



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월27일  
(11) 등록번호 10-2293894  
(24) 등록일자 2021년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 307/91 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)  
C07D 491/06 (2006.01) C07D 495/10 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07D 307/91 (2013.01)  
C07D 333/76 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0115412(분할)

(22) 출원일자 2019년09월19일

심사청구일자 2019년09월19일

(65) 공개번호 10-2019-0111856

(43) 공개일자 2019년10월02일

(62) 원출원 특허 10-2014-0095792

원출원일자 2014년07월28일

심사청구일자 2017년04월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120047706 A\*

KR1020130078439 A\*

KR1020150124637 A\*

KR1020170036743 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에스에프씨주식회사

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89

(72) 발명자

차순욱

경기도 고양시 일산동구 노루목로 80 호수마을3단  
지아파트 317-1003

정경석

경기도 파주시 가람로 20 가람마을1단지벽산한라  
아파트 108-704

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **헤테로고리를 포함하는 축합 플루오렌 유도체**

(57) 요약

본 발명은 헤테로고리를 포함하는 축합 플루오렌 유도체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광 재료로 사용되는 경우에 휘도와 발광 효율이 우수하며, 장수명의 우수한 소자특성을 보여줄 수 있는 헤테로고리 화합물을 제조하기 위한 중간체에 관한 것이다.

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(52) CPC특허분류

*C07D 491/06* (2013.01)  
*C07D 495/10* (2013.01)  
*C09K 11/06* (2021.01)  
*H01L 51/0071* (2013.01)  
*H01L 51/0073* (2013.01)  
*H01L 51/0074* (2013.01)  
*C09K 2211/1441* (2021.01)  
*C09K 2211/1458* (2013.01)  
*C09K 2211/1475* (2013.01)

(72) 발명자

**송주만**

전라남도 목포시 평화로153번길 9 우미블루빌아파트 304-1002

**이유림**

강원도 춘천시 백령로 217-10

**박상우**

서울특별시 종로구 창신8길 31

**김희대**

경상남도 밀양시 교동로 180

**박석배**

충청남도 금산군 금산읍 후곶천길 18 해맑은 아파트 101-201

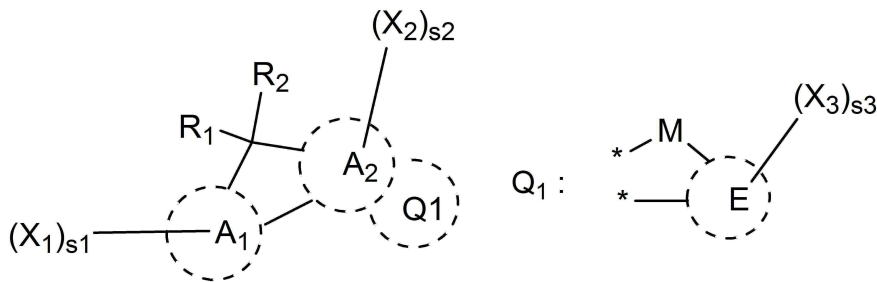
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 A]로 표시되는 화합물.

[화학식 A]



상기 [화학식 A]에서, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 및 E는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이되, A<sub>1</sub> 및 E고리에는 할로젠기가 치환되지 않으며, A<sub>2</sub> 고리에는 X<sub>2</sub>가 할로젠기인 경우를 제외하고는 할로젠기가 치환되지 않고;

상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

상기 M은 N-R<sub>3</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, GeR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, O, S 중에서 선택되는 어느 하나이며;

상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴실릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느하나이되,

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며;

상기 S<sub>2</sub>는 1 이고, 상기 s<sub>1</sub> 및 S<sub>3</sub>는 각각 0 이고,

상기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub>은 각각 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며, Cl, Br, F, I 에서 선택되는 할로젠, 탄소수 1 내지 30의 알킬 설포네이트, 탄소수 6 내지 40의 아릴 설포네이트, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬 설포네이트, 탄소수 1 내지 30의 할로젠화된 알킬 설포네이트 중에서 선택되는 어느 하나의 이탈기(leaving group)이며,

상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q1의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고,

상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

단, 8-브로모-3,3-디메틸-1,3-디하이드로인데노 [2,1-b]카바졸은 제외한다..

청구항 2

제1항에 있어서,

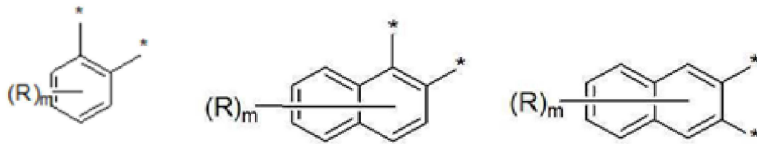
상기 화학식 A에서의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 및 E는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 3**

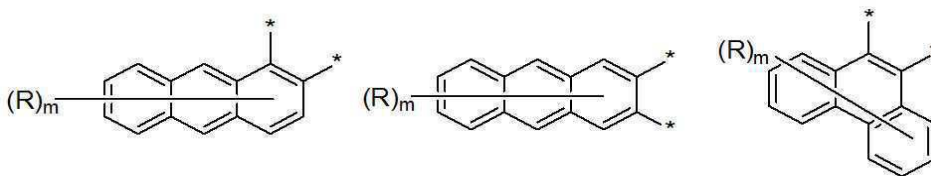
제2항에 있어서,

상기 방향족 탄화수소 고리는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 [구조식 10] 내지 [구조식 21] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.

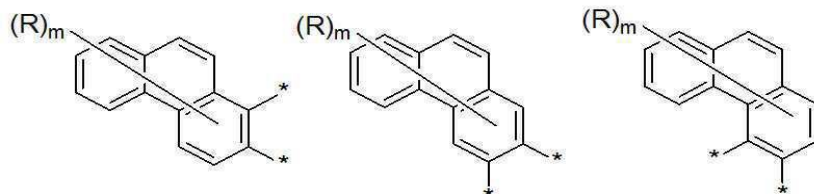
[구조식 10] [구조식 11] [구조식 12]



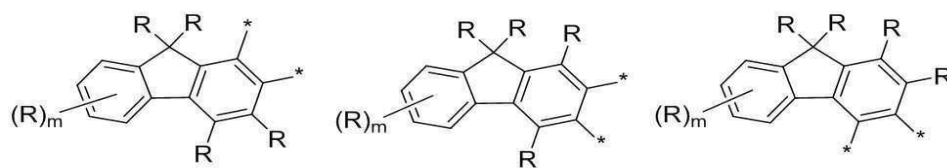
[구조식 13] [구조식 14] [구조식 15]



[구조식 16] [구조식 17] [구조식 18]



[구조식 19] [구조식 20] [구조식 21]



상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 "-\*"는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성하거나, 또는 상기 구조식 Q1에서의 M을 포함하는 5원환을 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며,

상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]의 방향족 탄화수소 고리가 A<sub>2</sub>고리에 해당하면서 구조식 Q1과 결합하는 경우에는 이들 중 서로 이웃한 두 개의 탄소원자는 상기 구조식 Q1의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하며;

상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 상기 R은 앞서 정의한 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 이탈기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub>은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 Cl, Br, F, I 중에서 선택되는 할로젠인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 화학식 A에서의 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이며, 서로 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 화학식 A에서의 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이며, 서로 연결되지 아니하여 고리를 형성하지 않는 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N, S 및 Si에서 선택되는 어느 하나 이상을 갖는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 8**

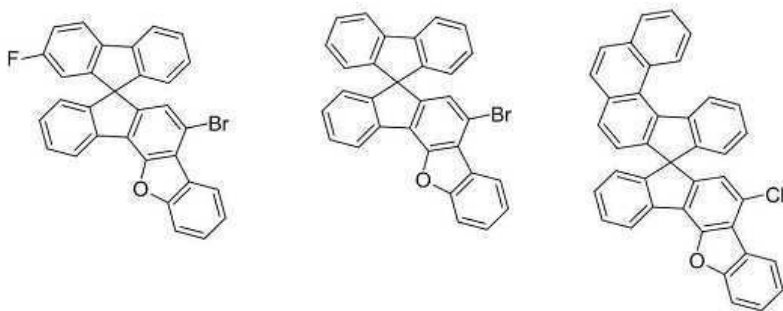
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub>에서의 '치환'되는 치환기는 시아노기, 할로젠기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 6 내지 18의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 18의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 18의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 6의 할로겐화된 알킬기 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 화합물.

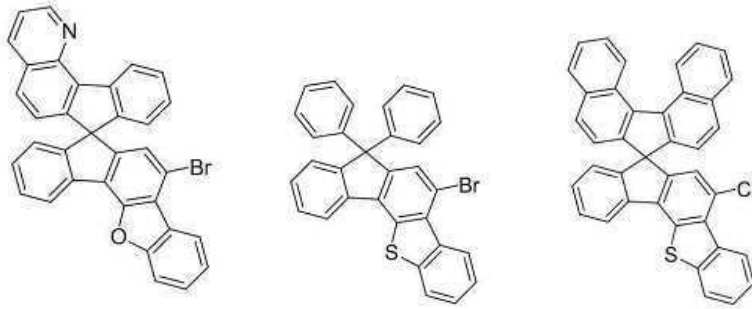
**청구항 9**

제1항에 있어서,

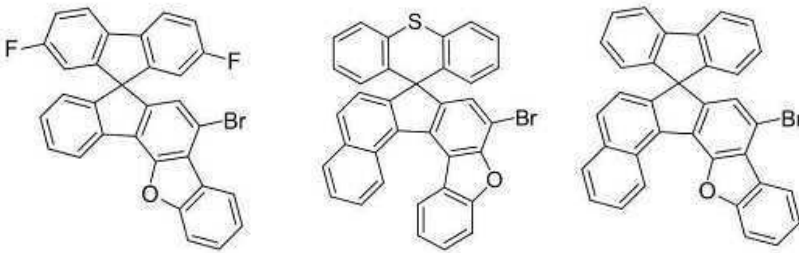
하기 [화합물 2], [화합물 3], [화합물 8], [화합물 12], [화합물 15], [화합물 17], [화합물 30], [화합물 56], [화합물 60]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 화합물.



[화합물 2] [화합물 3] [화합물 8]



[화합물 12] [화합물 15] [화합물 17]



[화합물 30] [화합물 56] [화합물 60]

**청구항 10**

제1항에 기재된 화합물을 1차아민 또는 2차아민과 반응시킴으로써, 상기 화합물내 이탈기 중 적어도 하나 이상이 상기 1차아민 또는 2차아민내의 하나의 수소가 제거된 아민기로 치환된 아민 유도체를 제조하는 것을 특징으로 하는, 아민 유도체의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 헤테로고리를 포함하는 축합 플루오렌 유도체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광 재료로 사용되는 경우에 휘도와 발광 효율이 우수하며, 장수명의 우수한 소자특성을 보여줄 수 있는 헤테로고리 화합물을 제조하기 위한 중간체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 유기 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고 액정 디스플레이에 비해 경박, 탄소해질 수 있고, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있어 풀-컬러(full-color) 디스플레이 또는 조명으로의 응용이 기대되고 있다.

[0003] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기 발광 소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0004] 유기 발광 소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라

청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0005] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우, 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트-도판트 시스템을 사용할 수 있다.

[0006] 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때, 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0007] 이러한 발광층 중 도판트 화합물에 관한 종래기술로서 공개특허공보 제 10-2008-0015865(2008.02.20)에는 아릴 아민이 결합된 인데노플루오렌 유도체 등을 이용한 유기발광 소자가 개시되어 있고, 공개특허공보 제10-2012-0047706호(2012.05.14)에서는 한분자내에 디벤조퓨란 또는 디벤조티오펜이 플루오렌과 함께 존재하거나, 벤조퓨란 또는 디벤조티오펜이 카바졸과 함께 존재하는 구조의 화합물을 이용한 유기발광 소자가 개시되어 있다.

[0008] 그러나 상기와 같은 노력에도 불구하고 아직까지 상기 선행기술을 포함하는 종래기술에 의해 제조된 유기발광물질들에 비해 휘도와 발광 효율이 우수하며, 장수명 특성을 갖는 새로운 유기발광재료 및 이들을 제조하기 위한 중간체 화합물들에 대한 개발의 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

**선행기술문헌**

[0009] 공개특허공보제 10-2008-0015865 (2008.02.20)

[0010] 공개특허공보 제10-2012-0047706호(2012.05.14)

**발명의 내용**

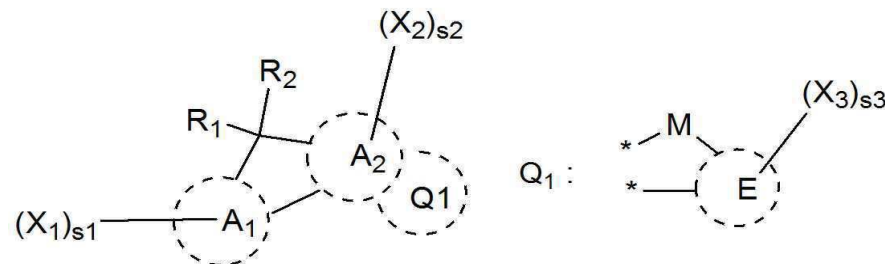
**해결하려는 과제**

[0011] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 유기발광소자(organic light emitting diode, OLED)용 재료로서 사용가능한 화합물을 제조하기 위한 신규한 중간체 화합물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

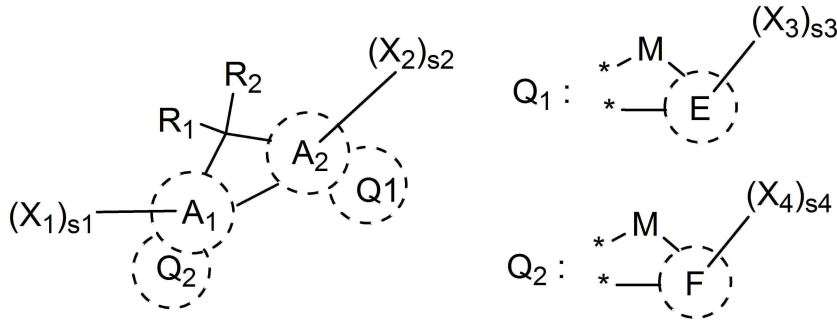
[0012] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0013] [화학식 A]



[0014]

[0015] [화학식 B]



[0016]

[0017] 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B]에서, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이고;

[0018] 상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

[0019] 상기 M은 N-R<sub>3</sub>, CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, GeR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, O, S, Se 중에서 선택되는 어느 하나이며;

[0020] 상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴게르마늄기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느하나이되,

[0021] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[0022] 상기 s<sub>1</sub>, s<sub>3</sub> 및 s<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 각각 동일하거나 상이한 0 내지 3의 정수이고, 상기 s<sub>2</sub>는 1 내지 3의 정수이되,

[0023] 상기 s<sub>1</sub> 내지 s<sub>4</sub>가 2 이상의 정수인 경우에 각각의 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고,

[0024] 상기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며, 수소, 중수소, 또는 이탈기(leaving group)이며,

[0025] 상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고,

[0026] 상기 화학식 B에서 상기 A<sub>1</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고, 상기 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성한다.

**발명의 효과**

[0027] 본 발명에 따르면, 상기 [화학식 A]또는 [화학식 B]로 표시되는 화합물은 유기발광 재료의 중간체로서 활용가능하며, 상기 중간체를 이용하여 발광재료를 제조시 최종적으로 얻어지는 발광재료는 기존 물질에 비하여 휘도와 발광 효율이 우수하며, 장수명의 우수한 소자특성을 보여줄 수 있어, 향상된 특성을 가지는 유기발광 소자를 제



공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

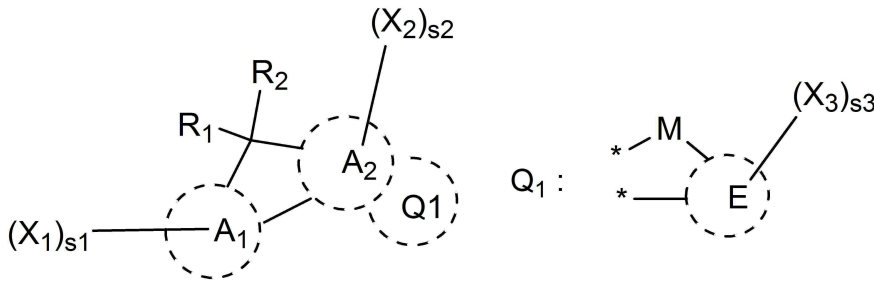
[0028] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따라 제조되는 유기 발광 소자의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

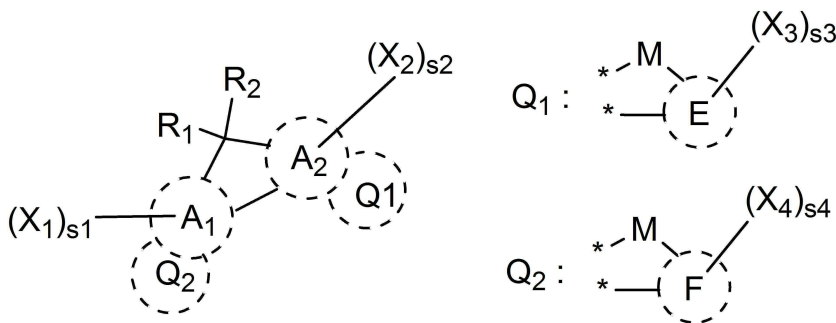
[0029] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명은 유기 발광 소자에 사용될 수 있는 유기발광 재료를 제조하기 위한 중간체 화합물을 제공한다. 보다 구체적으로 상기 중간체 화합물은 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시된다.

[0031] [화학식 A]



[0033] [화학식 B]



[0035] 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B]에서, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이고;

[0036] 상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

[0037] 상기 M은 N-R<sub>3</sub>, CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, GeR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, O, S, Se 중에서 선택되는 어느 하나이며;

[0038] 상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴게르마늄기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느하나이되,

- [0039] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;
- [0040] 상기 s<sub>1</sub>, s<sub>3</sub> 및 s<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 각각 동일하거나 상이한 0 내지 3의 정수이고, 상기 s<sub>2</sub>는 1 내지 3의 정수이되,
- [0041] 상기 s<sub>1</sub> 내지 s<sub>4</sub>가 2 이상의 정수인 경우에 각각의 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 서로 동일하거나 상이하고,
- [0042] 상기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>4</sub>는 각각 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며, 수소, 중수소, 또는 이탈기(leaving group)이며,
- [0043] 상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고,
- [0044] 상기 화학식 B에서 상기 A<sub>1</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고, 상기 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하며;
- [0045] 상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0046] 본 발명에서의 상기 화학식 A 로 표시되는 화합물은 구조식 Q<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>고리에 연결되며, 이경우에 상기 수소, 중수소 또는 이탈기로 표시되는 X<sub>2</sub>는 반드시 A<sub>2</sub>고리에 결합되는 구조적 특징을 가진다.
- [0047] 또한 화학식 B로 표시되는 화합물은 구조식 Q<sub>2</sub>가 A<sub>1</sub>고리에 연결되고, 구조식 Q<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>고리에 연결되며, 이 경우에 상기 수소, 중수소 또는 이탈기로 표시되는 X<sub>2</sub>는 반드시 A<sub>2</sub> 고리에 결합되는 구조적 특징을 가진다.
- [0048] 한편, 본 발명에서의 상기 "치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기", "치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 범위를 고려하여 보면, 상기 탄소수 1 내지 30의 알킬기 및 탄소수 5 내지 50의 아릴기의 탄소수의 범위는 각각 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것으로 보아야 한다.
- [0049] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄화수소로 이루어진 방향족 시스템을 의미하며, 상기 아릴기가 치환기가 있는 경우 서로 이웃하는 치환기와 서로 융합(fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.
- [0050] 상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 페날레닐기, 피레닐기, 인데닐, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 아세나프틸레닐기, 인다세닐기, 플루오란텐일 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기 (-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 탄소인 탄소수 2 내지 24의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 융합(fused)되어 고리를 형성할 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의

수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0052] 또한 본 발명에서 상기 방향족 헤테로고리는 방향족 탄화수소 고리에서 방향족 탄소중 하나 이상이 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0053] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

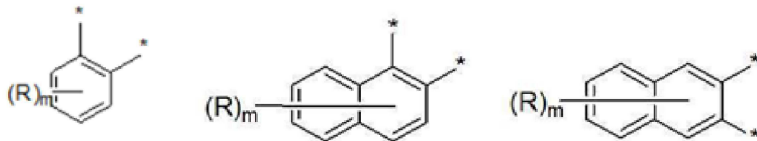
[0054] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0055] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로부틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있고, 상기 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환가능 하다.

[0056] 일 실시예로서, 본 발명의 상기 화학식 A 또는 화학식 B에서의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리일 수 있다.

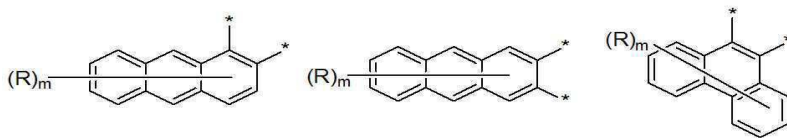
[0057] 상기와 같이, 화학식 A 또는 화학식 B에서의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F가 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리에 해당하는 경우에, 상기 방향족 탄화수소 고리는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 [구조식 10] 내지 [구조식 21] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0058] [구조식 10] [구조식 11] [구조식 12]



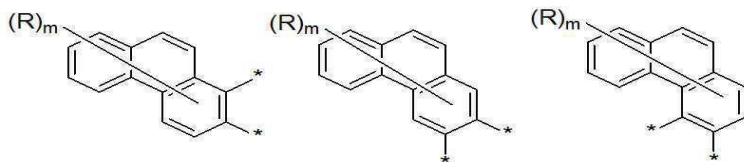
[0059]

[0060] [구조식 13] [구조식 14] [구조식 15]



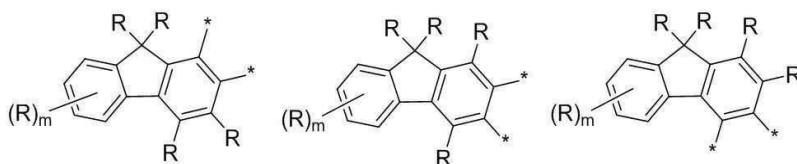
[0061]

[0062] [구조식 16] [구조식 17] [구조식 18]



[0063]

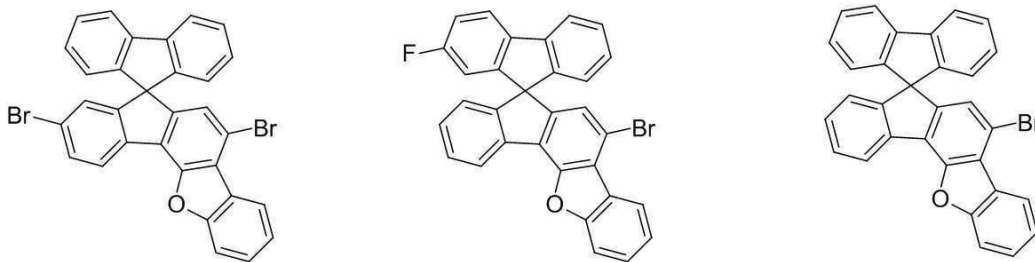
[0064] [구조식 19] [구조식 20] [구조식 21]



[0065]

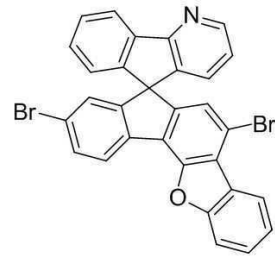
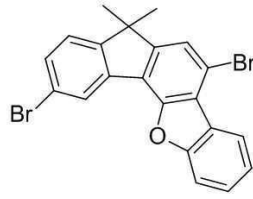
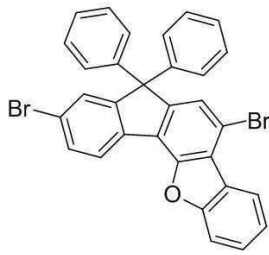
[0066] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 "-\*"는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성하거나, 또는 상기 구조식 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>에서의 M을 포함하는 5원환을 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며,

- [0067] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]의 방향족 탄화수소 고리가 고리가 A<sub>1</sub>고리 또는 A<sub>2</sub>고리에 해당하면서 구조식 Q<sub>1</sub> 또는 구조식 Q<sub>2</sub>와 결합하는 경우에는 이들중 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하거나 또는 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하며;
- [0068] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 상기 R은 앞서 정의한 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>과 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0069] 본 발명에서 상기 이탈기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>n</sub>는 각각 서로 독립적으로 동일하거나 상이하며, 수소, 중수소, 또는 이탈기(leaving group)이다.
- [0070] 여기서, 상기 이탈기(leaving group)는 유기발광소자용 재료로서 사용할 수 있도록 분자 구조를 디자인 하기 위해 상기 이탈기 대신에 원하고자 하는 치환기를 도입하기 위해 이탈될 수 있는 것이면 종류에 제한되지 않고 사용가능하다.
- [0071] 예시적으로, 상기 이탈기는 2차 아민과 반응하는 경우에 이탈되어, 도입되는 치환기가 3차 아민으로 변환되도록 이탈될 수 있는 것일 수 있고, 또 다른 예시로서, 아릴기 또는 알킬기를 가진 붕산기 등에 의해 스즈끼 커플링 반응에 의해 안트라센 등과 같은 아릴기가 도입되도록 이탈될 수 있는 이탈기 일수 있다.
- [0072] 일 실시예로서, 상기 이탈기(leaving group)로서, Cl, Br, F, I 에서 선택되는 할로젠, 탄소수 1 내지 30의 알킬 설포네이트, 탄소수 6 내지 40의 아릴 설포네이트, 탄소수 7 내지 40의 아릴알킬 설포네이트, 탄소수 1 내지 30의 할로겐화된 알킬 설포네이트 중에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있고, 바람직하게는 Cl, Br, F, I 중에서 선택되는 할로젠을 사용할 수 있다.
- [0073] 상기 이탈기가 할로젠인 경우에, 상기 s<sub>2</sub>는 1이고, s<sub>1</sub>, s<sub>3</sub> 및 s<sub>4</sub>는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있다. 즉, 상기 화학식 A 및 화학식 B에서 A<sub>2</sub>고리에 결합되는 할로젠은 하나이며, A<sub>1</sub>고리 또는 E고리 또는 F고리에 결합되는 할로젠은 없거나 또는 하나일 수 있다.
- [0074] 일 실시예로서, 본 발명의 화학식 A 또는 화학식 B에서의 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기이며, 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있거나, 또는, 서로 연결되지 아니하여 고리를 형성하지 않을 수 있다.
- [0075] 일 실시예로서, 본 발명의 상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N, S 및 Si에서 선택되는 어느 하나이상을 갖는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 시아노기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0076] 또한 본 발명의 화학식 A 또는 화학식 B의 화합물에 있어서, 상기 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E, F, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>에서의 '치환'되는 치환기는 시아노기, 할로젠기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 탄소수 6 내지 18의 아릴알킬기, 탄소수 3 내지 18의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 12의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 18의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 6의 할로겐화된 알킬기 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0077] 또한 본 발명에 따른 화합물은 하기 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 108] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.



