



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월27일
 (11) 등록번호 10-1120917
 (24) 등록일자 2012년01월30일

(51) Int. Cl.
C07D 307/91 (2006.01) *C07D 333/76* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0054903
 (22) 출원일자 2009년06월19일
 심사청구일자 2009년06월19일
 (65) 공개번호 10-2010-0136685
 (43) 공개일자 2010년12월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 US20080315754 A1
 KR1020080112325 A
 KR1020080080306 A

(73) 특허권자
주식회사 두산
 서울특별시 중구 장충단로 275 (을지로6가)
 (72) 발명자
홍진석
 경기도 수원시 장안구 창훈로40번길 27-9, 302호 (연무동)
김경수
 대전광역시 유성구 노은로 353, 송림마을 305동 1905호 (하기동)
김태형
 경기도 용인시 수지구 만현로 79, 만현마을 현대 아이파크 501동 703호 (상현동)
 (74) 대리인
조우제, 김기효

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최원철

(54) 아미노 안트라센 유도체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

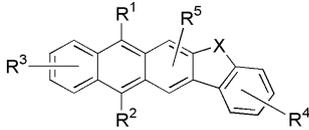
본 발명은 화학식 1로 표시되는 신규 아미노 안트라센 유도체 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 소자 특성이 우수한 안트라센 모이어티(moiety)와 형광 특성이 우수한 플루오렌 등의 모이어티(moiety)가 서로 결합된 코어, 예를 들면 인데노안트라센 코어를 가지면서, 상기 코어에 화학식 2로 표시되는 아민기가 하나 이상 치환된 아미노 안트라센 유도체, 및 상기 아미노 안트라센 유도체를 발광층 물질로 이용하여 효율, 구동 전압 및 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]

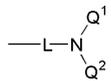


화학식 1에서, X는 CR⁶R⁷, NR⁶, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiR⁶R⁷로 이루어진 군에서 선택되며,

R¹ 내지 R⁷은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기 및 하기 화학식 2로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택되며,

이때 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 이상은 상기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

[화학식 2]



화학식 2에서, Q¹ 및 Q²는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기 및 C₆~C₄₀의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

L은 단일결합, C₅~C₄₀의 아릴렌기 또는 C₅~C₄₀의 헤테로아릴렌기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R¹ 내지 R⁷, Q¹ 및 Q²의 상기 C₁~C₄₀의 알킬기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기 및 C₆~C₄₀의 아릴알킬기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, C₁~C₄₀의 알킬기, C₁~C₄₀의 알콕시기 및 C₆~C₄₀의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 것이 특징인 화학식 1로 표시되는 화합물.

청구항 3

(i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제1항 또는 제2항에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징인 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인 것이 특징인 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규 안트라센 유도체 및 이를 발광층 물질로 이용하여 효율, 구동 전압 및 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기 전계 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜 주는 현상을 말한다. 유기 전계 발광 현상을 이용하는 유기 전계 발광 소자는 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함 할 수 있다.

[0003] 이러한 유기 전계 발광 소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극으로부터 각각 정공과 전자가 주입이 되며 이들은 발광층에서 재결합되어 전자-정공 쌍인 엑시톤(exciton)을 형성한다. 분자의 파이 전자(pi-electron)가 여기된 상태의 구조를 가진 엑시톤은 다시 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 빛으로 변환시킨다. 최근에는 발광하는 빛의 색순도와 효율을 높이기 위하여 엑시톤을 형성하는 발광층에 소량의 형광성 염료 또는 인광성 염료를 도핑(doping)하는 방법이 알려져 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 분자보다 에너지 대역간극이 작은 형광성 또는 인광성 염료 (이하, '도판트'라 약칭함)를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 이송되어 효율이 높은 빛을 내는 원리이다.

[0004] 종래에는 8-하이드로퀴놀린 알루미늄염(8-hydroquinoline aluminum salt)과 여러 가지 다양한 녹색 빛을 내는 물질을 호스트로 사용하고 있으나, 발광 효율과 수명 부분에 아직도 개선해야 할 문제점들이 남아 있다.

발명의 내용

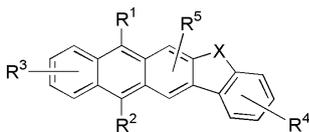
해결 하고자하는 과제

[0005] 상기 문제점을 해결하고자, 본 발명은 발광효율, 휘도를 향상시킬 수 있고 저전압 구동이 가능한 신규 발광 물질 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

과제 해결수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



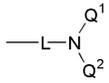
[0007]

[0008] 화학식 1에서, X는 CR⁶R⁷, NR⁶, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiR⁶R⁷로 이루어진 군에서 선택되며,

[0009] R¹ 내지 R⁷은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기, C₅~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기 및 하기 화학식 2로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

[0010] 이때 R¹ 내지 R⁴ 중 하나 이상은 상기 화학식 2로 표시되는 치환기이며,

화학식 2



[0011]

[0012]

화학식 2에서, Q¹ 및 Q²는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기, C₅~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며,

[0013]

L은 단일결합, C₁~C₄₀의 알킬렌기, C₂~C₄₀의 알케닐렌기, C₂~C₄₀의 알키닐렌기, C₅~C₄₀의 아릴렌기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴렌기, C₅~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴알킬렌기, C₃~C₄₀의 시클로알킬렌기 및 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택된다.

[0014]

또한, 본 발명은 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

[0015]

상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0016]

상기 유기 전계 발광 소자에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인 것이 바람직하다.

효과

[0017]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료로 채택하는 경우, 종래의 발광물질을 사용하는 경우에 비해 발광효율, 휘도, 전력효율, 구동전압 및 수명 면에서 우수한 특성을 나타내며, 이에 따라 풀 칼라 유기 EL 패널에서 성능 극대화 및 수명 향상에도 큰 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 소자 특성이 우수한 안트라센 모이어티(moiety)와 형광 특성이 우수한 플루오렌 등의 모이어티(moiety)가 서로 결합된 코어, 예를 들면 인테노안트라센 코어를 가지면서, 상기 코어에 화학식 2로 표시되는 아민기가 하나 이상 치환된 아미노 안트라센 유도체이다.

[0019]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광능력을 가진 물질로서, 바람직하게는 녹색 또는 옐로우색 발광능력을 가진 물질이다.

[0020]

본 발명의 화합물에서, 상기 R¹ 내지 R⁷, Q¹ 및 Q²의 상기 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기, C₅~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₅~C₄₀의 아릴아미노기, C₅~C₄₀의 디아릴아미노기, C₆~C₄₀의 아릴알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 아미노기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 비치환된 것일 수 있다.

