기 전계 발광 소자에서의 수명 측면에서 만족할만한 수준이 되지 못하고 있으며, 발광 특성 측면에서도 여전히 개선이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

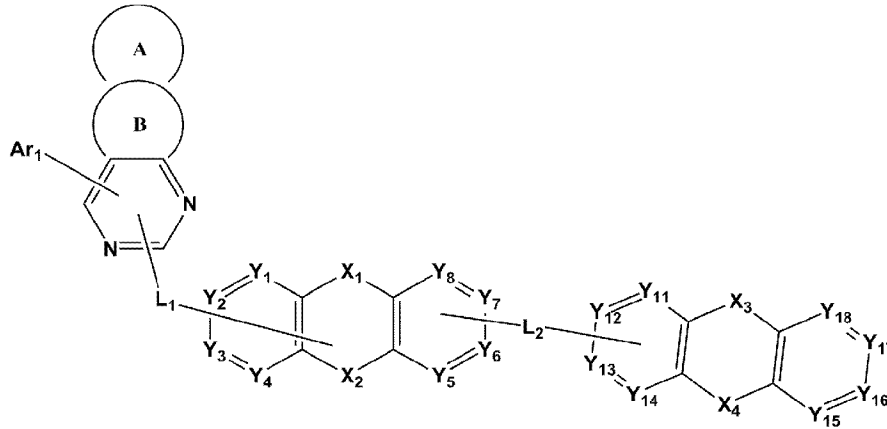
- [7] 본 발명은 발광능, 정공 수송능, 정공 주입능 등이 우수하여 유기물층 재료로 사용될 수 있는 신규 유기 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 신규 유기 화합물을 포함하여 구동전압이 낮고, 발광효율이 높으며, 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 또

다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[9] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[10] [화학식1]



[11] 상기 화학식 1에서,

[12] A는 N, O, S 중 하나 이상의 원자를 함유 또는 비함유하는 5원 고리이고,

[13] B는 6원 방향족 고리이고,

[14] Ar₁은 수소, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

[15] L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 혹은 C₆~C₆₀의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 L₁은 X₁, X₂, Y₁ 내지 Y₄ 중 어느 하나의 탄소 또는 질소와 연결되고,

[16] X₁은 NR₁ 또는 CR₂R₃이고,

[17] X₂ 내지 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 혹은 S, O, NR₄ 및 CR₅R₆로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 X₂ 및 X₄ 중 하나 이상은 단일결합이며, X₃ 및 X₄가 모두 단일결합인 경우는 제외하고,

[18] Y₁ 내지 Y₈ 및 Y₁₁ 내지 Y₁₈은 각각 독립적으로 CR₇이고, 이때 복수의 R₇는 서로 동일하거나 상이하며,

[19] R₁ 내지 R₇는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 혹은 인접한 기와 결합(바람직하게는, R₅와 다른 R₅가 결합)하여 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하며,

[20] 상기 A의 5원 고리와, B의 6원 방향족 고리와, 상기 Ar₁의 아릴기, 헤테로아릴기와, 상기 L₁ 및 L₂의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기와, 상기 R₁ 내지 R₇의 아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, C₁~C₄₀의 알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆

~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₂~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

- [21] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명의 화합물은 내열성, 정공 주입능, 정공 수송능, 발광능 등이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료 또는 발광층 재료로 사용될 수 있다.
- [23] 또한, 본 발명의 화합물을 정공 주입층, 정공 수송층 및/또는 발광층에 포함하는 유기 전계 발광 소자는 발광성능, 구동전압, 수명, 효율 등의 측면이 크게 향상될 수 있고, 이러한 유기 전계 발광 소자는 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[25]

[26] 1. 유기 화합물

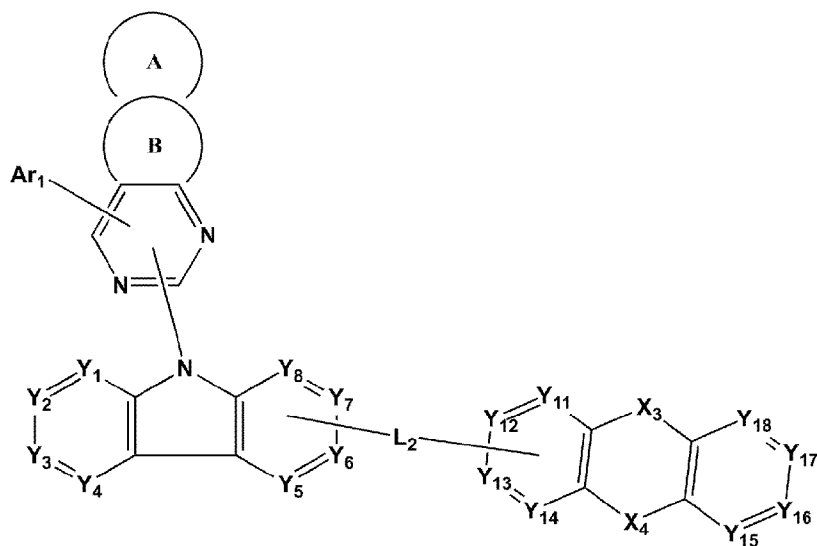
- [27] 본 발명의 유기 화합물은 '퀴나졸린과 5원 고리(A)가 결합된 모이어티'에 '직접 연결되거나 링커기(L₂)를 통해 연결된 두 개의 치환기'가 직접 연결되거나 링커기(L₁)를 통해 연결된 구조를 기본 골격으로 가지는 화합물로, 상기 화학식 1로 표시된다. 이때, 상기 치환기는 카바졸 모이어티, 디메틸플루오렌(dimethylfluorene) 모이어티, 디벤조티오펜(dibenzothiophene) 모이어티, 디벤조퓨란(dibenzofuran) 모이어티, 디메틸아크리딘(dimethylacridine) 모이어티, 티안트렌(thianthrene) 모이어티, 디벤조디옥사인(dibenzodioxin) 모이어티, 스피로플루오렌(spirofluorene) 등 일 수 있다.

- [28] 보다 구체적으로, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 퀴나졸린에 사이클로펜탄, 퓨란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 싸이오펜 등과 같은 5원 고리(A)가 결합되는 것으로, 이때 퀴나졸린과 유사한 에너지 준위를 갖기 때문에 도펀트의 에너지 준위에 비해 높게 조절될 수 있어 호스트 물질로 적용 가능하고, 퀴나졸린이 결합된 구조보다 높은 삼중항 에너지를 가지기 때문에 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료로 사용시 우수한 효율 상승을 기대할 수 있다. 특히, 퀴나졸린에 싸이오펜이 결합된 화합물은 퀴나졸린에 다른 5원

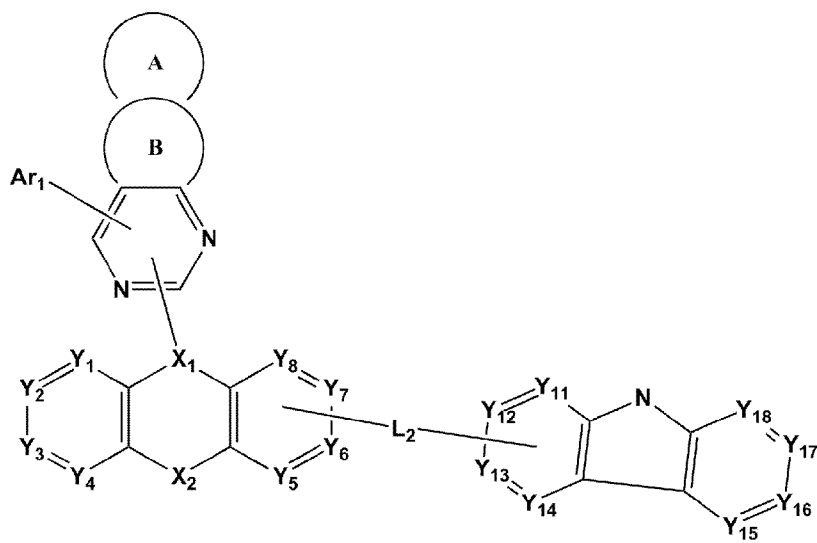
고리가 결합된 화합물에 비해 장파장을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 5원 고리(A)에 아릴기(예컨대, 페닐, 비페닐)가 도입될 경우, 반응 위치를 막아서 열안정성이 향상된다.

- [29] 이러한 상기 화학식 1의 화합물은 '퀴나졸린과 5원 고리가 결합된 모이어티'에 하나의 치환기가 결합된 화합물에 비해 분자량 및 유리전이온도가 높아 열적 안정성이 우수하다. 또한, 화학식 1의 화합물은 좁은 밴드갭을 갖기 때문에 유기물층의 호스트 재료에 적합한 HOMO 에너지 준위, LUMO 에너지 준위를 가져 캐리어 수송성 및 발광 특성도 우수하다. 이때, 상기 화학식 1의 화합물에서, 카바졸 모이어티가 축합 방향족 고리를 형성할 경우(벤조카바졸)에는 더욱 좁은 밴드갭을 가질 수 있고, 이러한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 수명 특성이 크게 향상될 수 있다.
- [30] 나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 기본 골격에 질소-함유 헤테로고리(예컨대, 피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기 등)와 같이 전자 흡수성이 큰 전자 끌개기(EWG)가 결합될 경우, 분자 전체가 바이폴라(bipolar) 특성을 갖기 때문에 정공과 전자의 결합력을 높일 수 있고, 우수한 캐리어 수송성 및 발광 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 화합물은 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료뿐만 아니라, 전자주입층/수송층 재료, 수명 개선층 재료로도 사용될 수 있다.
- [31] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 기본 골격에 아릴아민기, 카바졸기, 터페닐기, 트리페닐렌기 등과 같이 전자 공여성이 큰 전자 주게기(EDG)가 결합될 경우, 정공의 주입 및 수송이 원활하게 이루어지기 때문에 발광층 재료뿐만 아니라, 정공주입층/수송층 또는 발광 보조층 재료로도 유용하게 사용될 수 있다. 특히, 큰 전자 주게기가 결합된 화합물은 삼중항 에너지가 높기 때문에 정공 수송 재료로 사용할 경우, TTF(triplet-triplet fusion)효과로 인해 우수한 효율 상승을 기대할 수 있다.
- [32] 따라서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 발광층 재료(적색의 인광 호스트 재료), 전자 수송층/주입층 재료 및 정공 수송층/주입층 재료, 발광보조층 재료, 수명 개선층 재료, 더욱 바람직하게는 발광층 재료, 전자 주입층 재료, 정공 수송층 재료로 사용될 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 성능 및 수명 특성이 크게 향상될 수 있고, 이러한 유기 전계 발광 소자가 적용된 풀 칼라 유기 발광 패널도 성능이 극대화될 수 있다.
- [33]
- [34] 이러한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 화합물로 구체화될 수 있다.

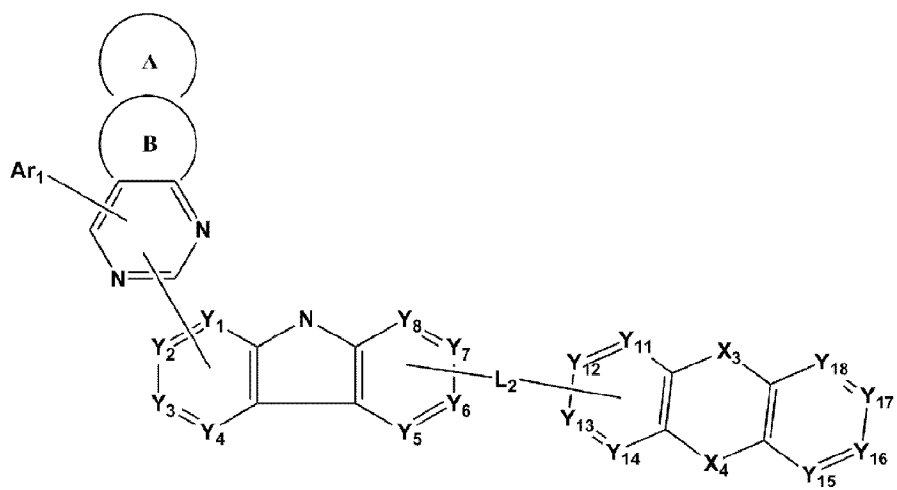
[35] [화학식2]



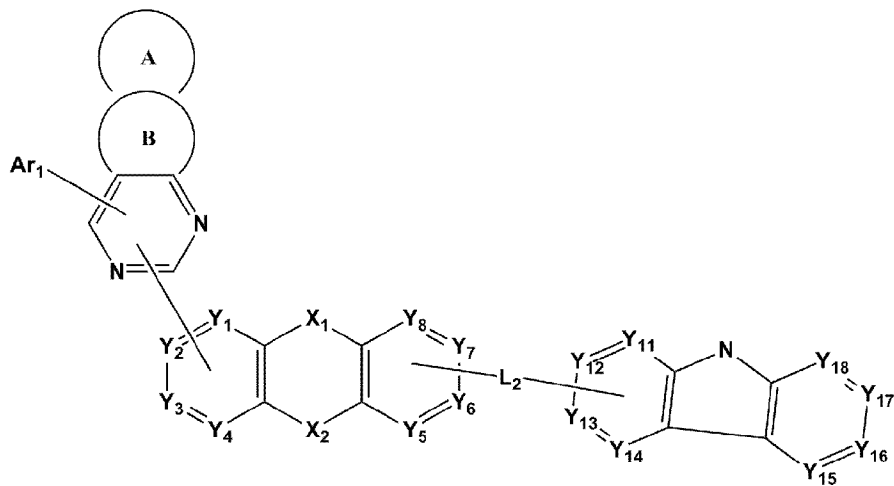
[36] [화학식3]



[37] [화학식4]



[38] [화학식5]

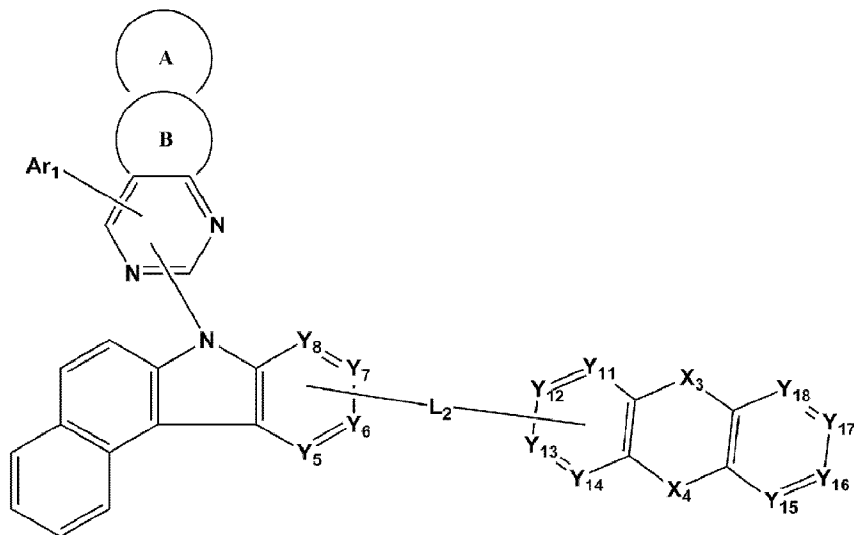


[39] 상기 화학식 2 내지 5에서,

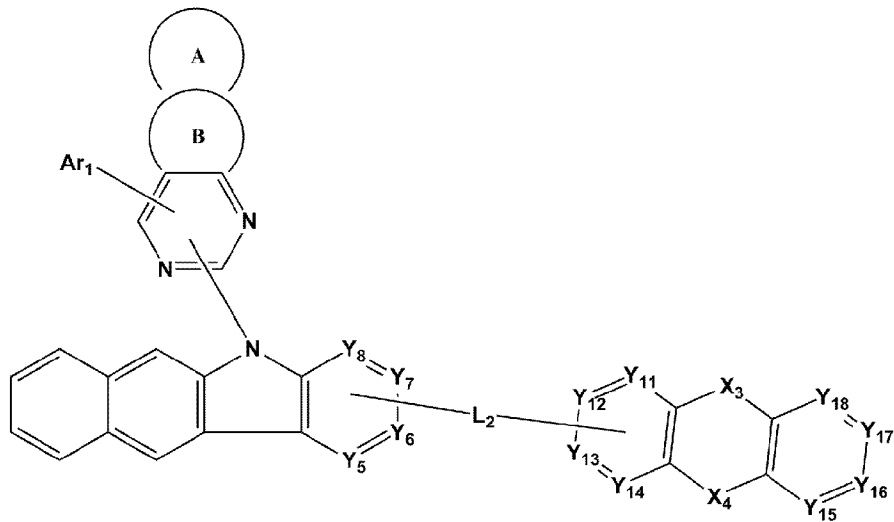
[40] A, B, Ar₁, L₂, X₁ 내지 X₄, Y₁ 내지 Y₈, Y₁₁ 내지 Y₁₈은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[41] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다.

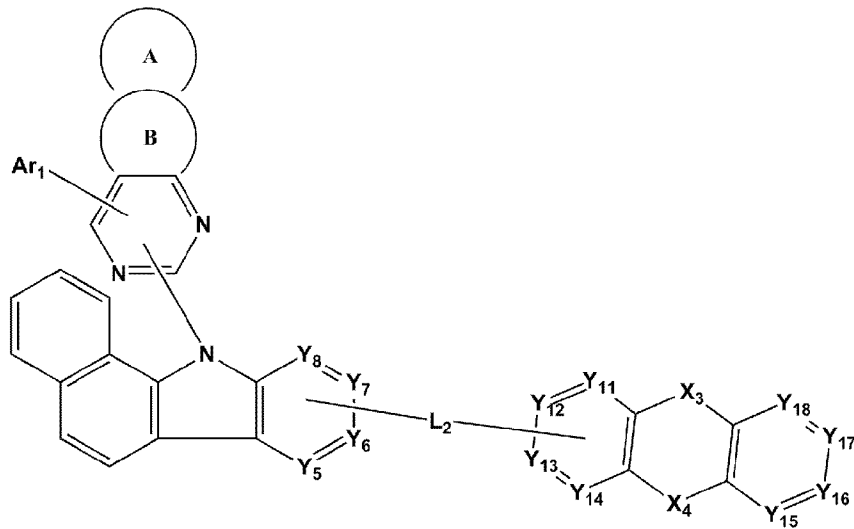
[42] [화학식6]



[43] [화학식7]



[44] [화학식8]

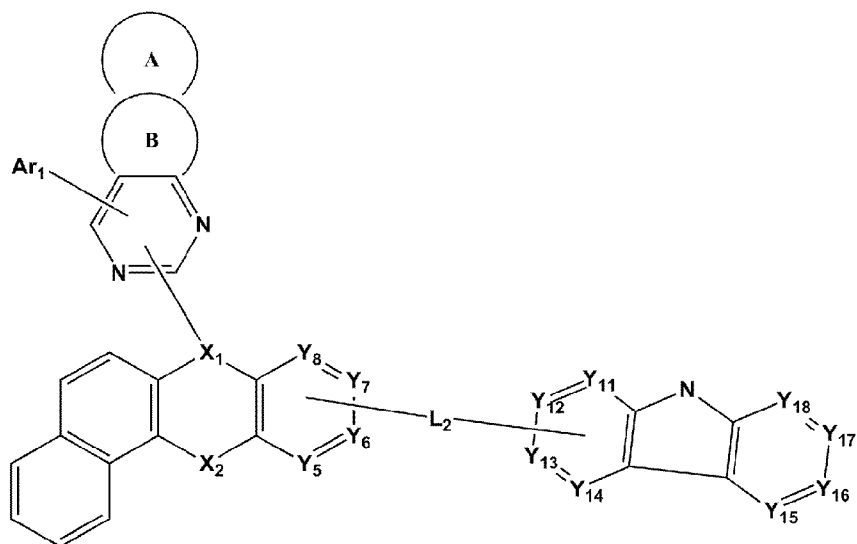


[45] 상기 화학식 6 내지 8에서,

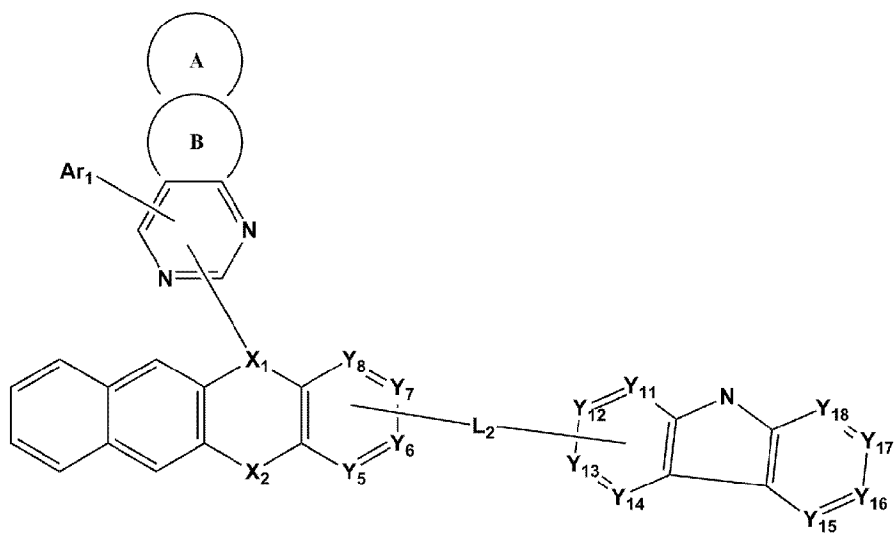
[46] A, B, Ar₁, L₂, X₃, X₄, Y₅ 내지 Y₈, Y₁₁ 내지 Y₁₈은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[47] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 9 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다.

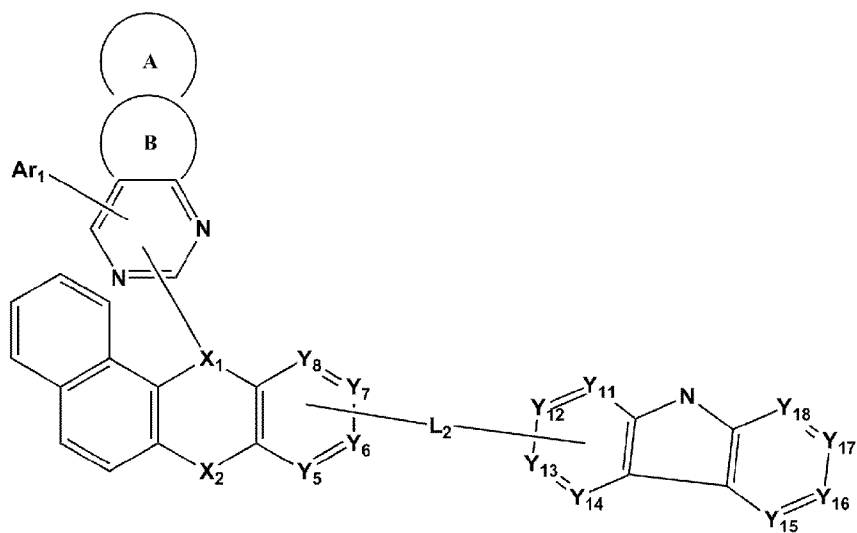
[48] [화학식9]



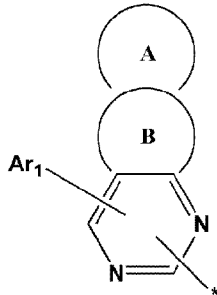
[49] [화학식10]



[50] [화학식11]

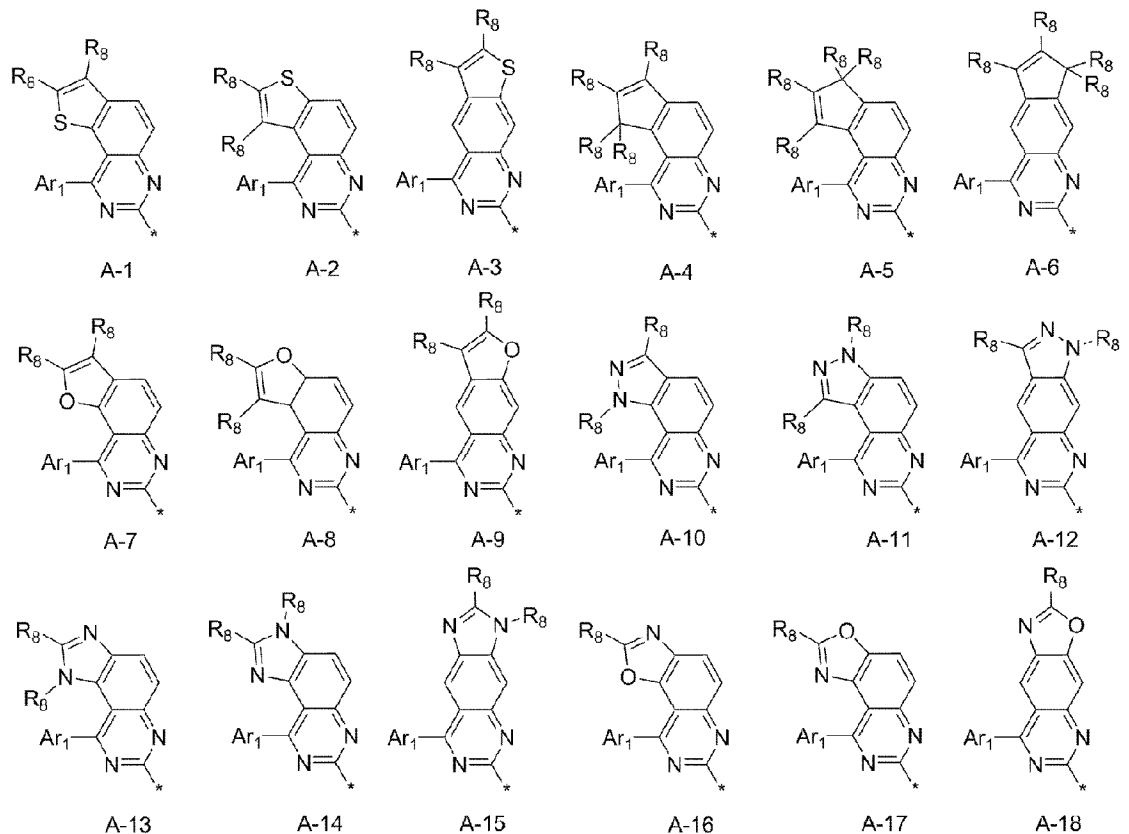


- [51] 상기 화학식 9 내지 11에서,
 [52] A, B, Ar₁, L₂, X₁, X₂, Y₅ 내지 Y₈, Y₁₁ 내지 Y₁₈은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
 [53] 이러한 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서,



(*는 화학식 1의 L₁과 결합하는 부위를 의미함)는 하기 A-1 내지 A-18로 표시되는 치환체 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.

[54]

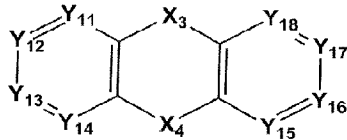


- [55] 상기 A-1 내지 A-18에서,
 [56] Ar₁은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
 [57] R₈는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며,
 [58] 상기 R₈의 아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, C₁~C₄₀의 알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C₁

~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₂~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

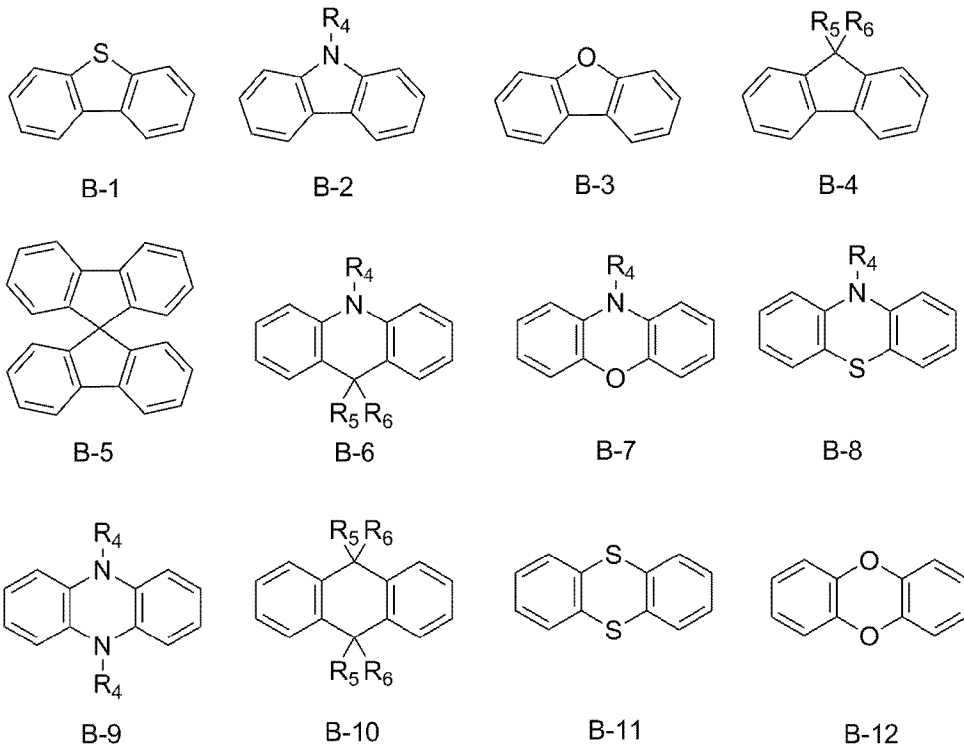
[59] 이때, 상기 복수의 R₆ 중 적어도 하나는 C₆~C₆₀의 아릴기인 것이 바람직하고, 페닐인 것이 더욱 바람직하다.

[60] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서,



는 하기 B-1 내지 B-12로 표시되는 치환체 중 어느 하나로 표시되는 것이 바람직하다.