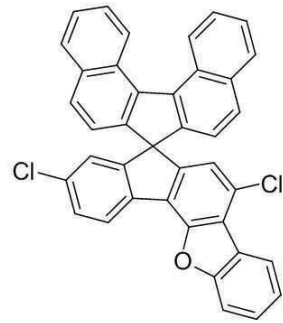
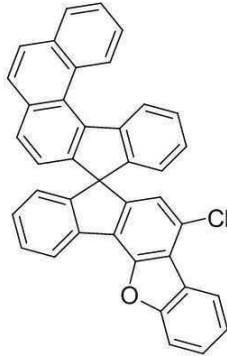
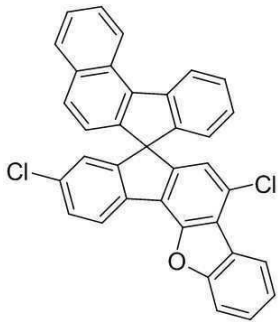
[0078]

[0079] [화합물 1] [화합물 2] [화합물 3]



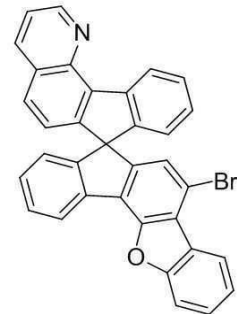
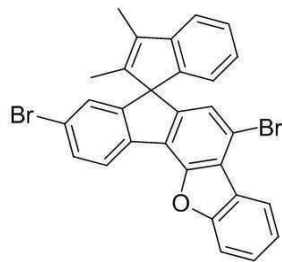
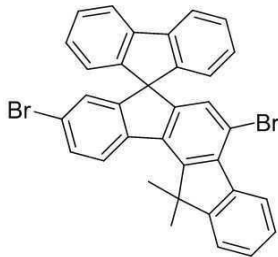
[0080]

[0081] [화합물 4] [화합물 5] [화합물 6]



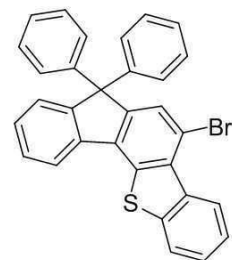
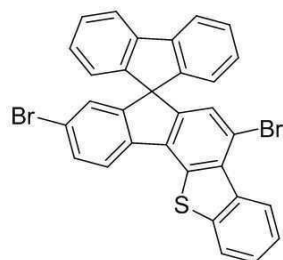
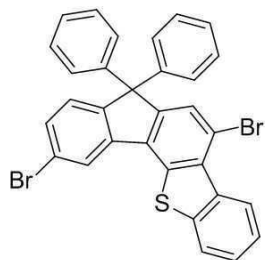
[0082]

[0083] [화합물 7] [화합물 8] [화합물 9]



[0084]

[0085] [화합물 10] [화합물 11] [화합물 12]



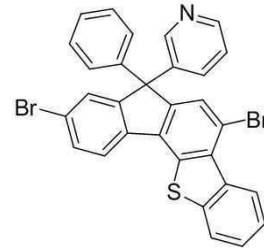
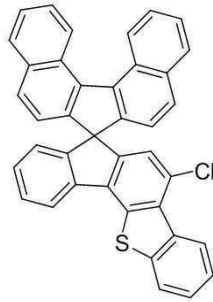
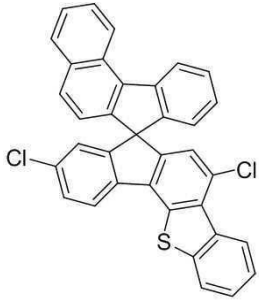
[0086]

[0087]

[화합물 13]

[화합물 14]

[화합물 15]



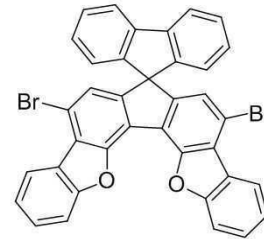
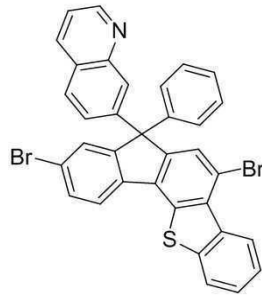
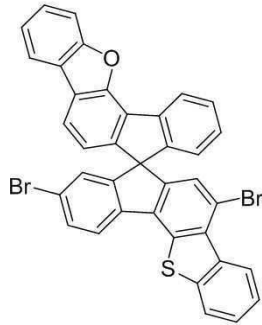
[0088]

[0089]

[화합물 16]

[화합물 17]

[화합물 18]



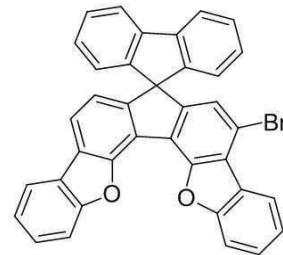
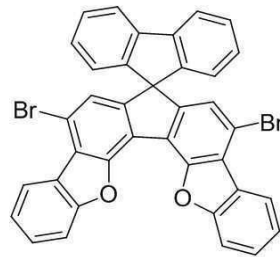
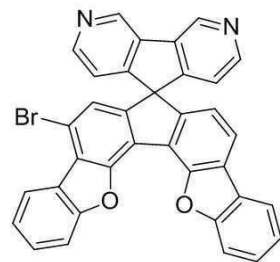
[0090]

[0091]

[화합물 19]

[화합물 20]

[화합물 21]

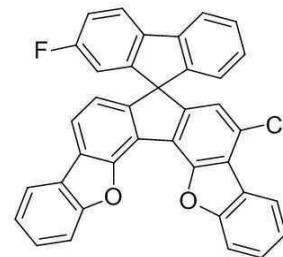
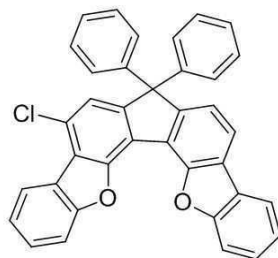
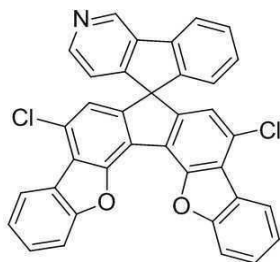


[0092]

[화합물 23]

[화합물 24]

[화합물 22]



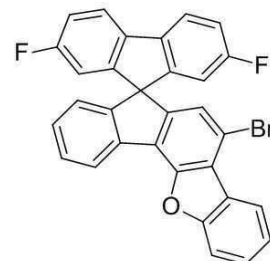
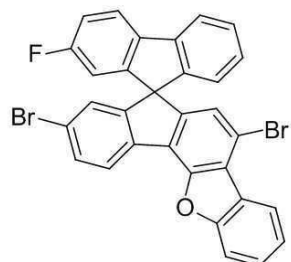
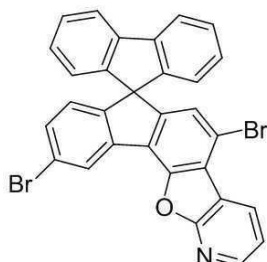
[0093]

[0094]

[화합물 25]

[화합물 26]

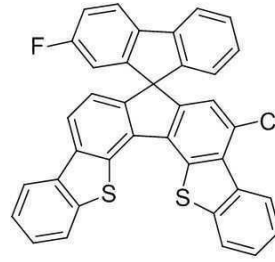
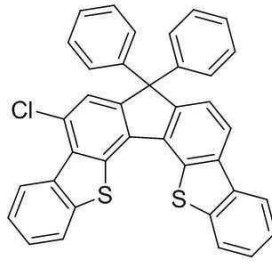
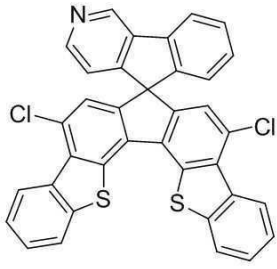
[화합물 27]



[0095]

[0096]

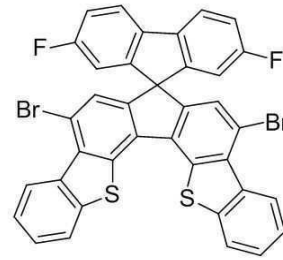
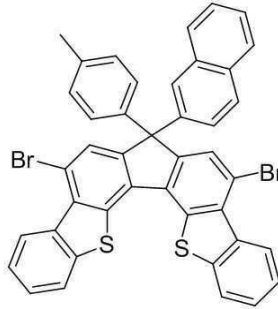
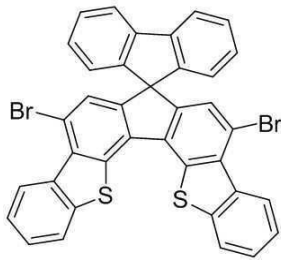
[화합물 28]    [화합물 29]    [화합물 30]



[0097]

[0098]

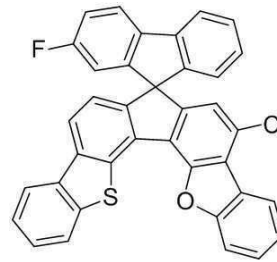
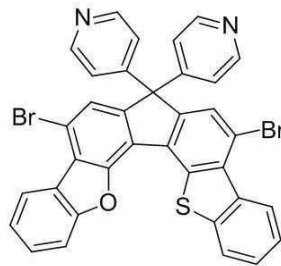
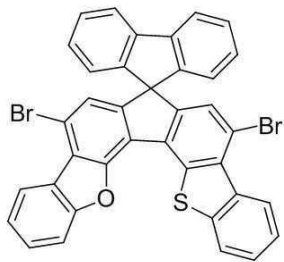
[화합물 31]    [화합물 32]    [화합물 33]



[0099]

[0100]

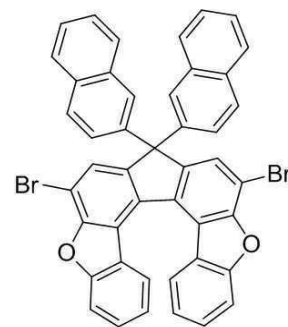
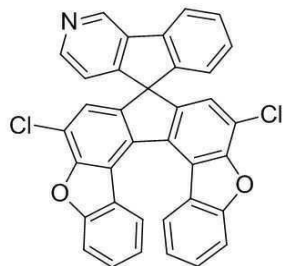
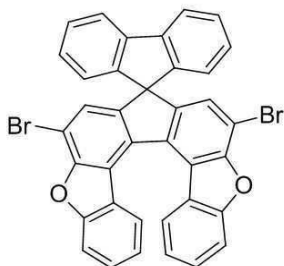
[화합물 34]    [화합물 35]    [화합물 36]



[0101]

[0102]

[화합물 37]    [화합물 38]    [화합물 39]



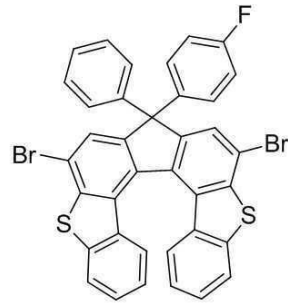
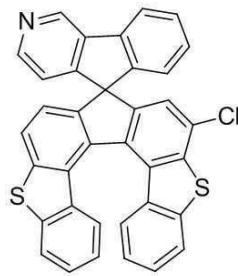
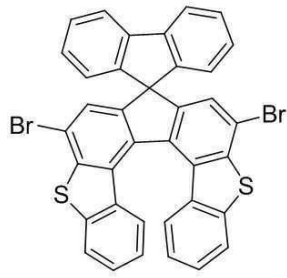
[0103]

[0104]

[화합물 40]

[화합물 41]

[화합물 42]



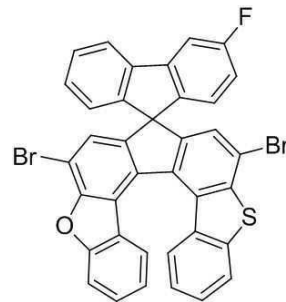
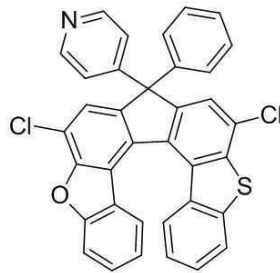
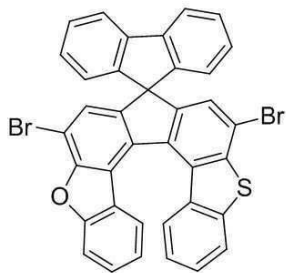
[0105]

[0106]

[화합물 43]

[화합물 44]

[화합물 45]



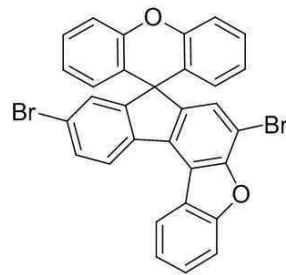
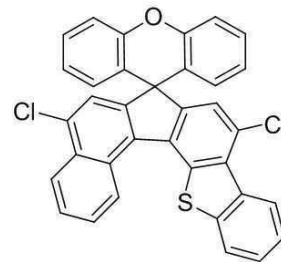
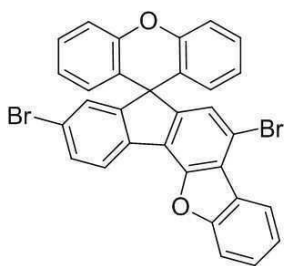
[0107]

[0108]

[화합물 46]

[화합물 47]

[화합물 48]



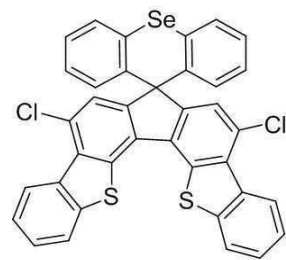
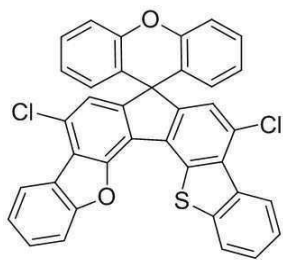
[0109]

[0110]

[화합물 49]

[화합물 50]

[화합물 51]



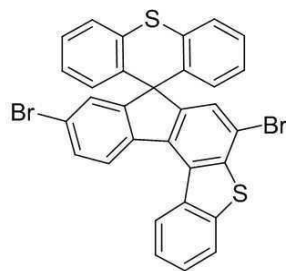
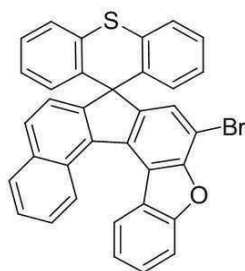
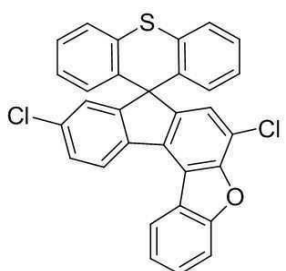
[0111]

[0112]

[화합물 52]

[화합물 53]

[화합물 54]



[0113]

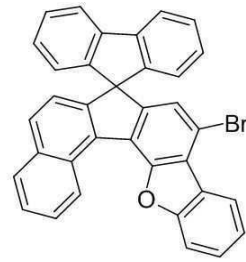
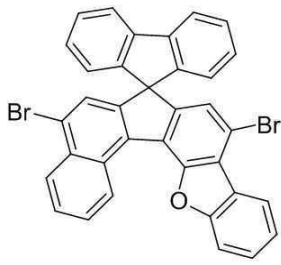


[0114]

[화합물 55]

[화합물 56]

[화합물 57]



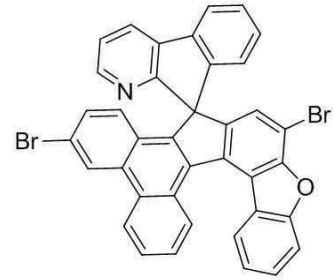
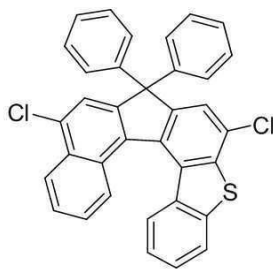
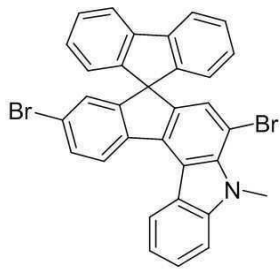
[0115]

[0116]

[화합물 58]

[화합물 59]

[화합물 60]



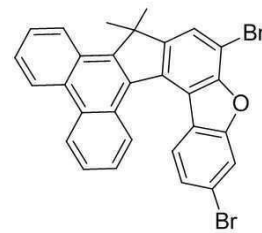
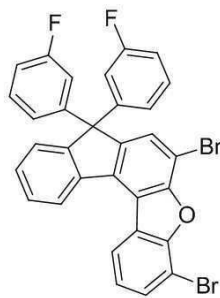
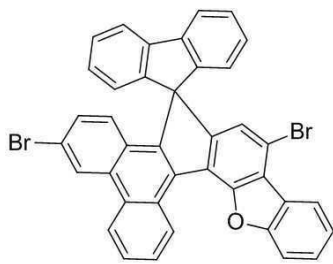
[0117]

[0118]

[화합물 61]

[화합물 62]

[화합물 63]



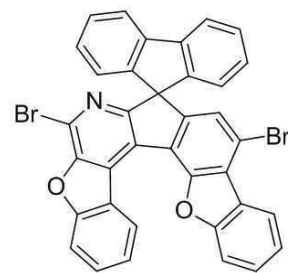
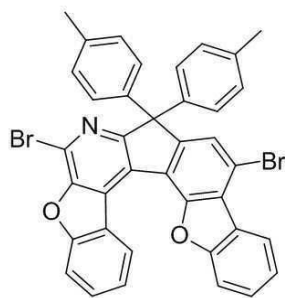
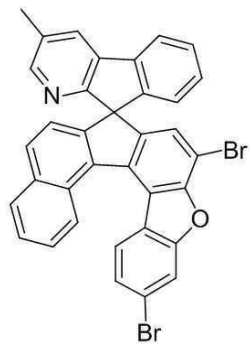
[0119]

[0120]

[화합물 64]

[화합물 65]

[화합물 66]



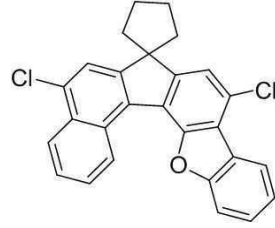
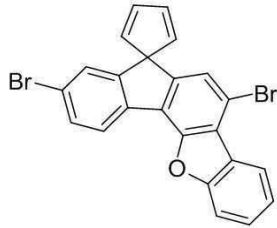
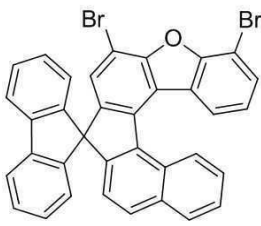
[0121]

[0122]

[화합물 67]

[화합물 68]

[화합물 69]



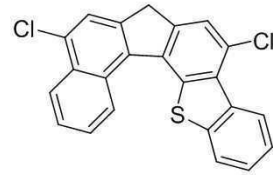
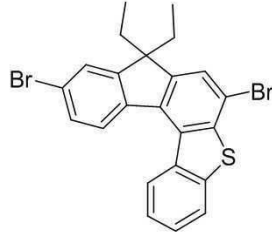
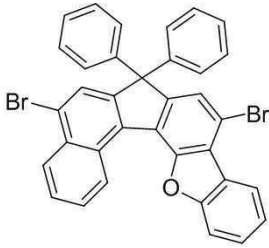
[0123]

[0124]

[화합물 70]

[화합물 71]

[화합물 72]



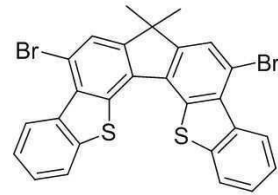
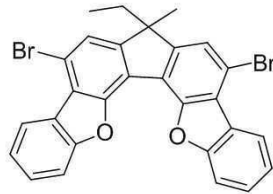
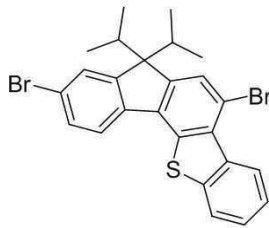
[0125]

[0126]

[화합물 73]

[화합물 74]

[화합물 75]



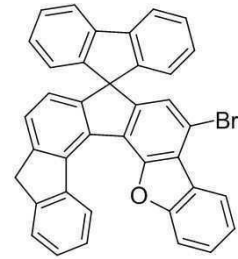
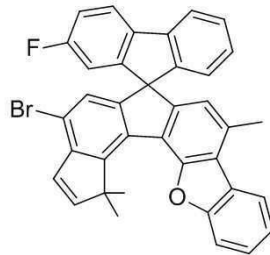
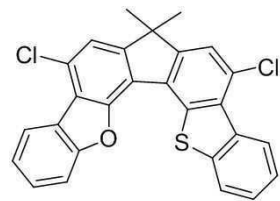
[0127]

[0128]

[화합물 76]

[화합물 77]

[화합물 78]



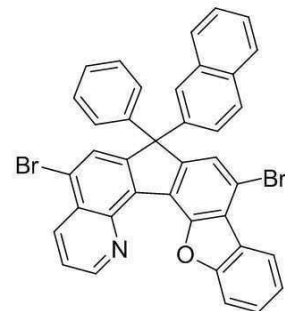
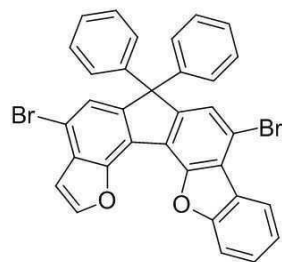
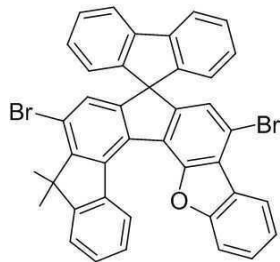
[0129]

[0130]

[화합물 79]

[화합물 80]

[화합물 81]



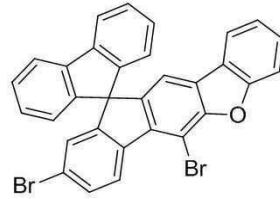
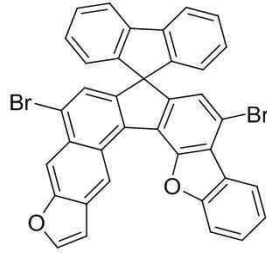
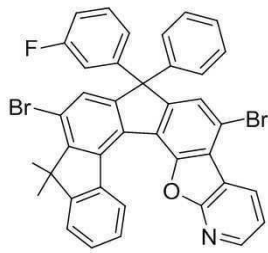
[0131]

[0132]

[화합물 82]

[화합물 83]

[화합물 84]



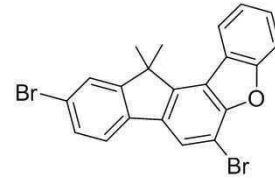
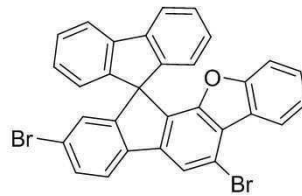
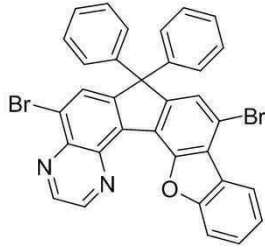
[0133]

[0134]

[화합물 85]

[화합물 86]

[화합물 87]



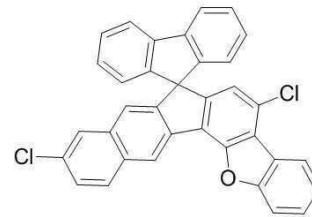
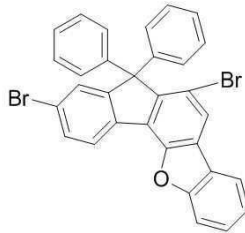
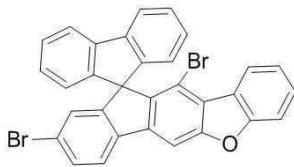
[0135]

[0136]

[화합물 88]

[화합물 89]

[화합물 90]



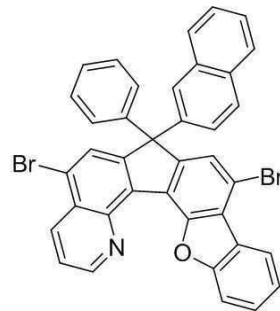
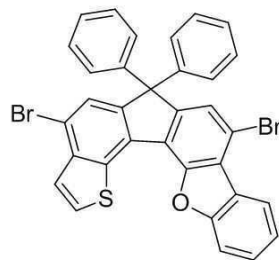
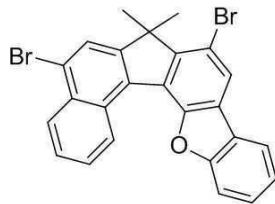
[0137]

[0138]

[화합물 91]

[화합물 92]

[화합물 93]



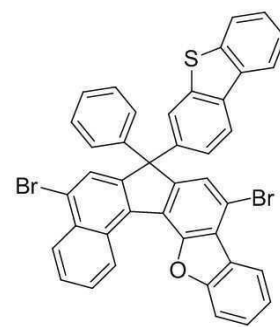
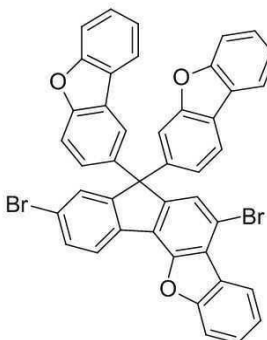
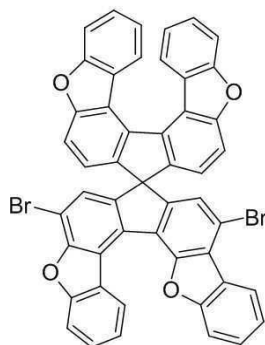
[0139]

[0140]

[화합물 94]

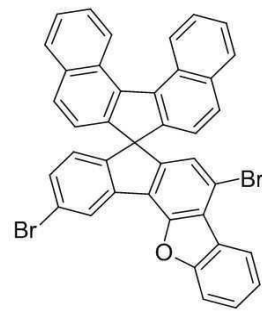
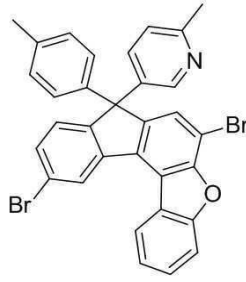
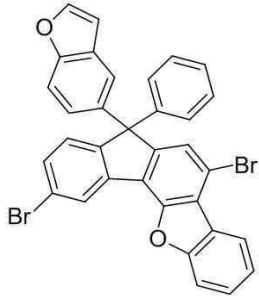
[화합물 95]

[화합물 96]



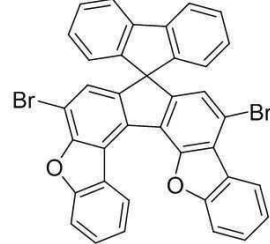
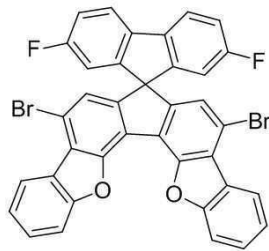
[0141]

[0142] [화합물 97] [화합물 98] [화합물 99]



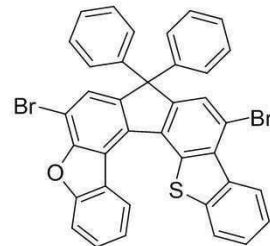
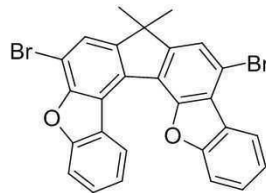
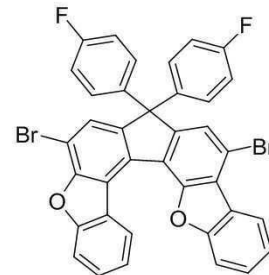
[0143]

[0144] [화합물 100] [화합물 101] [화합물 102]



[0145]

[0146] [화합물 103] [화합물 104] [화합물 105]



[0147]

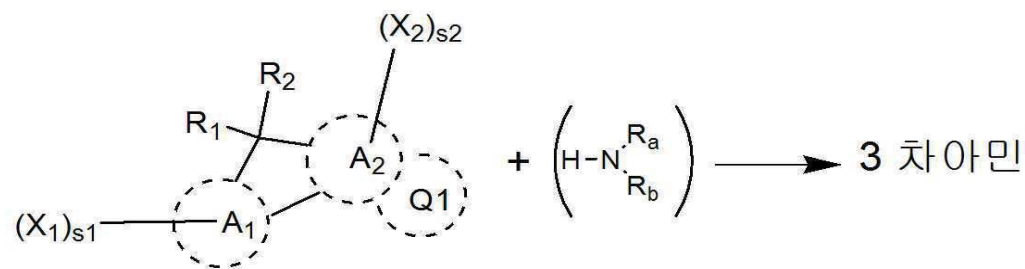
[0148] [화합물 106] [화합물 107] [화합물 108]

[0149] 또한 본 발명에 따른 화학식 A 또는 화학식 B로 표시되는 화합물은 아민과 반응하여 아민유도체를 생성할 수 있다.

