



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009185
(43) 공개일자 2017년01월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 271/10 (2006.01) C07D 413/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 271/10 (2013.01)
C07D 413/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0100825
(22) 출원일자 2015년07월16일
심사청구일자 2015년07월16일</p> | <p>(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)</p> <p>(72) 발명자
김학원
경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 86-7, 107동 1001호(대림아파트)</p> <p>유영민
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 120동 2401호(파크리오아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
위병갑</p> |
|--|---|

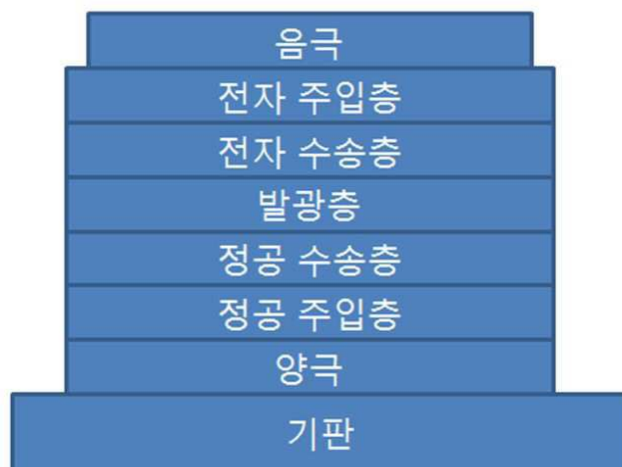
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 옥사디아졸 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전자수송층

(57) 요약

본 발명은 옥사디아졸 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전자수송층에 관한 것으로, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체는 순환전압전류 측정값이 우수하고 박막 상태에서 안정하므로, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자의 전자수송층으로서 유용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1048 (2013.01)

(72) 발명자

이교은

서울특별시 광진구 자양로22길 80-10, 4층

이병노

서울특별시 중랑구 동일로101길 88

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014069084

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구기반확충사업

연구과제명 초임계유체를 이용한 제염법 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2012.12.01 ~ 2017.10.31

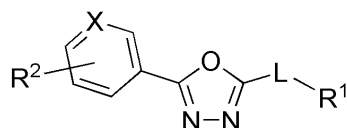
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

X는 탄소 또는 질소이고;

L은 단일결합, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 또는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬레닐이고;

R¹은 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, 또는 -NO₂가 치환될 수 있고, 상기 6-12원자 헤테로아릴에는 C₆₋₁₀의 아릴이 융합될 수 있으며;

R²는 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시가 치환될 수 있다).

청구항 2

제1항에 있어서,

X는 탄소 또는 질소이고;

L은 단일결합 또는 C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알킬레닐이고;

R¹은 C₆₋₈의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-8원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₈의 아릴에는 C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, 또는 -NO₂가 치환될 수 있고, 상기 6-12원자 헤테로아릴에는 C₆₋₈의 아릴이 융합될 수 있으며;

R²는 C₆₋₈의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-8원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알콕시가 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 옥사디아졸 유도체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체는 하기 화합물 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 옥사디아졸 유도체:

2-페닐-5-(퀴놀린-3-일)-1,3,4-옥사디아졸;
 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(2-나이트로페닐)-1,3,4-옥사디아졸; 및
 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(퀴놀린-2-일)-1,3,4-옥사디아졸.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체는 하기 화합물 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 옥사디아졸 유도체:

(*E*)-2-페닐-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸;
 (*E*)-2-(4-메톡시페닐)-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸;
 (*E*)-2-(2-메톡시스티릴)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸; 및
 (*E*)-2-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸.

청구항 5

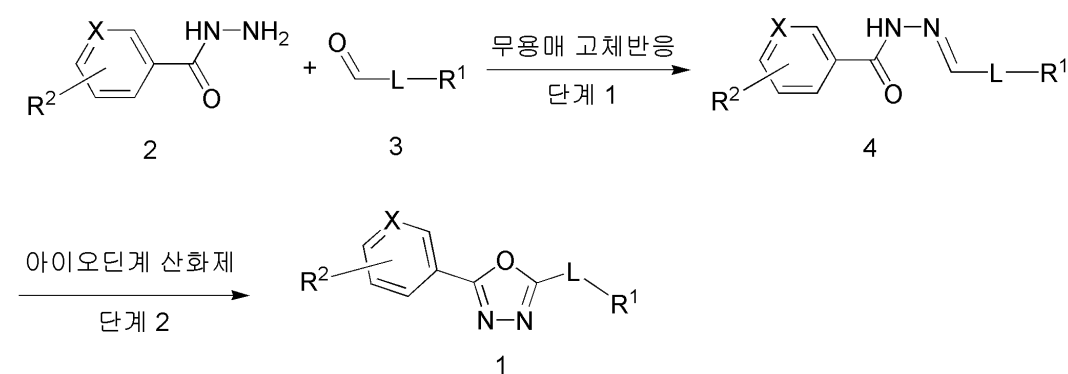
하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 무용매 조건에서 기계적 분쇄법으로 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물을 합성하는 단계(단계 1); 및

무용매 조건에서, 상기 단계 1에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 산화제를 첨가하여, 산화고리화(oxidative cyclization) 반응으로 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 합성하는 단계(단계 2);

를 포함하는 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

X, L, R¹ 및 R²는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 기계적 분쇄법은 볼밀(ball mill), 어트리션밀(attrition mill) 또는 로드밀(rod mill) 방법이고, 1-120분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 아이오딘계 산화제는 비스(트리플루오로아세톡시)아이오도벤젠(BTI), 디아세톡시아이오도벤젠 (DIB), 2-아이독시벤조산 (IBX) 및 데스-마틴 퍼아이오디네인(DMP)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 산화 고리화 반응은 기계적 분쇄를 1-120분간 수행한 후, 50-150℃의 오븐에서 10-120분 동안 반응하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항의 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 전자수송층.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전자수송층은 유기전계발광소자에 포함되는 구성층 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전자수송층.