[61]

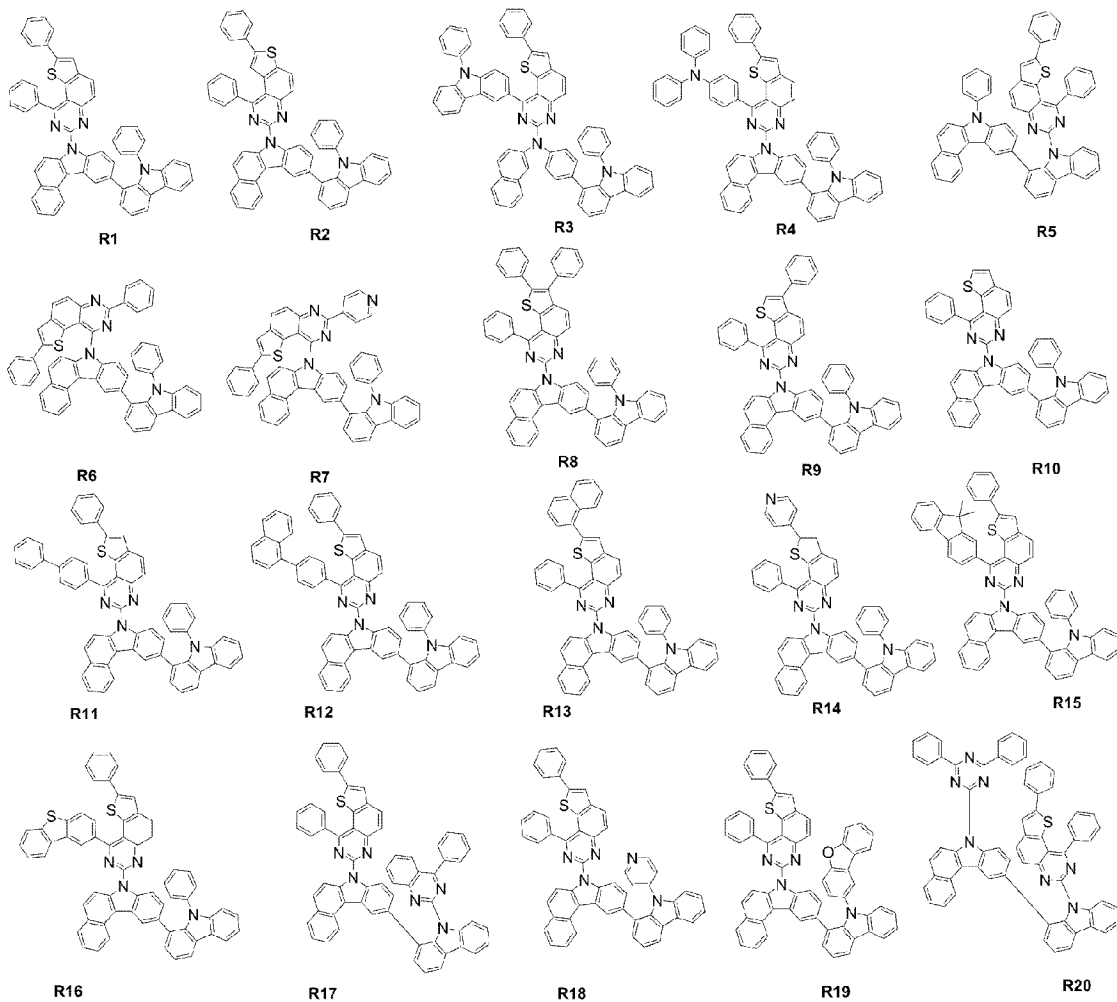


[62] 상기 B-1 내지 B-12에서,

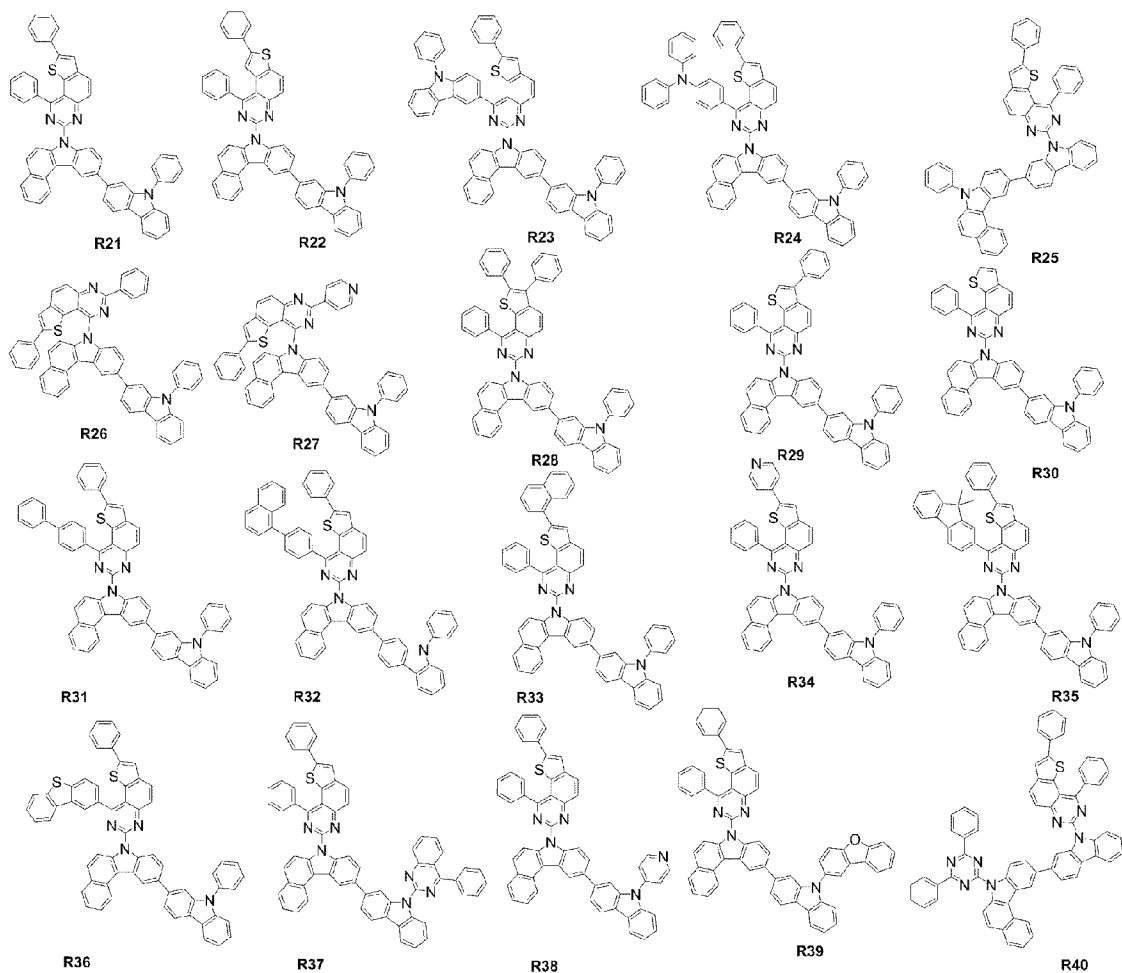
[63] R₄ 내지 R₆는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[64] 이상에서 설명한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 R1 내지 R635으로 구체화될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

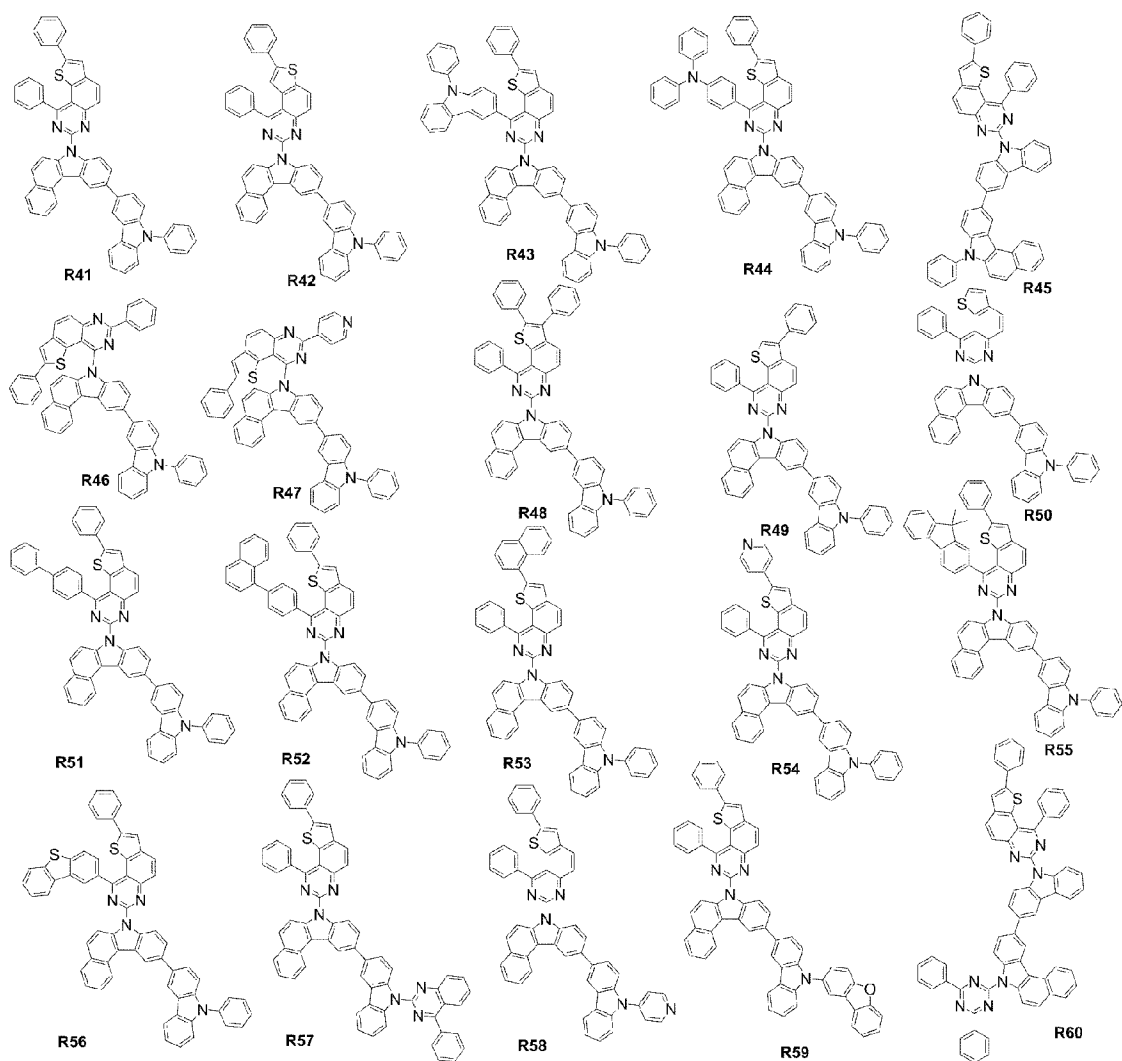
[65]



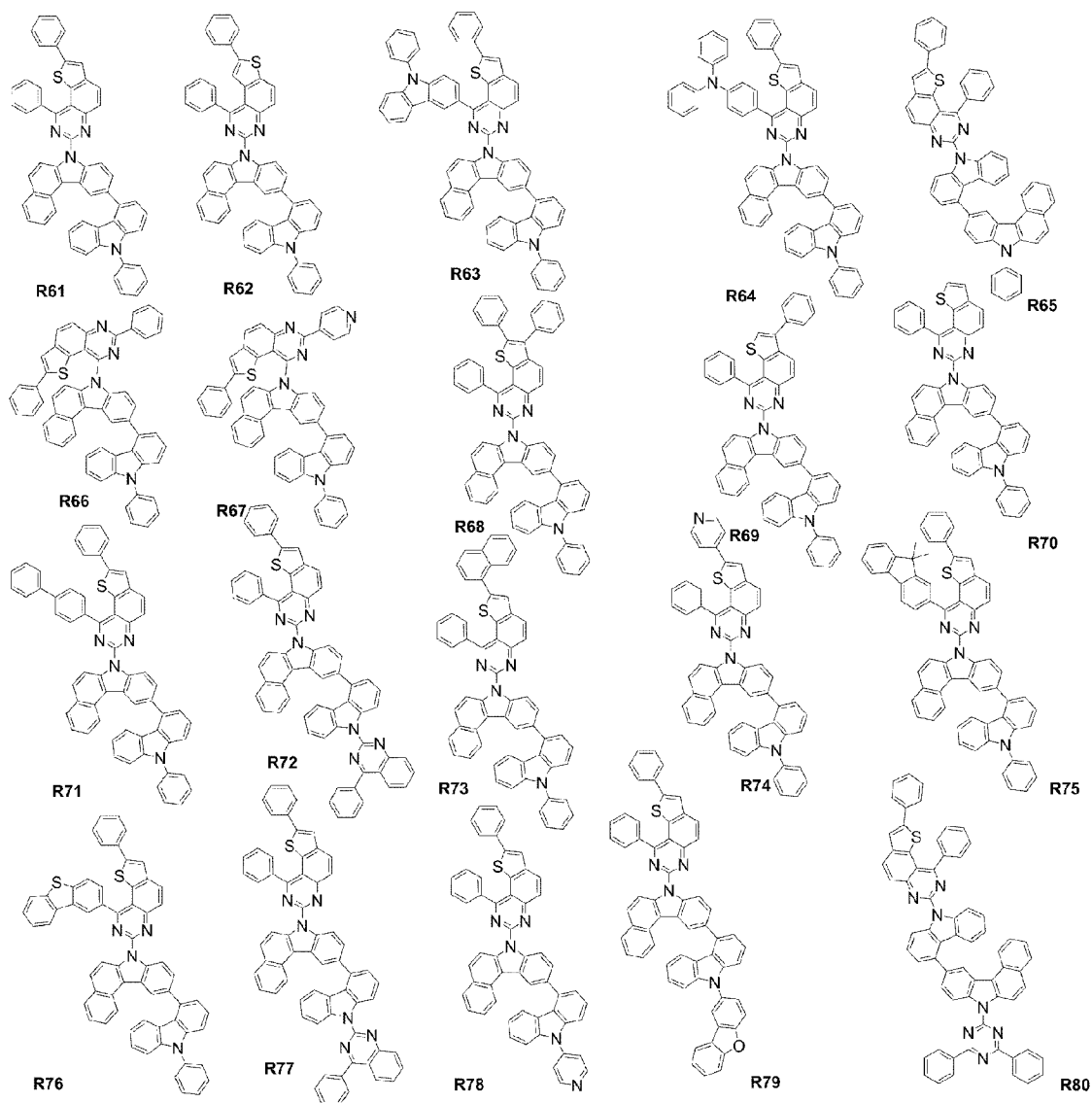
[66]



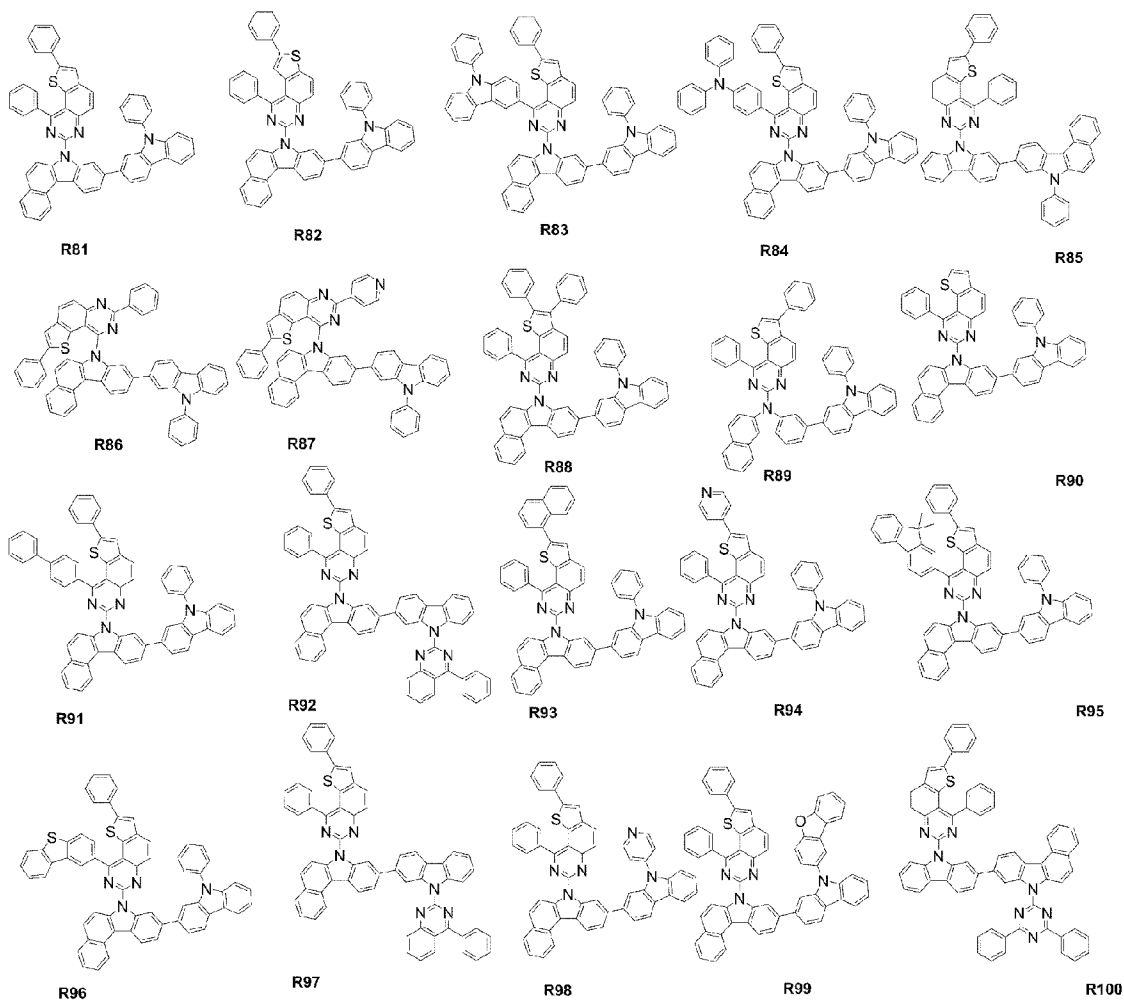
[67]



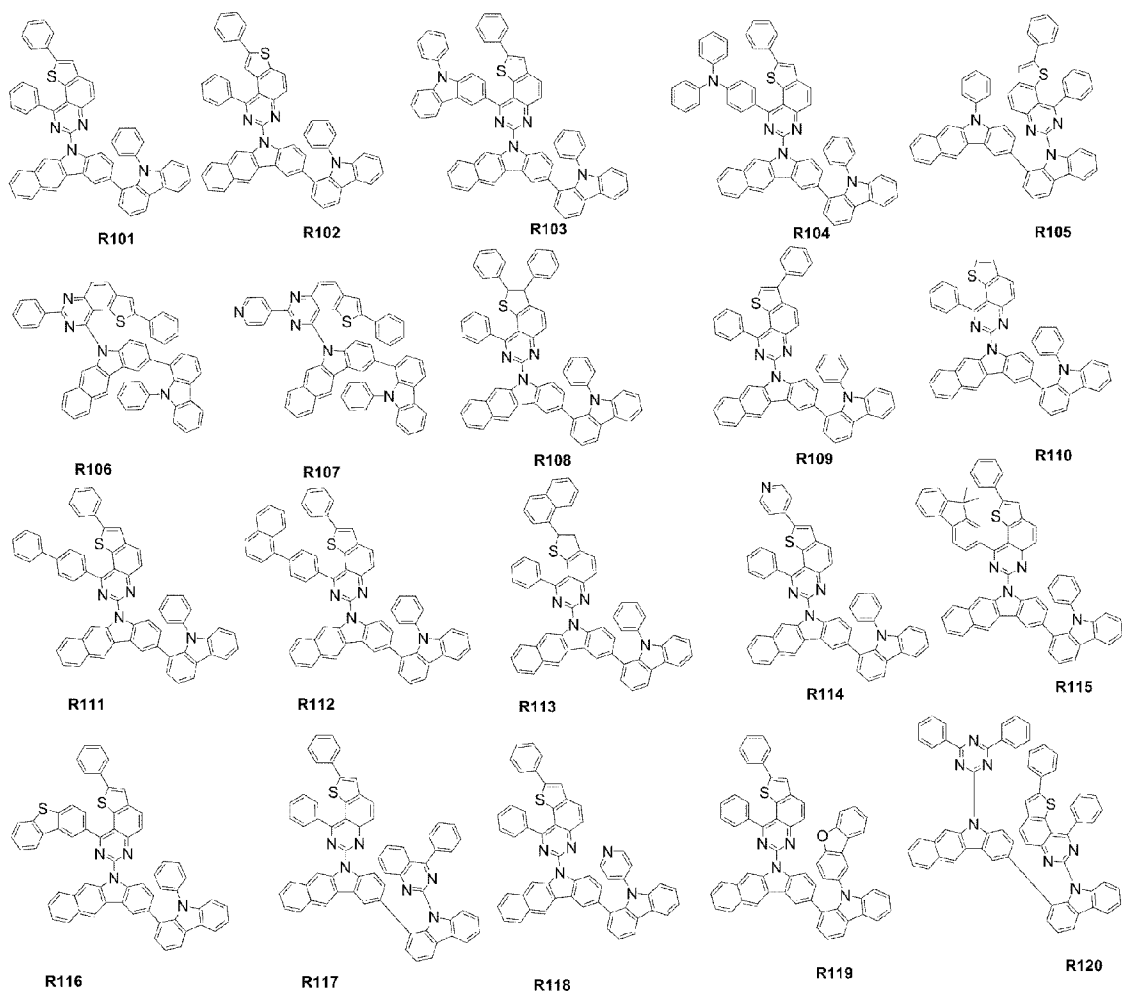
[68]



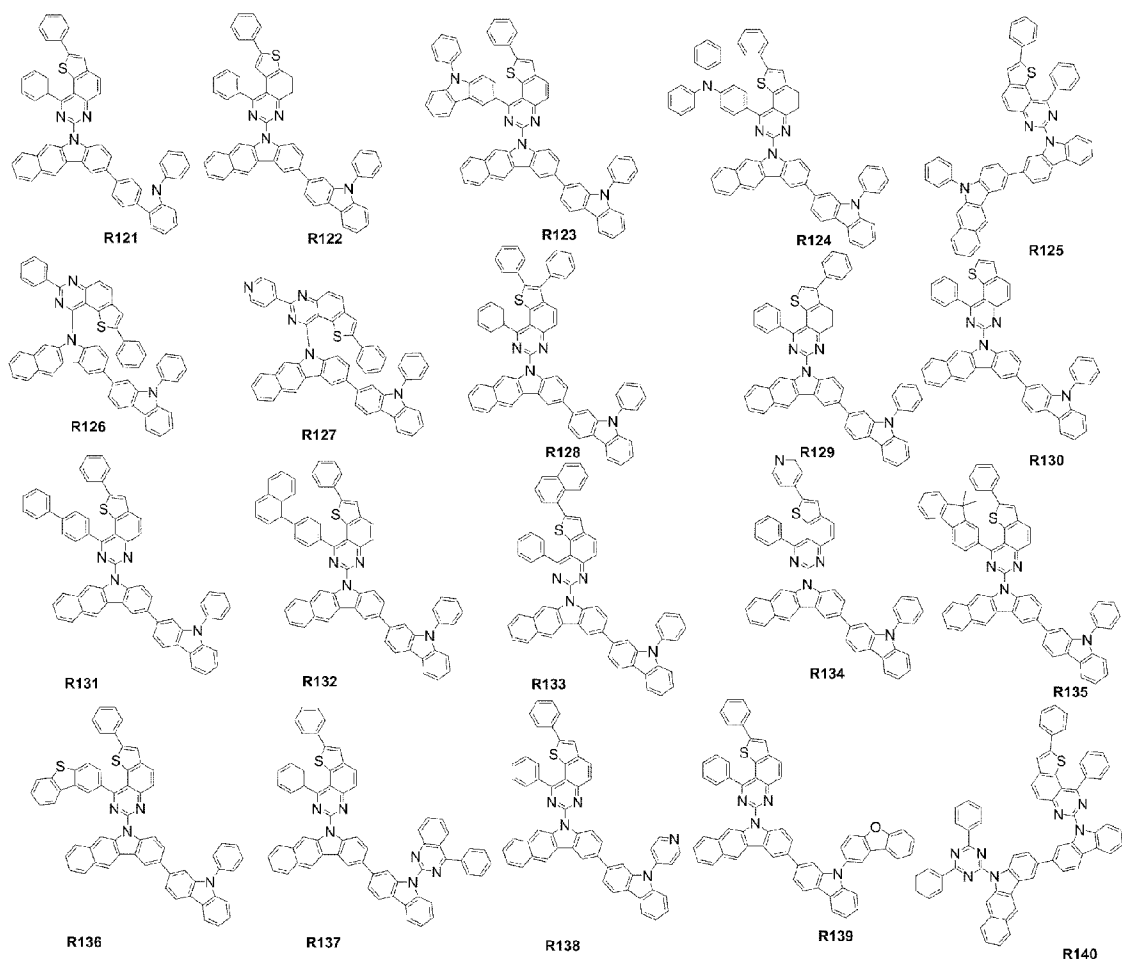
[69]



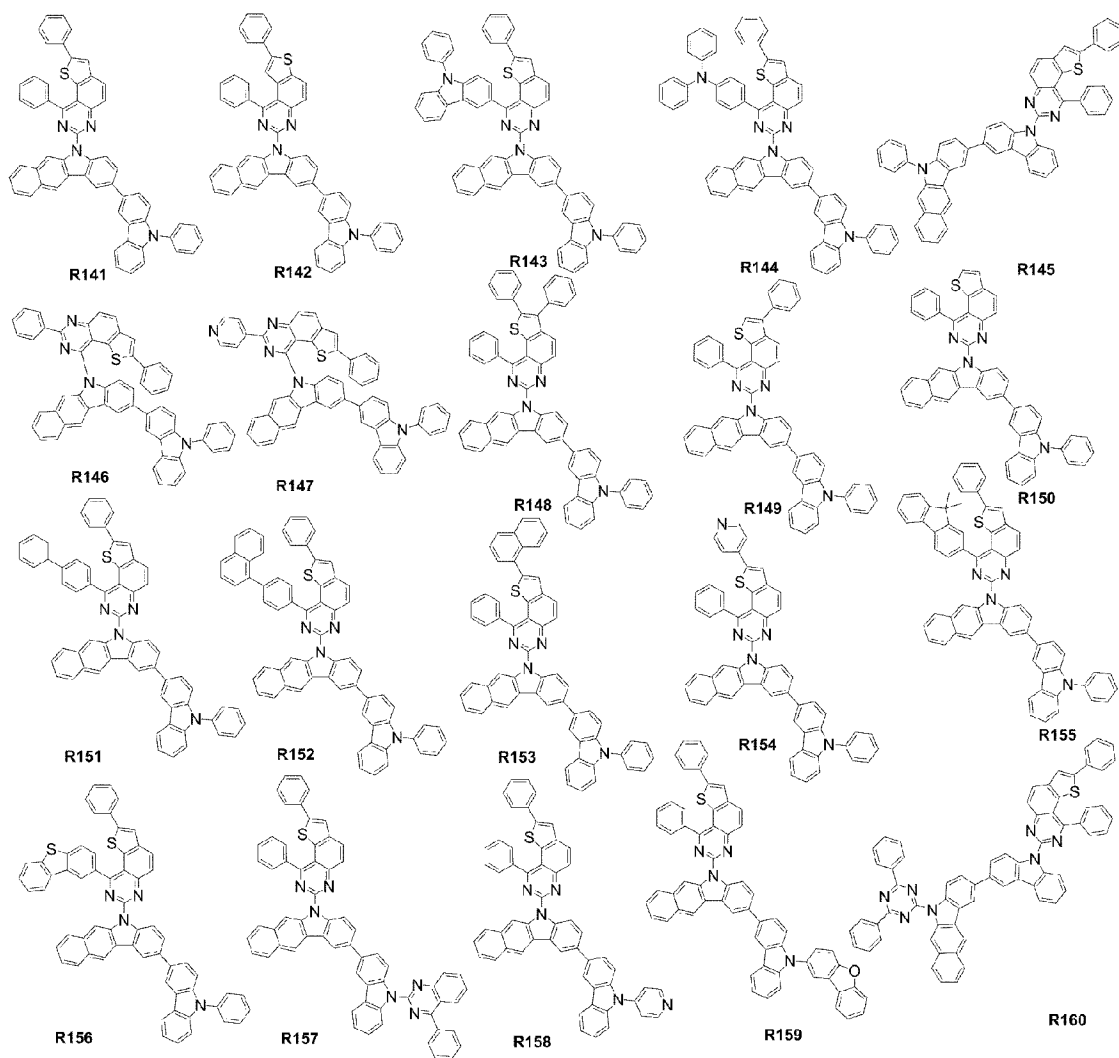
[70]



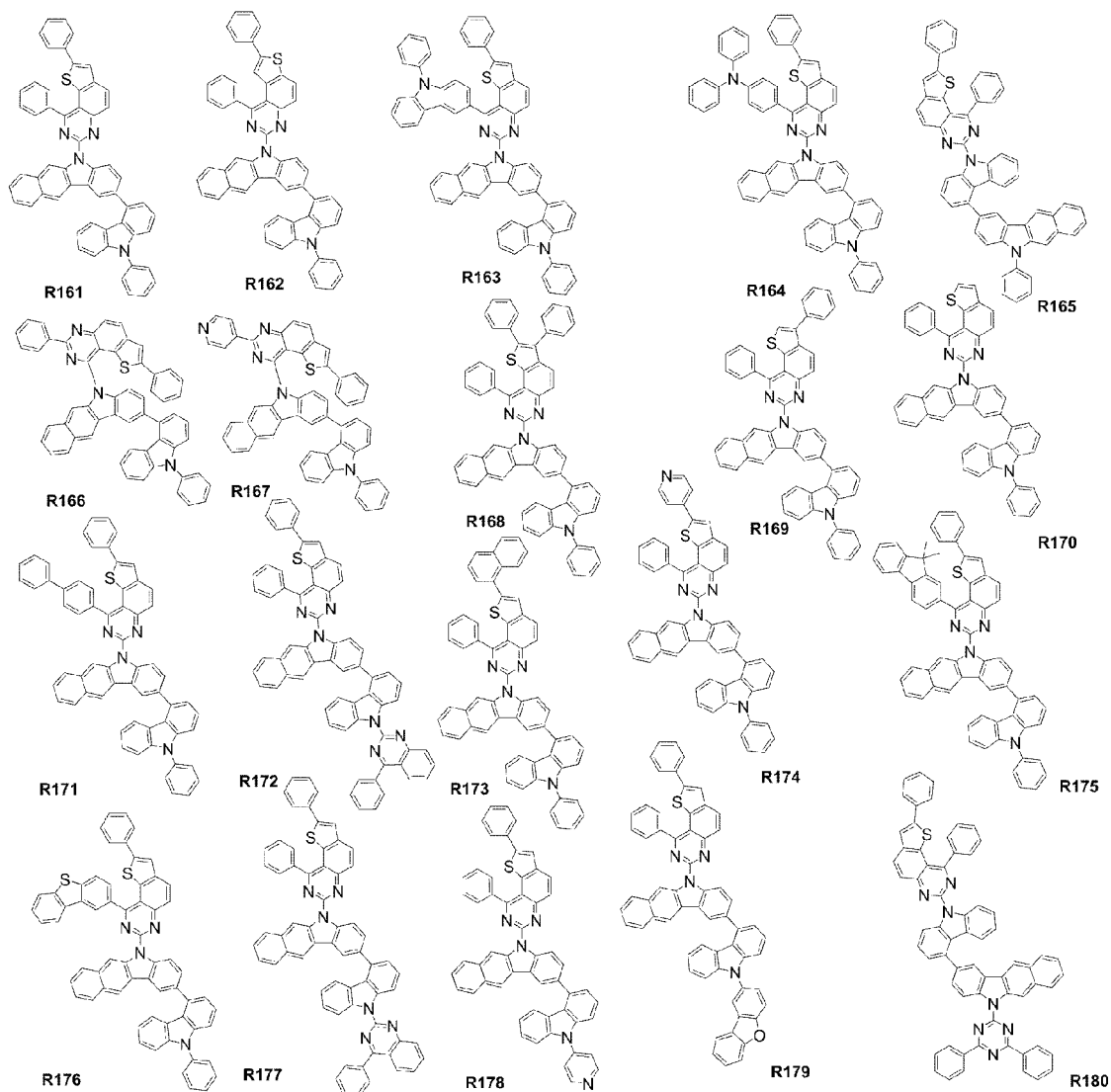
[71]



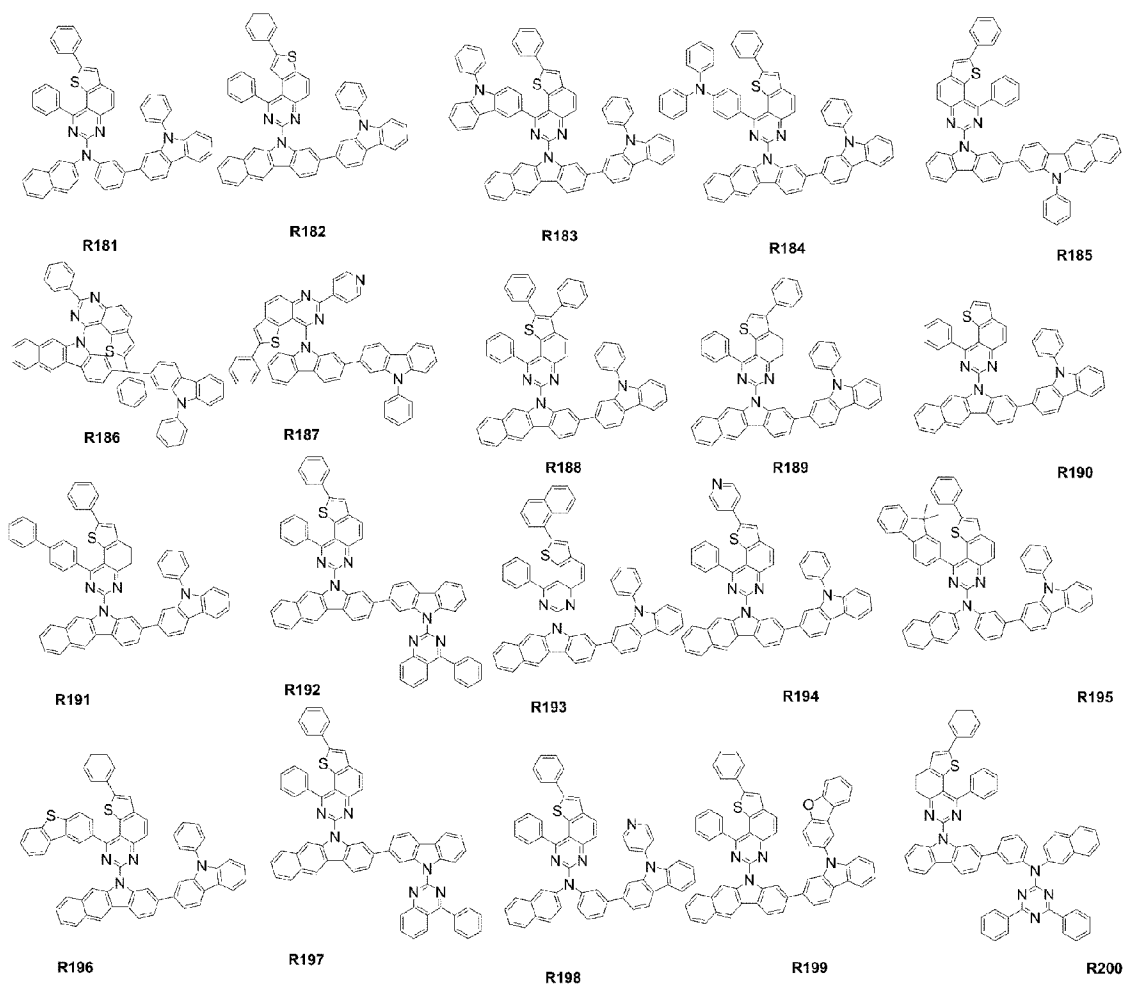
[72]



