



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월09일
(11) 등록번호 10-2683465
(24) 등록일자 2024년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/61 (2006.01) C07D 307/91 (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) C07D 405/12 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01) H10K 99/00 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 211/61 (2013.01)
C07D 307/91 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7025673
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월30일
심사청구일자 2021년01월21일
- (85) 번역문제출일자 2019년08월30일
- (65) 공개번호 10-2019-0115034
- (43) 공개일자 2019년10월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/052196
- (87) 국제공개번호 WO 2018/141706
국제공개일자 2018년08월09일
- (30) 우선권주장
17154481.0 2017년02월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
US20160254457 A1*
US20060063031 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
슈퇴셀 필립
독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 쿤터스부르갈레 93
요슈텐 도미니크
독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 암 바인가르테 7
뮤히카-페르나우드 테레사
독일 64283 다름슈타트 하인리히슈트라세 119
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 전자 디바이스용 재료

(57) 요약

본 발명은 정의된 식에 따른 프로펠란 화합물, 전자 디바이스에서의 상기 화합물의 용도 및 알려진 프로펠란 화합물 중 하나 이상을 함유하는 전자 디바이스에 관한 것이다. 본 발명은 또한 알려진 프로펠란 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07D 405/04 (2013.01)

C07D 405/12 (2013.01)

C07D 471/04 (2022.08)

C09K 11/06 (2022.01)

H10K 50/15 (2023.02)

H10K 50/16 (2023.02)

H10K 85/633 (2023.02)

H10K 85/6574 (2023.02)

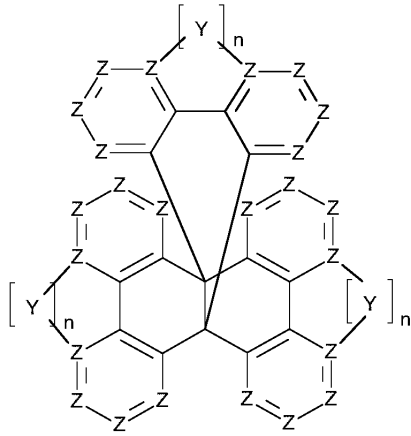
Y02E 10/549 (2020.08)

명세서

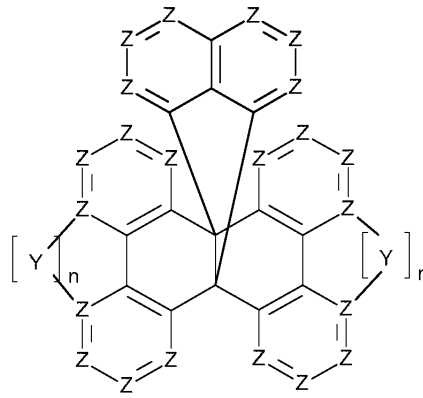
청구범위

청구항 1

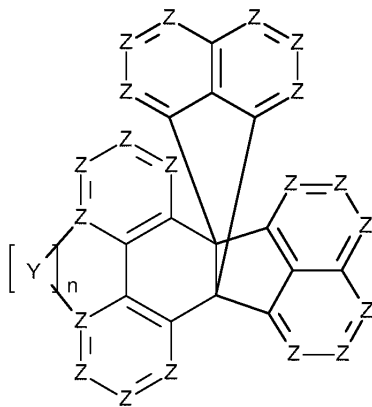
하기 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물로서,



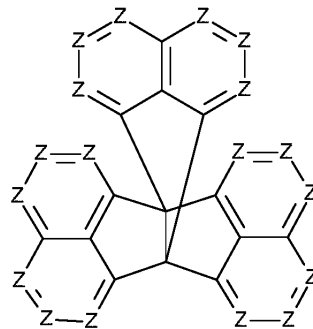
식 (I)



식 (II)



식 (III)



식 (IV)

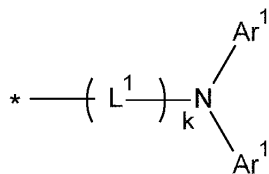
식 중, 나타나는 변수들은 다음과 같다:

Z 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR¹ 이다;

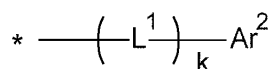
n 은 0 이다;

R¹ 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H 및 D 로부터 선택된다;

식 (I) 당 정확히 하나의 R¹ 기는 하기 식 (A) 의 기 또는 식 (H) 의 기로 대체되는 것을 특징으로 하고



식 (A)



식 (H)

그리고 또한 상기 식 (II), (III) 및 (IV) 로부터 선택되는 식 당 정확히 하나의 R¹ 기는 상기 식 (A) 의 기로

대체된다

식 중:

L^1 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 페닐렌, 바이페닐렌, 테르페닐렌, 나프틸렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸 및 플루오렌으로부터 선택된 2가 기이며, 상기 2가 기는 하나 이상의 R^5 라디칼로 치환될 수도 있다;

k 는 0 또는 1 이고;

Ar^1 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 플루오레닐, 나프틸, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 및 카르바졸릴로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R^5 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

Ar^2 는, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 및 트리아진으로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R^5 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

R^5 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, $Si(R^6)_3$, $N(R^6)_2$, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 언급된 상기 알킬 기 및 언급된 상기 방향족 고리 시스템 및 상기 헤테로방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R^6 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

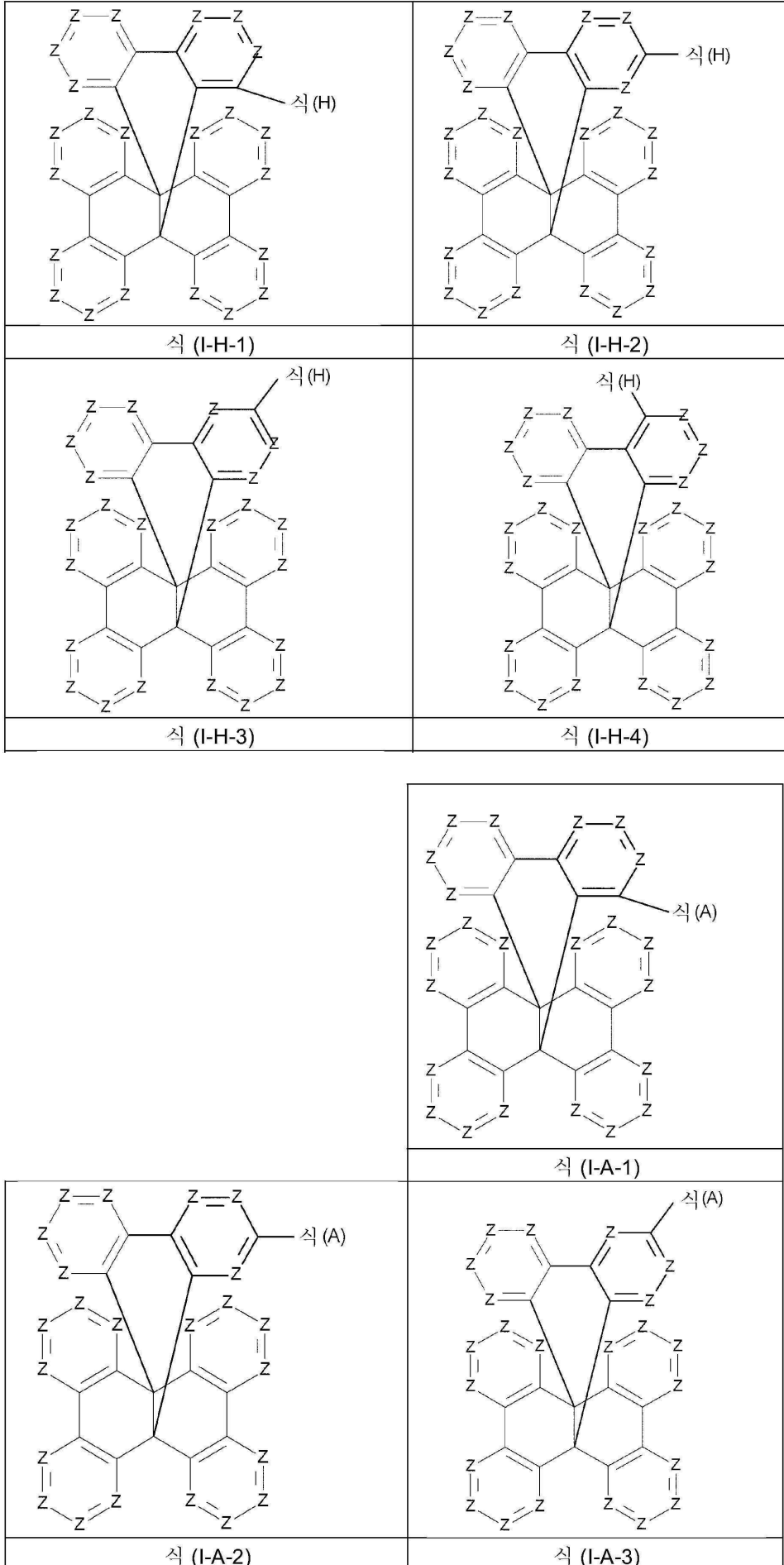
R^6 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템로부터 선택되고; 그리고 언급된 상기 알킬 기, 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 F 또는 CN 으로 치환될 수도 있고;

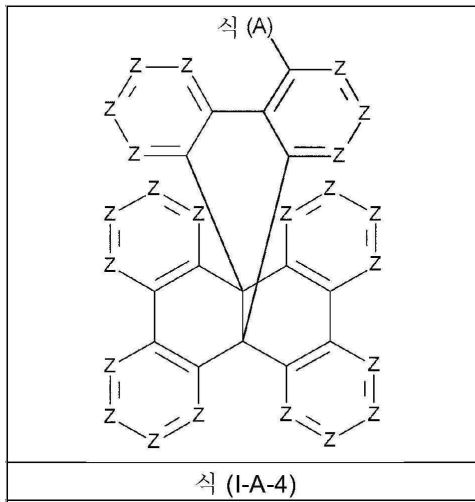
상기 식 (A) 의 기 또는 상기 식 (H) 의 기는 * 로 표시된 결합을 통해 결합되는, 화합물.

청구항 2

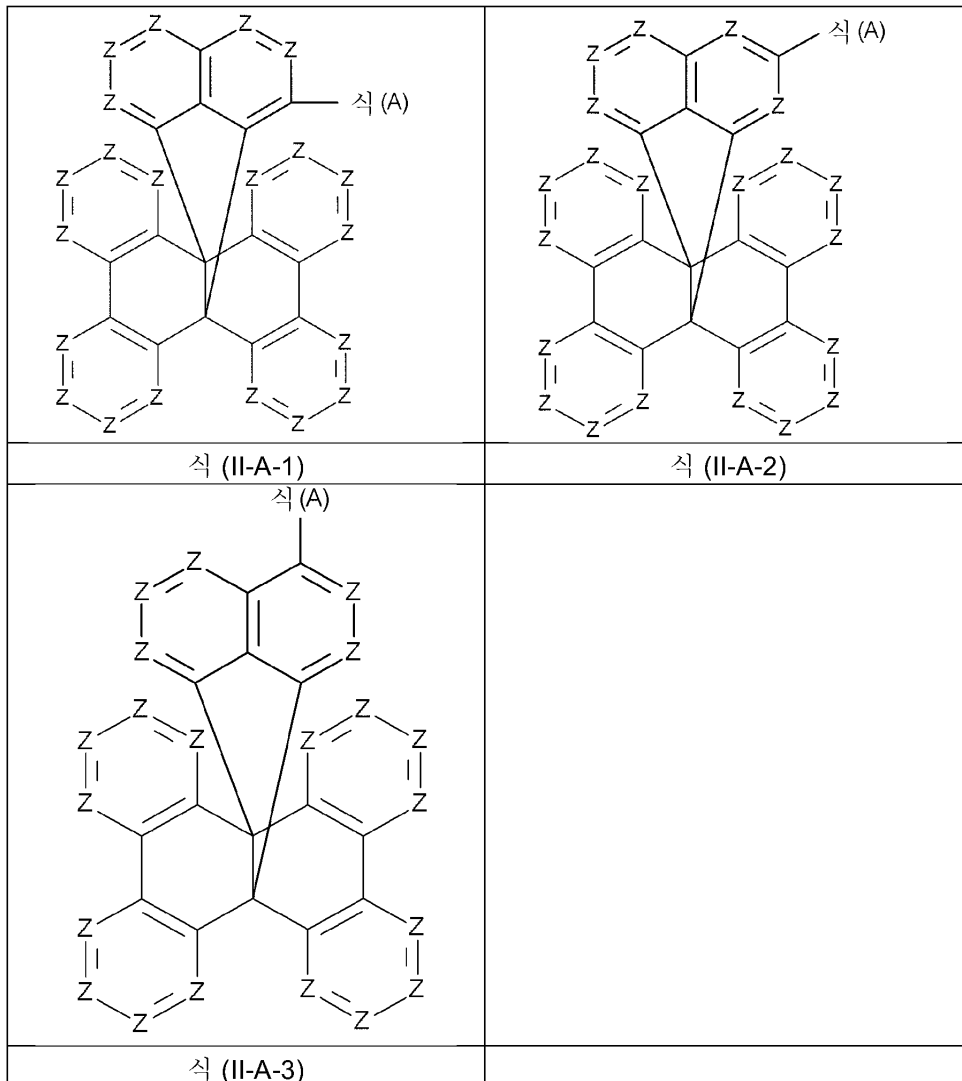
제 1 항에 있어서,

식 (I) 은 하기 식 (I-H-1) 내지 (I-H-4) 및 (I-A-1) 내지 (I-A-4) 중 하나를 따르거나

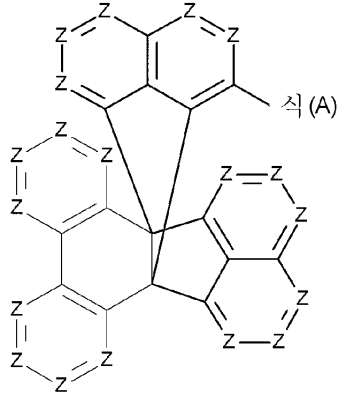
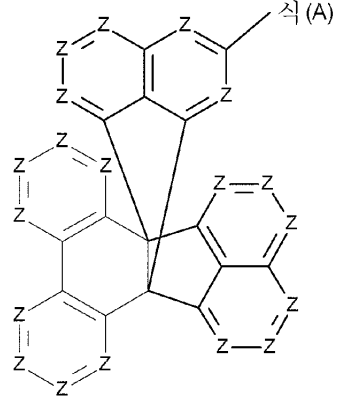
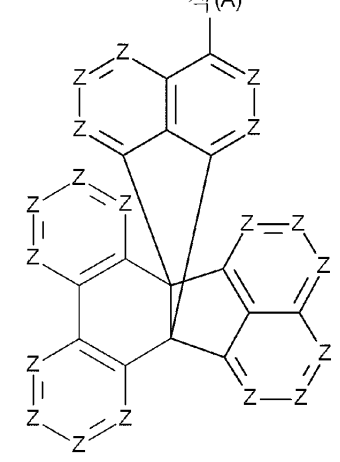




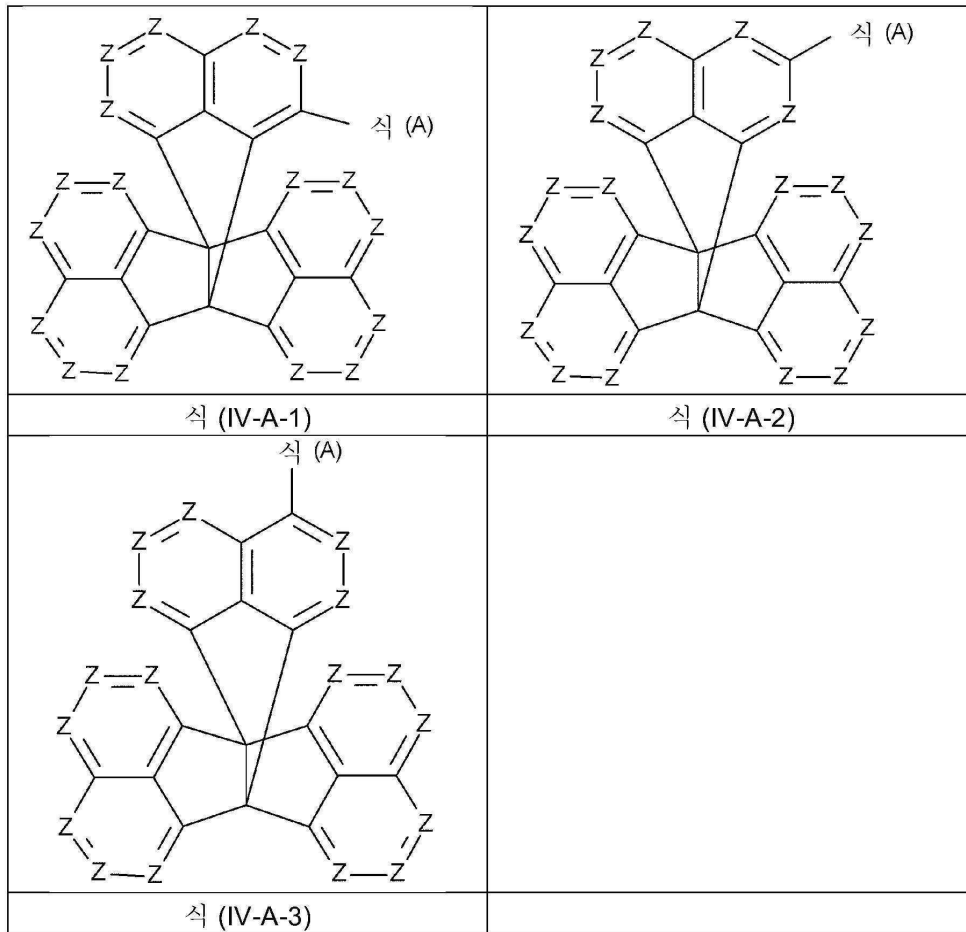
및/또는 식 (II) 은 하기 식 (II-A-1) 내지 (II-A-3) 중 하나를 따르거나



및/또는 식 (III) 은 하기 식 (III-A-1) 내지 (III-A-3) 중 하나를 따르거나

| | |
|--|--|
|  |  |
| <p>식 (III-A-1)</p> | <p>식 (III-A-2)</p> |
|  | |
| <p>식 (III-A-3)</p> | |

및/또는 식 (IV) 은 하기 식 (IV-A-1) 내지 (IV-A-3) 중 하나를 따르거나



식 중, 나타나는 기들은 제 1 항에 정의된 바와 같고, "식 (A)" 는 제 1 항에 정의된 바와 같은 상기 식 (A) 의 기이고, "식 (H)" 는 제 1 항에 정의된 바와 같은 상기 식 (H) 의 기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

R^1 는 H 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

식 (I) 당 정확히 하나의 R^1 기가 식 (A) 의 기로 대체된 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

L^1 은 페닐렌, 바이페닐렌, 및 테르페닐렌으로부터 선택된 2가 기이며, 상기 2가 기는 하나 이상의 R^5 라디칼로

치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

Ar¹ 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 플루오레닐, 나프틸, 디벤조푸라닐, 및 디벤조티오펜일로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R⁵ 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

삭제

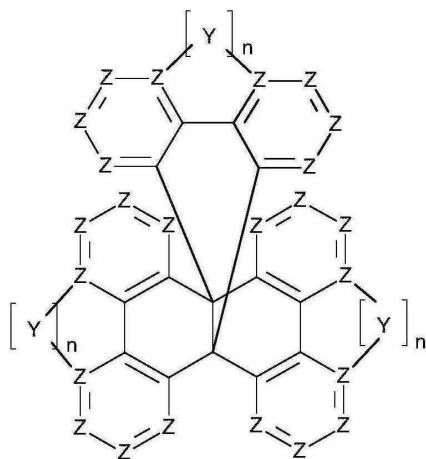
청구항 10

제 1 항에 있어서,

Ar² 는, 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있는 트리아진인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

하기 식 (I) 의 화합물로서,



식 (I)

식 중, 나타나는 변수들은 다음과 같다:

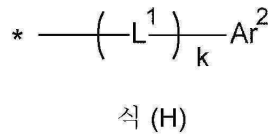
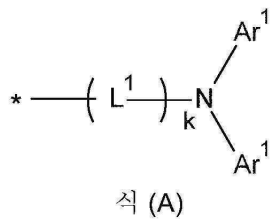
Z 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR¹ 또는 C 이고, 여기서 Z 기는 Y 기가 이것에 결합되는 특정 경우에 C 이다;

Y 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, O 또는 S 로부터 선택된다;

n 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이고, 단, 식 (I) 에서 n 의 총합은 1 이다;

R¹ 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H 및 D 로부터 선택된다;

식 (I) 당 정확히 하나의 R¹ 기는 하기 식 (A) 의 기 또는 식 (H) 의 기로 대체되는 것을 특징으로 하고



식 중:

L¹ 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 페닐렌, 바이페닐렌, 테르페닐렌, 나프틸렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸 및 플루오렌으로부터 선택된 2가 기이며, 상기 2가 기는 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있다;

k 는 0 또는 1 이고;

Ar¹ 은 각각의 경우 동일 또는 상이하고, 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 플루오레닐, 나프틸, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 및 카르바졸릴로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R⁵ 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

Ar² 는, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 및 트리아진으로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R⁵ 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

R⁵ 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, Si(R⁶)₃, N(R⁶)₂, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 언급된 상기 알킬 기 및 언급된 상기 방향족 고리 시스템 및 상기 헤테로방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R⁶ 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

R⁶ 는 각각의 경우 동일 또는 상이하며, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 그리고 언급된 상기 알킬 기, 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 F 또는 CN 으로 치환될 수도 있고;

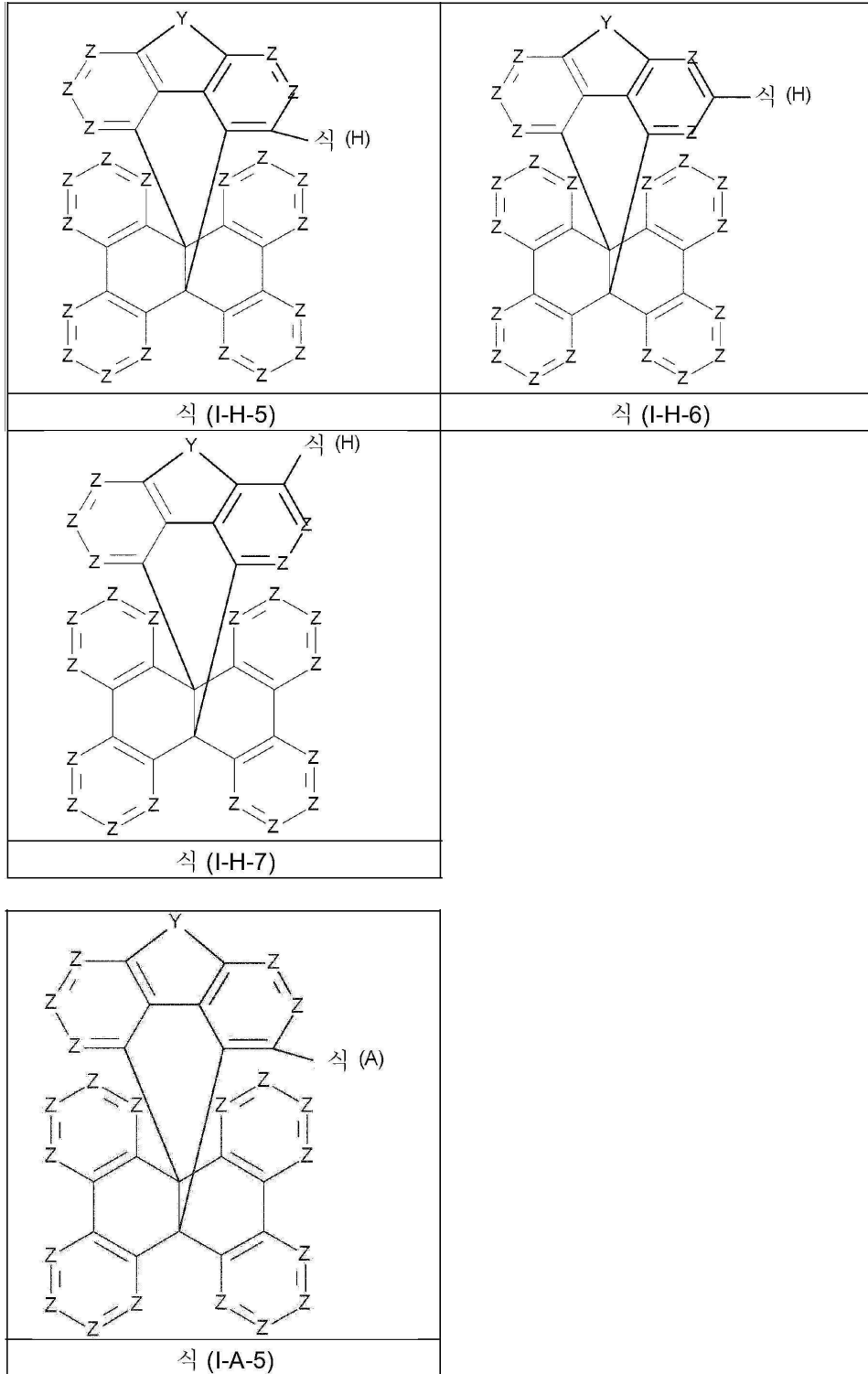
그리고 또한, Y 기는 식 (A) 또는 (H) 의 기를 갖는 6-원 고리에 결합되는 것을 특징으로 하고;

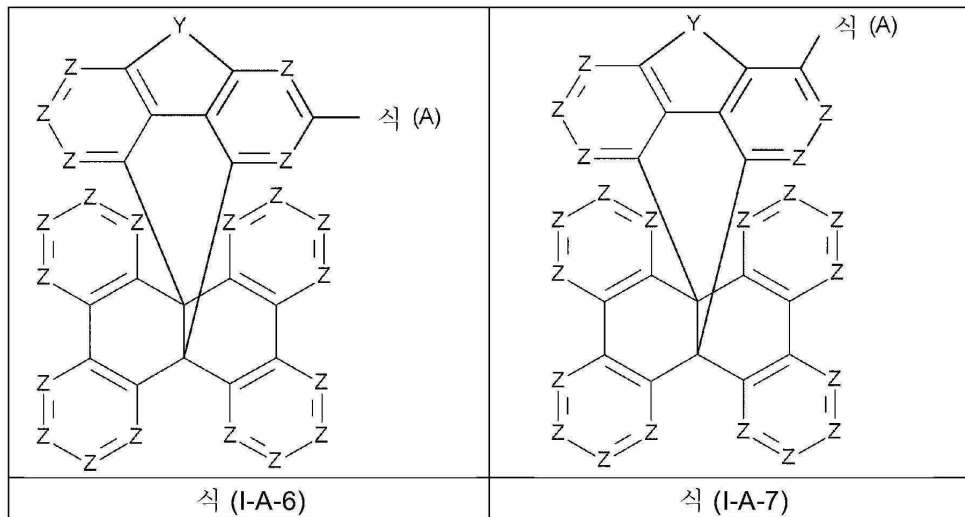
상기 식 (A) 의 기 또는 상기 식 (H) 의 기는 * 로 표시된 결합을 통해 결합되는, 화합물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

식 (I) 은 하기 식 (I-H-5) 내지 (I-H-7) 및 (I-A-5) 내지 (I-A-7) 중 하나를 따르고





식 중, 나타나는 기들은 제 11 항에 정의된 바와 같고, "식 (A)" 는 제 11 항에 정의된 바와 같은 상기 식 (A) 의 기이고, "식 (H)" 는 제 11 항에 정의된 바와 같은 상기 식 (H) 의 기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

Y 는 O 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

R^1 는 H 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제 11 항에 있어서,

식 (I) 당 정확히 하나의 R^1 기가 식 (A) 의 기로 대체된 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

L^1 은 페닐렌, 바이페닐렌, 및 테르페닐렌으로부터 선택된 2가 기이며, 상기 2가 기는 하나 이상의 R^5 라디칼로 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

Ar^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 플루오레닐, 나프틸, 디벤조푸라닐, 및 디벤조티오펜으로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R^5 라디칼로 치환될 수도 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 11 항에 있어서,

Ar^2 는, 하나 이상의 R^5 라디칼로 치환될 수도 있는 트리아진인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 22

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

알콕시 치환된 베이스 골격이 먼저 제조된 후 추가 단계에서 반응성 화합물로, 또는 트리플레이트 유도체로 변환되고, 이것이 추가 단계에서 전이 금속 촉매화 커플링 반응, 또는 Hartwig-Buchwald, Suzuki, Stille, 또는 Negishi 커플링에 의해, 제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 변환되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 함유하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머로서,

상기 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들) 은 R^1 또는 R^5 로 치환된 임의의 원하는 위치에 위치할 수도 있는, 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머.

청구항 24

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 및 적어도 하나의 용매를 포함하는 제형.

청구항 25

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-켄치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전자 디바이스.

청구항 26

제 25 항에 기재된 유기 전계발광 디바이스로서,

애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 유기 층을 포함하고, 상기 화합물은 정공 수송 층에서, 방출 층에서 매트릭스 재료로서, 또는 전자 수송 층에서 존재하는, 유기 전계발광 디바이스.

청구항 27

제 1 항 내지 제 3 항, 제 6 항 내지 제 8 항, 제 10 항 내지 제 14 항, 제 17 항 내지 제 19 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물로서,

상기 화합물은 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계 켄치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 셀 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 및 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 디바이스에서 사용되는, 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 전자 디바이스에 사용하기에 적합한 더 아래에 정의되는 식의 프로펠란 화합물에 관한 것이다. 본 출원은 또한 언급된 화합물의 제조 방법, 및 언급된 화합물을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 출원의 맥락에서 전자 디바이스는 유기 반도체 재료를 기능적 재료로서 함유하는, 유기 전자 디바이스로 지칭되는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 보다 특히, 이들은 OLED (유기 전계발광 디바이스) 를 의미하는 것으로 이해된다. 용어 OLED 는 유기 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 가지며 전기 전압의 인가시 발광하는 전자 디바이스를 의미하는 것으로 이해된다. OLED 의 구성 및 기능의 일반적 원리는 당업자에게 알려져 있다.

[0003] 전자 디바이스, 특히 OLED 에서, 성능 데이터, 특히 수명, 효율 및 작동 전압을 개선시키는데 있어서 큰 관심이 존재한다. 이들 양태에서, 전체적으로 만족할만한 해결책을 찾기가 아직까지는 가능하지 않았다.

[0004] 방출 층, 정공 수송 기능을 갖는 층, 및 전자 수송 기능을 갖는 층이 전자 디바이스의 성능 데이터에 대해 큰 영향을 미친다. 이러한 층에서의 사용을 위해, 신규한 재료, 특히 정공 수송 및 전자 수송 특성을 갖는 재료가 여전히 연구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

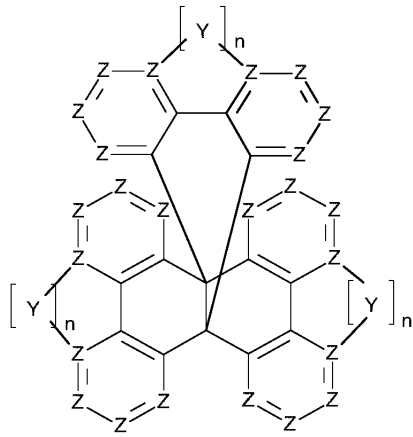
[0005] 종래 기술에서는, 특히 트리아릴아민 화합물이 전자 디바이스용 정공 수송 재료로서 공지되어 있다. 트리아릴아민의 질소 원자 상의 치환기로서 많은 상이한 유형의 아릴 기, 예를 들어 페난트렌닐 기, 스피로바이플루오레닐 기 및 플루오레닐 기를 갖는 트리아릴아민 화합물이 알려져 있다. 그러나, 전자 디바이스에 사용하기에 적합한 트리아릴아민의 질소 원자 상에 아릴 기의 신규한 실시형태들을 갖는 대안의 트리아릴아민 화합물이 여전히 필요하다. 전자 디바이스에서 언급된 화합물의 사용에서 성능 데이터, 특히 수명 및 효율에 관한 개선이 또한 필요하다.

[0006] 종래 기술에 마찬가지로 개시된 알려진 전자 수송 재료는 다수의 물질 부류, 예를 들어 트리아진 유도체, 피리미딘 유도체 및 퀴놀린 유도체를 포함한다. 여기에서도, 대안의 베이스 골격과 물질 부류가 필요하다. 전자 디바이스에서 언급된 화합물의 사용에서 성능 데이터, 특히 수명 및 효율에 관한 개선이 또한 필요하다.

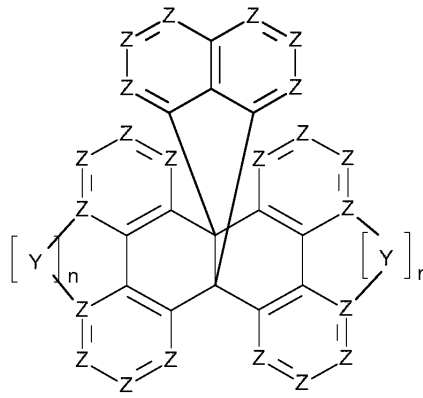
과제의 해결 수단

[0007] 이제, 아래에 상세히 정의된 식 (I) 내지 (IV) 의 특정 프로펠란 화합물이 전자 디바이스에 사용하기, 특히 OLED 에 사용하기에, 다시 특히 거기에서 정공 수송 또는 전자 수송 재료로서 사용하기에 우수하게 적합하다는 것을 알아냈다. 이들은 바람직하게는 OLED 에 사용될 때 디바이스의 우수한 수명 및 효율을 낳는다.

[0008] 본 발명은 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물을 제공한다

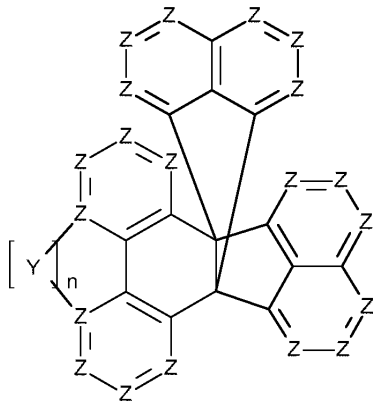


식 (I)

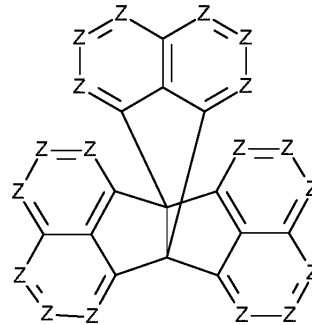


식 (II)

[0009]



식 (III)



식 (IV)

[0010]

[0011] 식 중 나타나는 변수들은 다음과 같다:

[0012] Z 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, N 및 CR¹ 또는 C 로부터 선택되고, 여기서 Z 기는 Y 기가 이것에 결합 되는 특정 경우에 C 이다;

[0013] Y 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, BR², C(R²)₂, Si(R²)₂, NR², P(O)R², O, S, SO, SO₂ 로부터 선택된다;

[0014] n 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 0 또는 1 이다;

[0015] R¹, R² 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, Si(R³)₃, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개 이상의 R¹ 및/또는 R² 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알키닐 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R³ 라디칼로 치환될 수도 있고; 여기서 인돌 고리는 각각의 경우에 식 (I) 내지 (IV) 에서 6원 고리 중 하나 이상에 융합될 수도 있고, 차례로 R³ 라디칼로 치환될 수도 있다;

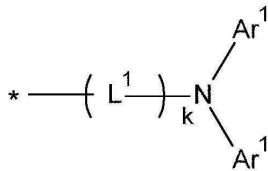
[0016] R³ 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, Si(R⁴)₃, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐 기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개 이상의 R³ 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 언급된 알킬, 알콕시,

알케닐 및 알킬닐 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R⁴ 라디칼로 치환될 수도 있다;

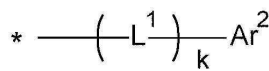
[0017] R⁴ 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기, 및 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개 이상의 R⁴ 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알킬닐 기 및 방향족 고리 시스템은 F 또는 CN 로 치환될 수도 있고;

[0018] 식 (I), (II), (III) 및 (IV) 로부터 선택되는 식 당 적어도 하나의 Z 기는 CR¹ 인 것을 특징으로 하고;

[0019] 그리고 또한, 식 당 정확히 하나의 R¹ 기는 식 (A) 의 기 또는 식 (H) 의 기로 대체되는 것을 특징으로 하고



식 (A)



식 (H)

[0020]

[0021] 그리고 또한 식 (II), (II) 및 (IV) 로부터 선택되는 식 당 정확히 하나의 R¹ 기는 식 (A) 의 기로 대체된다

[0022] 식 중:

[0023] L¹ 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 이들 각각은 하나 이상의 R⁵ 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

[0024] k 는 0, 1, 2 또는 3 이고;

[0025] Ar¹ 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 또는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 이들은 하나 이상의 R⁵ 라디칼에 의해 치환될 수도 있다;

[0026] Ar² 는, 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 R⁵ 라디칼들에 의해 치환될 수도 있는 헤테로방향족 고리 시스템이다;

[0027] R⁵ 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, C(=O)R⁶, CN, Si(R⁶)₃, N(R⁶)₂, P(=O)(R⁶)₂, OR⁶, S(=O)R⁶, S(=O)₂R⁶, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 알케닐 또는 알킬닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 둘 이상의 R⁵ 라디칼은 서로 연결되어 고리를 형성할 수도 있으며; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알킬닐 기 및 언급된 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R⁶ 라디칼에 의해 치환될 수 있고; 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알킬닐 기에서 하나 이상의 CH₂ 기는 -R⁶C=CR⁶-, -C≡C-, Si(R⁶)₂, C=O, C=NR⁶, -C(=O)O-, -C(=O)NR⁶-, NR⁶, P(=O)(R⁶), -O-, -S-, SO 또는 SO₂ 로 대체될 수도 있다;

[0028] R⁶ 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하며, H, D, F, CN, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 알콕시 기, 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2 개 이상의 R⁶ 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬, 알콕시, 알케닐 및 알킬닐 기, 방향족 고리 시스템 및 헤테로방향족 고리 시스템은 F 또는 CN 으로 치환될 수도 있다;

- [0029] 여기서 식 (A) 의 기 또는 식 (H) 의 기는 * 로 표시된 결합을 통해 결합된다.
- [0030] 본 발명의 맥락에서 아릴 기는 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하며 이 중 어느 것도 헤테로원자가 아니다. 본 발명의 맥락에서 아릴 기는 단순 방향족 환 (cycle), 즉 벤젠, 또는 융합 방향족 다환 (polycycle), 예를 들어 나프탈렌, 페난트렌 또는 안트라센을 의미하는 것으로 이해된다. 본원의 맥락에서 융합 방향족 다환은, 서로 융합된 둘 이상의 단순 방향족 환들로 이루어진다. 환들간의 융합은 여기서 환들이 서로 적어도 하나의 에지를 공유함을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0031] 본 발명의 맥락에서 헤테로아릴 기는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하며 이 중 적어도 하나는 헤테로원자이다. 헤테로아릴 기의 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O 및 S 로부터 선택된다. 본 발명의 맥락에서 헤테로아릴 기는 단순 헤테로방향족 환, 예를 들어 피리딘, 피리미딘 또는 티오펜, 또는 융합 헤테로방향족 다환, 예를 들어 퀴놀린 또는 카르바졸이다. 본 출원의 맥락에서 융합 헤테로방향족 다환은 서로 융합된 둘 이상의 단순 헤테로방향족 환으로 이루어진다. 환들간의 융합은 여기서 환들이 서로 적어도 하나의 에지를 공유함을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0032] 아릴 또는 헤테로아릴기 (이들 각각은 위에 언급된 라디칼에 의해 치환될 수도 있고 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 시스템에 연결될 수도 있음) 는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 디히드로피렌, 크리센, 페릴렌, 트리페닐렌, 플루오란텐, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌, 테트라센, 펜타센, 벤조피렌, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트르이미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프티옥사졸, 안트르옥사졸, 페난트르옥사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 피라진, 페나진, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유래하는 기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0033] 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 고리 시스템에 6 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하고 방향족 고리 원자로서 헤테로원자를 포함하지 않는다. 따라서, 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 헤테로아릴 기를 함유하지 않는다. 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 반드시 아릴 기만을 함유하는 것이 아니라 또한 복수의 아릴 기가 단일 결합에 의해 또는 비-방향족 단위에 의해, 예를 들어 하나 이상의 선택적으로 치환된 C, Si, N, O 또는 S 원자에 의해 결합되어지는 것이 가능한 시스템을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이 경우, 비-방향족 단위는 시스템 내의 H 외의 원자의 총 수를 기준으로, 바람직하게는 H 외의 원자를 10% 미만 포함한다. 예를 들어, 9,9'-스피로바이플루오렌, 9,9'-디아릴플루오렌, 트리아릴아민, 디아릴 에테르 및 스틸벤과 같은 시스템은 또한 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템으로서 간주될 수 있고, 마찬가지로 2 개 이상의 아릴 기가, 예를 들어, 선형 또는 환형 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기에 의해 또는 실릴 기에 의해 연결되는 시스템으로서 간주된다. 또한, 2 개 이상의 아릴 기가 단일 결합을 통해 서로 연결되는 시스템은 또한 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템, 예를 들어 바이페닐 및 테르페닐과 같은 시스템으로서 간주된다.
- [0034] 바람직하게는, 방향족 고리 시스템은 내부에 존재하는 아릴 기가 서로 공액되는 화학 기를 의미하는 것으로 이해된다. 이는 존재하는 아릴 기가 단일 결합을 통해 또는 공액에 참여할 수 있는 자유 파이 전자 쌍을 갖는 연결 단위를 통해 서로 결합되어야 함을 의미한다. 여기서 연결 단위는 바람직하게는 질소 원자, 개개의 C = C 단위, 개개의 C≡C 단위, 서로 공액되는 다수의 C=C 단위 및/또는 C≡C 단위, -O- 및 -S- 로부터 선택된다.
- [0035] 본 발명의 맥락에서 헤테로방향족 고리 시스템은 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 함유하며 이 중 적어도 하나가 헤테로원자이다. 헤테로방향족 고리 시스템의 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 헤테로방향족 고리 시스템은 방향족 고리 시스템의 전술한 정의에 대응하지만, 방향족 고리 원자 중 하나로서 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는다. 이러한 방식으로, 이것은, 본 출원의 정의의 의미에서, 이 정의에 따라, 방향족 고리 원자로서 헤테로원자를 함유할 수 없는 방향족 고리 시스템과는 상이하다.
- [0036] 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템, 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템은 특히 아릴기 및 헤테로아릴기에서 위에 언급된 기로부터, 그리고 바이페닐, 테르페닐, 퀴터페닐, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 인데노플루

오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로이소트룩센, 인데노카르바졸, 또는 이들 기의 조합으로부터 유래하는 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0037] 본 발명의 맥락에서, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기 및 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 및 2 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알키닐기 (여기서 개개의 수소 원자 또는 CH₂ 기는 또한 라디칼의 정의에서 위에 언급된 기로 치환될 수도 있음) 는 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, 네오펀틸, n-헥실, 시클로헥실, 네오헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.