청구항 11

양극과 음극 사이에 발광층, 전자수송층을 포함하는 적층 구조를 갖는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 전자수송층은 제1항의 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 옥사디아졸 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전자수송층에 관한 것으로, 상기 전자수송층은 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자에 적용할 수 있다.

배경 기술

[0003] 유기전계발광 소자는 자체 발광성 소자이므로 액정 소자에 비하여 밝아서 시인성이 우수하고 선명한 표시가 가능하기 때문에, 활발한 연구가 이루어져 왔다. 1987년에 이스트만 코닥사의 C.W.Tang 등은 각종 역할을 각 재료에 분담시킨 적층 구조 소자를 개발함으로써 유기 재료를 이용한 유기전계발광 소자를 실용화시켰다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하고, 양쪽의 전하를 형광체의 층 내에 주입하여 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압으로 1000 cd/m² 이상의 고휘도가 얻어졌다.

[0005] 현재까지 유기전계발광 소자의 실용화를 위해 많은 개량이 이루어져, 각종 역할이 더욱 세분화되어, 기관 상에 순차적으로, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 음극을 설치한 전계 발광 소

자에 의해서 고효율과 내구성이 달성되었다.

- [0007] 발광층은, 일반적으로 호스트 재료라고 칭해지는 전하 수송성의 화합물에, 형광체나 인광 발광체를 도핑하여 제조할 수도 있다. 유기전계발광 소자에 있어서의 유기 재료의 선택은, 그 소자의 효율이나 내구성 등 다양한 특성에 큰 영향을 미친다.
- [0009] 유기전계발광 소자에 있어서는, 양 전극으로부터 주입된 전하가 발광층에서 재결합하여 발광이 얻어지는데, 전자의 이동 속도보다 정공의 이동 속도가 빠르기 때문에, 정공의 일부가 발광층을 빠져 나가버리는 것에 의한 효율 저하가 문제가 된다. 그 때문에 전자가 이동하기 쉬운 전자 수송 재료가 요구되고 있다.
- [0011] 대표적인 발광 재료인 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(이후, Alq라고 약칭함)은 전자 수송 재료로서도 일반적으로 이용되지만, 전자의 이동 속도는 느리다고 알려져 있다. 그 때문에, 이동 속도가 빠른 재료로서, 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(이후, PBD라고 약칭함) 등이 제안되었다(비특허 문헌 1 참조).
- [0013] 그러나, PBD는 결정화를 일으키기 쉬운 등, 박막 상태에 있어서의 안정성이 부족한 것이 지적되어, 만족스러운 소자 특성은 얻어지지 않았다.
- [0015] 이에, 본 발명자들은 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체가 순환전압전류 측정값이 우수하고 박막 상태에서 안정함을 확인하여, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자의 전자수송층으로서 유용할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0017] (비특허문헌 0001) Jpn.J.Appl.Phys., 27, L269(1988)

발명의 내용

해결하려는 과제

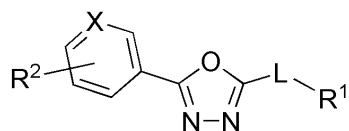
- [0018] 본 발명의 목적은 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 옥사디아졸 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 옥사디아졸 유도체를 포함하는 전자수송층을 제공하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 다른 목적은 상기 전자수송층을 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0026] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0027] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 제공한다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 상기 화학식 1에서,

[0031] X는 탄소 또는 질소이고;

[0032] L은 단일결합, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 또는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬레닐이고;

[0033] R¹은 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, 또는 -NO₂가 치환될 수 있고, 상기 6-12원자 헤테로아릴에는 C₆₋₁₀의 아릴이 융합될 수 있으며;

[0034] R²는 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시가 치환될 수 있다.

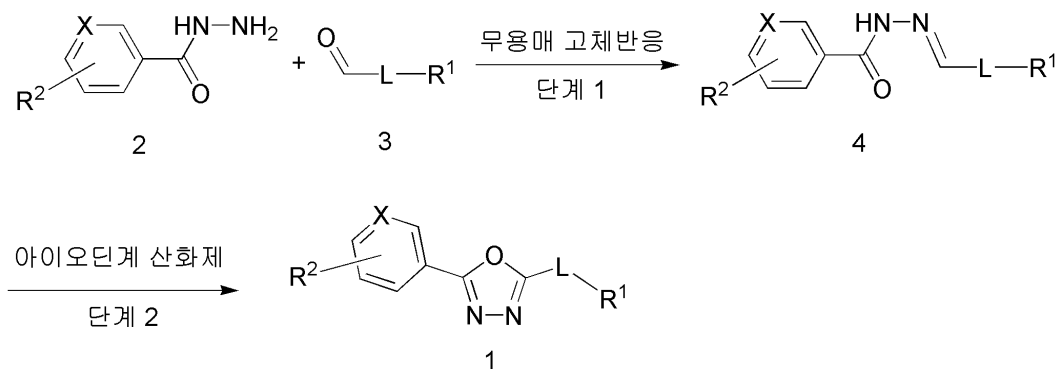
[0036] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

[0037] 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 무용매 조건에서 기계적 분쇄법으로 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물을 합성하는 단계(단계 1); 및

[0038] 무용매 조건에서, 상기 단계 1에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 산화제를 첨가하여, 산화고리화(oxidative cyclization) 반응으로 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 합성하는 단계(단계 2);

[0039] 를 포함하는 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0040] [반응식 1]



[0041]

[0042] 상기 반응식 1에서,

[0043] X, L, R¹ 및 R²는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0045] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 전자수송층을 제공한다.