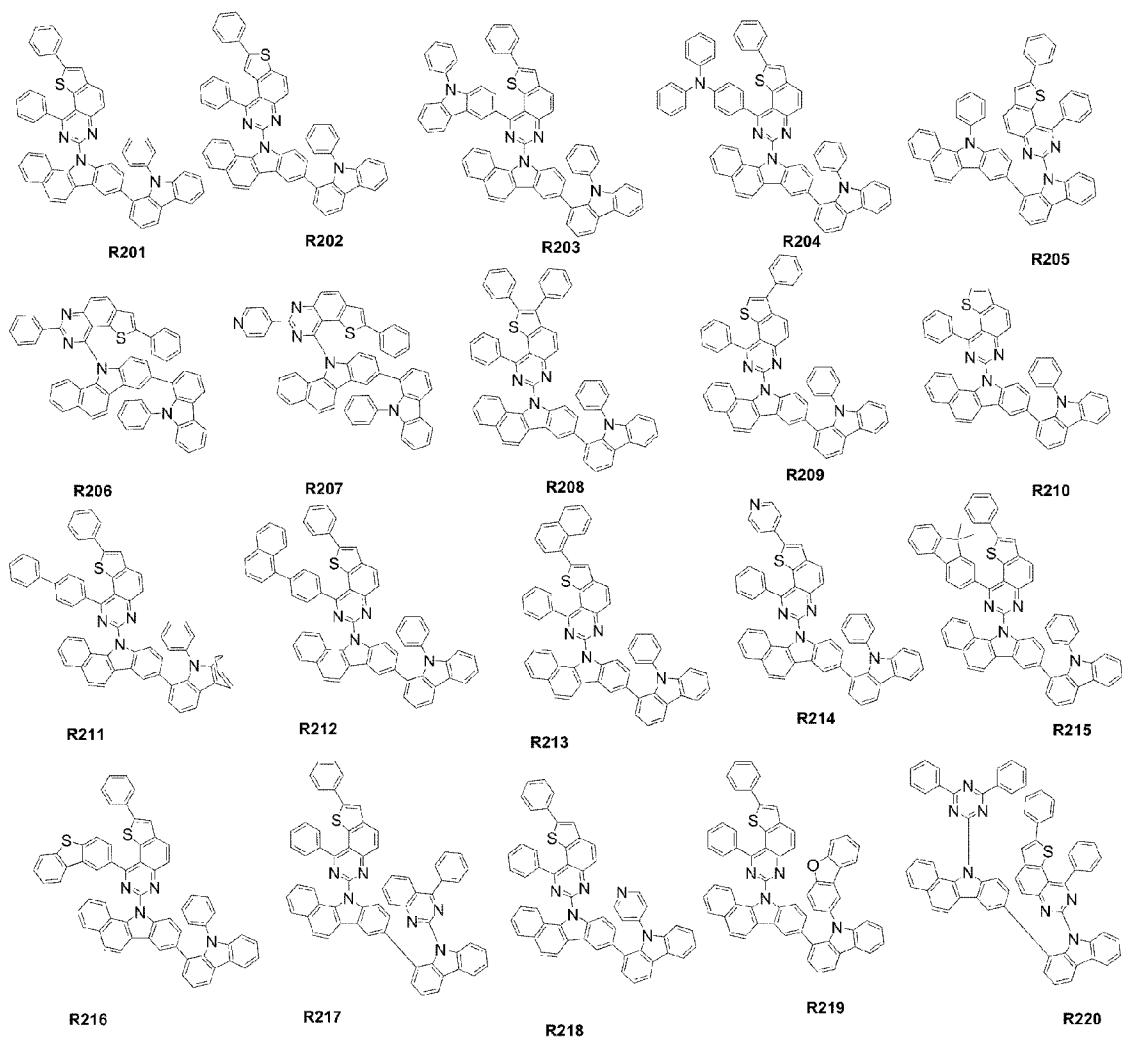
[73]



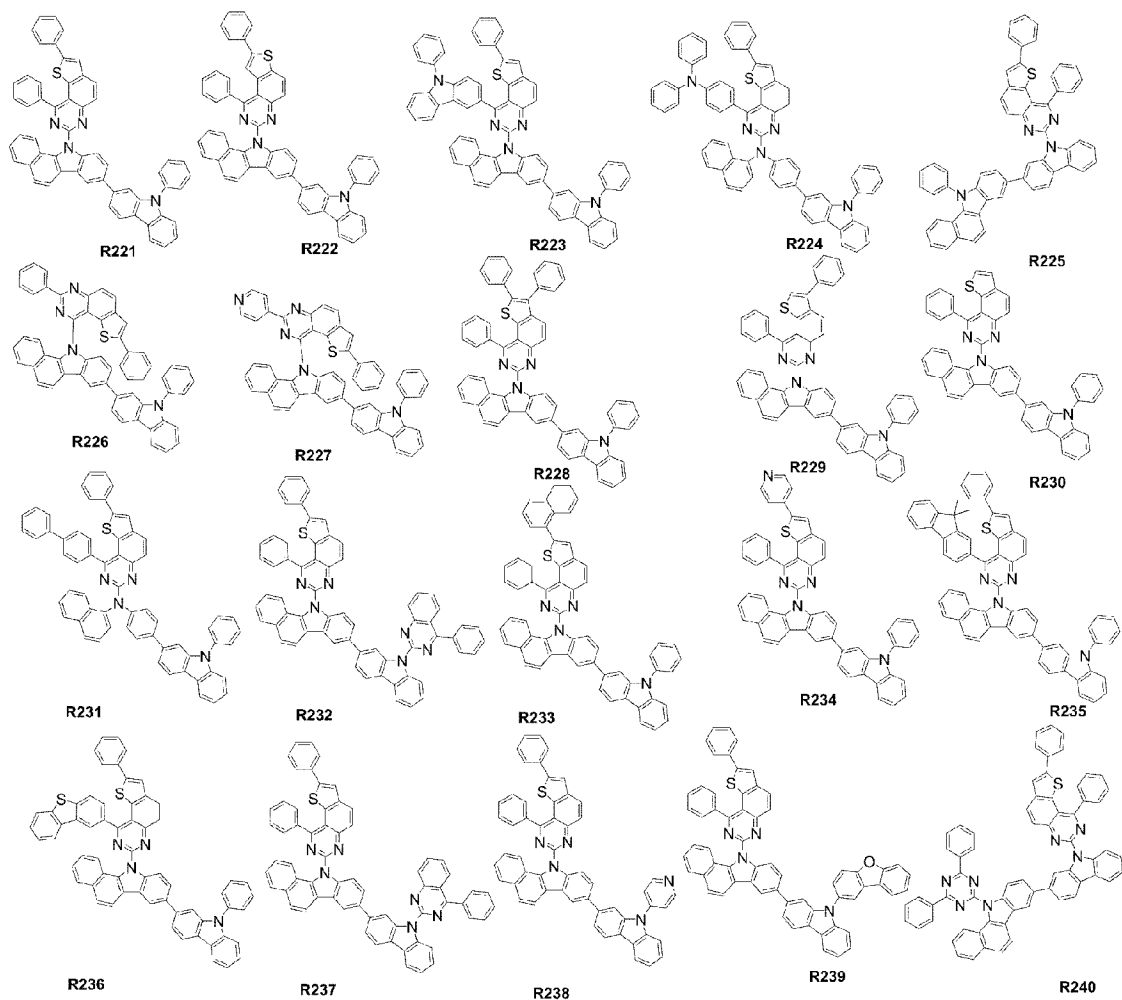
[74]



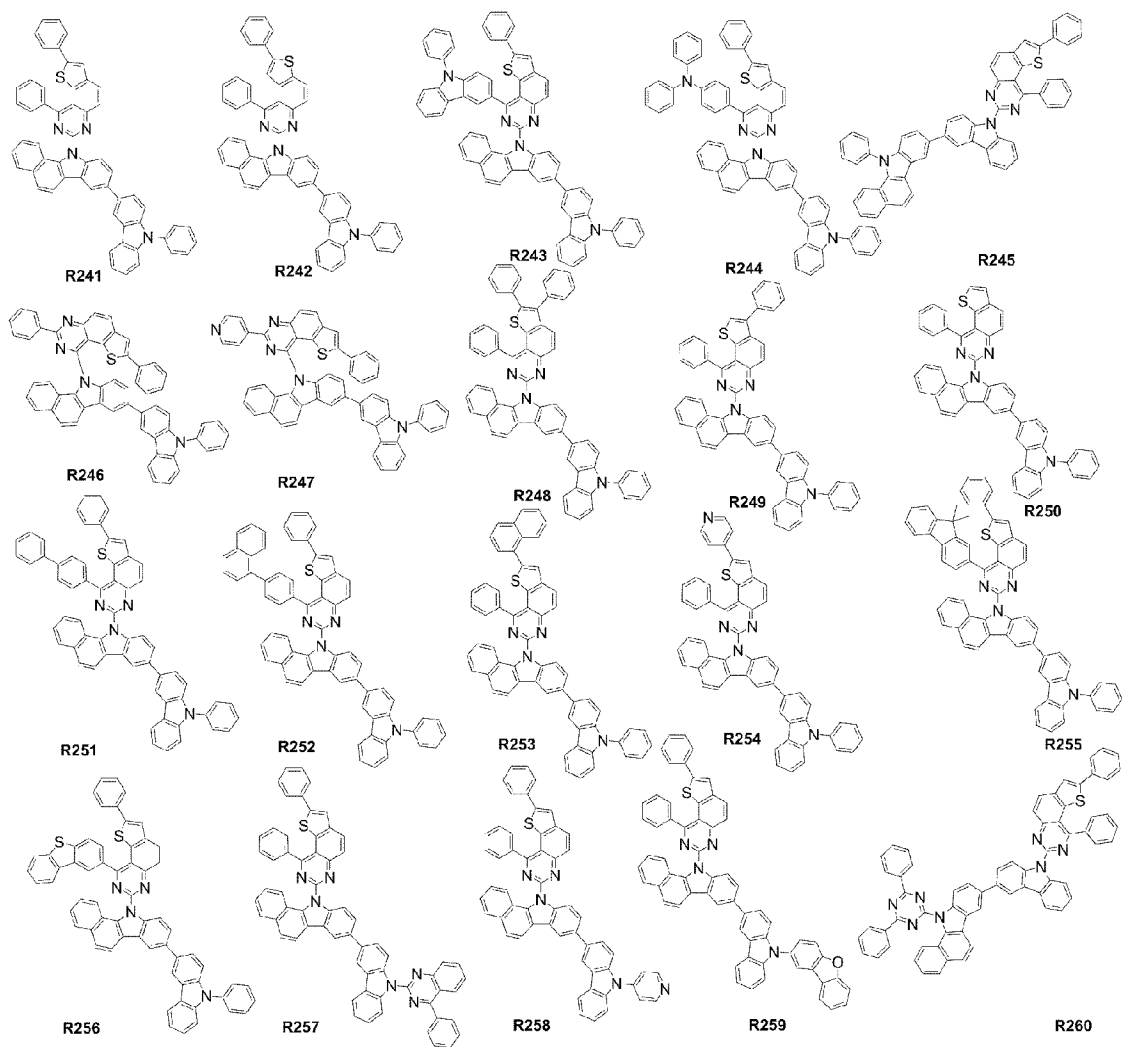
[75]



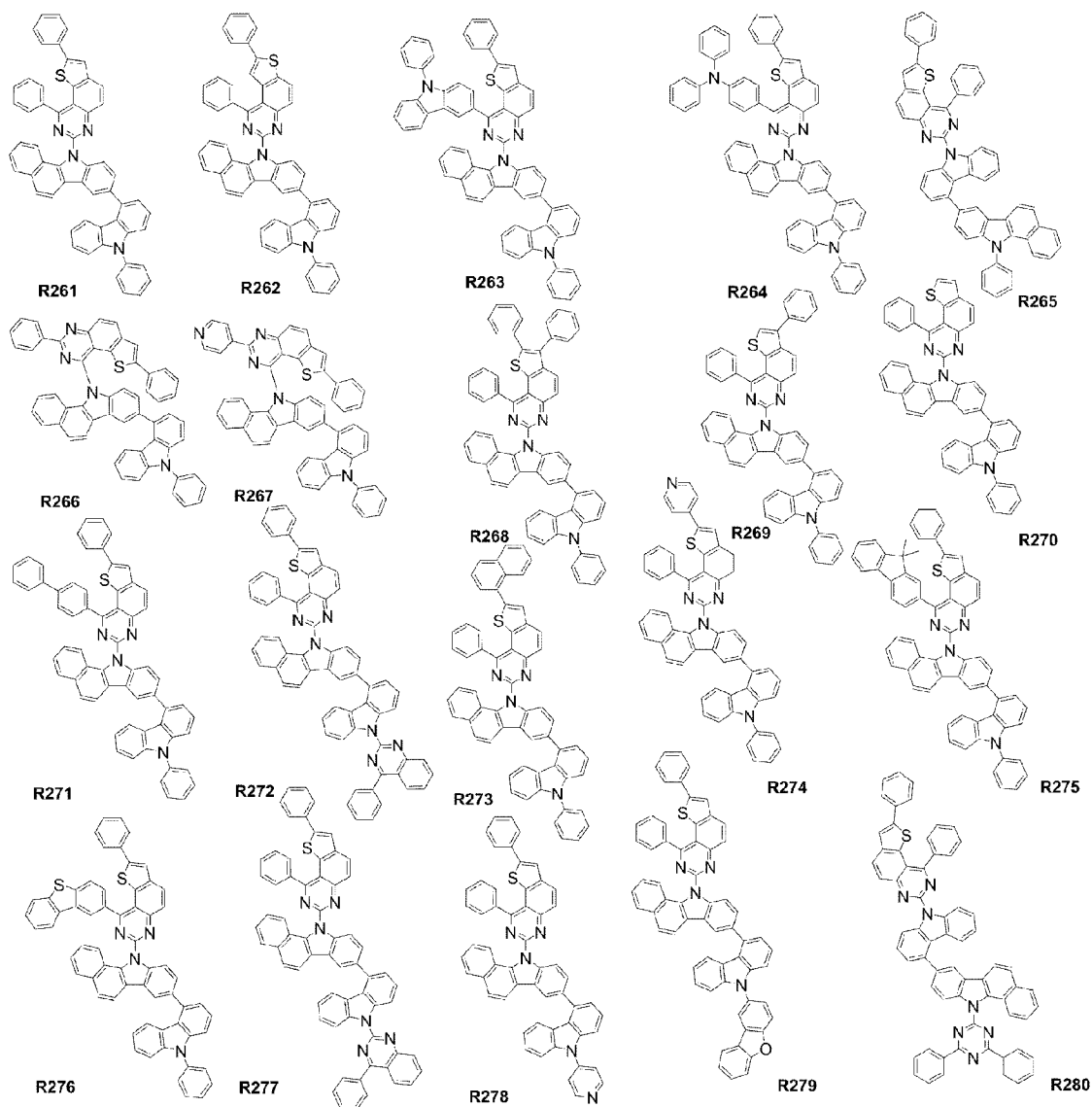
[76]



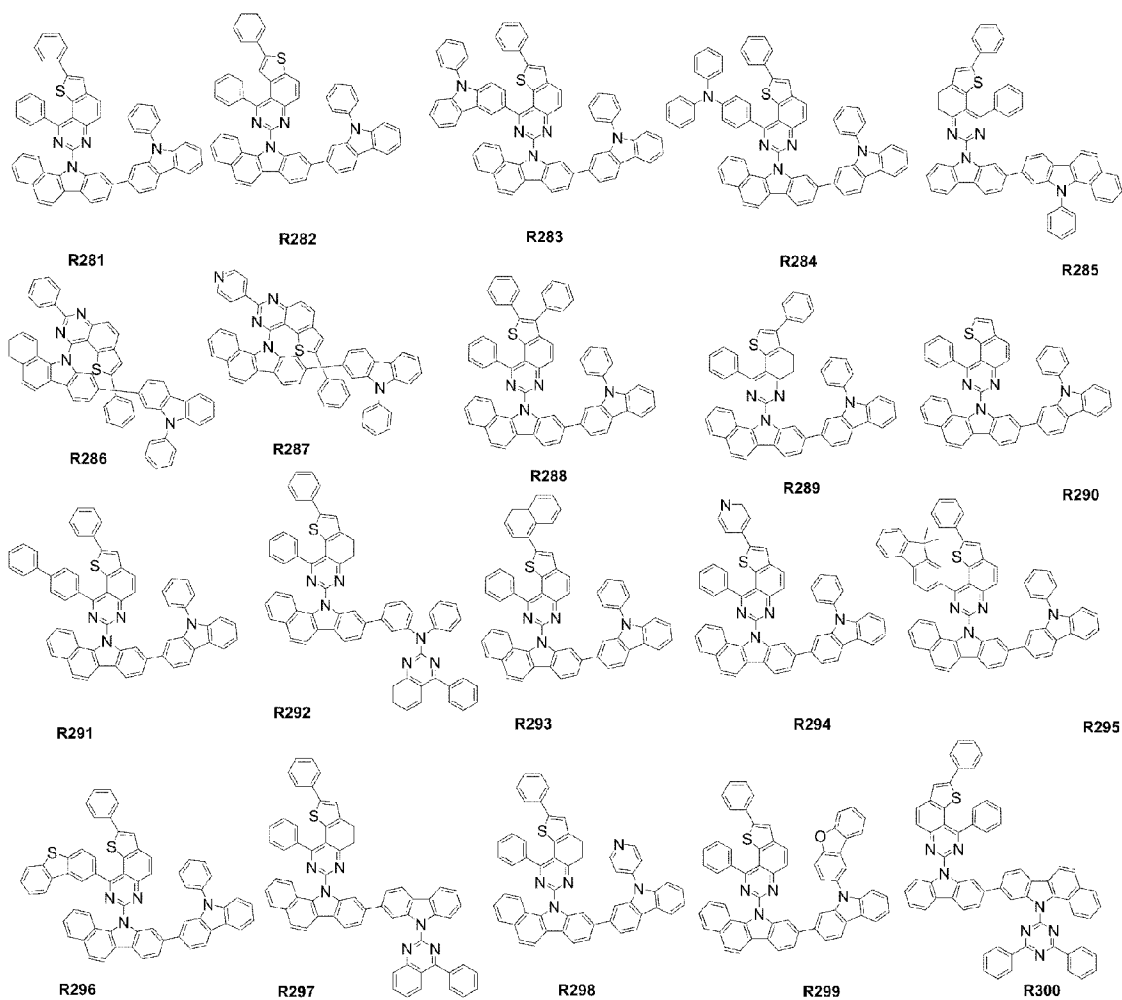
[77]



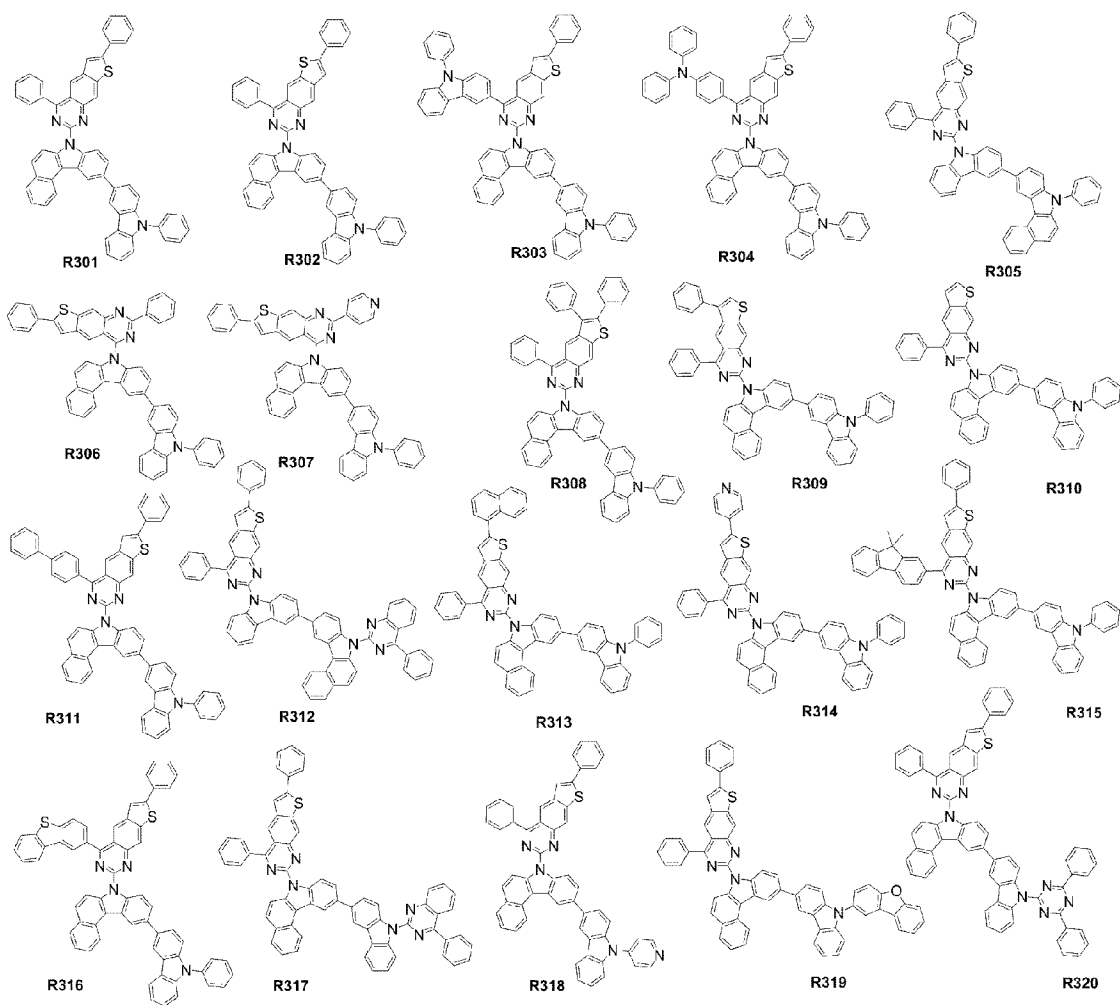
[78]



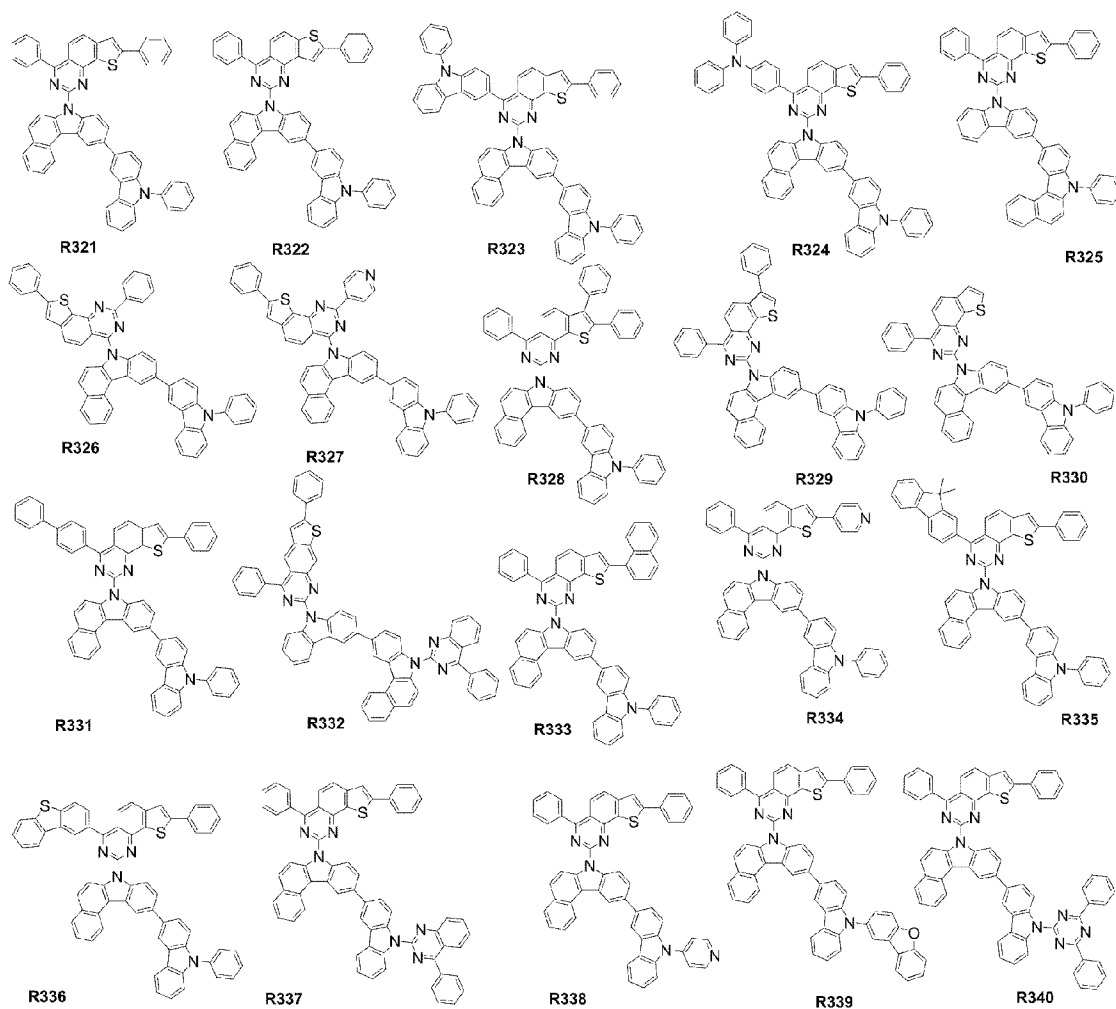
[79]



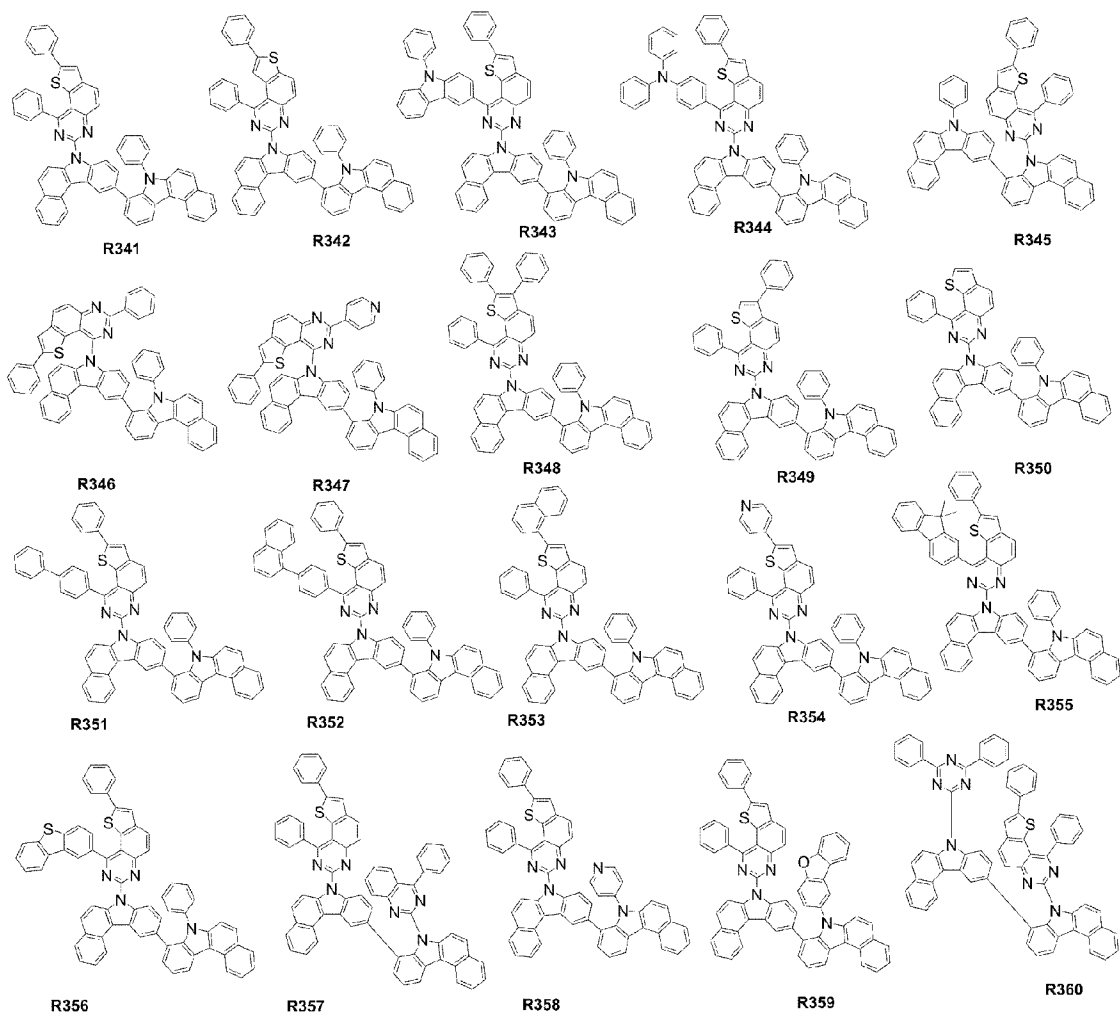
[80]



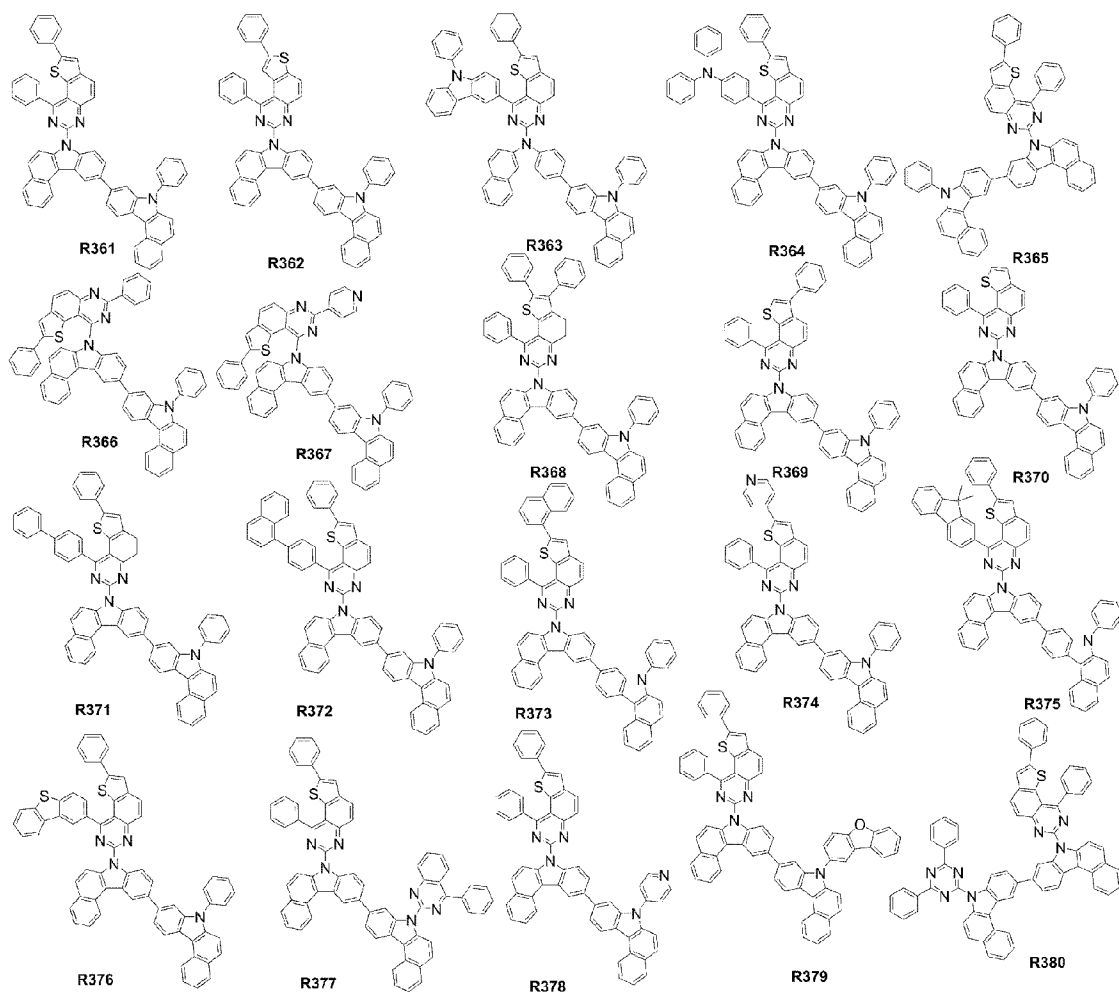
[81]