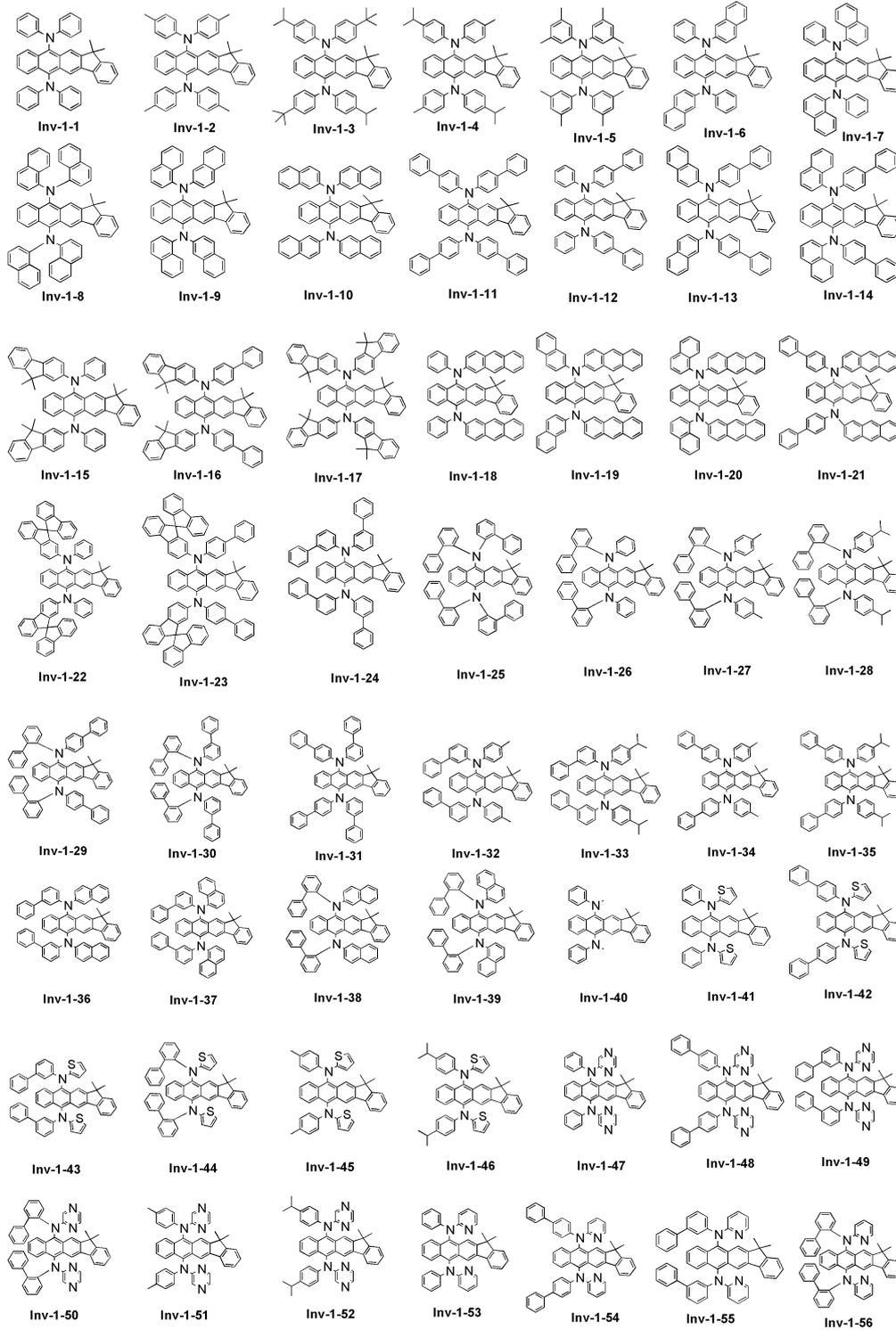
[0021]

또한, 상기 R¹ 내지 R⁷, Q¹ 및 Q²의 상기 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₅~C₄₀의 아릴기, C₅~C₄₀의 헤테로아릴기, C₅~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₅~C₄₀의 아릴아미노기, C₅~C₄₀의 디아릴아미노기, C₆~C₄₀의 아릴알킬기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기에 치환되어 도입되는 치환기 중에서 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 아미노기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기는, 각각 독립적으로 중수

소, 할로젠, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₁~C₄₀의 아미노기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기 및 C₅~C₄₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 제2치환기로 추가적으로 치환되거나; 또는 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하거나 스피로 결합을 할 수 있다.

[0022] 아래 화학식 3에 수록된 화합물들은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 이에 한정되는 것은 아니다.

화학식 3

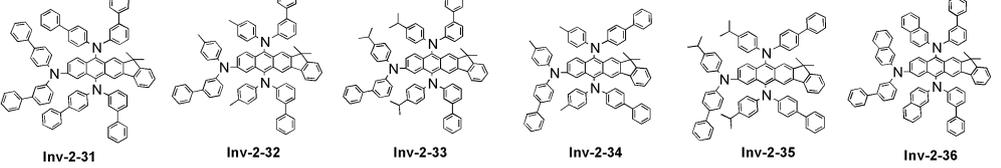
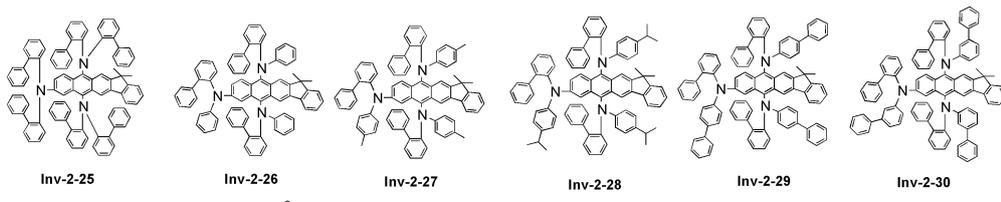
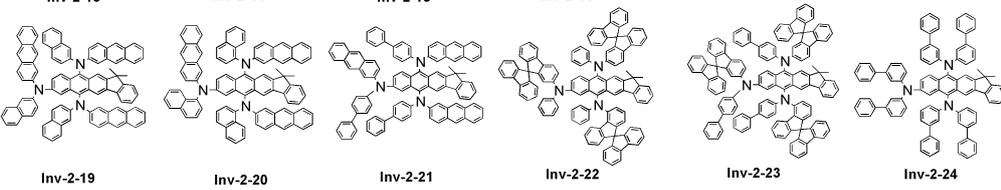
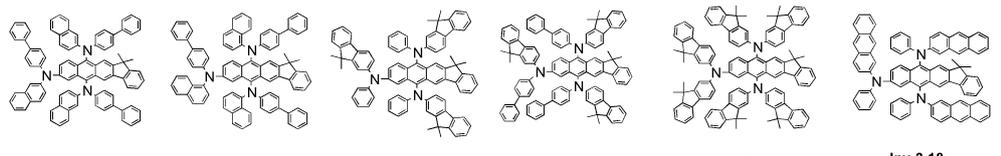
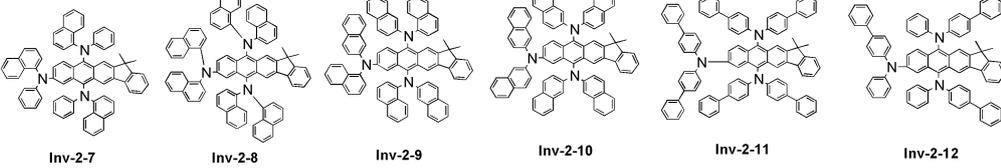
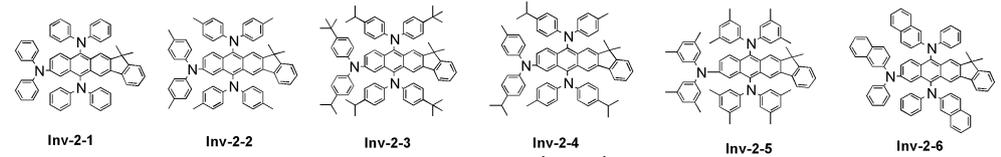
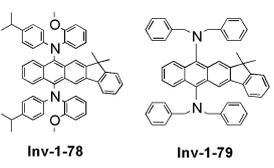
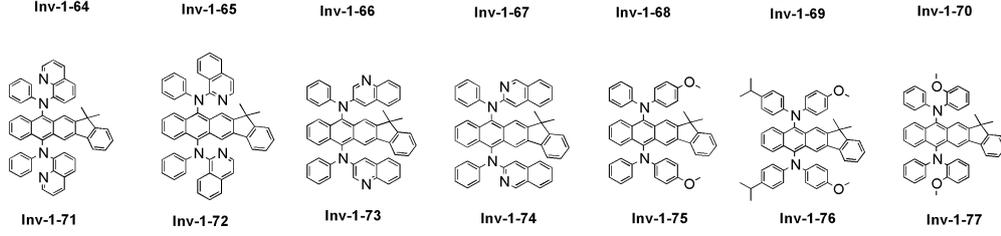
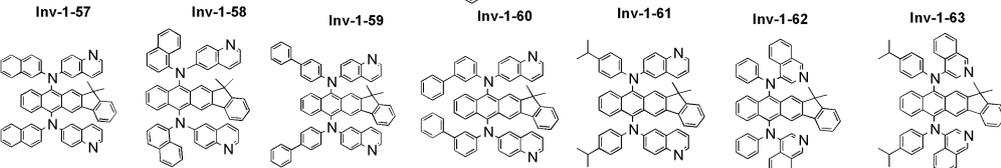
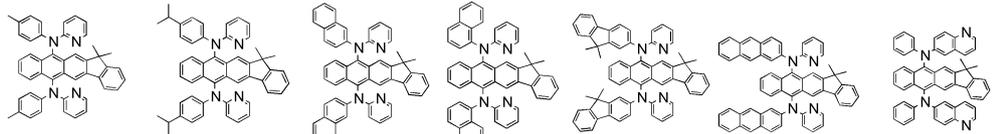