[0150] 일 실시예로서, 상기 아민은 1차 아민 또는 2차 아민일 수 있고, 유기발광소자용 재료로서 사용하기 위해서는 2차아민과 반응하여 3차 아민을 형성할 수 있다.

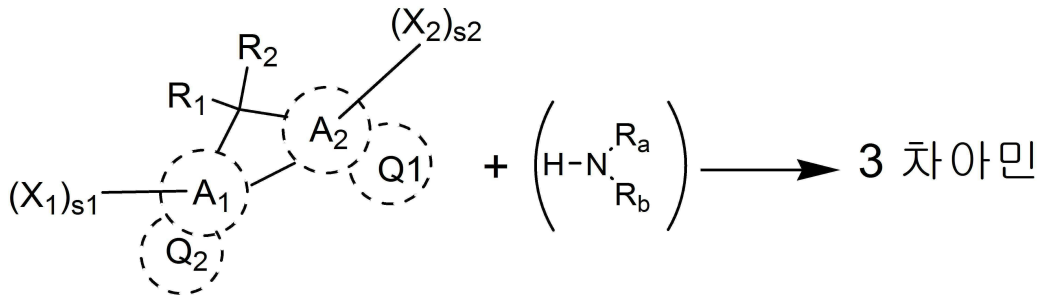
[0151] 이는 화학식 A와 2차 아민과의 반응에 의한 반응식 A 또는 화학식 B와 2차 아민과의 반응에 의한 반응식 B로 표시될 수 있다.

[0152] [반응식 A]



[0153]

[0154] [반응식 B]



[0155]

[0156] 상기 반응식 A 및 반응식 B에서의 출발물질인 화학식 A 및 화학식 B로 표시되는 화합물은 앞서 정의한 바와 같으며, 상기 2차 아민 내의 Ra 및 Rb는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 앞서 정의된 R1 및 R2와 동일하다. 이 경우에 상기 2차 아민 내의 Ra 및 Rb는 각각 탄소수 6 내지 40의 아틸기일 수 있다.

[0157] 이 경우에 상기 2차 아민은 상기 화학식 A 또는 화학식 B에 포함된 이탈기의 함량보다 더 많이 사용되는 것이 바람직하다.

[0158] 예컨대, 상기 화학식 A에서 s1이 2이고, s2가 1이며, Q1에 포함되는 s3는 0 이라면, 상기 2차 아민은 적어도 2당량 이상이 반응에 사용되어야 한다.

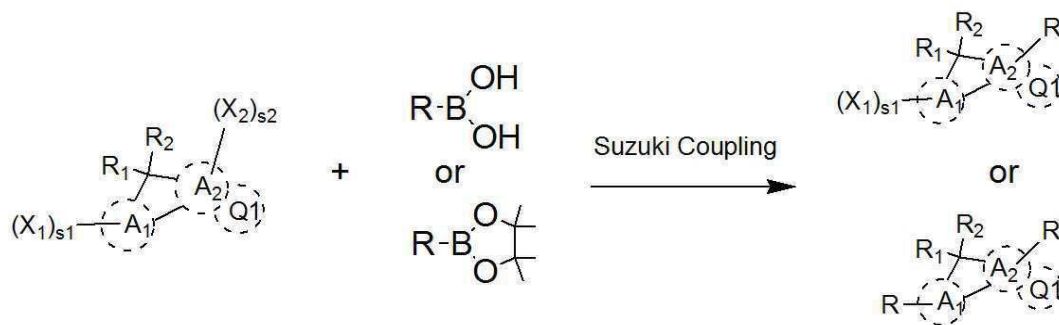
[0159] 또한 본 발명에서 상기 2차 아민과 3차 아민사이에 연결기를 둘 수 있다.

[0160] 상기 연결기로서는 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 시클로알킬렌기, 헤테로시클로알킬렌기, 아릴렌기, 또는 헤테로아릴렌기 등이 사용가능하며, 바람직하게는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴렌기 등이 A1 고리, A2 고리, E고리 또는 F 고리와 이들이 연결될 수 있는 각각의 질소원자사이에 결합될 수 있다.

[0161] 상기 화학식 A 및 화학식 B로 표시되는 화합물과 상기 2차 아민, 아틸기 등의 도입될 치환기와의 반응은 예컨대, 스즈키 커플링 등에 의해 쉽게 제조가능하다.

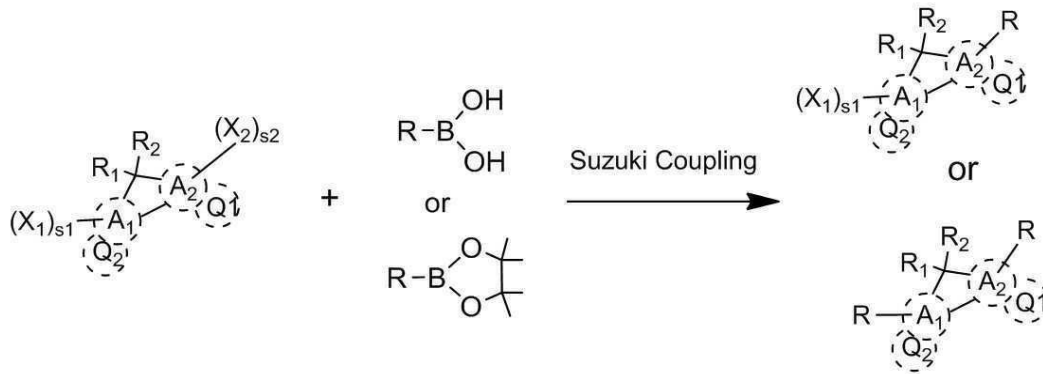
[0162] 예시적으로, 하기 반응식 A1 및 반응식 B1에서 X1 내지 X4가 할로젠인 경우에 하기와 같은 반응에 의해 아민기, 아틸기 등과 같은 치환기 R이 도입될 수 있다.

[0163] [반응식 A1]



[0164]

[0165] [반응식 B1]



[0166]

[0167] 상기 반응식 A1 및 반응식 B1에서의 출발물질인 화학식 A 및 화학식 B로 표시되는 화합물은 앞서 정의한 바와 같으며, 상기 보론 화합물 내의 R은 앞서 정의된 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하다.

[0168] 상기 Suzuki coupling에 의해 합성된 유기 발광 화합물은 본 발명에서 유기발광 소자용 재료로서 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명은 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재되는 유기층;을 포함하고, 상기 유기층이 앞서 기재된 유기 발광 화합물을 1종이상 포함한, 유기발광소자를 제공한다.

[0169] 예시적으로, 상기 제조된 최종 화합물로서 아민기가 도입된 화합물은 본 발명에서 유기발광 소자용 재료로서 사용될 수 있다.

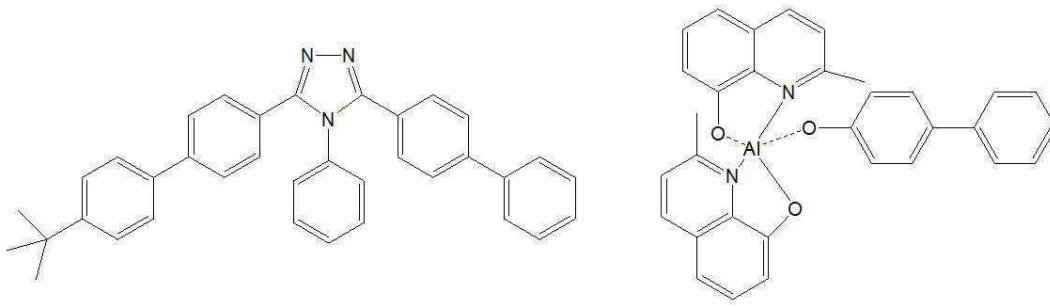
[0170] 본 발명에서 "(유기층이) 유기 화합물을 1종 이상 포함한다"란, "(유기층이) 본 발명의 범주에 속하는 1종의 유기 화합물 또는 상기 유기 화합물의 범주에 속하는 서로 다른 2종 이상의 화합물을 포함할 수 있다"로 해석될 수 있다.

[0171] 또한, 상기 본 발명의 유기발광 화합물이 포함된 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0172] 이때, 상기제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기층이 발광층을 포함할 수 있으며, 상기 발광층은 호스트와 도판트로 이루어지고, 본 발명의 최종적으로 제조된 화합물은 유기발광 화합물은 도판트로서 사용될 수 있다.

[0173] 한편 본 발명에서 상기 발광층에는 도판트와 더불어, 호스트 재료가 사용될 수 있다. 상기 발광층이 호스트 및 도판트를 포함할 경우, 도판트의 함량은 통상적으로 호스트약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 20 중량부의 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

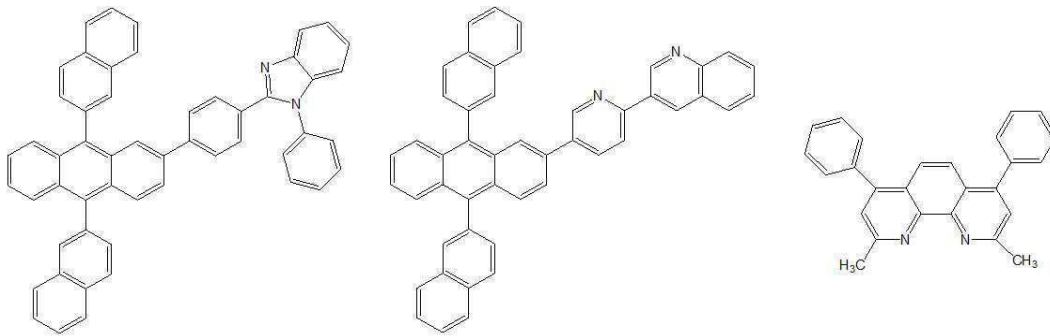
[0174] 한편 본 발명에서 상기 전자수송층 재료로는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 공지의 전자수송물질들을 이용할 수 있다. 공지의 전자수송물질들의 예로는, 퀴놀린유도체, 특히 히트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq, 베릴륨비스(벤조퀴놀리-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq2), ADN, 화합물 201, 화합물 202, BCP, 옥사디아졸유도체인 PBD, BMD, BND 등과 같은 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



TAZ

BA1q

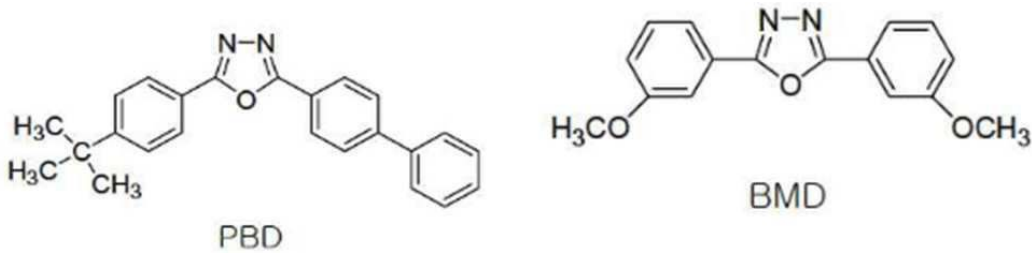
[0175]



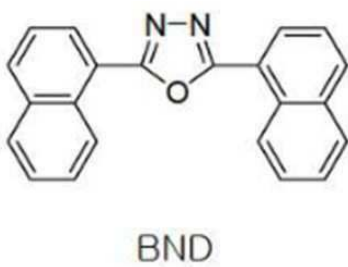
[0176]

[0177]

<화합물 201> <화합물 202> BCP



[0178]



[0179]

[0180]

[0181]

[0182]

이하 본 발명의 유기 발광 소자를 도 1을 통해 설명하고자 한다.

도 1은 본 발명의 유기 발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

도 1을 참조하여 본 발명의 유기 발광 소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0183] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.

[0184] 상기 정공주입층 재료는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 2-TNATA [4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine], NPD[N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine], TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine], DNTPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine] 등을 사용할 수 있다. 하지만 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0185] 또한 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다. 하지만 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0186] 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

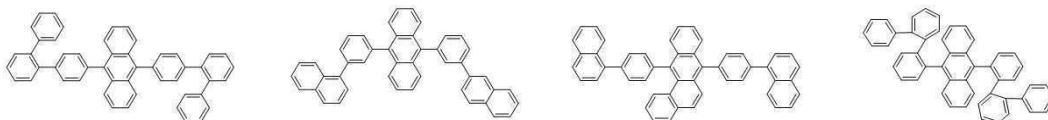
[0187] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0188] 또한 상기 발광층은 호스트와 도펀트로 이루어질 수 있다.

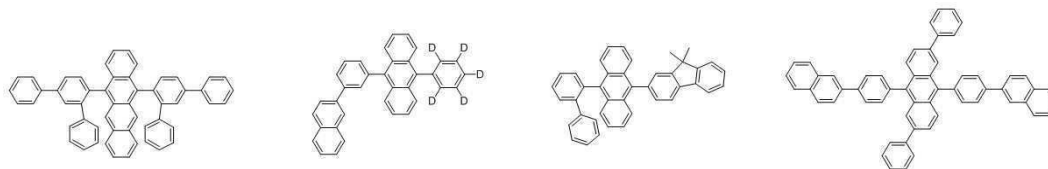
[0189] 또한, 본 발명의 구체적인 예에 의하면, 상기 발광층의 두께는 50 내지 2,000 Å인 것이 바람직하다.

[0190] 이때, 발광층에 사용되는 호스트는 하기 [호스트 1] 내지 [호스트 56]으로 표시되는 군으로부터 선택되는 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.

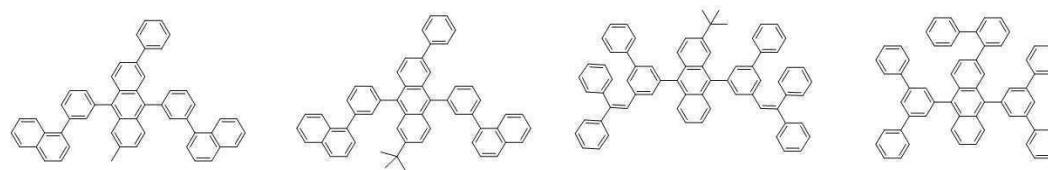
[0191] [호스트1]                      [호스트2]                      [호스트3]                      [호스트4]



[0192] [호스트5]                      [호스트6]                      [호스트7]                      [호스트8]



[0194] [호스트9]                      [호스트10]                      [호스트11]                      [호스트12]



[0196]



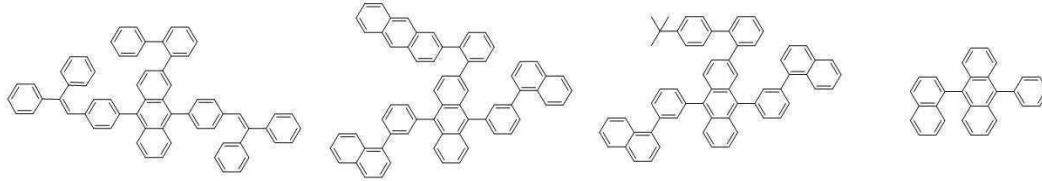
[0197]

[호스트13]

[호스트14]

[호스트15]

[호스트16]



[0198]

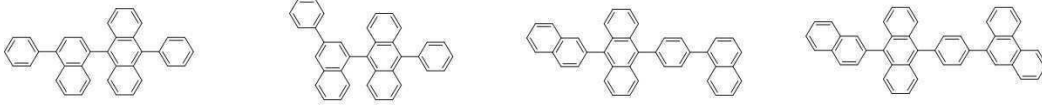
[0199]

[호스트17]

[호스트18]

[호스트19]

[호스트20]



[0200]

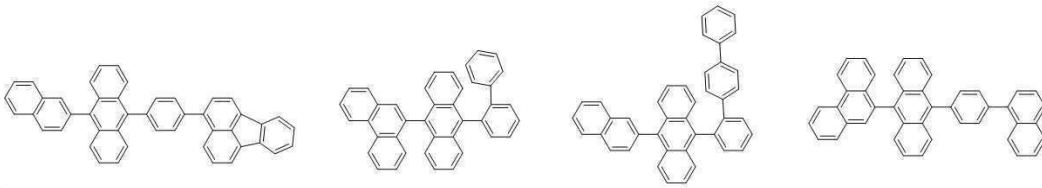
[0201]

[호스트21]

[호스트22]

[호스트23]

[호스트24]



[0202]

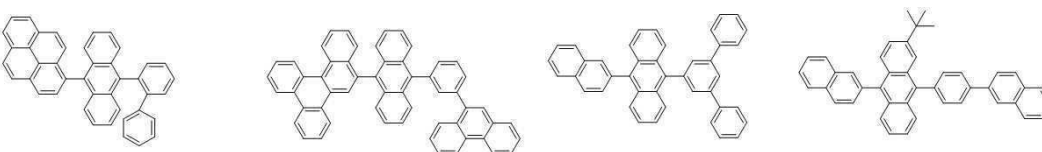
[0203]

[호스트25]

[호스트26]

[호스트27]

[호스트28]



[0204]

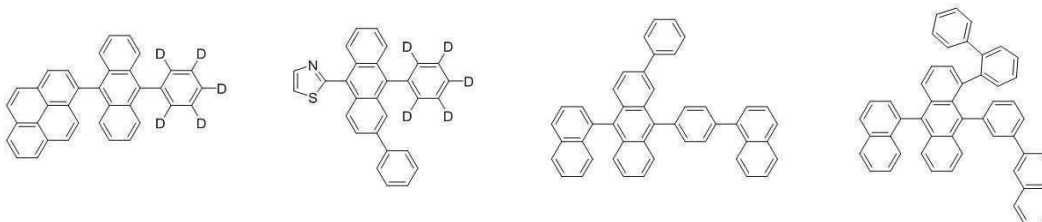
[0205]

[호스트29]

[호스트30]

[호스트31]

[호스트32]



[0206]

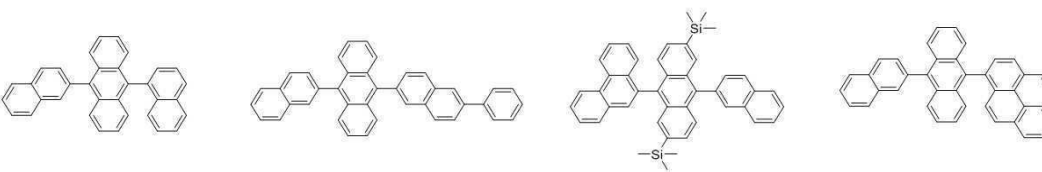
[0207]

[호스트33]

[호스트34]

[호스트35]

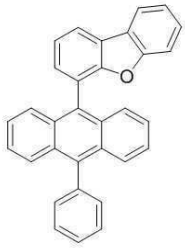
[호스트36]



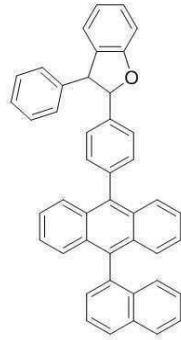
[0208]

[0209]

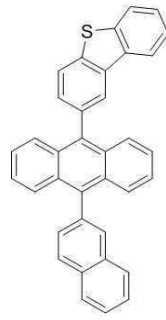
[호스트37]



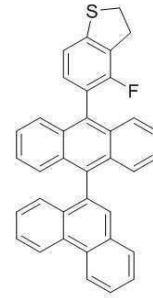
[호스트38]



[호스트39]



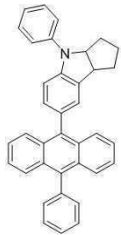
[호스트40]



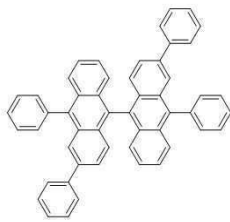
[0210]

[0211]

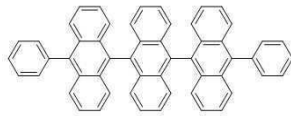
[호스트41]



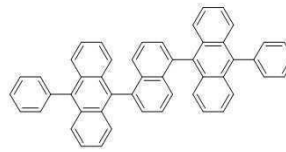
[호스트42]



[호스트43]



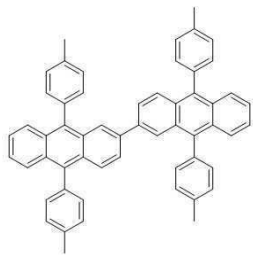
[호스트44]



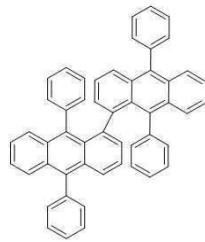
[0212]

[0213]

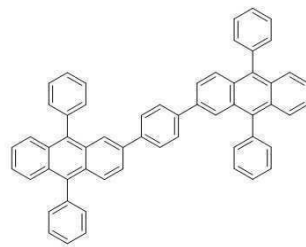
[호스트45]



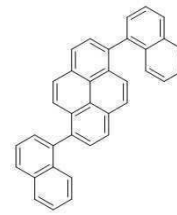
[호스트46]



[호스트47]



[호스트48]



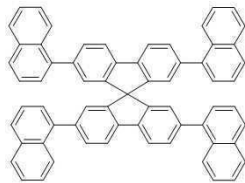
[0214]

[0215]

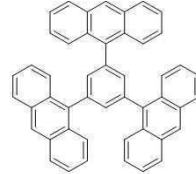
[호스트49]



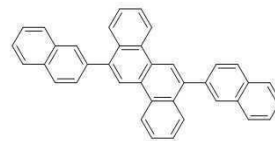
[호스트50]



[호스트51]



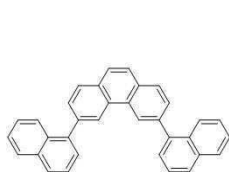
[호스트52]



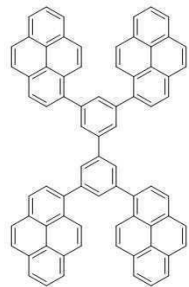
[0216]

[0217]

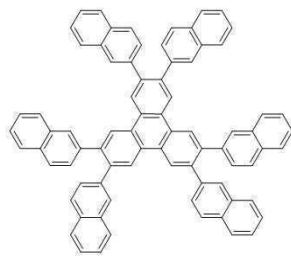
[호스트53]



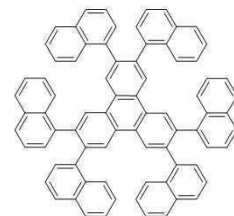
[호스트54]



[호스트55]



[호스트56]



[0218]

[0219]

또한 상기 발광층은 상기 도판트와 호스트이외에도 다양한 호스트와 다양한 도펀트 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0220]

또한, 본 발명에서 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층

으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있다. 여기서 상기 증착 방식은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 진공 또는 저압상태에서 가열 등을 통해 증발시켜 박막을 형성하는 방법을 의미하고, 상기 용액공정은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 용매와 혼합하고 이를 잉크젯 인쇄, 롤투롤 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅 등과 같은 방법을 통하여 박막을 형성하는 방법을 의미한다.

[0221] 또한 본 발명에서의 상기 유기 발광 소자는 평판 디스플레이 장치; 플렉시블 디스플레이 장치; 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치; 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치;에서 선택되는 어느 하나의 장치에 사용될 수 있다.

[0222] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

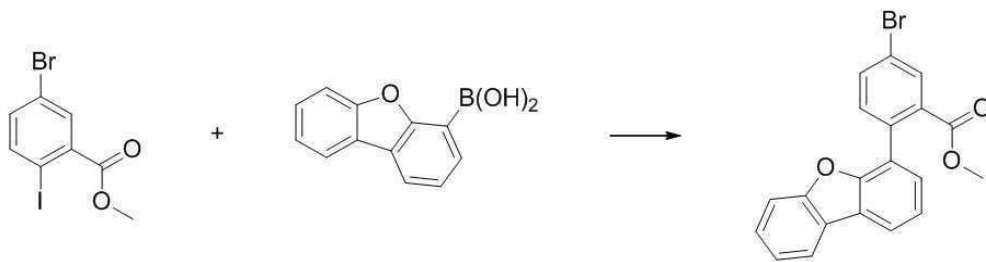
[0223] (실시예)

[0224] 합성예 1: 화합물 1의 합성

[0225] 합성예 1-(1): 중간체 1-a의 합성

[0226] 하기 반응식 1에 따라, [중간체 1-a]를 합성하였다.