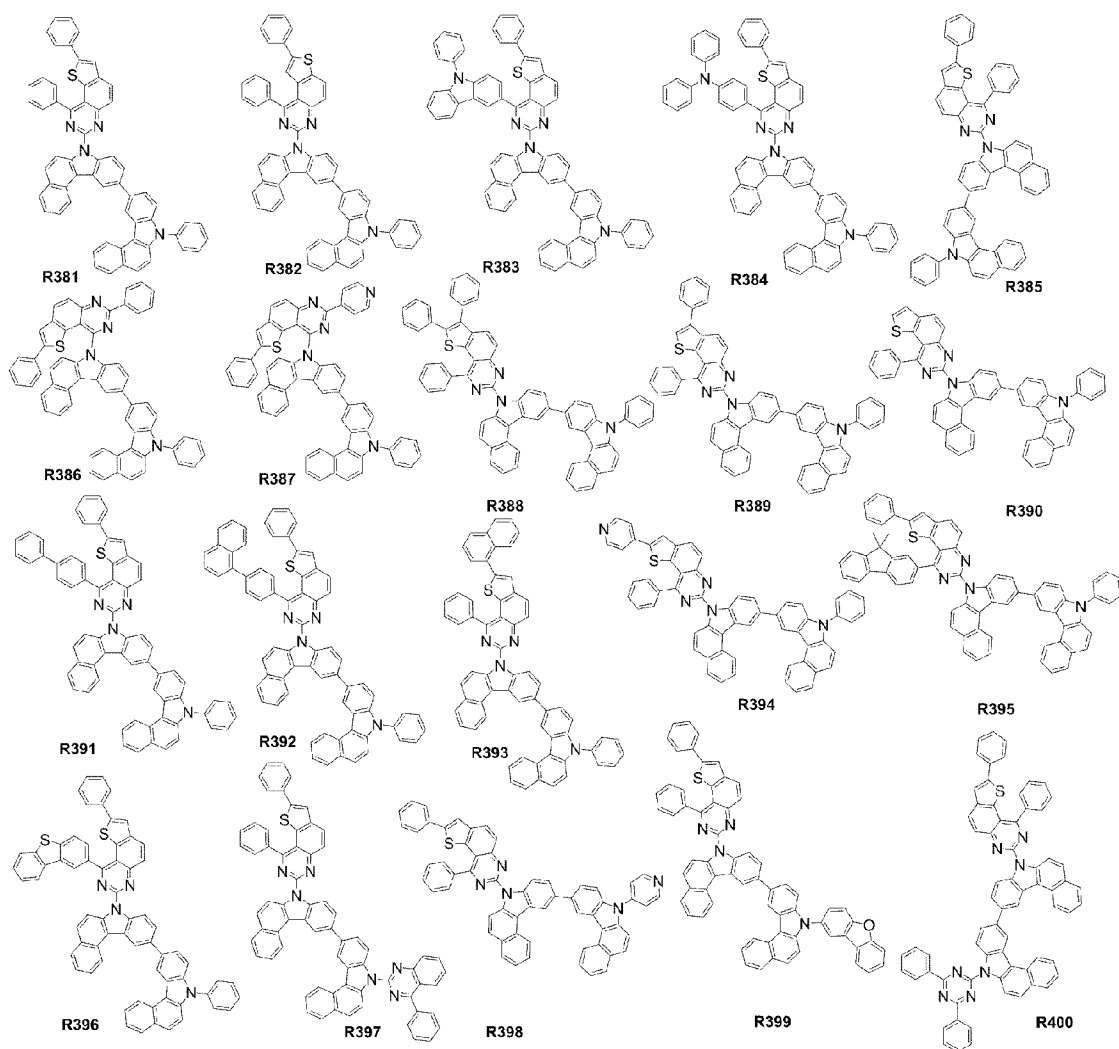
[82]



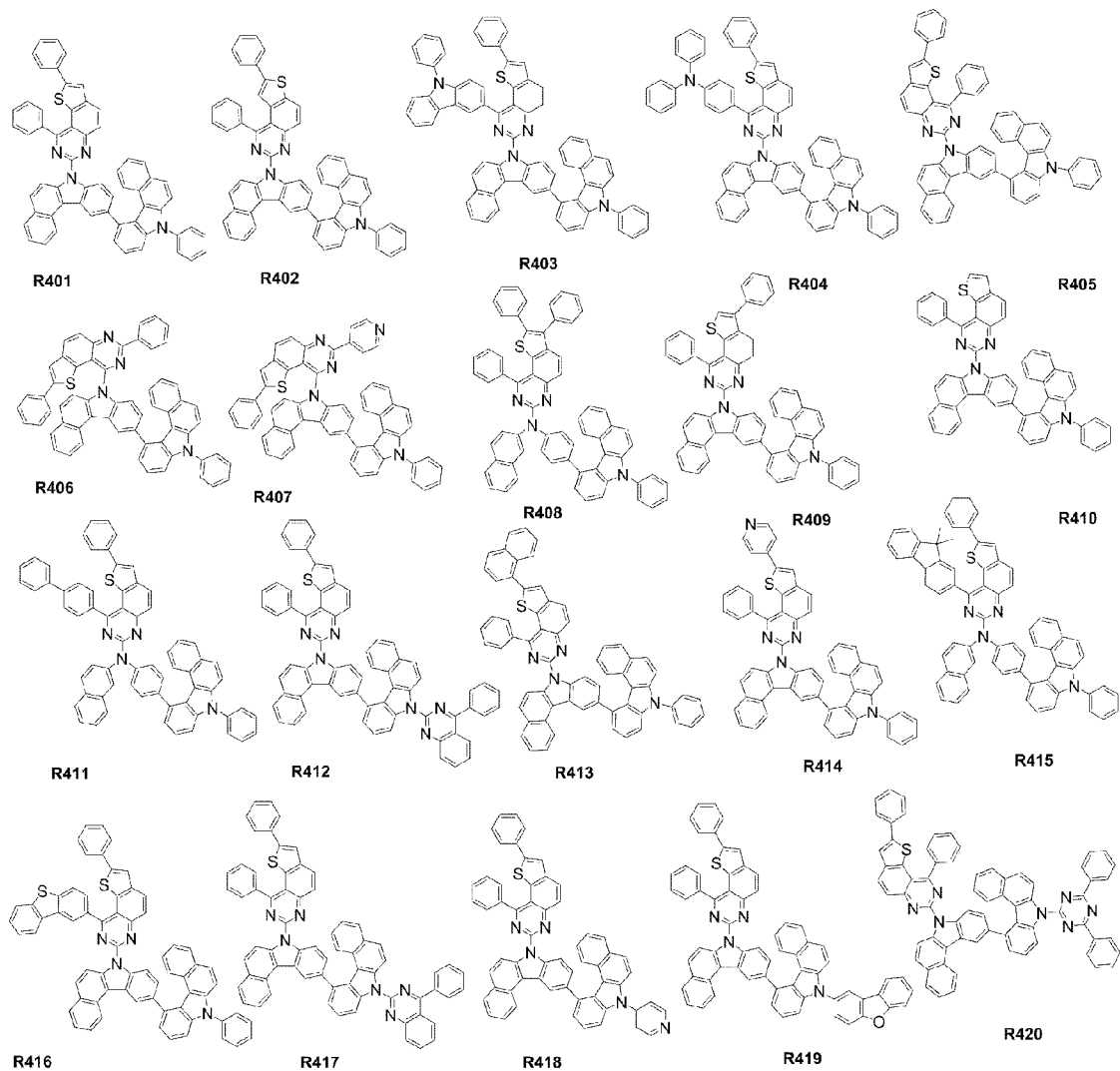
[83]



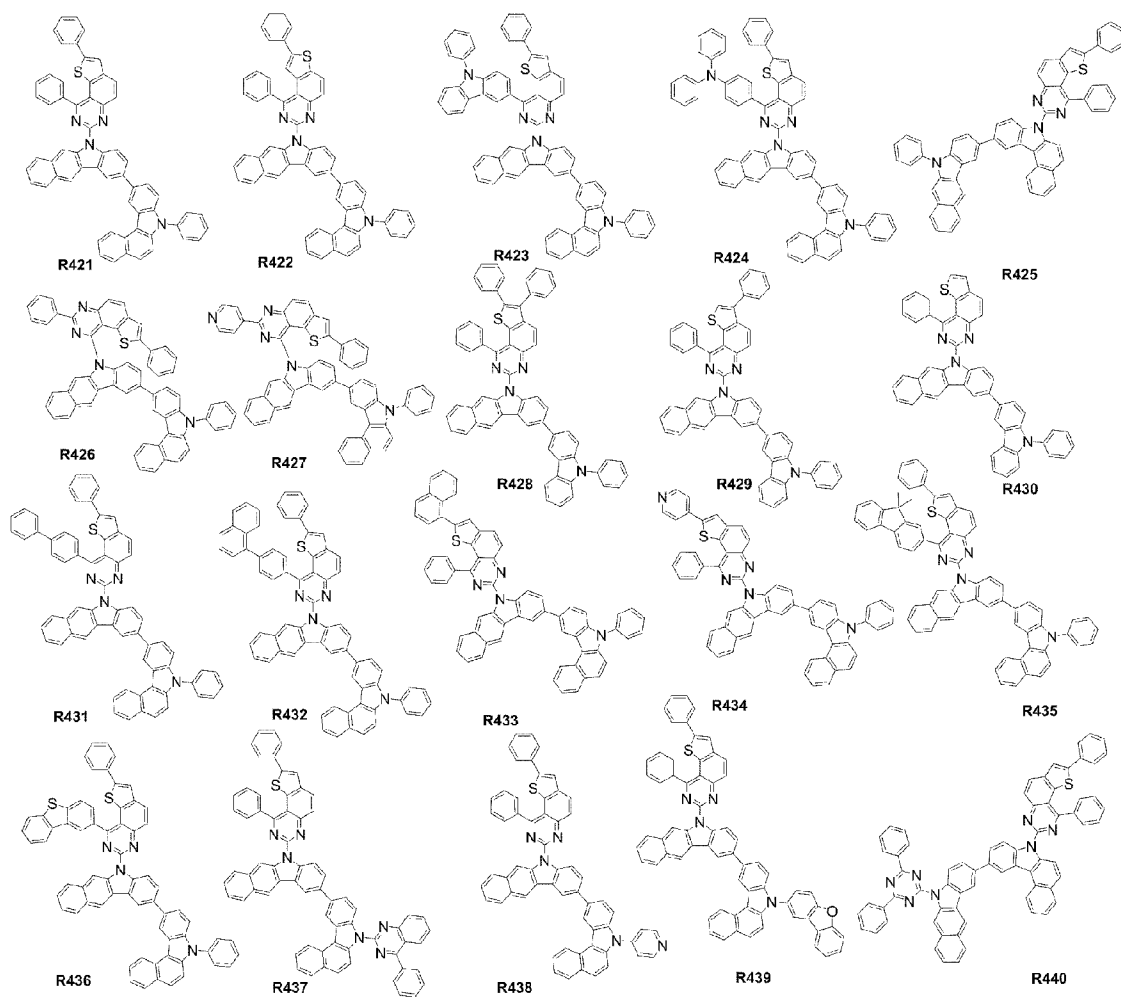
[84]



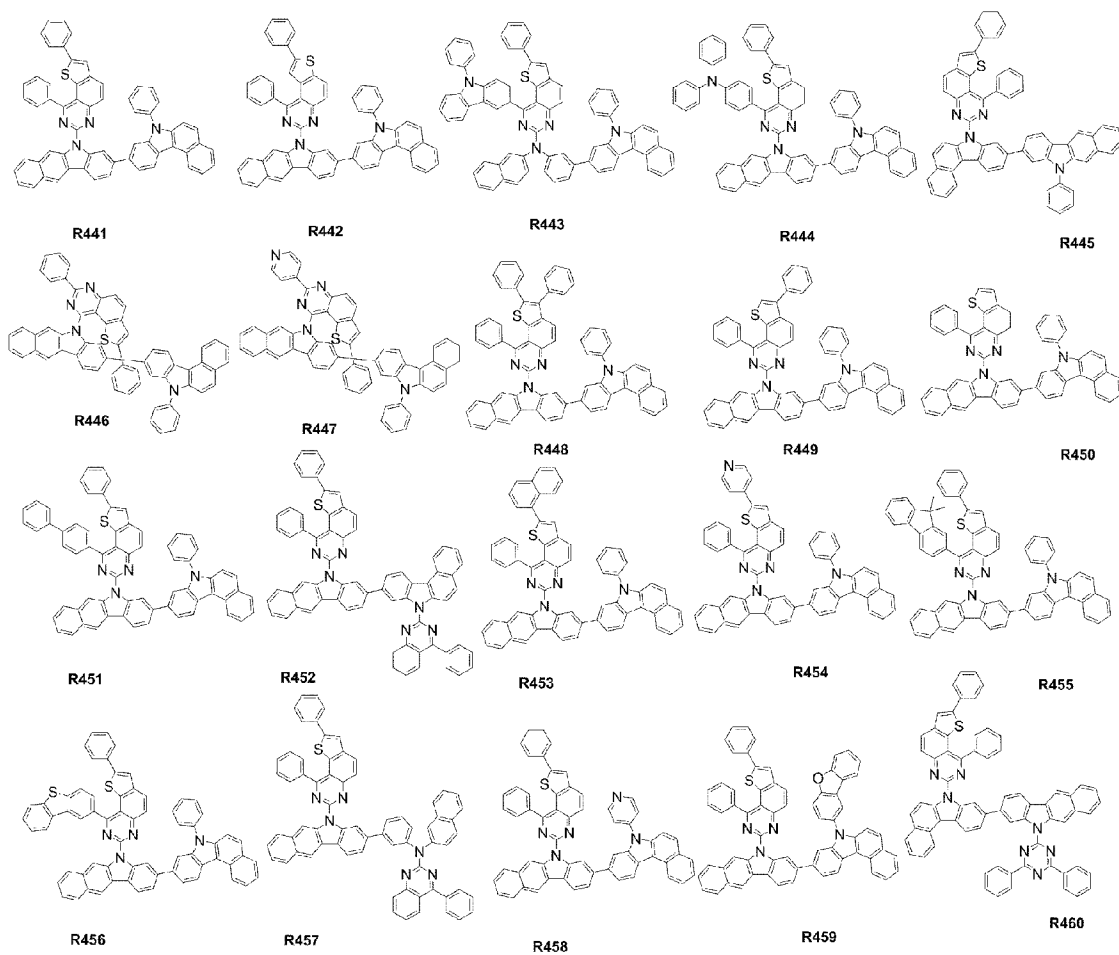
[85]



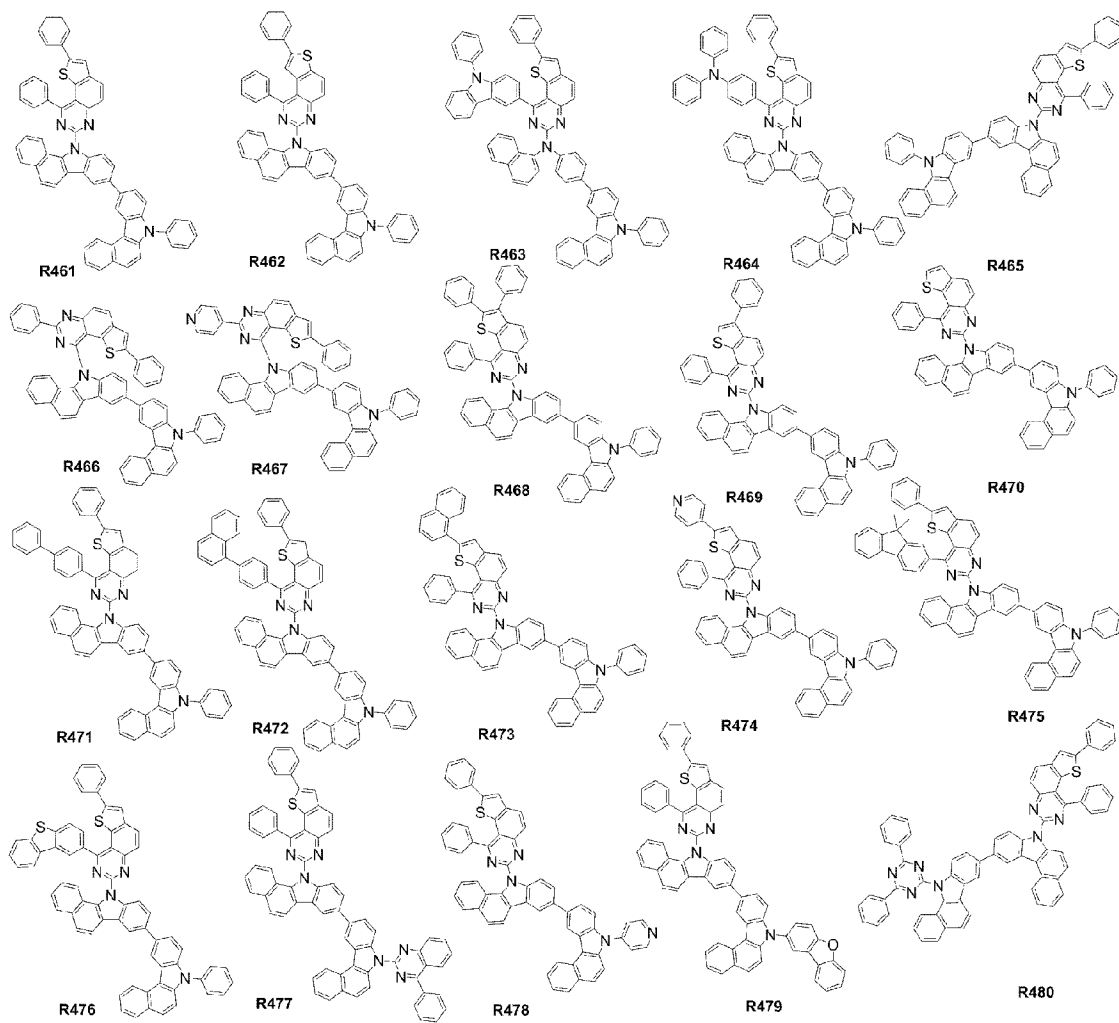
[86]



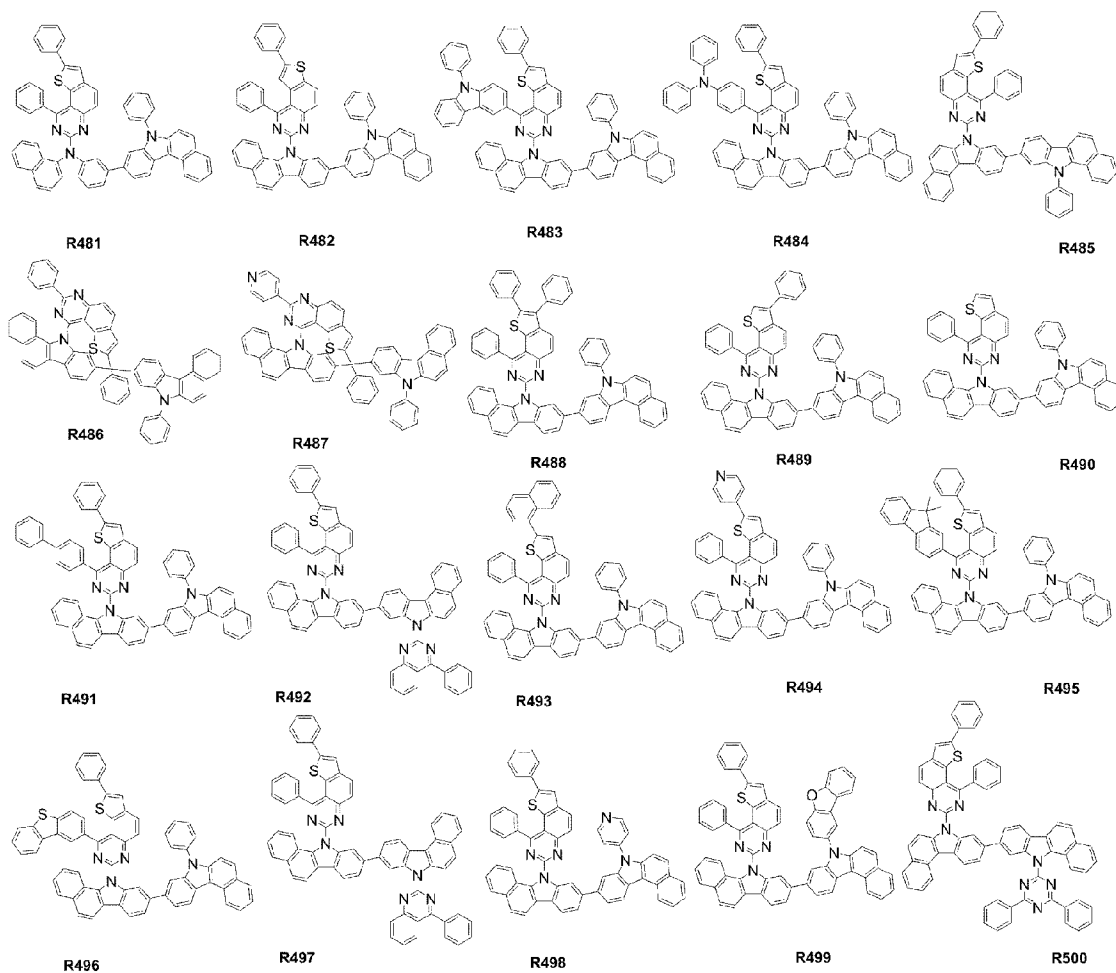
[87]



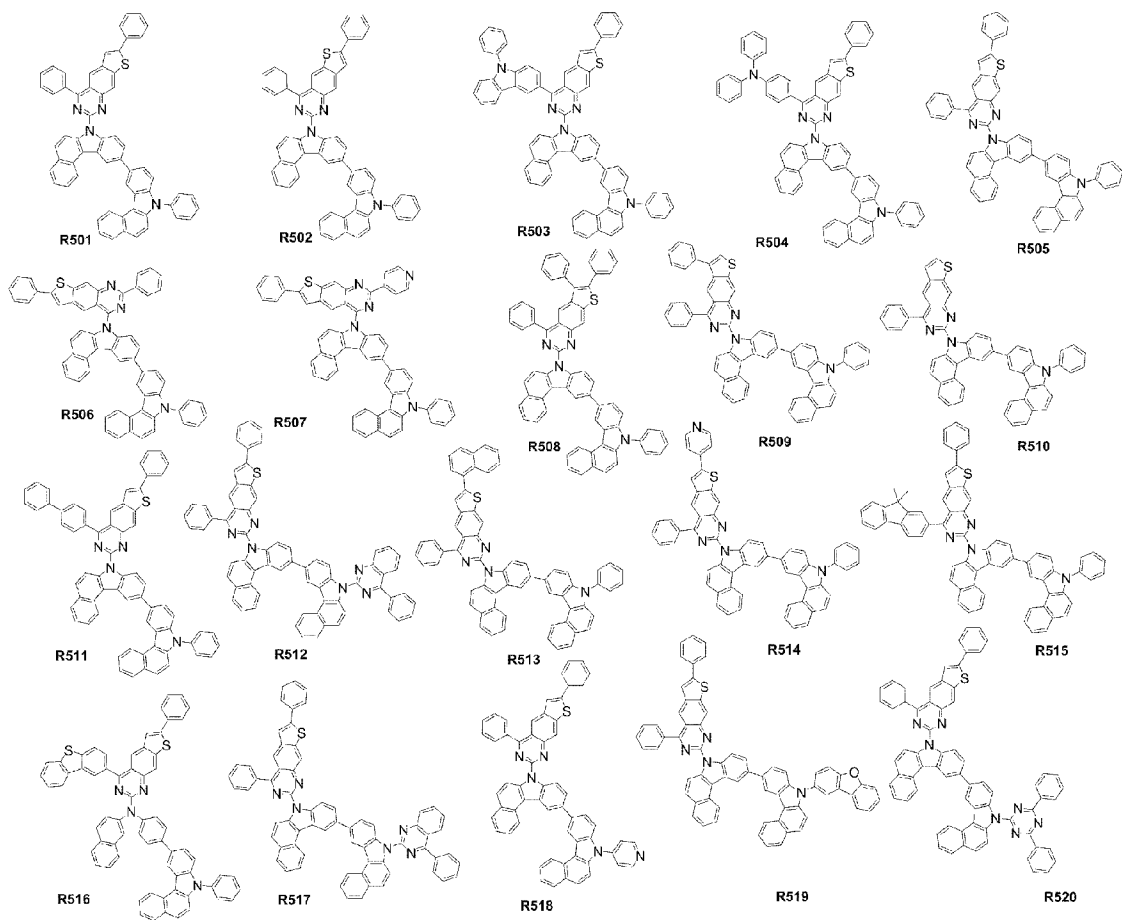
[88]



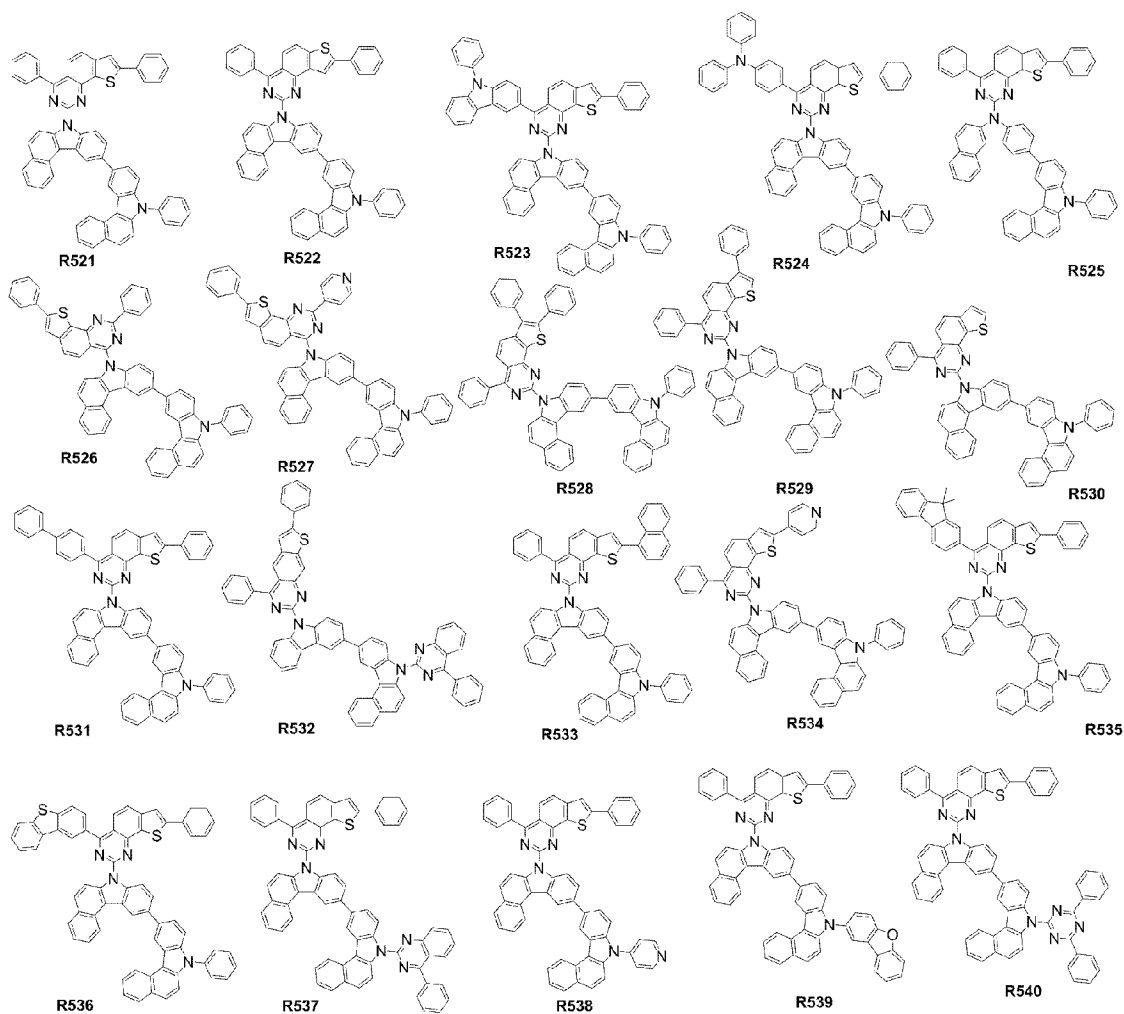
[89]



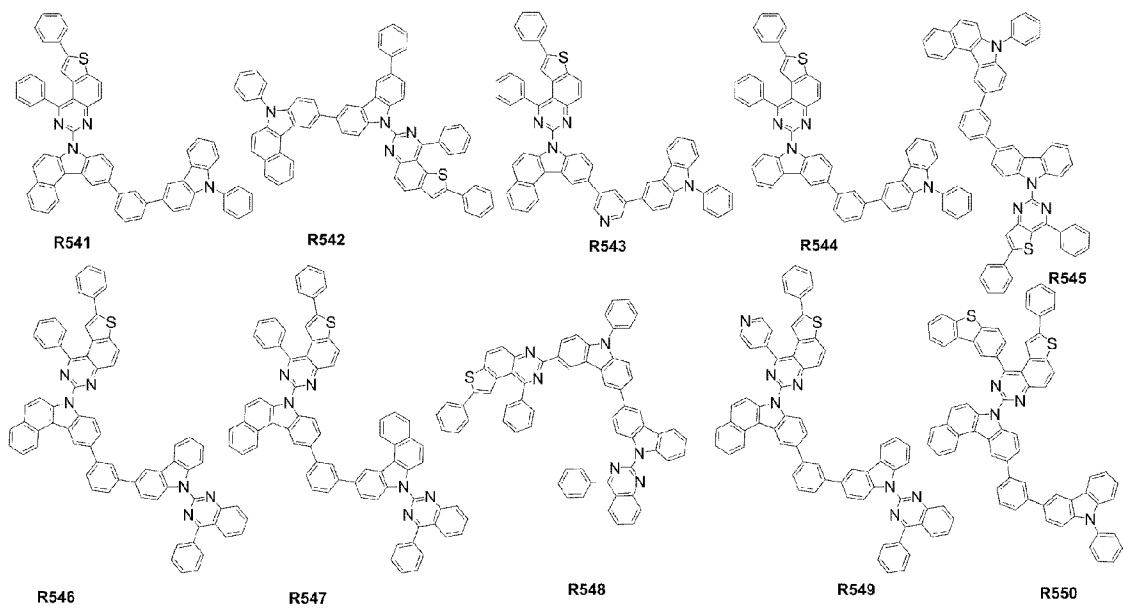
[90]



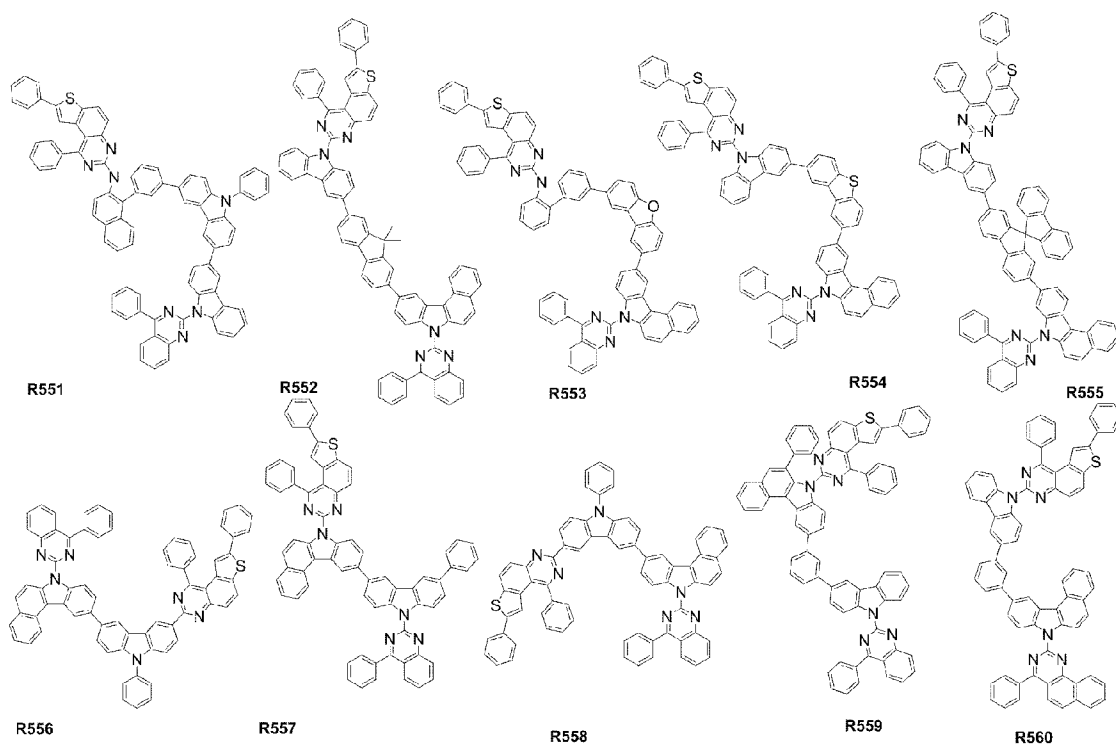
[91]