[0023]

[0024]

[0025]

[0026]



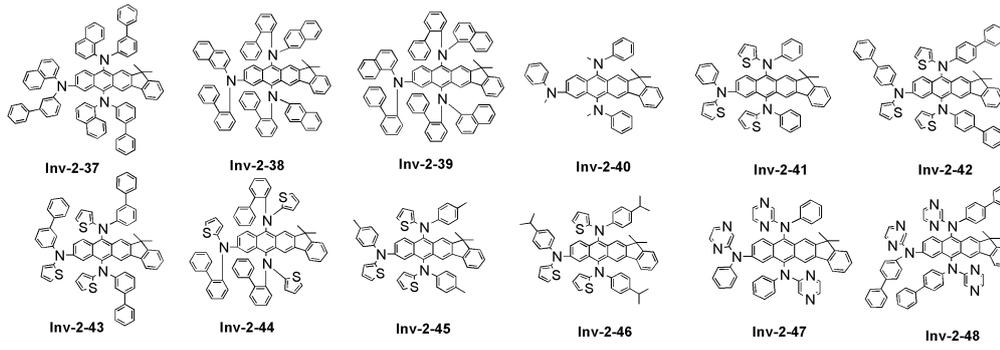
[0027]

[0028]

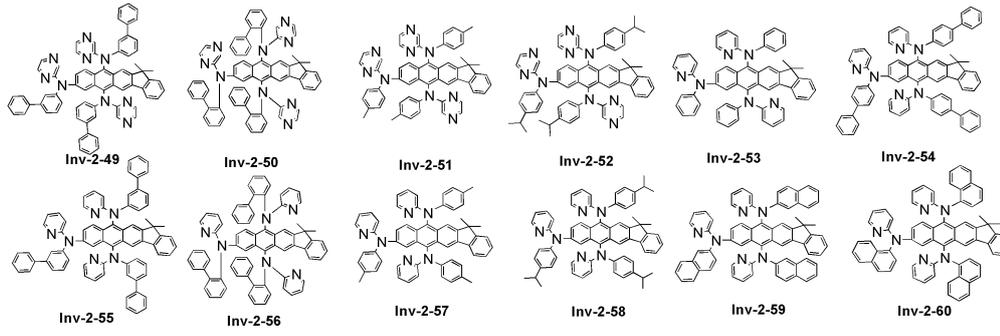
[0029]

[0030]

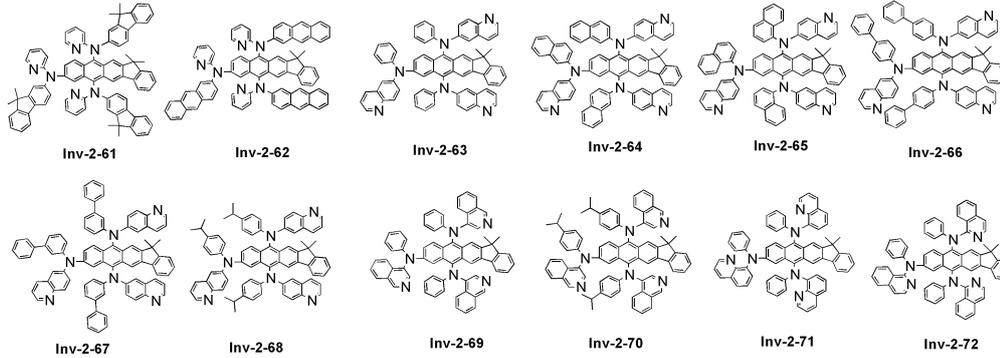
[0031]



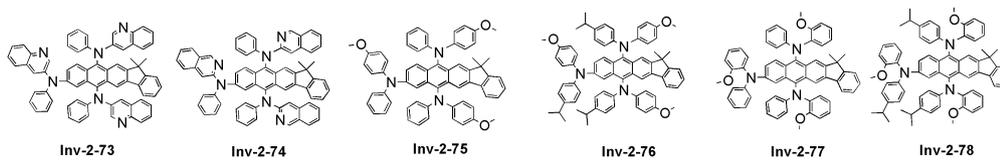
[0032]



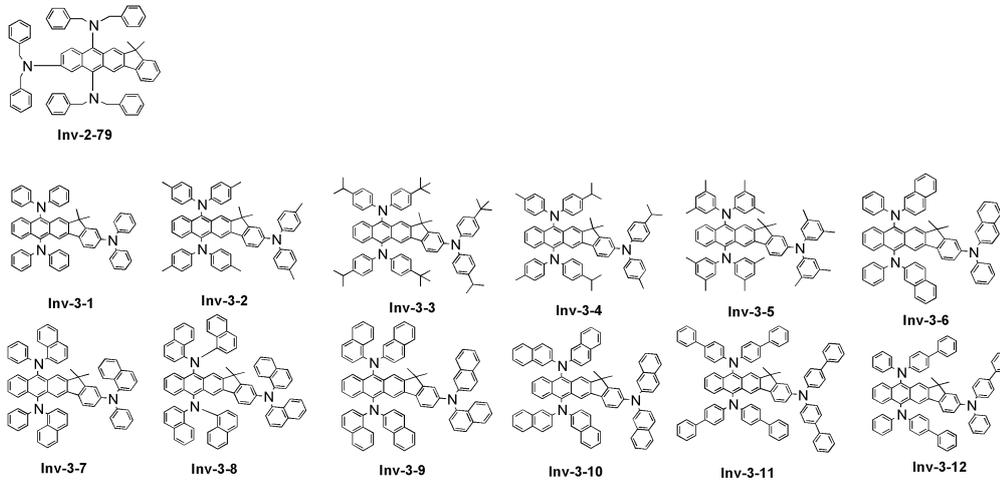
[0033]