[0038] 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 티오알킬 기 (여기서 개개의 수소 원자 또는 CH₂ 기들은 또한 라디칼의 정의에서 위에 언급된 기에 의해 대체될 수도 있음) 는 바람직하게는 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시, 2-메틸부톡시, n-헥소옥시, 시클로헥실옥시, n-헵톡시, 시클로헵틸옥시, n-옥틸옥시, 시클로옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 펜타플루오로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, i-부틸티오, s-부틸티오, t-부틸티오, n-펜틸티오, s-펜틸티오, n-헥실티오, 시클로헥실티오, n-헵틸티오, 시클로헵틸티오, n-옥틸티오, 시클로옥틸티오, 2-에틸헥실티오, 트리플루오로메틸티오, 펜타플루오로에틸티오, 2,2,2-트리플루오로에틸티오, 에테닐티오, 프로페닐티오, 부테닐티오, 펜테닐티오, 시클로펜테닐티오, 헥세닐티오, 시클로헥세닐티오, 헵테닐티오, 시클로헵테닐티오, 옥테닐티오, 시클로옥테닐티오, 에티닐티오, 프로피닐티오, 부티닐티오, 펜티닐티오, 헥시닐티오, 헵티닐티오 또는 옥티닐티오를 의미하는 것으로 이해된다.

[0039] 2 개 이상의 라디칼이 함께 고리를 형성할 수도 있다는 어구는, 본원의 맥락에서, 특히, 2 개의 라디칼이 화학 결합에 의해 서로 연결되는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 그러나, 추가적으로, 위에 언급된 어구는 또한 2 개의 라디칼 중 하나가 수소인 경우에, 수소 원자가 결합된 위치에 제 2 라디칼이 결합되어 고리를 형성한다는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 식 (I) 내지 (IV) 중에서, 식 (I) 이 바람직하다.

[0041] 바람직하게는 방향족 고리 당 3 개 이하의 Z 기가 N 이고, 방향족 고리 내의 나머지 Z 기는 CR¹ 또는 C 이다.

[0042] 바람직하게는, Z 는 CR¹ 또는 C 이고, 여기서 Z 는 Y 기가 이에 결합되는 특정 경우에 C 이다.

[0043] 바람직하게는, Y 는 각 경우에 동일 또는 상이하고 NR², O, S 및 C(R²)₂ 로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, Y 는 각 경우에 동일 또는 상이하고 O 및 NR² 로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, Y 는 O 이다.

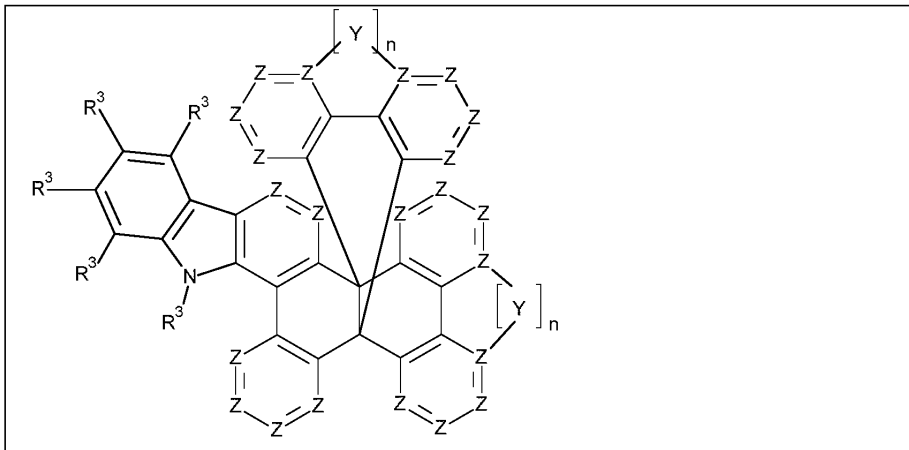
[0044] 바람직하게는, 식 (I) 또는 (II) 의 화합물에서 인덱스 n 의 총합은 1 또는 0, 보다 바람직하게는 0 이다. 바람직하게는, 식 (III) 의 화합물에서 인덱스 n 의 총합은 0 이다.

[0045] 바람직하게는, 각 경우에 n 은 0 이다.

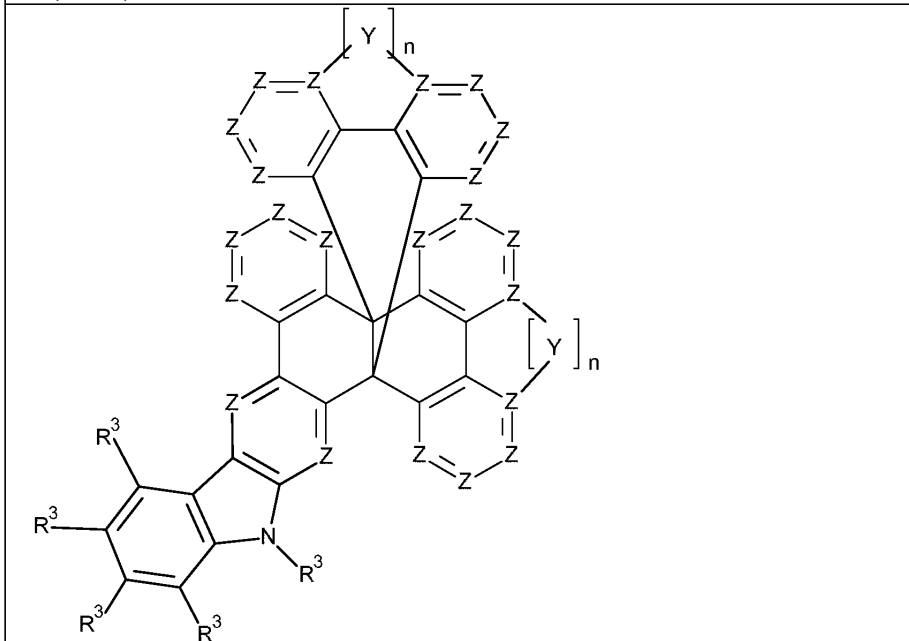
[0046] Y 기의 다수의 상이한 위치들이 가능하다면, Y 기는 바람직하게는, 식 (A) 또는 (H) 의 기를 지닌 그 6원 고리에 결합된다.

[0047] R¹ 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개 이상의 R¹ 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R³ 라디칼로 치환될 수도 있고; 여기서 인돌 고리는 각각의 경우에 식 (I) 내지 (IV) 에서 6원 고리 중 하나에 융합될 수도 있고, 차례로 R³ 라디칼로 치환될 수도 있다;

[0048] 식 (I) 상에 융합된 인돌 고리를 갖는 식 (I) 의 화합물의 바람직한 예는 아래에 나타난 식 (I-In-1) 및 (I-In-2) 중 하나를 따른다



식 (I-In-1)



식 (I-In-2)

[0049]

[0050]

식 중, 나타내는 기 및 인덱스는 식 (I) 에 대해 정의된 바와 같으며, 그 외에 본 출원에 명시된 선호들이 적용 가능하다.

[0051]

보다 바람직하게는, R^1 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, 최대 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고, 언급된 알킬 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R^3 라디칼로 치환될 수도 있고; 가장 바람직하게는, R^1 는 H 이다.

[0052]

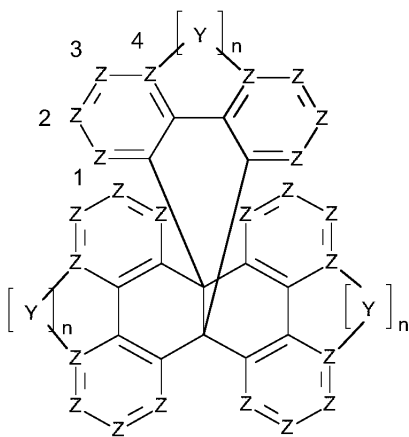
R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 F, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개의 R^2 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R^3 라디칼로 치환될 수도 있고; 보다 바람직하게는, R^2 는 최대 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되며, $C(R^2)_2$ 기에서 동일한 탄소 원자에 결합되고 알킬 기 또는 아릴 기인 2개의 R^2 라디칼은 서로 연결되어 환형 알킬 기를 제공하거나 또는 플루오렌 기를 제공할 수도 있다. 5 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 환형 알킬 기가 바람직하다.

[0053] 바람직하게는 R^3 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 2개 이상의 R^3 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R^4 라디칼로 치환될 수도 있다.

[0054] 바람직하게는 R^4 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며 H, D, F, CN, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 3 내지 12 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 및 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 2개 이상의 R^4 라디칼은 서로 연결될 수도 있고 고리를 형성할 수도 있고; 그리고 언급된 알킬 기 및 언급된 방향족 고리 시스템은 각각 F 또는 CN 으로 치환될 수도 있다.

[0055] 바람직하게는, 식 (I) 당 정확히 하나의 R^1 기가 식 (A) 의 기로 대체된다.

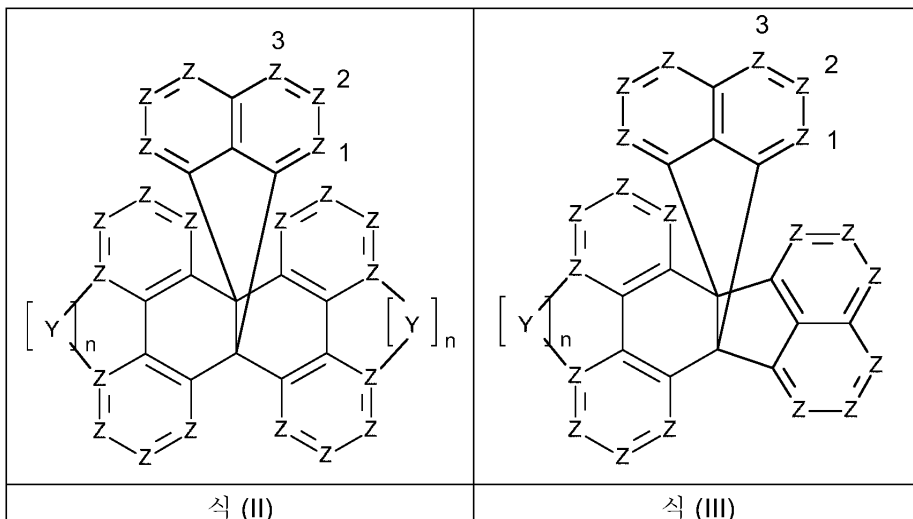
[0056] 식 (I) 에서, 식 (H) 또는 (A) 의 기는 바람직하게는 아래 1, 2 및 4 로 식별되는 위치 중 하나, 보다 바람직하게는 아래 3 및 4 로 식별되는 위치 중 하나, 가장 바람직하게는 아래 4 로 식별되는 위치에 있다.



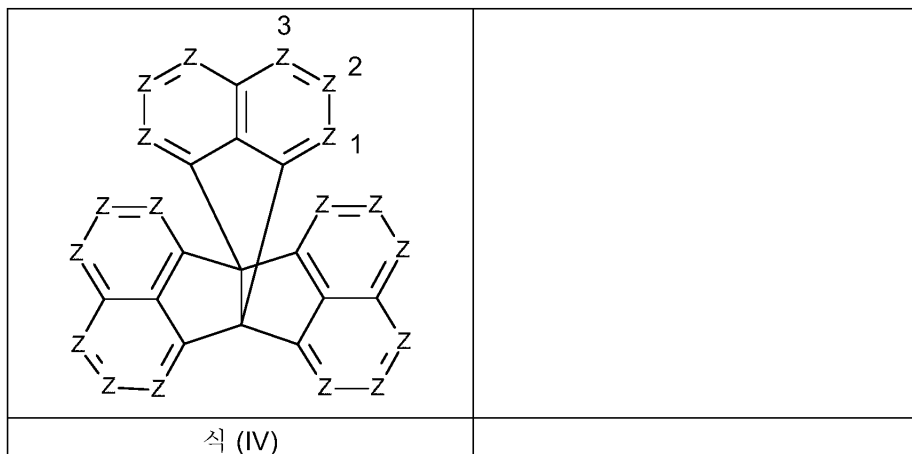
식 (I).

[0057]

[0058] 식 (II), (III) 및 (IV) 에서, 식 (A) 의 기는 바람직하게는 아래 "3" 으로 식별되는 위치에 결합된다.



[0059]



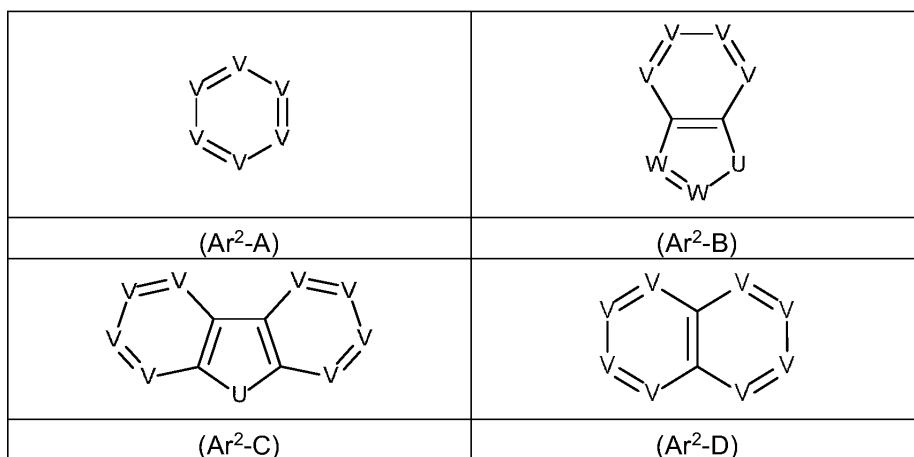
[0060]

[0061] 식 (A) 의 기에서, k 는 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0 이다. L¹ 는 바람직하게는, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 R⁵ 라디칼들에 의해 치환될 수도 있는 방향족 고리 시스템이다.

더 바람직하게는, L¹ 은 페닐렌, 바이페닐렌, 테르페닐렌, 나프틸렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸 및 플루오렌으로부터 선택된 2가 기이며, 여기서 2가 기는 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있다. Ar¹ 은 바람직하게는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 플루오레닐, 나프틸, 스피로바이플루오레닐, 피리딜, 피리미딜, 트리아지닐, 디벤조푸라닐, 벤조융합 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 벤조융합 디벤조티오펜, 카르바졸릴 및 벤조융합 카르바졸릴, 및 이들 기 중 2 개, 3 개 또는 4 개의 조합으로부터 선택되고, 여기서 언급된 기는 각각 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있다.

[0062] 식 (H) 의 기에서, k 는 바람직하게는 0 또는 1 이다. L¹ 는 바람직하게는, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 R⁵ 라디칼들에 의해 치환될 수도 있는 방향족 고리 시스템이다. 더 바람직하게는, L¹ 은 페닐렌, 바이페닐렌, 테르페닐렌, 나프틸렌, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 카르바졸 및 플루오렌으로부터 선택된 2가 기이며, 여기서 2가 기는 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있다. Ar² 는 바람직하게는, 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자들을 갖고 하나 이상의 R⁵ 라디칼들에 의해 치환될 수도 있는 헤테로아릴 기이다.

[0063] 보다 바람직하게는, Ar² 는 각 경우에 동일 또는 상이하고 하기 식들의 기들로부터 선택된다:



[0064]

[0065] 식 중 나타나는 변수들은 다음과 같이 정의된다:

[0066] V 는 각 경우에 동일 또는 상이하며 N 또는 CR⁵ 이고, 여기서 식 (Ar²-A) 및 (Ar²-D) 의 각각에서 적어도 하나의 V 기는 N 이다;

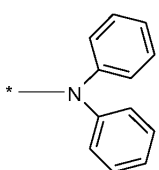
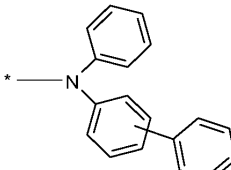
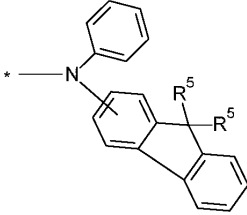
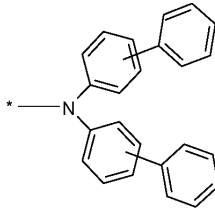
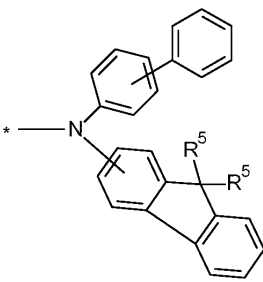
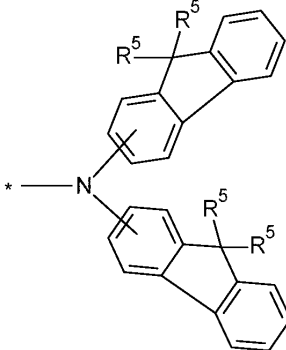
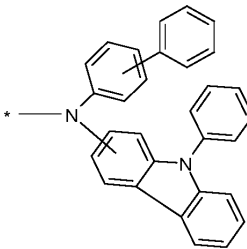
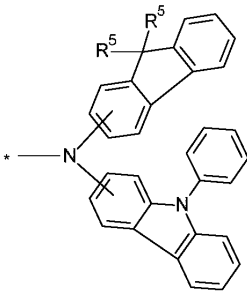
[0067] W 는 각 경우 동일 또는 상이하며 N 또는 CR⁵ 이다;

[0068] U 는 NR⁵ 이다;

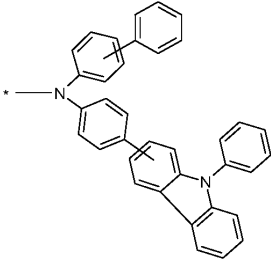
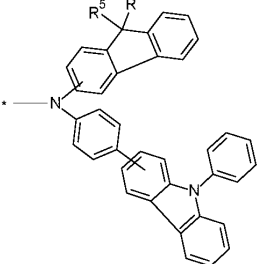
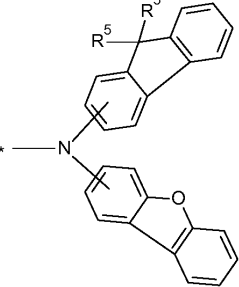
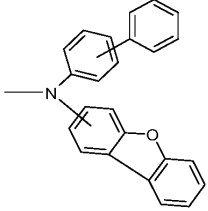
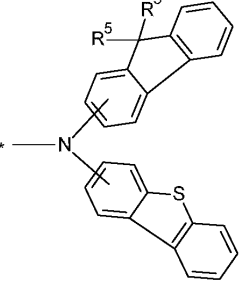
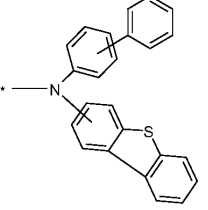
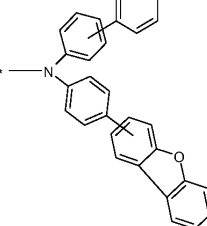
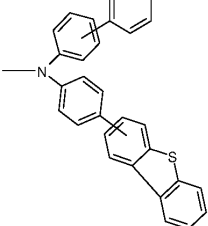
[0069] 여기서 식 당 하나의 R⁵ 기는 프로펜란 기 또는 L¹ 기에 대한 결합에 의해 대체된다.

[0070] Ar² 는 보다 바람직하게는, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 카르바졸, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 벤즈이미다졸, 벤즈이미다조이소퀴놀린, 이미다조페난트리딘, 벤즈이미다조페난트리딘, 바소쿠프로인, 벤즈이미다조벤즈이미다졸, 퀴놀린, 퀴나졸린, 페난트롤린, 페난트리딘, 디아자페난트렌, 및 아크리딘으로부터 선택되고, 이들의 각각은 하나 이상의 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있다.

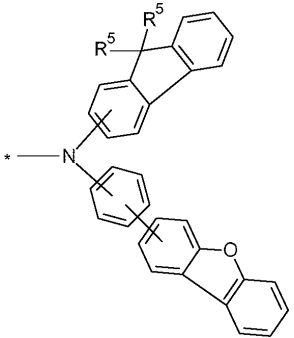
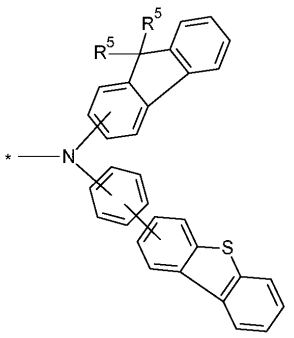
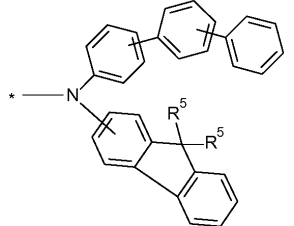
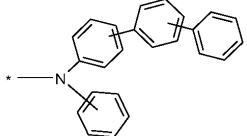
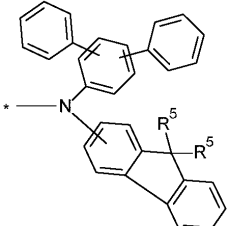
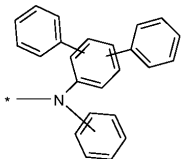
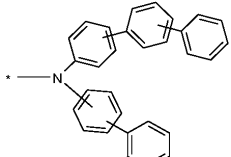
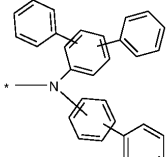
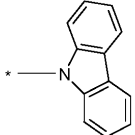
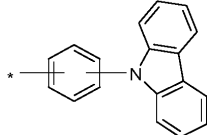
[0071] 식 (A) 의 기들은 바람직하게는 하기 기들로부터 선택된다:

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>식 (A-1)</p> | <p>식 (A-2)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-3)</p> | <p>식 (A-4)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-5)</p> | <p>식 (A-6)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-7)</p> | <p>식 (A-8)</p> |

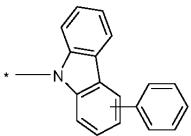
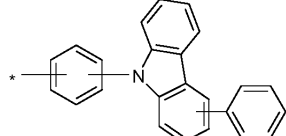
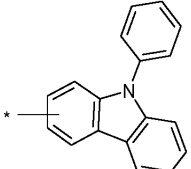
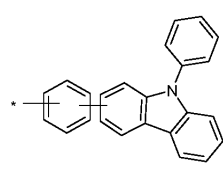
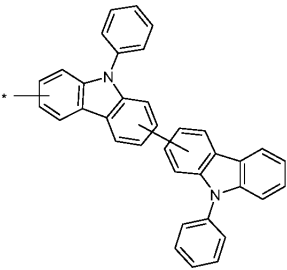
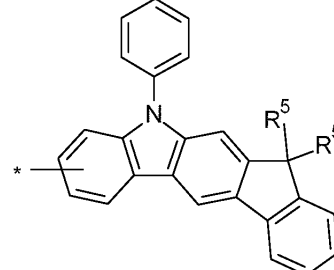
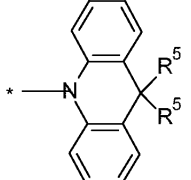
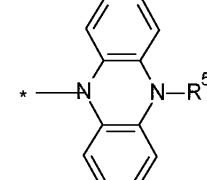
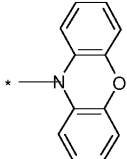
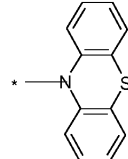
[0072]

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>식 (A-9)</p> | <p>식 (A-10)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-11)</p> | <p>식 (A-12)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-13)</p> | <p>식 (A-14)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-15)</p> | <p>식 (A-16)</p> |

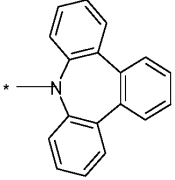
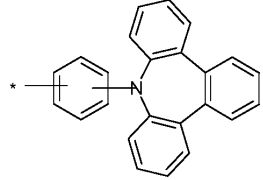
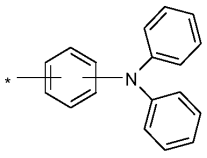
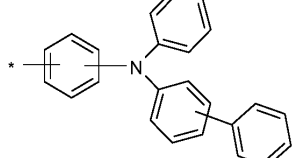
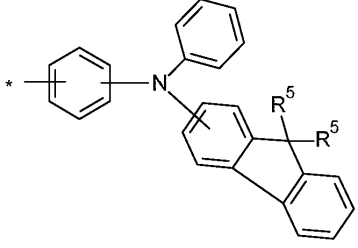
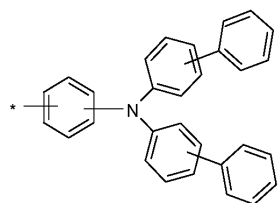
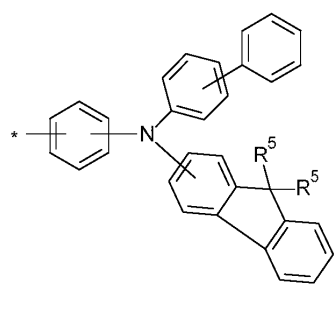
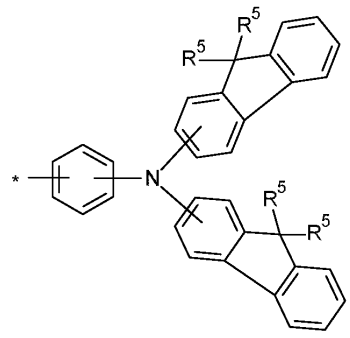
[0073]

| | |
|---|---|
|  |  |
| <p>식 (A-17)</p> | <p>식 (A-18)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-19)</p> | <p>식 (A-20)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-21)</p> | <p>식 (A-22)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-23)</p> | <p>식 (A-24)</p> |
|  |  |

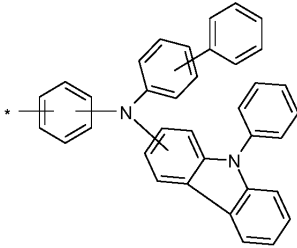
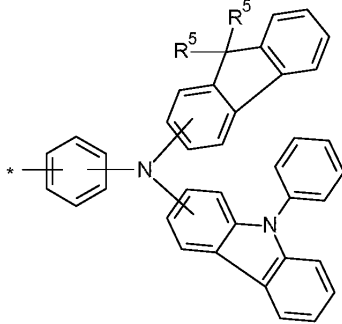
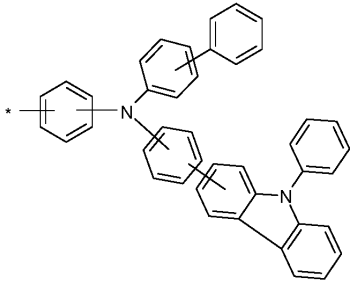
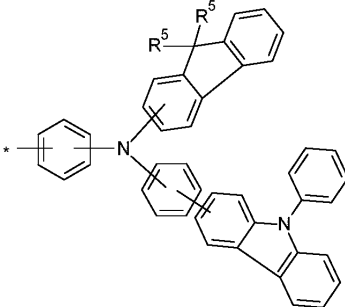
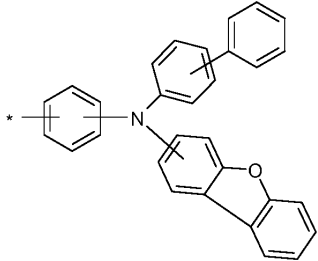
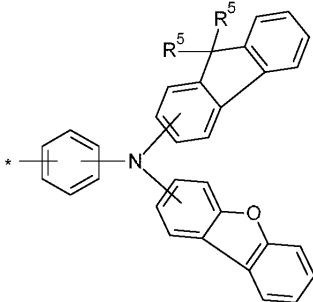
[0074]

| | |
|---|---|
| 식 (A-25) | 식 (A-26) |
|  |  |
| 식 (A-27) | 식 (A-28) |
|  |  |
| 식 (A-29) | 식 (A-30) |
|  |  |
| 식 (A-31) | 식 (A-32) |
|  |  |
| 식 (A-33) | 식 (A-34) |
|  |  |
| 식 (A-35) | 식 (A-36) |

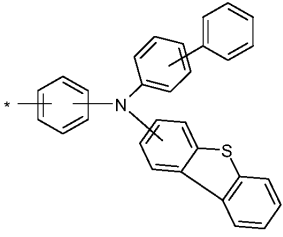
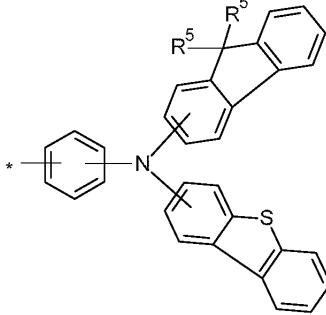
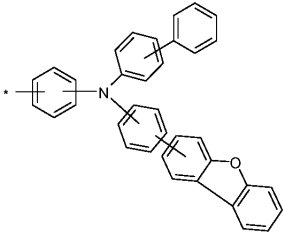
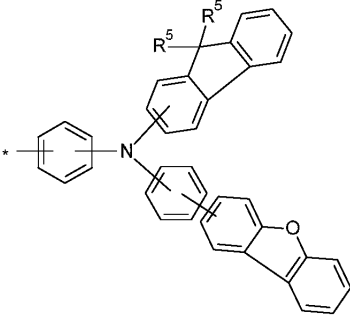
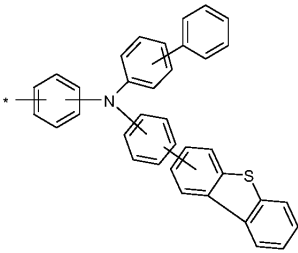
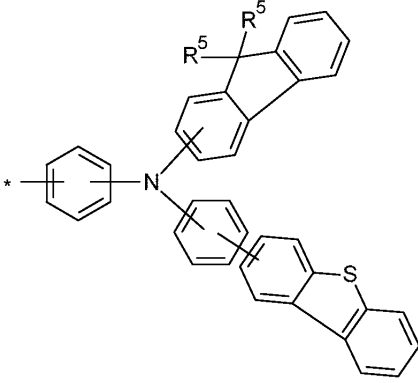
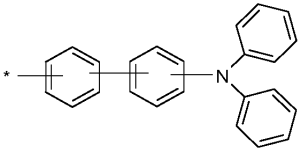
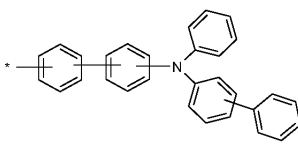
[0075]

| | |
|--|---|
|  |  |
| <p>식 (A-37)</p> | <p>식 (A-38)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-39)</p> | <p>식 (A-40)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-41)</p> | <p>식 (A-42)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-43)</p> | <p>식 (A-44)</p> |

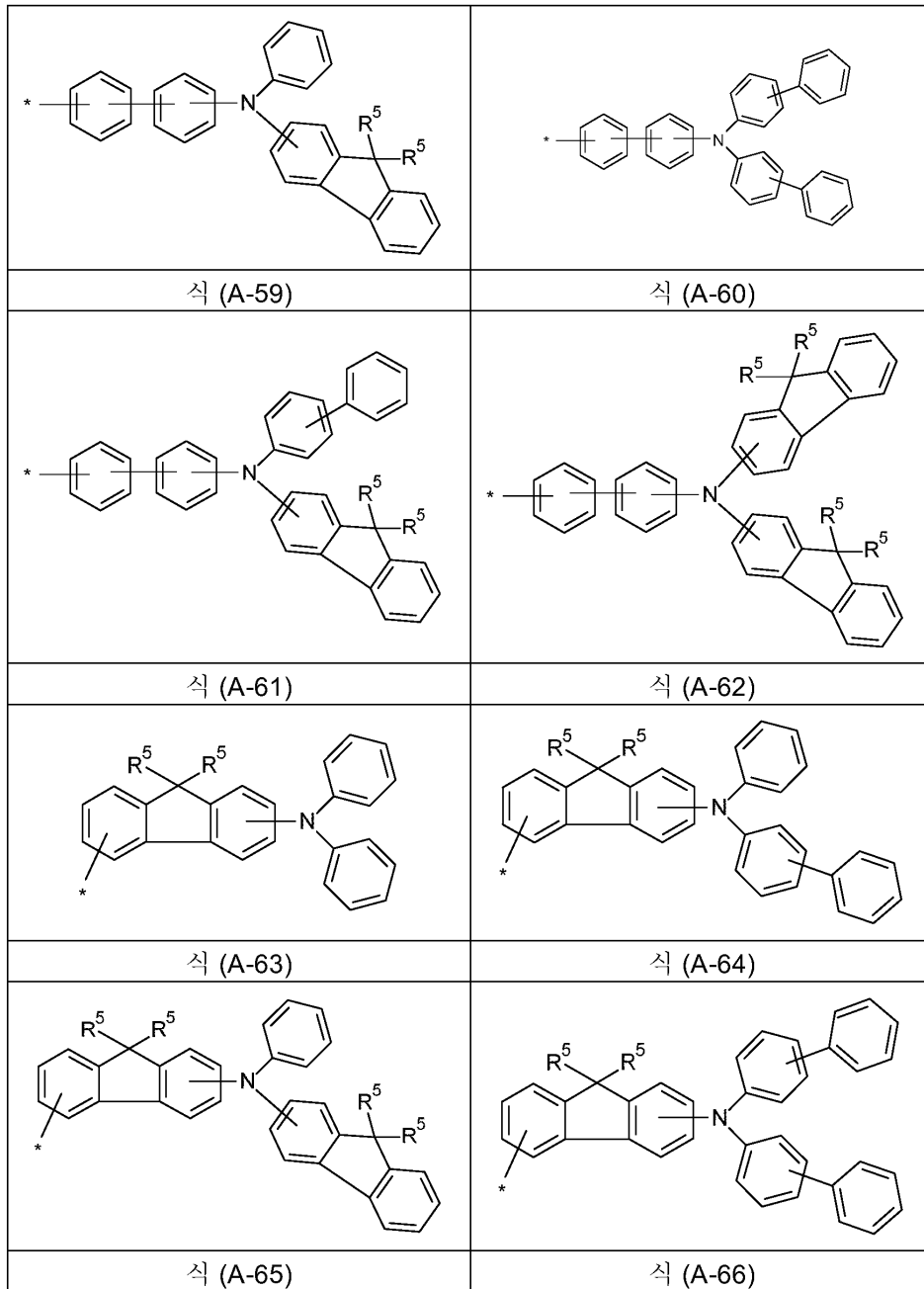
[0076]

| | |
|--|---|
|  |  |
| <p>식 (A-45)</p> | <p>식 (A-46)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-47)</p> | <p>식 (A-48)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-49)</p> | <p>식 (A-50)</p> |

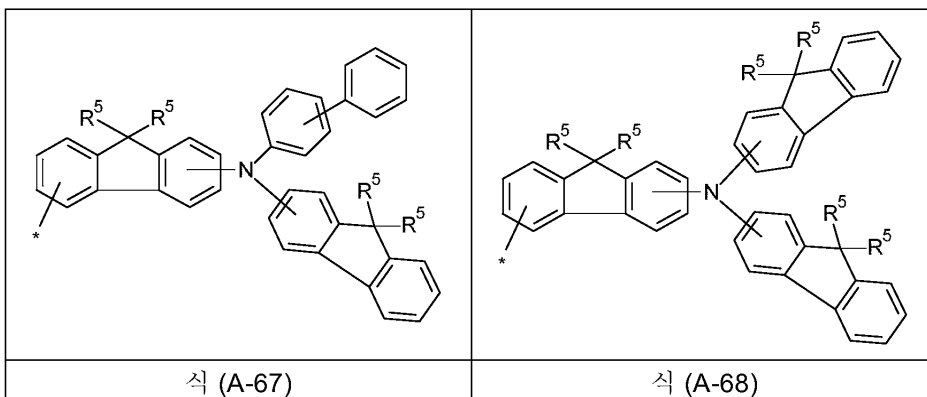
[0077]

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>식 (A-51)</p> | <p>식 (A-52)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-53)</p> | <p>식 (A-54)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-55)</p> | <p>식 (A-56)</p> |
|  |  |
| <p>식 (A-57)</p> | <p>식 (A-58)</p> |

[0078]



[0079]



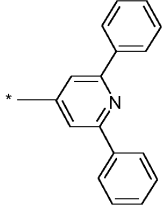
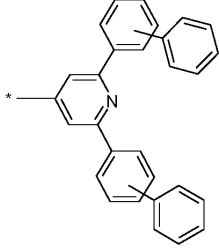
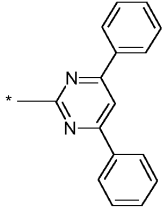
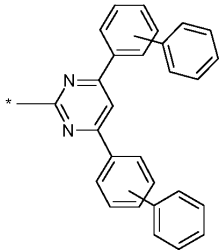
[0080]

[0081]

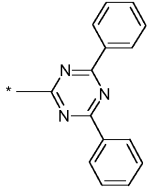
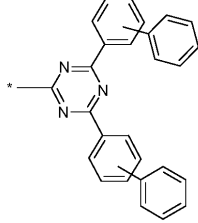
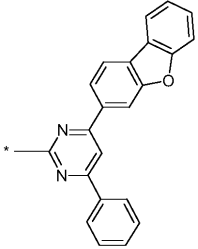
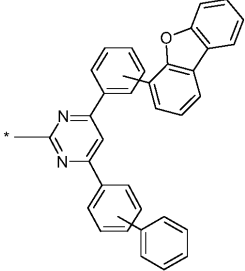
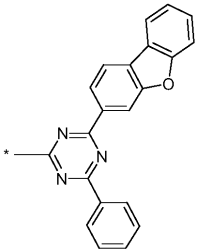
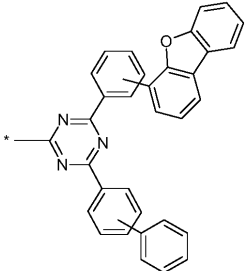
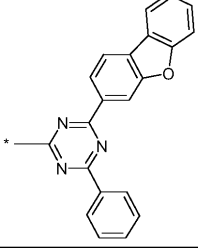
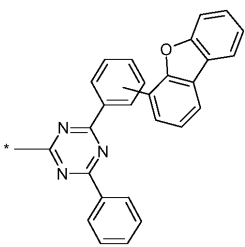
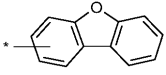
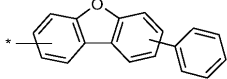
식 중, 기들은 * 로 식별되는 결합을 통해 식의 나머지에 결합되며, 여기서 R⁵ 는 위에 정의된 바와 같고, 바람직하게는 위에 명시된 바람직한 실시형태들에 따르고, 기들은 각각 비치환된 것으로 나타난 위치들에서 R⁵ 라디

칼로 치환될 수도 있지만, 바람직하게는 이들 위치에서 치환되지 않는다.