[0047] 또한, 본 발명은 양극과 음극 사이에 발광층, 전자수송층을 포함하는 적층 구조를 갖는 유기전계발광소자에 있

어서,

[0048] 상기 전자수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체는 순환전압전류 측정값이 우수하고 박막 상태에서 안정하므로, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자의 전자수송층으로서 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 유기전계발광소자의 일반적인 구조를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1-4 화합물의 UV-vis 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정한 그래프이다((a): 실시예 1, (b): 실시예 2, (c): 실시예 3, (d): 실시예 4).

도 3은 본 발명에 따른 실시예 5-7 및 비교예 1 화합물의 UV-vis 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정한 그래프이다((a): 실시예 5, (b): 실시예 6, (c): 실시예 7, (d): 비교예 1).

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1-4 화합물의 순환전압전류 값을 측정한 그래프이다((a): 실시예 1, (b): 실시예 2, (c): 실시예 3, (d): 실시예 4).

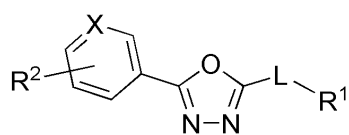
도 5는 본 발명에 따른 실시예 5-7 및 비교예 1 화합물의 순환전압전류 값을 측정한 그래프이다((a): 실시예 5, (b): 실시예 6, (c): 실시예 7, (d): 비교예 1).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0055] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 제공한다.

화학식 1



[0056]

[0057] 상기 화학식 1에서,

[0058] X는 탄소 또는 질소이고;

[0059] L은 단일결합, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 또는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬레닐이고;

[0060] R¹은 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, 또는 -NO₂가 치환될 수 있고, 상기 6-12원자 헤테로아릴에는 C₆₋₁₀의 아릴이 융합될 수 있으며;

[0061] R²은 C₆₋₁₂의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-12원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알콕시가 치환될 수 있다.

- [0063] 바람직하게, 상기 X는 탄소 또는 질소이고;
- [0064] L은 단일결합 또는 C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알킬레닐이고;
- [0065] R¹은 C₆₋₈의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-8원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₈의 아릴에는 C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알콕시, 또는 -NO₂가 치환될 수 있고, 상기 6-12원자 헤테로아릴에는 C₆₋₈의 아릴이 융합될 수 있으며;
- [0066] R²는 C₆₋₈의 아릴, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 6-8원자 헤테로아릴이고, 여기서 상기 C₆₋₁₂의 아릴에는 C₁₋₆의 직쇄 또는 측쇄 알킬, C₁₋₃의 직쇄 또는 측쇄 알콕시가 치환될 수 있다.
- [0068] 상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체의 예로는 하기 화합물 군을 들 수 있고, 이들 화합물의 화학구조식을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0069] 1) 2-페닐-5-(퀴놀린-3-일)-1,3,4-옥사디아졸;
- [0070] 2) (E)-2-페닐-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸;
- [0071] 3) (E)-2-(4-메톡시페닐)-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸;
- [0072] 4) (E)-2-(2-메톡시스티릴)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸;
- [0073] 5) (E)-2-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸
- [0074] 6) 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(2-나이트로페닐)-1,3,4-옥사디아졸; 및
- [0075] 7) 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(퀴놀린-2-일)-1,3,4-옥사디아졸.

표 1

[0077]

실시예	화학구조식	실시예	화학구조식
1		5	
2		6	
3		7	
4		-	

[0079] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체는 순환전압전류 측정값이 우수하고 박막 상태에서 안정하므로, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자의 전자수송층으로서 유용할 수 있다.

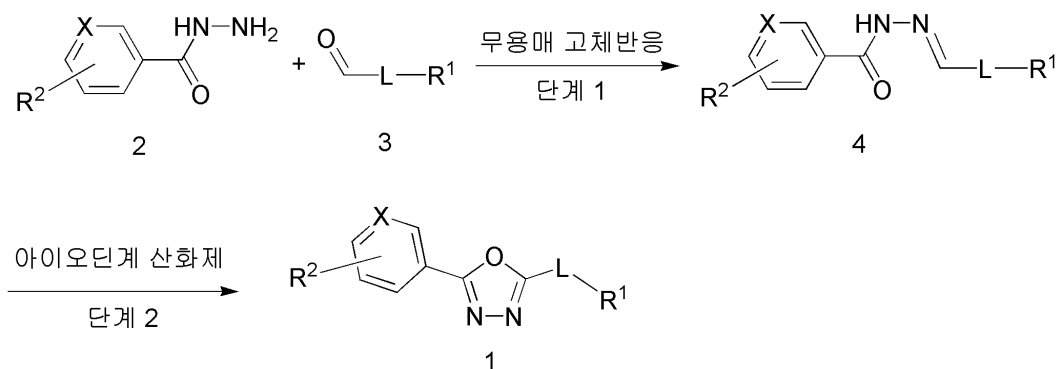
[0082] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0083] 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 무용매 조건에서 기계적 분쇄법으로 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물을 합성하는 단계(단계 1); 및

[0084] 무용매 조건에서, 상기 단계 1에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 산화제를 첨가하여, 산화고리화(oxidative cyclization) 반응으로 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 합성하는 단계(단계 2);

[0085] 를 포함하는 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0086] [반응식 1]



[0087]

[0088] 상기 반응식 1에서,

[0089] X, L, R¹ 및 R²는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0091] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 무용매 조건에서 기계적 분쇄법으로 화합물을 반응시켜 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물을 합성하는 단계이다.