[0227] <반응식 1>



[0228]

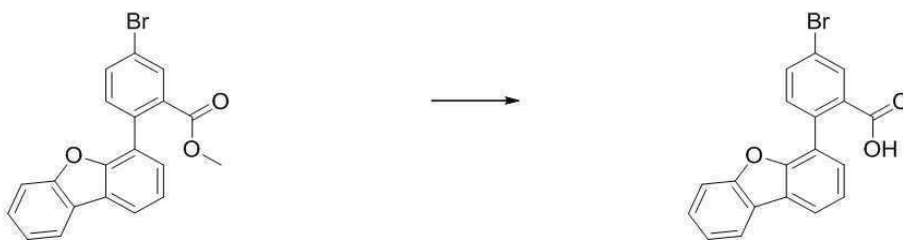
[0229] <중간체 1-a>

[0230] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 (25.0g, 73mmol), 4-디벤조퓨란보론산 (18.7g, 88mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (1.7g, 0.15mmol), 포타슘카보네이트 (20.2 g, 146.7mmol)을 넣고 톨루엔 125 mL, 테트라하이드로퓨란 125mL, 물 50 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80도로 승온시키고 10시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 1-a (75.0g, 60.1%)를 얻었다.

[0231] 합성예 1-(2): 중간체 1-b의 합성

[0232] 하기 반응식 2에 따라 중간체 1-b를 합성하였다:

[0233] <반응식 2>



[0234]

[0235] <중간체 1-a>

<중간체 1-b>

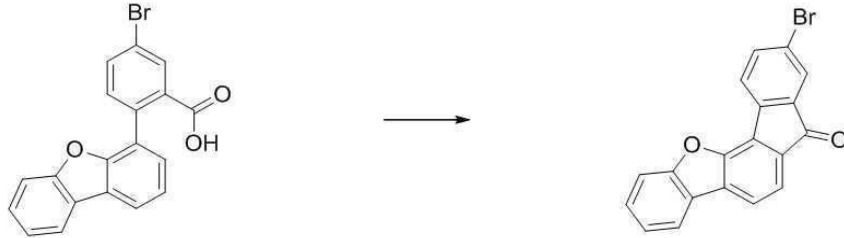
[0236] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-a> (17.0g, 45mmol), 수산화나트륨 (2.14g, 54mmol), 에탄올 170ml을 넣고 48시간 환류 교반 하였다. 얇은막 크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 냉

각된 용액에 2-노말 염산을 적가, 산성화하여 생성된 고체는 30분 교반 후 여과하였다. 디클로로메탄과 노말헥산으로 재결정 하여 <중간체 1-b> (14.5g, 88.6%)를 얻었다.

[0237] 합성예 1-(3): 중간체 1-c의 합성

[0238] 하기 반응식 3에 따라 중간체 1-c를 합성하였다:

[0239] <반응식 3>



[0240]

[0241] <중간체 1-b>

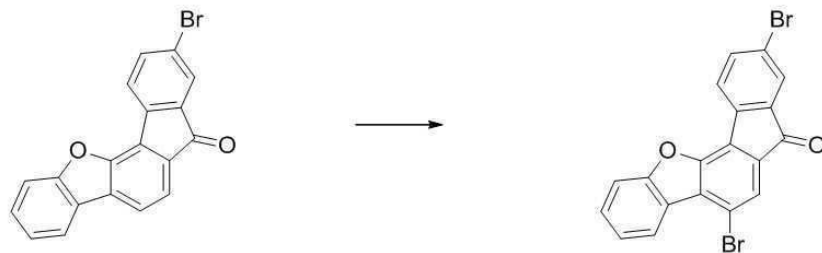
<중간체 1-c>

[0242] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-b> (14.5g, 39mmol), 메탄설폰산 145ml를 넣고 80도로 승온 하여 3시간 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결확인 후 실온으로 냉각 시켰다. 반응 용액은 얼음물 150ml에 천천히 적가 후 30분 교반 하였다. 생성된 고체는 여과 후 물과 메탄올로 씻어 주어 <중간체 1-c> (11.50g, 83.4%)를 얻었다.

[0243] 합성예 1-(4): 중간체 1-d의 합성

[0244] 하기 반응식 4에 따라 중간체 1-d를 합성하였다:

[0245] <반응식 4>



[0246]

[0247] <중간체 1-c>

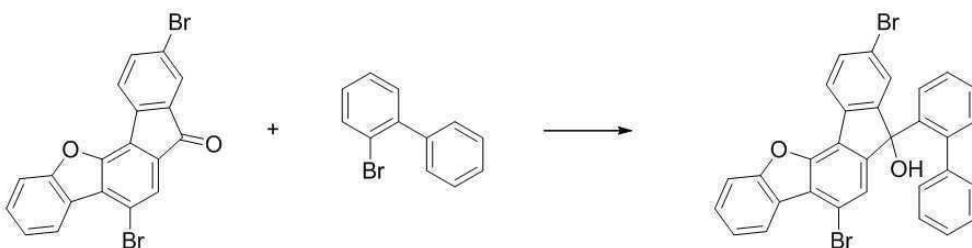
<중간체 1-d>

[0248] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-c> (11.5g, 33mmol), 디클로로메탄 300ml을 넣고 상온 교반 하였다. 브롬 (3.4ml, 66mmol)은 디클로로메탄 50ml에 희석하여 적가하였고, 8시간 상온 교반 하였다. 반응 완료 후 반응 용기에 아세톤 100ml을 넣고 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 아세톤으로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠으로 재결정하여 <중간체 1-d> (11.0g, 78%)얻었다.

[0249] 합성예 1-(5): 중간체 1-e의 합성

[0250] 하기 반응식 5에 따라 중간체 1-e를 합성하였다:

[0251] <반응식 5>



[0252]

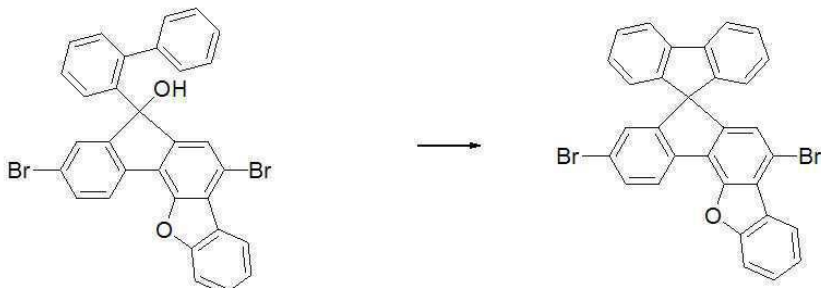
[0253] <중간체 1-d> <중간체 1-e>

[0254] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 2-브로모바이페닐 (8.4g, 0.036mol)과 테트라하이드로퓨란 110ml을 넣고 질소 분위기에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 노말부틸리튬 (19.3ml, 0.031mol)을 동일 온도에서 적가 하였다. 반응용액은 2시간 교반 후 <중간체 1-d> (11.0g, 0.026mol)를 조금씩 넣고 상온에서 교반 하였다. 반응 용액색이 변하면 TLC로 반응 종결을 확인하였다. H2O 50ml을 넣어 반응 종료 하고 에틸아세테이트와 물로 추출 하였다. 유기층 분리하여 감압 농축 후 아세토나이트릴로 재결정하여 <중간체 1-e> (12.2g, 81.5%)를 얻었다.

[0255] 합성예 1-(6): 화합물 1의 합성

[0256] 하기 반응식 6에 따라 화합물 1을 합성하였다:

[0257] <반응식 6>



[0258]

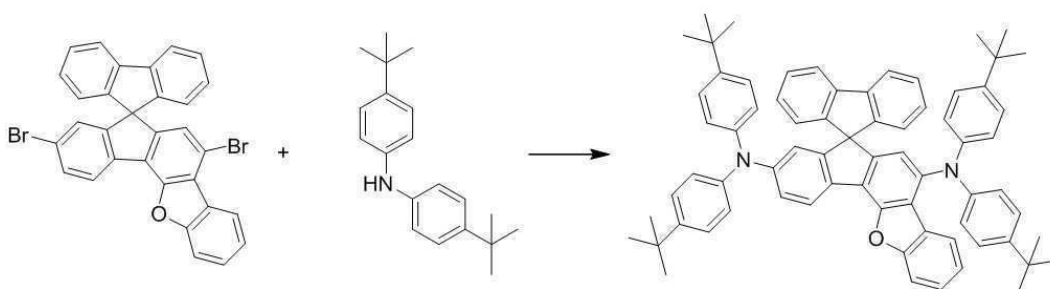
[0259] <중간체 1-e> <화합물 1>

[0260] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-e> (12.0g, 0.021mol)과 아세트산 120ml, 황산 2ml을 넣고 5시간 환류 교반 하였다. 고체가 생성되면 얇은막크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H<sub>2</sub>O, 메탄올로 씻어준 후 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔 여과, 농축 후 상온 냉각하여 <화합물 1> (10.7g, 90%)얻었다.

[0261] 합성예 1-(7): 화학식 1의 합성

[0262] 하기 반응식 7에 따라 화학식 1을 합성하였다:

[0263] <반응식 7>



[0264]

[0265] <화합물 1> <화학식 1>

[0266] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <화합물 1> (5.0g, 0.009mol), 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 (6.0g, 0.021mol), 팔라듐(II)아세테이트 (0.08g, 0.4mmol), 소듐터셔리부톡사이드 (3.4g, 0.035mol), 트리터셔리부틸 포스핀 (0.07g, 0.4mmol), 톨루엔 60ml을 넣고 2시간 환류 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각하였다. 반응 용액은 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 감압 농축하였다. 물질은 컬럼 크로마토그래피로 분리정제 후 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 <화학식 1> (3.1g, 36%)을 얻었다.

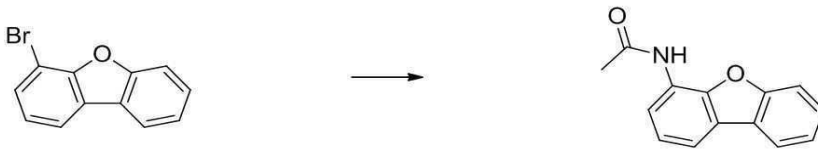
[0267] MS (MALDI-TOF) : m/z 964.5 [M<sup>+</sup>]

[0268] 합성예 2: 화합물 3의 합성

[0269] 합성예 2-(1): 중간체 2-a의 합성

[0270] 하기 반응식 8에 따라 중간체 2-a를 합성하였다:

[0271] <반응식 8>



[0272]

[0273] <중간체 2-a>

[0274] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-브로모디벤조퓨란 (100g, 0.405mol), (1R, 2R)-사이클로헥산-1,2-디아민 (46.21g, 0.404mol), 아세트아마이드 (71.7g, 1.21mol), 요오드화구리(I) (77.08g, 0.404mol), 탄산칼륨 (200g, 0.809mol), 톨루엔 1000ml을 넣고 밤새 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드로 여과, 에틸 아세테이트로 씻어 주었다. 여액은 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 분리 하였다. 유기층은 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과 감압 농축 하였다. 물질은 디클로로메탄과 페트roleum에테르로 재결정하여 <중간체 2-a> (50g, 32%) 얻었다.

[0275] 합성예 2-(2): 중간체 2-b의 합성

[0276] 하기 반응식 9에 따라 중간체 2-b를 합성하였다:

[0277] <반응식 9>



[0278]

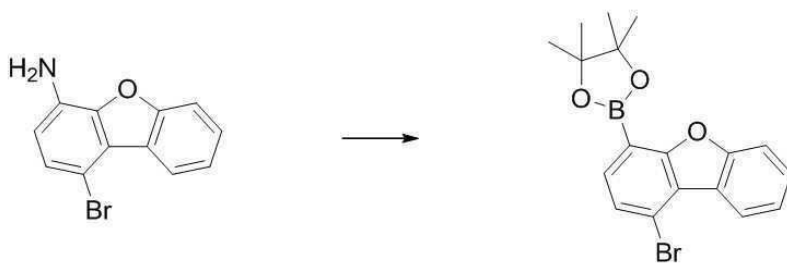
[0279] <중간체 2-a> <중간체 2-b>

[0280] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-a> (50g, 0.222mol), 아세트산 600ml을 넣어 녹인 후 상온 교반하였다. 브롬 (11.37ml, 0.222mol)은 아세트산 200ml에 희석하여 반응 용액에 적가하고 4시간 교반하였다. 반응 완료 후 생성된 고체는 여과, 물로 씻어주었다. 고체는 테트라하이드로퓨란/물/에탄올 비율 1:1:1용액 1000ml에 녹이고 수산화칼륨 (250g, 1.11mol)을 넣고 밤새 환류 교반하였다. 반응 완료 후 용매는 감압 농축하고 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과, 감압 농축 하였다. 에틸아세테이트와 헵탄으로 재결정하여 <중간체 2-b> (40g, 68.7%) 얻었다.

[0281] 합성예 2-(3): 중간체 2-c의 합성

[0282] 하기 반응식 10에 따라 중간체 2-c를 합성하였다:

[0283] <반응식 10>



[0284]

[0285] <중간체 2-b> <중간체 2-c>

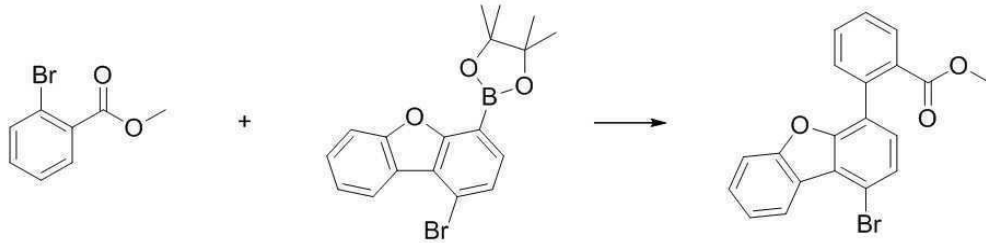
[0286] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-b> (40g, 0.153mol), 비스(피나콜라토)디보론 (51.67g, 0.183mol), 아세트나이트릴 400ml을 넣고 상온 교반하였다. 반응 용액에 터셔리-부틸나이트리 (26.2g, 0.229mol)을 조금씩

넣고 승온하여 80도에서 2시간 교반하였다. 반응 완료 후 상온 냉각하였다. 반응 용액은 감압 농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 2-c> (20g, 35%) 얻었다.

[0287] 합성예 2-(4): 중간체 2-d의 합성

[0288] 하기 반응식 11에 따라 중간체 2-d를 합성하였다:

[0289] <반응식 11>



[0290]

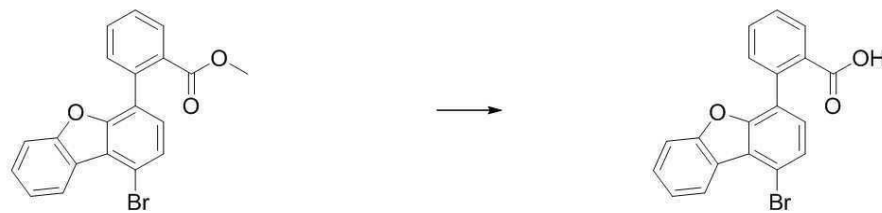
[0291] <중간체 2-c> <중간체 2-d>

[0292] 상기 합성예 1-(1)에서 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 대신 메틸 2-브로모 벤조에이트, 4-디벤조퓨란보론산 대신 <중간체 2-c>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 2-d> (12.0g, 67%)를 얻었다.

[0293] 합성예 2-(5): 중간체 2-e의 합성

[0294] 하기 반응식 12에 따라 중간체 2-e를 합성하였다:

[0295] <반응식 12>



[0296]

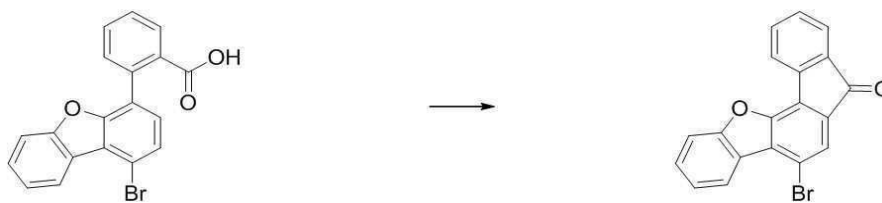
[0297] <중간체 2-d> <중간체 2-e>

[0298] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 2-d> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 2-e> (10.0g, 86%)를 얻었다.

[0299] 합성예 2-(6): 중간체 2-f의 합성

[0300] 하기 반응식 13에 따라 중간체 2-f를 합성하였다:

[0301] <반응식 13>



[0302]

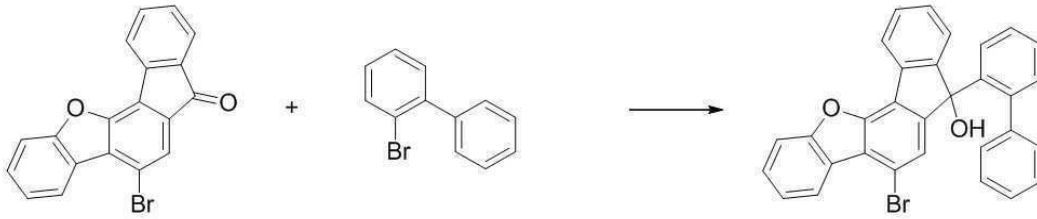
[0303] <중간체 2-e> <중간체 2-f>

[0304] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 2-e> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 2-f> (8.4g, 88%)를 얻었다.

[0305] 합성예 2-(7): 중간체 2-g의 합성

[0306] 하기 반응식 14에 따라 중간체 2-g를 합성하였다:

[0307] <반응식 14>



[0308]

[0309] <중간체 2-f>

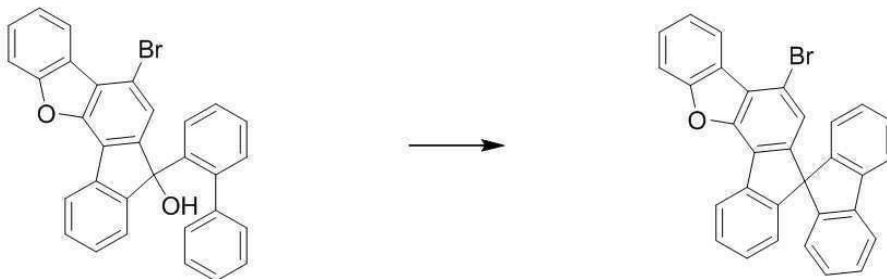
<중간체 2-g>

[0310] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 2-f> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 2-g> (8g, 66%)를 얻었다.

[0311] 합성예 2-(8): 화합물 3의 합성

[0312] 하기 반응식 15에 따라 화합물 3을 합성하였다:

[0313] <반응식 15>



[0314]

[0315] <중간체 2-g>

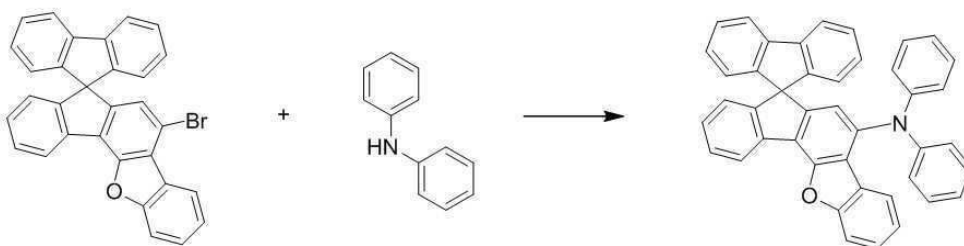
<화합물 3>

[0316] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 2-g> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 3> (5.8g, 74%)를 얻었다.

[0317] 합성예 2-(9): 화학식 2의 합성

[0318] 하기 반응식 16에 따라 화학식 2을 합성하였다:

[0319] <반응식 16>



[0320]

[0321] <화합물 3>

<화학식 2>

[0322] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 3>, 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 디페닐아민 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 2> (2.7g, 39%)을 얻었다.

[0323] MS (MALDI-TOF) : m/z 573.21 [M<sup>+</sup>]

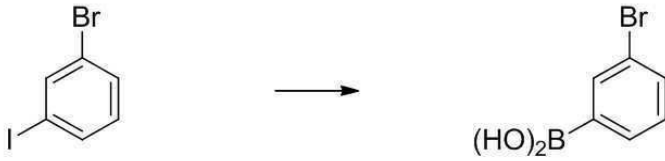
[0324] 합성예 3: 화합물 10의 합성

[0325] 합성예 3-(1): 중간체 3-a의 합성

[0326] 하기 반응식 17에 따라, 중간체 3-a를 합성하였다:



[0327] <반응식 17>



[0328]

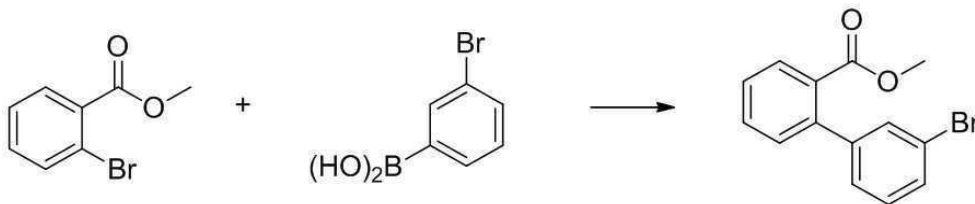
[0329] <중간체 3-a>

[0330] 500ml 둥근바닥 플라스크에 1-브로모-3-아이오도벤젠 (25.0g, 88mmol)를 넣고 테트라하이드로퓨란 200ml을 넣어 녹였다. 반응 용액은 질소분위기하에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 용액에 노말부틸리튬 (60.75ml, 97mmol)을 30분동안 천천히 적가하였고, 동일온도에서 1시간 교반 하였다. 트리메틸보레이트 (11g, 106mmol)을 동일 온도에서 적가 하였고 실온에서 밤새 교반 하였다. 반응 용액에 2노르말 염산을 적가 하여 산성화 하였고, 1시간 교반하였다. 에틸아세테이트로 추출하여 유기층 분리 감압 농축 하였고, 차가운 노말핵산을 넣고 결정화하여 <중간체 3-a> (12g, 67.6%)를 얻었다.

[0331] 합성예 3-(2): 중간체 3-b의 합성

[0332] 하기 반응식 18에 따라, 중간체 3-b를 합성하였다:

[0333] <반응식 18>



[0334]

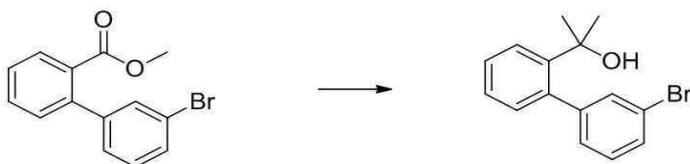
[0335] <중간체 3-a> <중간체 3-b>

[0336] 상기 합성예 1-(1)에서 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 대신 메틸 2-브로모벤조에이트를 4-디벤조퓨란보론산 대신 <중간체 3-a> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-b> (10.2g, 68.5%)를 얻었다.

[0337] 합성예 3-(3): 중간체 3-c의 합성

[0338] 하기 반응식 19에 따라, 중간체 3-c를 합성하였다:

[0339] <반응식 19>



[0340]

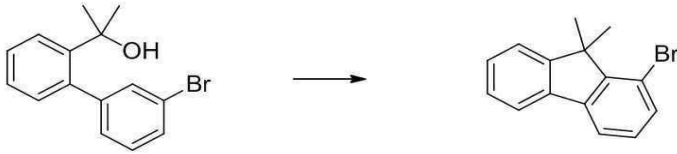
[0341] <중간체 3-b> <중간체 3-c>

[0342] 250ml 둥근바닥플라스크에 <중간체 3-b> (10.2g, 35mmol)와 테트라하이드로퓨란 100ml을 넣고 질소분위기에서 0도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 메틸마그네슘브로마이드 (17.5ml, 53mmol)를 적가하였다. 적가 완료 후 상온교반 2시간, 환류교반 2시간반응 시킨 후 상온으로 냉각하였다. 반응용액에 0.2 노말 염산을 천천히 적가하여 산성화한 후 에틸아세테이트와 물을 넣고 추출 하였다. 유기층 분리하여 감압농축 후 컬럼분리하여 <중간체 3-c> (7.6g, 74.5%)를 얻었다.

[0343] 합성예 3-(4): 중간체 3-d의 합성

[0344] 하기 반응식 20에 따라, 중간체 3-d를 합성하였다:

[0345] <반응식 20>



[0346]

[0347] <중간체 3-c>

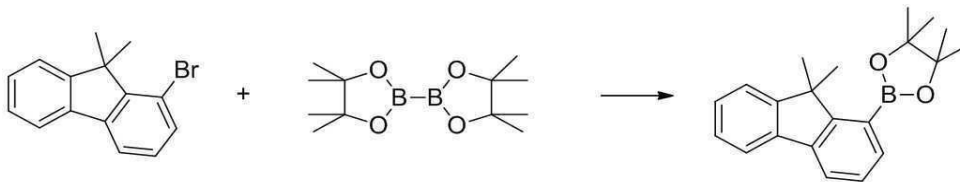
<중간체 3-d>

[0348] 500ml 둥근바닥플라스크에 <중간체 3-c> (20.0g, 69mmol)와 아세트산 300ml, 염산 1ml을 넣고 환류교반하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응종결을 확인 후 상온으로 냉각하였다. 메틸렌클로라이드와 물을 넣어 추출하여 유기층은 분리 감압 농축 하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 3-d> (8.2g, 43.7%) 얻었다.

[0349] 합성예 3-(5): 중간체 3-e의 합성

[0350] 하기 반응식 21에 따라, 중간체 3-e를 합성하였다:

[0351] <반응식 21>



[0352]

[0353] <중간체 3-d>

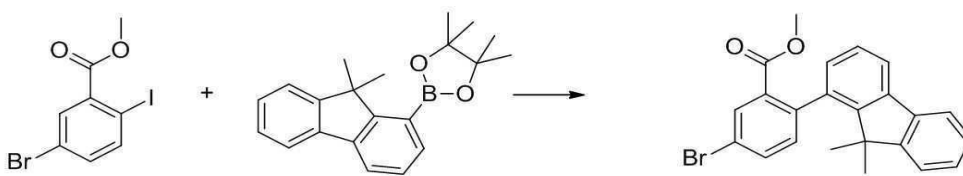
<중간체 3-e>

[0354] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-d> (8.2g, 30mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (9.9g, 39mmol), [1,1'-비스(디페닐포스포피노)페로센]디크로로팔라듐 (0.5g, 0.001mol), 포타슘아세테이트 (7.4g, 75mmol), 1,4-다이옥산 80ml을 넣고 10시간 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드를 여과하였다. 여액은 감압 농축 후 컬럼분리하였고 디클로로메탄과 헵탄으로 재결정하여 <중간체 3-e> (7.0g, 72.8%)를 얻었다.