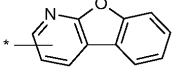
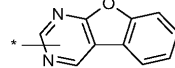
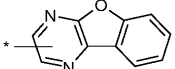
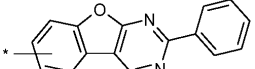
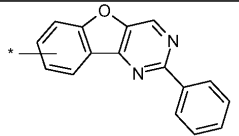
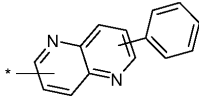
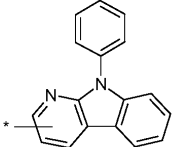
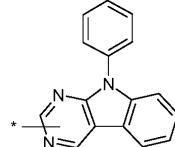
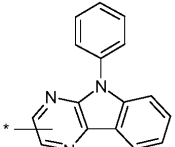
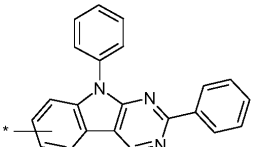
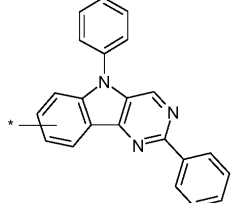
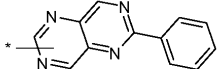
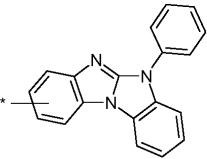
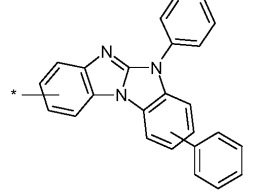
[0082] 식 (H) 의 기들은 바람직하게는 하기 기들로부터 선택된다:

| | |
|---|---|
|  |  |
| 식 (H-1) | 식 (H-2) |
|  |  |
| 식 (H-3) | 식 (H-4) |

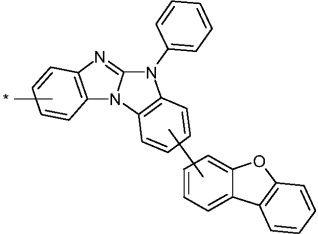
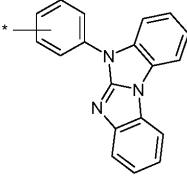
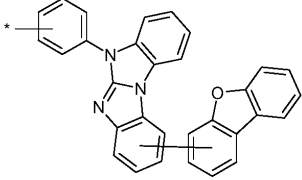
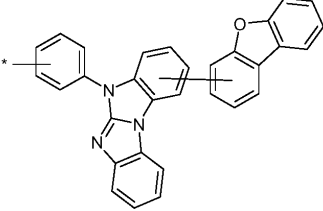
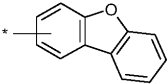
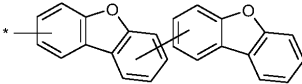
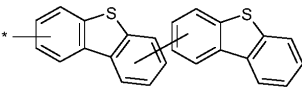
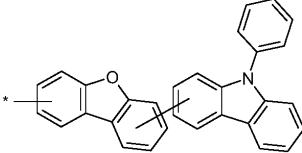
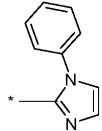
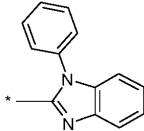
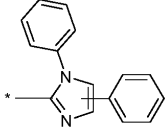
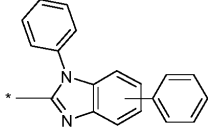
[0083]

| | |
|---|---|
|  |  |
| <p>식 (H-5)</p> | <p>식 (H-6)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-7)</p> | <p>식 (H-8)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-9)</p> | <p>식 (H-10)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-11)</p> | <p>식 (H-12)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-13)</p> | <p>식 (H-14)</p> |

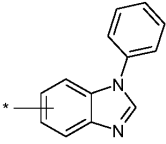
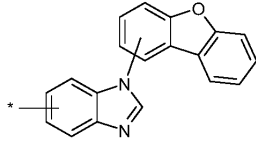
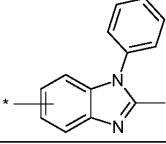
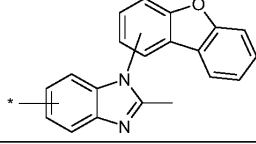
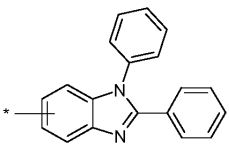
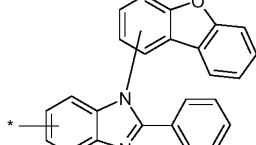
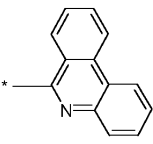
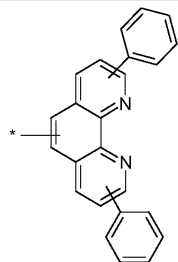
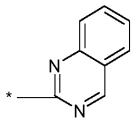
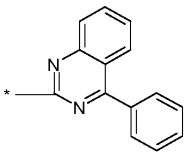
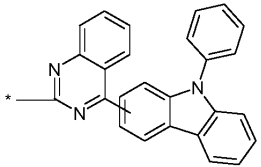
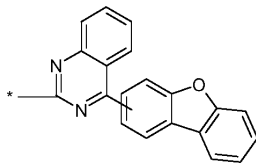
[0084]

| | |
|---|---|
|  |  |
| 식 (H-15) | 식 (H-16) |
|  |  |
| 식 (H-17) | 식 (H-18) |
|  |  |
| 식 (H-19) | 식 (H-20) |
|  |  |
| 식 (H-21) | 식 (H-22) |
|  |  |
| 식 (H-23) | 식 (H-24) |
|  |  |
| 식 (H-25) | 식 (H-26) |
|  |  |
| 식 (H-27) | 식 (H-28) |

[0085]

| | |
|---|---|
|  |  |
| <p>식 (H-29)</p> | <p>식 (H-30)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-31)</p> | <p>식 (H-32)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-33)</p> | <p>식 (H-34)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-35)</p> | <p>식 (H-36)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-37)</p> | <p>식 (H-38)</p> |
|  |  |
| <p>식 (H-39)</p> | <p>식 (H-40)</p> |

[0086]

| | |
|---|--|
|  |  |
| 식 (H-41) | 식 (H-42) |
|  |  |
| 식 (H-43) | 식 (H-44) |
|  |  |
| 식 (H-45) | 식 (H-46) |
|  |  |
| 식 (H-47) | 식 (H-48) |
|  |  |
| 식 (H-49) | 식 (H-50) |
|  |  |
| 식 (H-51) | 식 (H-52) |

[0087]

[0088]

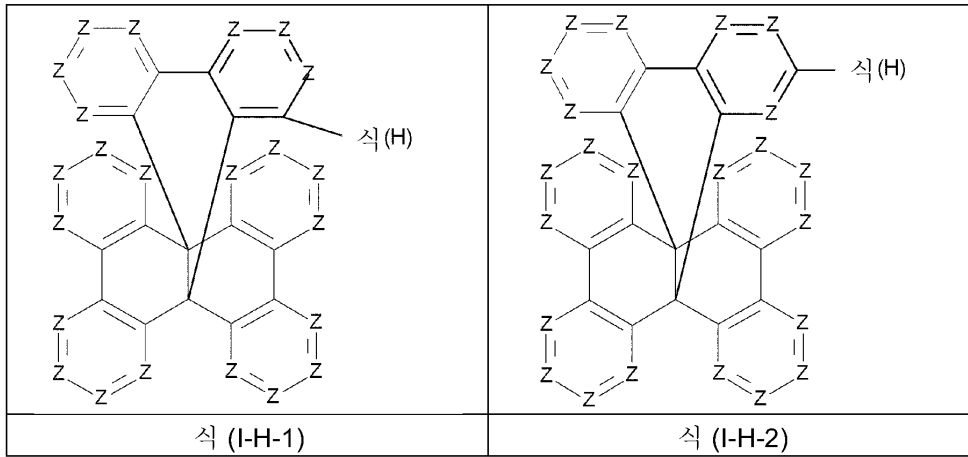
식 중, 기들은 * 로 식별되는 결합을 통해 식의 나머지에 결합되며, 여기서 R⁵ 는 위에 정의된 바와 같고, 바람직하게는 위에 명시된 바람직한 실시형태들에 따르고, 기들은 각각 비치환된 것으로 나타난 위치들에서 R⁵ 라디칼로 치환될 수도 있지만, 바람직하게는 이들 위치에서 치환되지 않는다.

[0089]

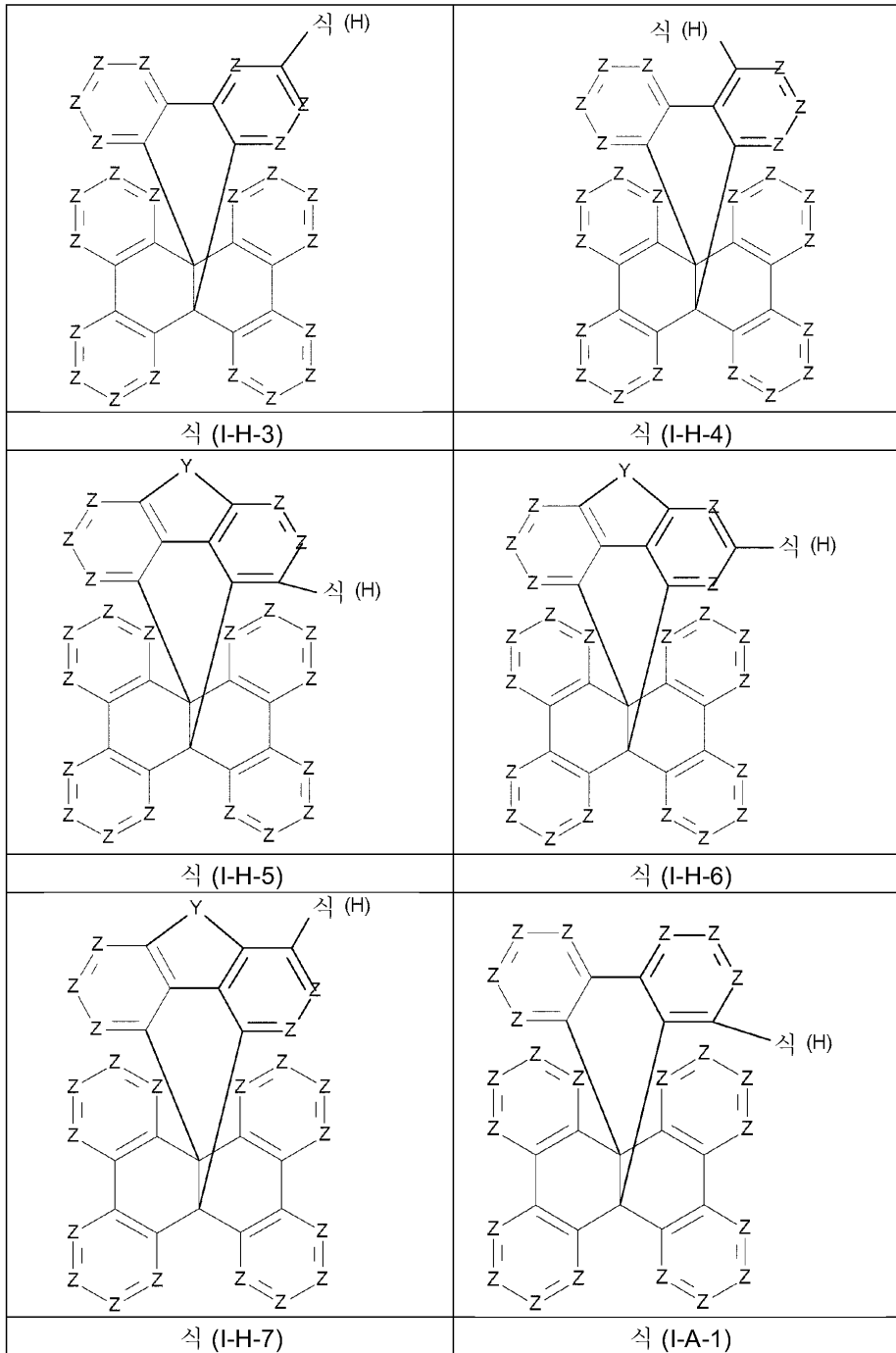
바람직하게는, R⁵ 는 각 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, Si(R⁶)₃, N(R⁶)₂, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시 기, 6 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 고리 시스템 및 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로방향족 고리 시스템으로부터 선택되고; 여기서 언급된 알킬 및 알콕시 기, 언급된 방향족 고리 시스템 및 언급된 헤테로방향족 고리 시스템은 각각 하나 이상의 R⁶ 라디칼에 의해 치환될 수도 있으며; 언급된 알킬 또는 알콕시 기에서 하나 이상의 CH₂ 기는 -C≡C-, -R⁶C=CR⁶-, Si(R⁶)₂, C=O, C=NR⁶, -NR⁶-, -O-, -S-, -C(=O)O- 또는 -C(=O)NR⁶- 로 대체될 수도 있다.

[0090]

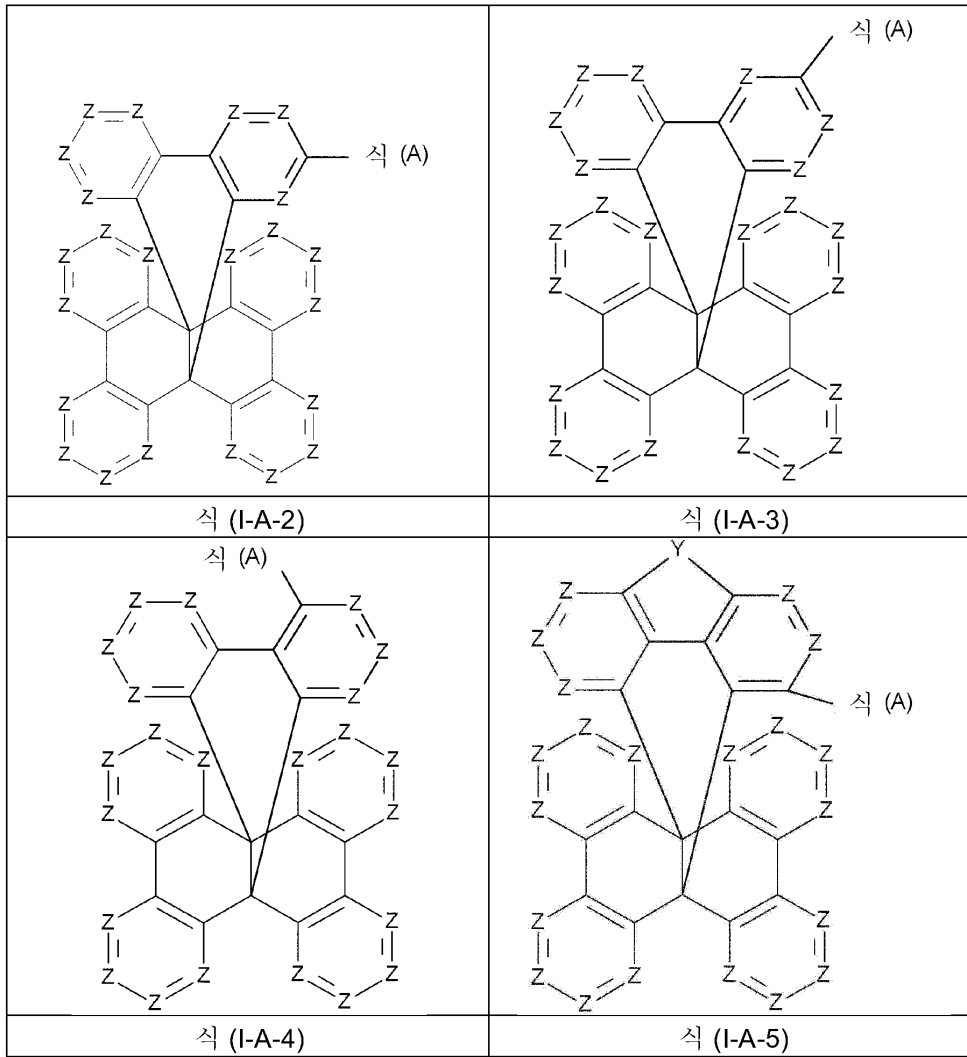
식 (I) 의 화합물의 바람직한 실시형태들은 하기 식 (I-H-1) 내지 (I-H-7) 및 (I-A-1) 내지 (I-A-7) 을 따른다:



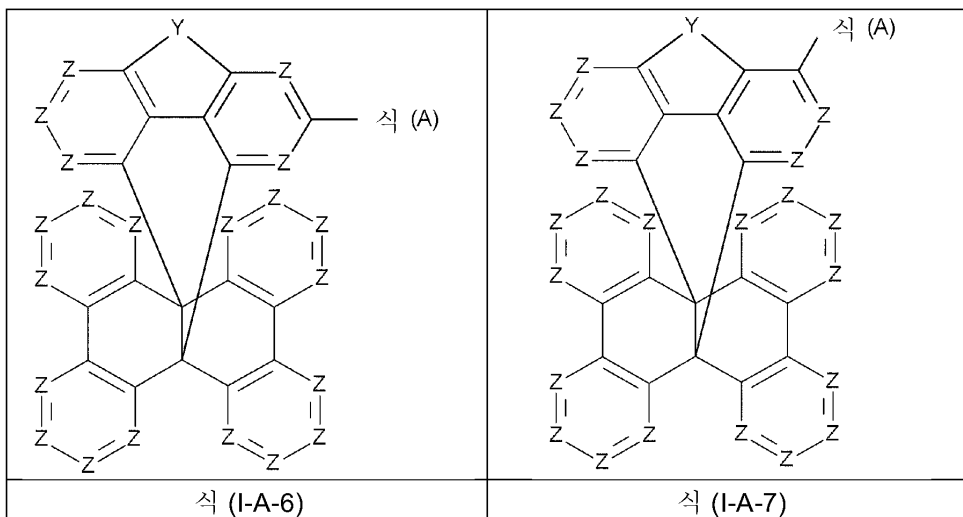
[0091]



[0092]



[0093]

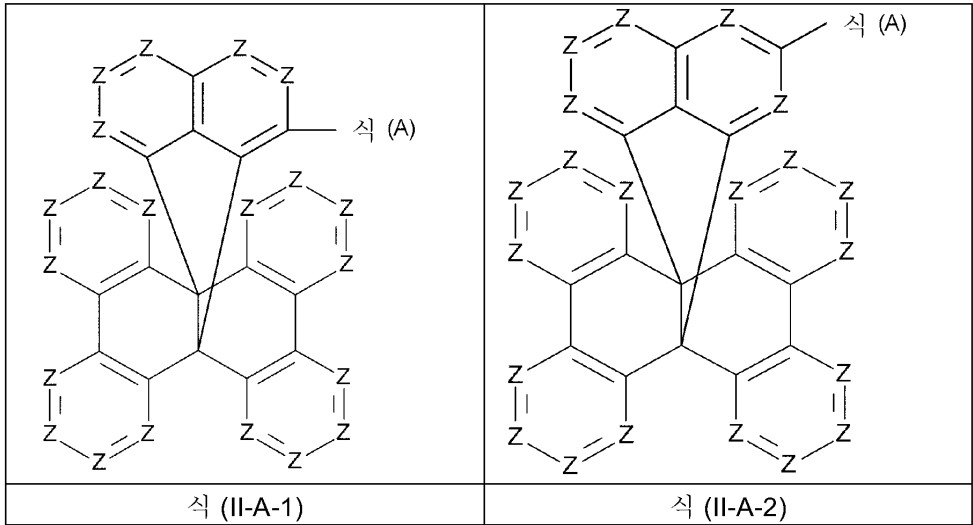


[0094]

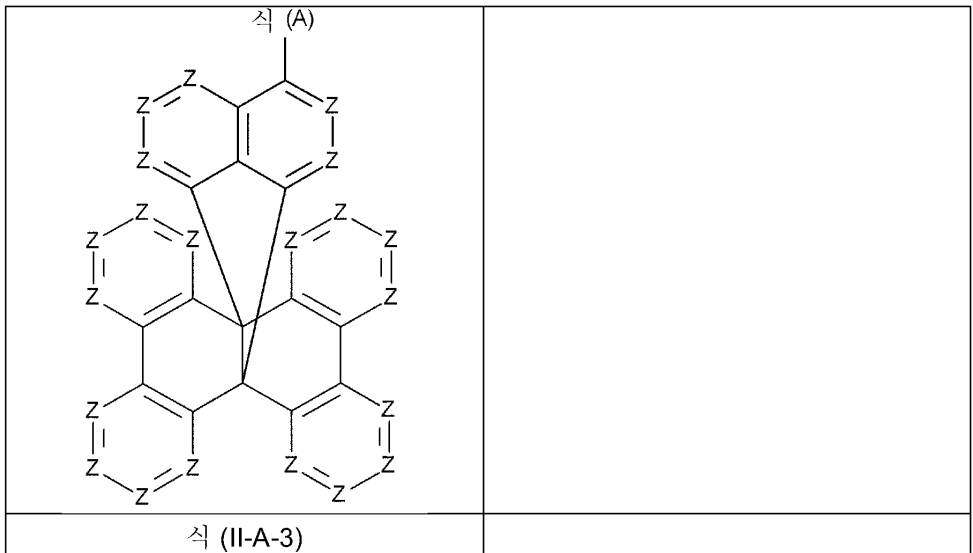
[0095]

식 중 나타나는 기들은 위에 정의된 바와 같고 바람직하게는 이의 바람직한 실시형태들에 따르고, "식 (A)" 는 위에 정의된 바와 같은 식 (A) 의 기이고, "식 (H)" 는 위에 정의된 바와 같은 식 (H) 의 기이다. 위에 언급된 식들에서, Z 가 CR¹ 인 것이 특히 바람직하다.

[0096] 식 (II) 의 바람직한 실시형태들은 하기 식 (II-A-1) 내지 (II-A-3) 을 따른다:



[0097]

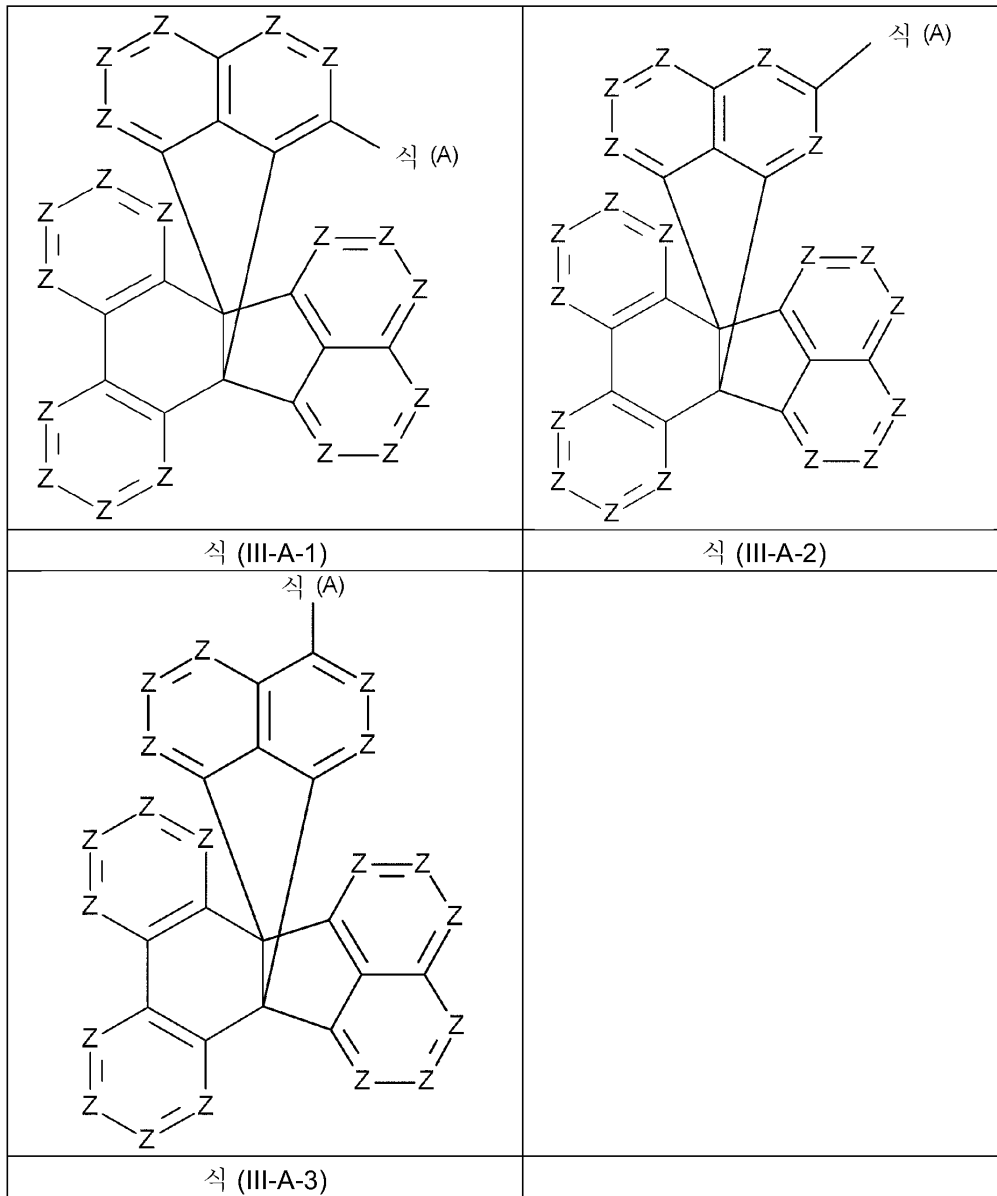


[0098]

[0099] 식 중 나타나는 기들은 위에 정의된 바와 같고 바람직하게는 이의 바람직한 실시형태들에 따르고, "식 (A)" 는 위에 정의된 바와 같은 식 (A) 의 기이다. 위에 언급된 식들에서, Z 가 CR¹ 인 것이 특히 바람직하다.

[0100] 위에 언급한 식 중에서, 식 (II-A-3) 이 특히 바람직하다.

[0101] 식 (III) 의 바람직한 실시형태들은 하기 식 (III-A-1) 내지 (III-A-3) 을 따른다:

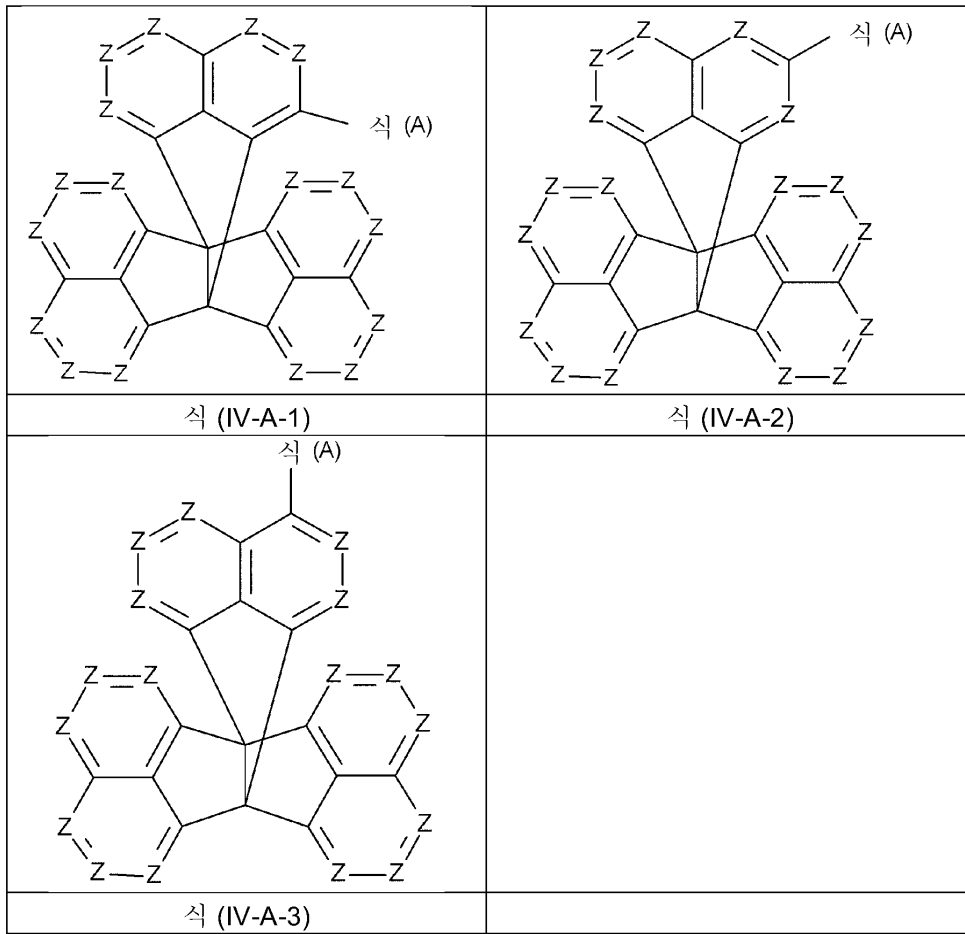


[0102]

[0103] 식 중 나타나는 기들은 위에 정의된 바와 같고 바람직하게는 이의 바람직한 실시형태들에 따르고, "식 (A)" 는 위에 정의된 바와 같은 식 (A) 의 기이다. 위에 언급된 식들에서, Z 가 CR¹ 인 것이 특히 바람직하다.

[0104] 위에 언급한 식 중에서, 식 (III-A-3) 이 특히 바람직하다.

[0105] 식 (IV) 의 바람직한 실시형태들은 하기 식 (IV-A-1) 내지 (IV-A-3) 을 따른다:



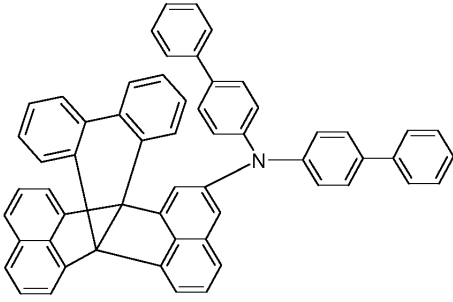
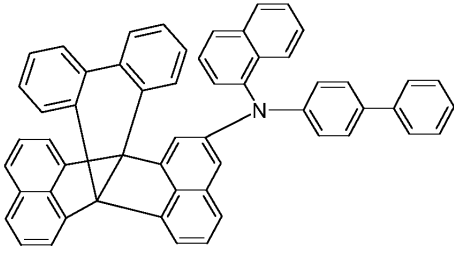
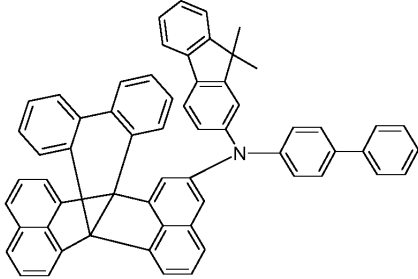
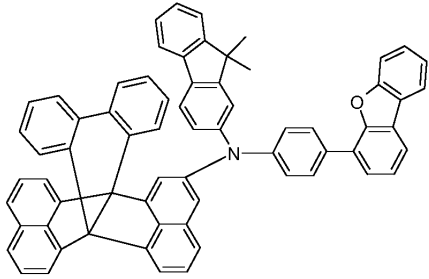
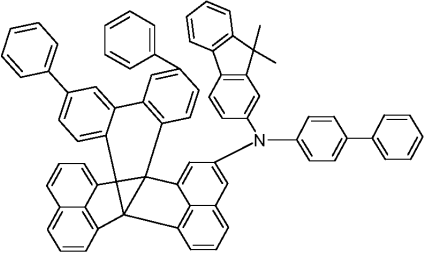
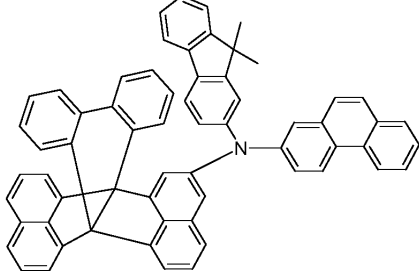
[0106]

[0107] 식 중 나타나는 기들은 위에 정의된 바와 같고 바람직하게는 이의 바람직한 실시형태들에 따르고, "식 (A)" 는 위에 정의된 바와 같은 식 (A) 의 기이다. 위에 언급된 식들에서, Z 가 CR¹ 인 것이 특히 바람직하다.

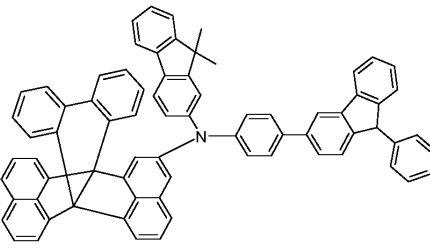
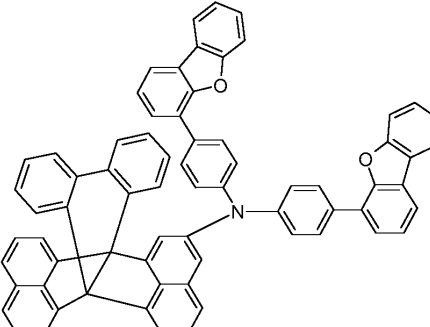
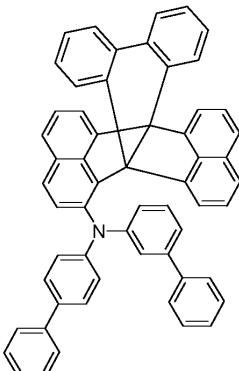
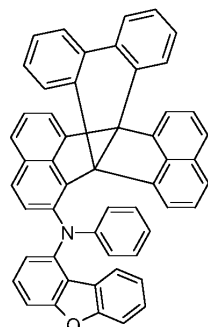
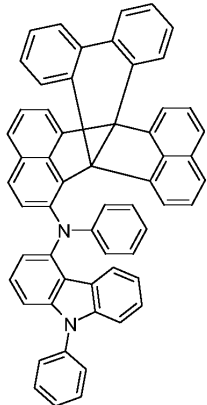
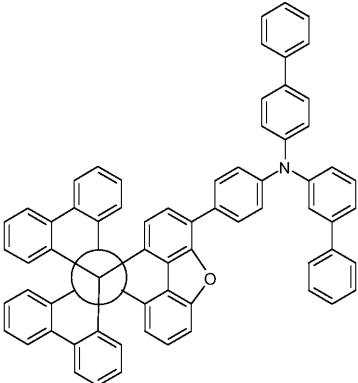
[0108]

위에 언급한 식 중에서, 식 (IV-A-3) 이 특히 바람직하다.