[0092] 상기 단계 1의 '무용매 조건'은 기계적 그라인딩을 이용하여 무용매 상태에서 화학반응을 진행하는 것을 의미한다. 이는 유기용매를 이용한 반응보다 상대적으로 E-factor를 줄일 수 있는 친환경적인 방법이 될 수 있다. (E-factor = total waste (kg) / product (kg)). 이는 지속 가능한 화학합성공정으로 발전될 수 있다.

[0093] 본 발명의 무용매 조건을 이용한 합성방법은 용매 내부의 소량의 물에 의해 다른 부산물이 생성되는 것을 방지할 수 있으며, 이는 합성되는 중간물질이 물에 의해 출발물질로 돌아가는 일도 방지할 수 있다.

[0094] 구체적으로, 본 발명에서 단계 1의 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물의 경우 이민 형태를 가지고 있어서 물에 대한 안정성이 떨어지는 양상을 보이는데 무용매 반응을 적용 시 무수 상태를 유지할 수 있으므로 수율 향상에 큰 역할을 하게 된다.

[0095] 상기 단계 1에서 기계적 분쇄법에 의한 그라인딩은 예를 들어, 볼밀(BALL MILL), 어트리션밀(ATRITION MILL), 로드밀(ROD MILL) 등이 있으며, 바람직하게는 효율성 및 경제성을 고려할 때 볼밀법이 적용될 수 있다. 무용매의 방법으로 화학식 4로 표시되는 아실하이드라존 화합물을 얻는 반응 중에 물이 발생하게 되는데 볼밀을 이용한 반응 수행 시 볼밀 안에서 쉽게 증발하여 반응에 큰 영향을 끼치지 않는다.

[0096] 상기 분쇄 시간이 너무 길어지면 볼밀 셀(cell)의 기벽에 합성한 물질이 달라붙어서 쉽게 기벽에서 분리해내기 어려운 문제가 있고, 반대로 분쇄 시간이 너무 짧으면 반응수율이 낮아지는 문제가 있으므로, 1-120분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 그라인딩을 통해 반응시간을 크게 줄일 수 있으며 추가적 작업 없이 생성물을 얻을 수 있다.

[0097] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물의 혼합비는 1:0.9-1.2인 것이 바람직하고, 이 범위를 벗어나면 원하지 않는 반응 부산물이 발생할 수 있다.

[0099] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 무용매 조건에서, 상기 단계 1에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 산화제를 첨가하여, 산화고리화(oxidative cyclization) 반응으로 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 합성하는 단계이다.

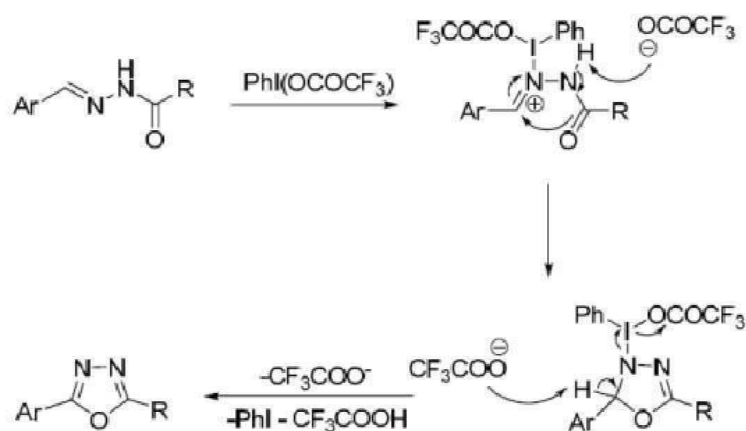
[0100] 특히 본 발명의 무용매 합성법은 바람직하게는 화학식 4로 표시되는 아실히드라존이 형성된 반응용기에 *in-situ*로 산화제를 첨가하여 고리화를 수행함으로써 무용매/단일팟(one-pot)에 해당한다. 이와 같은 무용매/단일팟 합성방법은 대규모 장치에서도 높은 수율을 보이며, 별다른 추가과정이 필요 없기 때문에 대량생산을 하기에 적합하다.

[0101] 상기 단계 2에서 산화제는 고원자가 아이오딘(hypervalent iodine) 계열로서 예를 들어, 비스(트리플루오로아세톡시)아이오도벤젠 (BTI), (비스아세톡시아이오도)벤젠 (DIB), 2-아이오독시벤조산 (IBX), 데스-마틴 퍼아이오디네인 (DMP)일 수 있고, 바람직하게는 BTI일 수 있다.

[0102] 상기 산화제의 첨가량이 지나치면 과산화가 일어날 수 있고 첨가량이 너무 적으면 미반응 출발물질로 인해 반응 수율이 낮아질 우려가 있으므로 화학식 4로 표시되는 아실히드라존 화합물 함량 대비 1.1-1.3 당량일 수 있다.

[0103] 산화적 고리화 반응을 진행시키기 위해 산화제를 아이오딘계열의 화합물인 BTI를 사용했을 때의 메커니즘은 하기 반응식 2와 같이, BTI가 화학식 4로 표시되는 아실히드라존 화합물의 질소(N)에 배위되고, BTI에서 떨어져 나온 CF_3COO^- 가 N에 있는 프로톤을 떨어뜨리면서 카보닐 산소가 탄소양이온을 공격하면 고리화 반응이 일어나고, 추가로 수소 양이온이 떨어져 나가게 되어 1,3,4-옥사디아졸이 만들어지는 것이다.

[0104] [반응식 2]



[0105]

[0106] 상기 산화 고리화 반응은 기계적 분쇄를 1-120분, 바람직하게는 5-20분간 수행한 후 50-150℃, 바람직하게는 70-100℃의 오븐에서 10-120분, 바람직하게는 50-100분 동안 반응하는 과정을 거칠 수 있다. 먼저, 기계적 분쇄는 막자사발을 이용해서 갈아주는 방식이 이용될 수 있고, BTI 등의 산화제를 이용해서 반응을 진행하면 부산물로 트리플루오로아세트산과 아이오도벤젠이 형성되는데 이는 오븐내부의 온도로 트리플루오로아세트산은 제거될 수 있다.