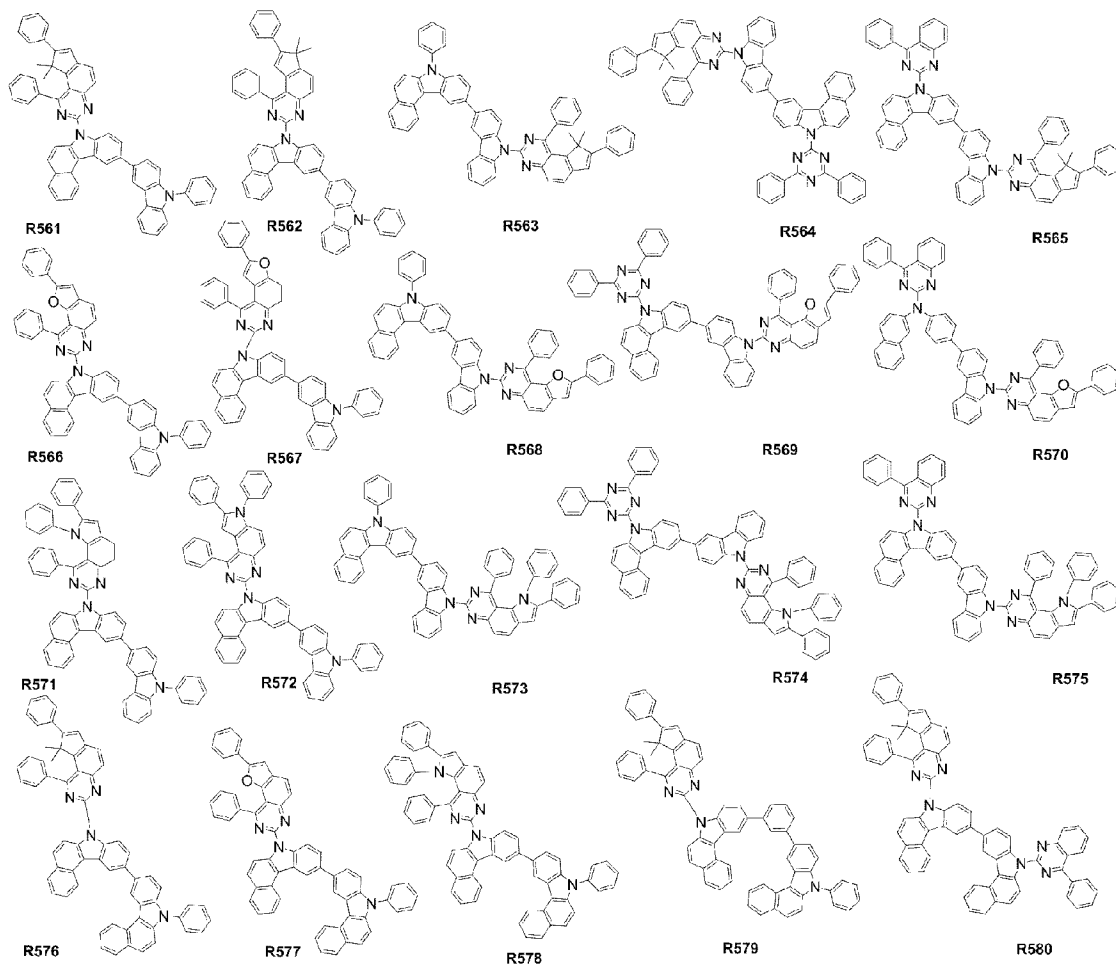
[92]



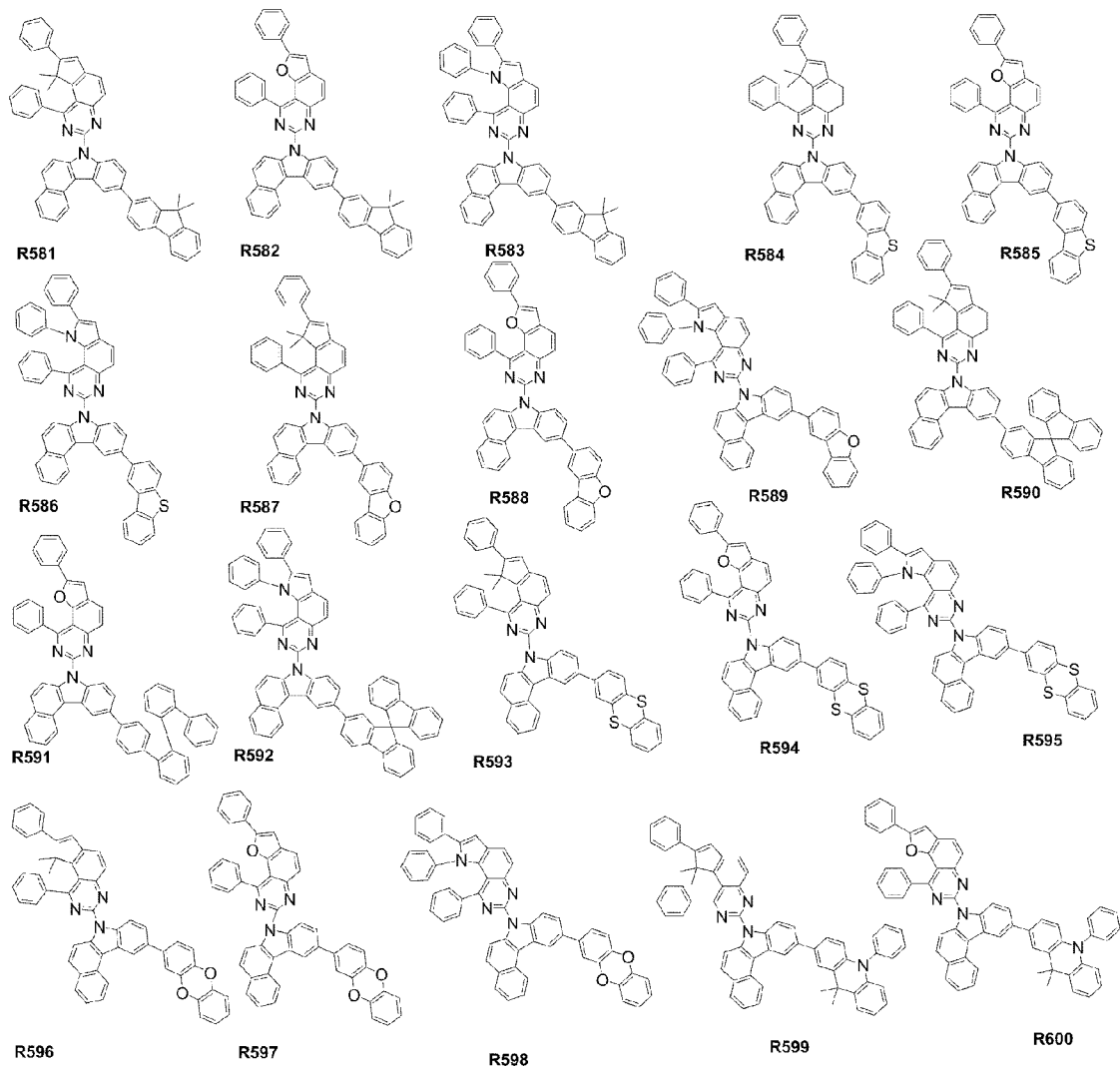
[93]



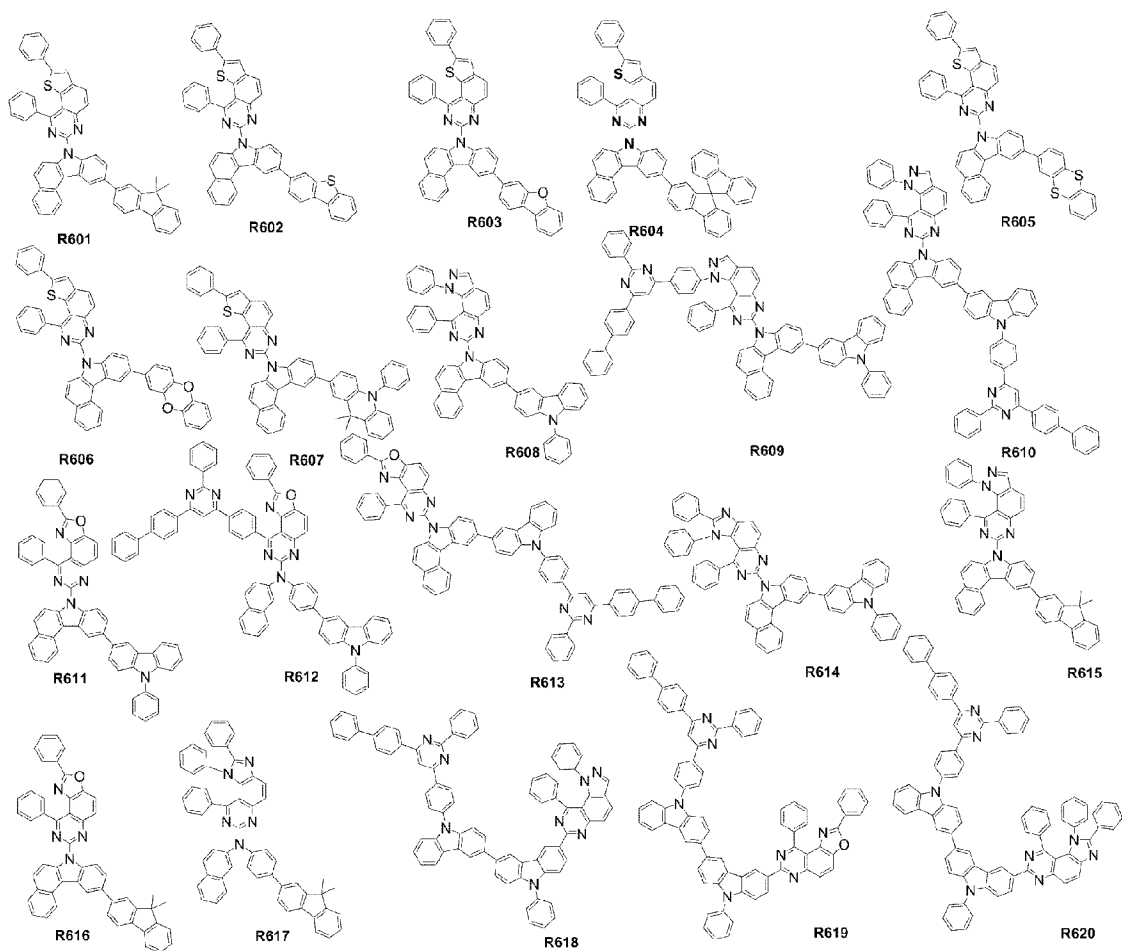
[94]



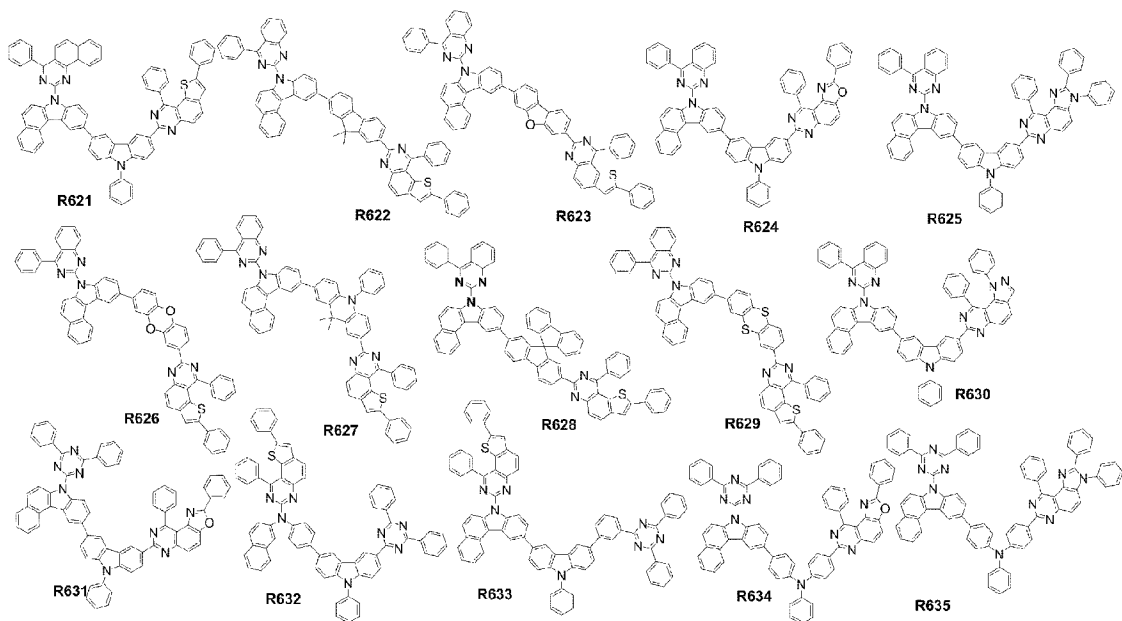
[95]



[96]



[97]



[98]

한편, 본 발명에서 알킬은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [99] 본 발명에서 아릴은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [100] 본 발명에서 헤테로아릴은 핵원자수 5 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리; 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [101] 본 발명에서 아릴옥시는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60의 아릴을 의미한다. 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [102] 본 발명에서 알킬옥시는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 탄소수 1 내지 40의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [103] 본 발명에서 아릴아민은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [104] 본 발명에서 시클로알킬은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 시클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [105] 본 발명에서 헤테로시클로알킬은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [106] 본 발명에서 알킬실릴은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, 아릴실릴은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [107]

[108] **2. 유기 전계 발광 소자**

[109] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[110] 보다 구체적으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극(anode), 음극(cathode) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독으로 사용되거나, 또는 2 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[111] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광 보조층, 발광층, 수명 개선층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인 것이 바람직하다.

[112] 상기 발광층은 호스트 재료(바람직하게는, 인광 호스트 재료)를 포함할 수 있는데, 이때, 호스트 재료로서 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 발광층은 상기 화학식 1의 화합물 이외의 화합물을 호스트로 포함할 수 있다.

[113] 이러한 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광 보조층, 발광층, 수명 개선층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 이때, 상기 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 정공 수송층, 전자 수송층, 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조일 수 있다.

[114] 한편, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 당업계에 공지된 재료 및 방법으로 유기물층 및 전극을 형성하여 제조할 수 있다.

[115] 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[116] 본 발명의 유기 전계 발광 소자 제조시 사용되는 기판은 특별히 한정되지 않으나, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등을 사용할 수 있다.

[117] 또한, 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT),

폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[118] 또한, 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[119] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질을 사용할 수 있다.

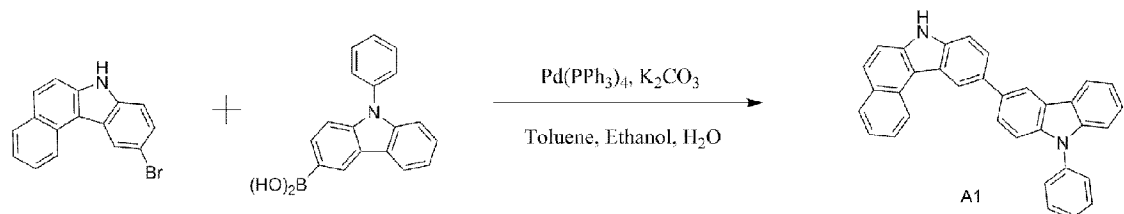
[120]

[121] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[122]

[123] [준비에 1] A1의 합성

[124]



[125] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9-phenyl-9H-carbazole-3-ylboronic acid 5.8g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[126] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A1 (5.6g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.

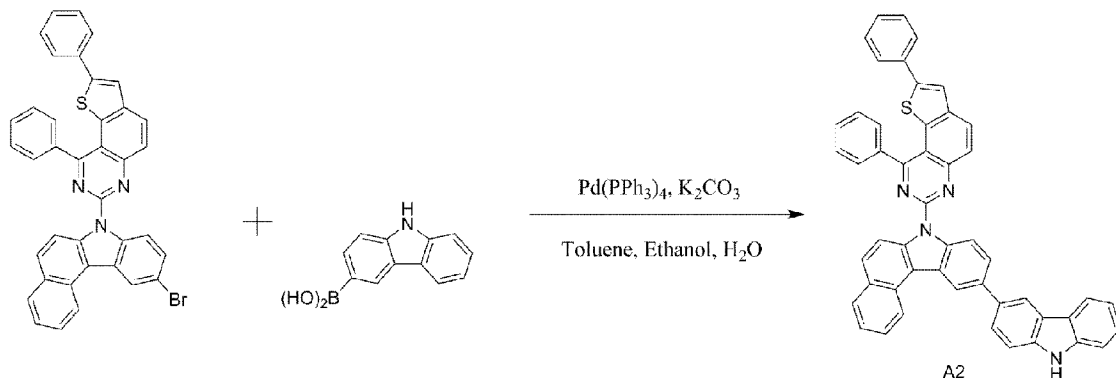
[127] GC-Mass (이론치: 458.55g/mol, 측정치: 458g/mol)

[128] ¹H-NMR: δ 7.25~7.28(m, 2H), 7.50~7.67(m, 13H), 7.85~7.91(m, 3H), 8.15(d, 1H), 8.48(t, 2H), 10.01(s, 1H)

[129]

[130] [준비에 2] A2의 합성

[131]



[132] 질소 기류 하에서

7-(10-bromo-7H-benzo[c]carbazole-7-yl)-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 10.7g (16.9 mmol), 9H-carbazole-3-ylboronic acid 4.3g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[133] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A2 (8.5g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

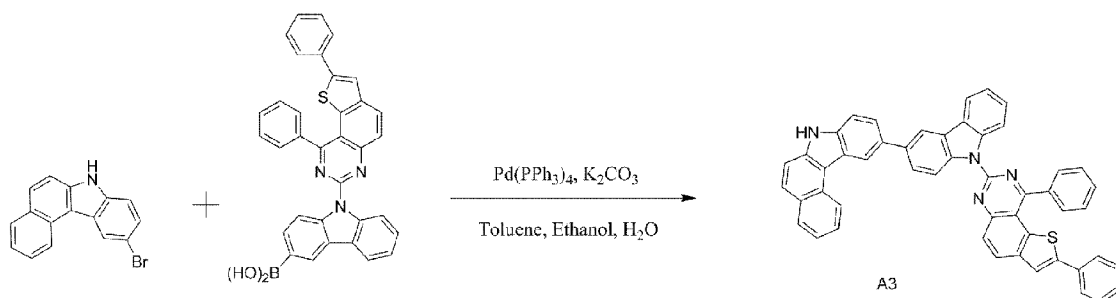
[134] GC-Mass (이론치: 718.87g/mol, 측정치: 718g/mol)

[135] ¹H-NMR: δ 7.29(m, 1H), 7.42~7.50(m, 8H), 7.64~7.75(m 15H), 9.05~8.15(m. 7H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[136]

[137] [준비에 3] A3의 합성

[138]



[139] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0 (16.8 mmol), 9-(2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazolin-7-yl)-9H-carbazole-3-ylboronic acid 11.1g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.6g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 180ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[140] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A3 (8.5g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

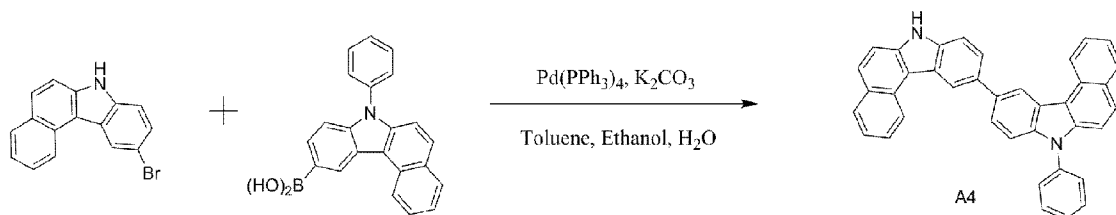
[141] GC-Mass (이론치: 718.87g/mol, 측정치: 718g/mol)

[142] ¹H-NMR: δ 7.26~7.48(m, 8H), 7.65~7.85(m, 17H), 8.05(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.54(d, 2H), 10.01(s, 1H)

[143]

[144] [준비에 4] A4의 합성

[145]



[146] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 7-phenyl-7H-benzo[c]carbazole-10-ylboronic acid 6.8g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[147] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A4 (6.4g, 12.7mmol, 수율 75%)을 얻었다.

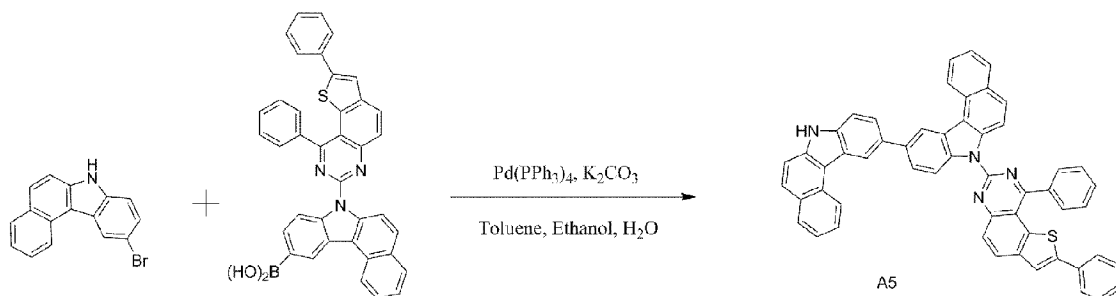
[148] GC-Mass (이론치: 508.61g/mol, 측정치: 508g/mol)

[149] ¹H-NMR: δ 7.45~7.63(m, 15H), 7.88~7.93(m, 4H), 8.15(d, 2H), 8.50(d, 2H), 10.01(s, 1H)

[150]

[151] [준비에 5] A5의 합성

[152]



[153] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 7-(2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline-7-yl)-7H-benzo[c]carbazole-10-ylboronic acid 12.1g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[154] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A5 (9.7g, 12.7mmol, 수율 75%)을 얻었다.

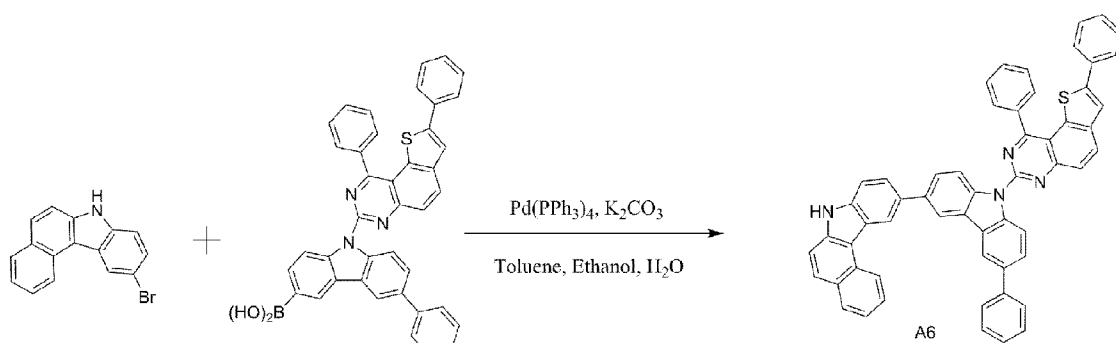
[155] GC-Mass (이론치: 768.92g/mol, 측정치: 768g/mol)

[156] ¹H-NMR: δ 7.42~7.49(m, 6H), 7.63~7.79(m, 20H), 8.05(d, 1H), 8.15(d, 2H), 8.54(d, 2H), 10.01(s, 1H)

[157]

[158] [준비에 6] A6의 합성

[159]



[160] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9-(4,6-diphenylthieno[3,2-d]quinazoline-2-yl)-6-phenyl-9H-carbazole-3-ylboronic acid 11.6g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[161] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A6 (9.7g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.

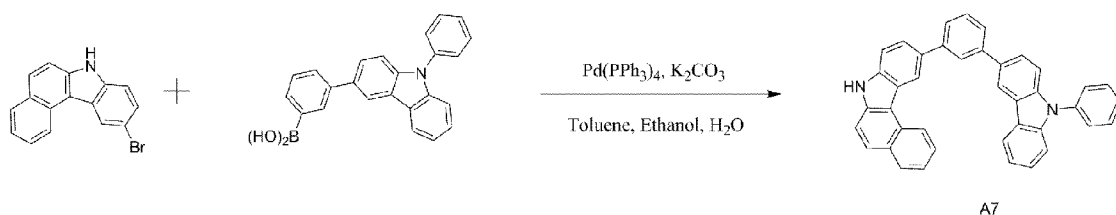
[162] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[163] ¹H-NMR: δ 7.42~7.50(m, 11H), 7.63~7.81(m, 15H), 8.01(d, 1H), 8.05(d, 1H), 8.15(d, 3H), 8.54(d, 2H), 10.01(s, 1H)

[164]

[165] [준비에 7] A7의 합성

[166]



[167] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol) 3-(9-phenyl-9H-carbazole-3-yl)phenylboronic acid 7.4g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 180ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[168] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A7 (6.5g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.

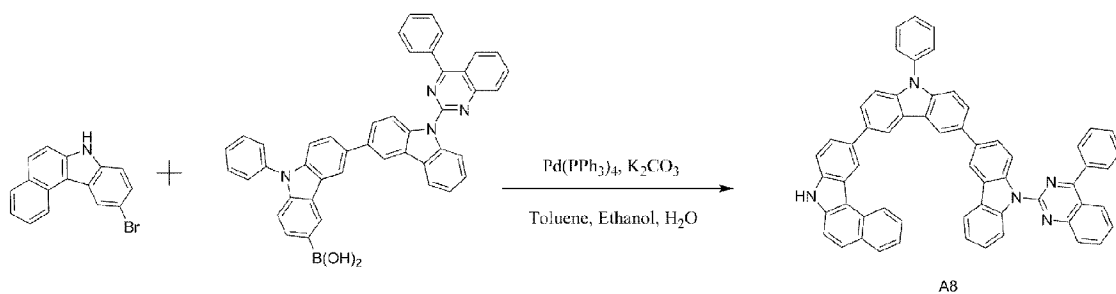
[169] GC-Mass (이론치: 534.65g/mol, 측정치: 534g/mol)

[170] ¹H-NMR: δ 7.25(m, 1H), 7.51~7.69(m, 18H), 7.82(d, 1H), 8.01(d, 1H), 8.14~8.17(m, 3H), 8.53(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[171]

[172] [준비에 8] A8의 합성

[173]



[174] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 9.8g (16.9 mmol), 9-phenyl-9'-(4-phenylquinazoline-2-yl)-9H,9'H-3,3'-bicarbazole-6-ylboronic acid 13.3g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[175] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A8 (9.8g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

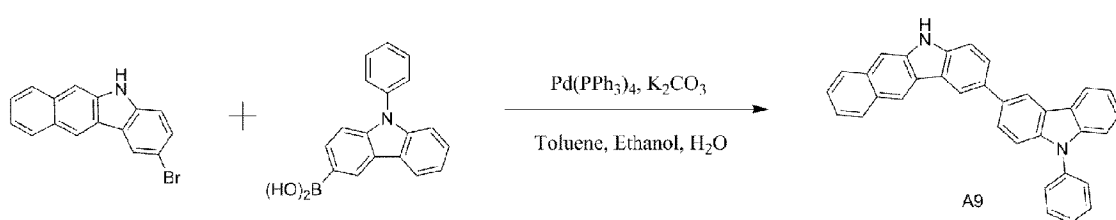
[176] GC-Mass (이론치: 827.97g/mol, 측정치: 827g/mol)

[177] ¹H-NMR: δ 7.25(m, 1H), 7.43~7.78(m, 25H), 8.02~8.17(m, 9H), 8.53(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[178]

[179] [준비에 9] A9의 합성

[180]



[181] 질소 기류 하에서 2-bromo-5H-benzo[b]carbazole 5.0g (16.9 mmol) 9-phenyl-9H-carbazole-3-ylboronic acid 5.8g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[182] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A9 (5.4g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

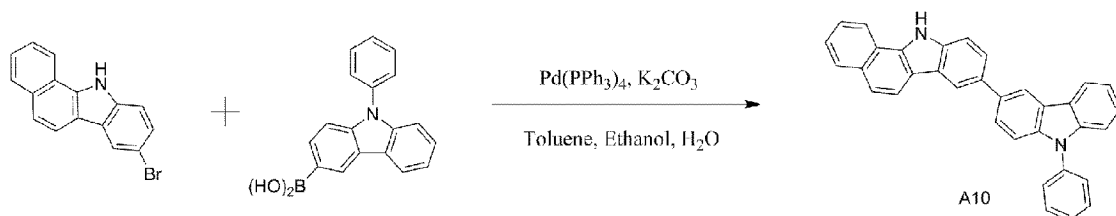
[183] GC-Mass (이론치: 458.55g/mol, 측정치: 458g/mol)

[184] ¹H-NMR: δ 7.28~7.59(m, 16H), 7.88~7.93(m, 3H), 8.15(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[185]

[186] [준비에 10] A10의 합성

[187]



[188] 질소 기류 하에서 8-bromo-11H-benzo[a]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9-phenyl-9H-carbazole-3-ylboronic acid 5.8g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[189] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A10 (5.4g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

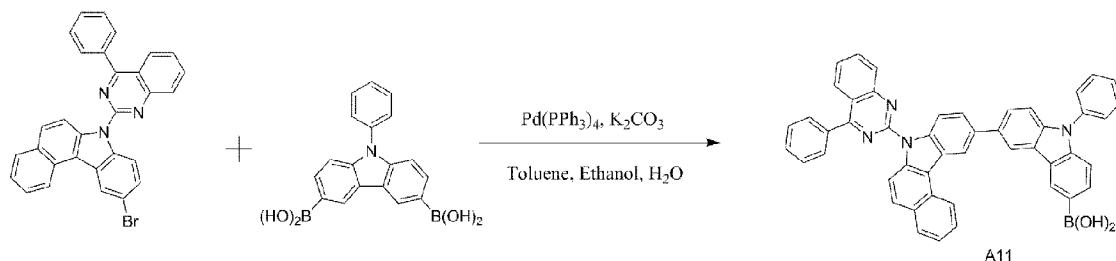
[190] GC-Mass (이론치: 458.55g/mol, 측정치: 458g/mol)

[191] ¹H-NMR: δ 7.27~7.33(m, 2H), 7.42~7.65(m, 12H), 7.77~7.84(m, 3H), 8.12~8.14(m, 2H), 8.52~8.54(m, 2H), 10.01(s, 1H)

[192]

[193] [준비에 11] A11의 합성

[194]



[195] 질소 기류 하에서 10-bromo-7-(4-phenylquinazoline-2-yl)-7H-benzo[c]carbazole 8.4g (16.9 mmol), 9-phenyl-9H-carbazole-3,6-diylboronic acid 6.7g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[196] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A11 (8.9g, 12.7mmol, 수율 75%)을 얻었다.

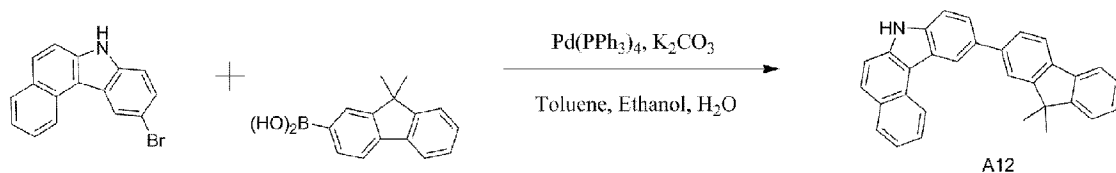
[197] GC-Mass (이론치: 706.60g/mol, 측정치: 706g/mol)

[198] ¹H-NMR: δ 2.0(s, 2H), 7.45~7.58(m, 15H), 7.72~7.78(m, 5H), 8.02~8.06(m, 4H), 8.16~8.18(m, 4H), 8.54(d, 1H)

[199]

[200] [준비에 12] A12의 합성

[201]



[202] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-ylboronic acid 4.8 g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[203] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A12 (5.0g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.