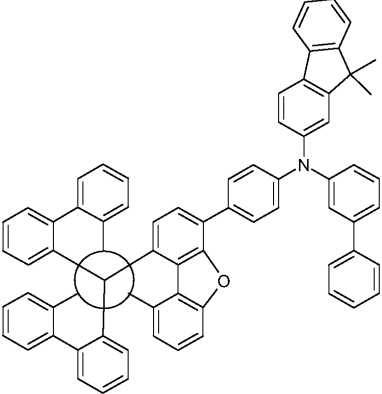
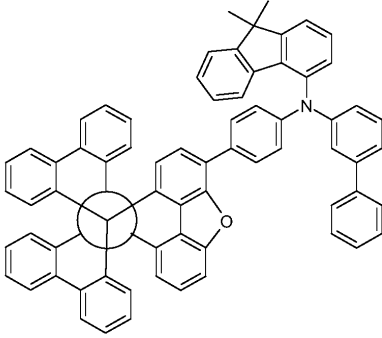
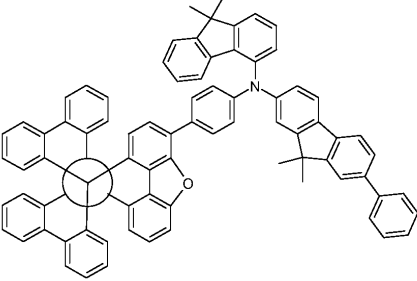
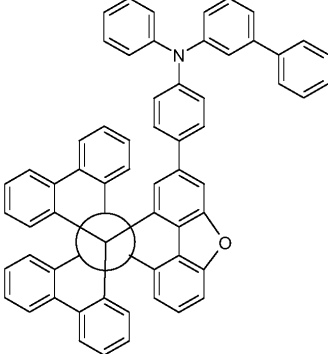
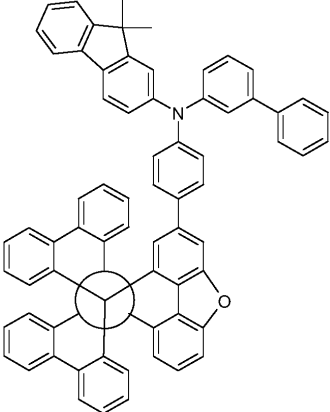
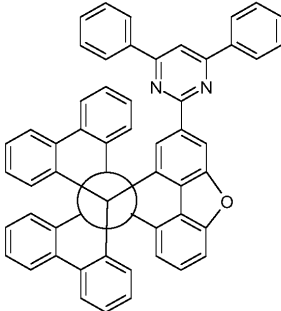
[0109] 식 (I) 내지 (IV) 의 바람직한 화합물은 하기 표에 나타낸다:

| | |
|---|--|
|  |  |
| 1 | 2 |
|  |  |
| 3 | 4 |
|  |  |
| 5 | 6 |

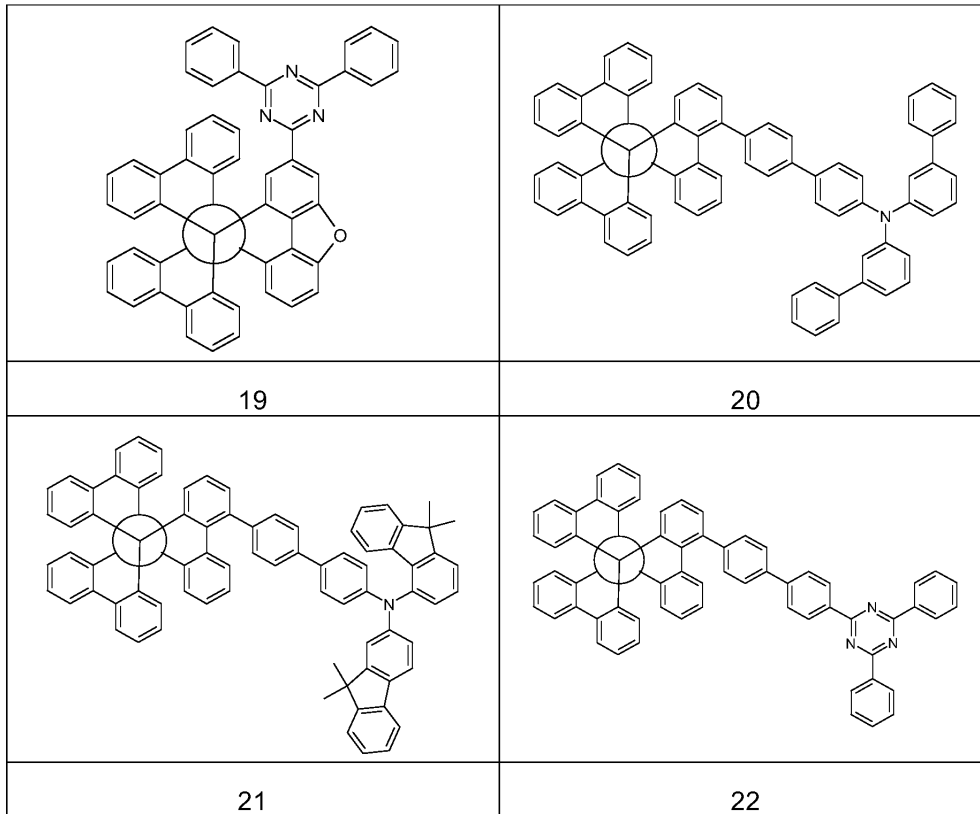
[0110]

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>7</p> | <p>8</p> |
|  |  |
| <p>9</p> | <p>10</p> |
|  |  |
| <p>11</p> | <p>12</p> |

[0111]

| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>13</p> | <p>14</p> |
|  |  |
| <p>15</p> | <p>16</p> |
|  |  |
| <p>17</p> | <p>18</p> |

[0112]



[0113]

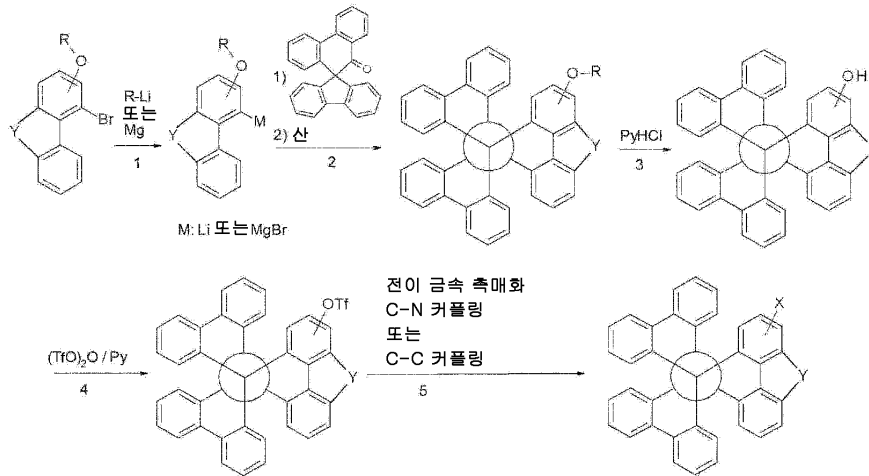
[0114]

[0115]

본 발명의 화합물은 공지된 합성 방법에 의해 제조될 수 있다.

식 (I) 의 화합물은 알콕시-브로모-바이페닐 유도체로부터 진행하여 합성되며, 이는 리튬 오가닐 또는 마그네슘과의 반응에 의해 반응성 친핵체로 전환된 후, 선택적으로 관능화된 스피로[9H-플루오렌-9,9'(10'H)-페난트렌]-10'-온 상에 첨가된다 (스킴 1 참조). 이와 같이 수득된 3 차 알코올은 분자내 재배열 (intramolecular rearrangement) 에 의해 산 촉매 하에서 고리화되어 알콕시 관능화된 [4.4.4]-프로펠란을 제공한다 (단계 1 및 2). 용융된 피리디늄 히드로클로라이드에서의 메틸 에테르 분열 (cleavage) (단계 3) 및 트리플루오로메탄 설펜 무수물로 형성된 페놀의 후속 에스테르화 (단계 4) 는 반응성 트리플레이트에 이르고, 이것은 다음으로 C-N 커플링 (예를 들어, Hartwig-Buchwald coupling) 에서 2차 아민으로, 또는 C-C 커플링 (예를 들어, Suzuki, Stille, Negishi coupling 등) 에서 아릴/헤테로아릴보론 산 또는 -보론 에스테르, 유기주석 또는 -아연 화합물로 문헌으로부터 알려진 표준 방법에 의해 팔라듐 또는 구리 촉매하에서 반응된다.

[0116] 스킴 1:

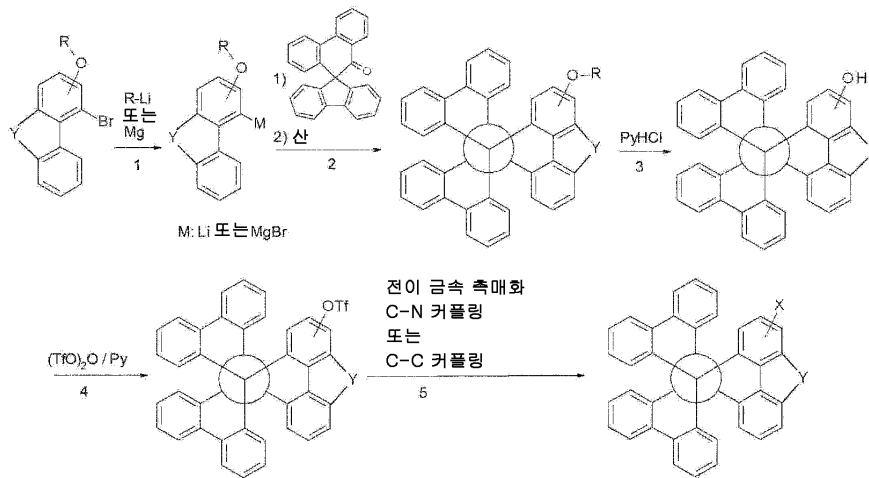


X: -N(Ar)₂ 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 식 중 Ar = 아릴 또는 헤테로아릴
 Y: BR, NR, O, S, C(R)₂ 및 Si(R)₂, 바람직하게는 O 또는 S, 보다 바람직하게는 O
 M: Li 또는 MgBr
 R: 임의의 유기 라디칼, 바람직하게는 아릴 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬
 화합물은 비치환된 것으로 나타난 위치들 중 어느 것에서 치환기를 지닐 수도 있다.

[0117]

[0118] 스킴 1에 나타낸 합성 시퀀스의 변형 (스킴 1a)에서, 브로모-알킬-바이페닐 유도체보다는, 대응하는 브릿지된 유도체, 예를 들어, 브로모-알콕시-치환된 디벤조푸란 유도체를 사용할 수 있다. 이는 스킴 1에 기재된 것과 동일한 합성 경로에 의해 식 (I)의 브릿지된 유도체를 제공한다:

[0119] 스킴 1:

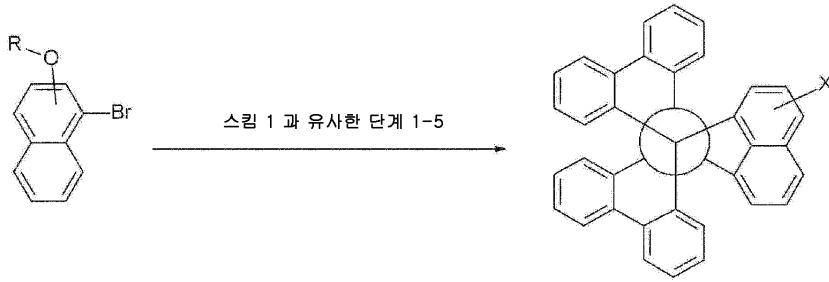


X: -N(Ar)₂ 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 식 중 Ar = 아릴 또는 헤테로아릴
 Y: BR, NR, O, S, C(R)₂ 및 Si(R)₂, 바람직하게는 O 또는 S, 보다 바람직하게는 O
 M: Li 또는 MgBr
 R: 임의의 유기 라디칼, 바람직하게는 아릴 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬
 화합물은 비치환된 것으로 나타난 위치들 중 어느 것에서 치환기를 지닐 수도 있다.

[0120]

[0121] 스킴 1에 나타낸 반응 순서와 유사하게, 본 발명의 식 (III)의 화합물은 알콕시-브로모-바이페닐 유도체보다는 알콕시-브로모-나프탈렌 유도체를 사용하여 얻을 수 있다 (스킴 2).

[0122] 스킴 2

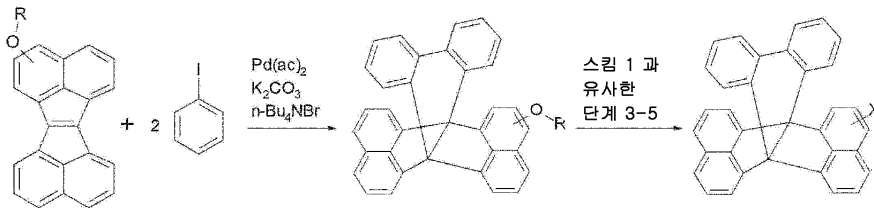


X: -N(Ar)₂ 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 식 중 Ar = 아릴 또는 헤테로아릴
 R: 임의의 유기 라디칼, 바람직하게는 아릴 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬
 화합물은 비치환된 것으로 나타낸 위치들 중 어느 것에서 치환기를 지닐 수도 있다.

[0123]

[0124] 식 (III) 의 화합물은 메톡시아세나프트[1,2-a]아세나프틸렌 유도체 및 요오도벤젠으로부터 G. Dyker 등의, *Angewandte Chemie*, 105(12), 1805 와 유사하게 제조될 수 있고, 여기서, 스킴 3에서 아래에 나타낸 제 1 단계 다음으로 위에 스킴 1에서 기재된 단계 3-5 의 시퀀스가 뒤따른다.

[0125] 스킴 3

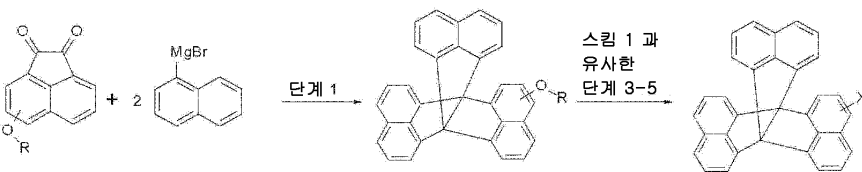


X: -N(Ar)₂ 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 식 중 Ar = 아릴 또는 헤테로아릴
 R: 임의의 유기 라디칼, 바람직하게는 아릴 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬
 화합물은 비치환된 것으로 나타낸 위치들 중 어느 것에서 치환기를 지닐 수도 있다.

[0126]

[0127] 식 (IV) 의 화합물은 알콕시-치환된 1,2-아세나프텐 및 치환 또는 비치환된 1-나프틸마그네슘 브로마이드 및 중간체 디올의 산 촉매화 재배열로부터 제조될 수 있고, 여기서 아래 스킴 4 에 나타낸 단계 1 다음으로 위에 스킴 1에서 기재된 단계 3-5의 시퀀스가 뒤따른다.

[0128] 스킴 4



X: -N(Ar)₂ 또는 아릴 또는 헤테로아릴, 식 중 Ar = 아릴 또는 헤테로아릴
 R: 임의의 유기 라디칼, 바람직하게는 아릴 또는 알킬, 보다 바람직하게는 알킬
 화합물은 비치환된 것으로 나타낸 위치들 중 어느 것에서 치환기를 지닐 수도 있다.

[0129]

[0130] 위에 나타낸 합성은 예이며 이에 의해 당업자가 얽매이지는 않는다. 당업자라면 그의 일반적인 기술 지식의 범위 내에서 식 (I) 내지 (IV) 의 화합물에 도달하기 위해 변형된 합성을 수행할 수 있다.

[0131]

본 출원은 본 발명의 화합물의 제조 방법으로서, 알콕시 치환된 베이스 골격이 먼저 제조된 후 추가 단계에서 반응성 화합물로, 바람직하게는 트리플레이트 유도체로 변환되고, 이것이 추가 단계에서 전이 금속 촉매화 커플링 반응, 바람직하게는 Hartwig-Buchwald, Suzuki, Stille, 또는 Negishi 커플링에 의해, 본 발명의 화합물로 변환되는 것을 특징으로 하는 제조 방법을 제공한다. 여기서 베이스 골격에 직접 결합된 아미노 기를 갖는 본 발명의 화합물의 제조를 위한 Hartwig-Buchwald 커플링, 및 베이스 골격에 직접 결합된 아릴 또는 헤테로 아릴기를 갖는 본 발명의 화합물의 제조를 위한 Suzuki 커플링이 바람직하다.

[0132]

식 (I) 의 화합물의 제조를 위해, 위에 언급된 알콕시 치환된 베이스 골격의 합성을 위해, 치환기로서 알콕시 기 및 할로겐 원자, 바람직하게는 브롬을 갖는 바이페닐 유도체가 사용된다. 이 바이페닐 유도체는 먼저,

바람직하게는 리튬 오가닐 또는 마그네슘에 의해 금속화 (metalate) 되고, 이어서 금속화된 유도체가 스피로 [9H-플루오렌-9,9'(10'H)-페난트렌]-10'-온 유도체에 첨가되며, 이것 다음으로, 3차 알코올의 고리화 및 형성된 최종 생성물이 위에 언급된 식 (I) 의 알콕시 치환된 베이스 골격인 재배열이 뒤따른다.

[0133] 식 (II) 의 화합물의 제조를 위해, 위에 언급된 알콕시 치환된 베이스 골격의 합성을 위해, 치환기로서 알콕시 기 및 할로겐 원자, 바람직하게는 브롬을 갖는 나프틸 유도체가 사용된다. 이 나프틸 유도체는 먼저, 바람직하게는 리튬 오가닐 또는 마그네슘에 의해 금속화되고, 이어서 금속화된 유도체가 스피로 [9H-플루오렌-9,9'(10'H)-페난트렌]-10'-온 유도체에 첨가되며, 이것 다음으로, 3차 알코올의 고리화 및 형성된 최종 생성물은 위에 언급된 식 (I) 의 알콕시 치환된 베이스 골격인 재배열이 뒤따른다.

[0134] 식 (III) 의 화합물의 제조를 위해, 위에 언급된 알콕시 치환된 베이스 골격의 합성을 위해, 요오도벤젠 유도체가 사용된다. 이 요오도벤젠 유도체는 Pd 촉매하에서 메톡시아세나프트 [1,2-a] 아세나프틸렌 유도체와, Heck 반응 및 Pd 촉매화 C-C 커플링 및 C-H 활성화화를 갖는 Pd 촉매화 C-C 커플링의 시퀀스로, 반응된다. 형성된 최종 생성물은 위에 언급된 식 (III) 의 알콕시 치환된 베이스 골격이다.

[0135] 식 (IV) 의 화합물의 제조를 위해, 위에 언급된 알콕시 치환된 베이스 골격의 합성을 위해, 1-나프틸마그네슘 브로마이드 유도체는 알콕시 치환된 1,2-아세나프텐과 반응하며, 형성된 중간체 디올의 산 촉매화 재배열로, 식 (IV) 의 알콕시- 또는 할로겐-치환된 베이스 골격을 제공한다.

[0136] 위에 설명된 화합물, 특히 반응성 이탈 기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론 산 또는 보론산 에스테르 (boronic ester) 로 치환된 화합물은 대응하는 올리고머, 덴드리머 또는 폴리머의 제조용 모노머로서 용도를 찾을 수도 있다. 적합한 반응성 이탈기는 예를 들어, 브롬, 요오드, 염소, 보론산, 보론산 에스테르, 아민, 말단 C-C 이중 결합 또는 C-C 삼중 결합을 갖는 알케닐 또는 알키닐기, 옥시란, 옥세탄, 부가환화 (cycloaddition), 예를 들어 1,3-쌍극성 부가환화에 진입되는 기, 예를 들어 디엔 또는 아지드, 카르복실산 유도체, 알코올 및 실란이다.

[0137] 따라서 본 발명은 또한 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 하나 이상의 화합물을 함유하는 올리고머, 폴리머 또는 덴드리머를 제공하고, 여기서, 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 결합(들) 이 위에 언급된 식들에서 R^1 , R^2 또는 R^5 에 의해 치환되는 임의의 원하는 위치에 국부화될 수도 있다. 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물의 연결에 따르면, 화합물은 올리고머 또는 폴리머의 측쇄의 일부 또는 주쇄의 일부이다. 본 발명의 맥락에서 올리고머는 적어도 3 개의 모노머 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서 폴리머는 적어도 10 개의 모노머 단위로부터 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 폴리머, 올리고머 또는 덴드리머는 공액, 부분 공액, 또는 비공액될 수도 있다. 본 발명의 올리고머 또는 폴리머는 선형, 분지형 또는 수지상 (dendritic) 일 수도 있다. 선형 연결을 갖는 구조에서, 위에 언급된 식들의 단위는 서로 직접 연결될 수도 있거나, 또는 이들은 2가 기를 통해, 예를 들어 치환된 또는 비치환된 알킬렌 기를 통해, 헤테로원자를 통해 또는 2가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 서로 연결될 수도 있다. 분지형 및 수지상 구조에서, 예를 들어, 위에 언급된 식들의 3 개 이상의 단위가 3가 또는 더 고차-원자가 기를 통해, 예를 들어 3가 또는 더 고차-원자가 방향족 또는 헤테로방향족 기를 통해 연결되어, 분지형 또는 수지상 올리고머 또는 폴리머를 산출하는 것이 가능하다.

[0138] 올리고머, 덴드리머 및 폴리머에서의 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 반복 단위에 대해, 위에 언급된 식들의 화합물에 대해 위에 기재한 바와 동일한 선호들이 적용된다.

[0139] 올리고머 또는 폴리머의 제조를 위해, 본 발명의 모노머는 다른 모노머와 동종 중합 (homopolymerize) 또는 공중합 (copolymerize) 된다. 적합하고 바람직한 코모노머는 플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 2000/22026 에 따름), 스피로바이플루오렌 (예를 들어 EP 707020, EP 894107 또는 WO 2006/061181 에 따름), 파라페닐렌 (예를 들어 WO 1992/18552 에 따름), 카르바졸 (예를 들어 WO 2004/070772 또는 WO 2004/113468 에 따름), 티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 디히드로페난트렌 (예를 들어 WO 2005/014689 또는 WO 2007/006383 에 따름), 시스- 및 트랜스-인테노플루오렌 (예를 들어 WO 2004/041901 또는 WO 2004/113412 에 따름), 케톤 (예를 들어 WO 2005/040302 에 따름), 페난트렌 (예를 들어 WO 2005/104264 또는 WO 2007/017066 에 따름) 또는 그렇지 않으면 복수의 이들 단위로부터 선택된다. 폴리머, 올리고머 및 덴드리머는 전형적으로 여전히 추가 단위, 예를 들어 방출 (형광 또는 인광) 단위, 예를 들어 비닐트리아릴아민 (예를 들어 WO 2007/068325 에 따름) 또는 인광 금속 착물 (예를 들어 WO 2006/003000 에 따름), 및/또는 전하 수송 단위, 특히 트리아릴아민에 기초한 것들을 함유한다.

- [0140] 본 발명의 폴리머 및 올리고머는 일반적으로 하나 이상의 모노머 유형의 중합에 의해 제조되고, 이 중 적어도 하나의 모노머는 폴리머에서 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 반복 단위로 이어진다. 적합한 중합 반응은 당업자에게 공지되어 있으며 문헌에 기재되어 있다. C-C 또는 C-N 결합의 형성을 이끌어내는 특히 적합하고 바람직한 중합 반응은 스즈키 (Suzuki) 중합, 야마모토 (Yamamoto) 중합, 스틸 (Stille) 중합 및 하트위그-부흐발트 (Hartwig-Buchwald) 중합이다.
- [0141] 예를 들어 스핀-코팅 또는 프린팅 방법에 의해 액체 상으로부터 본 발명의 화합물을 가공하기 위해서, 본 발명의 화합물의 제형이 필요하다. 이들 제형은 예를 들어, 용액, 분산액 또는 현탁액일 수도 있다. 이러한 목적을 위해, 둘 이상의 용매의 혼합물을 이용하는 것이 바람직할 수도 있다. 적합하고 바람직한 용매는 예를 들어 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-크실렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트라린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-벤존, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리딘, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세트페논, α-테르피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥사놀, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, 메틸 벤조에이트, NMP, p-시멘, 페넨톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄 또는 이들 용매의 혼합물이다.
- [0142] 따라서 본 발명은 또한 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 용매, 바람직하게는 유기 용매를 포함하는 제형, 특히 용액, 분산액 또는 현탁액을 제공한다. 이러한 용액이 제조될 수 있는 방식은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 2002/072714, WO 2003/019694 및 거기에 인용된 문헌에 기재되어 있다.
- [0143] 본 발명의 화합물은 전자 디바이스, 특히 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 에서 사용하기에 적합하다. 치환에 따라, 화합물은 상이한 기능 및 층에서 사용된다.
- [0144] 따라서, 본 발명은 또한 전자 디바이스에서 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물의 사용을 제공한다. 이러한 전자 디바이스는 바람직하게는 유기 집적 회로 (OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 발광 트랜지스터 (OLET), 유기 태양 전지 (OSC), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계-퀵치 디바이스 (OFQD), 유기 발광 전기화학 전지 (OLEC), 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 및 보다 바람직하게는 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0145] 본 발명은 또한 이미 위에서 제시된 바와 같이, 본 발명의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전자 디바이스를 제공한다. 이러한 전자 디바이스는 바람직하게는 위에 언급된 디바이스로부터 선택된다.
- [0146] 이는 보다 바람직하게는, 방출 층, 정공 수송 층 또는 또 다른 층일 수도 있는 적어도 하나의 유기층이 본 발명의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 방출 층을 포함하는 유기 전계발광 디바이스 (OLED) 이다.
- [0147] 캐소드, 애노드 및 방출 층 외에, 유기 전계발광 디바이스는 또한 추가 층을 포함할 수도 있다. 이는 예를 들어, 각각의 경우 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전자 차단층, 여기자 차단층, 중간층, 전하 생성층 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합에서 선택된다.
- [0148] 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물을 포함하는 유기 전계발광 디바이스에서의 층들의 시퀀스는 바람직하게는 하기와 같다:
- [0149] 애노드-정공 주입층-정공 수송층-선택적으로 추가 정공 수송층(들)-선택적으로 전자 차단층-방출 층-선택적으로 정공 차단층-전자 수송층-전자 주입층-캐소드. 또한 추가 층이 OLED 에 존재하는 것이 가능하다.
- [0150] 본 발명의 유기 전계발광 디바이스는 둘 이상의 방출 층을 함유할 수도 있다. 보다 바람직하게는, 이러한 경우 이들 방출 층은 전체 결과가 백색 방출이 되도록 여러 방출 최대치가 전체로 380 nm 내지 750 nm 이다; 즉 형광 또는 인광을 낼 수도 있으며 청색, 녹색, 황색, 오렌지색 또는 적색 광을 방출하는 다양한 방출 화합물이

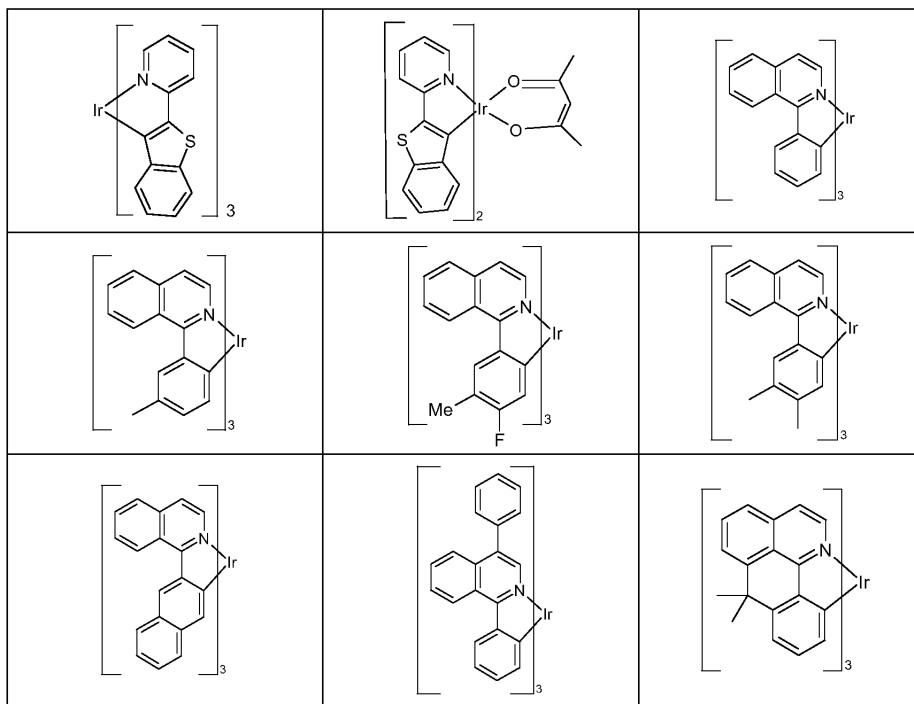
방출 층에서 사용된다. 특히 바람직한 것은 3 층 시스템, 즉, 3 개의 방출 층을 갖는 시스템이며, 여기서 3 개의 층은 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출을 나타낸다 (기본 구성에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 을 참조한다). 본 발명의 화합물은 여기서 바람직하게는 정공 수송 층, 정공 주입 층, 전자 차단 층, 방출 층, 정공 차단 층 및/또는 전자 수송 층에서, 보다 바람직하게는 정공 수송 층, 방출 층에서 매트릭스 재료로서, 정공 차단층에서 및/또는 전자 수송 층에서 존재한다.

[0151] 본 발명에 따르면, 본 발명의 화합물이 하나 이상의 인광 방출 화합물을 포함하는 전자 디바이스에서 사용되는 경우가 바람직하다. 이러한 경우, 화합물은 상이한 층에서, 바람직하게는 정공 수송층, 전자 차단층, 정공 주입층, 방출 층, 정공 차단층 및/또는 전자 수송층에서 존재할 수도 있다. 보다 바람직하게는, 이는 인광 방출 화합물과 조합으로 방출 층에서 존재한다.

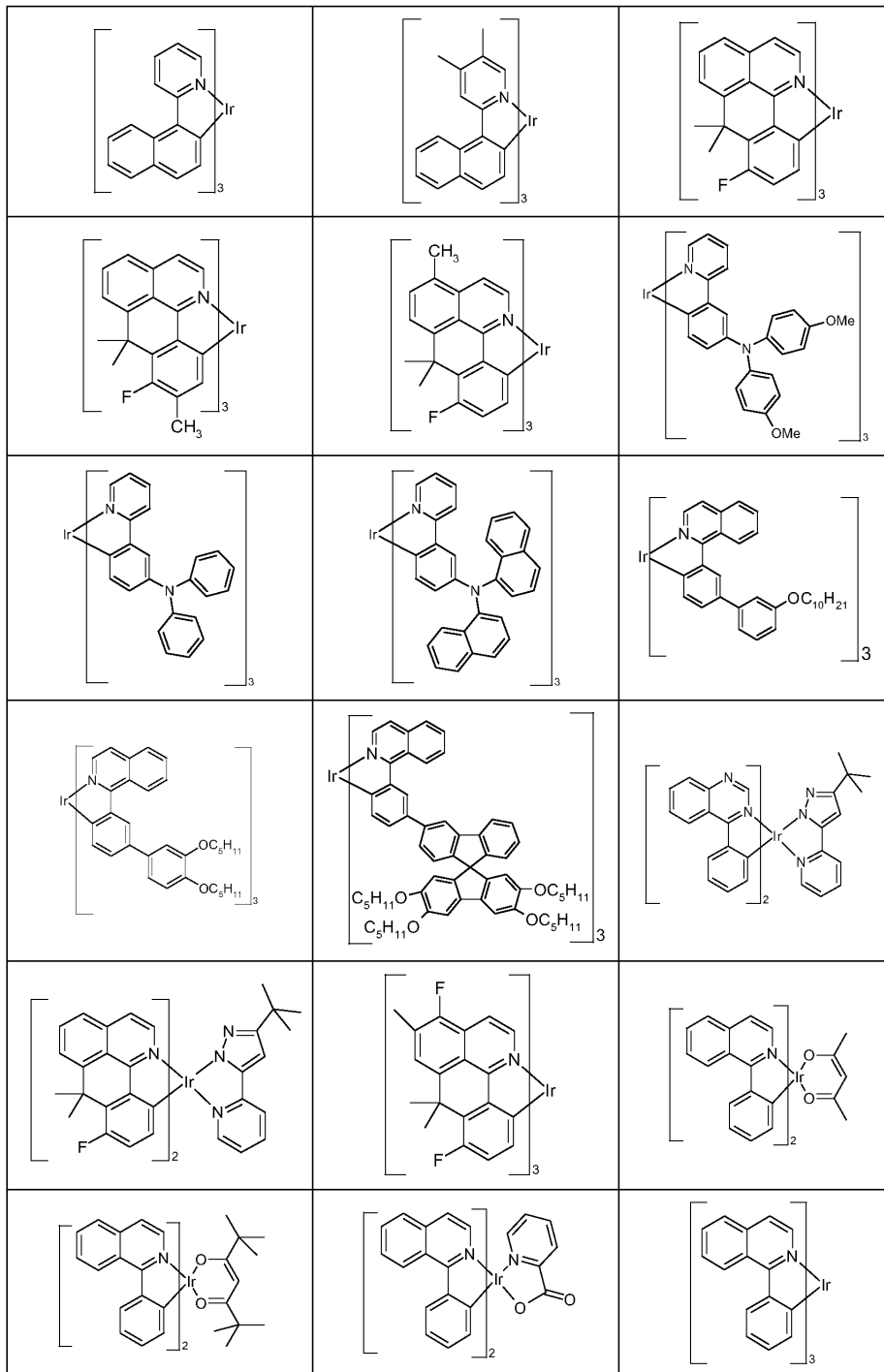
[0152] 용어 "인광 방출 화합물" 은 전형적으로 광의 방출이 스핀-금지된 천이, 예를 들어 여기된 삼중항 상태 또는 더 높은 스핀 양자수를 갖는 상태, 예를 들어 오중항 상태로부터의 천이를 통해 이루어지는 화합물을 포함한다.

[0153] 적합한 인광 방출 화합물 (= 삼중항 방출체) 은 특히, 적합하게 여기되는 경우, 바람직하게는 가시 영역에서 광을 방출하며 또한 20 초과, 바람직하게는 38 초과, 및 84 미만, 보다 바람직하게는 56 초과 및 80 미만의 원자 번호의 적어도 하나의 원자를 함유하는 화합물이다. 인광 방출 화합물로서, 구리, 몰리브덴, 텅스텐, 레늄, 루테튬, 오스뮴, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은, 금 또는 유로퓸을 함유하는 화합물, 특히 이리듐, 백금 또는 구리를 함유하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 맥락에서, 모든 발광성 이리듐, 백금 또는 구리 착물이 인광 방출 화합물인 것으로 고려된다.

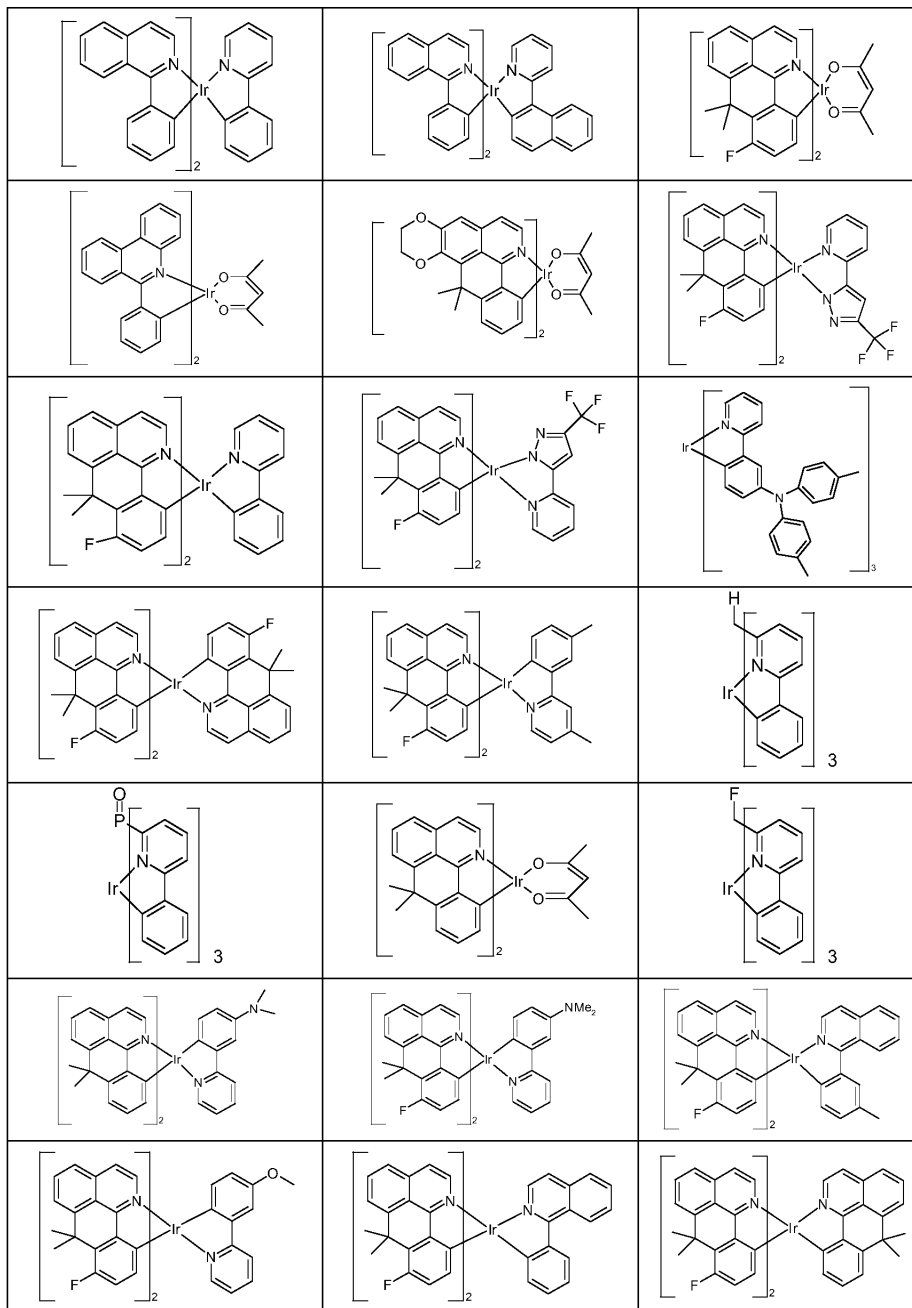
[0154] 위에 기재된 방출 화합물의 예는 출원 WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373 및 US 2005/0258742 에서 찾아볼 수 있다. 일반적으로, 종래 기술에 따른 인광 OLED 에 사용되며 유기 전계발광 디바이스 분야의 당업자에게 공지된 모든 인광 착물이 적합하다. 또한, 진보적인 능력을 발휘함이 없이도 당업자는 추가의 인광 착물을 본 발명의 화합물과 조합하여 유기 전계발광 디바이스에서 사용하는 것이 가능하다. 추가 예들이 하기 표에서 열거된다:



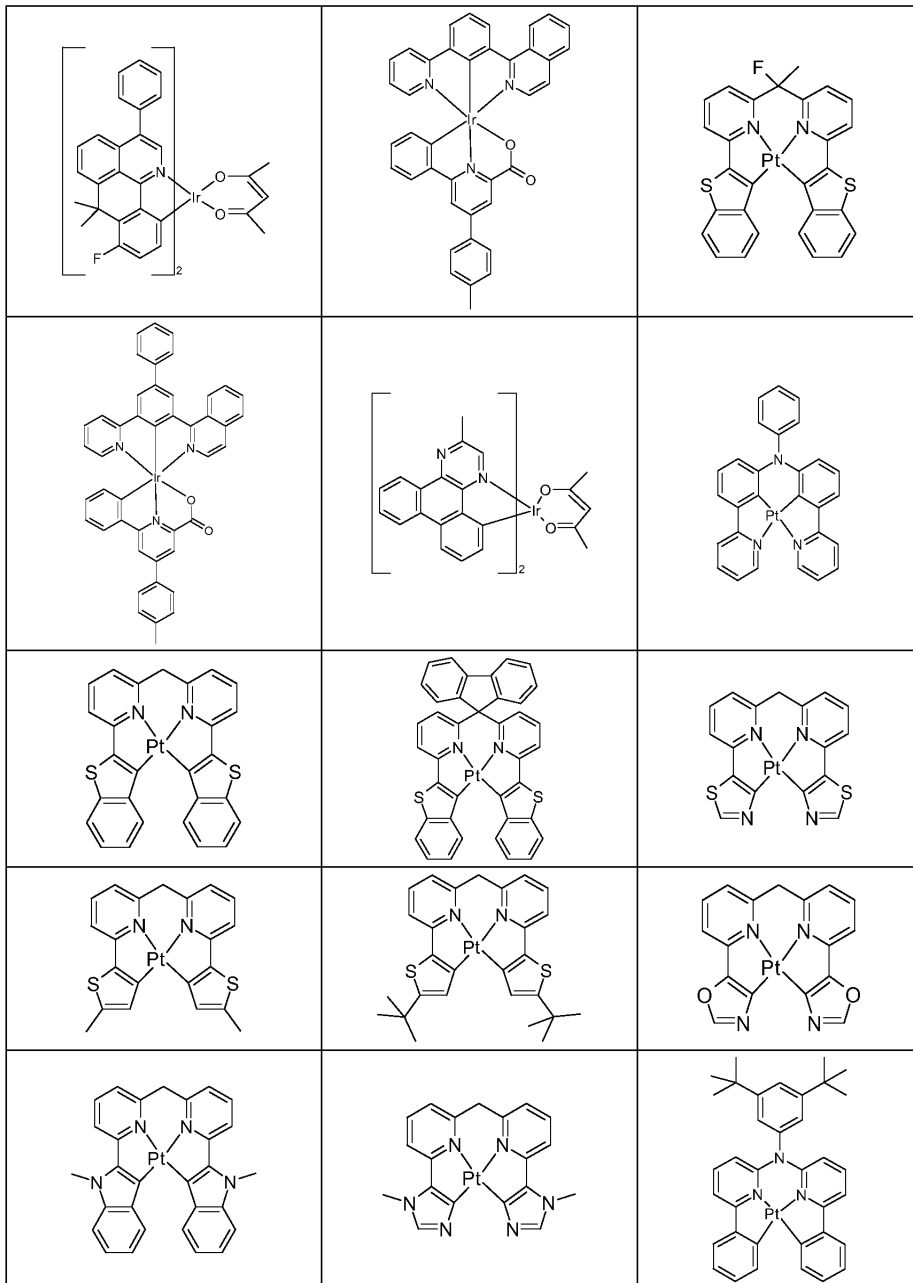
[0155]