[0107] 하나의 바람직한 예에서, 상기 단계 2에서 얻어진 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 크로마토그래피 또는 재결정 방법으로 감압건조하여 옥사디아졸 유도체를 분리수득하는 단계를 더욱 수행할 수 있다. 간단한 컬럼 혹은 재결정화를 통해 반응 부산물인 아이오도벤젠을 쉽게 제거할 수 있기 때문이다. 이러한 정제과정을 통해 순수한 옥사디아졸 유도체를 얻을 수 있다.

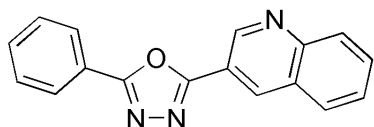
[0110] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 전자수송층을 제공한다.

[0111] 본 발명에 따른 전자수송층은 전자수송을 용이하게 하기 위한 목적으로 이를 필요로 하는 모든 전자 소자에 적용될 수 있으며, 특히 유기전계발광소자에 포함되는 구성층 중 어느 하나로서 바람직하고, 상기 유기전계발광소자의 일례를 도 1에 나타내었다.

[0114] 또한, 본 발명은 양극과 음극 사이에 발광층, 전자수송층을 포함하는 적층 구조를 갖는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 전자수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 옥사디아졸 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0117] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0119] <실시예 1> 2-페닐-5-(퀴놀린-3-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조



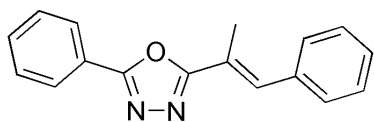
[0120]

[0121] 벤조일히드라진 (10 mmol)과 3-퀴놀린카복스알데하이드 (10 mmol)을 건조된 볼-밀(Mixer Mill MM400, Retsch사)에 넣고 용매 없이 1시간 동안 갈아주었다. 1시간 동안 반응하여 해당하는 N-아실히드라존 유도체를 정량적인 수율로 얻었다. 추가적인 정제를 거치지 않은 상기 N-아실히드라존 유도체 (10 mmol)과 [비스(트라이플루오로아세톡시)아이오도]벤젠 (10.1 mmol)을 막자사발을 이용해 갈아주었다. 상온에서 갈아준 후 바이알에 넣어서 뚜껑을 닫지 않은 채로 반응이 완결될 때까지 약 1시간 동안 80℃ 오븐에 넣어 가열해주었다. 보통 반응 시간은 한 시간 이내이며, 반응이 종결된 후 판 크로마토그래피 (에틸아세테이트:헥세인) 또는 재결정으로 분리 후 감압 건조하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율 97%).

[0122] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 9.63 (d, 1H, $J=2.1$ Hz), 8.89 (d, 1H, $J=2.0$ Hz), 8.23-8.19 (m, 3H), 7.98 (d, 1H, $J=8.0$ Hz), 7.84 (dt, 1H, $J=1.4$ Hz, $J=7.6$ Hz), 7.67 (dt, 1H, $J=1.4$ Hz, $J=7.6$ Hz), 7.61-7.53 (m, 3H);

[0123] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 165.0, 162.8, 149.0, 147.5, 134.6, 132.0, 131.6, 129.6, 129.1, 128.6, 127.9, 127.1, 127.0, 123.5, 117.3.

[0125] <실시예 2> (E)-2-페닐-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조



[0126]

[0127] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 3-퀴놀린카복스알데하이드 대신에 알파-메틸-트랜스-신남알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율 : 94%).

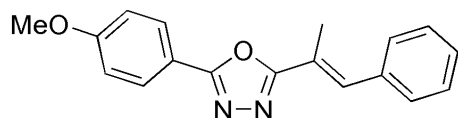
[0128] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 8.14-8.11 (m, 2H), 7.62 (d, 1H, $J=1.3$ Hz), 7.56-7.35 (m, 8H), 2.47 (d, 3H, $J=1.5$ Hz);

[0129] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 166.6, 164.2, 135.4, 134.2, 131.6, 129.5, 128.9, 128.4, 126.8, 123.8, 121.3,

14.5.

[0131] <실시예 3> (E)-2-(4-메톡시페닐)-5-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조

[0132]



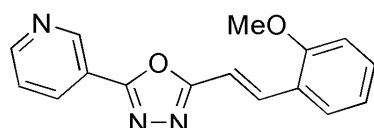
[0133] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 벤조일히드라진 대신에 4-메톡시벤조일히드라자이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율: 94%).

[0134] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 8.06-8.03 (m, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.48-7.40 (m, 4H), 7.36-7.33 (m, 1H), 7.02-7.00 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.44 (d, 3H, $J=1.3$ Hz);

[0135] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 166.1, 164.1, 162.2, 135.6, 133.7, 129.5, 128.6, 128.4, 128.1, 121.5, 116.4, 114.4, 55.3, 14.5.

[0137] <실시예 4> (E)-2-(2-메톡시스티릴)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조

[0138]



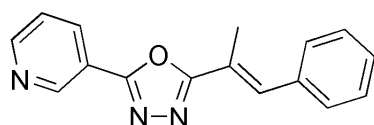
[0139] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 벤조일히드라진 대신에 니코티닉 하이드라자이드를 사용한 것과, 상기 실시예 1의 다른 출발물질 중에서 3-퀴놀린카복스알데하이드 대신에 2-메톡시 신남알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율: 82%).