[0355] 합성예 3-(6): 중간체 3-f의 합성

[0356] 하기 반응식 22에 따라, 중간체 3-f를 합성하였다:

[0357] <반응식 22>



[0358]

[0359] <중간체 3-e>

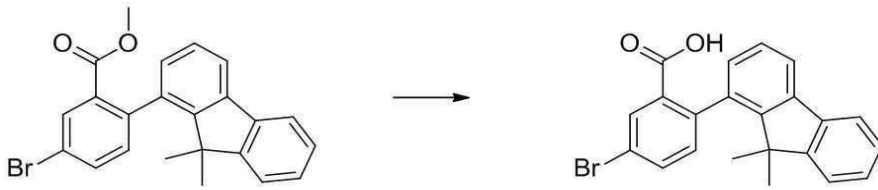
<중간체 3-f>

[0360] 상기 합성예 1-(1)에서 4-디벤조퓨란보론산 대신 <중간체 3-e>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-f> (8.2g, 68.6%)을 얻었다.

[0361] 합성예 3-(7): 중간체 3-g의 합성

[0362] 하기 반응식 23에 따라, 중간체 3-g를 합성하였다:

[0363] <반응식 23>



[0364]

[0365] <중간체 3-f>

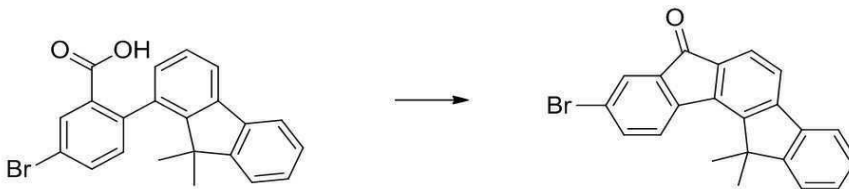
<중간체 3-g>

[0366] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 3-f> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-g> (6.5 g, 82.1%)을 얻었다.

[0367] 합성예 3-(8): 중간체 3-h의 합성

[0368] 하기 반응식 24에 따라, 중간체 3-h를 합성하였다:

[0369] <반응식 24>



[0370]

[0371] <중간체 3-g>

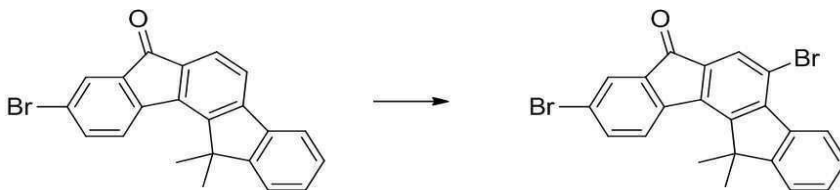
<중간체 3-h>

[0372] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 3-g> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-h> (5.0 g, 80.6%)을 얻었다.

[0373] 합성예 3-(9): 중간체 3-i의 합성

[0374] 하기 반응식 25에 따라, 중간체 3-i를 합성하였다:

[0375] <반응식 25>



[0376]

[0377] <중간체 3-h>

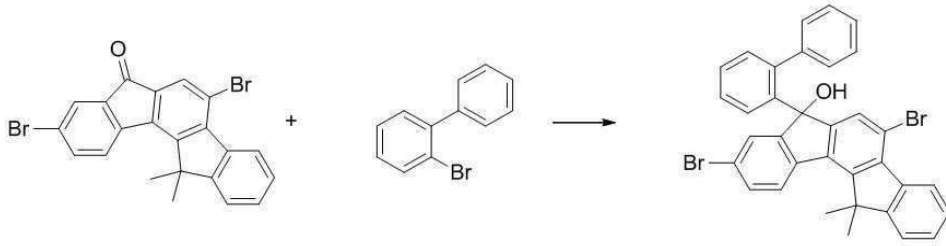
<중간체 3-i>

[0378] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 3-h> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-i> (3.5g, 57.8%)을 얻었다.

[0379] 합성예 3-(10): 중간체 3-j의 합성

[0380] 하기 반응식 26에 따라, 중간체 3-j를 합성하였다:

[0381] <반응식 26>



[0382]

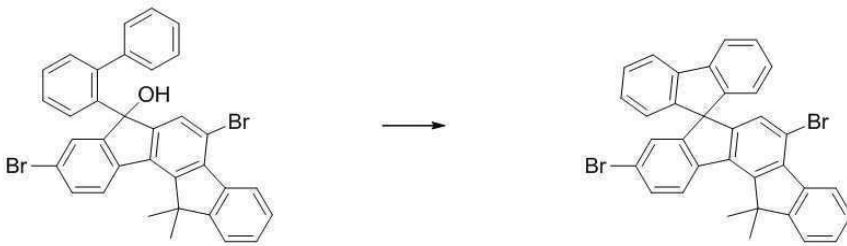
[0383] <중간체 3-i> <중간체 3-j>

[0384] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 3-i> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-j> (3.0g, 64%)을 얻었다.

[0385] 합성예 3-(11): 화합물 10의 합성

[0386] 하기 반응식 27에 따라, 화합물 10을 합성하였다:

[0387] <반응식 27>



[0388]

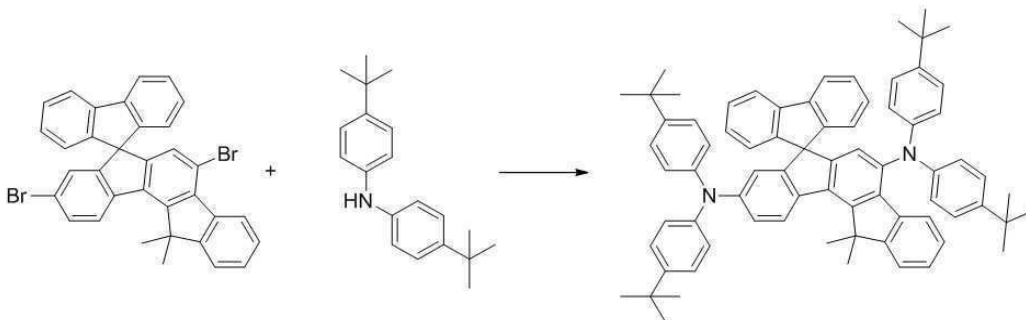
[0389] <중간체 3-j> <화합물 10>

[0390] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 3-j> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 10> (2.2g, 75.6%)을 얻었다.

[0391] 합성예 3-(12): 화학식 3의 합성

[0392] 하기 반응식 28에 따라, 화학식 3을 합성하였다:

[0393] <반응식 28>



[0394]

[0395] <화합물 10> <화학식 3>

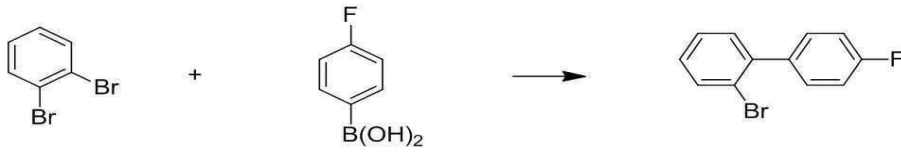
[0396] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 10>을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 3> (1.8g, 48.7%)을 얻었다.

[0397] 합성예 4: 화합물 29의 합성

[0398] 합성예 4-(1): 중간체 4-a의 합성

[0399] 하기 반응식 29에 따라, 중간체 4-a를 합성하였다:

[0400] <반응식 29>



[0401]

[0402]

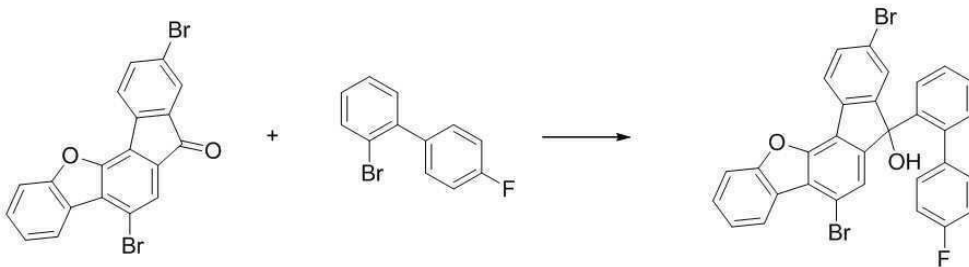
<중간체 4-a>

[0403] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 1,2-디브로모벤젠 (20.0g, 0.085mol), 4-플루오로벤조보론산 (14.2g, 0.102mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.9g, 0.0025mmol), 포타슘카보네이트 (23.4 g, 0.169mol)을 넣고 톨루엔 100 mL, 테트라하이드로퓨란 100mL, 물 40 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80도로 승온시키고 10시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 4-a (14.1g, 66.2%) 를 얻었다.

[0404] 합성예 4-(2): 중간체 4-b의 합성

[0405] 하기 반응식 30에 따라, 중간체 4-b를 합성하였다:

[0406] <반응식 30>



[0407]

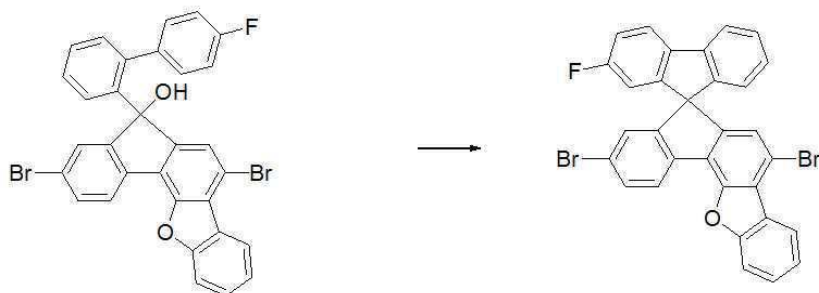
[0408] <중간체 1-d> <중간체 4-a> <중간체 4-b>

[0409] 상기 합성예 1-(5)에서 2-브로모바이페닐 대신 <중간체 4-a>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-b> (12.2g, 79%)을 얻었다.

[0410] 합성예 4-(3): 화합물 29의 합성

[0411] 하기 반응식 31에 따라, 화합물 29를 합성하였다:

[0412] <반응식 31>



[0413]

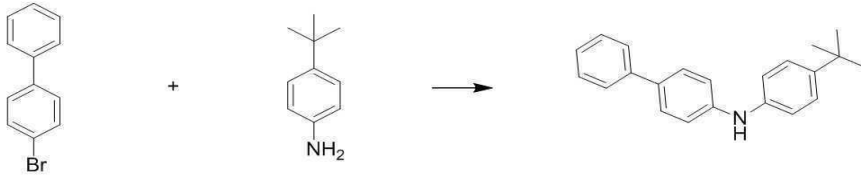
[0414] <중간체 4-b> <화합물 29>

[0415] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 4-b>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 29> (8.2g, 69.3%)을 얻었다.

[0416] 합성예 4-(4): 중간체 4-c의 합성

[0417] 하기 반응식 32에 따라, 중간체 4-c를 합성하였다:

[0418] <반응식 32>



[0419]

[0420]

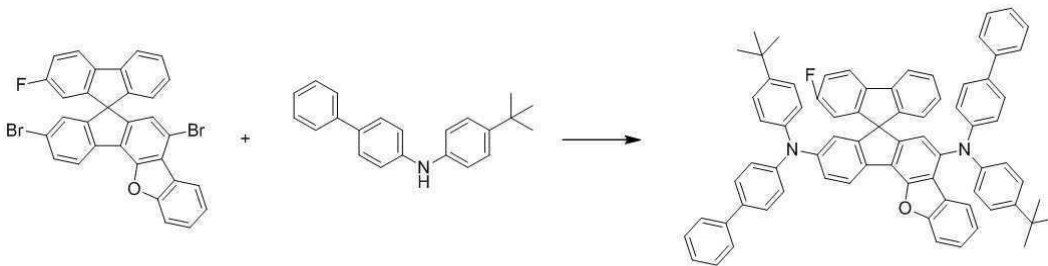
<중간체 4-c>

[0421] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 4-브로모바이페닐 (8.2g, 0.035mol), 4-터셔리부틸아닐린 (5.8g, 0.039mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.65g, 0.0007mol), 소듐터셔리부톡사이드 (6.79g, 0.0706mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프탈렌 (0.44g, 0.0007mol) 톨루엔 100ml을 넣고 3시간 환류 교반하였다. 반응 완료 후 상온 냉각 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 마그네슘설페이트로 처리한 후 감압 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 4-c> (7.6g, 72%)를 얻었다.

[0422] 합성예 4-(5): 화학식 4의 합성

[0423] 하기 반응식 33에 따라, 화학식 4를 합성하였다:

[0424] <반응식 33>



[0425]

[0426] <화합물 29>                      <중간체 4-c>                      <화학식 4>

[0427] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 29>를 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 4-c> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 4> (2.4g, 28%)을 얻었다.

[0428] MS (MALDI-TOF) : m/z 1022.4 [M<sup>+</sup>]

[0429] 합성예 5: 화합물 49의 합성

[0430] 합성예 5-(1): 중간체 5-a의 합성

[0431] 하기 반응식 34에 따라, 중간체 5-a를 합성하였다:

[0432] <반응식 34>



[0433]

[0434]

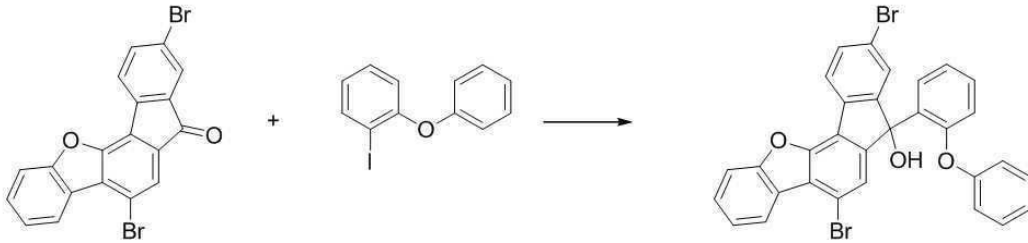
<중간체 5-a>

[0435] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 2-페녹시아닐린 (25.0, 0.135mol)과 염산 30ml, 물 150ml을 넣고 0도로 냉각하여 1시간 교반하였다. 동일 온도에서 소듐나이트리트 (11.2g, 0.162mol)수용액 75ml을 적가한 후 1시간 교반하였다. 요오드화칼륨 (44.8g, 0.270mol) 수용액 75ml을 반응 용액의 온도가 5도를 넘지않게 주의하며 적가하였다. 5시간 상온에서 교반해주고 반응완료 후 소듐티오설페이트 수용액으로 씻은 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 5-a> (22.6g, 56.5%)를 얻었다.

[0436] 합성예 5-(2): 중간체 5-b의 합성

[0437] 하기 반응식 35에 따라, 중간체 5-b를 합성하였다:

[0438] <반응식 35>



[0439]

[0440] <중간체 5-a>

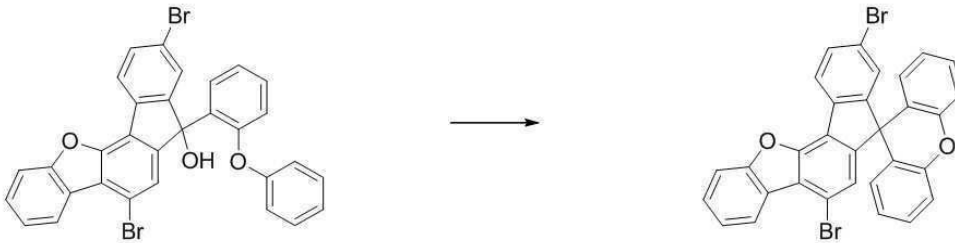
<중간체 5-b>

[0441] 상기 합성예 1-(5)에서 2-브로모바이페닐 대신 <중간체5-a> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 5-b> (19.6g, 70.4%)을 얻었다.

[0442] 합성예 5-(3): 화합물 49의 합성

[0443] 하기 반응식 36에 따라, 중간체 5-c를 합성하였다:

[0444] <반응식 36>



[0445]

[0446] <중간체 5-b>

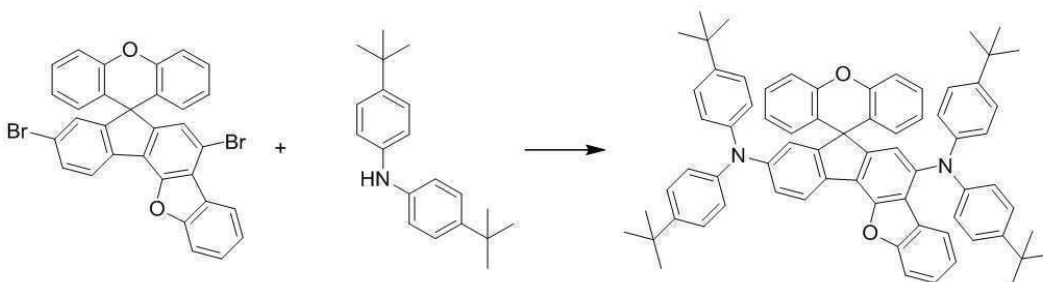
<화합물 49>

[0447] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 5-b> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 49> (14.2g, 74.7%)을 얻었다.

[0448] 합성예 5-(4): 화학식 5의 합성

[0449] 하기 반응식 37에 따라, 화학식 5를 합성하였다:

[0450] <반응식 37>



[0451]

[0452] <화합물 49>

<화학식 5>

[0453] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 49>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 5> (2.4g, 28%)을 얻었다.

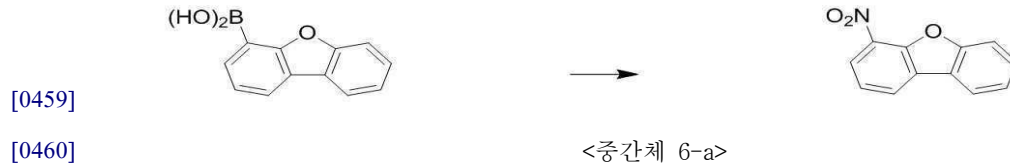
[0454] MS (MALDI-TOF) : m/z 980.5 [M<sup>+</sup>]

[0455] 합성예 6: 화합물 37의 합성

[0456] 합성예 6-(1): 중간체 6-a의 합성

[0457] 하기 반응식 38에 따라, 중간체 6-a를 합성하였다:

[0458] <반응식 38>

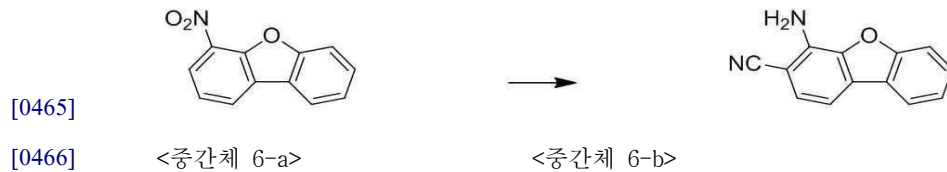


[0461] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-디벤조보론산 (85.0g, 0.401mol), 비스무스(III)나이트레이트 펜타하이드레이트 (99.2g, 0.200mol), 톨루엔 400ml을 넣고 질소분위기에서 70도로 3시간 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각하고 생성된 고체를 여과하였다. 톨루엔으로 씻어준 후 <중간체 6-a> (61.5g, 72%)를 얻었다.

[0462] 합성예 6-(2): 중간체 6-b의 합성

[0463] 하기 반응식 39에 따라 중간체 6-b를 합성하였다:

[0464] <반응식 39>

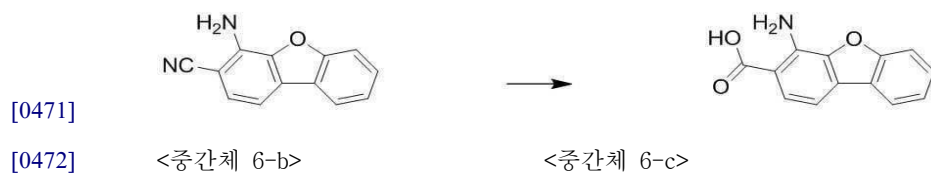


[0467] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 에틸시아노아세테이트 (202.9g, 1.794mol)와 디메틸포름아마이드 500ml을 넣었다. 수산화칼륨 (67.10g, 1.196mol), 사이안화칼륨 (38.95g, 0.598mol)을 넣고 디메틸포름아마이드 200ml을 넣고 상온 교반 하였다. 반응 용액에 <중간체 6-a> (127.5g, 0.737mol)을 조금씩 넣은 후 50도에서 72시간 교반하였다. 반응 완료 후 수산화나트륨 수용액(25%) 200ml을 넣고 환류 교반하였다. 3시간 교반 후 상온 냉각하였고, 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 감압 농축하였고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 6-b> (20.0g, 16%)얻었다.

[0468] 합성예 6-(3): 중간체 6-c의 합성

[0469] 하기 반응식 40에 따라 중간체 6-c를 합성하였다:

[0470] <반응식 40>



[0473] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-b> (20.0g, 0.096mol), 에탄올 600ml, 수산화칼륨 수용액 (142.26g, 2.53mol) 170ml을 넣고 12시간 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 상온 냉각하였다. 반응 용액에 6노말 염산 400ml을 넣고 산성화하였고 생성된 고체는 20분 교반 후 여과하였다. 고체는 에탄올로 씻어주어 <중간체 6-c> (17.0g, 88.5%)얻었다.

[0474] 합성예 6-(4): 중간체 6-d의 합성

[0475] 하기 반응식 41에 따라 중간체 6-d를 합성하였다:

[0476] <반응식 41>





[0478] <중간체 6-c> <중간체 6-d>

[0479] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-c> (17.0g, 0.075mol), 황산 15ml을 넣고 72시간 환류교반하였다. 반응 완료 후 상온 냉각 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 탄산수소나트륨 수용액으로 씻어주었다. 유기층은 감압 농축중에 메탄올을 과량 넣고 생성된 고체를 여과하여 <중간체 6-d> (14.0g, 77.6%)를 얻었다.

[0480] 합성예 6-(5): 중간체 6-e의 합성

[0481] 하기 반응식 42에 따라 중간체 6-e를 합성하였다:

[0482] <반응식 42>



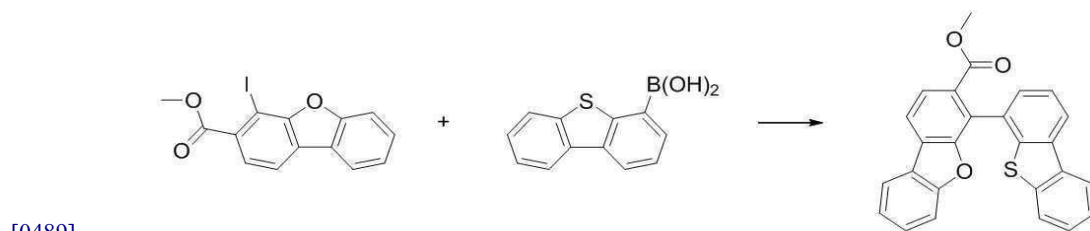
[0484] <중간체 6-d> <중간체 6-e>

[0485] 상기 합성예 5-(1)에서 2-펜옥시아닐린 대신 <중간체 6-d> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-e> (9.1g, 48%)를 얻었다.

[0486] 합성예 6-(6): 중간체 6-f의 합성

[0487] 하기 반응식 43에 따라, 중간체 6-f를 합성하였다:

[0488] <반응식 43>



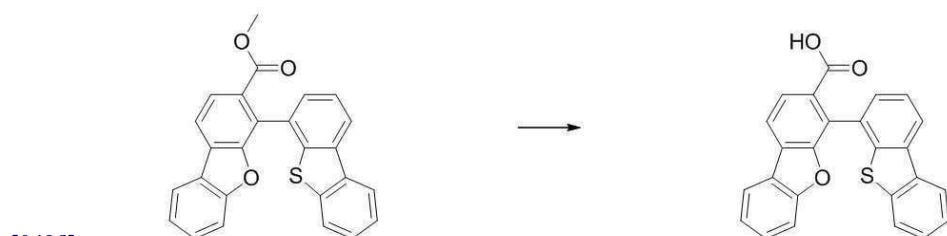
[0490] <중간체 6-e> <중간체 6-f>

[0491] 상기 합성예 1-(1)에서 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 대신 <중간체 6-e>를 4-디벤조퓨란보론산 대신 4-디벤조티오펜보론산 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-f> (20.2g, 84.3%)를 얻었다.

[0492] 합성예 6-(7): 중간체 6-g의 합성

[0493] 하기 반응식 44에 따라, 중간체 6-g를 합성하였다:

[0494] <반응식 44>



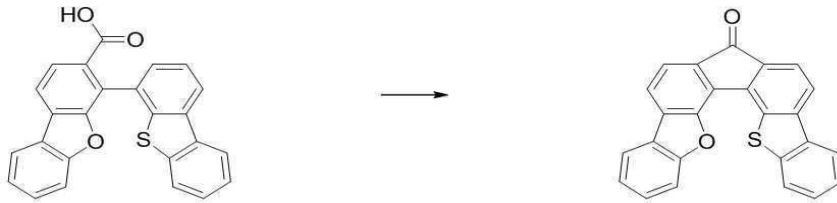
[0496] <중간체 6-f> <중간체 6-g>

[0497] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 6-f> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-g> (16.5g, 84.6%)를 얻었다

[0498] 합성예 6-(8): 중간체 6-h의 합성

[0499] 하기 반응식 45에 따라, 중간체 6-h를 합성하였다:

[0500] <반응식 45>



[0501]

[0502] <중간체 6-g>

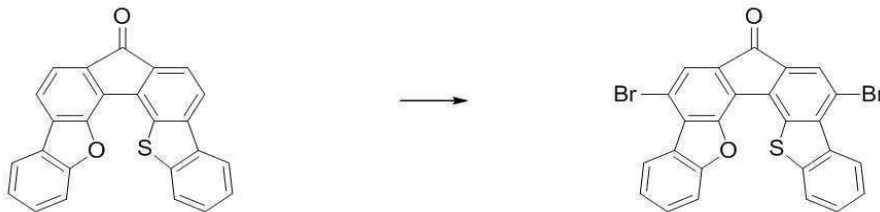
<중간체 6-h>

[0503] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 6-g> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-h> (12.4g, 78.7%)를 얻었다.