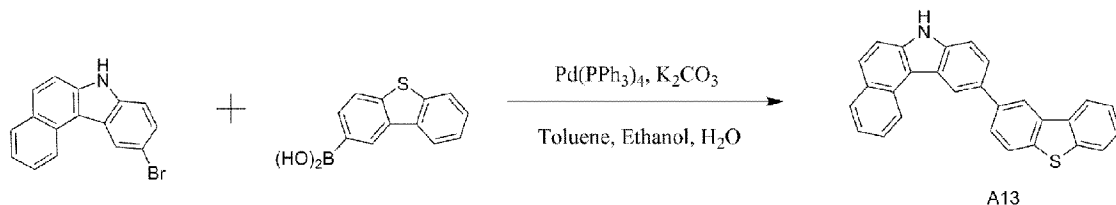
[204] GC-Mass (이론치: 409.52g/mol, 측정치: 409g/mol)

[205] ¹H-NMR: δ 1.73(m, 6H), 7.25(m, 1H), 7.34(m, 1H), 7.55~7.62(m, 7H), 7.76(s, 2H), 7.76~7.79(m, 3H), 8.16(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[206]

[207] [준비예 13] A13의 합성

[208]



[209] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), dibenzo[b,d]thiophen-2-ylboronic acid 4.6 g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

[210] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A13 (4.7g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

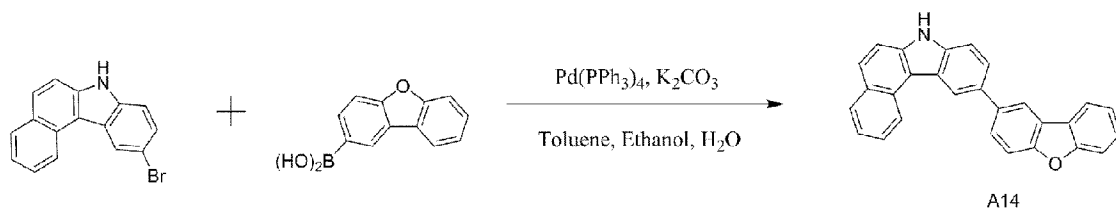
[211] GC-Mass (이론치: 399.51g/mol, 측정치: 399g/mol)

[212] ¹H-NMR: δ 7.50~7.51(m, 2H), 7.65~7.76(m, 6H), 7.88~7.89(m, 2H), 7.98~8.00(m, 3H), 8.15(d, 1H), 8.45~8.49(d, 2H), 10.01(s, 1H)

[213]

[214] [준비예 14] A14의 합성

[215]

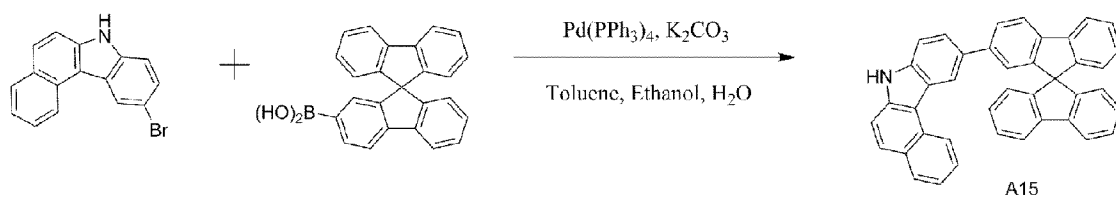


- [216] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), dibenzo[b,d]furane-2-ylboronic acid 4.3 g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.
- [217] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A14 (4.5g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.
- [218] GC-Mass (이론치: 383.44g/mol, 측정치: 383g/mol)
- [219] ¹H-NMR: δ 7.35~38(m, 2H), 7.65~7.85 (m, 12H), 8.15(d, 1H), 8.53(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[220]

[221] [준비예 15] A15의 합성

[222]

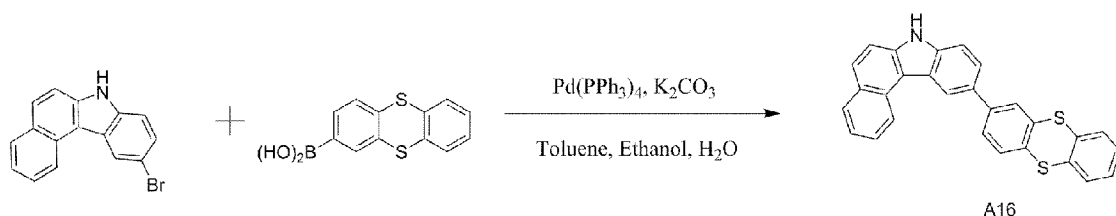


- [223] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9,9'-spirobi[fluorene]-2-ylboronic acid 7.3 g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.
- [224] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A15 (9.0g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.
- [225] GC-Mass (이론치: 531.64g/mol, 측정치: 531g/mol)
- [226] ¹H-NMR: δ 7.16~7.35(m, 8H), 7.65~7.75(m, 11H), 7.86~7.89(m, 3H), 8.16(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[227]

[228] [준비예 16] A16의 합성

[229]



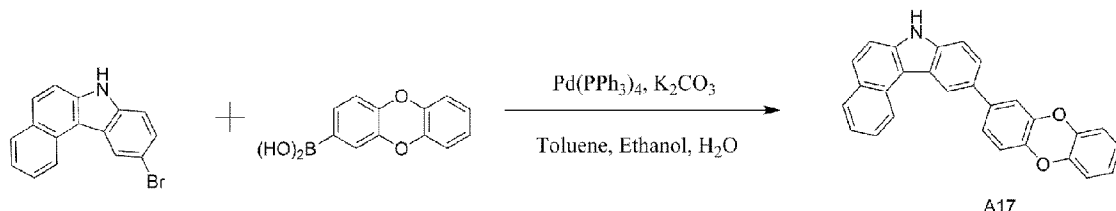
- [230] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), thianthren-2-ylboronic acid 5.3 g (20.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

- [231] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A16 (5.2g, 12.0mmol, 수율 71%)을 얻었다.
- [232] GC-Mass (이론치: 431.57g/mol, 측정치: 431g/mol)
- [233] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.99(m, 2H), 7.21~7.24(m, 5H), 7.63~7.67(m, 5H), 7.76(s, 1H), 7.87(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[234]

[235] [준비에 17] A17의 합성

[236]

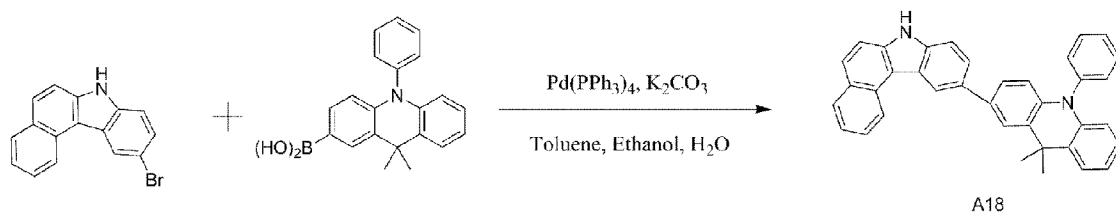


- [237] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), dibenzo[b,e][1,4]dioxin-2-ylboronic acid 4.6 g (20.2 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/ H_2O /Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C 에서 3시간 동안 교반하였다.
- [238] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A17 (4.9g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.
- [239] GC-Mass (이론치: 399.44g/mol, 측정치: 399g/mol)
- [240] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.83(m, 2H), 7.13~7.16(m, 3H), 7.41~7.43(m, 2H), 7.63~7.67(m, 5H), 7.76(s, 1H), 7.87(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[241]

[242] [준비에 18] A18의 합성

[243]



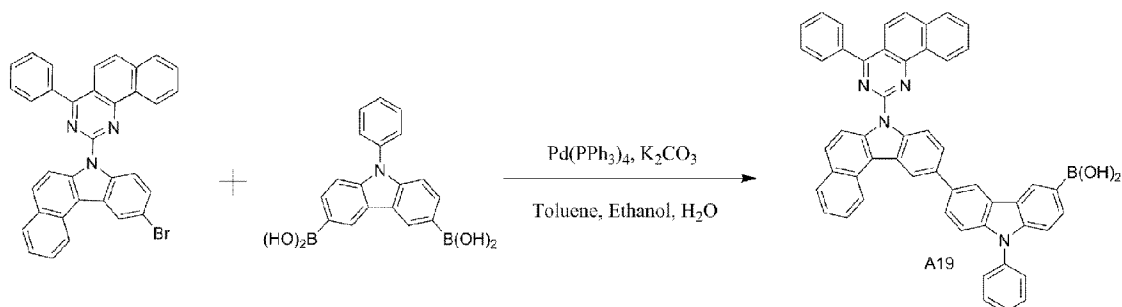
- [244] 질소 기류 하에서 10-bromo-7H-benzo[c]carbazole 5.0g (16.9 mmol), 9,9-dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroacridin-2-ylboronic acid 6.7 g (20.2 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/ H_2O /Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C 에서 3시간 동안 교반하였다.
- [245] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A18 (6.1g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.
- [246] GC-Mass (이론치: 500.63g/mol, 측정치: 500g/mol)

[247] $^1\text{H-NMR}$: δ 1.72(m, 6H), 6.35~6.54(m, 3H), 6.73~6.79(m, 4H), 7.11~7.20(m, 5H), 7.63~7.68(m, 5H), 7.76(s, 1H), 7.87(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.54(d, 1H), 10.01(s, 1H)

[248]

[249] [준비예 19] A19의 합성

[250]



[251] 질소 기류 하에서

10-bromo-7-(4-phenylbenzo[h]quinazolin-2-yl)-7H-benzo[c]carbazole 9.3g (16.9 mmol), 9-phenyl-9H-carbazole-3,6-diyl diboronic acid 6.7g (20.2 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.0g (5 mol%) 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/ H_2O /Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C 에서 3시간 동안 교반하였다.

[252] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A19 (9.2g, 12.1mmol, 수율 72%)을 얻었다.

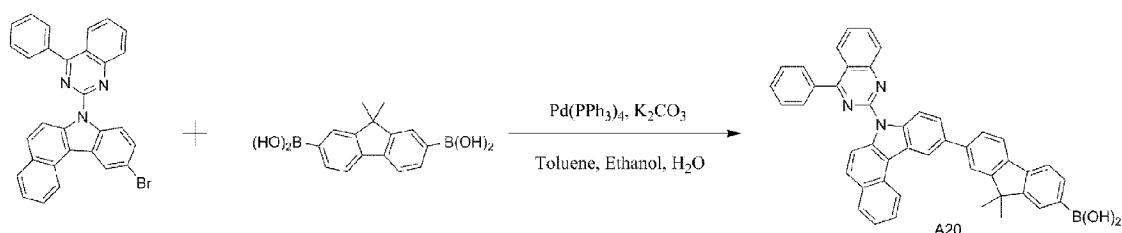
[253] GC-Mass (이론치: 756.66g/mol, 측정치: 756g/mol)

[254] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.0(s, 2H), 7.45~8.12(m, 27H), 8.16~8.81(m, 3H), 8.54(d, 1H)

[255]

[256] [준비예 20] A20의 합성

[257]



[258] 질소 기류 하에서 10-bromo-7-(4-phenylquinazolin-2-yl)-7H-benzo[c]carbazole 8.4g (16.9 mmol), 9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl diboronic acid 5.7g (20.2 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.0g (5 mol%), 및 potassium carbonate 7.0g (50.6 mmol)와 Toluene/ H_2O /Ethanol 80ml/40ml/40ml를 넣고 110°C 에서 3시간 동안 교반하였다.

[259] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 A20 (7.8g, 11.8mmol, 수율 70%)을 얻었다.

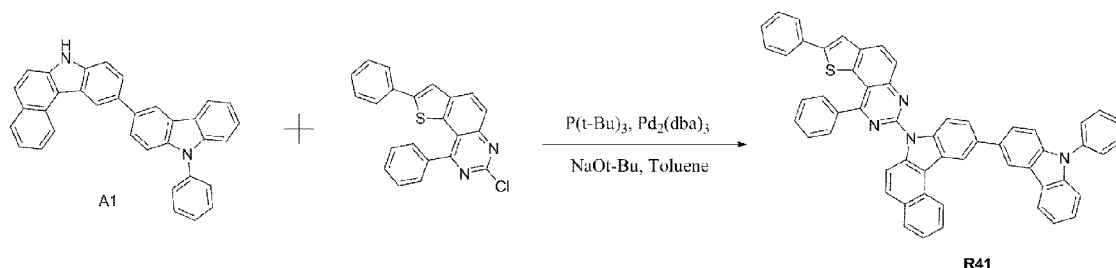
[260] GC-Mass (이론치: 657.57g/mol, 측정치: 657g/mol)

[261] $^1\text{H-NMR}$: δ 1.72(s, 6H), 2.0(s, 2H), 7.17(d, 1H), 7.34(s, 1H), 7.41(m, 1H), 7.51(m, 2H), 7.56(s, 1H), 7.64~7.67(m, 5H), 7.78~8.03(m, 9H), 8.16~8.81(m, 3H), 8.54(d, 1H)

[262]

[263] [합성예 1] R41의 합성

[264]



[265] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol),

7-chloro-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 5.0g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

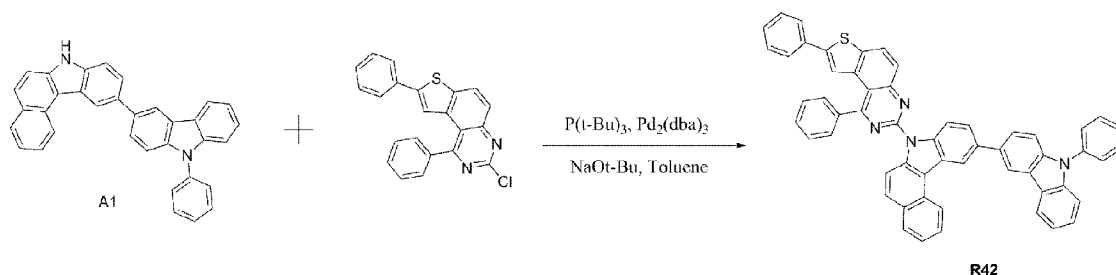
[266] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R41 6.3g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[267] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[268]

[269] [합성예 2] R42의 합성

[270]



[271] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol),

3-chloro-1,8-diphenylthieno[3,2-f]quinazoline 5.0g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

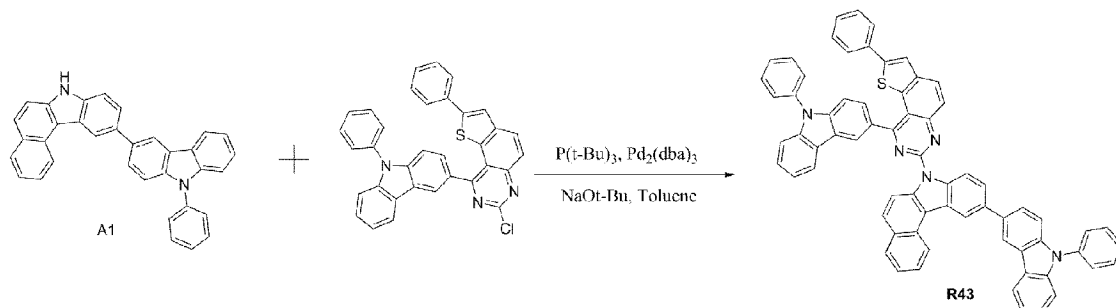
[272] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R42 6.3g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[273] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[274]

[275] [합성예 3] R43의 합성

[276]



[277]

질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol), 7-chloro-2-phenyl-9-(9-phenyl-9H-carbazole-3-yl)thieno[2,3-f]quinazoline 7.2g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[278]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R43 7.3g (7.7mmol, 수율 63%)을 얻었다.

[279]

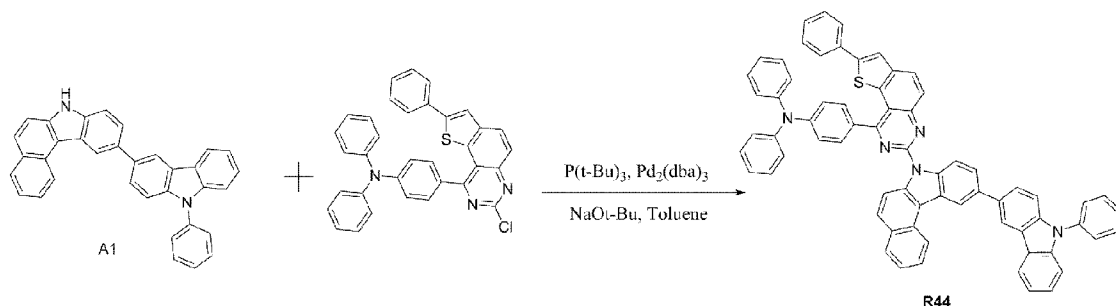
GC-Mass (이론치: 960.15g/mol, 측정치: 960g/mol)

[280]

[281]

[합성에 4] R44의 합성

[282]



[283]

질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol), 4-(7-chloro-2-phenylthieno[2,3-f]quinazoline-9-yl)-N,N-diphenylaniline 7.2g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[284]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R44 7.1g (7.4mmol, 수율 61%)을 얻었다.

[285]

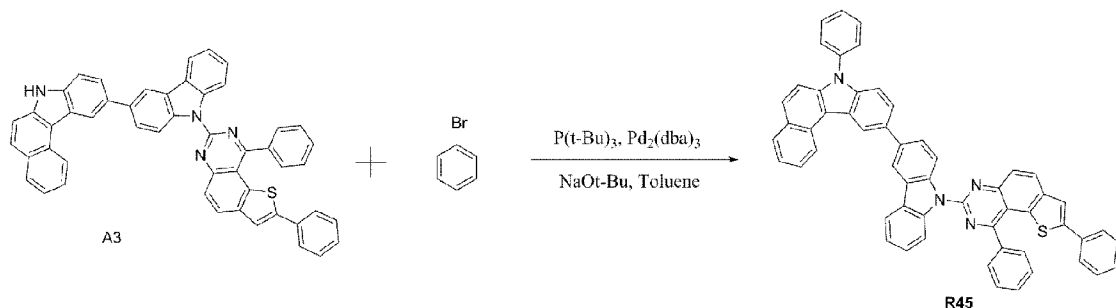
GC-Mass (이론치: 962.17g/mol, 측정치: 962g/mol)

[286]

[287]

[합성에 5] R45의 합성

[288]



[289] 질소 기류 하에서 A3 8.5g (11.8mmol), bromobenzene 2.0g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.7g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 4.1g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

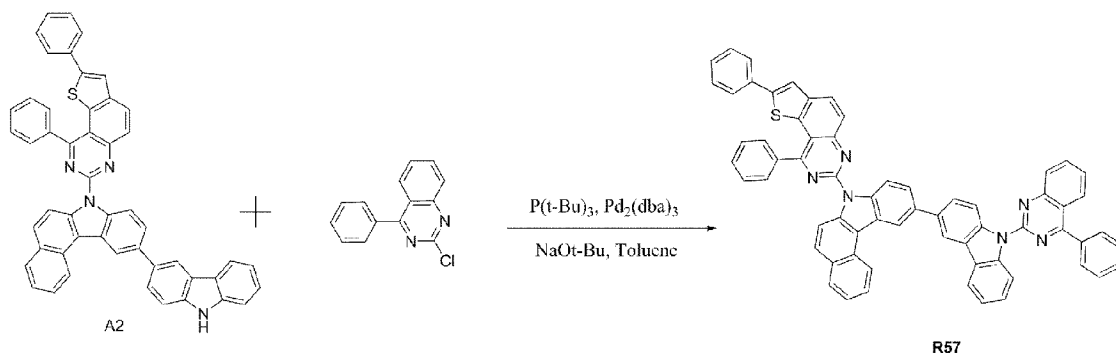
[290] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R45 6.1g (7.7mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[291] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[292]

[293] [합성에 6] R57의 합성

[294]



[295] 질소 기류 하에서 A2 8.5g (11.8mmol), 2-chloro-4-phenylquinazoline 3.1g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.7g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 4.1g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

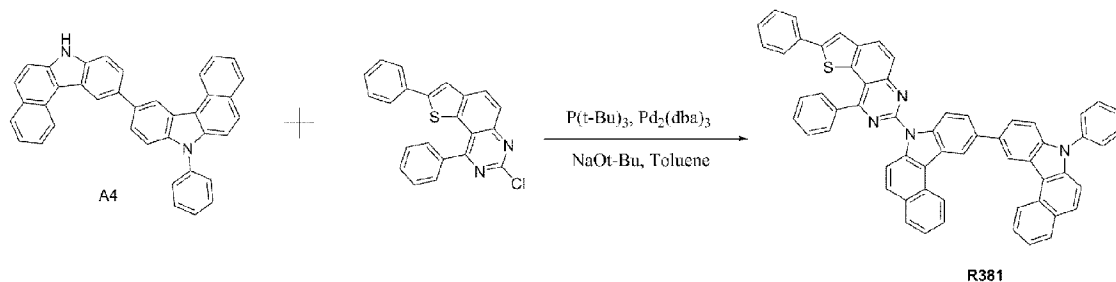
[296] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R57 7.1g (7.7mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[297] GC-Mass (이론치: 923.09g/mol, 측정치: 923g/mol)

[298]

[299] [합성에 7] R381의 합성

[300]



[301] 질소 기류 하에서 A4 6.4g (12.7mmol), 7-chloro-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 5.2g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

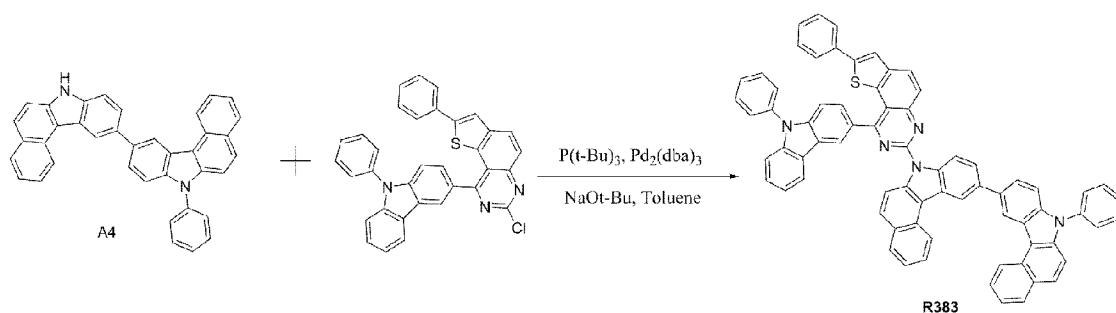
[302] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R381 7.1g (8.4mmol, 수율 66%)을 얻었다.

[303] GC-Mass (이론치: 845.02g/mol, 측정치: 845g/mol)

[304]

[305] [합성예 8] R383의 합성

[306]



[307] 질소 기류 하에서 A4 6.4g (12.7mmol), 7-chloro-2-phenyl-9-(9-phenyl-9H-carbazole-3-yl)thieno[2,3-f]quinazoline 7.5g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

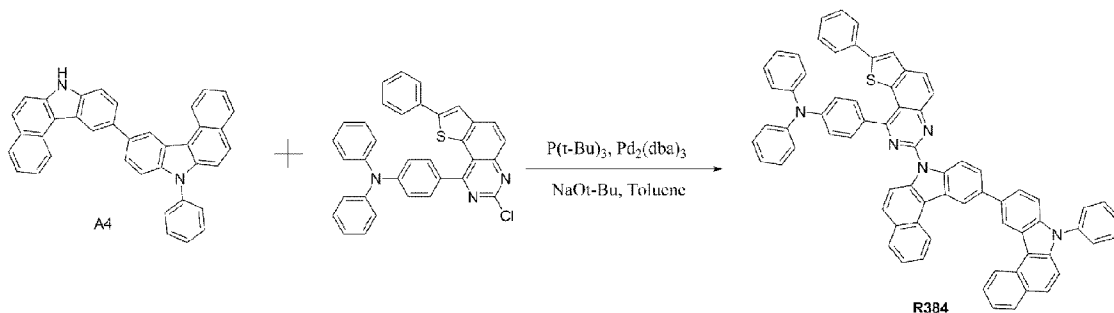
[308] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R383 8.4g (8.4mmol, 수율 66%)을 얻었다.

[309] GC-Mass (이론치: 1010.21g/mol, 측정치: 1010g/mol)

[310]

[311] [합성예 9] R384의 합성

[312]



[313] 질소 기류 하에서 A4 6.4g (12.7mmol), 4-(7-chloro-2-phenylthieno[2,3-f]quinazoline-9-yl)-N,N-diphenylaniline 7.5g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

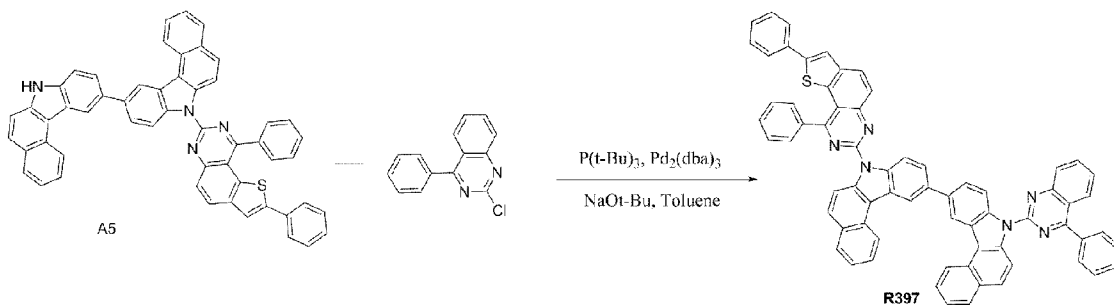
[314] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R384 8.5g (8.4mmol, 수율 66%)을 얻었다.

[315] GC-Mass (이론치: 1012.23g/mol, 측정치: 1012g/mol)

[316]

[317] [합성예 10] R397의 합성

[318]



[319] 질소 기류 하에서 A5 9.7g (12.7mmol), 2-chloro-4-phenylquinazoline 3.4g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

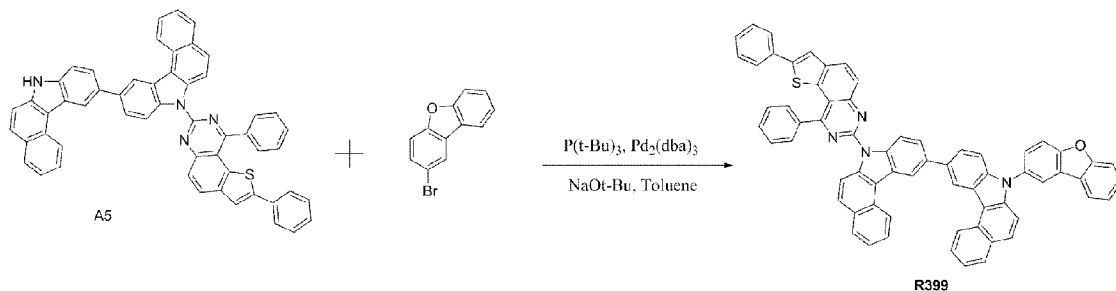
[320] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R397 8.0g (8.2mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[321] GC-Mass (이론치: 973.15g/mol, 측정치: 973g/mol)

[322]

[323] [합성예 11] R399의 합성

[324]



[325] 질소 기류 하에서 A5 9.7g (12.7mmol), 2-bromodibenzo[b,d]furane 3.4g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

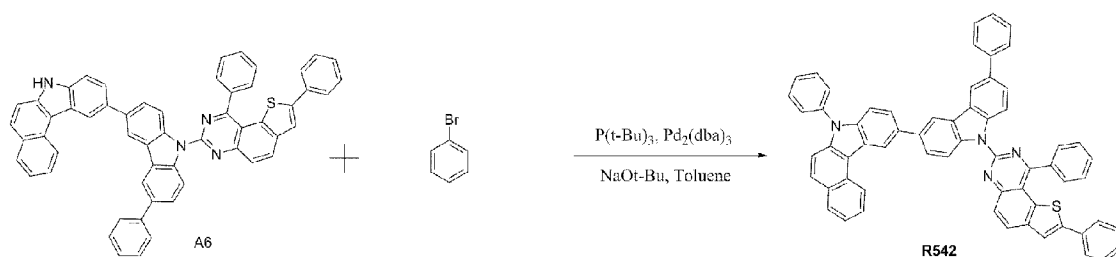
[326] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R399 7.3g (7.8mmol, 수율 62%)을 얻었다.

[327] GC-Mass (이론치: 935.10g/mol, 측정치: 935g/mol)

[328]

[329] [합성예 12] R542의 합성

[330]



[331] 질소 기류 하에서 A6 9.1g (12.1mmol), bromobenzene 3.4g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

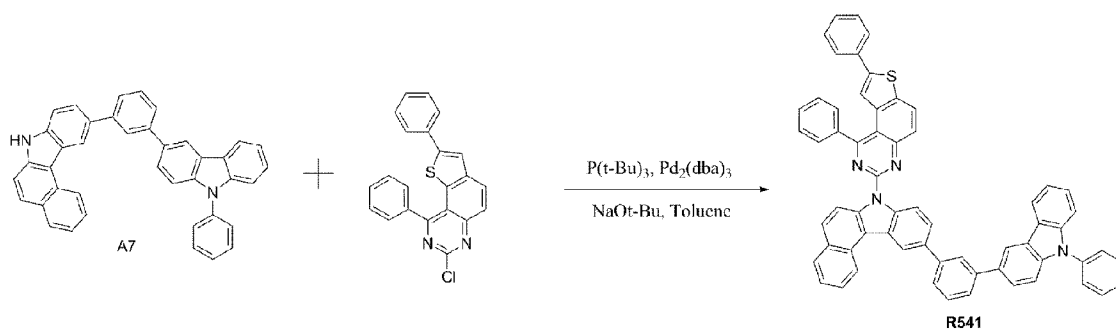
[332] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R542 6.9g (7.8mmol, 수율 62%)을 얻었다.

[333] GC-Mass (이론치: 871.06g/mol, 측정치: 871g/mol)

[334]

[335] [합성예 13] R541의 합성

[336]



[337] 질소 기류 하에서 A7 6.5g (12.1mmol), 7-chloro-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 4.4g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 의 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

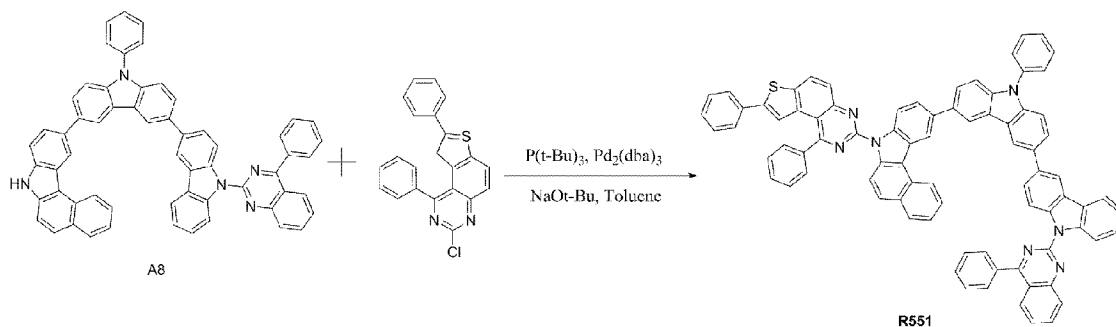
[338] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R541 6.8g (7.8mmol, 수율 64%)을 얻었다.

[339] GC-Mass (이론치: 871.06g/mol, 측정치: 871g/mol)

[340]

[341] [합성예 14] R551의 합성

[342]



[343] 질소 기류 하에서 A8 9.8g (11.8mmol), 3-chloro-1,8-diphenylthieno[3,2-f]quinazoline 4.3g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.4g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

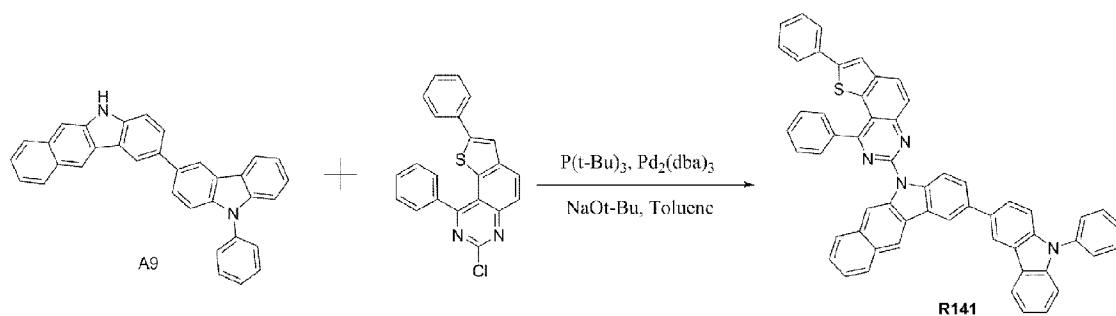
[344] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R551 8.4g (7.2mmol, 수율 61%)을 얻었다.