[0140] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 9.36 (d, 1H, $J=1.7$ Hz), 8.79 (dd, 1H, $J=4.8$ Hz, $J=1.5$ Hz), 8.44 (dt, 1H, $J=8.0$ Hz, $J=1.9$ Hz), 7.94 (d, 1H, $J=16.7$ Hz), 7.58 (dd, 1H, $J=7.7$ Hz, $J=1.5$ Hz), 7.49 (dd, 1H, $J=8.0$ Hz, $J=4.8$ Hz), 7.39 (td, 1H, $J=8.4$ Hz, $J=1.6$ Hz), 7.27 (d, 1H, $J=16.5$ Hz), 7.03 (t, 1H, $J=7.5$ Hz), 6.97 (d, 1H, $J=8.3$ Hz), 3.96 (s, 3H);

[0141] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 165.3, 161.7, 158.0, 152.1, 147.8, 135.3, 144.1, 131.3, 128.6, 123.7, 123.4, 120.8, 120.5, 111.1, 110.1, 55.5.

[0143] <실시예 5> (E)-2-(1-페닐프롭-1-엔-2-일)-5-(피리딘-3-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조

[0144]



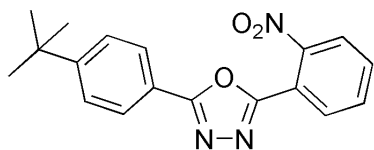
[0145] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 벤조일히드라진 대신에 니코티닉 하이드라자이드를 사용한 것과, 상기 실시예 1의 다른 출발물질 중에서 3-퀴놀린카복스알데하이드 대신에 알파-메틸-트랜스-신남알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율: 91%).

[0146] ^1H NMR (300MHz, DMSO) δ 9.40 (s, 1H), 8.86 (d, 1H, $J=4.0$ Hz), 8.79 (d, 1H, $J=8.2$ Hz), 7.83 (td, 1H, $J=8.6$ Hz, $J=1.8$ Hz), 7.76 (s, 1H), 7.51-7.36 (m, 5H), 2.48 (s, 3H);

[0147] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 167.7, 160.4, 147.7, 143.5, 138.1, 136.1, 134.9, 129.6, 128.7, 128.5, 125.8,

122.4, 120.4, 14.5.

[0149] <실시예 6> 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(2-나이트로페닐)-1,3,4-옥사디아졸의 제조



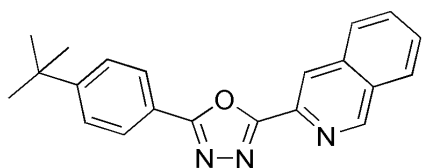
[0150]

[0151] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 벤조일히드라진 대신에 4-터트-부틸벤조하이드라자이드를 사용한 것과, 상기 실시예 1의 다른 출발물질 중에서 3-퀴놀린카복스알데하이드 대신에 2-나이트로벤즈알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율: 37%).

[0152] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 8.10 (dd, 1H, $J=7.3$ Hz, $J=1.7$ Hz), 8.04 (dd, 1H, $J=7.5$ Hz, $J=1.7$ Hz), 7.99 (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 7.83-7.72 (m, 2H), 7.54(d, 1H, $J=8.4$ Hz), 1.36 (s, 9H);

[0153] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 165.8, 160.9, 155.8, 148.2, 133.0, 132.9, 132.3, 126.9, 126.1, 124.6, 120.5, 118.6, 35.1, 31.1.

[0155] <실시예 7> 2-(4-터트-부틸페닐)-5-(퀴놀린-2-일)-1,3,4-옥사디아졸의 제조



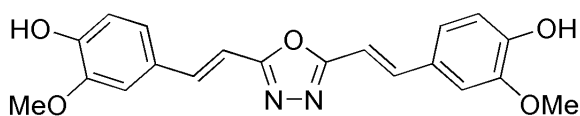
[0156]

[0157] 상기 실시예 1의 출발물질 중에서 벤조일히드라진 대신에 4-터트-부틸벤조하이드라자이드를 사용한 것과, 상기 실시예 1의 다른 출발물질 중에서 3-퀴놀린카복스알데하이드 대신에 2-나이트로벤즈알데하이드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 순수한 목적 화합물을 얻었다(수율: 37%).

[0158] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 8.10 (dd, 1H, $J=7.3$ Hz, $J=1.7$ Hz), 8.04 (dd, 1H, $J=7.5$ Hz, $J=1.7$ Hz), 7.99 (d, 2H, $J=8.6$ Hz), 7.83-7.72 (m, 2H), 7.54(d, 1H, $J=8.4$ Hz), 1.36 (s, 9H);

[0159] ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) δ 165.8, 160.9, 155.8, 148.2, 133.0, 132.9, 132.3, 126.9, 126.1, 124.6, 120.5, 118.6, 35.1, 31.1.

[0161] <비교예 1> 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(1,3,4-옥사디아졸-2,5-다이일)비스(에텐-2,1-다이일)비스(2-메톡시페놀)의 제조



[0162]

[0163] 트랜스-펠루릭 엑시드 (1 mmol)을 아세트나이트릴에 10 ml에 넣고 추가로 1-에틸-3-(3-다이메틸아미노프로필)카보다이미드 (1.2 mmol)와 하이드록시벤조트리아아졸 (1.2 mmol)을 넣고 30분간 교반시켰다. 하이드라진 모노하이드레이트 (0.5 mmol)가 용해되어 있는 아세트나이트릴을 추가로 넣고 상온에서 하루 동안 교반시켰다. 물을 넣어 반응을 종결시키고 에틸아세테이트로 유기물질을 추출한 다음 MgSO_4 로 유기층에 남아있는 수분을 제거하였다. 그리고 재결정하여 (E)-3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)-N'-((E)-3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)아크릴로일)아크릴로하이드라자이드를 수득하였다.