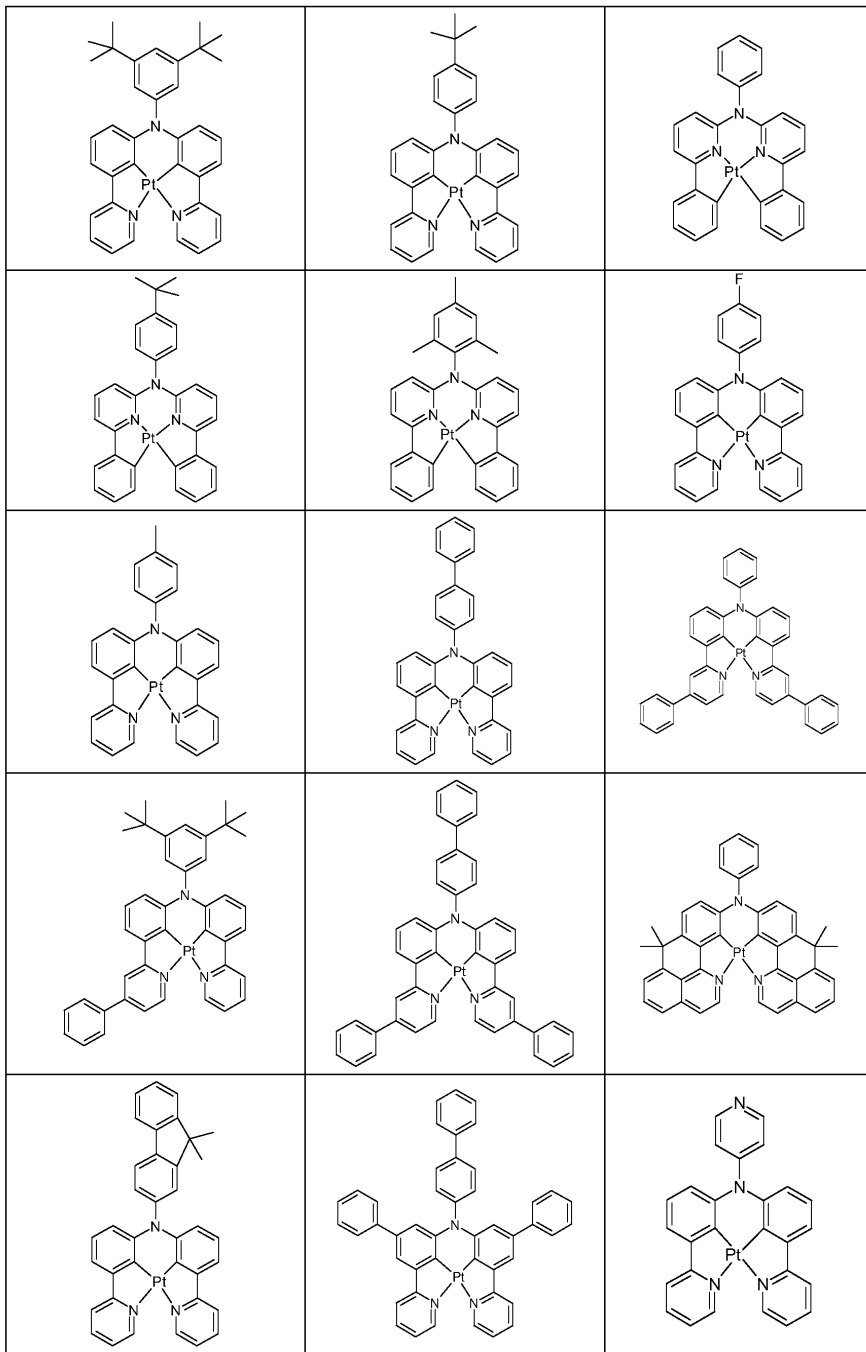
[0156]



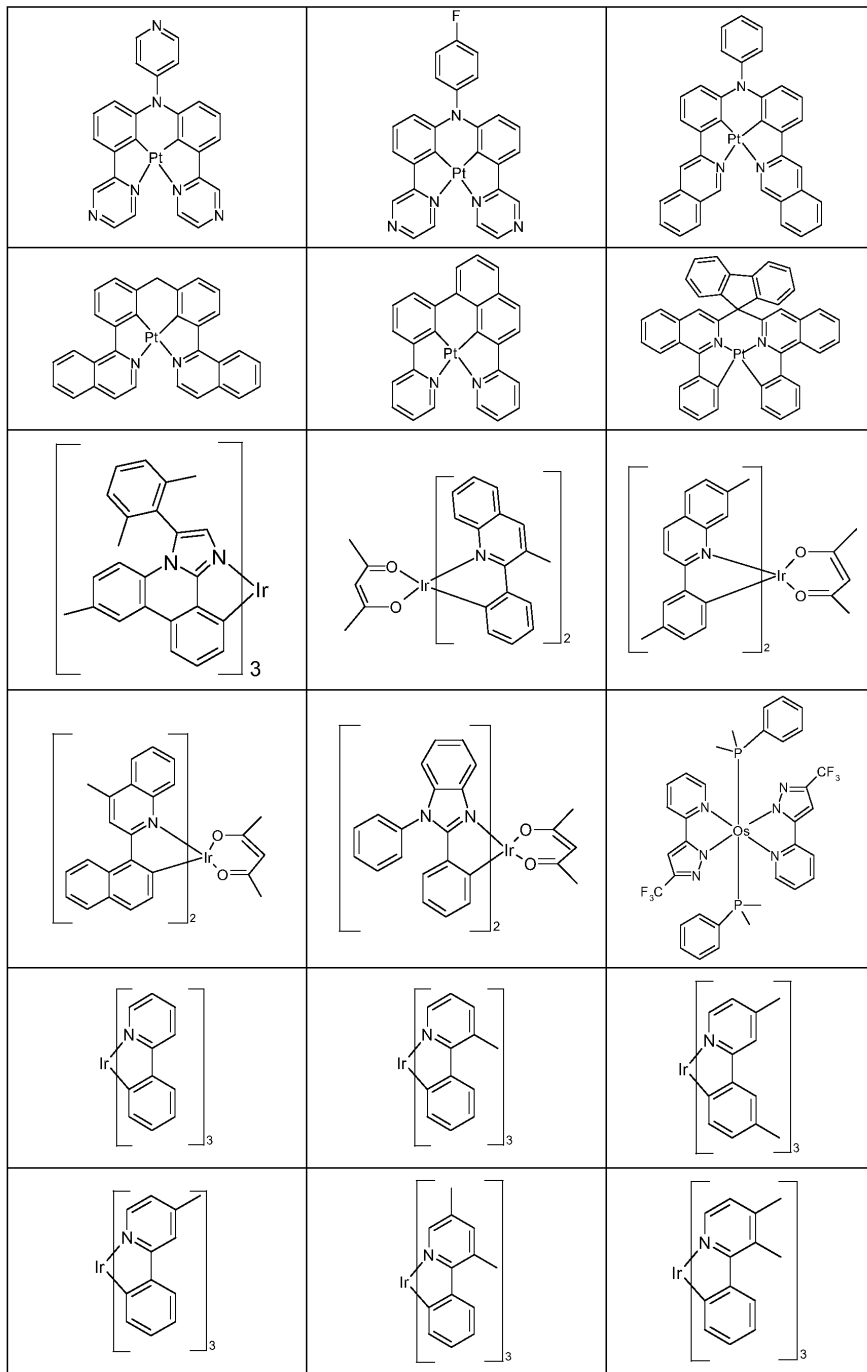
[0157]



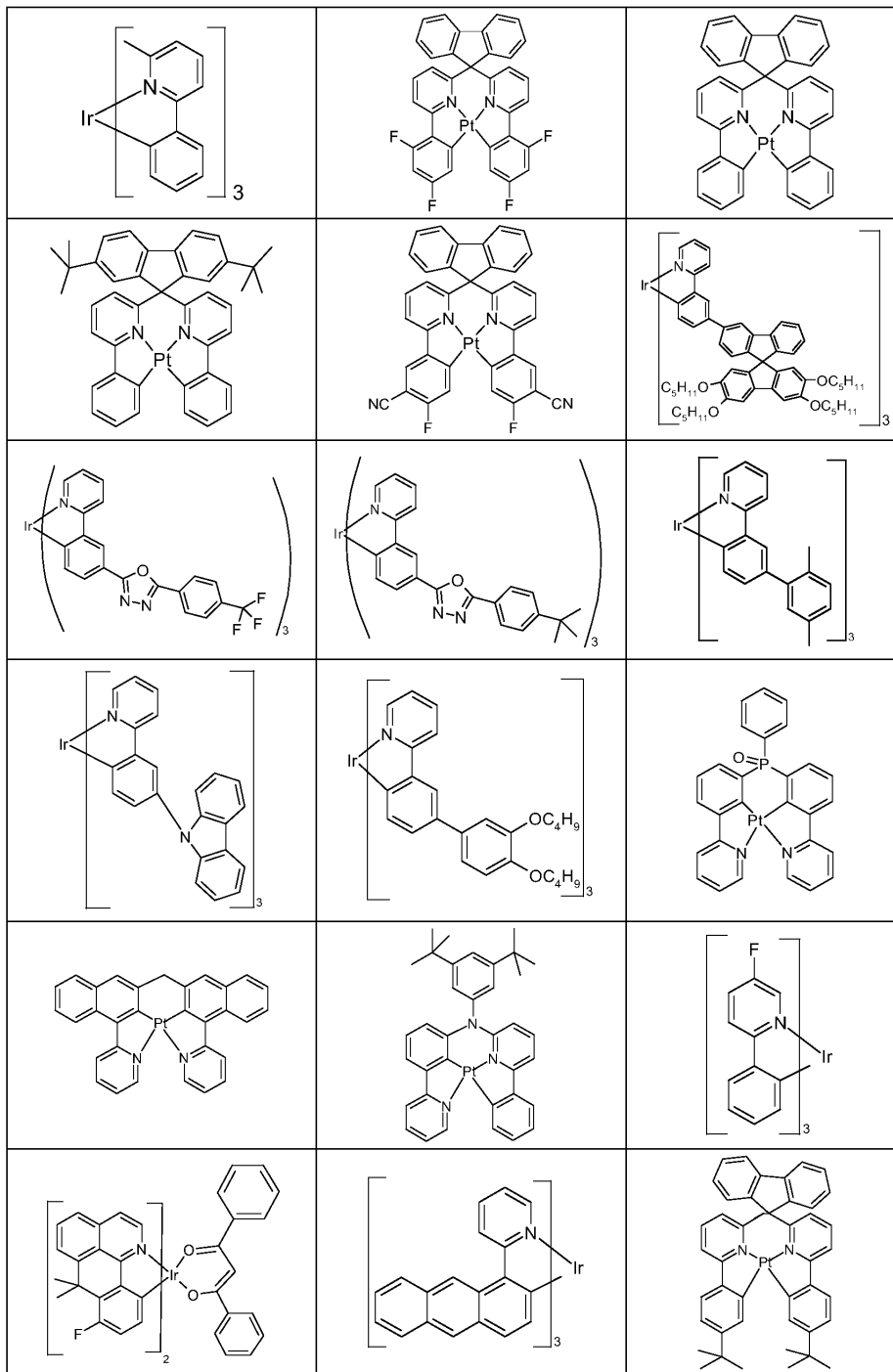
[0158]



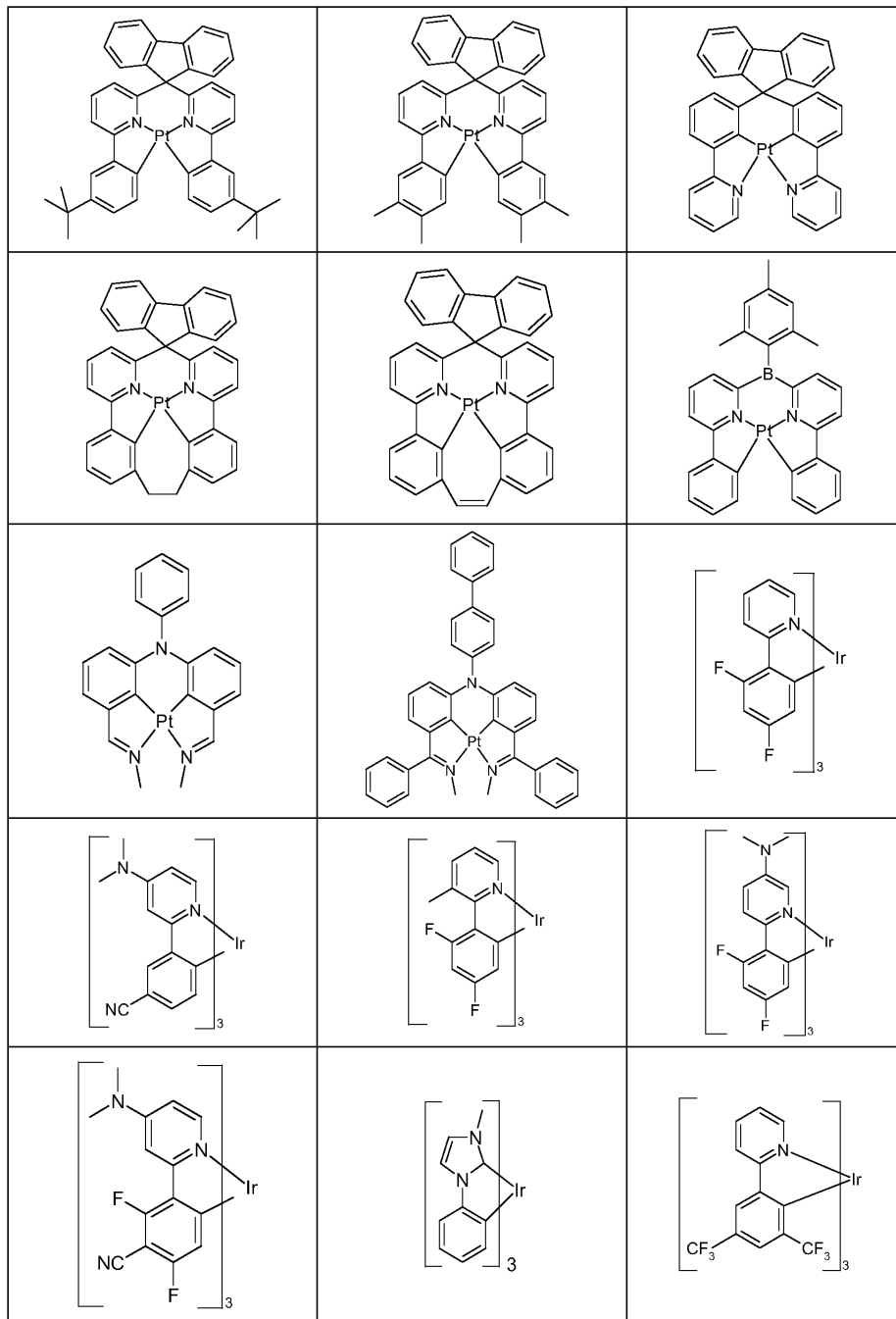
[0159]



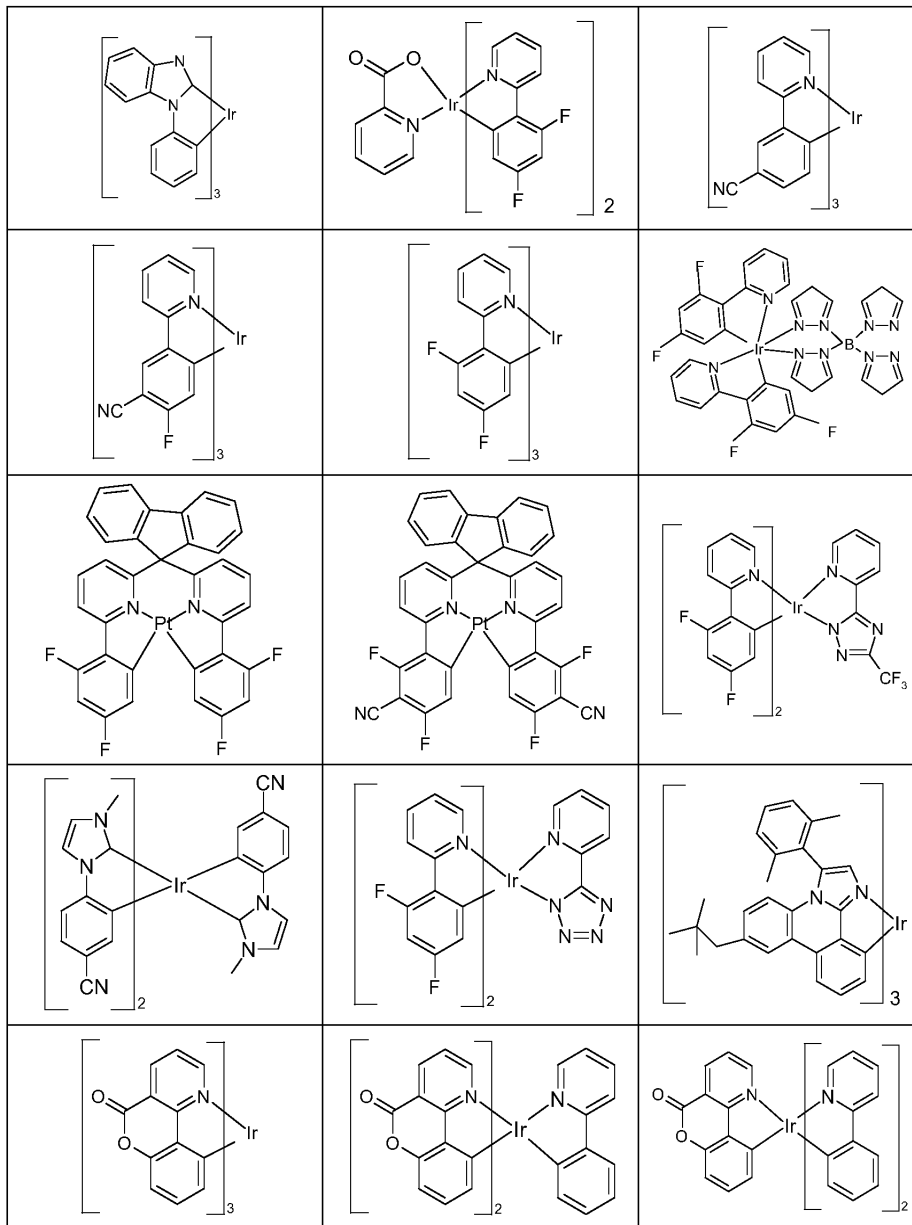
[0160]



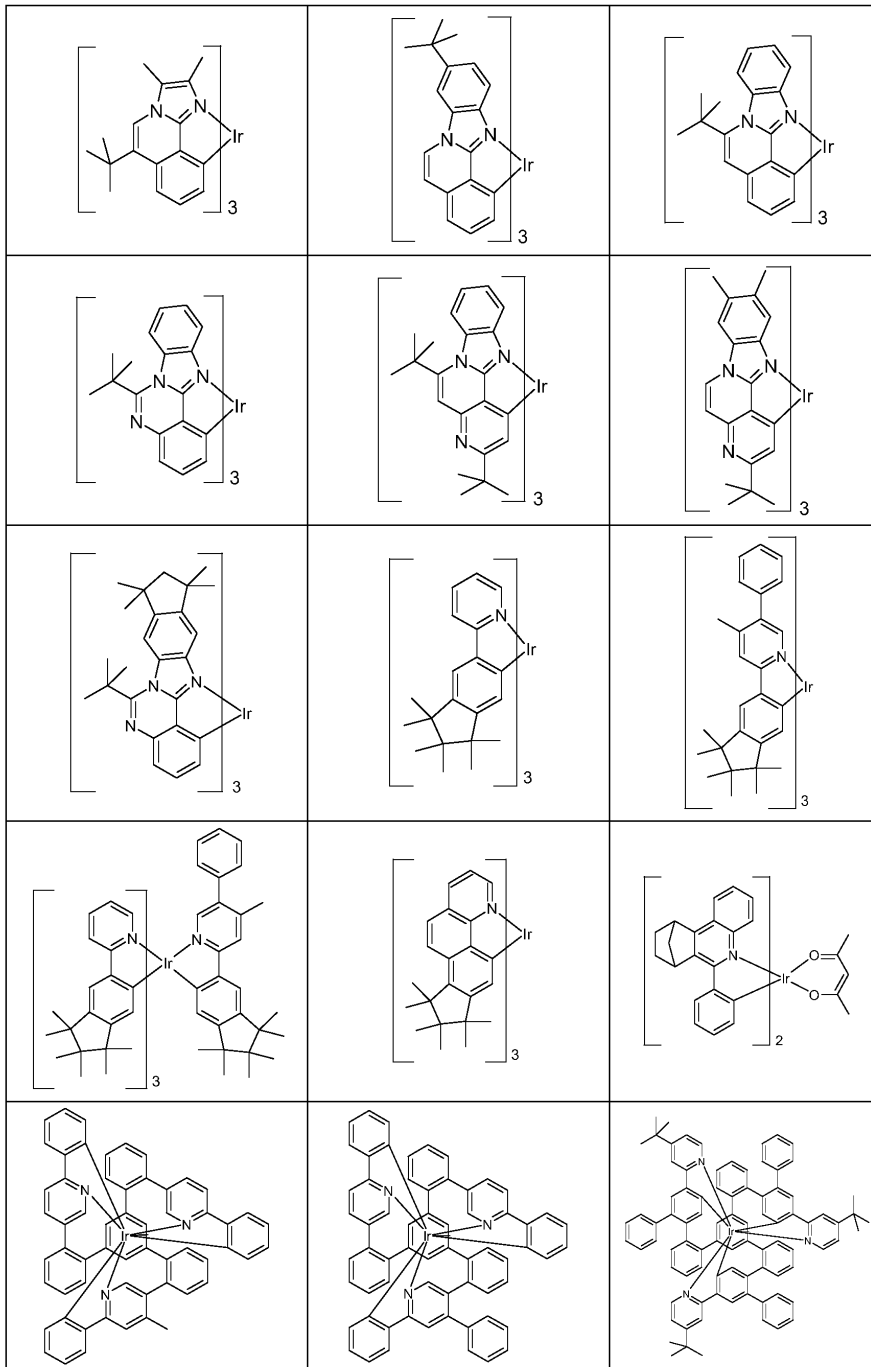
[0161]



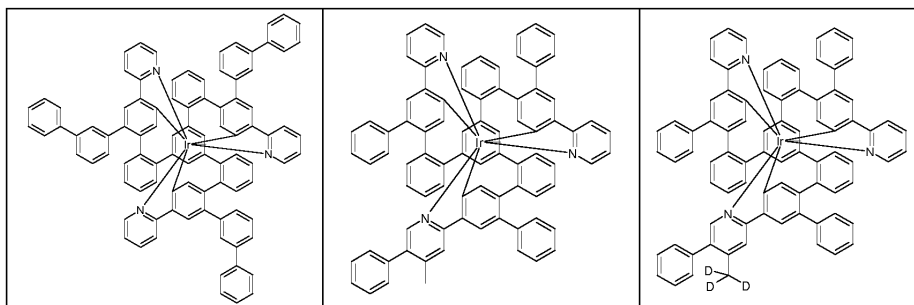
[0162]



[0163]



[0164]



[0165]

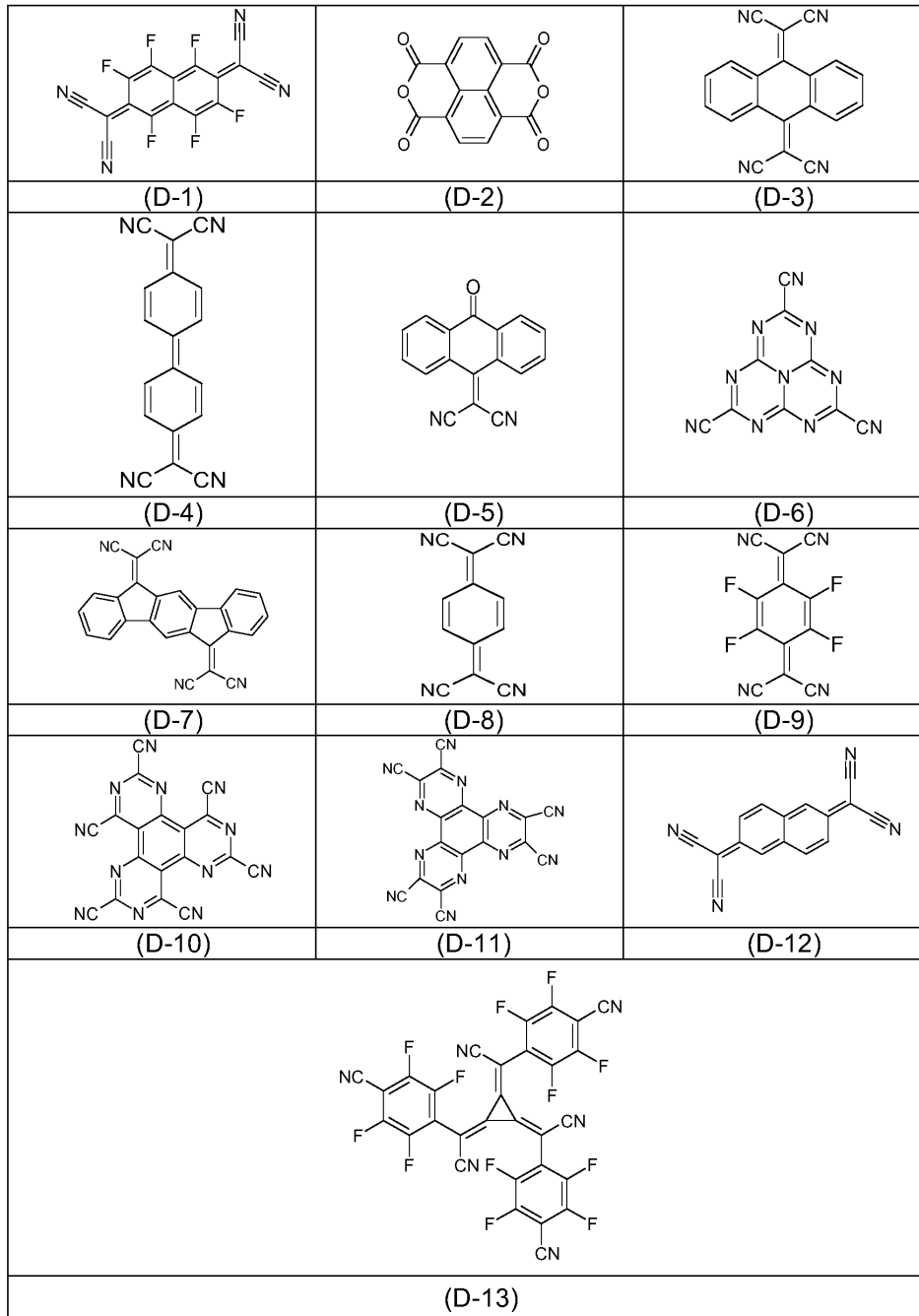
[0166]

본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물이 정공 수송 재료로서 사용된다. 한 것은 식 (A) 의 정확히 하나의 기를 함유하는 식 (I) 내지 (IV) 의 화합물이다. 바람직하게는 정공 수송층, 전자 차단층 또는 정공 주입층에 존재한다.

이 목적에 특히 적합 이러한 경우, 화합물은

- [0167] 본 출원에 따른 정공 수송층은 애노드와 방출층 사이에 정공 수송 기능을 갖는 층이다.
- [0168] 정공 주입층 및 전자 차단층은 본 출원의 맥락에서 정공 수송층의 특정 실시형태인 것으로 이해된다. 정공 주입층은, 애노드와 방출층 사이에 있는 복수의 정공 수송층의 경우에, 애노드에 바로 인접하거나 또는 그로부터 오직 애노드의 단일 코팅에 의해서만 분리되는 정공 수송층이다. 전자 차단층은, 애노드와 방출층 사이에 있는 복수의 정공 수송층의 경우에, 애노드 측 상의 방출층에 바로 인접하는 정공 수송층이다. 바람직하게는, 본 발명의 OLED 는 애노드와 방출층 사이에 2, 3 또는 4 개의 정공 수송층을 포함하고, 이 중 적어도 하나는 바람직하게는 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물을 함유하고, 보다 바람직하게는 정확히 1 또는 2 개는 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 화합물을 함유한다.
- [0169] 본 발명의 화합물이 정공 수송층, 정공 주입층 또는 전자 차단층에서 정공 수송 재료로서 사용되는 경우, 화합물은 순수한 재료, 즉 100% 의 비율로 정공 수송층에서 사용될 수 있거나, 또는 하나 이상의 추가 화합물과 조합하여 사용될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물을 포함하는 유기층은 추가적으로 하나 이상의 p-도펀트를 함유한다. 본 발명에 따라 사용된 p-도펀트는 바람직하게는 혼합물에서 다른 화합물 중 하나 이상을 산화시킬 수 있는 그러한 유기 전자 수용체 화합물이다.
- [0170] p-도펀트의 특히 바람직한 실시형태는 WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600, WO 2012/095143 및 DE 102012209523 에 개시된 화합물이다.
- [0171] 특히 바람직한 p-도펀트는, 퀴노디메탄 화합물, 아자인테노플루오렌디온, 아자페날렌, 아자트리페닐렌, I₂, 금속 할라이드, 바람직하게는 전이 금속 할라이드, 금속 산화물, 바람직하게는 적어도 하나의 전이 금속 또는 제 3 주족의 금속을 포함하는 금속 산화물, 및 전이 금속 착물, 바람직하게는 Cu, Co, Ni, Pd 및 Pt 와 결합 부위로서 적어도 하나의 산소 원자를 포함하는 리간드의 착물이다. 또한, 도펀트로서 전이 금속 산화물, 바람직하게는 레늄, 몰리브덴 및 텅스텐의 산화물, 더 바람직하게는 Re₂O₇, MoO₃, WO₃ 및 ReO₃ 이 바람직하다.
- [0172] p-도펀트는 바람직하게는 p-도핑된 층에 실질적으로 균일한 분포로 있다. 이는 예를 들어, p-도펀트 및 정공 수송 재료 매트릭스의 동시 증발 (coevaporation) 에 의해 달성될 수 있다.

[0173] 바람직한 p-도펀트는 특히 하기 화합물이다:



[0174]

[0175] 본 발명의 추가의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물은 US 2007/0092755 에서 기재된 바와 같이 헥사아자트리페닐렌 유도체와 조합으로 정공 수송 재료로서 사용된다. 본원에서는 헥사아자트리페닐렌 유도체를 별개의 층에서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이 별개의 층은 바람직하게는 애노드에 바로 인접하게 그리고 애노드와 애노드에 가장 가까운 정공 수송층 사이에 배열된다.

[0176] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물은 하나 이상의 인광 방출 화합물과의 조합으로 매트릭스 재료로서 방출 층에서 사용된다. 이 목적에 특히 적합한 것은 식 (H) 의 정확히 하나의 기를 갖는 식 (I)-(IV) 의 화합물, 특히 하나 이상의 카르바졸 기를 함유하는 식 (H) 의 정확히 하나의 기를 갖는 위에 언급된 식들의 화합물이다. 바람직하게는, 적어도 하나의 L^1 기는 카르바졸 및/또는 Ar^2 기는 카르바졸이다.

[0177] 이 경우에 방출 층에서 매트릭스 재료의 비율은 50.0체적% 내지 99.9체적%, 바람직하게는 80.0체적% 내지 99.5체적%, 그리고 보다 바람직하게는 85.0체적% 내지 97.0체적% 이다.

[0178] 이에 대응하여, 방출 화합물의 비율은 0.1체적% 내지 50.0체적%, 바람직하게는 0.5체적% 내지 20.0체적%, 그리

고 보다 바람직하게는 3.0체적% 내지 15.0체적% 이다.

- [0179] 유기 전계발광 디바이스의 방출층은 또한 복수의 매트릭스 재료 (혼합된 매트릭스 시스템) 및/또는 복수의 방출 화합물을 포함하는 시스템을 함유할 수도 있다. 이 경우에도 또한, 방출 화합물은 일반적으로 시스템에서 더 적은 비율을 갖는 화합물이고, 매트릭스 재료는 시스템에서 더 큰 비율을 갖는 화합물이다. 그러나, 개개의 경우에, 시스템에서 단일 매트릭스 재료의 비율은 단일 방출 화합물의 비율보다 적을 수도 있다.
- [0180] 본 발명의 화합물은 혼합 매트릭스 시스템의 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 혼합 매트릭스 시스템들은 바람직하게는 2 개 또는 3 개의 상이한 매트릭스 재료들, 보다 바람직하게는 2 개의 상이한 매트릭스 재료들을 포함한다. 이 경우, 2 개의 재료들 중 하나는 정공 수송 특성을 갖는 재료이고, 다른 하나의 재료는 전자 수송 특성을 갖는 재료인 것이 바람직하다. 본 발명의 화합물은 바람직하게는 정공 수송 특성을 갖는 매트릭스 재료이다. 하지만, 혼합된 매트릭스 성분들의 원하는 전자 수송 및 정공 수송 특성들은 또한 단일 혼합 매트릭스 성분들에서 주로 또는 완전히 조합될 수도 있고, 그 경우에 추가 혼합 매트릭스 성분(들)은 다른 기능들을 이행한다. 2개의 상이한 매트릭스 재료들은 1:50 내지 1:1, 바람직하게는 1:20 내지 1:1, 보다 바람직하게는 1:10 내지 1:1 그리고 가장 바람직하게는 1:4 내지 1:1 의 비로 존재할 수도 있다. 인광 유기 전계발광 디바이스에서 혼합 매트릭스 시스템들을 사용하는 것이 바람직하다. 혼합 매트릭스 시스템에 관한 보다 상세한 정보의 한가지 소스는 출원 WO 2010/108579 이다.
- [0181] 혼합 매트릭스 시스템은 하나 이상의 방출 화합물, 바람직하게는 하나 이상의 인광 방출 화합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 혼합-매트릭스 시스템은 바람직하게는 인광 유기 전계발광 디바이스에 사용된다.
- [0182] 혼합 매트릭스 시스템의 매트릭스 성분으로서 본 발명의 화합물과 조합으로 사용될 수 있는 특히 적합한 매트릭스 재료는 혼합 매트릭스 시스템에서 어떤 유형의 방출 화합물이 사용되는지에 따라 인광 방출 화합물에 대해 아래 구체화된 바람직한 매트릭스 재료 또는 형광 방출 화합물에 대해 바람직한 매트릭스 재료로부터 선택된다.
- [0183] 혼합 매트릭스 시스템에서 사용하기 위한 바람직한 인광 방출 화합물은 일반적으로 바람직한 인광 방출체 재료로서 추가로 상세히 설명된 것과 동일하다.
- [0184] 추가의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물은 전자 수송 층 상의 하나 이상의 층, 바람직하게는 정공 차단 층 및/또는 전자 수송 층에서 사용된다. 이 목적에 특히 적합한 것은, 식 (H) 의 정확히 하나의 기, 특히 적어도 하나의 L¹ 기 또는 Ar² 기가 트리아진 및 피리미딘으로부터 선택되는 식 (H) 의 기를 갖는, 식 (I)-(IV) 의 화합물이다. 전자 수송층에서 사용하는 경우, 금속 착물, 바람직하게는 금속 퀴놀리네이트, 보다 바람직하게는 리튬 퀴놀리네이트와 조합으로 사용되는 것이 바람직하다.
- [0185] 전자 디바이스에서의 상이한 기능적 재료의 바람직한 실시형태들이 이하에 열거된다.
- [0186] 바람직한 형광 방출 화합물은 아릴아민의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 맥락에서 아릴아민 또는 방향족 아민은 질소에 직접 결합된 3 개의 치환된 또는 비치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 이러한 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템 중 적어도 하나는 융합 고리 시스템, 보다 바람직하게는 적어도 14 개의 방향족 고리 원자를 갖는 융합 고리 시스템이다. 이들의 바람직한 예는 방향족 안트라센아민, 방향족 안트라센디아민, 방향족 피렌아민, 방향족 피렌디아민, 방향족 크리센아민 또는 방향족 크리센디아민이다. 방향족 안트라센아민은 디아릴아미노기가, 바람직하게는 9 위치에서, 안트라센기에 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 안트라센디아민은 2 개의 디아릴아미노기가, 바람직하게는 9,10 위치에서, 안트라센기에 직접 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 피렌아민, 피렌디아민, 크리센아민 및 크리센디아민은 유사하게 정의되는데, 여기서 디아릴아미노기는 바람직하게는 1 위치 또는 1,6 위치에서 피렌에 결합된다. 추가의 바람직한 방출 화합물은 인데노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2006/108497 또는 WO 2006/122630 에 따름), 벤조인덴노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2008/006449 에 따름), 및 디벤조인덴노플루오렌아민 또는 -디아민 (예를 들어 WO 2007/140847 에 따름), 및 WO 2010/012328 에 개시된 융합된 아릴 기를 갖는 인데노플루오렌 유도체이다. 마찬가지로 바람직한 것은 WO 2012/048780 및 WO 2013/185871 에 개시된 피렌아릴아민이다. 마찬가지로 바람직한 것은 WO 2014/037077에 개시된 벤조인덴노플루오렌아민, WO 2014/106522에 개시된 벤조플루오렌아민, WO 2014/111269 및 아직 미공개되었던 출원 EP 15182993.4 에 개시된 확장 (extended) 벤조인덴노플루오렌, 아직 미공개되었던 출원 EP 15181178.3 및 EP 15181177.5 에 개시된 폐쇄사진, 및 WO 2016/150544 에 개시된 푸란 단위에 또는 티오펜 단위에 결합된 플루오렌 유도체이다.
- [0187] 바람직하게는 형광 방출 화합물을 위해 유용한 매트릭스 재료는 다양한 물질 부류의 재료를 포함한다. 바람

직한 매트릭스 재료는 올리고아릴렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 2,2',7,7'-테트라페닐스피로바이플루오렌 또는 디나프틸안트라센), 특히 융합 방향족기를 함유하는 올리고아릴렌, 올리고아릴렌비닐렌 (예를 들어, EP 676461 에 따른 DPVBi 또는 스피로-DPVBi), 폴리포달 금속 착물 (예를 들어, WO 2004/081017 에 따름), 정공-전도 화합물 (예를 들어, WO 2004/058911 에 따름), 전자-전도 화합물, 특히 케톤, 포스핀 산화물, 술폭사이드 등 (예를 들어, WO 2005/084081 및 WO 2005/084082 에 따름), 아트로프 이성질체 (예를 들어, WO 2006/048268 에 따름), 보론산 유도체 (예를 들어, WO 2006/117052 에 따름) 또는 벤즈안트라센 (예를 들어, WO 2008/145239 에 따름) 의 부류로부터 선택된다. 특히 바람직한 매트릭스 재료는 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프 이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류, 올리고아릴렌 비닐렌, 케톤, 포스핀 산화물 및 술폭사이드로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 매트릭스 재료는 안트라센, 벤즈안트라센, 벤조페난트렌 및/또는 피렌 또는 이들 화합물의 아트로프 이성질체를 포함하는 올리고아릴렌의 부류로부터 선택된다. 본 발명의 맥락에서 올리고아릴렌은 적어도 3 개의 아릴 또는 아릴렌 기가 서로 결합되는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. WO 2006/097208, WO 2006/131192, WO 2007/065550, WO 2007/110129, WO 2007/065678, WO 2008/145239, WO 2009/100925, WO 2011/054442 및 EP 1553154 에 개시된 안트라센 유도체, EP 1749809, EP 1905754 및 US 2012/0187826 에 개시된 피렌 화합물, WO 2015/158409 에 개시된 벤즈안트라세닐안트라센 화합물, 아직 미공개되었던 출원 EP 15180777.3 에 개시된 인데노벤조푸란, 및 아직 미공개되었던 출원 EP 15182962.9 에 개시된 페난트릴안트라센이 또한 바람직하다.