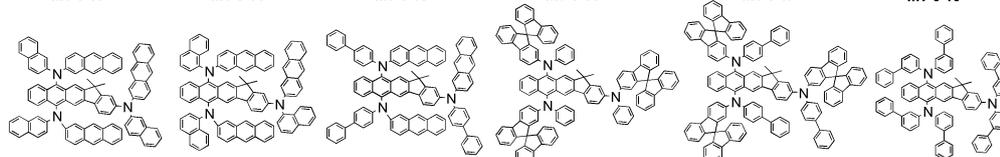
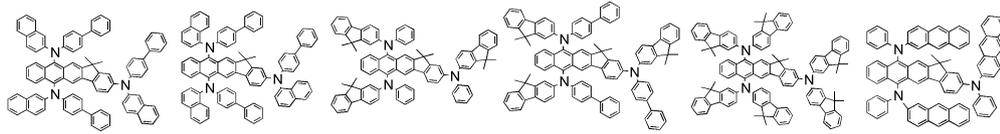
[0034]



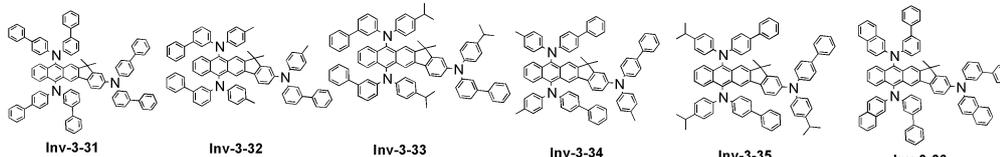
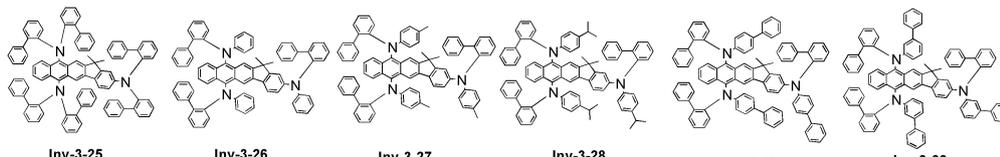
[0035]



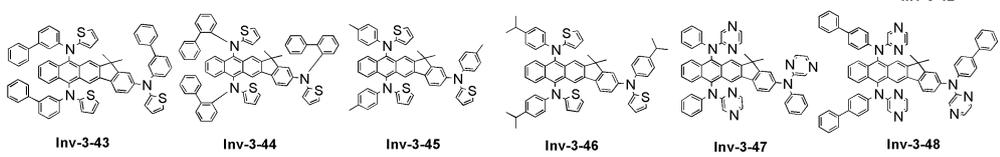
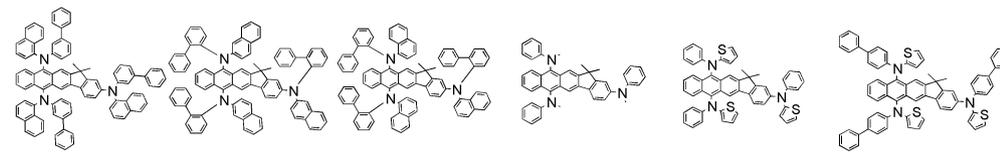
[0036]



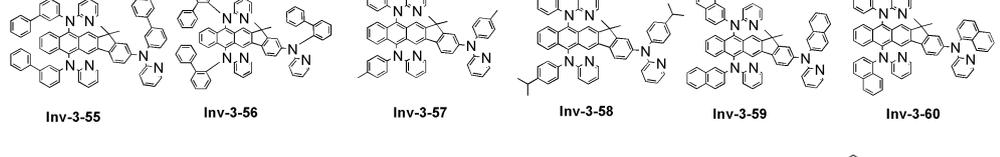
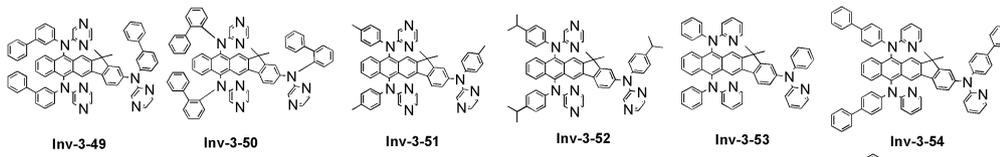
[0037]



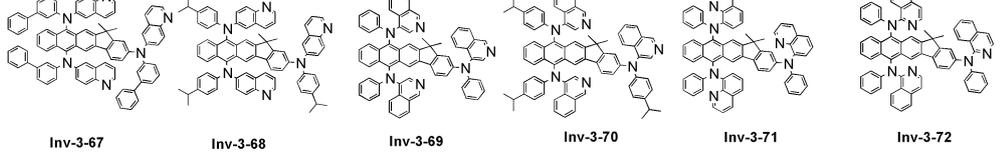
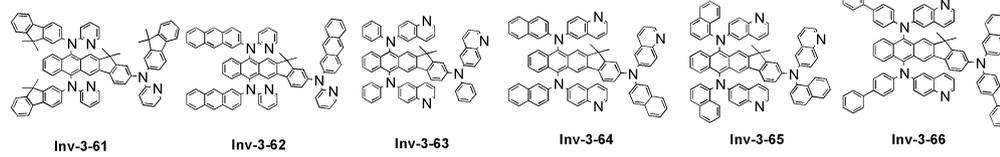
[0038]



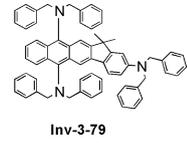
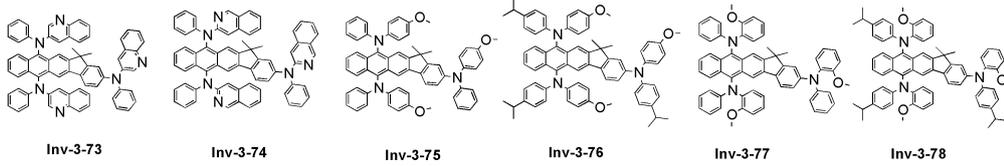
[0039]



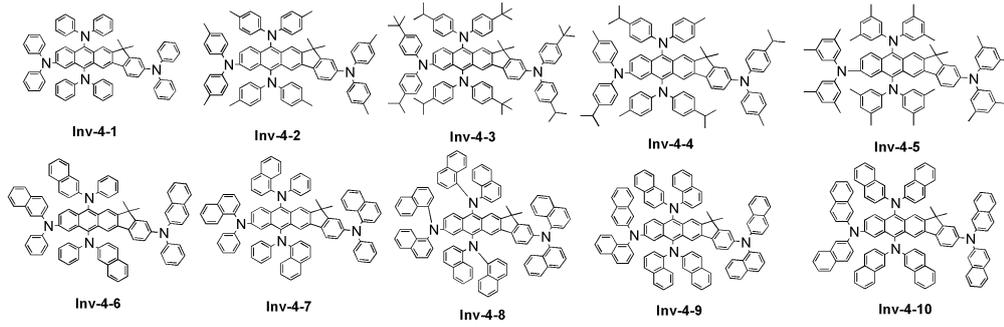
[0040]