[0164] 상기에서 합성한 (E)-3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)-N'-((E)-3-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)아크릴로일)아크릴로하이드라자이드를 다이클로로메테인에 넣고 포스포러스 옥시클로라이드 (40 mmol)를 넣고 하루 동안 환류시켰다. 물을 넣어 반응을 종결시키고 1 N 소듐하이드록사이드로 반응물을 중성화시킨 다음 다이클로로메테인으로 반응물을 추출하였다. 남아있는 수분은 MgSO₄로 제거하였다. 그리고 재결정을 하여 순수한 목적 화합물을 수득하였다.

[0165] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 9.58 (s, 2H), 7.54 (d, 2H, J=16.3 Hz), 7.40 (d, 2H, J=1.5 Hz), 7.17 (d, 2H, J=16.3 Hz), 7.15 (dd, 2H, J=8.0 Hz, J=1.7 Hz), 6.81 (d, 2H, J=8.1 Hz), 3.84 (s, 6H);

[0166] ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) δ 163.5, 148.9, 148.1, 139.1, 126.4, 122.5, 115.6, 110.7, 106.7, 55.8.

[0168] <실험예 1> 밴드갭 에너지 및 순환전압전류 값 평가

[0169] 본 발명에 따른 화합물을 OLED의 전자수송층 재료로 적합한지 알아보기 위하여 밴드갭 에너지 및 순환전압전류 값을 평가하였다.

[0171] (1) 밴드갭 에너지 평가

[0172] 밴드갭 에너지를 알아보기 위하여, 실시예 1-7 및 비교예 1에서 준비한 화합물 10 μM 각각을 아세토니트릴 용매에서 UV-vis 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 도 2-3에 나타내었다. 또한, 하기 표 2에 도 2-3의 측정값과 이로부터 계산된 밴드갭 에너지를 함께 기재하였다.

[0174] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1-4 화합물의 UV-vis 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정한 그래프이다((a): 실시예 1, (b): 실시예 2, (c): 실시예 3, (d): 실시예 4).

[0175] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 5-7 및 비교예 1 화합물의 UV-vis 흡수 및 형광 스펙트럼을 측정한 그래프이다((a): 실시예 5, (b): 실시예 6, (c): 실시예 7, (d): 비교예 1).

[0177] (2) 순환전압전류 값 평가

[0178] 순환전압전류 값은 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 (Bu₄NPF₆)를 포함하는 아세토니트릴 용매에서 측정하였다. 작업 전극과 상대 전극으로 각각 백금 디스크와 백금 와이어를 사용하였다. 기준 전극은 은/니트로화 은 (Ag/AgNO₃) 전극을 사용하였다. 전압 변경 속도는 0.1 V/s 이었다. 가역 산화/환원 반응은 각 피크 전압의 중간값을 취하였으며, 비가역 산화 또는 환원 반응은 피크의 시작 전압을 취하였다. 도 4-5에 순환전압전류 값을 측정한 그래프를 나타내었고, 이로부터 산화 전위 값과 환원 전위 값을 하기 표 2에 나타내었다.

[0180] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1-4 화합물의 순환전압전류 값을 측정한 그래프이다((a): 실시예 1, (b): 실시예 2, (c): 실시예 3, (d): 실시예 4).

[0181] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 5-7 및 비교예 1 화합물의 순환전압전류 값을 측정한 그래프이다((a): 실시예 5, (b): 실시예 6, (c): 실시예 7, (d): 비교예 1).

표 2

[0183]	λ_{abs} (nm)	λ_{ems} (nm)	ΔE_g (eV)	E_{ox} (V vs SCE)	E_{red} (V vs SCE)
실시예1	336	361	3.70	2.15	-1.55
실시예2	301	366	3.82	1.85	-1.97
실시예3	309	392	3.58	1.69	-1.68

실시예4	334	415	3.37	1.63	-1.74
실시예5	302	391	3.62	1.97	-1.65
실시예6	261	346	4.01	3.06	-0.95
실시예7	341	366	3.62	2.20	-1.63
비교예1	359	449	3.08	1.26	-1.82

[0184] λ_{abs} : 흡수 스펙트럼

[0185] λ_{ems} : 형광 스펙트럼

[0186] ΔE_g : 밴드갭 에너지

[0187] E_{ox} : 산화 전위

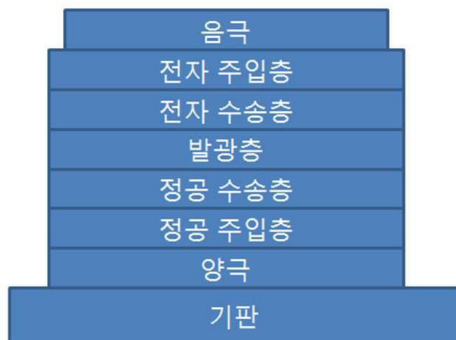
[0188] E_{red} : 환원 전위

[0190] 참조로, 환원 전위(E_{red}) 값이 클수록(즉, "+"에 가까울수록) 전자 주입이 쉬워져, 전자수송층으로 사용이 가능함을 알 수 있다.