[0504] 합성예 6-(9): 중간체 6-i의 합성

[0505] 하기 반응식 46에 따라, 중간체 6-i를 합성하였다:

[0506] <반응식 46>



[0507]

[0508] <중간체 6-h>

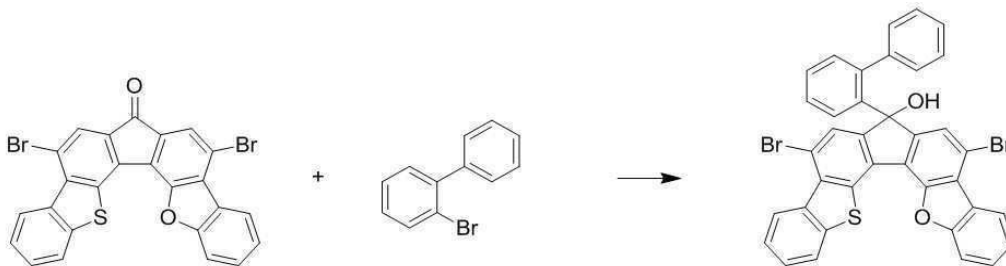
<중간체 6-i>

[0509] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 6-h> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-i> (3g, 62.5%)를 얻었다

[0510] 합성예 6-(10): 중간체 6-j의 합성

[0511] 하기 반응식 47에 따라, 중간체 6-j를 합성하였다:

[0512] <반응식 47>



[0513]

[0514] <중간체 6-i>

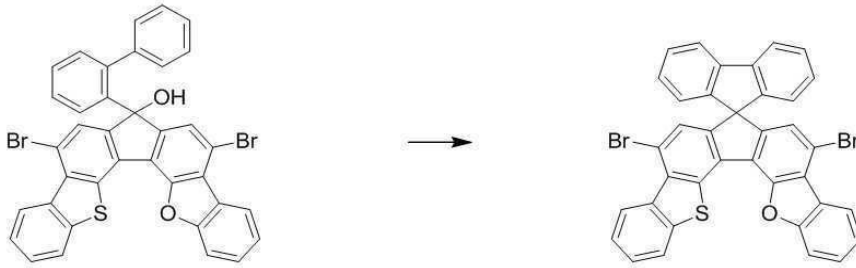
<중간체 6-j>

[0515] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 6-i> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 6-j> (10.2g, 72.0%)을 얻었다.

[0516] 합성예 6-(11): 화합물 37의 합성

[0517] 하기 반응식 48에 따라, 화합물 37을 합성하였다:

[0518] <반응식 48>



[0519]

[0520] <중간체 6-j>

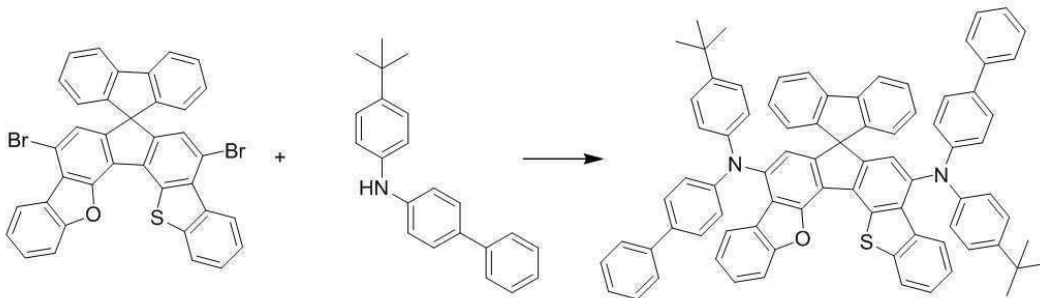
<화합물 37>

[0521] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 6-j> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 37> (8.7g, 87.6%)을 얻었다.

[0522] 합성예 6-(12): 화학식 6의 합성

[0523] 하기 반응식 49에 따라, 화학식 6을 합성하였다:

[0524] <반응식 49>



[0525]

[0526] <화합물 37>

<중간체 4-c>

<화학식 6>

[0527] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 37>을 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 4-c> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 6> (2.8g, 33.8%)을 얻었다.

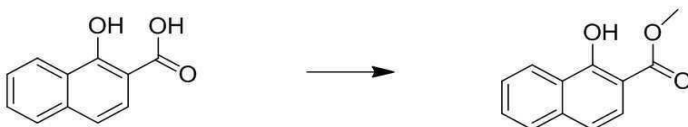
[0528] MS (MALDI-TOF) : m/z 1110.5 [M<sup>+</sup>]

[0529] 합성예 7: 화합물 58의 합성

[0530] 합성예 7-(1): 중간체 7-a의 합성

[0531] 하기 반응식 50에 따라, 중간체 7-a를 합성하였다:

[0532] <반응식 50>



[0533]

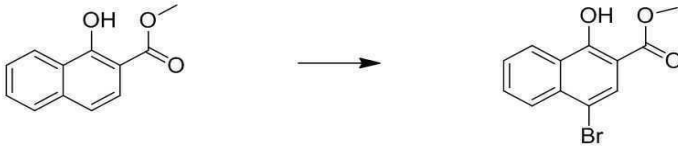
[0534] <중간체 7-a>

[0535] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 1-하이드록시 2-나프탈산 (50g, 266mmol), 메탄올 1000ml, 황산 100ml을 넣고 100시간 환류 교반 하였다. TLC로 반응 종결 확인 후 상온 냉각하였다. 용액은 감압 농축 후 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층을 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과, 감압 농축 후 헵탄을 과량 넣고 결정화하여 <중간체 7-a> (39g, 72.6%)얻었다.

[0536] 합성예 7-(2): 중간체 7-b의 합성

[0537] 하기 반응식 51에 따라 중간체 7-b를 합성하였다:

[0538] <반응식 51>



[0539]

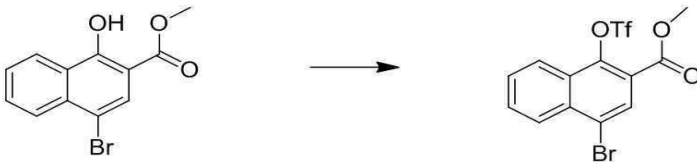
[0540] <중간체 7-a> <중간체 7-b>

[0541] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-a> (39.0g, 193mmol), 아세트산 390ml을 넣고 상온 교반하였다. 아세트산 80ml에 브롬 (11.8ml, 231mmol)을 희석하여 반응용액에 적가 하였다. 반응용액은 실온에서 5시간 교반하였다. 반응 완료후 생성된 고체를 여과하였고, 헵탄 슬러리 후 <중간체 7-b> (50g, 90%)를 얻었다.

[0542] 합성예 7-(3): 중간체 7-c의 합성

[0543] 하기 반응식 52에 따라 중간체 7-c를 합성하였다:

[0544] <반응식 52>



[0545]

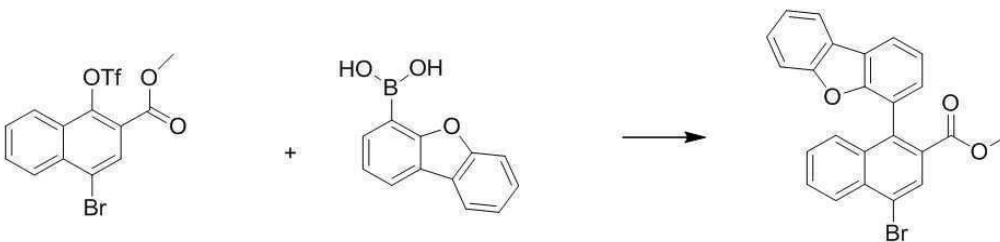
[0546] <중간체 7-b> <중간체 7-c>

[0547] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-b> (50g, 178mmol)과 디클로로메탄을 넣고 교반하였다. 질소분위기에서 피리딘 (28.1g, 356mmol)을 반응용액에 넣고 상온에서 20분 교반하였다. 반응 용액은 0도로 냉각 후 질소분위기에서 트리플루오로메탄설포닉 언하이드라이드 (65.24g, 231mmol)을 적가하였다. 3시간 교반 후 TLC로 반응 종결 확인 후, 물 20ml을 넣고 10분 교반하였다. 반응 용액은 감압 농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 7-c> (45g, 61%)를 얻었다.

[0548] 합성예 7-(4): 중간체 7-d의 합성

[0549] 하기 반응식 53에 따라 중간체 7-d를 합성하였다:

[0550] <반응식 53>



[0551]

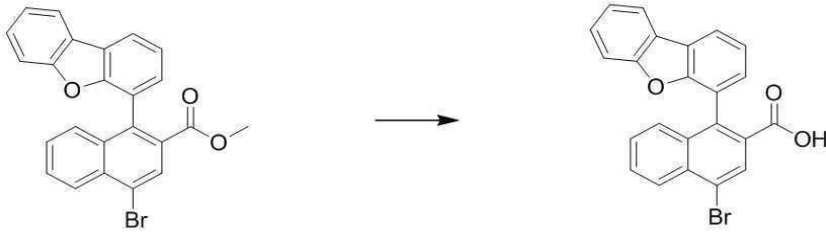
[0552] <중간체 7-c> <중간체 7-d>

[0553] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-c> (45.0g, 0.109mol), 4-디벤조퓨란보론산 (25.4g, 0.120mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.5g, 0.22mmol), 포타슘카보네이트 (30.1g, 0.218mol)을 넣고 톨루엔 300 mL, 에탄올 130mL, 물 90 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80도로 승온시키고 5시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 7-d (22.0g, 46.1%)를 얻었다.

[0554] 합성예 7-(5): 중간체 7-e의 합성

[0555] 하기 반응식 54에 따라 중간체 7-e를 합성하였다:

[0556] <반응식 54>



[0557]

[0558] <중간체 7-d>

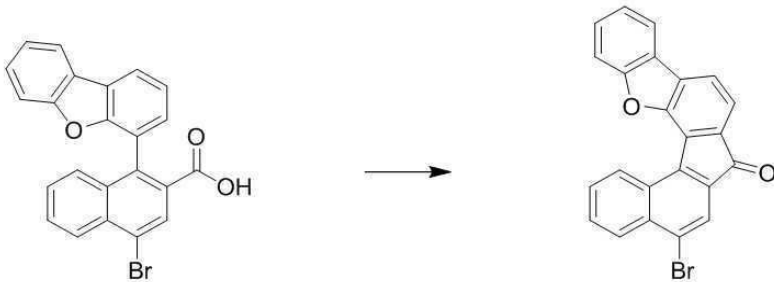
<중간체 7-e>

[0559] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-d> (22.0, 0.051mol), 수산화나트륨 (2.65g, 0.066mol)을 넣고 48시간 환류 교반하였다. 반응 완료 후 실온으로 냉각 하였다. 냉각된 용액에 2-노말 염산을 적가, 산성화하여 생성된 고체는 30분 교반 후 여과하였다. 디클로로메탄과 노말핵산으로 재결정 하여 <중간체 7-e> (17.6g, 82.7%)를 얻었다.

[0560] 합성예 7-(6): 중간체 7-f의 합성

[0561] 하기 반응식 55에 따라 중간체 7-f를 합성하였다:

[0562] <반응식 55>



[0563]

[0564] <중간체 7-e>

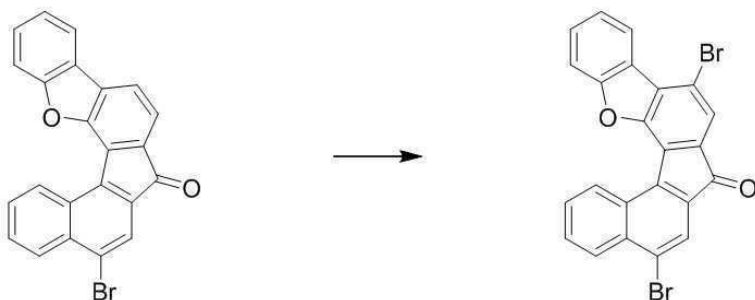
<중간체 7-f>

[0565] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-e> (17.6g, 0.042mol), 메탄술폰산 170ml를 넣고 80도로 승온 하여 3시간 교반하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결확인 후 실온으로 냉각 시켰다. 반응 용액은 얼음물 150ml에 천천히 적가 후 30분 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 물과 메탄올로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔패드에 여과하였다. 여액은 가열 농축 후 아세톤으로 재결정하여 <중간체 7-f> (12g, 71%) 얻었다.

[0566] 합성예 7-(7): 중간체 7-g의 합성

[0567] 하기 반응식 56에 따라 중간체 7-g를 합성하였다:

[0568] <반응식 56>



[0569]

[0570] <중간체 7-f>

<중간체 7-g>

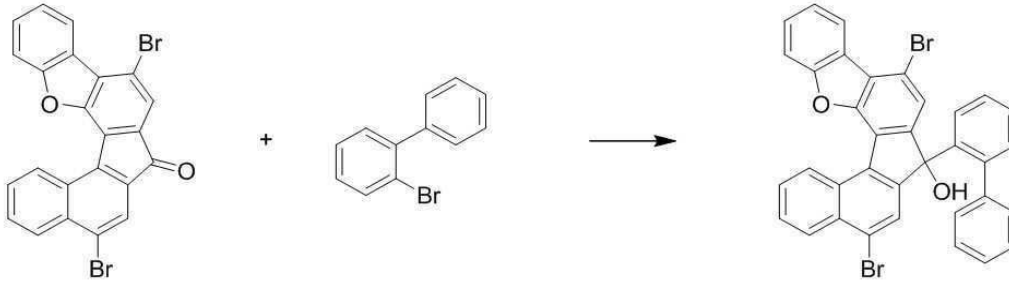
[0571] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 7-f> (12.0g, 0.030mol)와 디클로로메탄 360ml을 넣었다. 실온에서 교반

하는 중에 브롬 (3.1ml, 0.06mol)을 디클로로메탄 40ml에 희석하여 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였으며 반응 완료 후 메탄올 100ml을 넣어 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 1,2-디클로로벤젠과 아세톤으로 재결정하여 <중간체 7-g> (10.3g, 71.7%)를 얻었다.

[0572] 합성예 7-(8): 중간체 7-h의 합성

[0573] 하기 반응식 57에 따라 중간체 7-h를 합성하였다:

[0574] <반응식 57>



[0575]

[0576] <중간체 7-g>

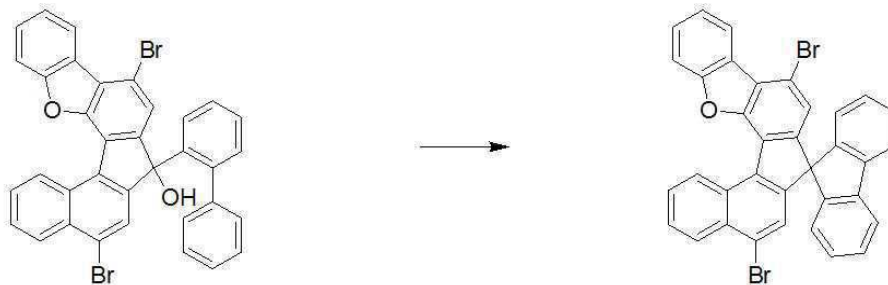
<중간체 7-h>

[0577] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 7-g>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 7-h> (10.0g, 73.4%)을 얻었다.

[0578] 합성예 7-(9): 화합물 58의 합성

[0579] 하기 반응식 58에 따라 화합물 58을 합성하였다:

[0580] <반응식 58>



[0581]

[0582] <중간체 7-h>

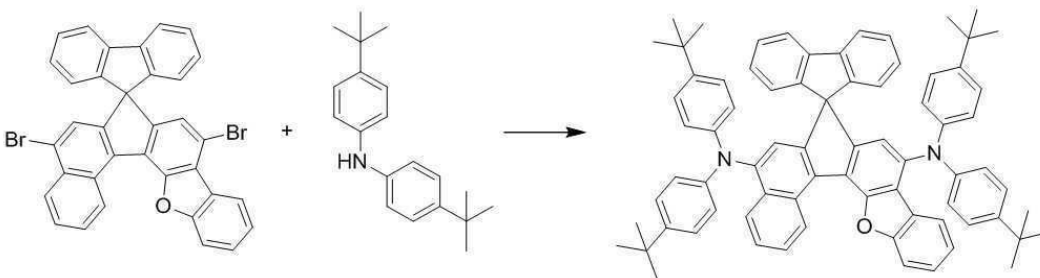
<화합물 58>

[0583] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 7-h> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 58> (6.3g, 64.8%)을 얻었다.

[0584] 합성예 7-(10): 화학식 7의 합성

[0585] 하기 반응식 59에 따라 화학식 7를 합성하였다:

[0586] <반응식 59>



[0587]

[0588] <화합물 58>

<화학식 7>

[0589] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 58> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 7> (3.0g, 36.1%)을 얻었다.

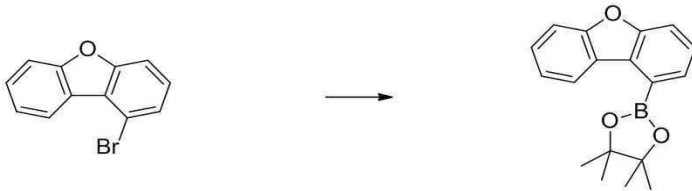
[0590] MS (MALDI-TOF) : m/z 1014.5 [M<sup>+</sup>]

[0591] **합성예 8: 화학식 59의 합성**

[0592] 합성예 8-(1): 중간체 8-a의 합성

[0593] 하기 반응식 60에 따라 중간체 8-a를 합성하였다:

[0594] <반응식 60>



[0595]

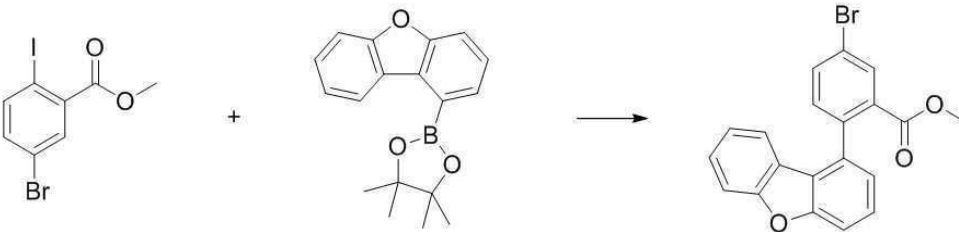
[0596] <중간체 8-a>

[0597] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 1-브로모디벤조퓨란 (20.0g, 0.081mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (26.7g, 0.105mol), [1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센]디클로로팔라듐 (1.3g, 0.002mol), 포타슘아세테이트 (19.9g, 0.202mol), 1,4-다이옥산 200ml을 넣고 10시간 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드를 여과하였다. 여액은 감압 농축 후 컬럼분리하였고 디클로로메탄과 헵탄으로 재결정하여 <중간체 8-a> (17.0g, 70%)를 얻었다.

[0598] 합성예 8-(2): 중간체 8-b의 합성

[0599] 하기 반응식 61에 따라, 중간체 8-b를 합성하였다:

[0600] <반응식 61>



[0601]

[0602] <중간체 8-a>

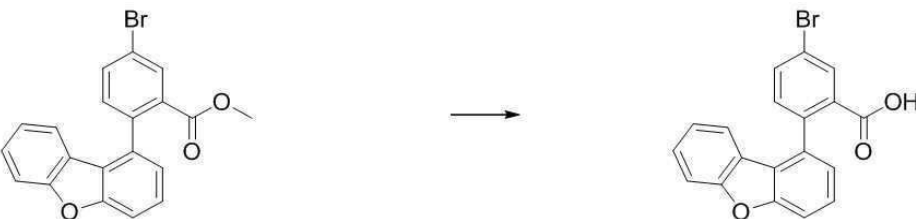
<중간체 8-b>

[0603] 상기 합성예 1-(1)에서 4-디벤조퓨란보론산 대신 <중간체 8-a> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 8-b> (13.1g, 68.9%)을 얻었다.

[0604] 합성예 8-(3): 중간체 8-c의 합성

[0605] 하기 반응식 62에 따라, 중간체 8-c를 합성하였다:

[0606] <반응식 62>



[0607]

[0608] <중간체 8-b>

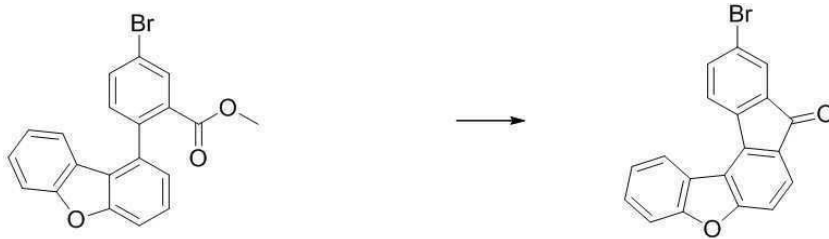
<중간체 8-c>

[0609] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 8-b> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 8-c> (11g, 87%)을 얻었다.

[0610] 합성예 8-(4): 중간체 8-d의 합성

[0611] 하기 반응식 63에 따라, 중간체 8-d를 합성하였다:

[0612] <반응식 63>



[0613] <중간체 8-c>

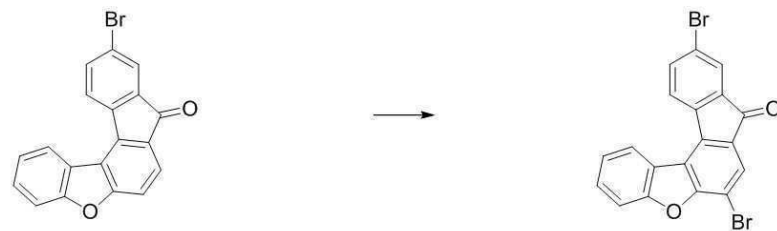
<중간체 8-d>

[0614] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 8-c> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 8-d> (9.0g, 86%)을 얻었다.

[0615] 합성예 8-(5): 중간체 8-e의 합성

[0616] 하기 반응식 64에 따라, 중간체 8-e를 합성하였다:

[0617] <반응식 64>



[0618] <중간체 8-d>

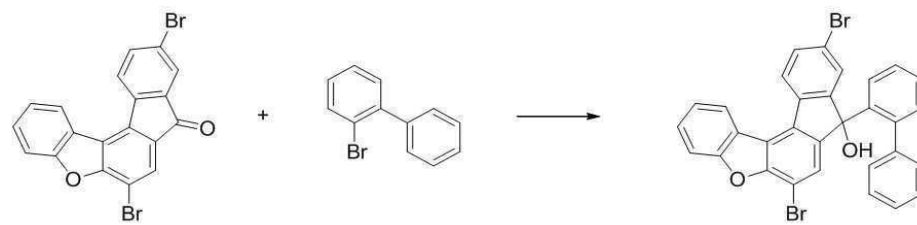
<중간체 8-e>

[0619] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 8-d> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 8-e> (6.7g, 60.7%)을 얻었다.

[0620] 합성예 8-(6): 중간체 8-f의 합성

[0621] 하기 반응식 65에 따라, 중간체 8-f를 합성하였다:

[0622] <반응식 65>



[0623] <중간체 8-e>

<중간체 8-f>

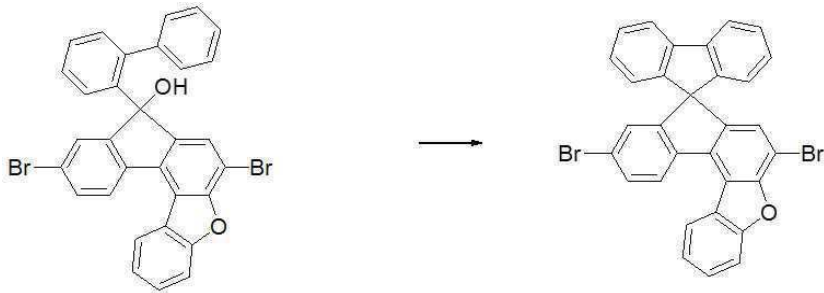
[0624] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 8-e> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 8-f> (5.2g, 55%)을 얻었다.

[0625] 합성예 8-(7): 화합물 59의 합성

[0626] 하기 반응식 66에 따라 화합물 59를 합성하였다:



[0630] <반응식 66>



[0631]

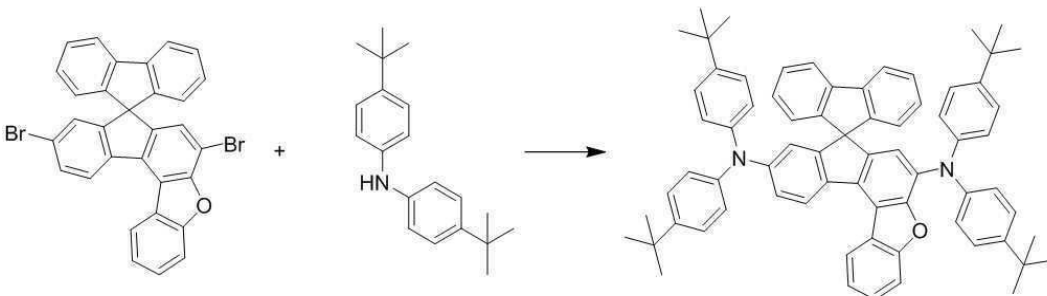
[0632] <중간체 8-f> <화합물 59>

[0633] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 8-f> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 59> (4.3g, 85.3%)을 얻었다.

[0634] 합성예 8-(8): 화학식 8의 합성

[0635] 하기 반응식 67에 따라 화학식 8을 합성하였다:

[0636] <반응식 67>



[0637]

[0638] <화합물 59> <화학식 8>

[0639] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 59> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 8> (2.5g, 34%)을 얻었다.

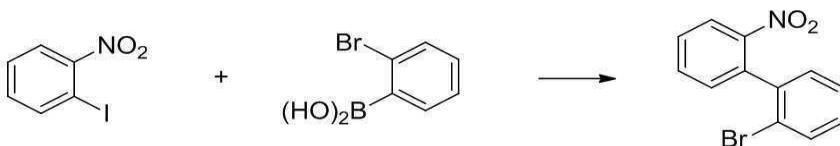
[0640] MS (MALDI-TOF) : m/z 964.5 [M<sup>+</sup>]

[0641] 합성예 9: 화학식 61의 합성

[0642] 합성예 9-(1): 중간체 9-a의 합성

[0643] 하기 반응식 68에 따라, 중간체 9-a를 합성하였다:

[0644] <반응식 68>



[0645]

[0646] <중간체 9-a>

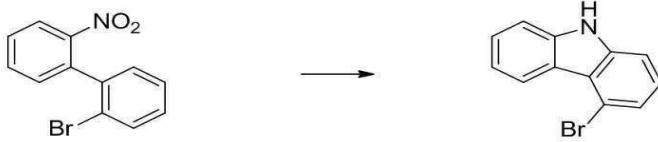
[0647] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 2-아이오도나이트로벤젠 (15.0g, 0.060mol), 2-브로모페닐보론산 (13.3g, 0.066mol), 팔라듐아세테이트 (0.67g, 0.003mol), 포타슘카보네이트 (16.6 g, 0.120mol), 트리페닐포스핀 (2.37g, 0.009mol)을 넣고 톨루엔 525 mL, 에탄올 60ml, 물 60 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 100도로 승온시키고 18시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 9-a> (14.0g, 83.6%)를

얻었다.