[345] GC-Mass (이론치: 1164.38g/mol, 측정치: 1164g/mol)

[346]

[347] [합성예 15] R141의 합성

[348]



[349] 질소 기류 하에서 A9 5.4g (11.8mmol), 7-chloro-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 4.2g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.4g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

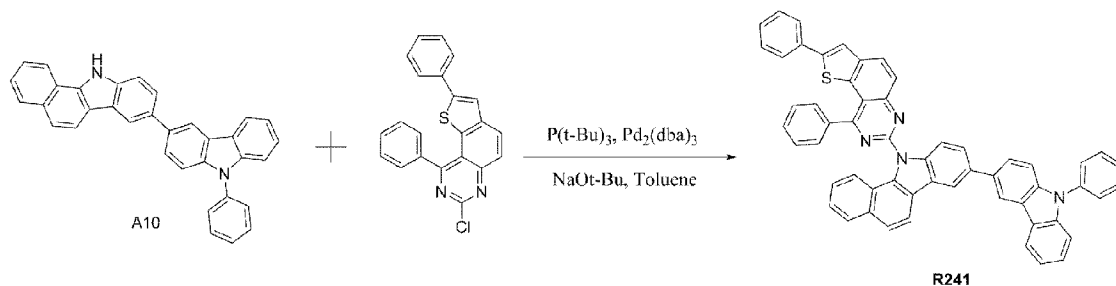
[350] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R141 5.7g (7.2mmol, 수율 61%)을 얻었다.

[351] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[352]

[353] [합성예 16] R241의 합성

[354]



[355] 질소 기류 하에서 A10 5.4g (11.8mmol), 7-chloro-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 4.8g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.4g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

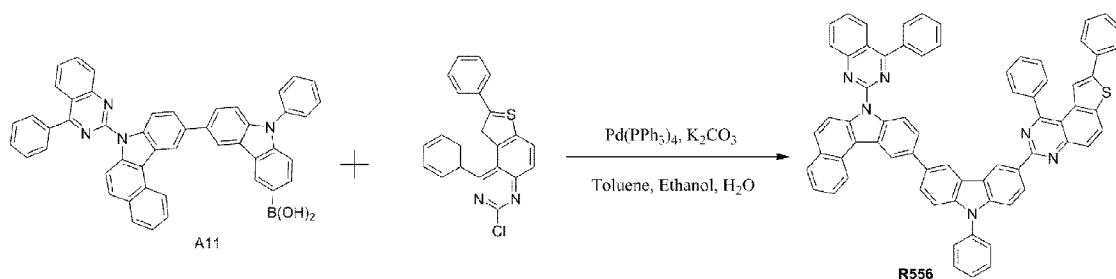
[356] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R241 5.7g (7.2mmol, 수율 61%)을 얻었다.

[357] GC-Mass (이론치: 794.96g/mol, 측정치: 794g/mol)

[358]

[359] [합성예 17] R556의 합성

[360]



[361] 질소 기류 하에서 A11 8.9g (12.7mmol), 3-chloro-1,8-diphenylthieno[3,2-f]quinazoline 4.6g (13.9mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.6g (38.0mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

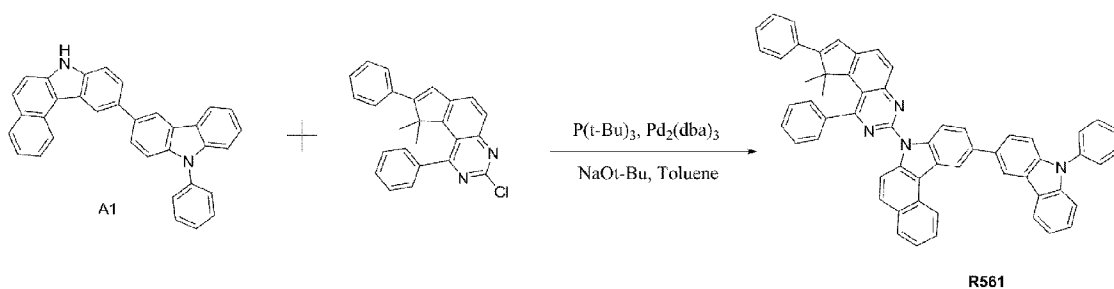
[362] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R556 7.7g (7.7mmol, 수율 61%)을 얻었다.

[363] GC-Mass (이론치: 999.19g/mol, 측정치: 999g/mol)

[364]

[365] [합성예 18] R561의 합성

[366]



[367] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol),

3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.1g (13.4mmol), Pd₂(dba)₃ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

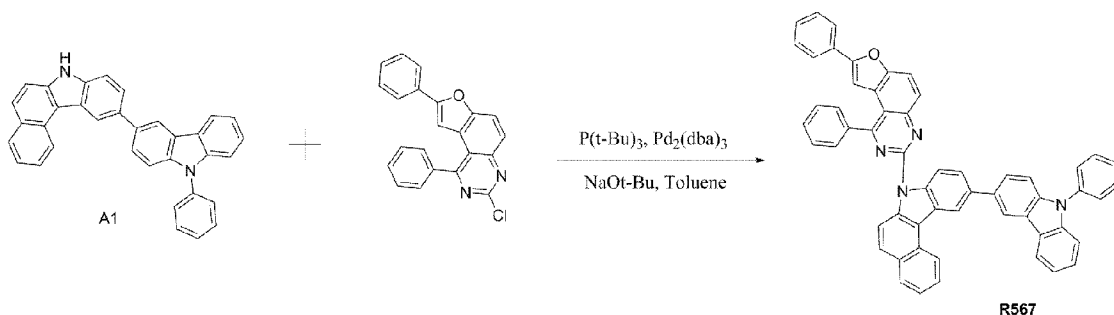
[368] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R561 6.4g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[369] GC-Mass (이론치: 804.98g/mol, 측정치: 804g/mol)

[370]

[371] [합성예 19] R567의 합성

[372]



[373] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol), 3-chloro-1,8-diphenylfuro[3,2-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), Pd₂(dba)₃ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

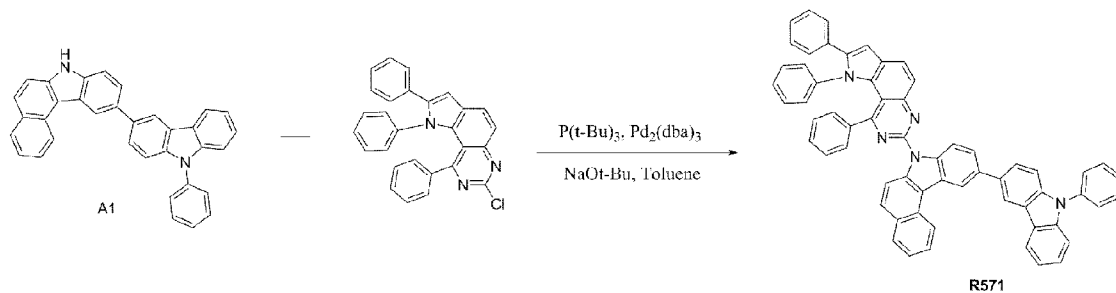
[374] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R567 6.0g (7.7mmol, 수율 63%)을 얻었다.

[375] GC-Mass (이론치: 778.90g/mol, 측정치: 778g/mol)

[376]

[377] [합성예20] R571의 합성

[378]



[379] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol),

7-chloro-1,2,9-triphenyl-1H-pyrrolo[2,3-f]quinazoline 5.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

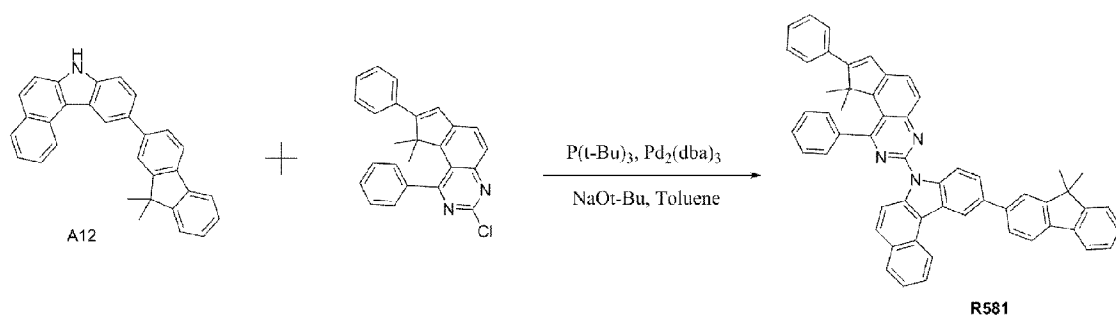
[380] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R571 6.4g (7.5mmol, 수율 62%)을 얻었다.

[381] GC-Mass (이론치: 854.01g/mol, 측정치: 854g/mol)

[382]

[383] [합성예 21] R581의 합성

[384]



[385] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol),

3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.1g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

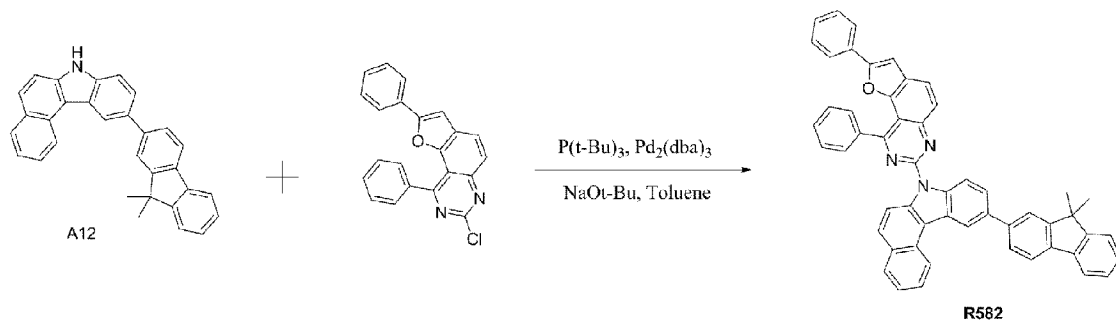
[386] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R581 6.1g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[387] GC-Mass (이론치: 775.94g/mol, 측정치: 775g/mol)

[388]

[389] [합성예 22] R582의 합성

[390]



[391] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol), 7-chloro-2,9-diphenylfuro[2,3-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

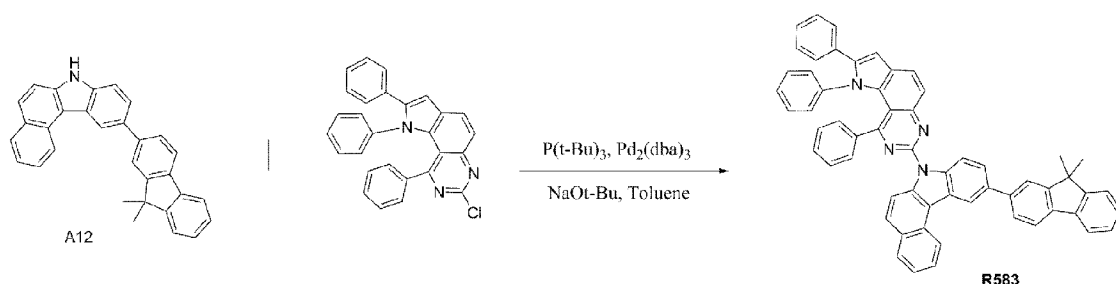
[392] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R582 5.6g (7.7mmol, 수율 63%)을 얻었다.

[393] GC-Mass (이론치: 729.86g/mol, 측정치: 729g/mol)

[394]

[395] [합성예23] R583의 합성

[396]



[397] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol), 7-chloro-1,2,9-triphenyl-1H-pyrrolo[2,3-f]quinazoline 5.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol) Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

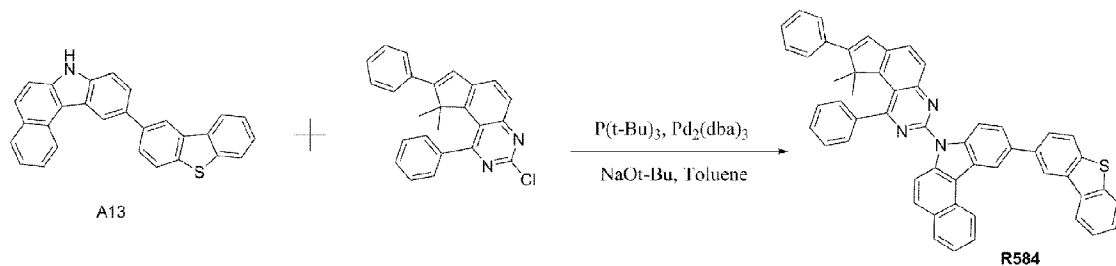
[398] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R583 6.1g (7.5mmol, 수율 62%)을 얻었다.

[399] GC-Mass (이론치: 804.98g/mol, 측정치: 804g/mol)

[400]

[401] [합성예 24] R584의 합성

[402]



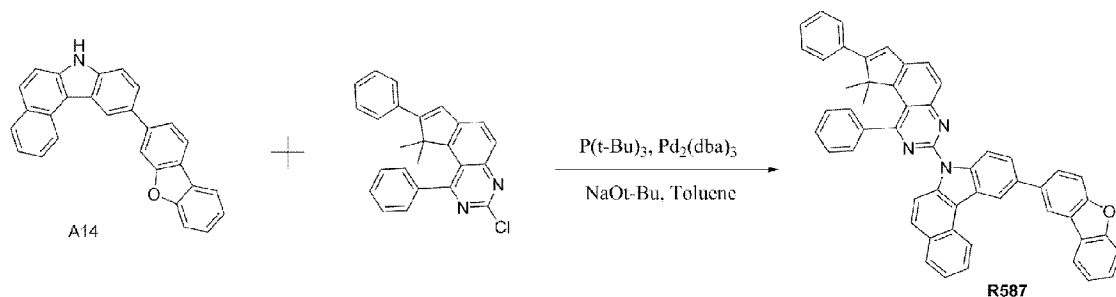
- [403] 질소 기류 하에서 A13 4.7g (11.8mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.0g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.4g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.
- [404] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R584 5.7g (7.7mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[405] GC-Mass (이론치: 745.93g/mol, 측정치: 745g/mol)

[406]

[407] [합성예 25] R587의 합성

[408]



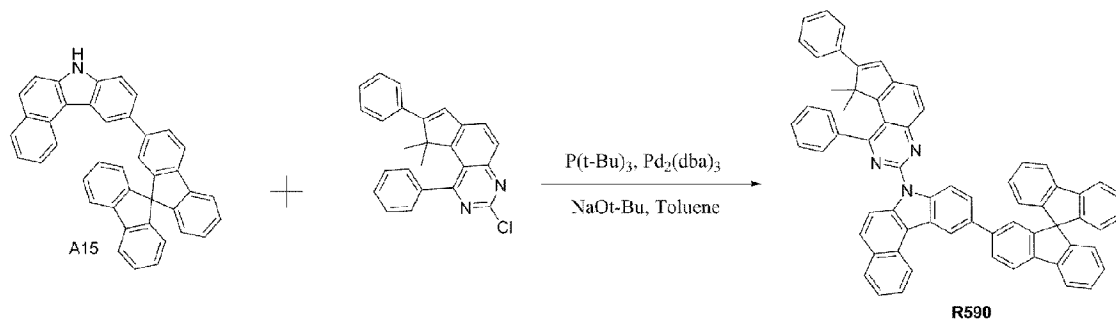
- [409] 질소 기류 하에서 A14 4.5g (11.8mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.0g (13.0mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.4g (35.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.
- [410] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R587 5.6g (7.7mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[411] GC-Mass (이론치: 729.86g/mol, 측정치: 729g/mol)

[412]

[413] [합성예 26] R590의 합성

[414]



[415]

질소 기류 하에서 A15 6.5g (12.1mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.1g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[416]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R590 6.9g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[417]

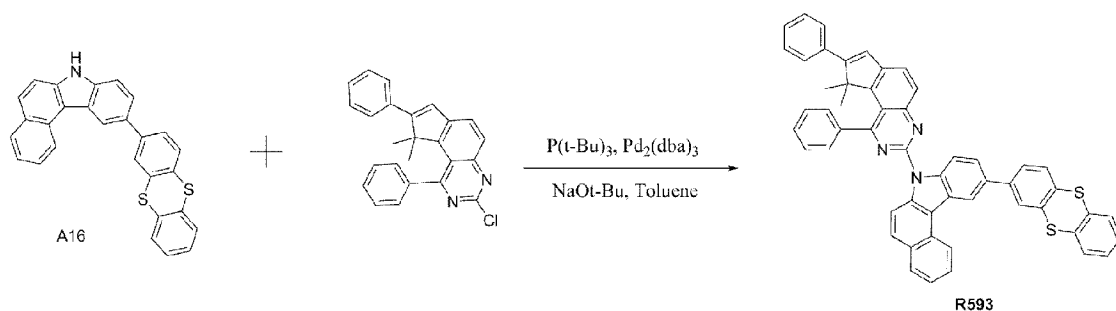
GC-Mass (이론치: 878.07g/mol, 측정치: 878g/mol)

[418]

[419]

[합성예 27] R593의 합성

[420]



[421]

질소 기류 하에서 A16 5.2g (12.0mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.0g (13.2mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (35.9mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[422]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R593 6.1g (7.8mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[423]

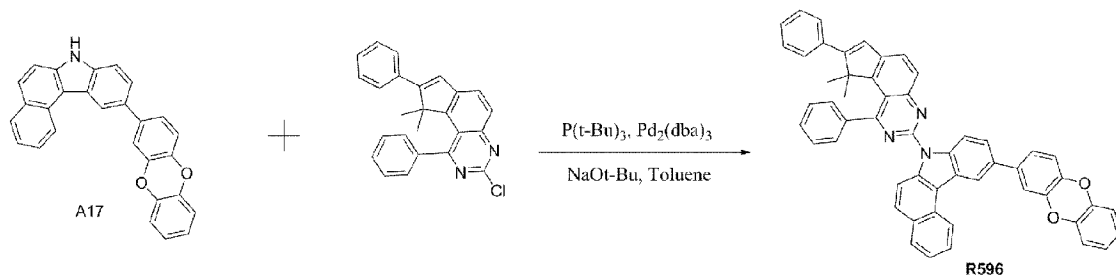
GC-Mass (이론치: 778.00g/mol, 측정치: 778g/mol)

[424]

[425]

[합성예 28] R596의 합성

[426]



[427]

질소 기류 하에서 A17 4.9g (12.1mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.1g (13.4mmol), Pd₂(dba)₃ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[428]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R596 5.9g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[429]

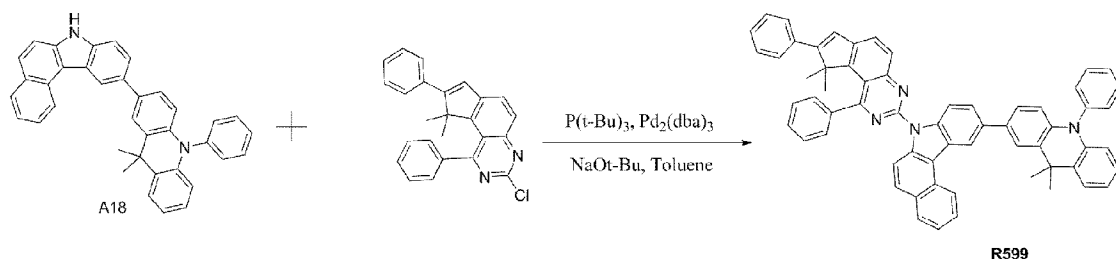
GC-Mass (이론치: 745.85g/mol, 측정치: 745g/mol)

[430]

[431]

[합성예 29] R599의 합성

[432]



[433]

질소 기류 하에서 A18 6.1g (12.1mmol), 3-chloro-9,9-dimethyl-1,8-diphenyl-9H-cyclopenta[f]quinazoline 5.1g (13.4mmol), Pd₂(dba)₃ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

[434]

반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R599 6.7g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[435]

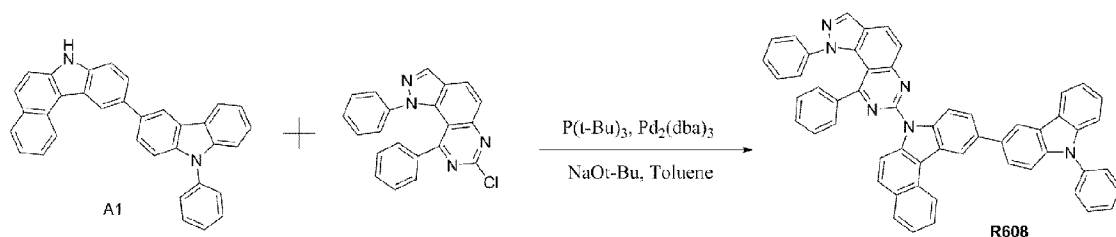
GC-Mass (이론치: 847.06g/mol, 측정치: 847g/mol)

[436]

[437]

[합성예 30] R608의 합성

[438]



[439]

질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol),

7-chloro-1,9-diphenyl-1H-pyrazolo[3,4-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

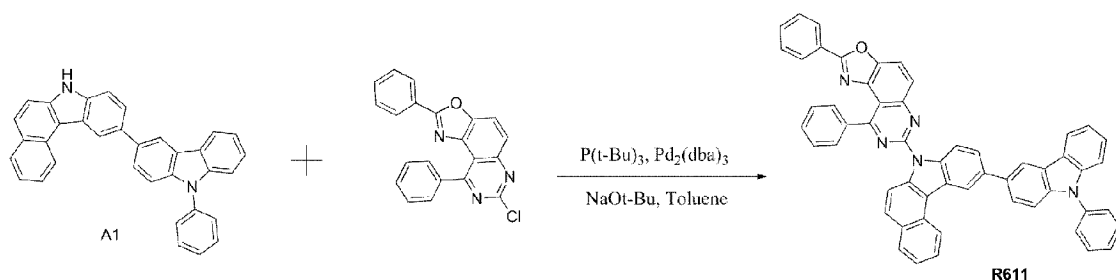
[440] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R608 6.1g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[441] GC-Mass (이론치: 778.90g/mol, 측정치: 778g/mol)

[442]

[443] [합성예 31] R611의 합성

[444]



[445] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol), 7-chloro-2,9-diphenyloxazolo[4,5-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

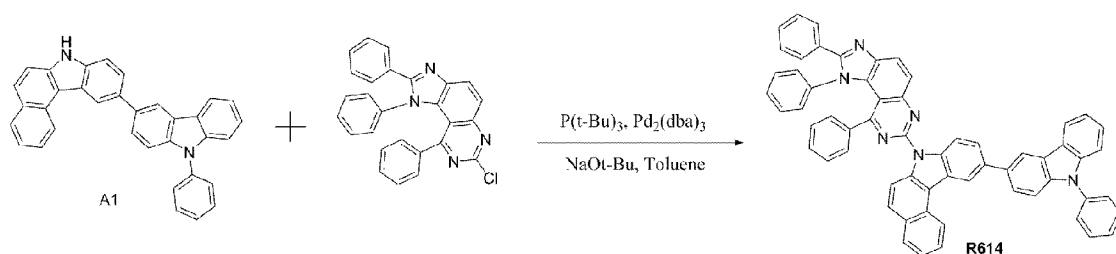
[446] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R611 6.2g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[447] GC-Mass (이론치: 779.88g/mol, 측정치: 799g/mol)

[448]

[449] [합성예 32] R614의 합성

[450]



[451] 질소 기류 하에서 A1 5.6g (12.1mmol), 7-chloro-1,2,9-triphenyl-1H-imidazo[4,5-f]quinazoline 5.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

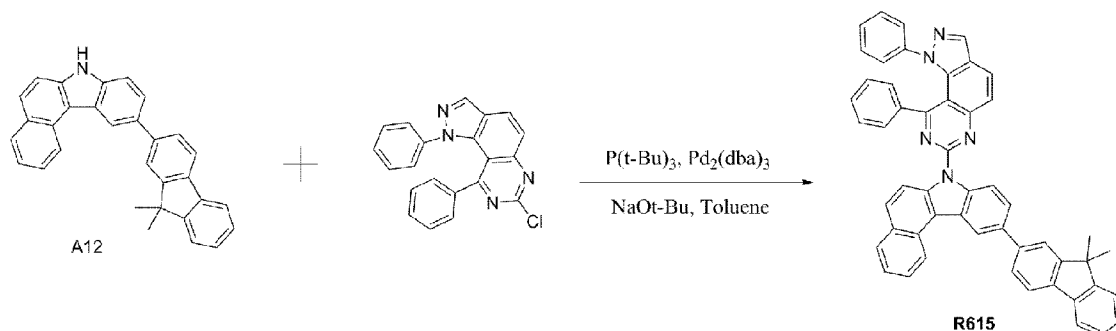
[452] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R614 6.8g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[453] GC-Mass (이론치: 854.99g/mol, 측정치: 854g/mol)

[454]

[455] [합성예 33] R615의 합성

[456]



[457] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol), 7-chloro-1,9-diphenyl-1H-pyrazolo[3,4-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

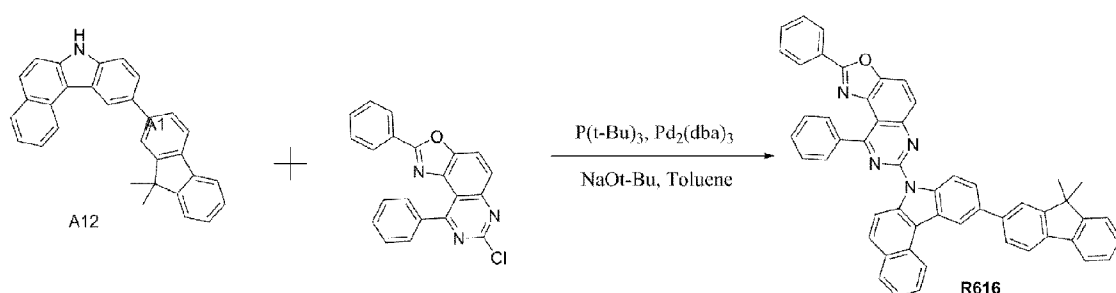
[458] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R615 5.8g (7.9mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[459] GC-Mass (이론치: 729.87g/mol, 측정치: 729g/mol)

[460]

[461] [합성예 34] R616의 합성

[462]



[463] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol), 7-chloro-2,9-diphenyloxazolo[4,5-f]quinazoline 4.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

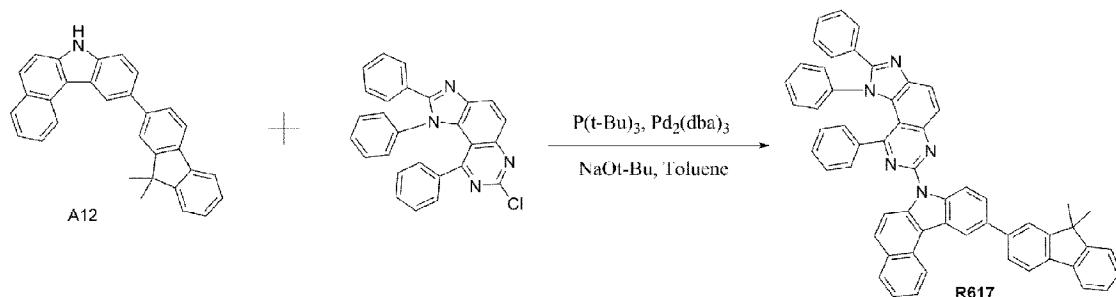
[464] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R616 5.6g (7.7mmol, 수율 63%)을 얻었다.

[465] GC-Mass (이론치: 730.85g/mol, 측정치: 730g/mol)

[466]

[467] [합성예 35] R617의 합성

[468]



[469] 질소 기류 하에서 A12 5.0g (12.1mmol), 7-chloro-1,2,9-triphenyl-1H-imidazo[4,5-f]quinazoline 5.8g (13.4mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.6g (5 mol%), tri-*tert*-butylphosphine 0.1g (0.6mmol) 및 Sodium *tert*-butoxide 3.5g (36.4mmol)와 Toluene 100ml를 넣고 110°C에서 4시간 동안 교반하였다.

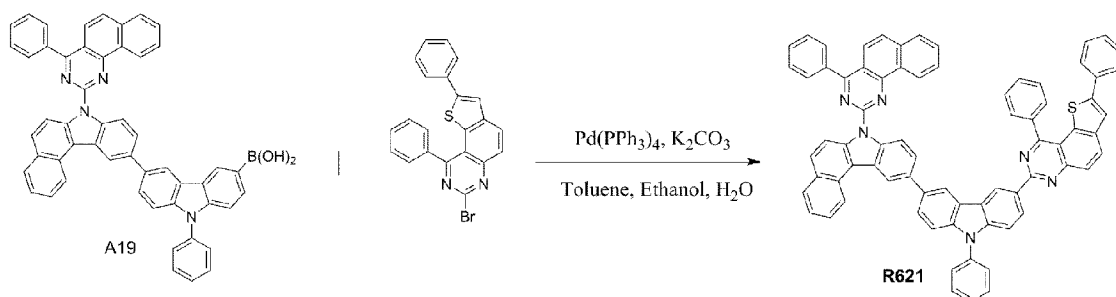
[470] 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R617 6.1g (7.5mmol, 수율 62%)을 얻었다.

[471] GC-Mass (이론치: 805.96g/mol, 측정치: 805g/mol)

[472]

[473] [합성예 36] R621의 합성

[474]



[475] 질소 기류 하에서 A19 9.2g (12.1 mmol), 7-bromo-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 6.1g (14.5 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.7g (5 mol%) 및 potassium carbonate 7.0g (36.3 mmol)를 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml에 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.

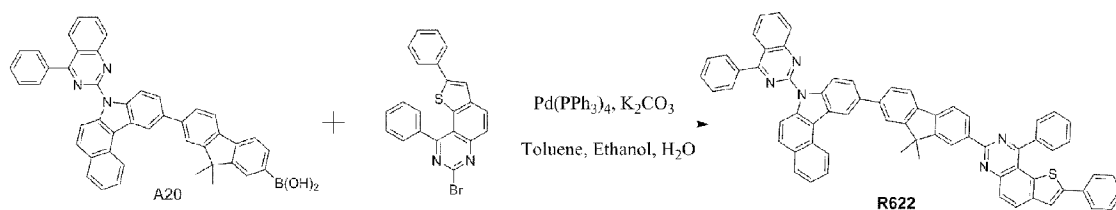
[476] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R621 (9.1g, 8.7mmol, 수율 72%)을 얻었다.

[477] GC-Mass (이론치: 1049.25g/mol, 측정치: 1049g/mol)

[478]

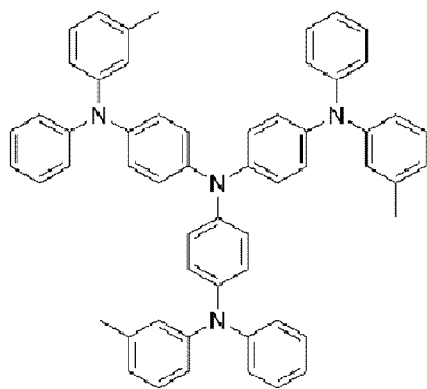
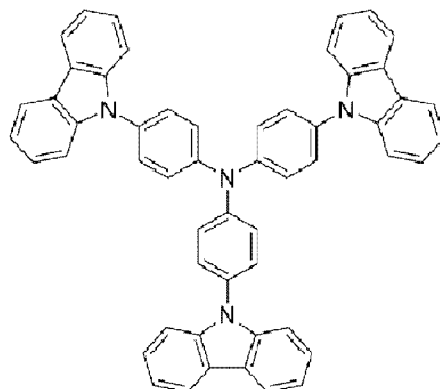
[479] [합성예 37] R622의 합성

[480]

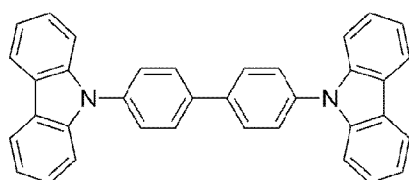
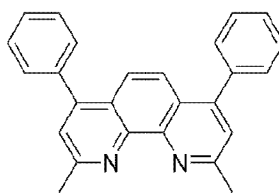


- [481] 질소 기류 하에서 A19 7.8g (11.8 mmol), 7-bromo-2,9-diphenylthieno[2,3-f]quinazoline 5.9g (14.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.7g (5 mol%) 및 potassium carbonate 4.9g (35.4 mmol)를 Toluene/H₂O/Ethanol 80ml/40ml/40ml에 넣고 110°C에서 3시간 동안 교반하였다.
- [482] 반응 종료 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 유기층을 분리하고 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 R622 (8.1g, 8.5mmol, 수율 72%)을 얻었다.
- [483] GC-Mass (이론치: 950.16g/mol, 측정치: 950g/mol)
- [484]
- [485] [실시에 1 내지 32] 적색 유기 전계 발광 소자의 제작
- [486] 합성예에서 합성한 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 적색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [487] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수로 초음파 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.
- [488] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/90% 합성예 1 내지 30, 36, 37의 각각의 화합물 + 10% (piq)₂Ir(acac) (300 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [489]
- [490] [비교예 1]
- [491] 발광 호스트 물질로서 화합물 R41 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 적색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [492]
- [493] [비교예 2]
- [494] 발광 호스트 물질로서 화합물 R41 대신 D1을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 적색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [495]
- [496] 사용된 m-MTDATA, TCTA, (piq)₂Ir(acac), BCP, Alq₃, CBP 및 D1의 구조는 하기와 같다.