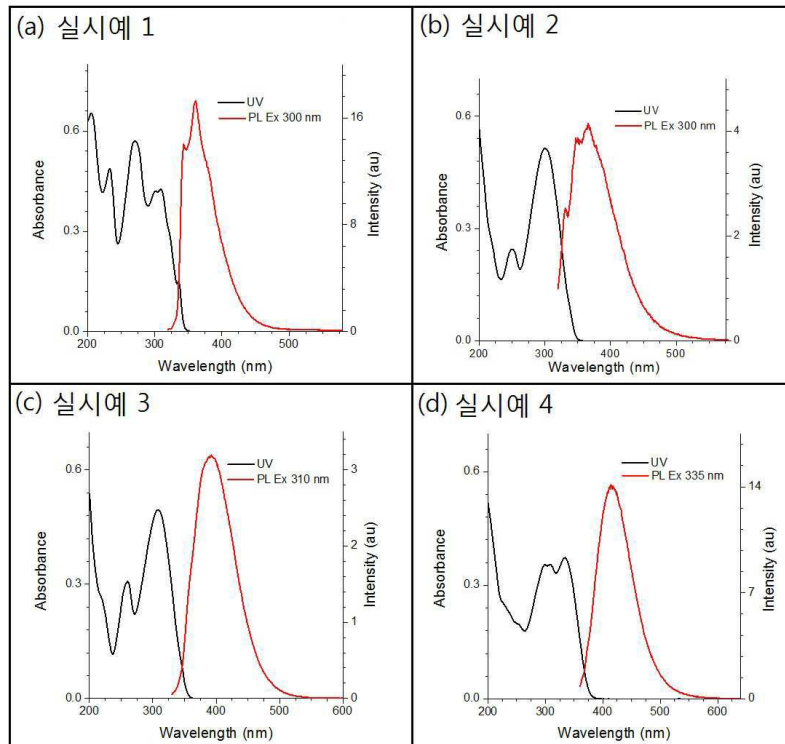
[0192] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-7에서 준비한 화합물들은 비교예 1의 화합물과 비교하여 유사하거나 우수한 환원 전위(E_{red}) 값을 나타내므로, 유기발광다이오드(OLED)와 같은 유기전계발광 소자의 전자수송층으로서 유용할 수 있음을 알 수 있다.

도면

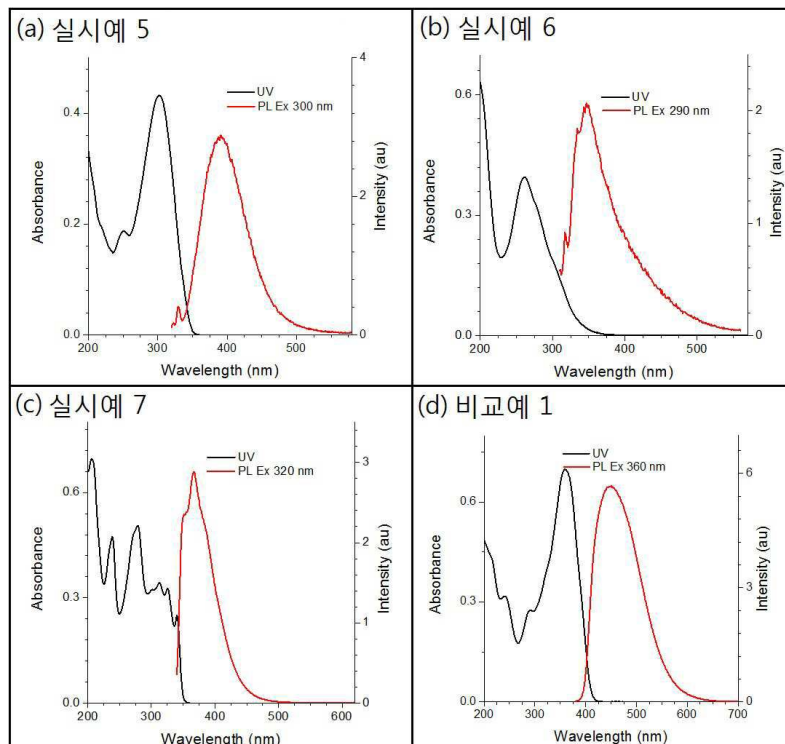
도면1



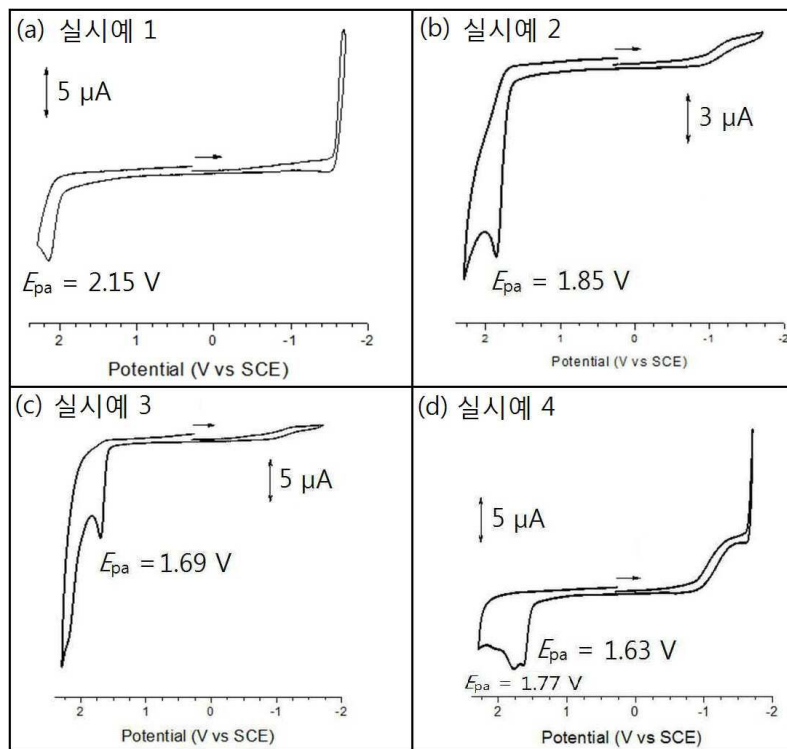
도면2



도면3



도면4



도면5