[0648] 합성예 9-(2): 중간체 9-b의 합성

[0649] 하기 반응식 69에 따라, 중간체 9-b를 합성하였다:

[0650] <반응식 69>



[0651]

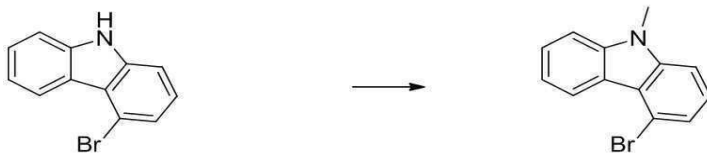
[0652] <중간체 9-a> <중간체 9-b>

[0653] 250ml 둥근바닥플라스크에 <중간체 9-a> (14.0g, 0.050mol), 트리페닐포스핀 (33.01g, 0.126mol), N,N-다이메틸아세트아마이드 (100ml)을 넣고 180도에서 14시간 교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 후 물 200ml에 붓고 교반하였다. 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 분리 감압농축하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 9-b> (7.0g, 56.5%)얻었다.

[0654] 합성예 9-(3): 중간체 9-c의 합성

[0655] 하기 반응식 70에 따라, 중간체 9-c를 합성하였다:

[0656] <반응식 70>



[0657]

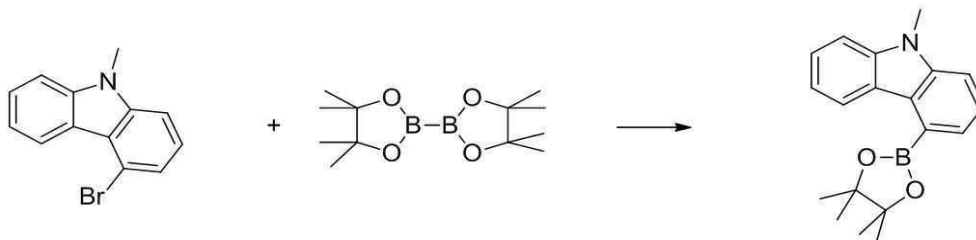
[0658] <중간체 9-b> <중간체 9-c>

[0659] 250ml 둥근바닥플라스크에 <중간체 9-b> (7.0g, 0.028mol), 테트라하이드로퓨란 140ml을 넣고 소듐하이드라이드 (60%) (1.19g, 0.029mol) 상온에서 30분 교반 후 0도로 냉각 교반하였다. 냉각된 반응 용액에 아이오도메탄 (3.5ml, 0.057mol)을 적가 후 온도를 상온으로 올려 18시간 교반하였다. 반응 완료되면 물 100ml에 붓고 에틸아세테이트로 추출하여 유기층 분리하였다. 유기층은 무수황산마그네슘으로 무수처리 후 여과 감압 농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 9-c> (7.2g, 92.7%)를 얻었다.

[0660] 합성예 9-(4): 중간체 9-d의 합성

[0661] 하기 반응식 71에 따라, 중간체 9-d를 합성하였다:

[0662] <반응식 71>



[0663]

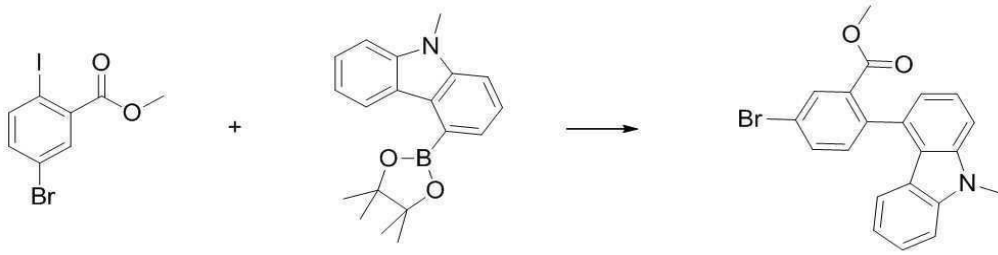
[0664] <중간체 9-c> <중간체 9-d>

[0665] 상기 합성예 8-(1)에서 1-브로모디벤조퓨란 대신 <중간체 9-c>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-d> (6.1g, 71.7%)을 얻었다.

[0666] 합성예 9-(5): 중간체 9-e의 합성

[0667] 하기 반응식 72에 따라, 중간체 9-e를 합성하였다:

[0668] <반응식 72>



[0669]

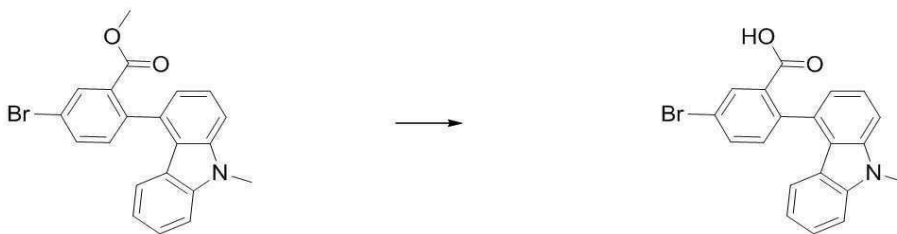
[0670] <중간체 9-d> <중간체 9-e>

[0671] 상기 합성예 1-(1)에서 4-디벤조퓨란보론산 대신 <중간체 9-d>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-e> (5.2g, 73.7%)을 얻었다

[0672] 합성예 9-(6): 중간체 9-f의 합성

[0673] 하기 반응식 73에 따라, 중간체 9-f를 합성하였다:

[0674] <반응식 73>



[0675]

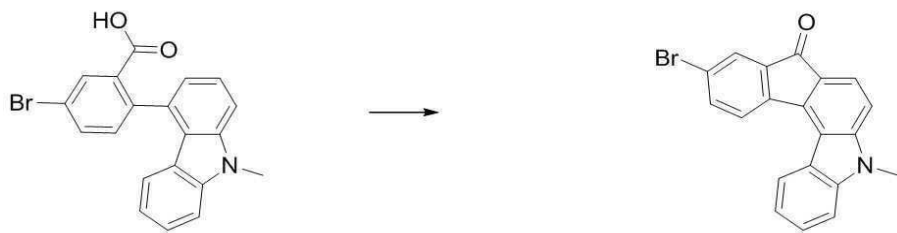
[0676] <중간체 9-e> <중간체 9-f>

[0677] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 9-e> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-f> (8.2g, 85%)을 얻었다.

[0678] 합성예 9-(7): 중간체 9-g의 합성

[0679] 하기 반응식 74에 따라, 중간체 9-g를 합성하였다:

[0680] <반응식 74>



[0681]

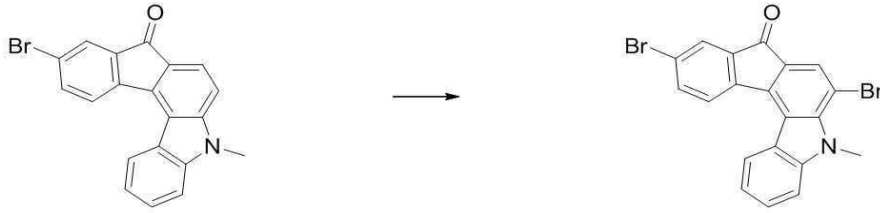
[0682] <중간체 9-f> <중간체 9-g>

[0683] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 9-f> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-g> (6.7g, 85.8%)을 얻었다.

[0684] 합성예 9-(8): 중간체 9-h의 합성

[0685] 하기 반응식 75에 따라, 중간체 9-h를 합성하였다:

[0686] <반응식 75>



[0687]

[0688] <중간체 9-g>

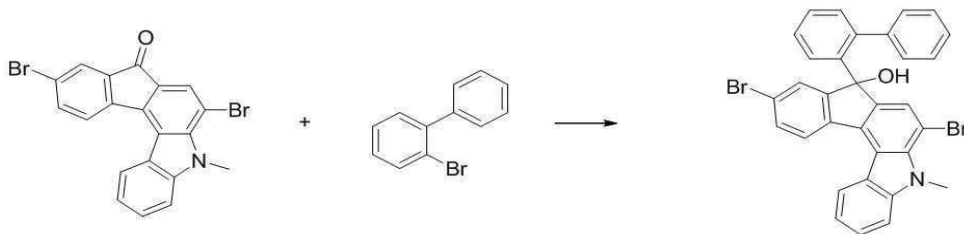
<중간체 9-h>

[0689] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 9-g> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-h> (4.3g, 52.7%)을 얻었다.

[0690] 합성예 9-(9): 중간체 9-i의 합성

[0691] 하기 반응식 76에 따라, 중간체 9-i를 합성하였다:

[0692] <반응식 76>



[0693]

[0694] <중간체 9-h>

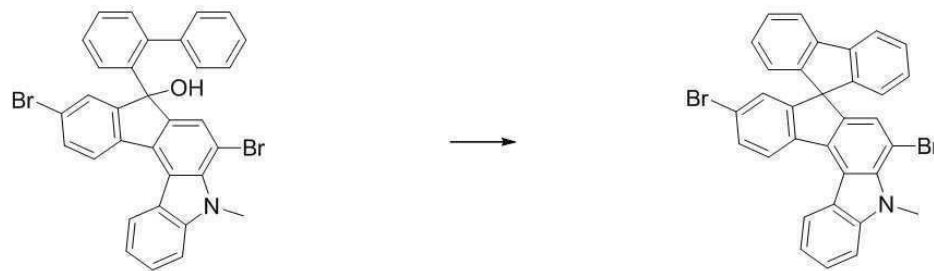
<중간체 9-i>

[0695] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 9-h> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 9-i> (4.0g, 68.9%)을 얻었다.

[0696] 합성예 9-(10): 화합물 61의 합성

[0697] 하기 반응식 77에 따라, 화합물 61을 합성하였다:

[0698] <반응식 77>



[0699]

[0700] <중간체 9-i>

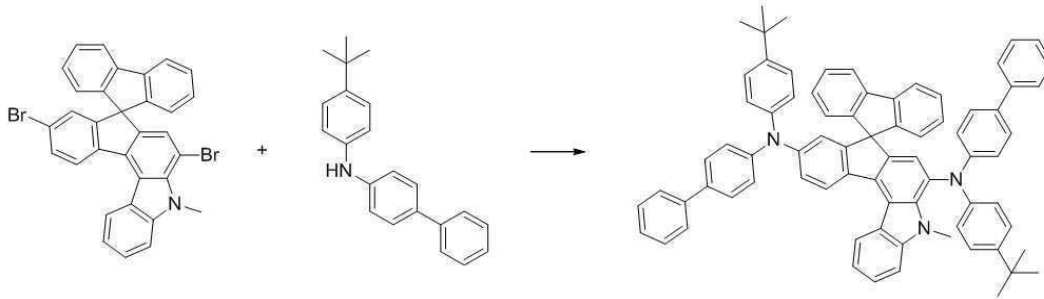
<화합물 61>

[0701] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 9-i> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 61> (3.2g, 82.5%)을 얻었다.

[0702] 합성예 9-(11): 화학식 9의 합성

[0703] 하기 반응식 78에 따라, 화학식 9를 합성하였다:

[0704] <반응식 78>



[0705]

[0706] <화합물 61> <중간체 4-c> <화학식 9>

[0707] 상기 합성에 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 61>을 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 4-c> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 9> (2.3g, 40.7%)를 얻었다.

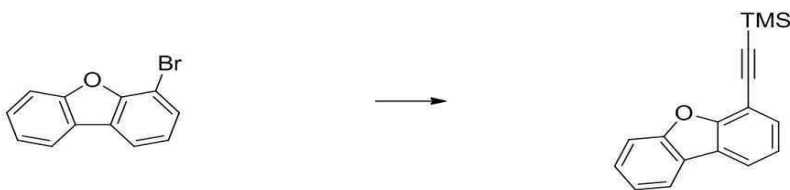
[0708] MS (MALDI-TOF) : m/z 1017.5 [M<sup>+</sup>]

[0709] **합성예 10: 화합물 64의 합성**

[0710] 합성예 10-(1): 중간체 10-a의 합성

[0711] 하기 반응식 79에 따라, 중간체 10-a를 합성하였다:

[0712] <반응식 79>



[0713]

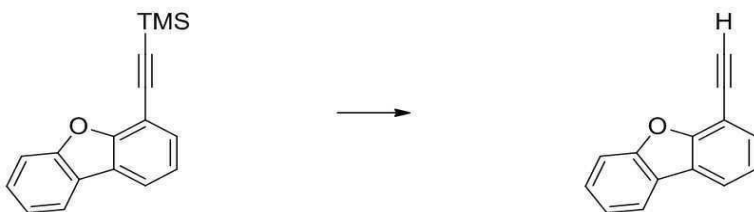
[0714] <중간체 10-a>

[0715] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-브로모디벤조퓨란 (100.0g, 0.405mol), 에틸닐 트리메틸실란 (47.7g, 0.486mol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (9.92g, 0.012mol), 요오드화구리 (2.31g, 0.012mol), 트리페닐포스핀 (10.6g, 0.040mol), 트리에틸아민 700ml을 넣고 질소분위기에서 5시간 환류교반 하였다. 반응완료 후 상온으로 냉각하고 헵탄 500ml 넣어 반응 종료하였다. 셀라이트와 실리카겔패드를 깔고 여과 하였다. 여액은 감압 농축하여 <중간체 10-a> (130g, 84%) 얻었다.

[0716] **합성예 10-(2): 중간체 10-b의 합성**

[0717] 하기 반응식 80에 따라, 중간체 10-b를 합성하였다:

[0718] <반응식 80>



[0719]

[0720] <중간체 10-a> <중간체 10-b>

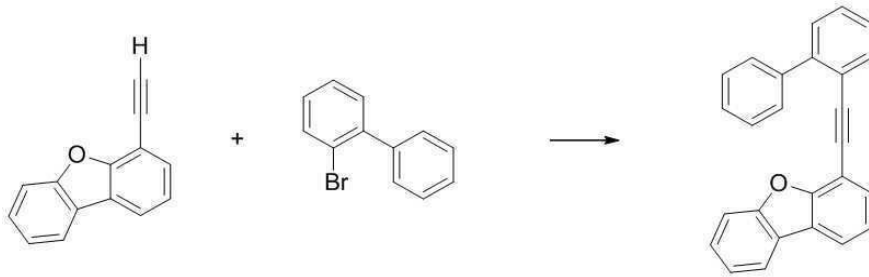
[0721] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 10-a> (130g, 0.492mol), 탄산칼륨 (101.9g, 0.738mol), 메탄올 650ml, 테트라하이드로퓨란 650ml을 넣고 실온에서 2시간 교반하였다. 반응완료 후 헵탄 500ml을 넣어 반응을 종료하였다. 반응용액은 여과하고 여액은 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 분리하여 마그네슘설페이트로 무

수처리 후 여과하여 감압농축 하여 오일형태의 <중간체 10-b> (82g, 84%) 얻었다.

[0722] 합성예 10-(3): 중간체 10-c의 합성

[0723] 하기 반응식 81에 따라, 중간체 10-c를 합성하였다:

[0724] <반응식 81>



[0725] <중간체 10-b>

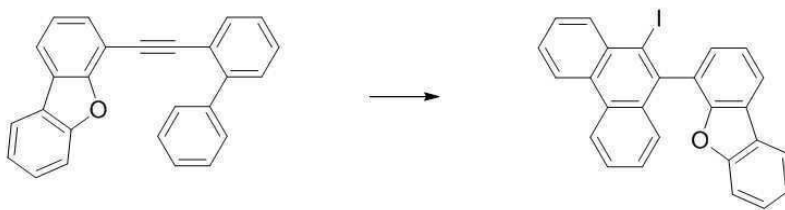
[0726] <중간체 10-c>

[0727] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 2-브로모바이페닐 (66.0g, 0.283mol), <중간체 10-b> (65.3g, 0.340mol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (6.94g, 0.008mol), 요오드화구리(1.62g, 0.008mol), 트리페닐포스핀 (7.4g, 0.028mol), 트리에틸아민 500ml을 넣고 질소분위기에서 5시간 환류교반 하였다. 반응완료 후 상온으로 냉각하고 헵탄 400ml 넣어 반응 종료하였다. 셀라이트와 실리카겔패드를 깔고 여과하였다. 여액은 감압 농축하고 생성된 고체를 여과하여 <중간체 10-c> (80g, 82%) 얻었다.

[0728] 합성예 10-(4): 중간체 10-d의 합성

[0729] 하기 반응식 82에 따라, 중간체 10-d를 합성하였다:

[0730] <반응식 82>



[0731] <중간체 10-c>

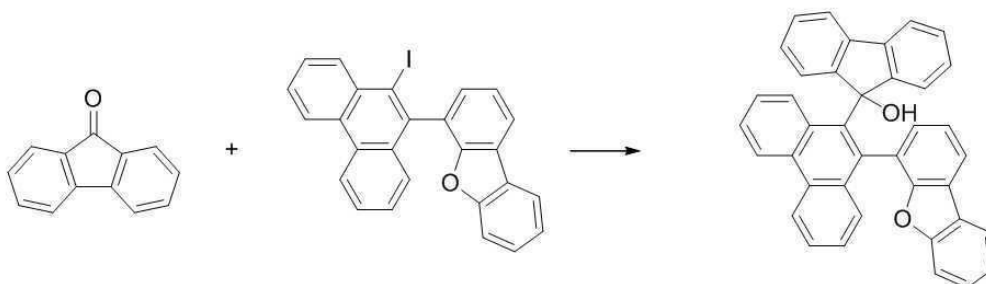
[0732] <중간체 10-d>

[0733] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 10-c> (80.0g, 0.232mol)을 디클로로메탄 960ml에 녹여 넣고 질소분위기에서 -78도로 냉각하였다. 냉각된 용액에 일염화아이오딘 (278.4ml, 0.279mol)을 적가하고 상온에서 12시간 교반하였다. 반응 완료 후 소듐사이오설페이트 포화 수용액을 넣고 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하여 유기층을 분리하고 감압농축하였다. 메탄올로 결정을 잡아 <중간체 10-d> (67g, 61.3%) 얻었다.

[0734] 합성예 10-(5): 중간체 10-e의 합성

[0735] 하기 반응식 83에 따라, 중간체 10-e를 합성하였다:

[0736] <반응식 83>



[0737]

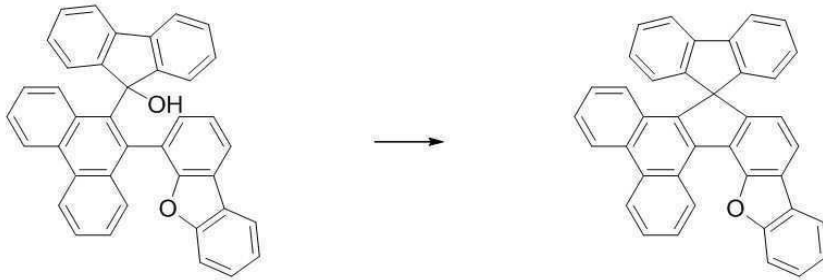
[0738] <중간체 10-d> <중간체 10-e>

[0739] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 10-d> (54.8g, 0.117mol)과 테트라하이드로퓨란을 150ml 넣어 녹인 후 질소분위기에서 -78도로 냉각하였다. 냉각된 용액에 1.6몰 노말부틸리튬 (62.4ml, 0.1mol)을 적가하고 동일 온도에서 1시간 교반하였다. 9-플로오레논 (15.0g, 0.083mol)을 테트라하이드로퓨란 50ml에 녹여 적가하고 상온에서 8시간 교반하였다. 반응 완료 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과하여 감압농축하여 오일형태의 <중간체 10-e> (33.2g, 76%)를 얻었다.

[0740] 합성예 10-(6): 중간체 10-f의 합성

[0741] 하기 반응식 84에 따라, 중간체 10-f를 합성하였다:

[0742] <반응식 84>



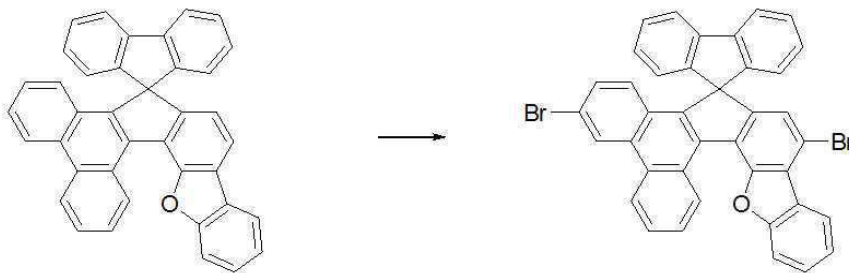
[0743] <중간체 10-e> <중간체 10-f>

[0745] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 10-e> (33.3g, 0.063mol)과 아세트산 330ml, 황산 3ml을 넣고 3시간 환류 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H<sub>2</sub>O, 메탄올로 씻어주어 <중간체 10-f> (28.6g, 88%)를 얻었다.

[0746] 합성예 10-(7): 화합물 64의 합성

[0747] 하기 반응식 85에 따라, 화합물 64를 합성하였다:

[0748] <반응식 85>



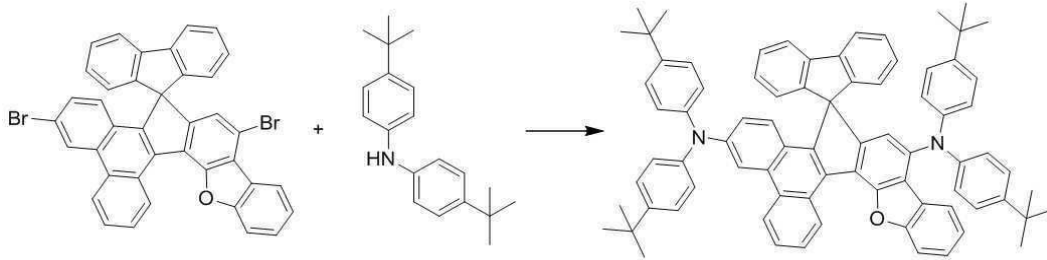
[0749] <중간체 10-f> <화합물 64>

[0751] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 10-f> (20.0g, 0.039mol)와 디클로로메탄 200ml을 넣어 녹였다. 실온에서 교반하는 중에 브롬 (6ml, 0.118mol)을 디클로로메탄 40ml에 희석하여 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였으며 반응 완료 후 메탄올 100ml을 넣어 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 1,2-디클로로벤젠과 아세톤으로 재결정하여 <화합물 64> (16g, 60%)를 얻었다.

[0752] 합성예 10-(8): 화학식 10의 합성

[0753] 하기 반응식 86에 따라, 화학식 10을 합성하였다:

[0754] <반응식 86>



[0755]

[0756] <화합물 64>

<화학식 10>

[0757] 상기 합성에 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 64> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 10> (2.5g, 31%)을 얻었다.

[0758] MS (MALDI-TOF) : m/z 1064.5 [M<sup>+</sup>]

[0759] **합성예 11: 화학물 73의 합성**

[0760] 합성예 11-(1): 중간체 11-a의 합성

[0761] 하기 반응식 87에 따라, 중간체 11-a를 합성하였다:

[0762] <반응식 87>



[0763]

[0764] <중간체 7-d>

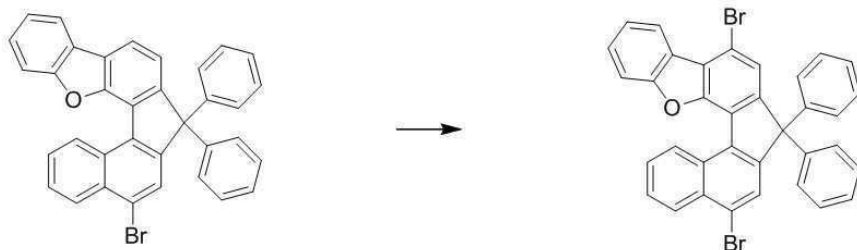
<중간체 11-a>

[0765] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 브로모벤젠 (25.46g, 0.163mol)과 테트라하이드로퓨란 170ml을 넣고 질소분위 기에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 1.6M 노말부틸리튬 (95.6ml, 0.153mol)을 적가하였다. 동일 온도에서 1시간 교반 후 <중간체 7-d> (22.0g, 0.051mol)을 넣은 후 상온에서 3시간 교반 하였다. 반응 완료 후 물 50ml을 넣고 30분 교반하였다. 에틸아세테이트와 물로 추출 후 유기층은 분리하여 감압 농축 하였다. 농축된 물질에 아세트산 200ml, 염산 1ml을 넣고 80도로 승온 교반하였다. 반응 완료 후 상온으로 냉각하고 생성된 고체는 여과 하였다. 메탄올로 씻어준 후 <중간체 11-a> (20.0g, 73%)를 얻었다.

[0766] 합성예 11-(2): 화학물 73의 합성

[0767] 하기 반응식 88에 따라, 화학물 73을 합성하였다:

[0768] <반응식 88>



[0769]

[0770] <중간체 11-a>

<화학물 73>

[0771] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-a> (20.0g, 0.037mol)와 클로로포름 600ml을 넣었다. 실온에서 교반

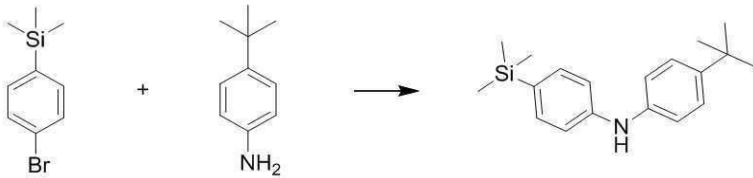


하는 중에 브롬 (5.7ml, 0.112mol)을 클로로포름 40ml에 희석하여 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였으며 반응 완료 후 메탄올 100ml을 넣어 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 1,2-디클로로벤젠과 아세톤으로 재결정하여 <화합물 73> (14.0g, 61.7%)를 얻었다.