[0188] 인광 방출 화합물에 대한 바람직한 매트릭스 재료는 본 발명의 화합물 뿐만 아니라, 방향족 케톤, 방향족 포스핀 산화물 또는 방향족 술폭사이드 또는 술포 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐) 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 또는 WO 2008/086851 에 개시됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109, WO 2011/000455 또는 WO 2013/041176 에 따름), 아자카르바졸 유도체 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 양극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보론 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디아자실롤 또는 테트라아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 브릿지된 (bridged) 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 또는 WO 2012/143080 에 따름), 트리페닐렌 유도체 (예를 들어 WO 2012/048781 에 따름), 또는 락탐 (예를 들어 WO 2011/116865 또는 WO 2011/137951 에 따름) 이다.

[0189] 본 발명의 전자 디바이스의 정공 주입 또는 정공 수송층 또는 전자 차단 층 내에서 또는 전자 수송 층에서 사용 가능한 적합한 전하 수송 재료는 본 발명의 화합물들 뿐만 아니라, 예를 들어, Y. Shirota 등의, Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 에 개시된 화합물, 또는 종래 기술에 따라 이들 층에서 사용되는 다른 재료이다.

[0190] 바람직하게는, 본 발명의 OLED 는 2 개 이상의 상이한 정공 수송층을 포함한다. 본 발명의 화합물은 여기서 하나의 또는 하나보다 많은 또는 모든 정공 수송층에서 사용될 수도 있다. 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 화합물은 정확하게 1 개 또는 정확하게 2 개의 정공-수송층에서 사용되며, 다른 화합물, 바람직하게는 방향족 아민 화합물이 존재하는 추가의 정공-수송층에서 사용된다. 바람직하게는 본 발명의 OLED 의 정공 수송층에서, 본 발명의 화합물과 함께 사용되는 추가 화합물은 특히 인데노플루오렌아민 유도체 (예를 들어, WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 따름), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체, 헥사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들어, WO 01/049806 에 따름), 융합 방향족을 갖는 아민 유도체 (예를 들어, US 5,061,569 에 따름), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어, WO 08/006449 에 따름), 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들어, WO 07/140847 에 따름), 스피로바이플루오렌아민 (예를 들어, WO 2012/034627 또는 WO 2013/120577 에 따름), 플루오렌아민 (예를 들어, WO 2014/015937, WO 2014/015938, WO 2014/015935 및 WO 2015/082056 에 따름), 스피로디벤조피란아민 (예를 들어, WO 2013/083216 에 따름), 디히드로아크리딘 유도체 (예를 들어, WO 2012/150001 에 따름), 스피로디벤조푸란 및 스피로디벤조티오펜 (예를 들어, WO 2015/022051 및 아직 미공개되었던 출원 PCT/EP2015/002475 및 PCT/EP2016/000084 에 따름), 페난트렌디아릴아민 (예를 들어, WO 2015/131976 에 따름), 스피로트리벤조트로폴론 (예를 들어, 아직 미공개되었던 출원 PCT/EP2015/002225 에 따름), 메타-페닐디아민 기를 갖는 스피로바이플루오렌 (예를 들어, 아직 미공개되었던 출원 PCT/EP2015/002112 에 따름), 스피로비스아크리딘 (예를 들어, WO 2015/158411 에 따름), 크산텐디아릴아민 (예를 들어, WO 2014/072017 에 따름), 및 디아릴아미노 기를 갖는 9,10-디히드로안트라센 스피로 화합물 (WO 2015/086108 에

따름) 이다.

- [0191] 전자 수송 층에 대해 사용되는 재료는 전자 수송 층에서 전자 수송 재료로서 종래 기술에 따라 사용되는 바와 같은 임의의 재료일 수도 있다. 특히 적합한 것은 알루미늄 착물, 예를 들어 Alq_3 , 지르코늄 착물, 예를 들어 Zrq_4 , 리튬 착물, 예를 들어 Liq, 벤즈이미다졸 유도체, 트리아진 유도체, 피리미딘 유도체, 피리딘 유도체, 피라진 유도체, 퀴놀살린 유도체, 퀴놀린 유도체, 옥사디아졸 유도체, 방향족 케톤, 락탐, 보란, 디아자포스폴 유도체 및 포스핀 산화물 유도체이다. 추가의 적합한 재료는 JP 2000/053957, WO 2003/060956, WO 2004/028217, WO 2004/080975 및 WO 2010/072300 에 기재된 바와 같은 위에 언급된 화합물의 유도체이다.
- [0192] 전자 디바이스의 바람직한 캐소드는 낮은 일함수를 갖는 금속, 다양한 금속, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주석 금속 또는 란타노이드 (예를 들어, Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 로 구성되는 금속 합금 또는 다중층 구조이다. 추가적으로 적합한 것은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은으로 구성된 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은으로 구성된 합금이다. 다중층 구조의 경우에, 언급된 금속에 추가로, 상대적으로 높은 일 함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 또는 Al 을 또한 사용할 수 있으며, 이 경우 예를 들어 Ca/Ag, Mg/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합이 일반적으로 사용된다. 또한 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이러한 목적을 위해 유용한 재료의 예는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐만 아니라, 또한 대응하는 산화물 또는 카보네이트 (예를 들어, LiF, Li_2O , BaF_2 , MgO, NaF, CsF, Cs_2CO_3 등) 이다. 또한 이러한 목적을 위해 리튬 퀴놀리네이트 (LiQ) 를 사용할 수 있다. 이 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 과 5 nm 사이이다.
- [0193] 바람직한 애노드는 높은 일함수를 갖는 재료들이다. 바람직하게는, 애노드는 진공에 대해 4.5 eV 보다 더 큰 일 함수를 갖는다. 첫째, 산화환원 전위가 높은 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 가 이 목적에 적합하다. 둘째, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들면, Al/Ni/ NiO_x , Al/ PtO_x) 이 또한 바람직할 수도 있다. 일부 적용의 경우, 전극 중 적어도 하나가, 유기 재료의 조사 (유기 태양 전지) 또는 광의 방출 (OLED, O-레이저) 를 가능하게 하기 위해 투명하거나 또는 부분적으로 투명해야 한다. 바람직한 애노드 재료들은 여기서 전도성 혼합 금속 산화물이다. ITO (indium tin oxide) 또는 IZO (indium zinc oxide) 가 특히 바람직하다. 또한, 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 폴리머가 바람직하다. 게다가, 애노드는 또한, 2개 이상의 층, 예를 들어 ITO의 내부 층 및 금속 산화물, 바람직하게는 산화 텅스텐, 산화 몰리브덴 또는 산화 바나듐의 외부 층으로 이루어질 수도 있다.
- [0194] 물 및 공기의 손상 영향을 배제하기 위해서, 디바이스는 적절하게 (응용에 따라) 구조화되고, 점점-접속 (contact-connect) 되고, 최종적으로 밀봉된다.
- [0195] 바람직한 실시형태에서, 전자 디바이스는 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 한다. 이 경우, 재료는 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 시스템에서 기상 증착에 의해 적용된다. 하지만, 이 경우, 초기 압력은 훨씬 더 낮은, 예를 들어 10^{-7} mbar 미만일 수도 있다.
- [0196] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (유기 기상 증착) 방법에 의해 또는 캐리어 기체 승화의 도움으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스가 바람직하다. 이러한 경우, 재료들은 10^{-5} mbar 내지 1 bar 사이의 압력에서 적용된다. 이러한 방법의 특별한 경우는 OVJP (유기 증기 제트 인쇄) 방법으로, 여기서 재료는 노즐에 의해 직접 도포되고, 이에 따라 구조화된다 (예를 들어, M. S. Arnold 등의, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).
- [0197] 추가적으로, 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀-코팅에 의해, 또는 임의의 인쇄 방법, 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래피 인쇄, 노즐 인쇄 또는 오프셋 인쇄, 그러나 더욱 바람직하게는 LITI (광유도 열 이미징화, 열 전사 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스가 바람직하다. 이 목적을 위해, 식 (I), (II), (III) 또는 (IV) 의 가용성 화합물이 필요하다. 높은 용해도는 화합물의 적합한 치환에 의해 달성될 수 있다.
- [0198] 또한, 본 발명의 전자 디바이스가 용액으로부터 하나 이상의 층 및 승화 방법에 의해 하나 이상의 층을 적용함으로써 제조되는 것이 바람직하다.
- [0199] 본 발명에 따르면, 본 발명의 하나 이상의 화합물들을 포함하는 전자 디바이스는 디스플레이에서, 조명 응용에

서 광원으로서 그리고 의료 및/또는 미용 응용 (예를 들어, 광 테라피) 에서 광원으로서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0200] **실시예**

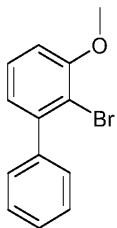
[0201] **A) 합성예**

[0202] 다르게 언급되지 않는 한, 하기 합성은 건조 용매 중 보호 기체 분위기 하에서 수행된다. 금속 착물은 광을 제외하거나 황색 광 아래에서 추가로 처리된다. 용매 및 시약은 예를 들어 Sigma-ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다. 대괄호 안의 각 숫자 또는 개별 화합물에 인용된 숫자는 문헌에 공지된 화합물의 CAS 번호와 관련이 있다.

[0203] 이하, 명확성을 위해 [4.4.4]-프로펠란은, 또한 문헌에서 일반적인, Newman 프로젝션의 형태로 보여진다; 예를 들어, M. Kimura 등의, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2006, 79, 11, 1793 참조.

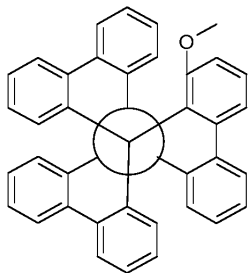
[0204] **A: 신티의 합성**

[0205] **실시예 S1:**



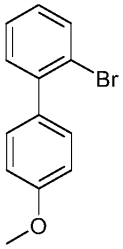
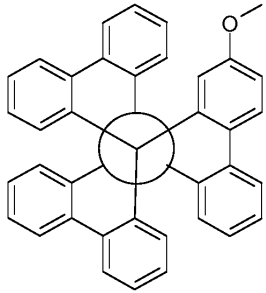
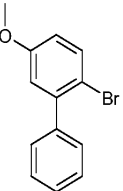
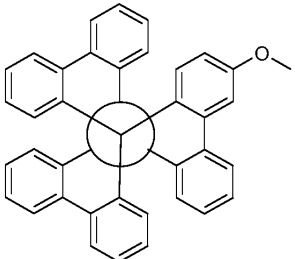
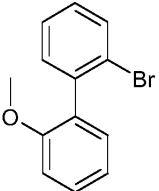
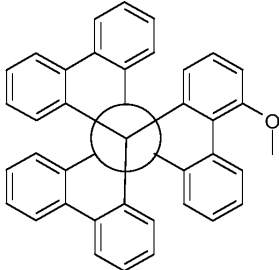
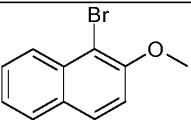
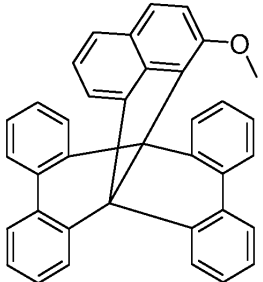
[0206] [0207] 31.3 g (100 mmol) 의 1-브로모-2-(4-메톡시페닐)벤젠 [74128-84-0], 12.2 g (100 mmol) 의 벤젠보론 산 [98-80-6], g (300 mmol) 의 트리칼륨 포스페이트, g (1 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0), 200 ml 의 톨루엔, 80 ml 의 디옥산, 및 200 ml 의 물의 혼합물을 16 시간 동안 환류 하 가열한다. 냉각 후, 수성 상을 제거하고, 유기 상을 매회 200 ml 의 물로 3 회 및 200 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척한 후 황산 마그네슘 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과하고, 유기 상을 건조 농축시키고, 잔류 오일을 고 진공하에 kugelrohr 증류시켰다. 수율: 16.1 g (61 mmol), 61%; 순도: ¹H NMR 에 의한 97%.

[0208] **실시예 S10:**

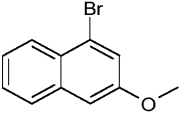
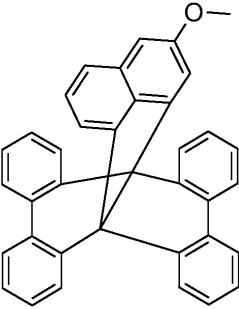
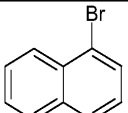
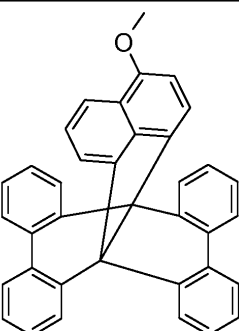
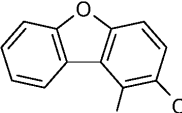
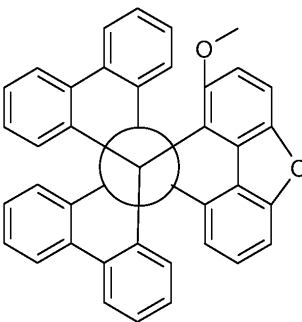
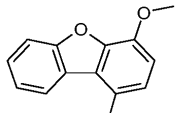
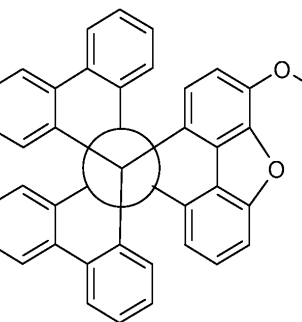


[0209] [0210] 1000ml 의 디에틸 에테르 중 26.3g (100mmol) 의 S1 및 n-헥산 중 2.5M 의 40ml (100mmol) 의 n-부틸리튬의, -78 °C로 냉각된, 용액을 사용하여 대응하는 리튬 시약을 제조한다. 잘 교반하면서, 34.4 g (100 mmol) 의 스피로[9H-플루오렌-9,9'(10'H)-페난트렌]-10'-온 [1749-36-6] 을 첨가하고, 혼합물을- 70 °C에서 추가로 30 분 동안 교반하고, 다음으로 혼합물을 실온으로 가온하고 추가로 24 시간 동안 교반하였다. 물 200 ml 및 포화 염화암모늄 용액 200 ml를 첨가하여 반응을 정지시키고, 유기상을 제거하고 황산 마그네슘 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과하고, 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 500 ml 의 빙초산에 테이크 업 (take up) 하고 가열하면서 균질화시켰다. 다음으로 1 conc. 황산 및 20g 의 오산화 인을 잘 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 환류 하에서 2 시간 동안 가열하였다. 혼합물을 80 °C로 냉각되게 둔 후, 추가 가열없이 400 ml의 물을 점차적으로 적가하고, 석출된 고체를 흡인 여과하고, 매회 물 200 ml 로 3 회 세척하고 100 ml 의 메탄올로 1회 세척하고, 감압 하에서 건조시켰다. 수율: 38.9 g (76 mmol), 76%; 순도: ¹H NMR 에 의한 97%.

[0211] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 브로마이드 | 생성물 | 수율 |
|-----|--|---|------|
| S11 |  74447-76-0 |  | 84 % |
| S12 |  74447-77-1 |  | 80 % |
| S13 |  20837-12-1 |  | 73 % |
| S14 |  3401-47-6 |  | 38 % |

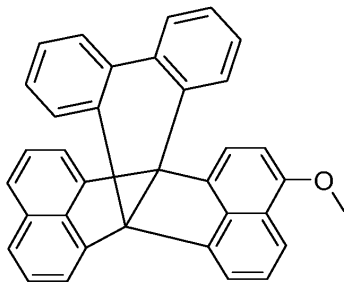
[0212]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>S15</p> |  <p>5111-34-2</p> |  | <p>43 %</p> |
| <p>S16</p> |  <p>5467-58-3</p> |  | <p>45 %</p> |
| <p>S17</p> |  <p>694453-47-9</p> |  | <p>48 %</p> |
| <p>S18</p> |  <p>732301-39-2</p> |  | <p>43 %</p> |

[0213]

[0214]

실시예 S30:



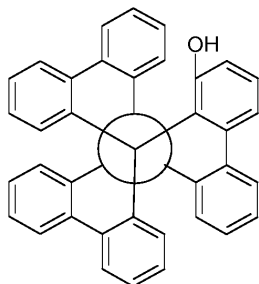
[0215]

[0216]

100 ml 의 DMF 중, 3.1 g (10 mmol) 의 3-메톡시아세나프트[1,2-a]아세나프틸렌 [1088585-98-1], 20.4 g (100 mmol) 의 요오도벤젠 [591-50-4], 11.1 g (80 mmol) 의 탄산 칼륨, 6.5 g (20 mmol) 의 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드 및 112 mg (0.5 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트의 혼합물을 아르곤하에 교반 온도

클레이브에서 10 일 동안 120 °C 에서 교반하였다. 냉각 후, 반응 혼합물을 1000 ml 의 디클로로메탄으로 희석하고, 슬러리의 형태로 실리카 겔 층 (silica gel bed) 을 통해 여과한다. 여과물에서 감압하에 디클로로메탄을 제거한 다음, 고진공하에서 과량의 요오도벤젠을 제거하였다. 잔류물을 자동 칼럼 시스템 상에서 플래쉬 크로마토그래피에 의해 분리하였다 (A. Semrau로부터의 Torrent). 수율: 2.6 g (5.6 mmol), 56%; 순도: ¹H NMR 에 의한 95%.

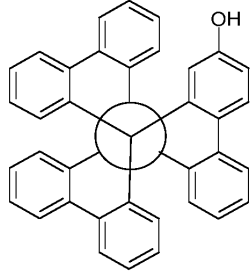
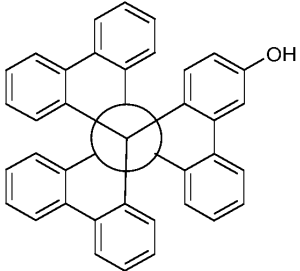
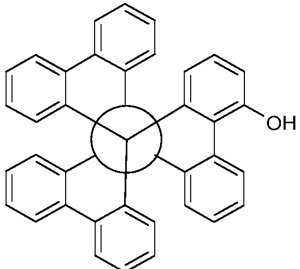
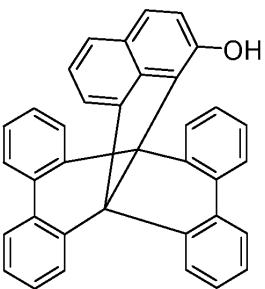
[0217] 실시예 S50:



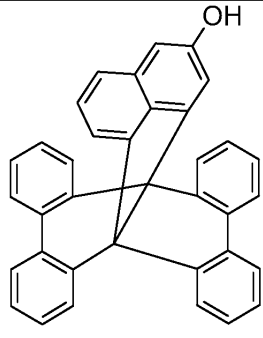
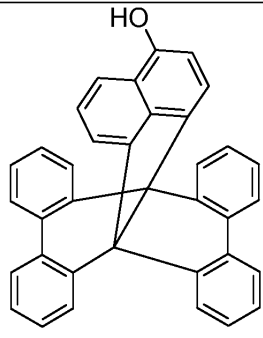
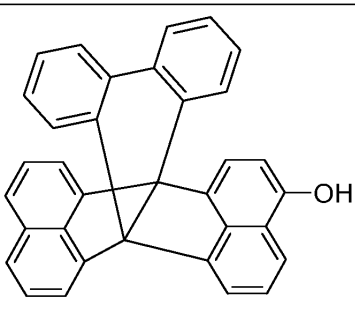
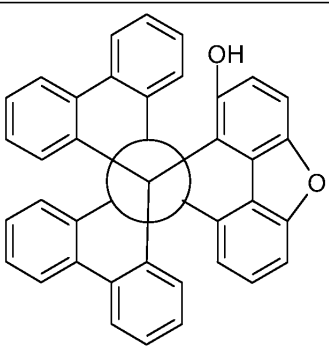
[0218]

[0219] 51.2 g (100 mmol) 의 S10 및 250 g 의 피리디늄 히드로클로라이드의 혼합물을 6 시간 동안 200 °C 로 가열한다. 반응 혼합물을 100 °C 로 냉각되게 두고, 1000ml 의 물 그리고 이어서 50ml 의 2N 염산을 추가의 가열없이 잘 교반하면서 조심스럽게 적가한다. 약 30°C 로 냉각 후, 침전된 고체를 흡인 여과하고, 매회 200 ml 의 물로 3회, 그리고 100 ml 의 메탄올로 1 회 세척한 다음, 감압하에서 건조시킨다. 수율: 38.8 g (73 mmol), 73%; 순도: ¹H NMR 에 의한 97%.

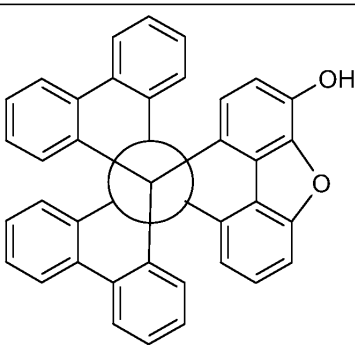
[0220] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 반응물 | 생성물 | 수율 |
|-----|-----|---|------|
| S51 | S11 |  | 87 % |
| S52 | S12 |  | 85 % |
| S53 | S13 |  | 79 % |
| S54 | S14 |  | 80 % |

[0221]

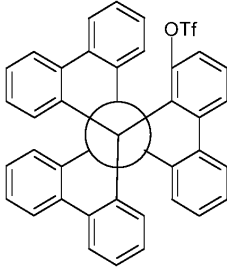
| | | | |
|-----|-----|---|------|
| S55 | S15 |  | 87 % |
| S56 | S16 |  | 85 % |
| S57 | S30 |  | 90 % |
| S58 | S17 |  | 88 % |

[0222]

| | | | |
|-----|-----|---|------|
| S59 | S18 |  | 94 % |
|-----|-----|---|------|

[0223]

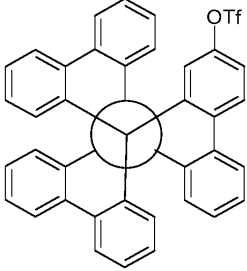
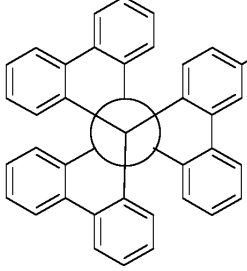
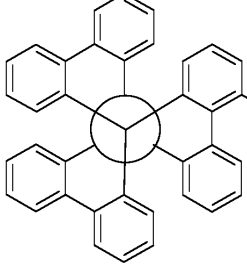
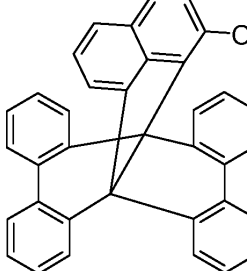
[0224] 실시예 S100:



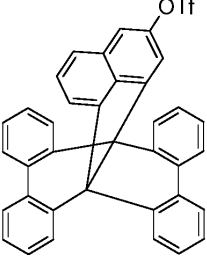
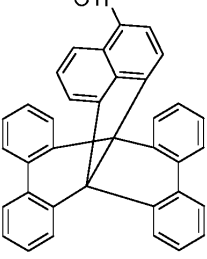
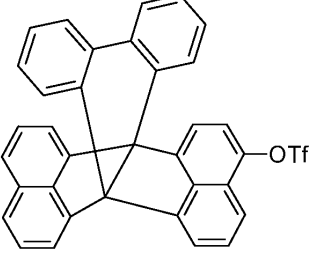
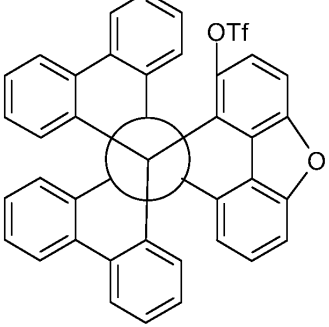
[0225]

[0226] 49.7 g (100 mmol) 의 S50 및 24.2 ml (300 mmol) 의 피리딘의 0 °C 로 냉각된 혼합물에, 1 시간의 과정에 걸쳐, 25.2 ml (150 mol) 의 트리플루오로메탄설포네 무수물 $O(Tf)_2$ [358-23-6] 을 적가한다. 혼합물을 0 °C 에서 추가로 1 시간 동안 교반한 다음, 실온으로 가온되게 하고 추가로 12 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 매우 잘 교반하면서 1 l 의 얼음 물에 붓고, 추가 10 분 동안 교반하고, 매회 300 ml 의 디클로로메탄으로 3 회 추출한다. 조합된 유기 상을 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척한 후, 황산마그네슘 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과하고 용매를 제거한 후, 잔류물을 아세토니트릴로부터 재결정화한다. 50.3 g (80 mmol), 80%; 순도: 1H NMR 에 의한 97%.

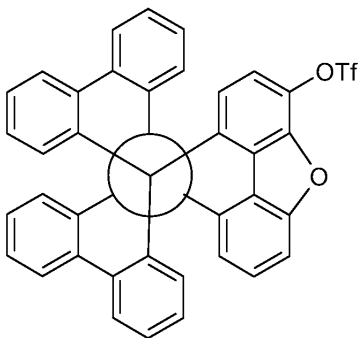
[0227] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 브로마이드 | 생성물 | 수율 |
|------|-------|---|------|
| S101 | S51 |  | 93 % |
| S102 | S52 |  | 90 % |
| S103 | S53 |  | 85 % |
| S104 | S54 |  | 70 % |

[0228]

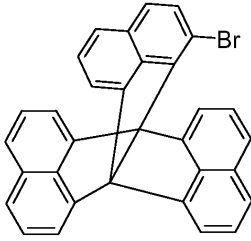
| | | | |
|------|-----|---|------|
| S105 | S55 |  | 87 % |
| S106 | S56 |  | 85 % |
| S107 | S57 |  | 92 % |
| S108 | S58 |  | 77 % |

[0229]

| | | | |
|------|-----|---|------|
| S109 | S59 |  | 87 % |
|------|-----|---|------|

[0230]

[0231] 실시예 S150:



[0232]

[0233]

800 ml 의 THF 중 23.8 g (100 mmol) 의 1-브로모나프탈렌 [90-11-9] 및 2.4 g (100 mmol) 의 마그네슘 터닝 (magnesium turning) 을 사용하여 대응하는 그리냐드 시약 (Grignard reagent) 을 제조한다. 13.1 g (50 mmol) 의 3-브로모-1,2-아세나프틸렌디온 [21170-55-8] 을 잘 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 추가로 4 시간 동안 50 °C에서 교반한다. 실온으로 냉각한 후, 20ml 의 물을 조심스럽게 첨가하여 혼합물을 킨칭시켰다. THF를 감압 하에서 대부분 제거하고, 잔류물을 1500 ml 의 톨루엔에 테이크 업하고 물로 2 회 그리고 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척한다. 건조를 위해, 500 ml 의 톨루엔을 물 분리기에서 제거한 후, 10 ml 의 트리플루오로메탄설포산을 잘 교반하면서 첨가하고, 반응 혼합물을 물 분리기에서 추가 16 시간 동안 가열한다. 다음으로, 추가 800 ml 의 톨루엔을 증류 제거하고, 혼합물을 약 50 °C 로 냉각되게 하고, 500 ml 의 메탄올을 적가하고, 혼합물을 추가로 30 분 동안 교반하고, 고체를 흡인 여과하고, 매회 100 ml 의 메탄올로 3 회 세척하고 감압하에서 건조시켰다. 수율: 8.2 g (17 mmol), 34%; 순도: ¹H NMR 에 의한 97%.

[0234]

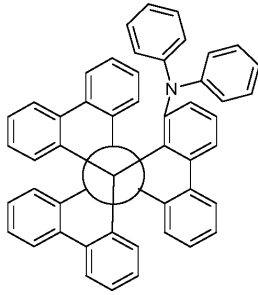
유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 반응물 | 생성물 | 수율 |
|------|------------------------------|-----|------|
| S151 | 43017-97-6 | | 44 % |
| S152 | 26254-35-3 | | 46 % |
| S153 | 26254-35-3 37621-57-1 | | 44 % |

[0235]

[0236] B : 본 발명의 화합물

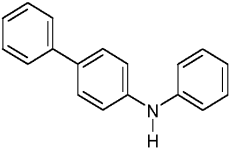
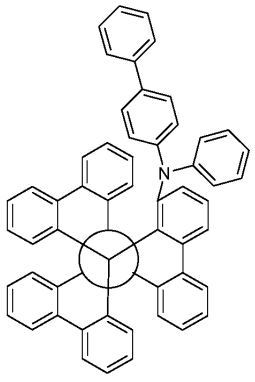
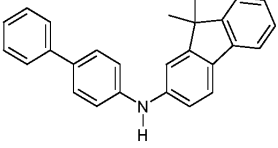
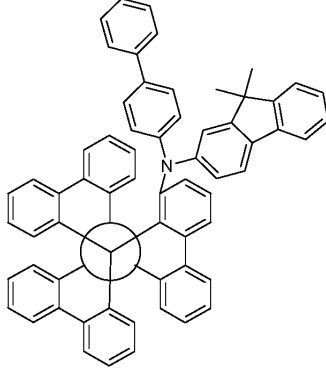
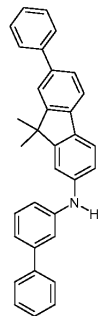
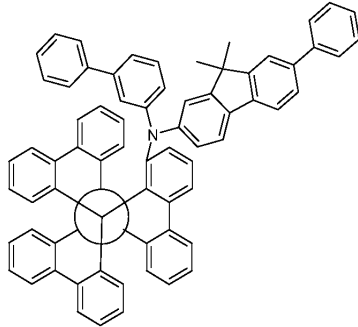
[0237] 실시예 H1



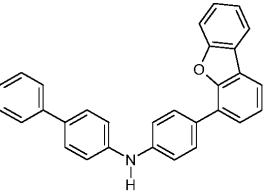
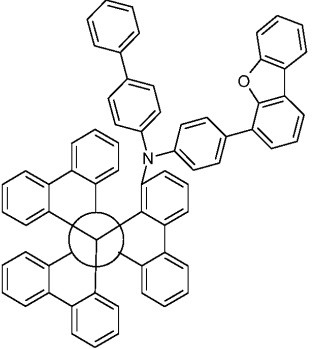
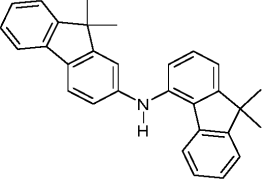
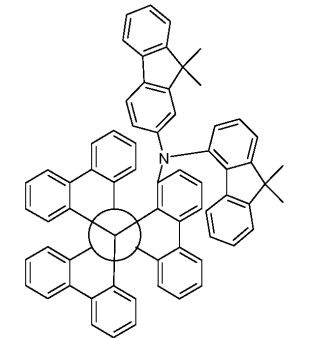
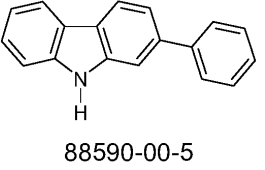
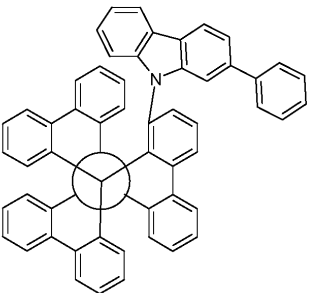
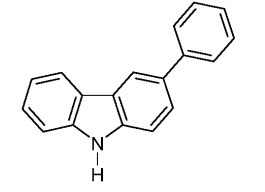
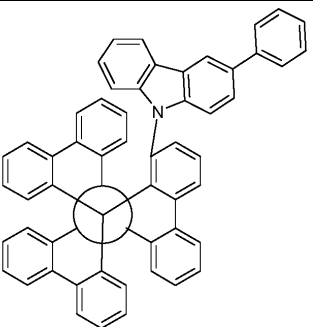
[0238]

[0239] 62.8 g (100 mmol) 의 S100, 18.6 g (110 mmol) 의 디페닐아민, 13.5 g (120 mmol) 의 나트륨 테르트-부톡시드, 449 mg (2 mmol) 의 팔라듐 아세테이트, 1230 mg (3 mmol) 의 SPhos 및 800 ml 의 톨루엔의 혼합물을 16 시간 동안 환류하에서 가열한다. 1 ml 의 히드라진 수화물을 첨가하고 혼합물을 환류하에서 1 시간 동안 가열한다. 400 ml 의 물을 교반하면서 50 °C에서 반응 혼합물에 첨가한 다음, 유기 상을 분리하고 여전히 따뜻한 상태에서 톨루엔 슬러리 형태의 셀라이트 층을 통해 여과하였다. 여과물을 약 100ml 로 농축한 다음, 200ml의 메탄올을 따뜻한 상태에서 잘 교반하면서 여과물에 첨가한다. 혼합물을 교반하는 동안 냉각되게 두고, 결정화된 생성물을 여과하고 매회 100 ml 의 메탄올로 3 회 세척하였다. 추가 정제는 톨루엔 (초기 투입량 250ml) 으로 5 회 열 추출한 후 후속하여 감압 (T 약 300°C, p 약 10⁻⁵ mbar) 하 이중 분별 승화에 의해 이루어진다. 수율: 45.0 g (68 mmol), 68%; 순도: HPLC 에 의한 약 99.9%.