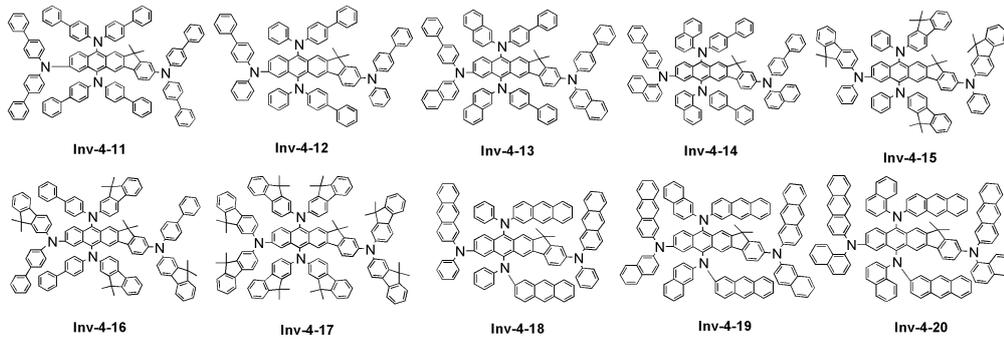
[0041]



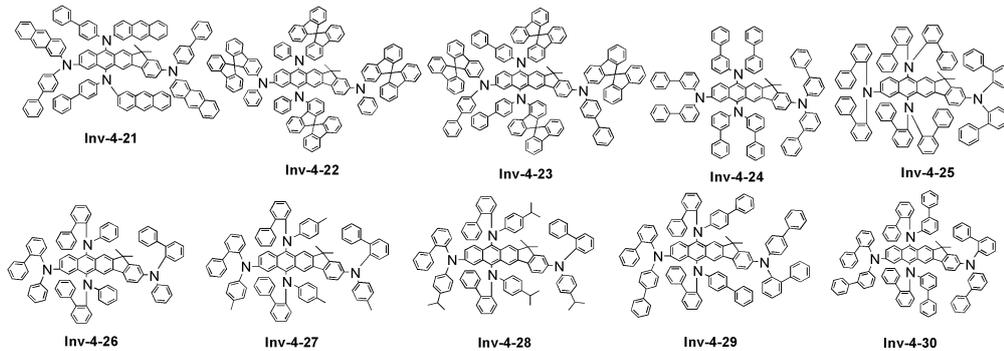
[0042]



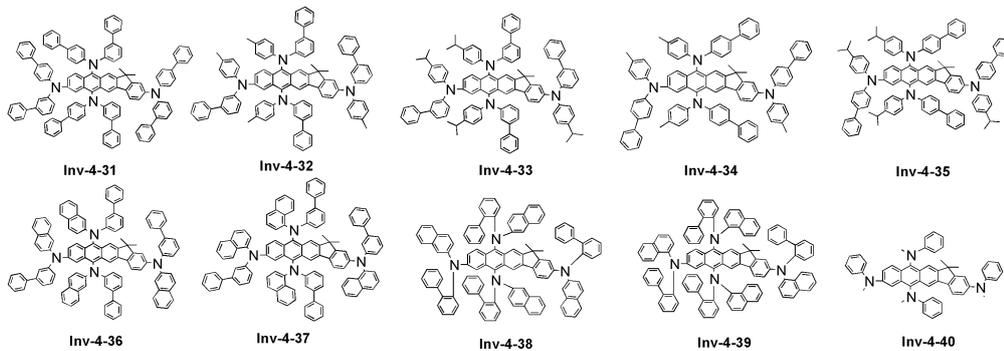
[0043]



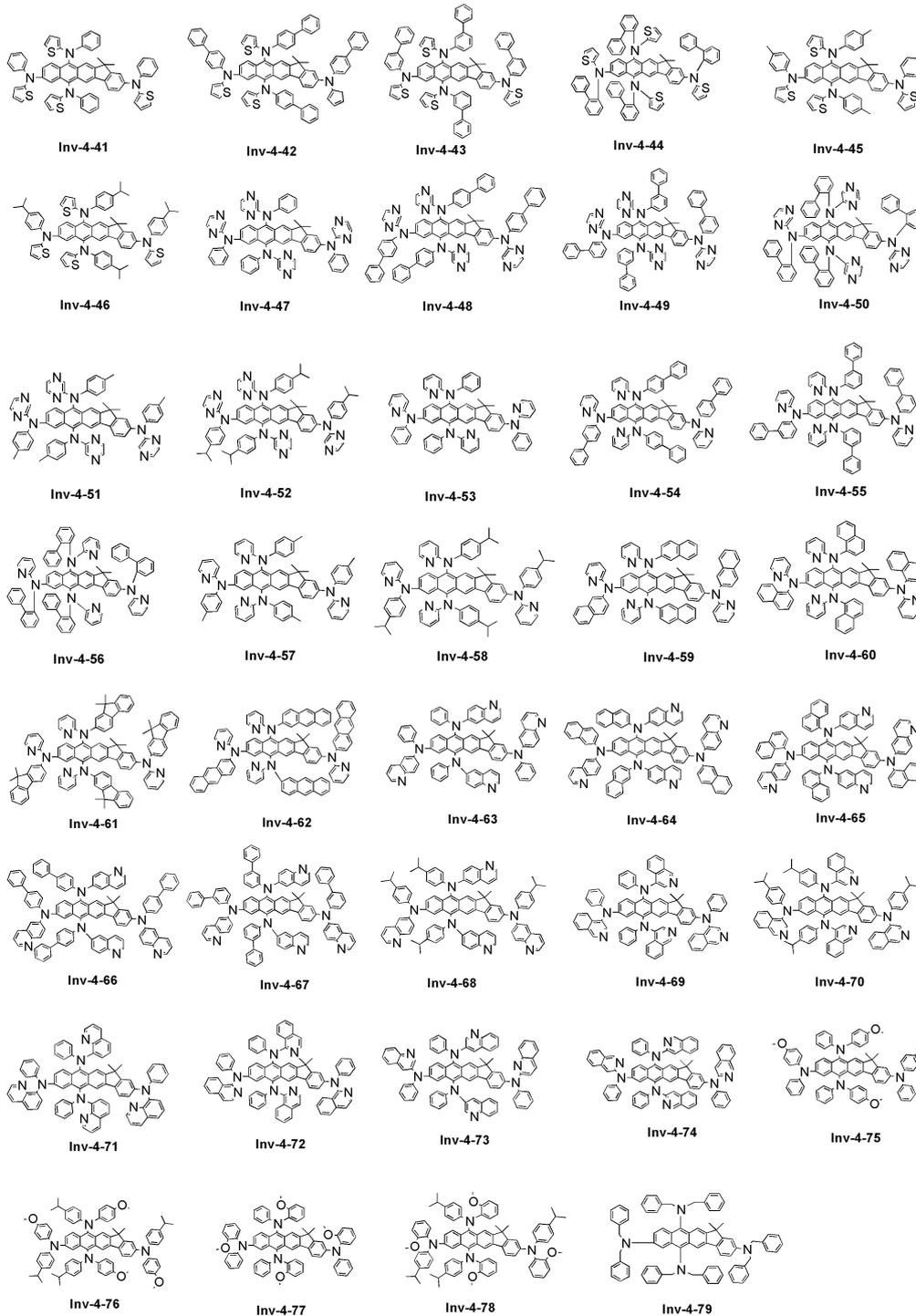
[0044]



[0045]



[0046]



[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광층에 관한 것이며, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 이러한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것이 특징이다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층 물질로서 유기 전계 발광 소자에 포함될 수 있고, 이 경우 유기 전계 발광 소자는 발광효율, 휘도, 전력효율 열적 안정성

및 소자 수명이 향상될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층 이외의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 및/또는 전자수송층일 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기관, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것이다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.