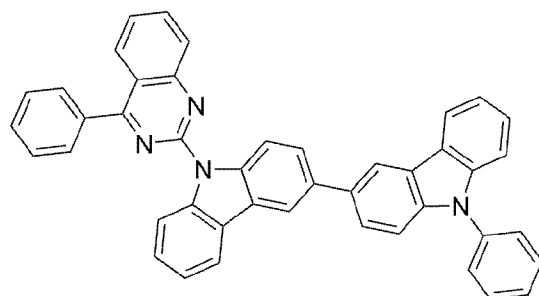
[497]

**m-MTDATA****TCTA**

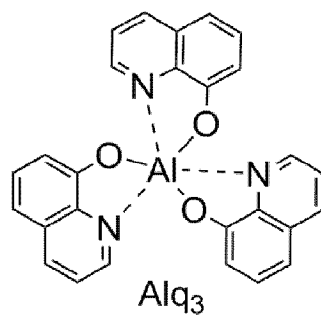
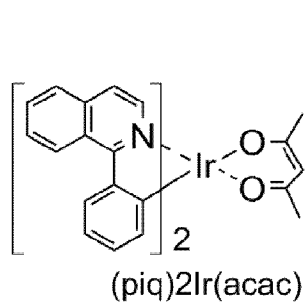
[498]

**CBP****BCP**

[499]

**D1**

[500]



[501]

[502] [평가예 1]

[503] 실시예 1 내지 32, 비교예 1 및 2에서 제작한 각각의 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 발광피크 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[504] [표1]

샘플	발광층 호스트	구동전압 (V)	발광피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 1	R41	4.0	621	16.5
실시예 2	R42	4.1	621	16.4
실시예 3	R43	4.1	621	17.8
실시예 4	R44	4.3	621	17.2
실시예 5	R45	4.3	621	16.5
실시예 6	R57	4.3	621	17.4
실시예 7	R381	4.2	621	17.8
실시예 8	R383	4.5	621	17.1
실시예 9	R384	4.4	621	17.1
실시예 10	R397	4.3	621	16.3
실시예 11	R399	4.2	621	17.1
실시예 12	R542	4.6	621	15.8
실시예 13	R541	4.2	621	15.8
실시예 14	R551	4.5	621	15.9
실시예 15	R141	4.1	621	16.3
실시예 16	R241	4.2	621	18.7
실시예 17	R556	4.3	621	17.2
실시예 18	R561	4.4	621	16.3
실시예 19	R567	4.1	621	18.7
실시예 20	R571	4.2	621	19.2
실시예 21	R581	3.0	621	15.9
실시예 22	R582	3.1	621	17.5
실시예 23	R583	3.3	621	15.9
실시예 24	R584	3.5	621	15.2
실시예 25	R587	3.2	621	16.7
실시예 26	R590	3.5	623	15.3
실시예 27	R593	3.1	621	16.2
실시예 28	R596	3.0	621	16.1

실시예 29	R599	3.2	621	17.3
실시예 30	R608	3.3	621	15.1
실시예 31	R621	3.5	621	16.3
실시예 32	R622	3.6	621	15.5
비교예 1	CBP	5.7	622	9.2
비교예 2	D1	4.2	622	14.7

[505] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 적색 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료로 사용한 경우(실시예 1 내지 32)가 종래 CBP를 적색 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료로 사용한 경우(비교예 1)에 비해 효율 및 구동전압이 우수한 것을 알 수 있었고, D1을 적색 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료로 사용한 경우(비교예 2)에 비해 효율이 우수한 것을 알 수 있었다.

[506]

[507] [실시예 33 내지 36] 유기 전계 발광 소자의 제작

[508] ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수로 초음파 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[509] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/ 합성예 4, 25, 26, 28의 각각의 화합물 (80 nm)/DS-H522(주두산전자) + 5% DS-501(주두산전자) (300 nm)/BCP (10 nm)/Alq3 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순서로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[510]

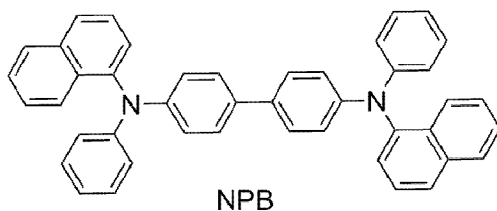
[511] [비교예 3]

[512] 정공 수송층 물질로 사용된 화합물 R44 대신 NPB를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 33과 동일한 과정으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[513]

[514] 사용된 NPB의 구조는 하기와 같다.

[515]



[516]

[517] [평가예 2]

[518] 실시예 33 내지 36, 비교예 4에서 제작한 각각의 유기 전계 발광 소자에 대하여

전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[519] [표2]

샘플	정공 수송층	구동 전압 (V)	전류효율 (cd/A)
실시예 33	R44	2.9	22.2
실시예 34	R587	3.0	24.5
실시예 35	R590	3.6	36.8
실시예 36	R596	3.9	34.8
비교예 3	NPB	5.3	18.0

[520] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층 재료로 사용한 경우(실시예 33 내지 36)가 종래 NPB를 사용한 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층 재료로 사용한 경우(비교예 3)에 비해 효율 및 구동전압이 우수한 것을 알 수 있었다.

[521]

[522] [실시예 37 내지 43] 유기 전계 발광 소자의 제조

[523] ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고, 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[524] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205(㈜두산전자) (80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5% DS-405(㈜두산전자) (30 nm)/ 합성예 1, 18, 31 내지 35의 각각의 화합물 (80 nm) /LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[525]

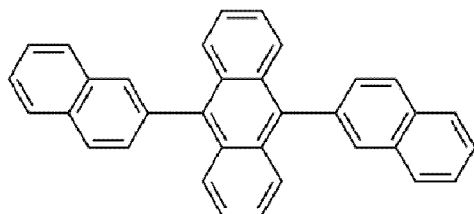
[526] [비교예 4] 유기 전계 발광 소자의 제조

[527] 전자 수송층의 물질로 사용된 화합물 R41 대신 Alq₃을 사용하여 30 nm로 증착하는 것을 제외하고는 실시예 37과 동일한 과정으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[528]

[529] 사용된 ADN의 구조는 하기와 같다.

[530]



ADN

[531]

[532] [평가예 3]

[533] 실시예 37 내지 43, 비교예 4에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm^2 에서의 구동전압, 전류효율, 발광파장을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[534] [표3]

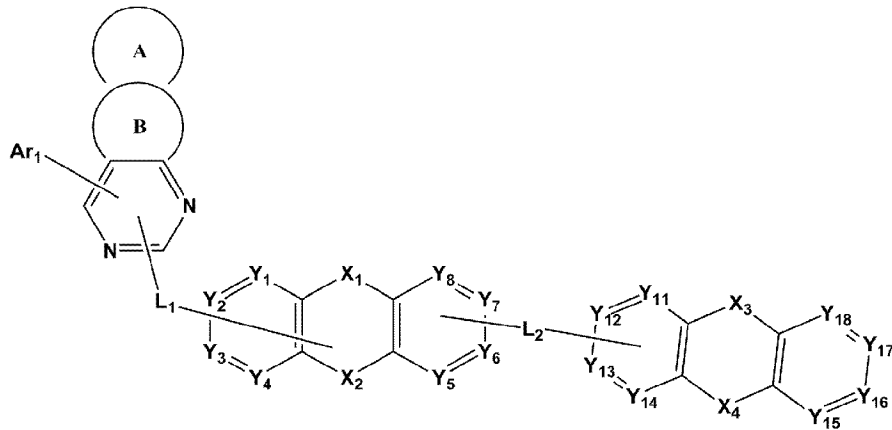
샘플	전자 수송층	구동전압 (V)	전류효율 (cd/A)	발광피크 (nm)
실시예 37	R41	2.8	9.9	458
실시예 38	R561	2.9	9.8	458
실시예 39	R611	3.0	9.9	458
실시예 40	R614	3.1	10.6	458
실시예 41	R615	3.4	11.8	458
실시예 42	R616	3.5	12.3	458
실시예 43	R617	3.4	13.2	458
비교예 4	Alq ₃	5.2	5.4	458

[535] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 유기 전계 발광 소자의 전자 수송층 재료로 사용한 경우(실시예 38 내지 43)가 종래 Alq₃를 사용한 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층 재료로 사용한 경우(비교예 4)에 비해 효율 및 구동전압이 우수한 것을 알 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 N, O, S 중 하나 이상의 원자를 함유 또는 비함유하는 5원 고리이고,
B는 6원 방향족 고리이고,

Ar₁은 수소, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

L₁ 및 L₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 혹은 C₆~C₆₀의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 L₁은 X₁, X₂, Y₁ 내지 Y₄ 중 어느 하나의 탄소 또는 질소와 연결되고,

X₁은 NR₁ 또는 CR₂R₃이고,

X₂ 내지 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합이거나, 혹은 S, O, NR₄ 및 CR₅R₆로 이루어진 군에서 선택되고, 이때 X₂ 및 X₄ 중 하나 이상은 단일결합이며, X₃ 및 X₄가 모두 단일결합인 경우는 제외하고,

Y₁ 내지 Y₈ 및 Y₁₁ 내지 Y₁₈은 각각 독립적으로 CR₇이고, 이때 복수의 R₇는 서로 동일하거나 상이하며,

R₁ 내지 R₇는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 혹은 인접한 기와 결합하여 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하며,

상기 A의 5원 고리와, B의 6원 방향족 고리와, 상기 Ar₁의 아릴기, 헤테로아릴기와, 상기 L₁ 및 L₂의 아릴렌기, 헤테로아릴렌기와, 상기 R₁ 내지 R₇의 아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, C₁~C₄₀의 알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의

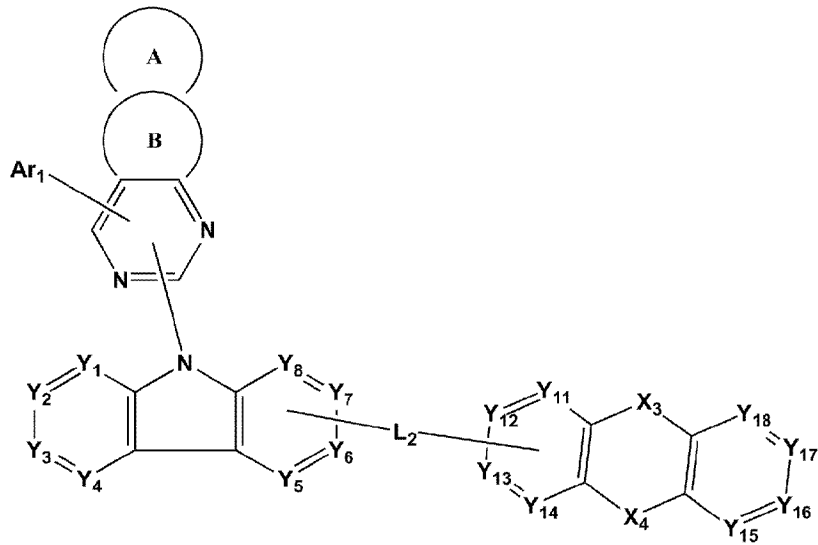
헤테로아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[청구항 2]

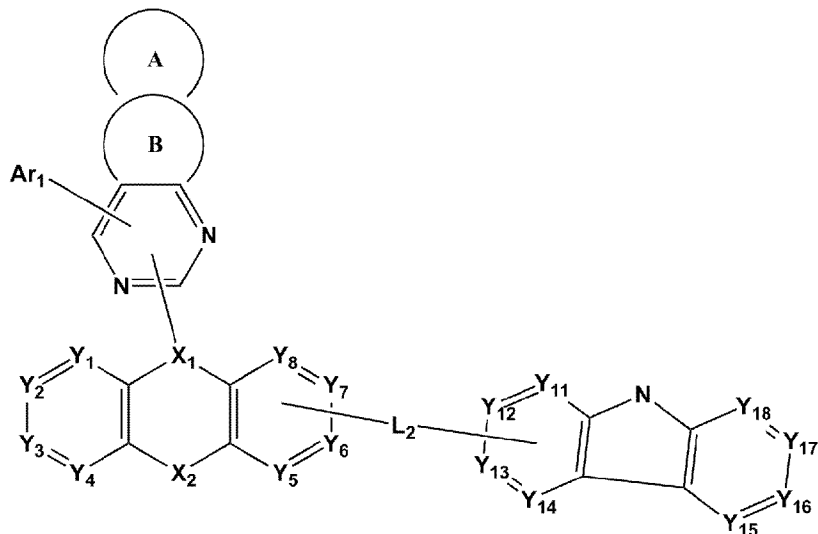
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 5 중 어느 하나로 표시되는 것인 화합물.

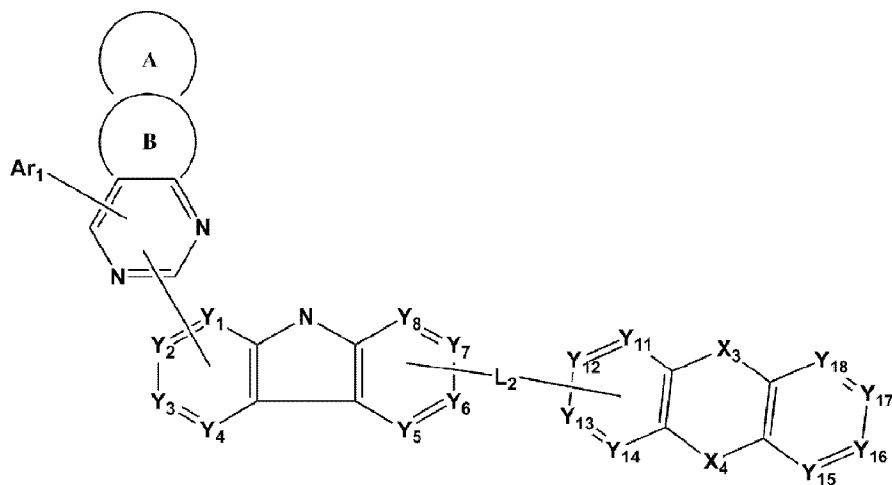
[화학식 2]



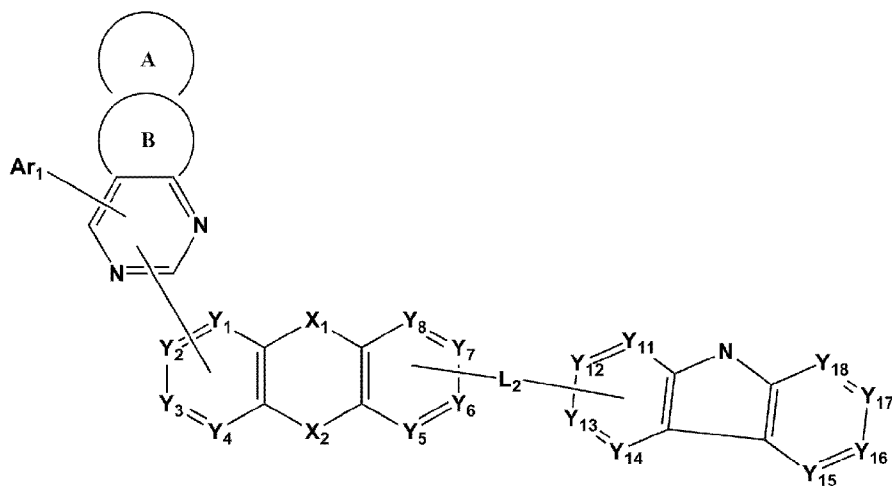
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 5에서,

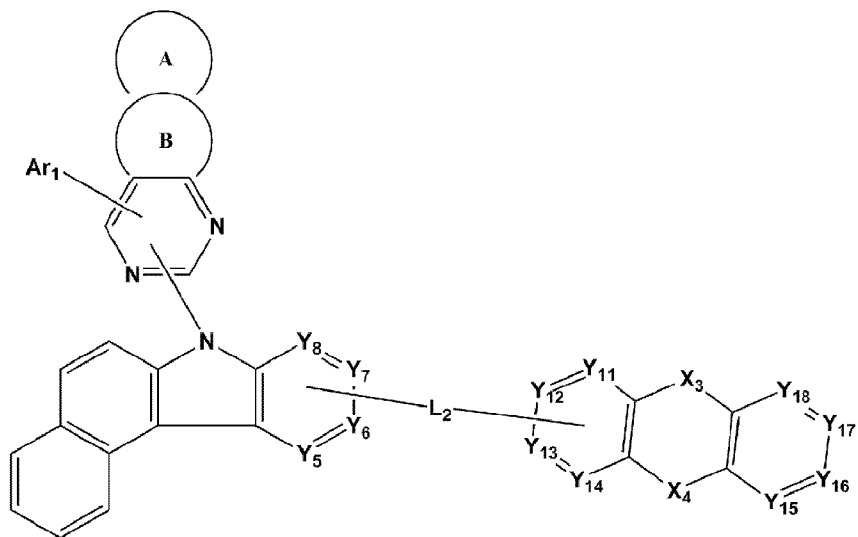
A, B, Ar₁, L₂, X₁ 내지 X₄, Y₁ 내지 Y₈, Y₁₁ 내지 Y₁₈은 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 3]

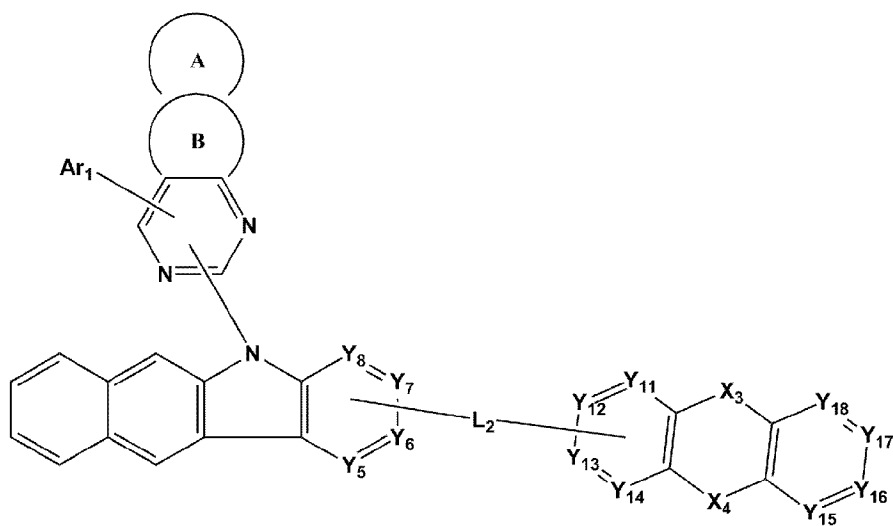
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 것인 화합물.

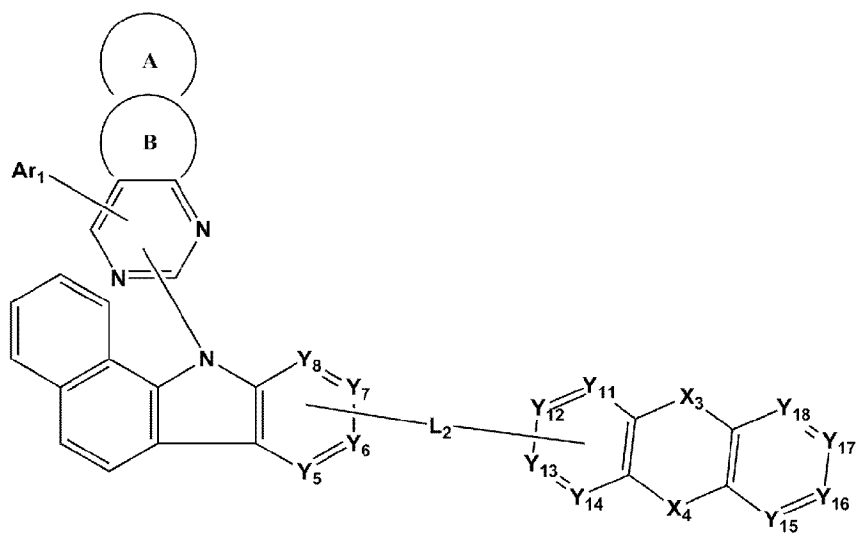
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 6 내지 8에서,

A, B, Ar₁, L₂, X₃, X₄, Y₅ 내지 Y₈, Y₁₁ 내지 Y₁₈은 제1항에서 정의한 바와

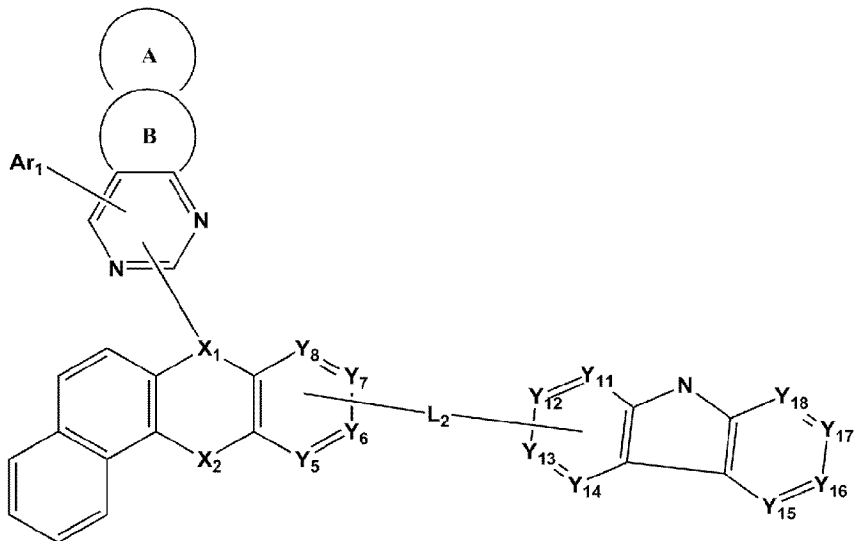
같다.

[청구항 4]

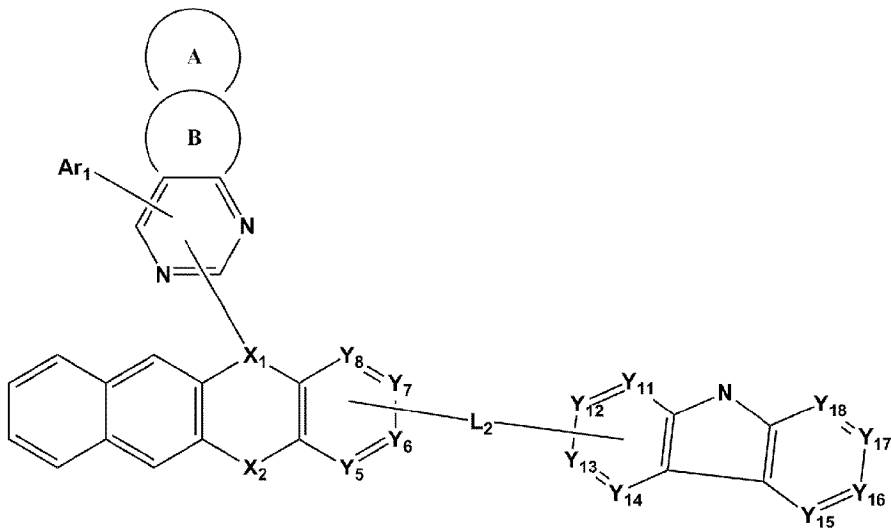
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 9 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 것인 화합물.

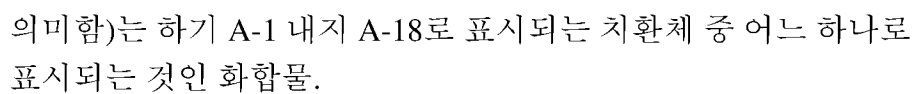
[화학식 9]

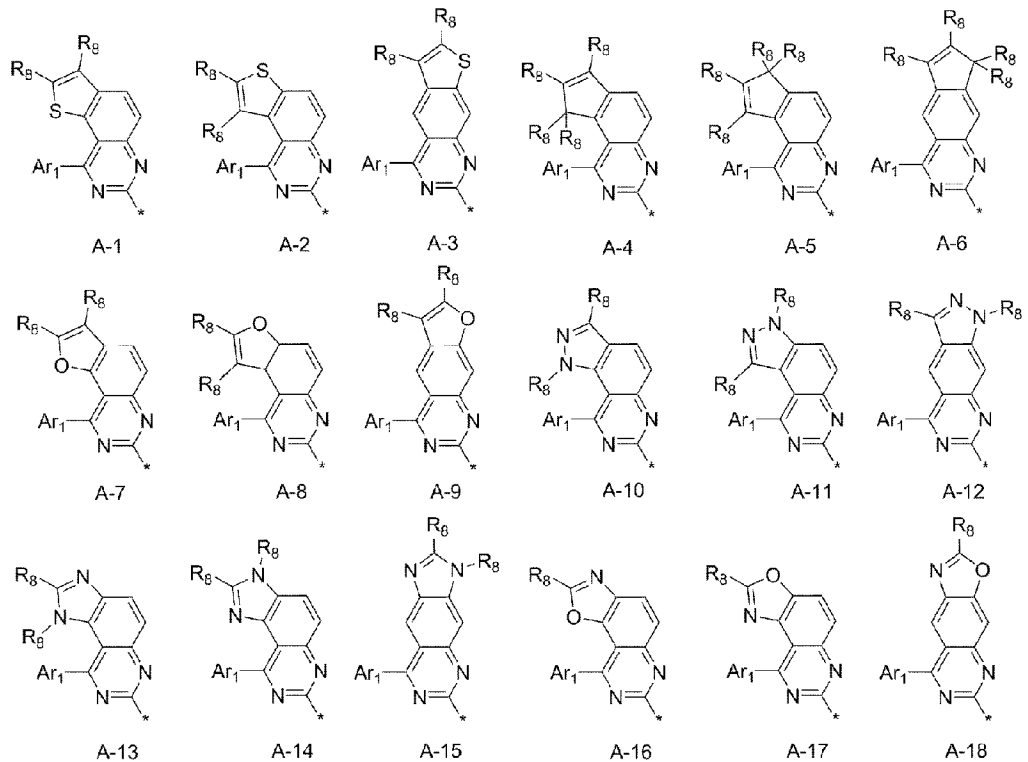


[화학식 10]



[화학식 11]





상기 A-1 내지 A-18에서,

Ar_1 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

R_8 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_8 의 아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[청구항 6]

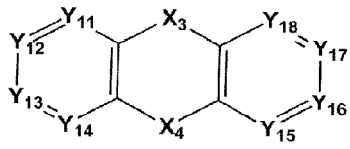
제1항에 있어서,

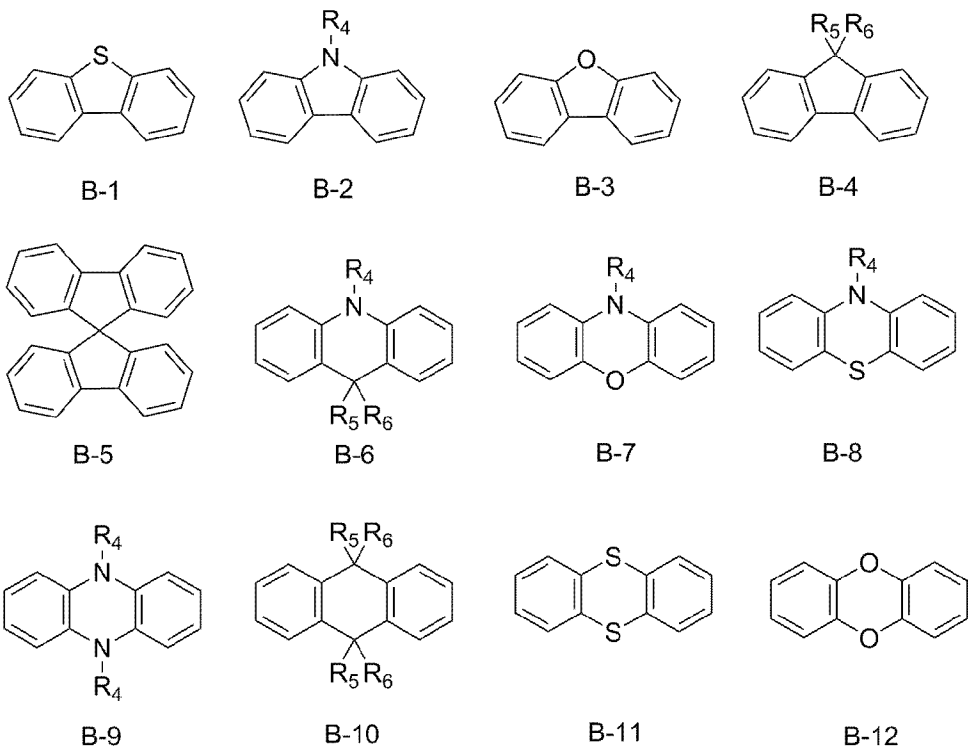
상기 A는 N, O, S 중 하나 이상의 원자를 함유 또는 비함유하는 5원 고리이고,

이때, 상기 A의 5원 고리는 하나 이상의 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기로 치환되는 것인 화합물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,


 는 하기 B-1 내지 B-12로 표시되는 치환체 중 어느 하나로 표시되는 것인 화합물.



상기 B-1 내지 B-12에서,

R_4 내지 R_6 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

[청구항 8] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기 전계 발광 소자.

[청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 유기물층은 인광 발광층인 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 495/04(2006.01)i, C07D 487/04(2006.01)i, C07D 491/048(2006.01)i, C07D 209/56(2006.01)i, C07D 209/82 (2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 495/04; C07D 403/14; H01L 51/00; C07D 209/82; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 473/00; C07D 401/14; C07D 487/04; C07D 491/048; C07D 209/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, Caplus), Google & Keywords: quinazoline, 5-membered ring, carbazole, fluorene, dibenzothiophene, di, benzofuran, acridine, thianthrene, dibenzodioxine, organic electroluminescence diode, organic layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0029721 A (LG CHEM. LTD.) 15 March 2016 See claims 1, 13-14; paragraph [0009].	1-10
A	KR 10-2014-0012440 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 03 February 2014 See claims 1, 9-10; paragraphs [0001], [0029], [0086].	1-10
A	KR 10-2012-0080508 A (CS ELSOLAR CO., LTD.) 17 July 2012 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2016-0010373 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 27 January 2016 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2014-0061968 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 22 May 2014 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 JULY 2017 (06.07.2017)

Date of mailing of the international search report

06 JULY 2017 (06.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002848

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0029721 A	15/03/2016	NONE	
KR 10-2014-0012440 A	03/02/2014	CN 104471026 A EP 2875094 A1 JP 2015-530732 A US 2015-0159084 A1 WO 2014-014310 A1	25/03/2015 27/05/2015 15/10/2015 11/06/2015 23/01/2014
KR 10-2012-0080508 A	17/07/2012	KR 10-1375357 B1 KR 10-2013-0007511 A	26/03/2014 18/01/2013
KR 10-2016-0010373 A	27/01/2016	CN 106575663 A EP 3170206 A1 US 2017-0170408 A1 WO 2016-010402 A1	19/04/2017 24/05/2017 15/06/2017 21/01/2016
KR 10-2014-0061968 A	22/05/2014	CN 103811667 A JP 2014-116595 A US 2014-0131686 A1	21/05/2014 26/06/2014 15/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 495/04(2006.01)i, C07D 487/04(2006.01)i, C07D 491/048(2006.01)i, C07D 209/56(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 495/04; C07D 403/14; H01L 51/00; C07D 209/82; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 473/00; C07D 401/14; C07D 487/04; C07D 491/048; C07D 209/56

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 퀴나졸린, 5원고리, 카바졸, 플루오렌, 디벤조티오펜, 디,벤조퓨란, 아크리딘, 티안트렌, 디벤조디옥사인, 유기 전계 발광 소자, 유기물층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0029721 A (주식회사 엘지화학) 2016.03.15 청구항 1, 13-14; 단락 [0009] 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0012440 A (롬엔드하스전자재료코리아유한회사) 2014.02.03 청구항 1, 9-10; 단락 [0001], [0029], [0086] 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0080508 A ((주)씨에스엘솔라) 2012.07.17 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0010373 A (롬엔드하스전자재료코리아유한회사) 2016.01.27 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0061968 A (가부시키가이샤 한도오마이 에네루기 켄큐쇼) 2014.05.22 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 06일 (06.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 06일 (06.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박정민

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0029721 A	2016/03/15	없음	
KR 10-2014-0012440 A	2014/02/03	CN 104471026 A EP 2875094 A1 JP 2015-530732 A US 2015-0159084 A1 WO 2014-014310 A1	2015/03/25 2015/05/27 2015/10/15 2015/06/11 2014/01/23
KR 10-2012-0080508 A	2012/07/17	KR 10-1375357 B1 KR 10-2013-0007511 A	2014/03/26 2013/01/18
KR 10-2016-0010373 A	2016/01/27	CN 106575663 A EP 3170206 A1 US 2017-0170408 A1 WO 2016-010402 A1	2017/04/19 2017/05/24 2017/06/15 2016/01/21
KR 10-2014-0061968 A	2014/05/22	CN 103811667 A JP 2014-116595 A US 2014-0131686 A1	2014/05/21 2014/06/26 2014/05/15