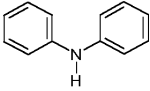
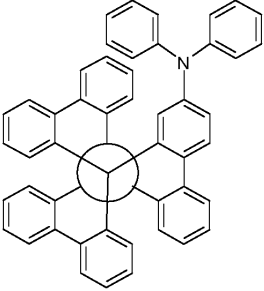
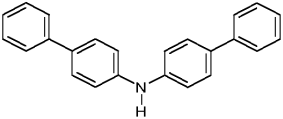
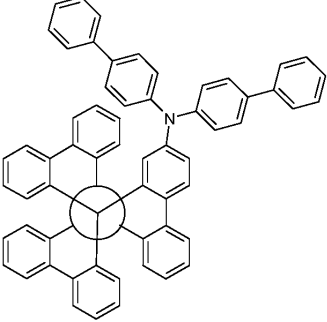
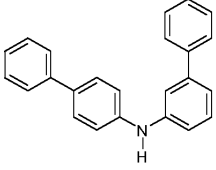
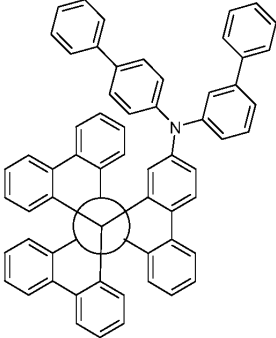
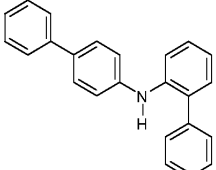
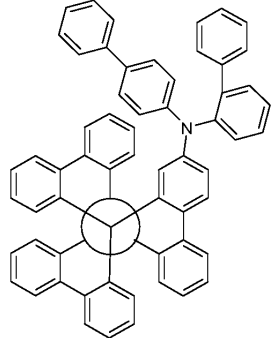
[0240] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 반응물 | 생성물 | 수율 |
|-----|---|---|------|
| H2 | <p>S100</p>  <p>32228-99-2</p> |  | 55 % |
| H3 | <p>S100</p>  <p>897671-69-1</p> |  | 46 % |
| H4 | <p>S100</p>  <p>1372775-63-7</p> |  | 43 % |

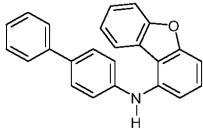
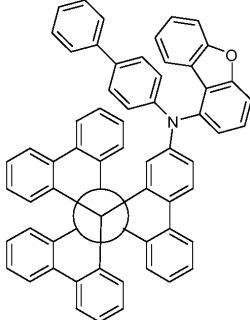
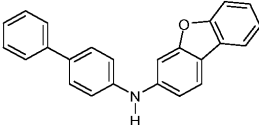
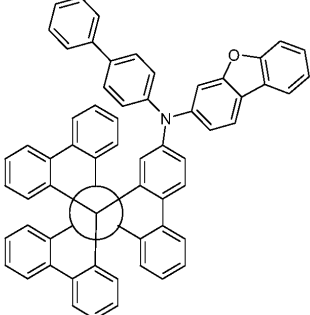
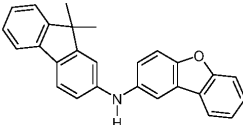
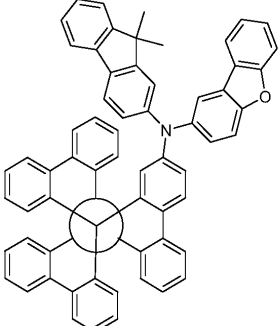
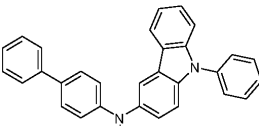
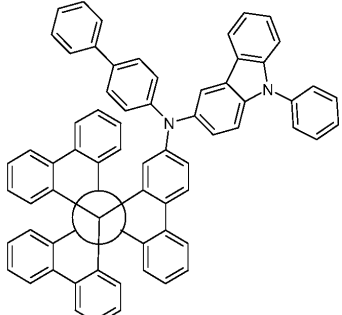
[0241]

| | | | |
|-----------|--|---|-------------|
| <p>H5</p> | <p>S100</p>  <p>955959-89-4</p> |  | <p>48 %</p> |
| <p>H6</p> | <p>S100</p>  <p>1644054-07-8</p> |  | <p>40 %</p> |
| <p>H7</p> | <p>S100</p>  <p>88590-00-5</p> |  | <p>52 %</p> |
| <p>H8</p> | <p>S100</p>  <p>103012-26-6</p> |  | <p>49 %</p> |

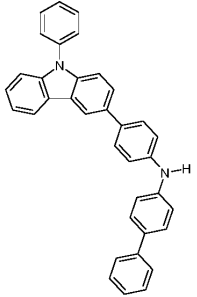
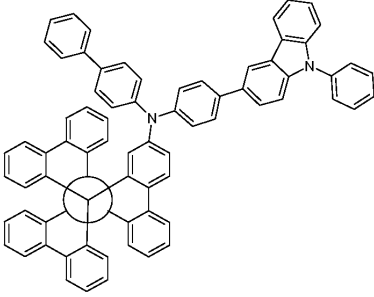
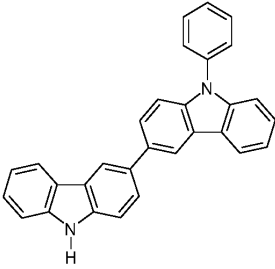
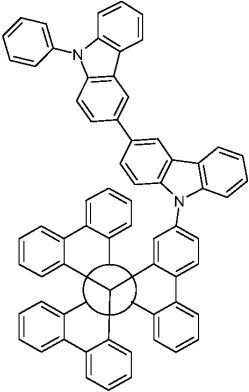
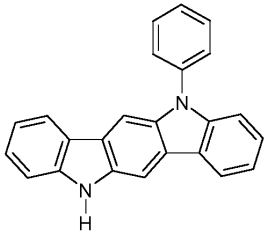
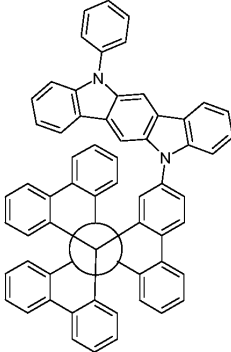
[0242]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H9</p> | <p>S101</p>  <p>122-39-4</p> |  | <p>75 %</p> |
| <p>H10</p> | <p>S101</p>  <p>102113-98-4</p> |  | <p>73 %</p> |
| <p>H11</p> | <p>S101</p>  <p>570391-47-8</p> |  | <p>75 %</p> |
| <p>H12</p> | <p>S101</p>  <p>1372775-52-4</p> |  | <p>70 %</p> |

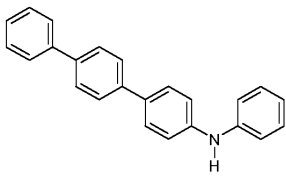
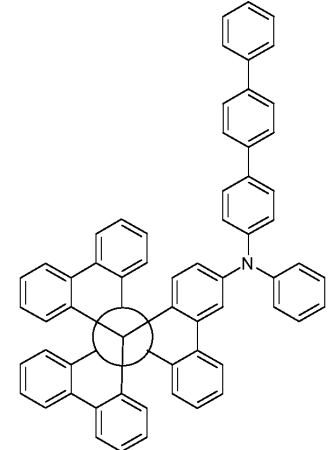
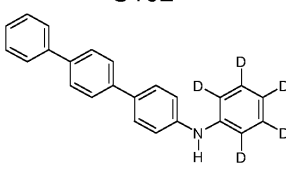
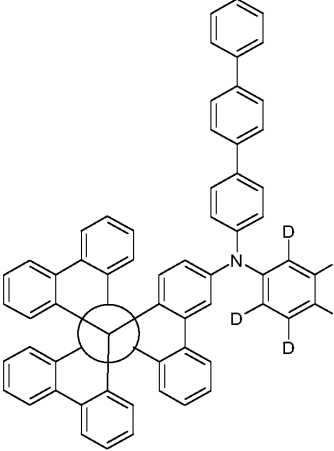
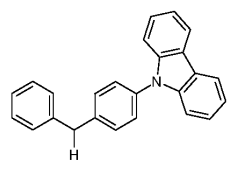
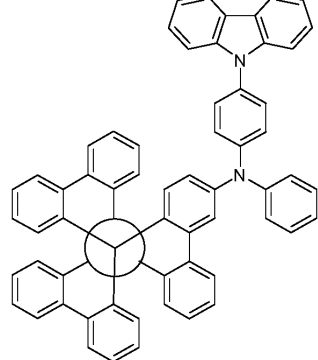
[0243]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H13</p> | <p>S101</p>  <p>1776057-10-3</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>H14</p> | <p>S101</p>  <p>1290039-85-8</p> |  | <p>74 %</p> |
| <p>H15</p> | <p>S101</p>  <p>1300028-94-7</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H16</p> | <p>S101</p>  <p>1002762-60-8</p> |  | <p>71 %</p> |

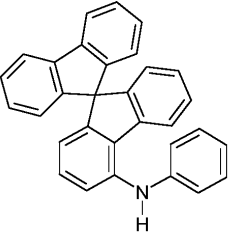
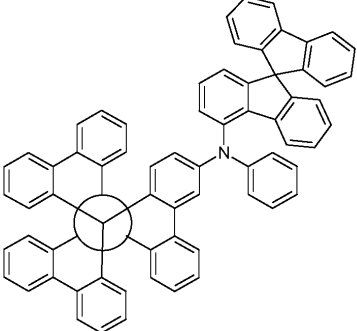
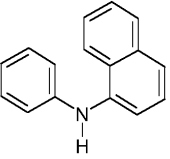
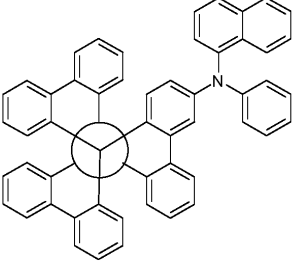
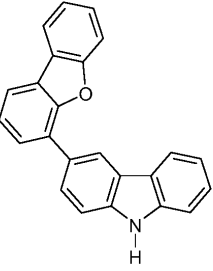
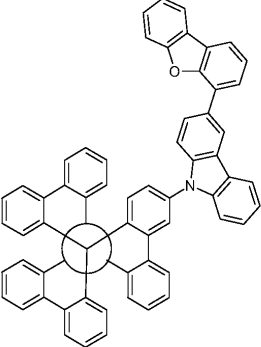
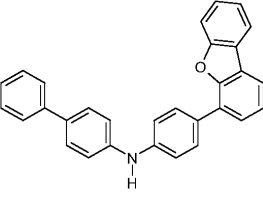
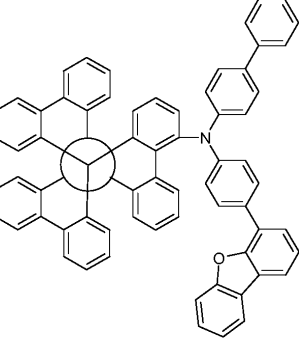
[0244]

| | | | |
|------------|---|--|-------------|
| <p>H17</p> | <p>S101</p>  <p>1160294-96-1</p> |  | <p>69 %</p> |
| <p>H18</p> | <p>S101</p>  <p>1060735-14-9</p> |  | <p>76 %</p> |
| <p>H19</p> | <p>S101</p>  <p>1316311-27-9</p> |  | <p>70 %</p> |

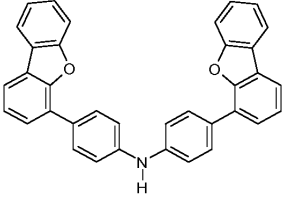
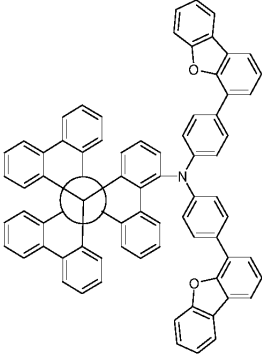
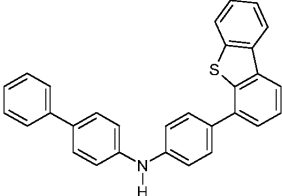
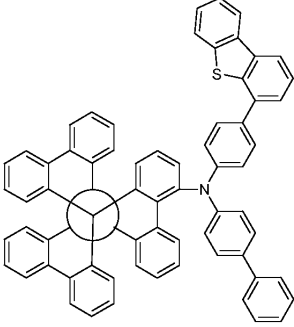
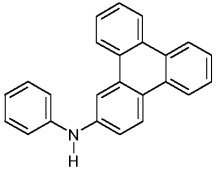
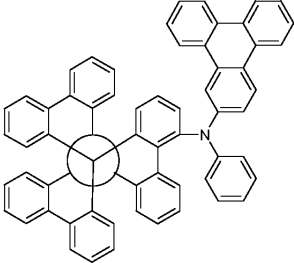
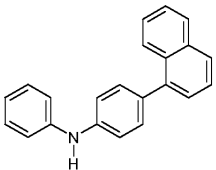
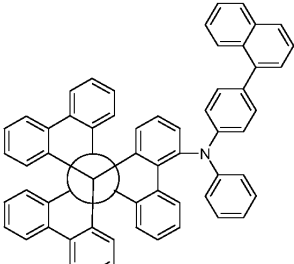
[0245]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>H20</p> | <p>S102</p>  <p>897671-81-7</p> |  | <p>78 %</p> |
| <p>H21</p> | <p>S102</p>  <p>1879981-35-7</p> |  | <p>75 %</p> |
| <p>H22</p> | <p>S102</p>  <p>858641-06-2</p> |  | <p>73 %</p> |

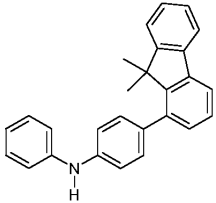
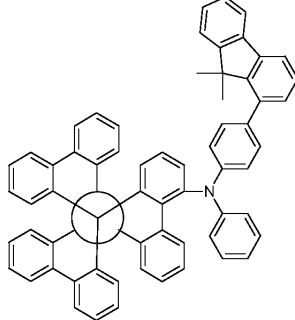
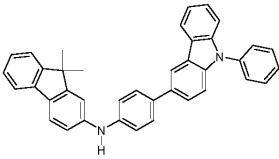
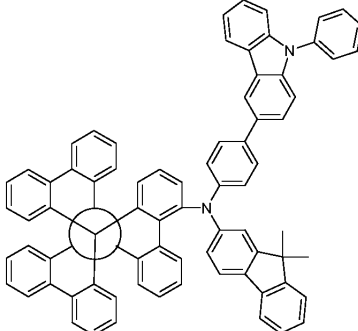
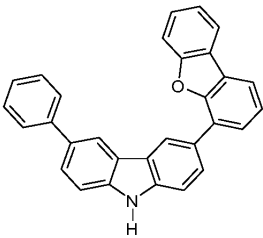
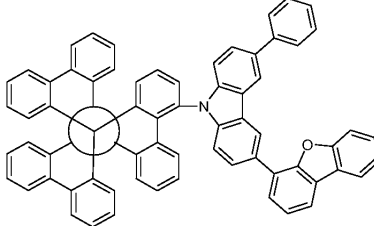
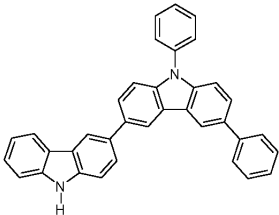
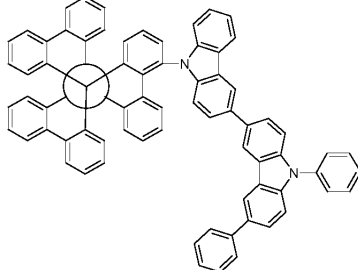
[0246]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>H23</p> | <p>S102</p>  <p>1454679-32-3</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H24</p> | <p>S102</p>  <p>90-30-2</p> |  | <p>74 %</p> |
| <p>H25</p> | <p>S102</p>  <p>1346669-46-2</p> |  | <p>71 %</p> |
| <p>H26</p> | <p>S103</p>  <p>955959-89-4</p> |  | <p>68 %</p> |

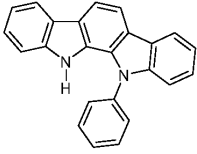
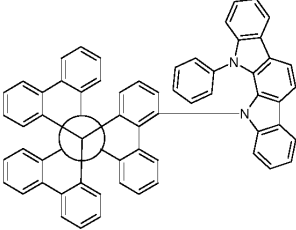
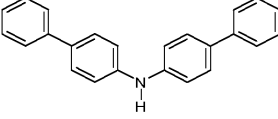
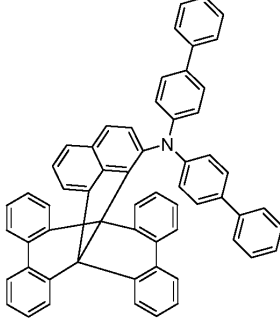
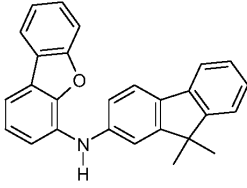
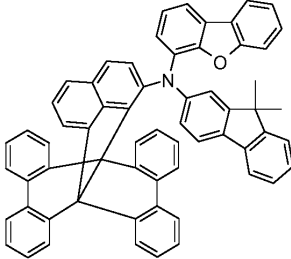
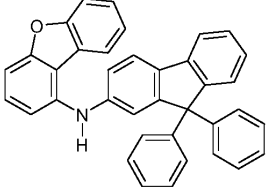
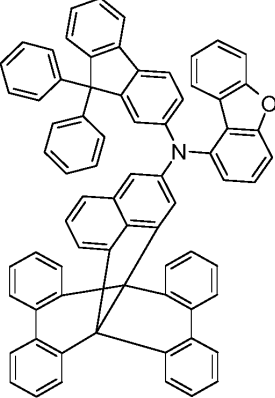
[0247]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>H27</p> | <p>S103</p>  <p>955959-91-8</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H28</p> | <p>S103</p>  <p>1431879-08-1</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>H29</p> | <p>S103</p>  <p>1203922-52-4</p> |  | <p>63 %</p> |
| <p>H30</p> | <p>S103</p>  <p>897671-78-2</p> |  | <p>65 %</p> |

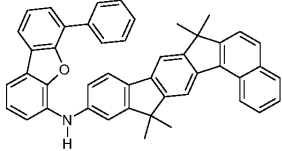
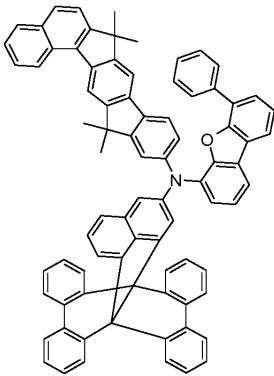
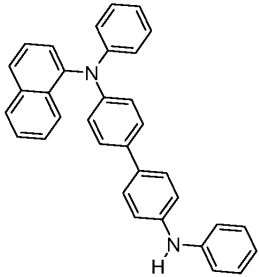
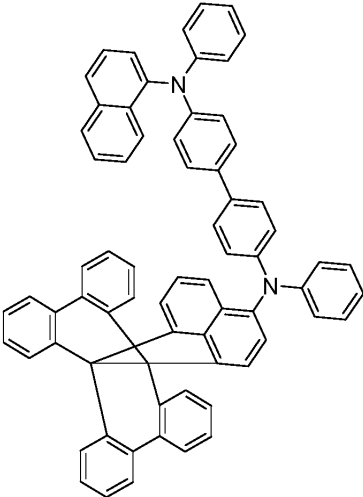
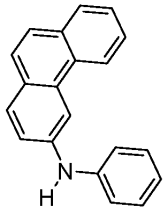
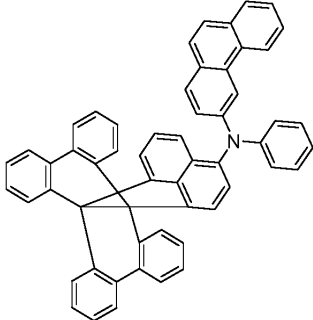
[0248]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H31</p> | <p>S103</p>  <p>1592942-46-5</p> |  | <p>66 %</p> |
| <p>H32</p> | <p>S103</p>  <p>1592942-46-5</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H33</p> | <p>S103</p>  <p>1567814-83-8</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>H34</p> | <p>S103</p>  <p>1383628-18-9</p> |  | <p>62 %</p> |

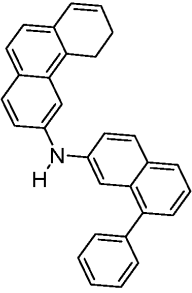
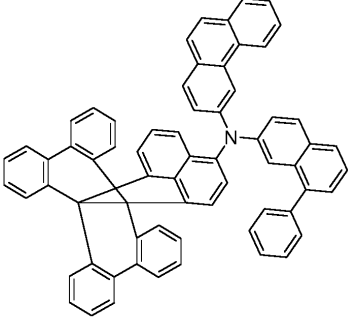
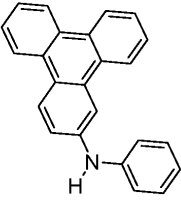
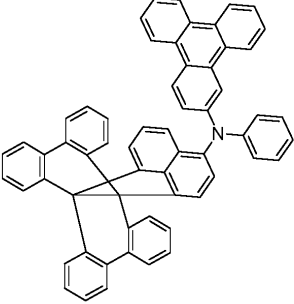
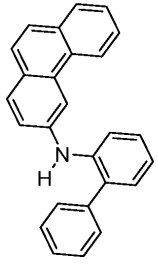
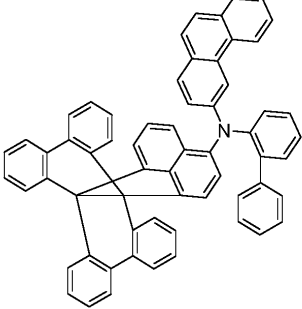
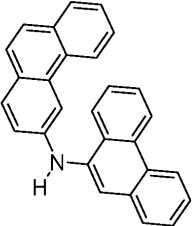
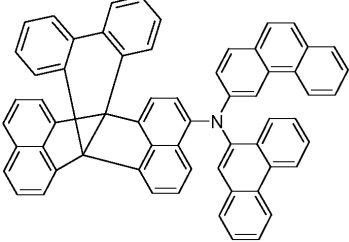
[0249]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H35</p> | <p>S103</p>  <p>1024598-06-8</p> |  | <p>46 %</p> |
| <p>H36</p> | <p>S104</p>  <p>102113-98-4</p> |  | <p>39 %</p> |
| <p>H37</p> | <p>S104</p>  <p>1426933-82-5</p> |  | <p>41 %</p> |
| <p>H38</p> | <p>S105</p>  <p>1923735-81-2</p> |  | <p>65 %</p> |

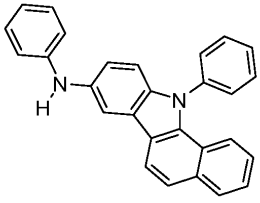
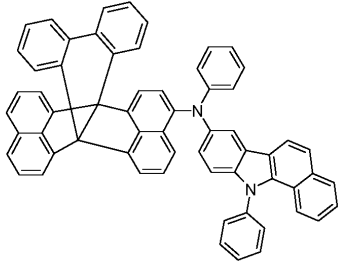
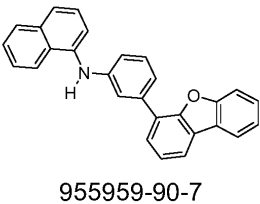
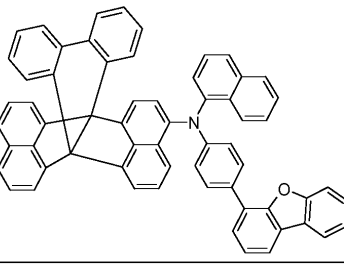
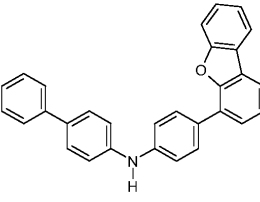
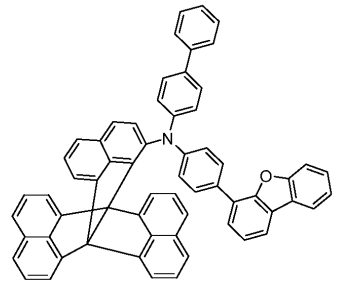
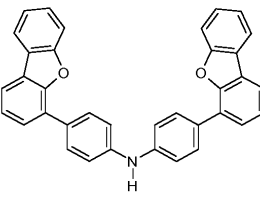
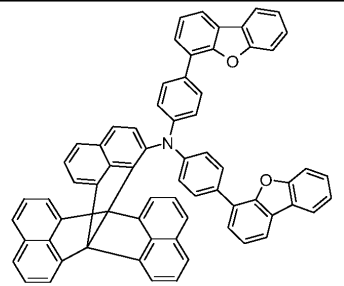
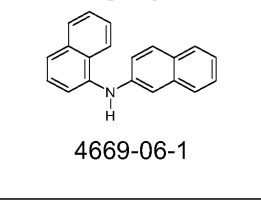
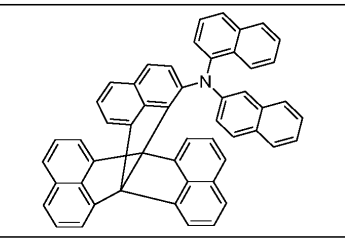
[0250]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H39</p> | <p>S105</p>  <p>1579281-09-6</p> |  | <p>69 %</p> |
| <p>H40</p> | <p>S106</p>  <p>352359-41-2</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H41</p> | <p>S106</p>  <p>1357009-66-5</p> |  | <p>62 %</p> |

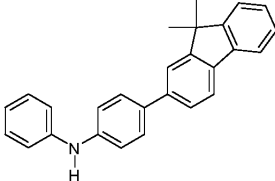
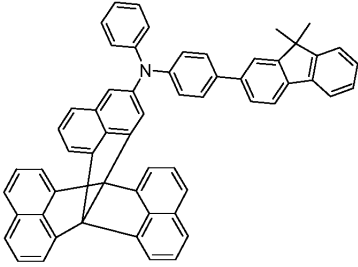
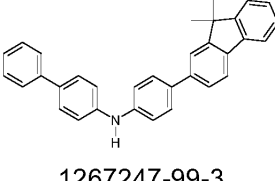
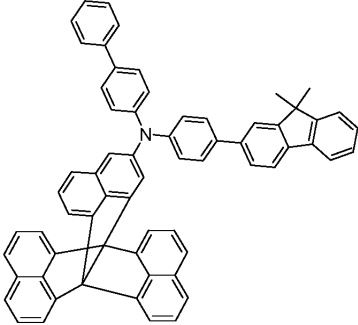
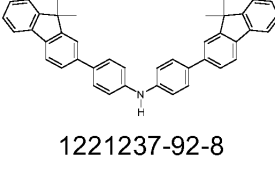
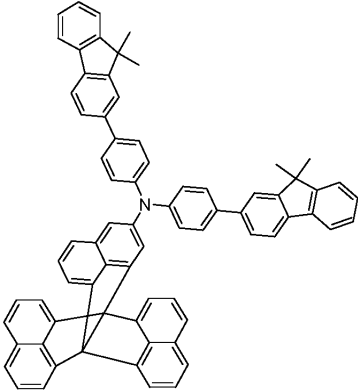
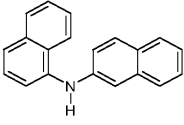
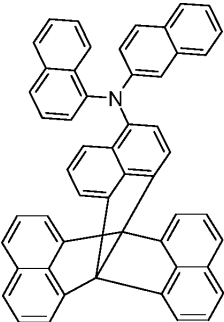
[0251]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H42</p> | <p>S106</p>  <p>1592942-92-1</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>H43</p> | <p>S106</p>  <p>1203922-52-4</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>H44</p> | <p>S106</p>  <p>1505471-50-0</p> |  | <p>69 %</p> |
| <p>H45</p> | <p>S107</p>  <p>1592944-07-4</p> |  | <p>66 %</p> |

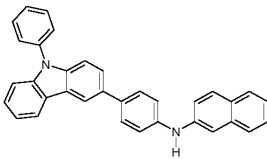
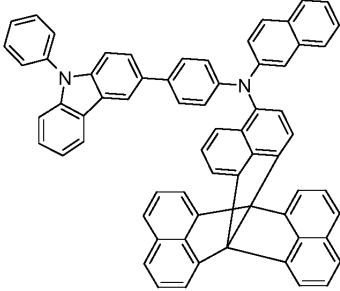
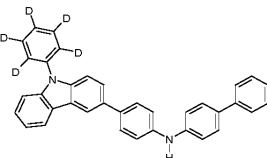
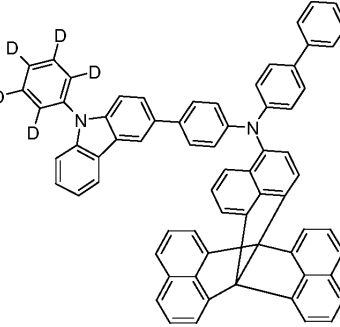
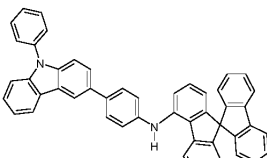
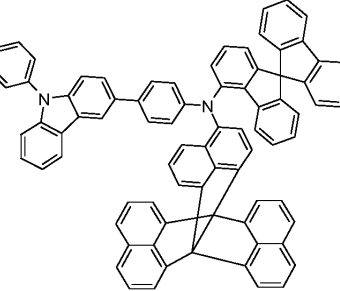
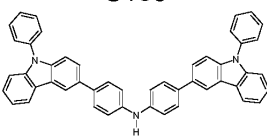
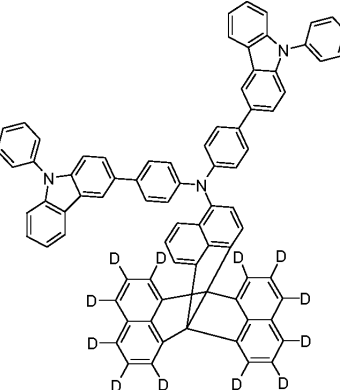
[0252]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>H46</p> | <p>S107</p>  <p>1642566-93-5</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>H47</p> | <p>S107</p>  <p>955959-90-7</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H48</p> | <p>S150</p>  <p>955959-89-4</p> |  | <p>40 %</p> |
| <p>H49</p> | <p>S150</p>  <p>955959-91-8</p> |  | <p>39 %</p> |
| <p>H50</p> | <p>S150</p>  <p>4669-06-1</p> |  | <p>42 %</p> |

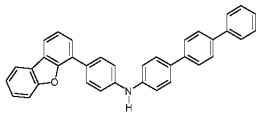
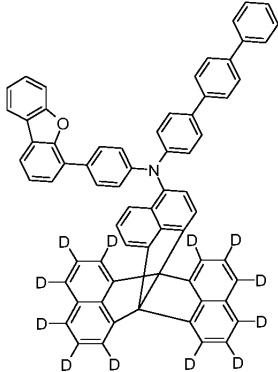
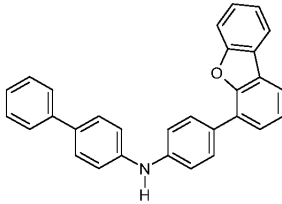
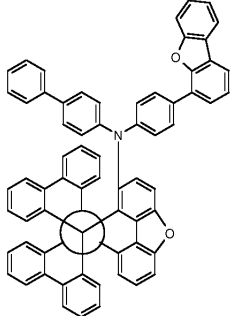
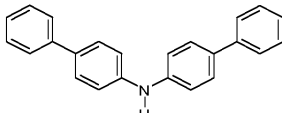
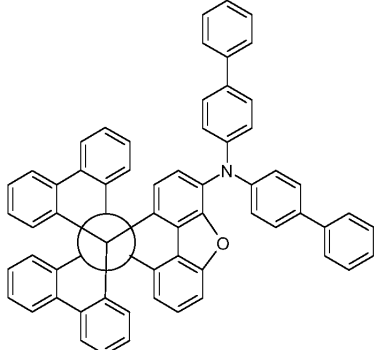
[0253]

| | | | |
|------------|--|---|-------------|
| <p>H51</p> | <p>S151</p>  <p>1159425-90-7</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>H52</p> | <p>S151</p>  <p>1267247-99-3</p> |  | <p>72 %</p> |
| <p>H53</p> | <p>S151</p>  <p>1221237-92-8</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H54</p> | <p>S152</p>  <p>4669-06-1</p> |  | <p>67 %</p> |

[0254]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>H55</p> | <p>S152</p>  <p>1370034-52-8</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H56</p> | <p>S152</p>  <p>1345615-05-5</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H57</p> | <p>S152</p>  <p>1933454-52-4</p> |  | <p>53 %</p> |
| <p>H58</p> | <p>S153</p>  <p>1245524-59-7</p> |  | <p>68 %</p> |

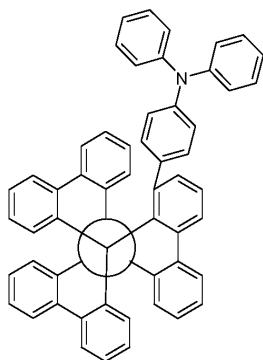
[0255]

| | | | |
|------------|---|--|-------------|
| <p>H59</p> | <p>S153</p>  <p>1228468-73-2</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>H60</p> | <p>S108</p>  <p>955959-89-4</p> |  | <p>37 %</p> |
| <p>H61</p> | <p>S109</p>  <p>102113-98-4</p> |  | <p>87 %</p> |

[0256]

[0257]

실시예 H100



[0258]

[0259]

62.8 g (100 mmol) 의 S100, 37.1 g (110 mmol) 의 *N,N*-디페닐아미노-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)벤젠 [267221-88-5], 63.7 g (300 mmol) 의 트리칼륨 포스페이트, 820 mg (2 mmol) 의 SPhos, 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐 아세테이트, 400 ml 의 톨루엔, 200 ml 의 디옥산 및 400 ml 의 물의 혼합물을, 20 시간 동안 환류하에서 가열하였다. 1 ml 의 히드라진 수화물을 첨가하고 혼합물을 환류하에서 1 시간 동안 가열한다. 혼합물을 60 °C로 냉각되게 두고, 수성 상을 분리하고, 유기 상을 매회 300 ml 의 물로 2 회, 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척하고, 여전히 뜨거운 동안 톨루엔 슬러리 형태의 Celite 층을 통해 여과한다. 여과물을 약 100ml 로 농축한 다음, 200ml의 메탄올을 따뜻한 상태에서 잘 교반하면서 여과물에 첨가한다. 혼합물을 교반하는 동안 냉각되게 두고, 결정화된 생성물을 여과하고 매회 100 ml 의 메탄올

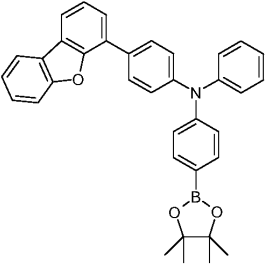
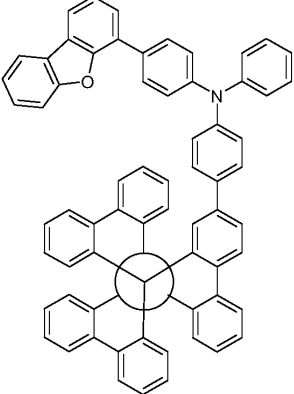
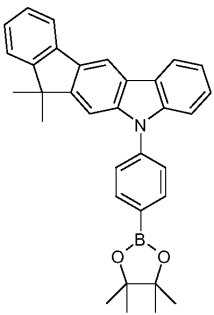
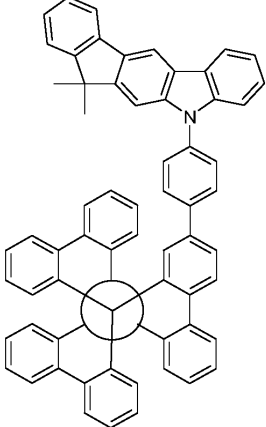
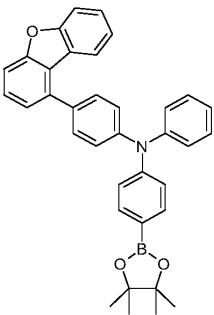
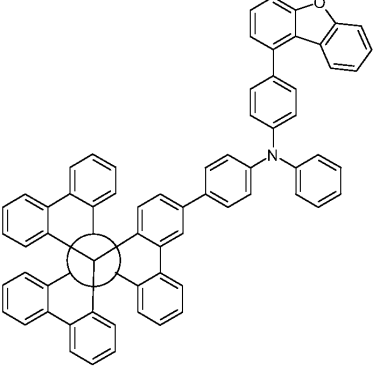
로 3 회 세척하였다. 추가 정제는 부틸 아세테이트 (초기 투입량 250ml) 으로 5 회 열 추출한 후 후속하여 감압 (T 약 310℃, p 약 10⁻⁵ mbar) 하 이중 분별 승화에 의해 이루어진다. 수율: 31.9 g (44 mmol), 44%; 순도: HPLC 에 의한 약 99.9%.

[0260]

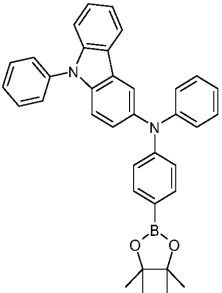
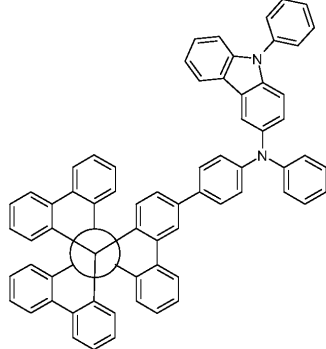
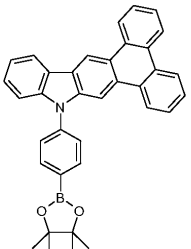
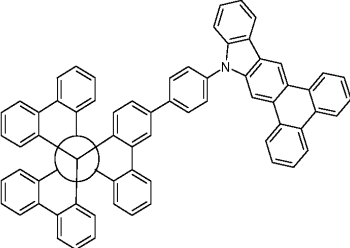
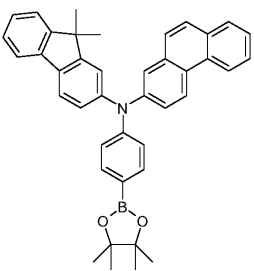
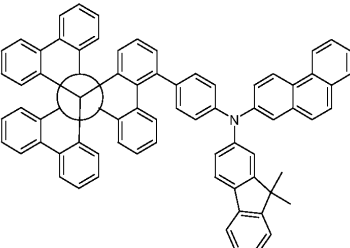
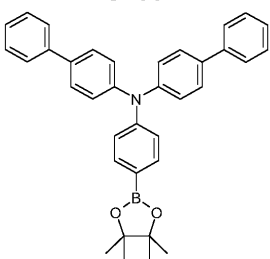
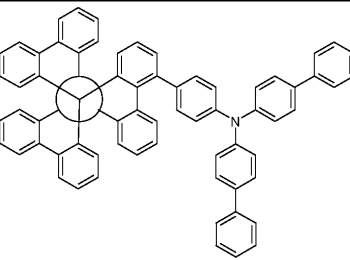
유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 반응물 | 생성물 | 수율 |
|------|---------------------------------|-----|------|
| H101 | <p>S100</p> <p>1338803-75-0</p> | | 40 % |
| H102 | <p>S100</p> <p>950986-07-9</p> | | 45 % |
| H103 | <p>S101</p> <p>1640132-91-7</p> | | 73 % |

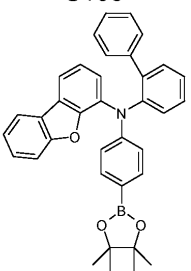
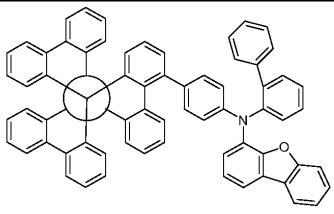
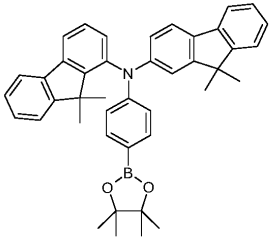
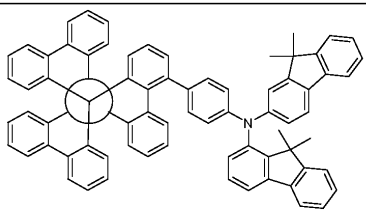
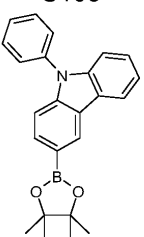
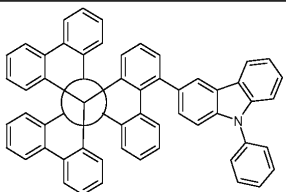
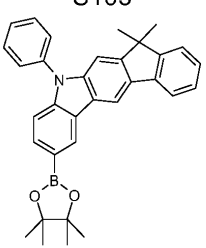
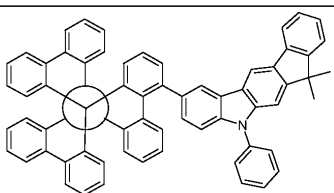
[0261]

| | | | |
|-------------|---|--|-------------|
| <p>H104</p> | <p>S101</p>  <p>1848986-77-5</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H105</p> | <p>S101</p>  <p>1809075-56-6</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H106</p> | <p>S102</p>  <p>1644394-88-6</p> |  | <p>74 %</p> |

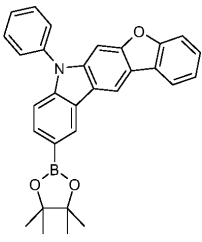
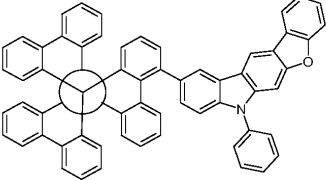
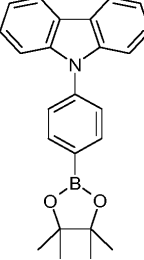
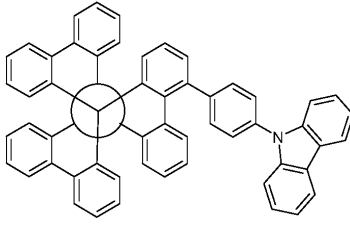
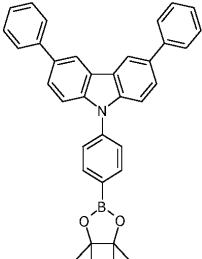
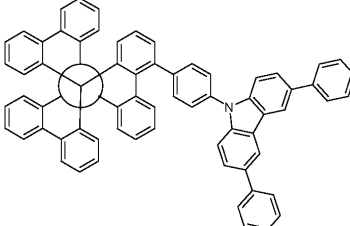
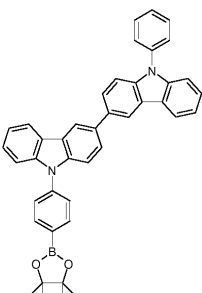
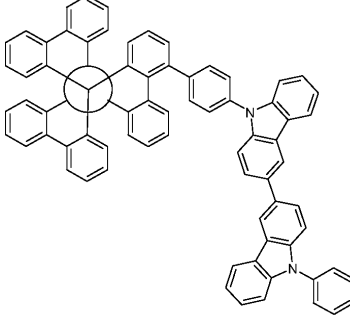
[0262]

| | | | |
|-------------|--|---|-------------|
| <p>H107</p> | <p>S102</p>  <p>1325614-27-4</p> |  | <p>72 %</p> |
| <p>H108</p> | <p>S102</p>  <p>1819346-61-6</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H109</p> | <p>S103</p>  <p>1818202-45-7</p> |  | <p>58 %</p> |
| <p>H110</p> | <p>S103</p>  |  | <p>63 %</p> |