[0057] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 상기 유기물층은 진공증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0059] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0060] 예컨대, 기관으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

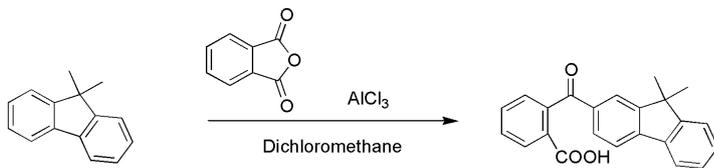
[0061] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0062] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0063] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0064] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

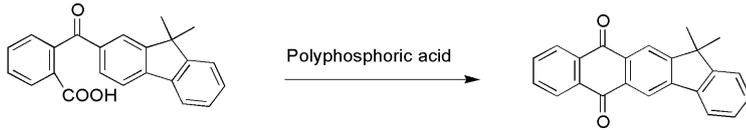
[0065] **[합성예 1] 2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid 의 제조**



[0066] 9,9-dimethyl-9H-fluorene (40 g, 1eq, 0.206 mol)과 Phthalic anhydride (33.6 g, 1.1 eq, 0.227 mol)을 반응 용기에 넣고 Dichloromethane (1.5 l) 를 첨가하였다. 0 °C에서 aluminum chloride (40.8 g, 1.5eq, 0.309 mol) 서서히 첨가한 다음 상온으로 올린 후, 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후 0 °C 하에서 반응 물에 증류수를 서서히 첨가한 다음, 과량의 Dichloromethane 추출하고 증류수로 여러 번 씻어 주었다. 용매 제거 후 생성된 고체를 Hexane 2 l 용기에 넣고 Washing한 다음 filter, 건조하여 2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (56.4 g, 수율 82 %) 로 얻었다.

[0068] ¹H-NMR : 1.67 (s, 6H), 7.72 (m, 5H), 7.96 (m, 5H), 8.23 (d, 1H), 12.44 (s, 1H).

[0069] **[합성예 2] 13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione 의 제조**

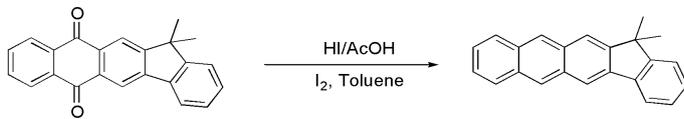


[0070]

[0071] 2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (20 g, 1eq, 0.058 mol) 플라스크에 넣고 Polyphosphoric acid (70 ml) 를 넣었다. 2 시간 동안 140 °C 가열 교반하였다. 50 °C 이하까지 식힌 후 증류수를 서서히 첨가하였다. 생성된 고체를 Filter한 다음 소량의 Methanol로 씻어 주고 건조시켜 2,9-dibromo-13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione (14.7 g, 수율 78 %)을 얻었다.

[0072] $^1\text{H NMR}$: 1.57 (s, 6H), 7.30 (t, 2H), 7.55 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.94 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.30 (t, 2H), 8.38 (s, 1H)

[0073] **[합성예 3] 13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

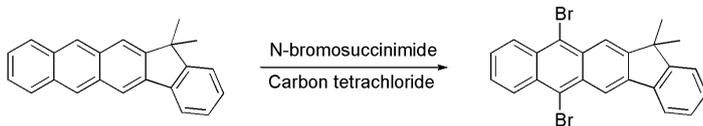


[0074]

[0075] 2,9-dibromo-13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione (19 g, 0.058 mol) 을 초산 (200 ml) 에 용해 시킨 후 57% HI (50 ml) 를 넣은 후 48 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 반응액에 증류수 (500 ml) 를 첨가시키고, 생성된 고체를 Filter 한 후 Toluene (200 ml) 에 다시 녹여 Iodine (4.56 g, 0.018 mol) 을 넣은 후 3 시간 동안 환류 교반 시켰다. 반응 종결 후 추출 및 컬럼 크로마토그래피를 하여 13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (10g, 수율 54 %) 를 얻었다.

[0076] $^1\text{H NMR}$: 1.60 (s, 6H), 7.35 (t, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.51 (d, 1H), 7.95 (m, 3H), 7.99 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.50 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 294 (M^+).

[0077] **[합성예 4] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

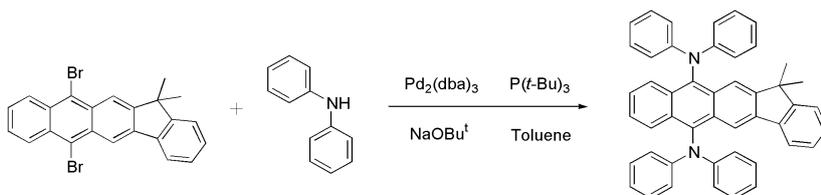


[0078]

[0079] 13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (10 g, 0.034 mol) 과 N-bromosuccinimide (12.1 g, 0.068 mol) 을 Carbon tetrachloride 200 ml에 용해 시킨 후 60 °C에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수로 추출한 후 컬럼 크로마토그래피 하여 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (10.9 g, 수율 71 %) 를 얻었다.

[0080] $^1\text{H NMR}$: 1.63 (s, 6H), 7.42 (t, 2H), 7.57 (dd, 1H), 7.66 (dd, 2H), 8.08 (dd, 1H), 8.60 (dd, 2H), 8.65 (s, 1H), 8.93 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 452 (M^+).

[0081] **[실시예 1] Inv-1-1 의 제조**



[0082]

[0083] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (7.2 g, 16.0 mmol), diphenylamine (8.1 g, 48.0 mmol)을 톨루엔 350 mL에 녹인 후 트리스 벤질리딘 아세톤 다이 팔라듐 (0.44 g, 0.48 mmol)을 질소 하에서 넣었다. 그리고 P(*t*-Bu)₃ (0.65 g, 3.20 mmol)을 반응 혼합물에 넣고, NaOBu^t (6.15 g, 64.0 mmol)을

투입하였다. 반응 용액을 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 얇은 실리카겔 패드에 고온 여과를 하여 팔라듐을 제거하였다. 여액을 EA와 물을 사용하여 work-up한 다음 EA층을 MgSO₄로 drying시켰다. 이 유기 용매층을 감압 증류하여 용매를 거의 날린 후 여과하여 1차로 갈색의 고체 생성물을 얻었다. 여액을 소량의 메틸렌클로라이드로 녹인 다음 온도를 내려 재결정화하고 이것을 여과하여 연녹색 고체 (9.2 g, 수율 92 %)를 얻었다.