[0772] 합성예 11-(3): 중간체 11-b의 합성

[0773] 하기 반응식 89에 따라, 중간체 11-b를 합성하였다:

[0774] <반응식 89>



[0775]

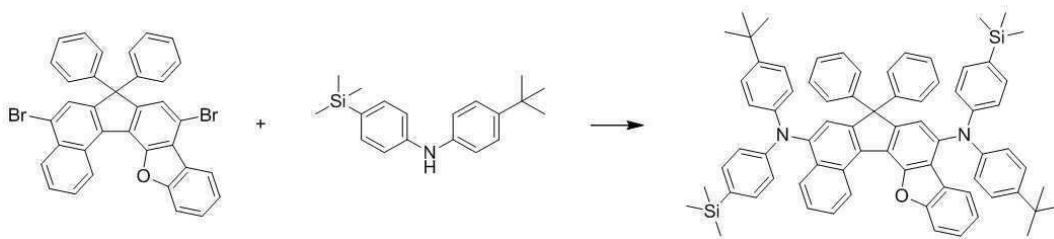
<중간체 11-b>

[0777] 상기 합성예 4-(4)에서 4-브로모바이페닐 대신 1-브로모-4-(트리메틸실릴)벤젠을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 11-b> (13.1g, 72.1%)을 얻었다.

[0778] 합성예 11-(4): 화학식 11의 합성

[0779] 하기 반응식 90에 따라, 화학식 11을 합성하였다:

[0780] <반응식 90>



[0781]

<화합물 73>      <중간체 11-b>      <화학식 11>

[0783] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 73>을 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 11-b> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 11> (3.0g, 35%)을 얻었다.

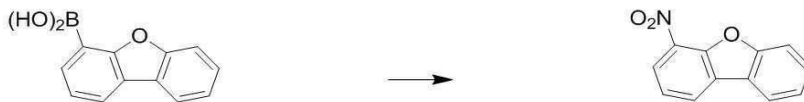
[0784] MS (MALDI-TOF) : m/z 1048.5 [M<sup>+</sup>]

[0785] 합성예 12: 화합물 105의 합성

[0786] 합성예 12-(1): 중간체 12-a의 합성

[0787] 하기 반응식 91에 따라, 중간체 12-a를 합성하였다:

[0788] <반응식 91>



[0789]

<중간체 12-a>

[0791] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-디벤조퓨란보론산 (85.0g, 0.401mol), 비스무스(III)나이트레이트 펜타하이드레이트 (99.2g, 0.200mol), 톨루엔 400ml을 넣고 질소분위기에서 70도로 3시간 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각하고 생성된 고체를 여과하였다. 톨루엔으로 씻어준 후 <중간체 12-a> (61.5g, 72%)를 얻었다.

[0792] 합성예 12-(2): 중간체 12-b의 합성

[0793] 하기 반응식 92에 따라 중간체 12-b를 합성하였다:

[0794] <반응식 92>



[0796] <중간체 12-a> <중간체 12-b>

[0797] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 에틸시아노아세테이트 (202.9g, 1.794mol)와 디메틸포름아마이드 500ml을 넣었다. 수산화칼륨 (67.10g, 1.196mol), 사이안화칼륨 (38.95g, 0.598mol)을 넣고 디메틸포름아마이드 200ml을 넣고 상온 교반 하였다. 반응 용액에 <중간체 12-a> (127.5g, 0.737mol)을 조금씩 넣은 후 50도에서 72시간 교반하였다. 반응 완료 후 수산화나트륨 수용액(25%) 200ml을 넣고 환류 교반하였다. 3시간 교반 후 상온 냉각하였고, 에틸아세테이트와 물로 추출 하였다. 유기층은 분리하여 감압 농축 하였고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 12-b> (20.0g, 16%)얻었다.

[0798] 합성예 12-(3): 중간체 12-c의 합성

[0799] 하기 반응식 93에 따라 중간체 12-c를 합성하였다:

[0800] <반응식 93>



[0802] <중간체 12-b> <중간체 12-c>

[0803] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 12-b> (20.0g, 0.096mol), 에탄올 600ml, 수산화칼륨 수용액 (142.26g, 2.53mol) 170ml을 넣고 12시간 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 상온 냉각하였다. 반응 용액에 6노말 염산 400ml을 넣고 산성화하였고 생성된 고체는 20분 교반 후 여과하였다. 고체는 에탄올로 씻어준 후 <중간체 12-c> (17.0g, 88.5%)얻었다.

[0804] 합성예 12-(4): 중간체 12-d의 합성

[0805] 하기 반응식 94에 따라 중간체 12-d를 합성하였다:

[0806] <반응식 94>



[0808] <중간체 12-c> <중간체 12-d>

[0809] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 12-c> (17.0g, 0.075mol), 황산 15ml을 넣고 72시간 환류교반하였다. 반응 완료 후 상온 냉각 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 탄산수소나트륨 수용액으로 씻어주었다. 유기층은 감압 농축중에 메탄올을 과량 넣고 생성된 고체를 여과하여 <중간체 12-d> (14.0g, 77.6%)를 얻었다.

[0810] 합성예 12-(5): 중간체 12-e의 합성

[0811] 하기 반응식 95에 따라 중간체 12-e를 합성하였다:

[0812] <반응식 95>



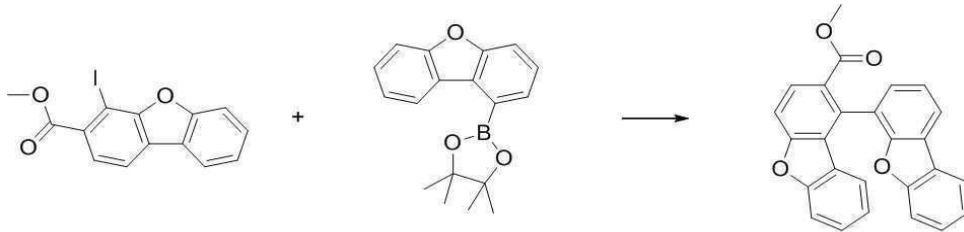
[0814] <중간체 12-d> <중간체 12-e>

[0815] 상기 합성예 5-(1)에서 2-펜옥시아닐린 대신 <중간체 12-d>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-e> (9.1g, 48%)을 얻었다.

[0816] 합성예 12-(6): 중간체 12-f의 합성

[0817] 하기 반응식 96에 따라 중간체 12-f를 합성하였다:

[0818] <반응식 96>



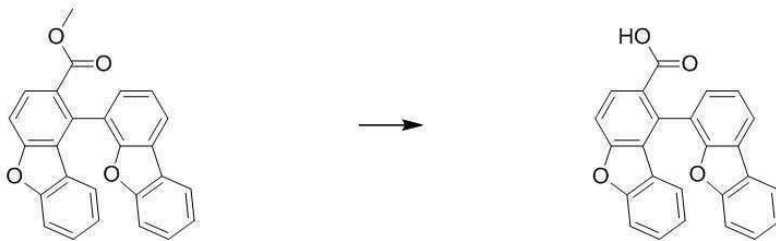
[0819] <중간체 12-e> <중간체 8-a> <중간체 12-f>

[0821] 상기 합성예 8-(2)에서 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 대신 <중간체 12-e>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-f> (5.3g, 52.3%)를 얻었다.

[0822] 합성예 12-(7): 중간체 12-g의 합성

[0823] 하기 반응식 97에 따라 중간체 12-g를 합성하였다:

[0824] <반응식 97>



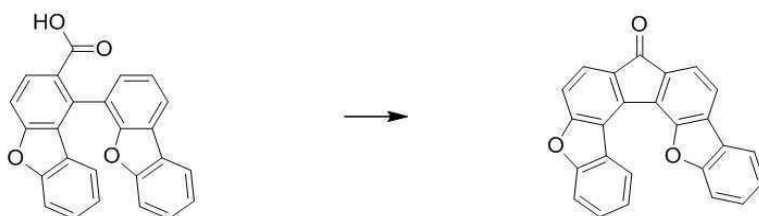
[0825] <중간체 12-f> <중간체 12-g>

[0827] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 12-f>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-g> (4.5g, 88.1%)를 얻었다.

[0828] 합성예 12-(8): 중간체 12-h의 합성

[0829] 하기 반응식 98에 따라 중간체 12-h를 합성하였다:

[0830] <반응식 98>



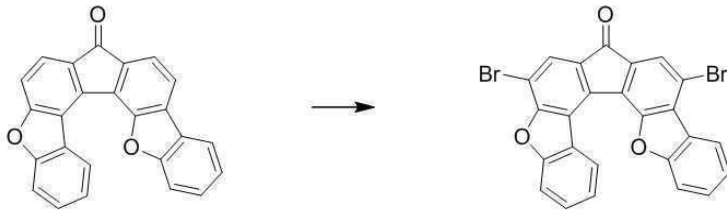
[0831] <중간체 12-g> <중간체 12-h>

[0833] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 12-g>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-h> (3.8g, 88.8%)를 얻었다.

[0834] 합성예 12-(9): 중간체 12-i의 합성

[0835] 하기 반응식 99에 따라 중간체 12-i를 합성하였다:

[0836] <반응식 99>



[0837]

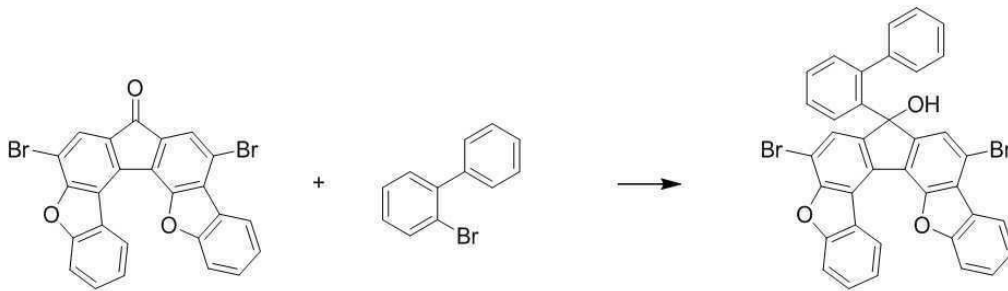
[0838] <중간체 12-h> <중간체 12-i>

[0839] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 12-h>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-i> (3g, 55%)를 얻었다

[0840] 합성예 12-(10): 중간체 12-j의 합성

[0841] 하기 반응식 100에 따라 중간체 12-j를 합성하였다:

[0842] <반응식 100>



[0843]

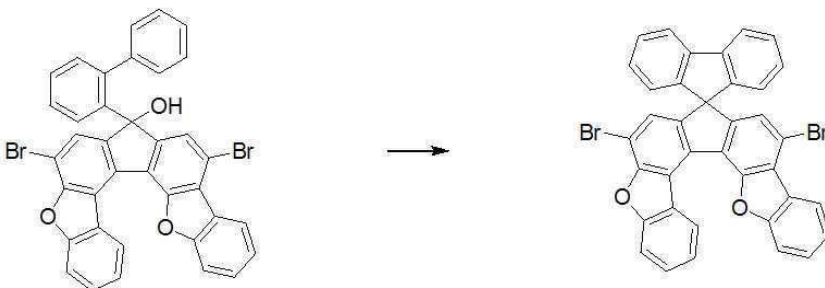
[0844] <중간체 12-i> <중간체 12-j>

[0845] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 12-i>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 12-j> (2.5g, 64%)를 얻었다

[0846] 합성예 12-(11): 화합물 105의 합성

[0847] 하기 반응식 101에 따라 화합물 105를 합성하였다:

[0848] <반응식 101>



[0849]

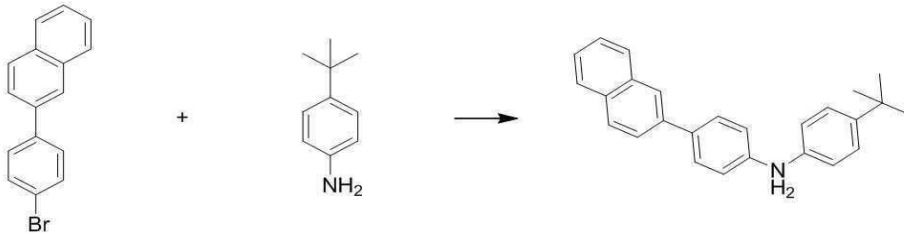
[0850] <중간체 12-j> <화합물 105>

[0851] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 12-j>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 105> (2.2g, 90.4%)를 얻었다.

[0852] 합성예 12-(12): 중간체 12-k의 합성

[0853] 하기 반응식 102에 따라 중간체 12-k를 합성하였다:

[0854] <반응식 102>



[0855]

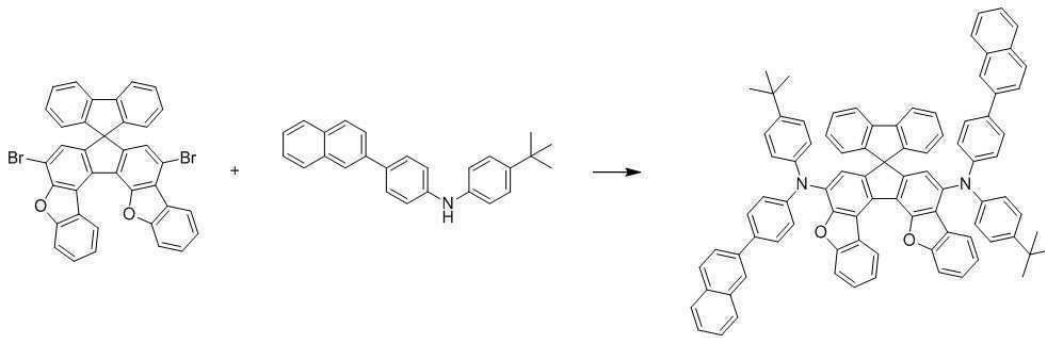
[0856] <중간체 12-k>

[0857] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 1-브로모-4-(2-나프틸)벤젠 (10.0g, 0.035mol), 4-터셔리부틸아닐린 (5.8g, 0.039mol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (0.65g, 0.0007mol), 소듐터셔리부톡사이드 (6.79g, 0.0706mol), 2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프탈렌 (0.44g, 0.0007mol) 톨루엔 100ml을 넣고 3시간 환류 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 감압 농축 하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리정제하여 <중간체 12-k> (10g, 80%)을 얻었다.

[0858] 합성예 12-(13): 화학식 12의 합성

[0859] 하기 반응식 103에 따라 화학식 12를 합성하였다:

[0860] <반응식 103>



[0861]

[0862] <화합물 105> <중간체 12-k> <화학식 12>

[0863] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 105>를 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 12-k> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 12> (1.6g, 38%)를 얻었다.

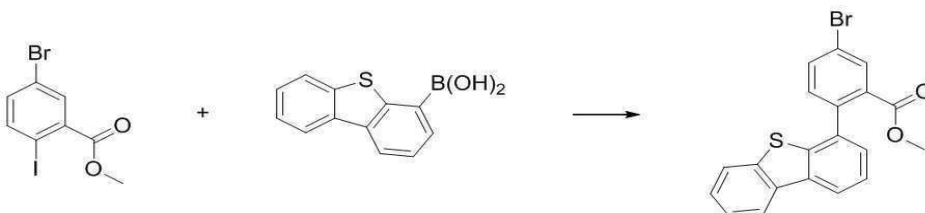
[0864] MS (MALDI-TOF) : m/z 1194.5 [M<sup>+</sup>]

[0865] 합성예 13: 화합물 14의 합성

[0866] 합성예 13-(1): 중간체 13-a의 합성

[0867] 하기 반응식 104에 따라, 중간체 13-a를 합성하였다:

[0868] <반응식 104>



[0869]

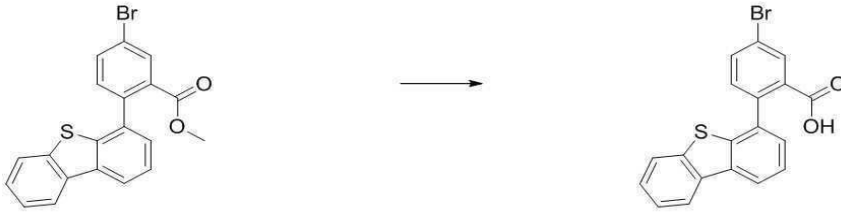
[0870] <중간체 13-a>

[0871] 상기 합성예 1-(1)에서 4-디벤조퓨란보론산 대신 4-디벤조티오오펜보론산을 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 13-a> (18.0g, 61.8%)을 얻었다.

[0872] 합성예 13-(2): 중간체 13-b의 합성

[0873] 하기 반응식 105에 따라, 중간체 9-b를 합성하였다:

[0874] <반응식 105>



[0875] <중간체 13-a>

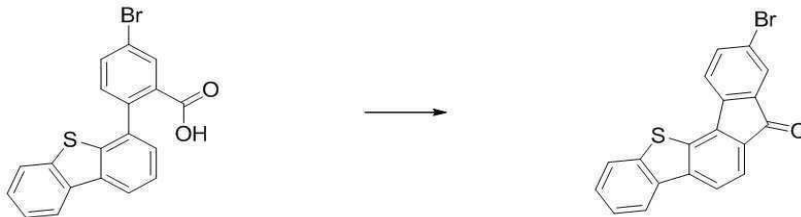
<중간체 13-b>

[0877] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 13-a>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 13-b> (15.0g, 86.5%)을 얻었다.

[0878] 합성예 13-(3): 중간체 13-c의 합성

[0879] 하기 반응식 106에 따라, 중간체 13-c를 합성하였다:

[0880] <반응식 106>



[0881] <중간체 13-b>

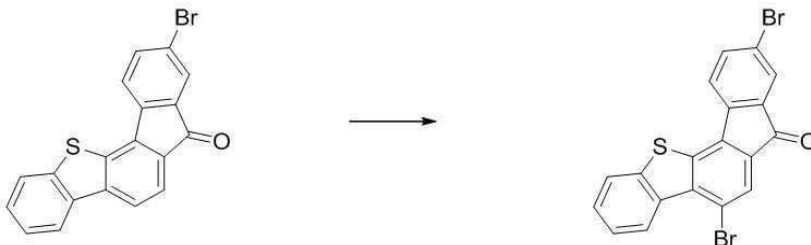
<중간체 13-c>

[0883] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 13-b> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 13-c> (12.0g, 83.9%)을 얻었다.

[0884] 합성예 13-(4): 중간체 13-d의 합성

[0885] 하기 반응식 107에 따라 중간체 13-d를 합성하였다:

[0886] <반응식 107>



[0887] <중간체 13-c>

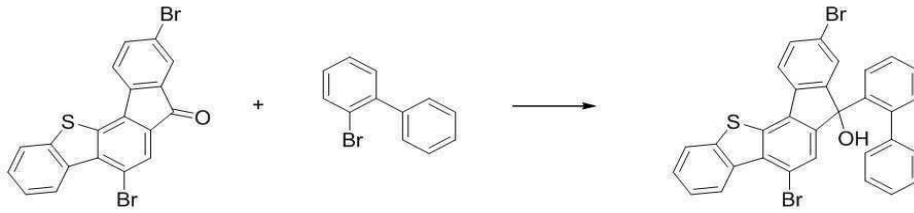
<중간체 13-d>

[0889] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 13-c> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 13-d> (11.0g, 75.4%)을 얻었다.

[0890] 합성예 13-(5): 중간체 13-e의 합성

[0891] 하기 반응식 108에 따라 중간체 13-e를 합성하였다:

[0892] <반응식 108>



[0893]

[0894] <중간체 13-d>

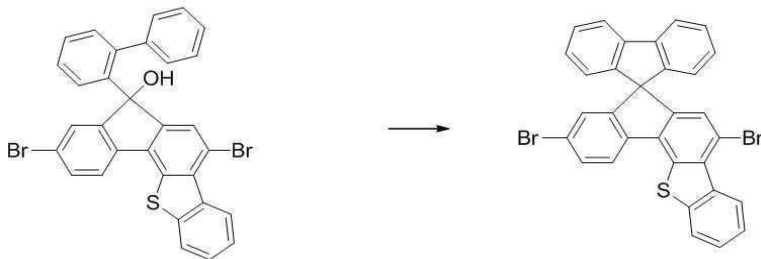
<중간체 13-e>

[0895] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 13-d> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 13-e> (11.2g, 75.6%)을 얻었다.

[0896] 합성예 13-(6): 화합물 14의 합성

[0897] 하기 반응식 109에 따라 화합물 14를 합성하였다:

[0898] <반응식 109>



[0899]

[0900] <중간체 13-e>

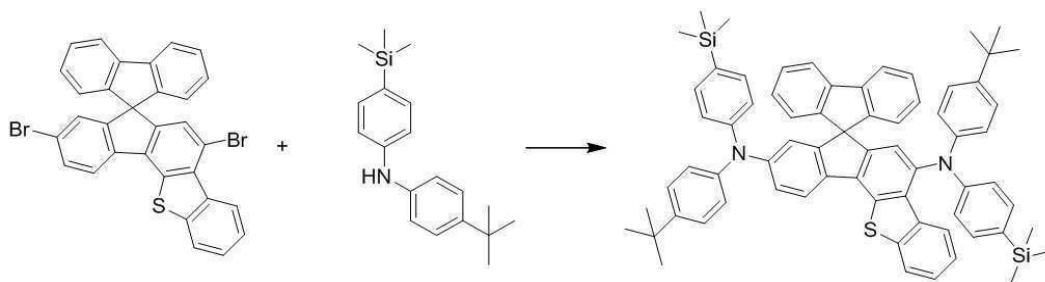
<화합물 14>

[0901] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 13-e> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화합물 14> (8.7g, 80.1%)을 얻었다.

[0902] 합성예 13-(7): 화학식 13의 합성

[0903] 하기 반응식 110에 따라 화학식 13을 합성하였다:

[0904] <반응식 110>



[0905]

[0906] <화합물 14>

<중간체 11-b>

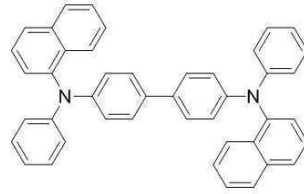
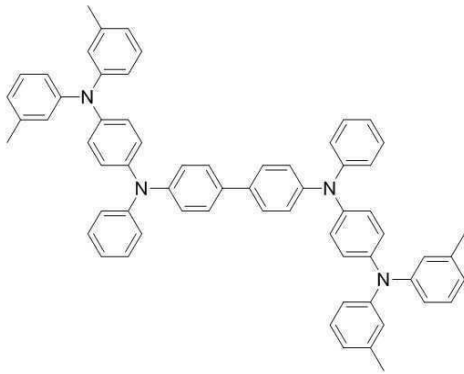
<화학식 13>

[0907] 상기 합성예 1-(7)에서 <화합물 1> 대신 <화합물 14>를 비스(4-터셔리부틸페닐)아민 대신 <중간체 11-b> 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 13> (3.2g, 36.6%)을 얻었다.

[0908] 실시예 1 ~ 8: 유기발광소자의 제조

[0909] ITO 글래스의 발광면적이 2mm\*2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이  $1 \times 10^{-7}$  torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 DNTPD(700 Å),  $\alpha$ -NPD(300 Å) 순으로 성막한 후 [BH1]과하기 표1에 기재된 본 발명에 의한 화합물 3%를 혼합하여 성막(250Å)한 다음, 이후에 전자 수송층으

로 [화학식 E-1]과 [화학식 E-2]을 1:1의 비로 300 Å, 전자 주입층으로 [화학식 E-1]을 5 Å, Al (1000 Å)의 순서로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다. 상기 유기발광 소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다.

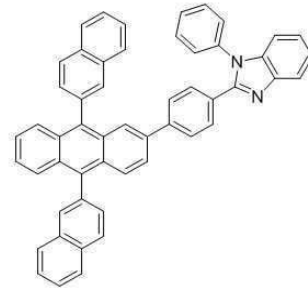
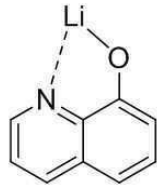
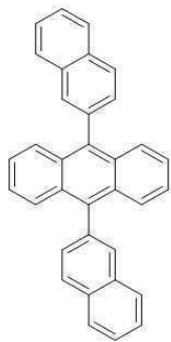


[0910]

[0911]

[DNTPD]

[α-NPD]



[0912]

[0913]

[BH1]

[화학식E-1]

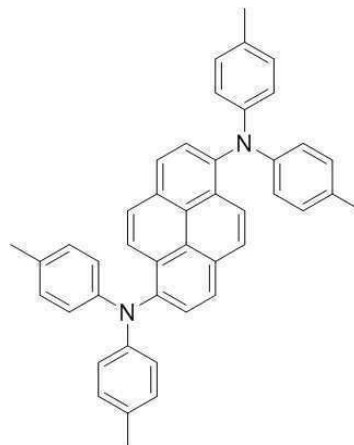
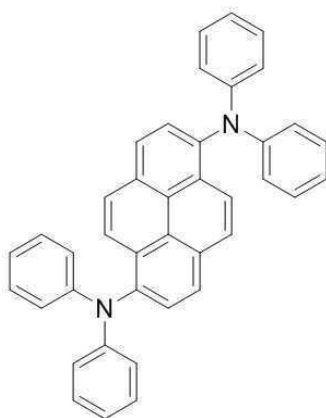
[화학식E-2]

[0914]

**비교예 1 ~ 2**

[0915]

상기 실시예 1 내지 11에서 사용된 화합물 대신 [BD1] 및 [BD2]을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기발광소자를 제작하였으며, 상기 유기발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정하였다. 상기 [BD1] 및 [BD2]의 구조는 다음과 같다.



[0916]

[0917]

[BD1]

[BD2]

[0918]

실시예 1 내지 11과, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 유기발광소자에 대하여, 전압, 전류, 휘도, 색 좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다. T97은 휘도가 초기휘도에 비해 97%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.



표 1

	전압	전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	T97
비교예 1 [BD1]	4.1	10	515	0.143	0.150	42
비교예 2 [BD2]	4.0	10	550	0.141	0.154	40
실시예 1 [화학식 1]	3.8	10	750	0.130	0.133	98
실시예 2 [화학식 4]	3.8	10	650	0.133	0.115	113
실시예 3 [화학식 5]	3.8	10	801	0.138	0.110	120
실시예 4 [화학식 7]	3.8	10	980	0.132	0.181	110
실시예 5 [화학식 8]	3.8	10	679	0.141	0.116	121
실시예 6 [화학식 10]	3.8	10	880	0.136	0.133	110
실시예 7 [화학식 11]	3.8	10	850	0.130	0.164	118
실시예 8 [화학식 12]	3.8	10	816	0.134	0.121	120

[0919]

[0920]

상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 의한 아민 화합물은 종래기술에 의한 비교예 1 및 비교예 2의 화합물을 사용한 경우보다 훨씬 휘도와 발광 효율이 우수하며, 장수명의 우수한 소자특성을 보여줄 수 있어, 유기발광 소자로서 응용가능성 높은 것을 나타내고 있다.

도면

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10