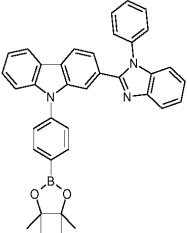
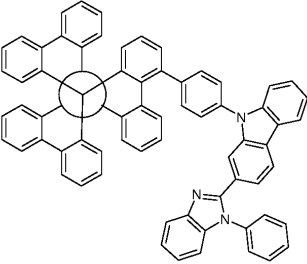
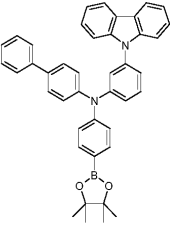
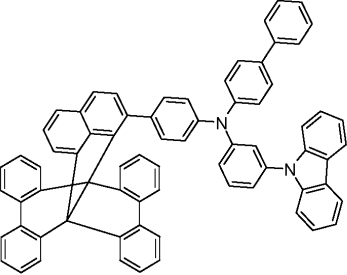
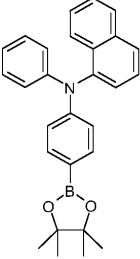
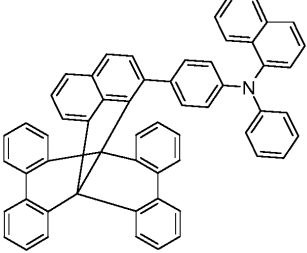
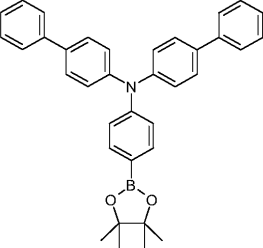
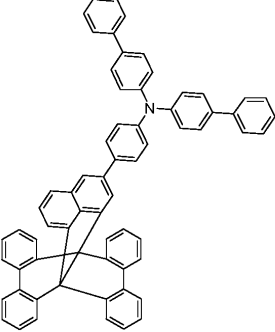
[0263]

| | 952431-30-0 | | |
|------|---|---|------|
| H111 | <p>S103</p>  <p>1809185-82-7</p> |  | 60 % |
| H112 | <p>S103</p>  <p>1228149-60-7</p> |  | 61 % |
| H113 | <p>S103</p>  <p>1126522-69-7</p> |  | 66 % |
| H114 | <p>S103</p>  <p>1357150-79-8</p> |  | 63 % |

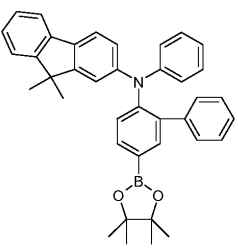
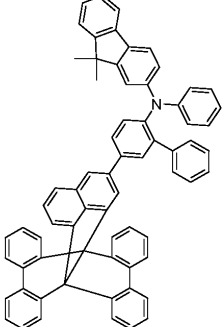
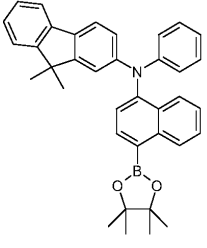
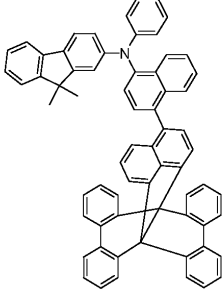
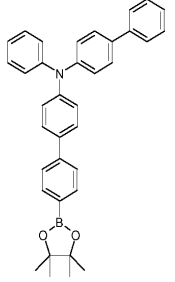
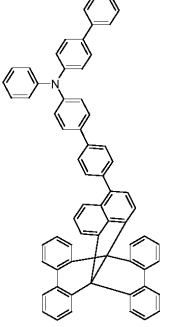
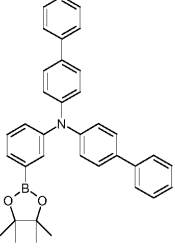
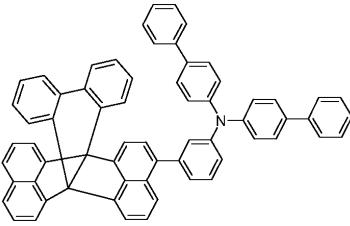
[0264]

| | | | |
|-------------|--|---|-------------|
| <p>H115</p> | <p>S103</p>  <p>1993414-80-4</p> |  | <p>58 %</p> |
| <p>H116</p> | <p>S103</p>  <p>785051-54-9</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>H117</p> | <p>S103</p>  <p>1149804-38-5</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H118</p> | <p>S103</p>  |  | <p>66 %</p> |

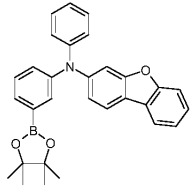
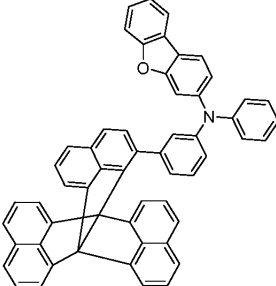
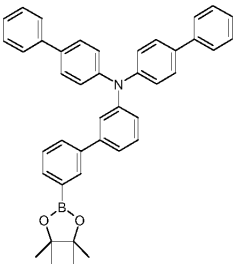
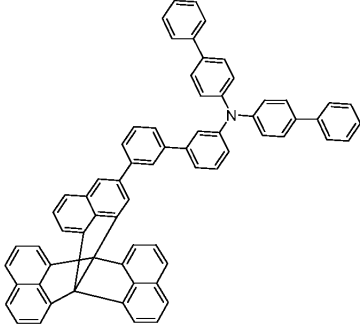
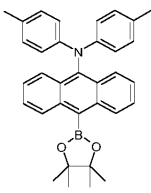
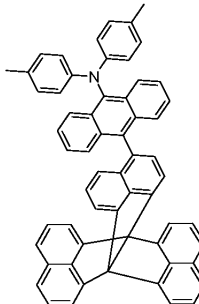
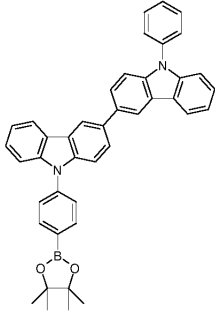
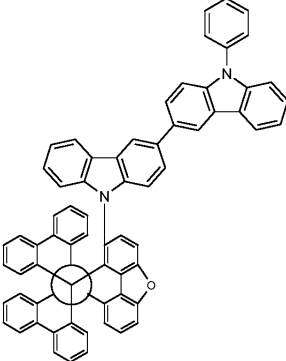
[0265]

| | | | |
|-------------|---|---|-------------|
| <p>H119</p> | <p>1637465-85-0</p> <p>S103</p>  <p>1254376-01-6</p> |  | <p>64 %</p> |
| <p>H120</p> | <p>S104</p>  <p>1228149-60-7</p> |  | <p>38 %</p> |
| <p>H121</p> | <p>S104</p>  <p>528610-01-7</p> |  | <p>41 %</p> |
| <p>H122</p> | <p>S105</p>  <p>952431-30-0</p> |  | <p>70 %</p> |

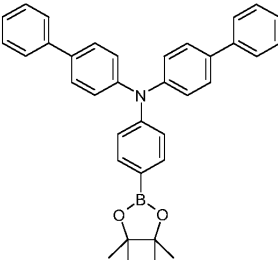
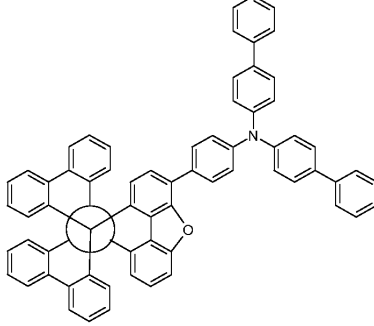
[0266]

| | | | |
|-------------|--|---|-------------|
| <p>H123</p> | <p>S105</p>  <p>1877345-82-8</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>H124</p> | <p>S106</p>  <p>1639460-55-1</p> |  | <p>73 %</p> |
| <p>H125</p> | <p>S106</p>  <p>1268622-36-1</p> |  | <p>70 %</p> |
| <p>H126</p> | <p>S107</p>  <p>952431-32-2</p> |  | <p>67 %</p> |

[0267]

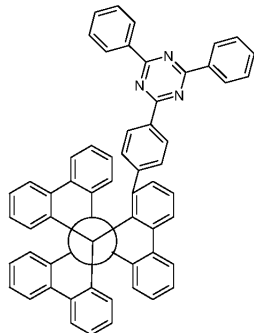
| | | | |
|-------------|---|---|-------------|
| <p>H127</p> | <p>S151</p>  <p>1877345-91-9</p> |  | <p>65 %</p> |
| <p>H128</p> | <p>S152</p>  <p>1644054-58-9</p> |  | <p>69 %</p> |
| <p>H129</p> | <p>S153</p>  <p>922519-00-4</p> |  | <p>49 %</p> |
| <p>H130</p> | <p>S108</p>  <p>1637465-85-0</p> |  | <p>33 %</p> |

[0268]

| | | | |
|-------------|--|---|-------------|
| <p>H131</p> | <p>S109</p>  <p>952431-30-0</p> |  | <p>71 %</p> |
|-------------|--|---|-------------|

[0269]

[0270] 실시예 E1:



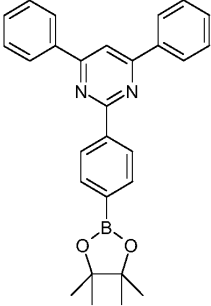
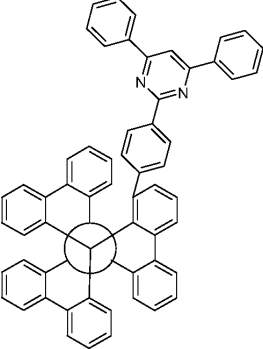
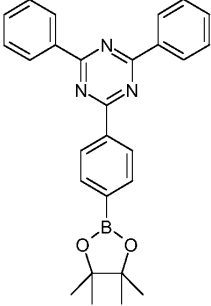
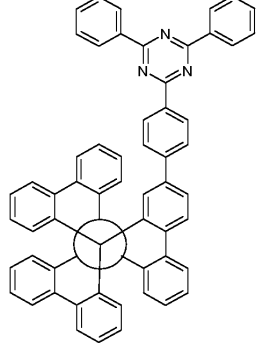
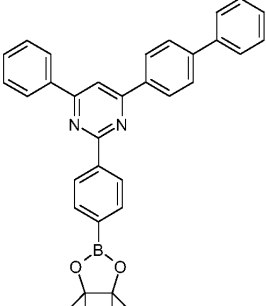
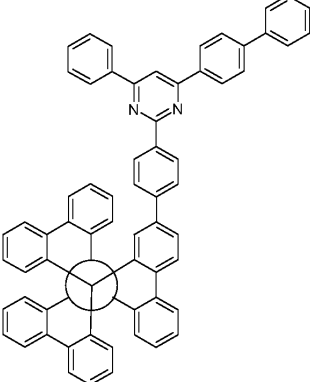
[0271]

[0272]

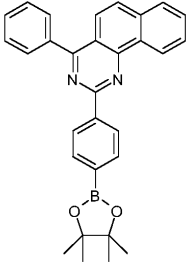
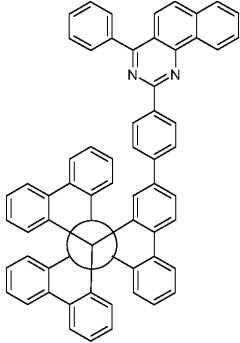
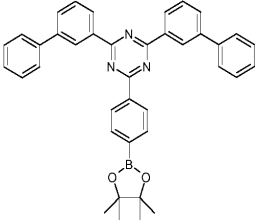
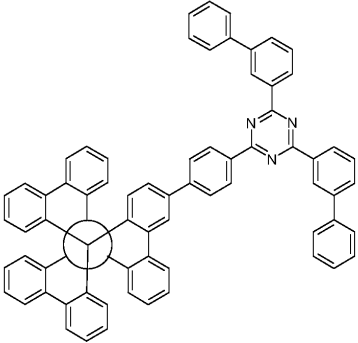
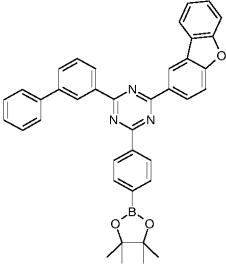
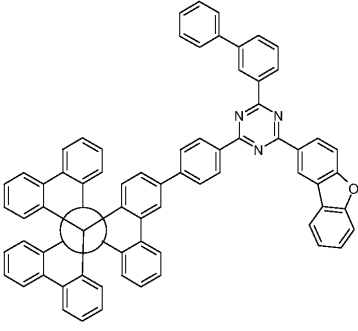
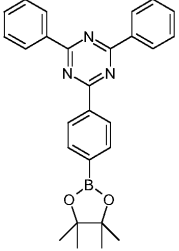
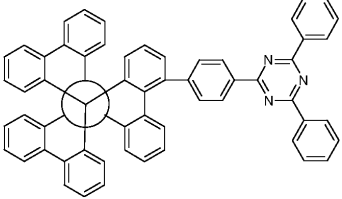
62.8 g (100 mmol) 의 S100, 47.9 g (110 mmol) 의 2,4-디페닐-6-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐]-1,3,5-트리아진 [1219956-23-6], 63.7 g (300 mmol) 의 트리칼륨 포스페이트, 820 mg (2 mmol) 의 SPhos, 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐 아세테이트, 400 ml 의 톨루엔, 200 ml 의 디옥산 및 400 ml 의 물의 혼합물을, 20 시간 동안 환류하에서 가열하였다. 혼합물을 60 °C로 냉각되게 두고, 수성 상을 분리하고, 유기 상을 매회 300 ml 의 물로 2 회, 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척하고, 여전히 뜨거운 상태에서 톨루엔 슬러리 형태의 Celite 층을 통해 여과한다. 여과물을 약 100ml 로 농축한 다음, 200ml 의 메탄올을 따뜻한 상태에서 잘 교반하면서 여과물에 첨가한다. 혼합물을 교반하는 동안 냉각되게 두고, 결정화된 생성물을 여과하고 매회 100 ml 의 메탄올로 3 회 세척하였다. 추가 정제는 톨루엔 (초기 투입량 250ml) 으로 5 회 열 추출한 후 후속하여 감압 (T 약 320°C, p 약 10⁻⁵ mbar) 하 이중 분별 승화에 의해 이루어진다. 수율: 38.6 g (49 mmol), 49%; 순도: HPLC 에 의한 약 99.9%.

[0273]

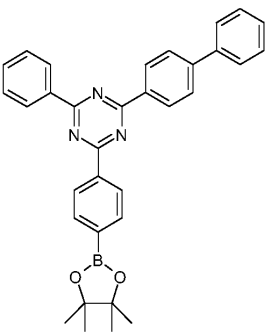
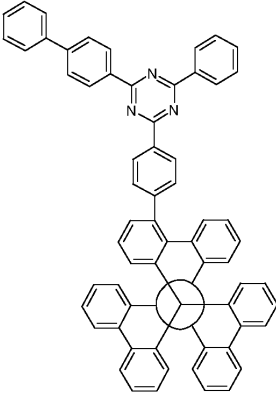
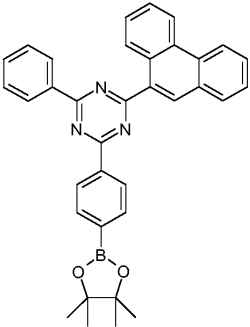
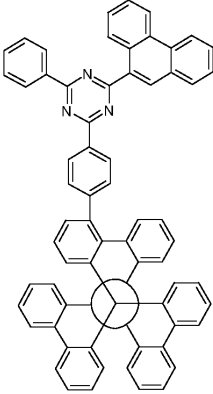
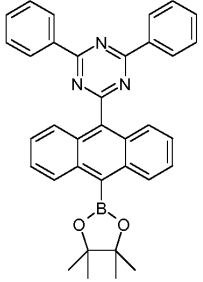
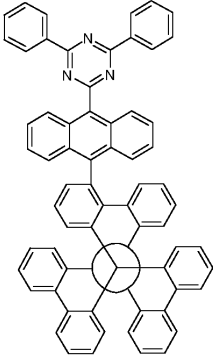
유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

| Ex. | 반응물 | 생성물 | 수율 |
|-----|---|---|------|
| E2 | <p data-bbox="411 286 472 315">S100</p>  <p data-bbox="359 651 528 678">1613163-88-4</p> |  | 46 % |
| E3 | <p data-bbox="411 689 472 719">S101</p>  <p data-bbox="359 1055 528 1081">1219956-23-6</p> |  | 72 % |
| E4 | <p data-bbox="411 1093 472 1122">S101</p>  <p data-bbox="359 1458 528 1498">1689538-49-5</p> |  | 70 % |

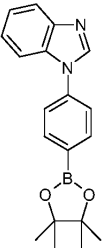
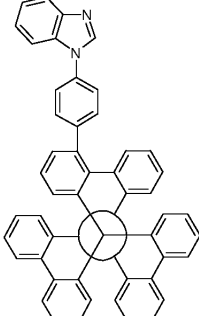
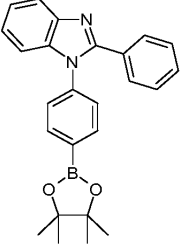
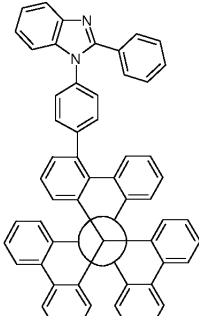
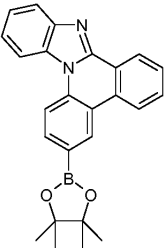
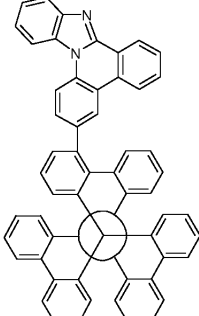
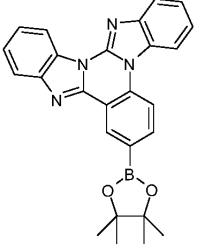
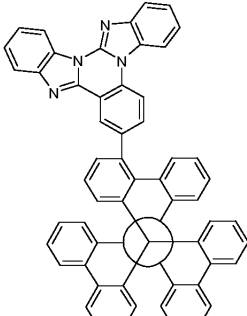
[0274]

| | | | |
|-----------|--|---|-------------|
| <p>E5</p> | <p>S101</p>  <p>1616841-80-5</p> |  | <p>68 %</p> |
| <p>E6</p> | <p>S102</p>  <p>1835206-27-3</p> |  | <p>75 %</p> |
| <p>E7</p> | <p>S102</p>  <p>1835206-50-2</p> |  | <p>77 %</p> |
| <p>E8</p> | <p>S103</p>  |  | <p>64 %</p> |

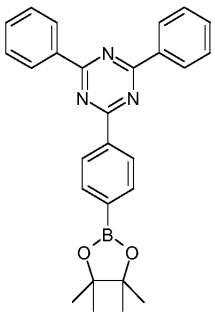
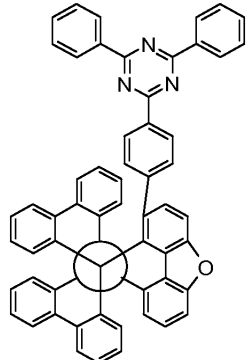
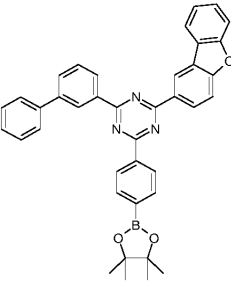
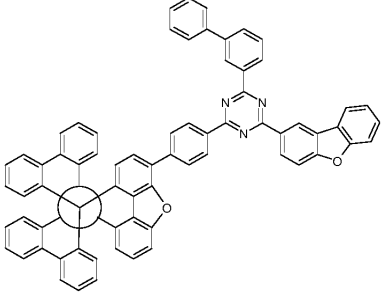
[0275]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>E9</p> | <p>1219956-23-6</p> <p>S103</p>  <p>1689538-49-5</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>E10</p> | <p>S103</p>  <p>1835206-26-2</p> |  | <p>63 %</p> |
| <p>E11</p> | <p>S103</p>  <p>1510788-86-9</p> |  | <p>60 %</p> |

[0276]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>E12</p> | <p>S103</p>  <p>1104736-29-9</p> |  | <p>63 %</p> |
| <p>E13</p> | <p>S103</p>  <p>1169709-19-6</p> |  | <p>61 %</p> |
| <p>E14</p> | <p>S103</p>  <p>1228267-03-5</p> |  | <p>67 %</p> |
| <p>E15</p> | <p>S103</p>  <p>1246297-58-4</p> |  | <p>65 %</p> |

[0277]

| | | | |
|------------|---|---|-------------|
| <p>E16</p> | <p>S108</p>  <p>1219956-23-6</p> |  | <p>38 %</p> |
| <p>E17</p> | <p>S109</p>  <p>1835206-50-2</p> |  | <p>69 %</p> |

[0278]

[0279] **B) 디바이스 예**

[0280] 1) OLED의 제조 및 분석을 위한 일반적인 설명

[0281] 이하의 예에서, 다양한 OLED의 제조 및 디바이스 데이터가 제시된다.

[0282] OLED를 하기와 같이 제조할 수 있다: 두께 50 nm의 구조화된 ITO(인듐 주석 산화물)로 코팅된 세정된 유리 플라크(plaque)(Miele 실험실 유리 세척제, Merck Extran 세제에서 세정)를 25분 동안 UV 오존에 의해 전처리하고(PR-100 UV 오존 생성기, UVP 사제), 그리고 30분 이내에, 개선된 가공을 위해 25 nm의 PEDOT:PSS(Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland로부터 CLEVIOS™ P VP AI 4083으로서 구입됨, 수용액으로부터 스핀온됨)로 코팅하고, 다음으로 10분 동안 180 °C에서 소성한다. 이들 코팅된 유리 플라크는, OLED가 적용되는 기판을 형성한다.

[0283] OLED는 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 5% NDP-9(Novaled로부터 상업적으로 입수가능)로 도핑된 화합물 HTM(표 3 참조)으로 이루어지는 정공 수송층 1(HTL1), 20 nm / 정공 수송층 2(HTL2) / 선택적 전자 차단층(EBL) / 방출층(EML) / 정공 차단층(HBL) / 전자 수송층(ETL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm의 알루미늄 층에 의해 형성된다. 층 HTL1, EBL(존재하는 경우), EML, HBL 및 ETL의 정확한 조성은 다음의 표들에 나타나 있다.

[0284] OLED의 제조를 위해, 하나의 층에 대응하여 사용된 재료는 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용된다. 이 경우, 방출층은 항상, 적어도 하나의 매트릭스 재료(호스트 재료) 및 동시 증발에 의해 특정 체적 비율로 매트릭스 재료(들)에 첨가되는 방출 도펀트(방출체)로 이루어진다. M1:M2:Ir1(55%:35%:10%)와 같은 그러한 형태에서 주어지는 상세들은, 여기서 재료 M1가 55%의 부피 비율로, M2가 35%의 부피 비율로, 그리고 Ir1가 10%의 부피 비율로 층에 존재한다는 것을 의미한다. 유사하게, 전자 수송층은 또한 두 재료의 혼합물로 이루어질 수도 있다. OLED의 정확한 구조는 표 1에서 찾아볼 수 있다. OLED의 제조에 사용된 재료는 표 3에 나타나 있다.

[0285] OLED는 표준 방식으로 특성화된다. 이 목적을 위하여, 전계발광 스펙트럼, 람버트 방사선 특성(Lambertian radiation characteristic)을 가정하는 전류-전압-루미넌스 특성(IUL 특성)으로부터 산출된 루미넌스의 함수로서의 외부 양자 효율(EQE, %로 측정됨), 및 수명이 결정된다. 전계발광 스펙트럼은 1000 cd/m²의 루미넌스에서 결정되고, CIE 1931 x 및 y 컬러 좌표가 그로부터 계산된다. 표 2에서의 파라미터 U1000은 1000 cd/m²의 루미넌스에 필요한 전압을 나타낸다. EQE1000은 1000 cd/m²의 동작 루미넌스에

서의 외부 양자 효율을 나타낸다.

[0286] 수명 LD80 은 40 mA/cm² 의 정전류로 작동하는 과정에서 휘도가 개시 휘도의 80% 로 저하되는 시간으로 정의된다.

[0287] 2) 정공 수송 층에서 본 발명의 화합물의 용도

[0288] 하기 실시예들은 본 발명의 화합물이 정공 수송층에서 정공 수송 재료로서 사용될 수 있음을 보여준다.

[0289] 실시예 D1 내지 D11 및 D14 에서, 본 발명의 화합물 H3, H5, H6, H9, H10, H13, H26 및 H104 는 녹색 방출 삼중항 OLED (각각의 경우 방출체 Ir1 또는 Ir2) 에서 정공 수송 재료로서 사용된다.

[0290] 실시예 D18 내지 D24 에서, 본 발명의 화합물 H9, H37, H47, H49 및 H131 는 황색 방출 삼중항 OLED (각각의 경우 방출체 Ir3 또는 Ir4) 에서 정공 수송 재료로서 사용된다.

| Ex. | HTL2 두께 | EML 두께 | HBL 두께 | ETL 두께 |
|-----|------------|------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D1 | H9 40nm | M1:Ir1 (85%:15%) 30nm | ETM1 10nm | ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm |
| D2 | " | M1:Ir2 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D3 | " | M1:M2:Ir1 (45%:45%:10%) 30nm | " | " |
| D4 | " | M1:M2:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm | " | " |
| D5 | H3 40nm | M1:M2:Ir1 (45%:45%:10%) 30nm | " | " |
| D6 | H5 40nm | " | " | " |
| D7 | H6 40nm | " | " | " |

[0291]

| | | | | |
|-----|--------------|------------------------------------|---|---|
| D8 | H10 40nm | M1:M2:Ir1 (35%:55%:10%) 30nm | " | " |
| D9 | H13 40nm | M1:M2:Ir1 (45%:40%:15%) 30nm | " | " |
| D10 | H20 40nm | M1:M2:Ir2 (40%:45%:15%) 30nm | " | " |
| D11 | H26 40nm | " | " | " |
| D14 | H104 40nm | " | " | " |
| D18 | H9 40nm | M1:Ir3 (80%:20%) 30nm | " | " |
| D19 | " | M1:Ir4 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D20 | H131 40nm | M1:Ir3 (80%:20%) 30nm | " | " |
| D22 | H37 40 nm | M1:Ir4 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D23 | H47 40 nm | M1:Ir4 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D24 | H49 40 nm | M1:Ir4 (85%:15%) 30nm | " | " |

[0292]

[0293] 당해 OLED에 대해 우수한 성능 데이터가 측정되며, 이들은 아래에 나타나 있다:

| Ex. | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y | LT80 (h) |
|-----|-------------|-----------|-----------|----------|
| D1 | 20.3 | 3.1 | 0.33/0.64 | 120 |
| D2 | 19.2 | 3.1 | 0.36/0.62 | 150 |
| D3 | 20.5 | 3.0 | 0.33/0.64 | 140 |
| D4 | 19.5 | 3.0 | 0.36/0.62 | 180 |
| D5 | 20.7 | 3.0 | 0.33/0.64 | 240 |
| D6 | 20.4 | 2.9 | 0.33/0.64 | 230 |
| D7 | 20.9 | 3.0 | 0.33/0.64 | 210 |
| D8 | 20.5 | 3.0 | 0.33/0.64 | 240 |
| D9 | 20.1 | 3.1 | 0.33/0.63 | 260 |
| D10 | 19.3 | 3.0 | 0.36/0.62 | 430 |
| D11 | 19.7 | 3.0 | 0.36/0.62 | 470 |
| D14 | 19.7 | 3.1 | 0.37/0.62 | 460 |
| D18 | 17.0 | 2.9 | 0.39/0.59 | 300 |
| D19 | 19.1 | 3.0 | 0.46/0.53 | 360 |
| D20 | 17.6 | 3.0 | 0.40/0.58 | 520 |
| D22 | 19.0 | 2.8 | 0.46/0.52 | 380 |
| D23 | 19.5 | 2.9 | 0.46/0.53 | 370 |
| D24 | 19.7 | 2.9 | 0.46/0.53 | 410 |

[0294]

[0295] 3) 정공 수송 층에서 그리고 방출 층에서의 매트릭스 재료로서 본 발명의 화합물의 용도

[0296] 하기 실시예는 본 발명의 화합물이 정공 수송 층에서 정공 수송 재료로서, 그리고 추가적으로, 동일한 OLED에서, 또한 방출 층에서 매트릭스 재료로서 사용될 수 있음을 보여준다.

[0297] 실시예 D12 및 D13 의 각각에서, 본 발명의 화합물 H26 이 사용된다. 또한, 본 발명의 화합물 H32 또는 H34 는 추가 매트릭스 재료 M1과 함께 코-호스트 (h-타입 TMM) 로서 방출 층에 존재한다. 각각의 경우에 사용된 삼중항 방출체는 녹색 방출체 Ir-2 이다.

[0298]

[0299] 당해 OLED에 대해 우수한 성능 데이터가 측정되며, 이들은 아래에 나타나 있다:

| Ex. | HTL2 두께 | EML 두께 | HBL 두께 | ETL 두께 |
|-----|-------------|-------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D12 | H26 40nm | M1:H32:Ir2 (40%:45%:15%) 30nm | ETM1 10nm | ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm |
| D13 | " | M1:H34:Ir2 (40%:45%:15%) 30nm | " | " |

[0300]

[0301] 4) 정공 차단 층 및 전자 수송 층, 그리고 일부 경우에 추가로 또한 방출 층, 전자 차단 층 및 정공 수송 층에서 본 발명의 화합물의 용도

[0302] 실시예 D15 는 본 발명의 화합물이 정공 차단 층에서 재료로서, 그리고 추가적으로, 동일한 OLED 에서, 또한 전자 수송 층에서 재료로서 사용될 수 있음을 보여준다.

[0303] 실시예 D15 에서, 본 발명의 화합물 E3 은 각각의 경우에 정공 차단 재료로서 사용된다. 또한, 동일한 화합물 E3 이 추가 전자 수송 재료 ETM2 와의 혼합물에서 전자 수송 층에 존재한다. 사용된 삼중항 방출체는 녹색 방출체 Ir-2 이다.

| Ex. | HTL2 두께 | EBL 두께 | EML 두께 | HBL 두께 | ETL 두께 |
|-----|-------------|-----------|------------------------------------|------------|------------------------------|
| D15 | HTM 40nm | --- | M1:M2:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm | E3 10nm | E3:ETM2 (50%:50%) 30nm |

[0304]

[0305] 당해 OLED 대해 우수한 성능 데이터가 측정되며, 이들은 아래에 나타나 있다:

| Ex. | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y | LT80 (h) |
|-----|-------------|-----------|-----------|----------|
| D15 | 19.9 | 2.9 | 0.37/0.62 | 390 |

[0306]

[0307] 실시예 D16, D17 및 D21 에서, 본 발명의 화합물은 정공 수송 층 (D16, D17) 에 추가로 사용된다. 실시예 D21 에서, 본 발명의 화합물은 실제로 HTL에서 ETL까지 OLED 의 모든 층에 존재한다:

| Ex. | HTL2 두께 | EBL 두께 | EML 두께 | HBL 두께 | ETL 두께 |
|-----|-------------|--------------|-------------------------------------|------------|------------------------------|
| D16 | H26 40nm | --- | M1:M2:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm | E3 10nm | E3:ETM2 (50%:50%) 30nm |
| D17 | H26 40nm | --- | M1:M2:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm | E8 10nm | E8:ETM2 (50%:50%) 30nm |
| D21 | H26 30nm | H131 10nm | M1:H34:Ir3 (40%:50%:10%) 30nm | E8 10nm | E8:ETM2 (50%:50%) 30nm |

[0308]

[0309] 당해 OLED 대해 우수한 성능 데이터가 측정되며, 이들은 아래에 나타나 있다:

| Ex. | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y | LT80 (h) |
|-----|-------------|-----------|-----------|----------|
| D16 | 19.5 | 3.0 | 0.37/0.62 | 430 |
| D17 | 19.6 | 3.1 | 0.36/0.62 | 450 |
| D21 | 18.2 | 3.0 | 0.40/0.58 | 550 |

[0310]

[0311] 6) 본 발명의 화합물 H9 과 화합물 HTM-Ref 의 비교

[0312] 재료 H9 를 포함하는 OLED의 성능은 다양한 디바이스 구성에서 재료 HTM-Ref를 포함하는 기준 OLED 와 비교된다.

[0313] 6가지 상이한 디바이스 구성 a) 내지 f) 가 사용된다:

[0314] a) D-Ref1 대 D1

[0315] b) D-Ref2 대 D2

[0316] c) D-Ref3 대 D3

[0317] d) D-Ref4 대 D4

[0318] e) D-Ref5 대 D18

[0319] f) D-Ref6 대 D19

[0320] 상이한 삼중항 방출체와 상이한 매트릭스 재료를 갖는 구성들을 포함하는 정확한 디바이스 구성은 다음과 같다:

| Ex. | HTL2 두께 | EML 두께 | HBL 두께 | ETL 두께 |
|--------|-----------------|------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D-Ref1 | HTM-Ref 40nm | M1:Ir1 (85%:15%) 30nm | ETM1 10nm | ETM1:ETM2 (50%:50%) 30nm |
| D1 | H9 40nm | " | " | " |
| D-Ref2 | HTM-Ref 40nm | M1:Ir2 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D2 | H9 40nm | " | " | " |
| D-Ref3 | HTM-Ref 40nm | M1:M2:Ir1 (45%:45%:10%) 30nm | " | " |
| D3 | H9 40nm | " | " | " |
| D-Ref4 | HTM-Ref 40nm | M1:M2:Ir2 (45%:45%:10%) 30nm | " | " |
| D4 | H9 40nm | " | " | " |
| D-Ref5 | HTM-Ref 40nm | M1:Ir3 (80%:20%) 30nm | " | " |
| D18 | H9 40nm | " | " | " |
| D-Ref6 | HTM-Ref 40nm | M1:Ir4 (85%:15%) 30nm | " | " |
| D19 | H9 40nm | " | " | " |

[0321]

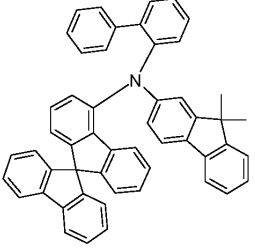
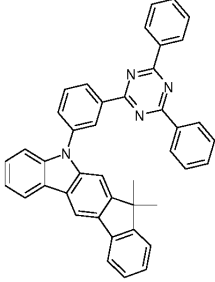
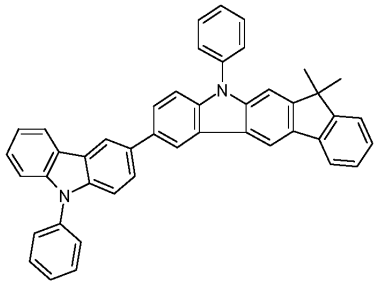
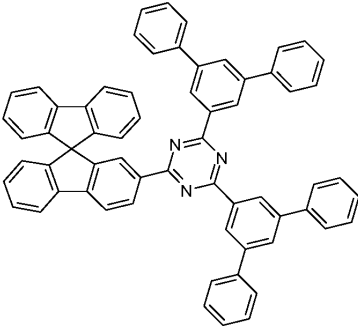
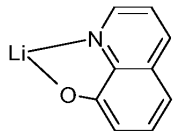
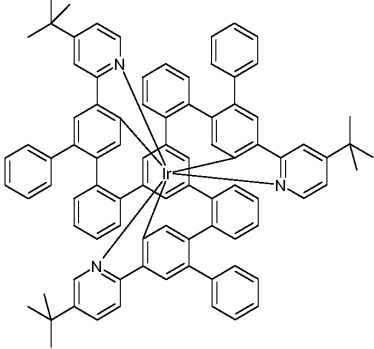
[0322] 특히 효율과 수명에 대해 얻은 측정 데이터는 다음 표에 나타나 있다:

| Ex. | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y | LT80 (h) |
|--------|-------------|-----------|-----------|----------|
| D-Ref1 | 19.2 | 3.0 | 0.33/0.63 | 70 |
| D1 | 20.3 | 3.1 | 0.33/0.64 | 120 |
| D-Ref2 | 18.7 | 3.1 | 0.36/0.62 | 95 |
| D2 | 19.2 | 3.1 | 0.36/0.62 | 150 |
| D-Ref3 | 19.4 | 3.0 | 0.33/0.63 | 90 |
| D3 | 20.5 | 3.0 | 0.33/0.64 | 140 |
| D-Ref4 | 19.0 | 2.9 | 0.36/0.62 | 130 |
| D4 | 19.5 | 3.0 | 0.36/0.62 | 180 |
| D-Ref5 | 16.7 | 2.9 | 0.40/0.58 | 130 |
| D18 | 17.0 | 2.9 | 0.39/0.59 | 300 |
| D-Ref6 | 18.8 | 3.0 | 0.46/0.53 | 160 |
| D19 | 19.1 | 3.0 | 0.46/0.53 | 360 |

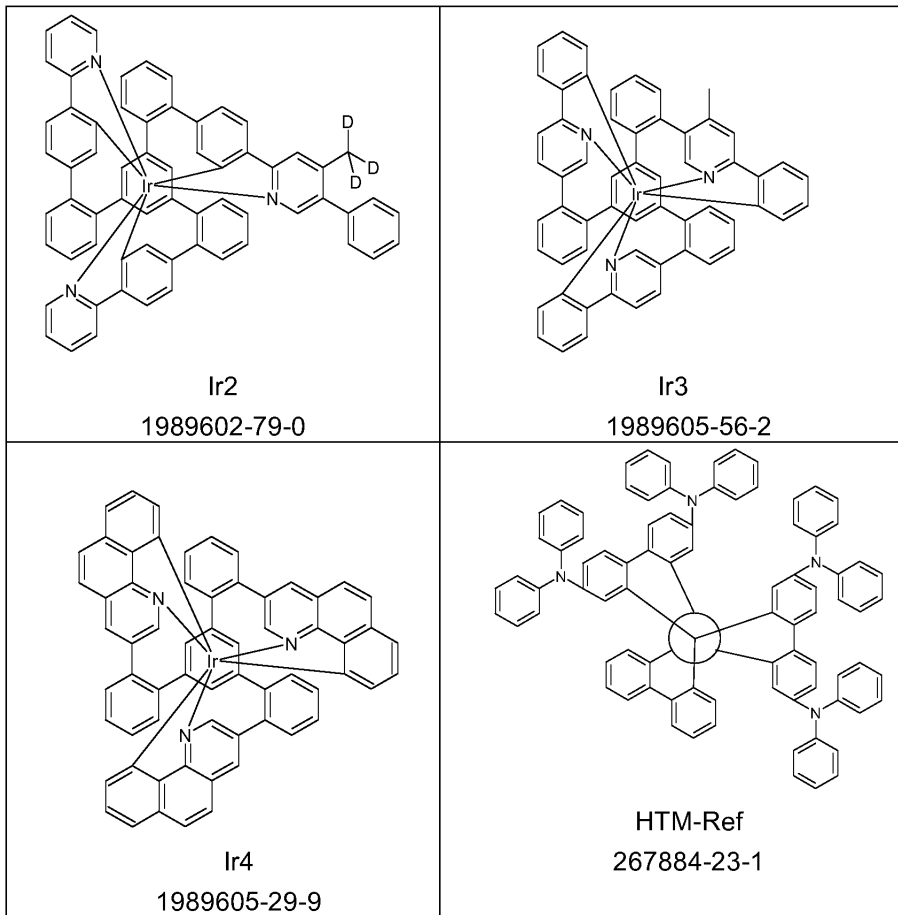
[0323]

[0324] 측정 데이터로부터 분명한 것처럼, H9 와 HTM-Ref 간의 모든 직접 비교에서, 비슷한 CIE 좌표와 전압으로, 수명과 효율이 크게 향상되었다.

[0325] 표 3: 사용된 재료의 구조식 및 CAS 번호

| | |
|--|--|
|  <p>HTM 1450933-44-4</p> |  <p>M1 1257248-13-7</p> |
|  <p>M2 1357150-54-9</p> |  <p>ETM1 1233200-52-6</p> |
|  <p>ETM2 25387-93-3</p> |  <p>Ir1 1989601-95-7</p> |

[0326]



[0327]