[0084] ¹H NMR : 1.62 (s, 6H), 6.45 (m, 8H), 7.05 (m, 12H), 7.42 (dd, 2H), 7.61 (t, 1H), 7.86 (dd, 2H), 7.93 (t, 1H), 8.07 (s, 1H), 8.21 (t, 2H), 8.37 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 628 (M⁺).

[0085] **[실시예 2] Inv-1-2 의 제조**

[0086] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), dip-tolylamine (6.6 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-2 (6.91 g, 수율 91 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 684 (M⁺).

[0087] **[실시예 3] Inv-1-3 의 제조**

[0088] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), 4-tert-butyl-N-(4-isopropylphenyl)aniline (8.9 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-3 (8.24 g, 수율 90 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 824 (M⁺).

[0089] **[실시예 4] Inv-1-4 의 제조**

[0090] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), 4-isopropyl-N-p-tolylaniline (7.5 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-4 (7.65 g, 수율 93 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 740 (M⁺).

[0091] **[실시예 5] Inv-1-5 의 제조**

[0092] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), bis(3,5-dimethylphenyl)amine (7.5 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-5 (7.40 g, 수율 90 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 740 (M⁺).

[0093] **[실시예 6] Inv-1-6 의 제조**

[0094] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylnaphthalen-2-amine (7.3 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-6 (7.44 g, 수율 92 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 728 (M⁺).

[0095] **[실시예 7] Inv-1-9 의 제조**

[0096] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(naphthalen-2-yl)naphthalen-1-amine (8.96 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-9 (8.19 g, 수율 89 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 828 (M⁺).

[0097] **[실시예 8] Inv-1-11 의 제조**

[0098] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), dibiphenyl-4-ylamine (10.69 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-11 (8.80 g, 수율 85 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 932 (M⁺).

[0099] **[실시예 9] Inv-1-13 의 제조**

[0100] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)naphthalen-2-amine (9.83 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-13 (8.41 g, 수율 86 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 880 (M⁺).

- [0101] **[실시예 10] Inv-1-15 의 제조**
- [0102] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), 9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine (9.50 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-15 (8.60 g, 수율 90 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 860 (M⁺).
- [0103] **[실시예 11] Inv-1-17 의 제조**
- [0104] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amine (13.36 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-17 (11.17 g, 수율 92 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1092 (M⁺).
- [0105] **[실시예 12] Inv-1-18 의 제조**
- [0106] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylanthracen-2-amine (8.96 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-18 (7.73 g, 수율 84 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 828 (M⁺).
- [0107] **[실시예 13] Inv-1-22 의 제조**
- [0108] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (21.49 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-22 (9.82 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1104 (M⁺).
- [0109] **[실시예 14] Inv-1-26 의 제조**
- [0110] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylbiphenyl-2-amine (8.16 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-26 (7.89 g, 수율 91 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 780 (M⁺).
- [0111] **[실시예 15] Inv-1-31 의 제조**
- [0112] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)biphenyl-3-amine (10.69 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-31 (8.29 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 932 (M⁺).
- [0113] **[실시예 16] Inv-1-35 의 제조**
- [0114] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(4-isopropylphenyl)biphenyl-4-amine (9.56 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-35 (8.16 g, 수율 85 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 864 (M⁺).
- [0115] **[실시예 17] Inv-1-39 의 제조**
- [0116] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-2-yl)naphthalen-1-amine (9.83 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-39 (8.71 g, 수율 89 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 880 (M⁺).
- [0117] **[실시예 18] Inv-1-40 의 제조**
- [0118] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-methylaniline (3.57 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-40 (5.33 g, 수율 95 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 504 (M⁺).
- [0119] **[실시예 19] Inv-1-42의 제조**
- [0120] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)thiophen-2-amine (8.36 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-42

(7.92 g, 수율 90 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 792 (M^+).

[0121] [실시예 20] Inv-1-47의 제조

[0122] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylpyrazin-2-amine (5.70 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-47 (6.18 g, 수율 88 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 632 (M^+).

[0123] [실시예 21] Inv-1-48의 제조

[0124] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)pyrazin-2-amine (8.23 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-48 (7.58 g, 수율 87 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 784 (M^+).

[0125] [실시예 22] Inv-1-52의 제조

[0126] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(4-isopropylphenyl)pyrazin-2-amine (7.10 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-52 (7.32 g, 수율 92 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 716 (M^+).

[0127] [실시예 23] Inv-1-53의 제조

[0128] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylpyridin-2-amine (5.66 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-53 (6.58 g, 수율 94 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 630 (M^+).

[0129] [실시예 24] Inv-1-54의 제조

[0130] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)pyridin-2-amine (8.20 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-54 (7.74 g, 수율 89 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 782 (M^+).

[0131] [실시예 25] Inv-1-59의 제조

[0132] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(naphthalen-2-yl)pyridin-2-amine (7.33 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-59 (7.38 g, 수율 91 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 730 (M^+).

[0133] [실시예 26] Inv-1-61의 제조

[0134] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)pyridin-2-amine (9.53 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-61 (8.62 g, 수율 90 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 862 (M^+).

[0135] [실시예 27] Inv-1-64의 제조

[0136] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(naphthalen-2-yl)quinolin-6-amine (8.99 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-64 (8.03 g, 수율 87 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 830 (M^+).

[0137] [실시예 28] Inv-1-66의 제조

[0138] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(biphenyl-4-yl)quinolin-6-amine (9.86 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-66 (8.14 g, 수율 83 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 882 (M^+).

[0139] [실시예 29] Inv-1-69의 제조

[0140] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylisoquinolin-4-

amine (7.33 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-69 (6.98 g, 수율 86 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 730 (M⁺).

[0141] **[실시예 30] Inv-1-72의 제조**

[0142] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylisoquinolin-1-amine (7.33 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-72 (6.82 g, 수율 84 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 730 (M⁺).

[0143] **[실시예 31] Inv-1-73의 제조**

[0144] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylquinolin-3-amine (7.33 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-73 (6.65 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 730 (M⁺).

[0145] **[실시예 32] Inv-1-74의 제조**

[0146] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-phenylisoquinolin-3-amine (7.33 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-74 (6.49 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 730 (M⁺).

[0147] **[실시예 33] Inv-1-76의 제조**

[0148] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), 4-isopropyl-N-(4-methoxyphenyl)aniline (8.03 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-76 (6.44 g, 수율 75 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 772 (M⁺).

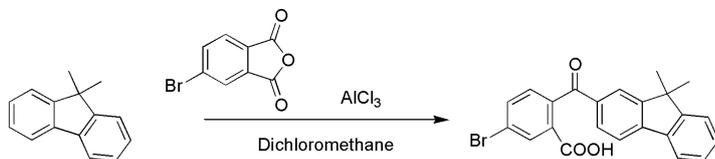
[0149] **[실시예 34] Inv-1-78의 제조**

[0150] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), N-(4-isopropylphenyl)-2-methoxyaniline (8.03 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-78 (6.26 g, 수율 73 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 772 (M⁺).

[0151] **[실시예 35] Inv-1-79의 제조**

[0152] 6,11-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 11.1 mmol), dibenzylamine (6.56 g, 33.3 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-1-79 (6.23 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 684 (M⁺).

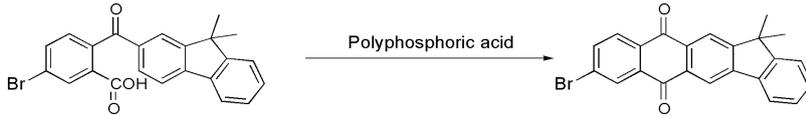
[0153] **[합성예 5] 5-bromo-2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid 의 제조**



[0154] 9,9-dimethyl-9H-fluorene (27.78 g, 0.143 mol) 과 4-Bromo Phthalic anhydride (48.69 g, 0.214 mol) 을 반응 용기에 넣고 Dichloromethane (700 ml) 를 첨가하였다. 0 °C에서 aluminum chloride (28.7 g, 0.214 mol) 서서히 첨가한 다음 상온으로 올린 후 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수를 서서히 첨가한 다음, 과량의 Dichloromethane 으로 추출하고 증류수로 여러 번 씻어 주었다. 용매 제거 후 생성된 고체를 Hexane 2 l 용기에 넣고 Washing 한 다음 filter, 건조하여 5-bromo-2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (30 g, 수율 50 %) 를 얻었다.

[0156] ¹H NMR : 1.63 (s, 6H), 7.30 (t, 2H), 7.55 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.92 (m, 3H), 7.99 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 12.31 (s, 1H)

[0157] **[합성예 6] 8-bromo-13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione 의 제조**

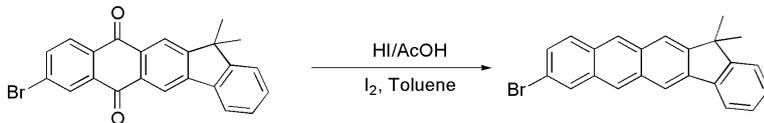


[0158]

[0159] 5-bromo-2-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (18.53 g, 0.044 mol) 을 플라스크에 넣고 Polyphosphoric acid (50 ml) 를 넣은 후 2 시간 동안 140 °C로 가열하였다. 50 °C 이하까지 식힌 후 증류수를 서서히 첨가하였다. 생성된 고체를 Filter한 다음 소량의 Methanol로 씻어 주고 건조시켜 8-bromo-13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione (11 g, 수율 62 %) 를 얻었다.

[0160] $^1\text{H NMR}$: 1.68 (s, 6H), 7.08 (t, 1H), 7.28 (t, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.70 (m, 2H), 7.84 (d, 1H), 7.97 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.21 (s, 1H).

[0161] **[합성예 7] 8-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

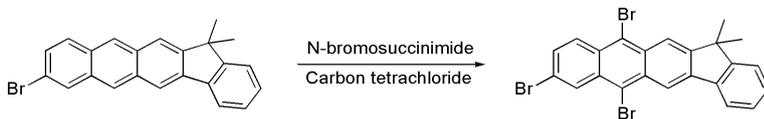


[0162]

[0163] 8-bromo-13,13-dimethyl-6H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11(13H)-dione (20 g, 0.05 mol)을 초산 200 ml 에 용해 시킨 후 57 % HI (50 ml) 를 넣은 후 48 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 반응액에 증류수 500 ml 를 첨가시키고, 생성된 고체를 Filter 한 후 Toluene 200 ml에 다시 녹여 Iodine (4.05 g, 0.016 mol)을 넣은 후 3 시간 동안 환류 교반 시켰다. 반응 종결 후 추출 및 컬럼 크로마토그래피를 하여 8-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (11.1 g, 수율 60 %) 를 얻었다.

[0164] $^1\text{H NMR}$: 1.60 (s, 6H), 7.36 (t, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.95 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.51 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 374 (M^+).

[0165] **[합성예 8] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

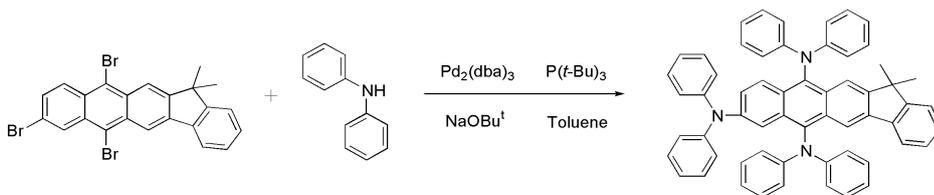


[0166]

[0167] 8-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (11 g, 0.03 mol)과 N-bromosuccinimide (11.39 g, 0.064 mol)을 Carbon tetrachloride (200 ml) 에 용해 시킨 후 60 °C에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수로 추출 한 후 컬럼 크로마토그래피 하여 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (11.7 g, 수율 75 %) 를 얻었다.

[0168] $^1\text{H NMR}$: 1.56 (s, 6H), 7.44 (t, 2H), 7.58 (d, 1H), 7.74 (t, 1H), 8.09 (d, 1H), 8.51 (dd, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.90 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 532 (M^+).

[0169] **[실시예 36] Inv-2-1 의 제조**



[0170]

[0171] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), diphenylamine (4.81 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 트리스 벤질리딘 아세톤 다이 팔라듐 (0.26 g, 0.28 mmol)을 질소 하에서 넣었다. 그리고 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (0.38 g, 1.89 mmol)을 반응 혼합물에 넣고, NaOBu^t (3.64 g, 37.89 mmol)을 투입

하였다. 반응 용액을 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 얇은 실리카겔 패드에 고온 여과를 하여 팔라듐을 제거하였다. 여액을 EA와 물을 사용하여 work-up한 다음 EA층을 MgSO₄로 drying시켰다. 이 유기 용매 층을 감압 증류하여 용매를 거의 날린 후 여과하여 1차로 갈색의 고체 생성물을 얻었다. 여액을 소량의 메틸렌 클로라이드로 녹인 다음 온도를 내려 재결정화하고 이것을 여과하여 노란색 고체 (6.78 g, 수율 90 %)를 얻었다.

[0172] ¹H NMR : 1.64 (s, 6H), 6.47 (m, 12H), 7.09 (m, 18H), 7.40 (t, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.63 (t, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.91 (t, 1H), 8.12 (s, 1H), 8.28 (t, 2H), 8.43 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 796 (M⁺).

[0173] **[실시예 37] Inv-2-3의 제조**

[0174] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), 4-tert-butyl-N-(4-isopropylphenyl)aniline (7.59 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-3 (8.98 g, 수율 87 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1090 (M⁺).

[0175] **[실시예 38] Inv-2-5의 제조**

[0176] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), bis(3,5-dimethylphenyl)amine (6.39 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-5 (8.21 g, 수율 90 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 963 (M⁺).

[0177] **[실시예 39] Inv-2-7의 제조**

[0178] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylnaphthalen-1-amine (6.22 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-7 (7.88 g, 수율 88 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 945 (M⁺).

[0179] **[실시예 40] Inv-2-10의 제조**

[0180] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), dinaphthalen-2-ylamine (7.64 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-10 (8.71 g, 수율 84 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1095 (M⁺).

[0181] **[실시예 41] Inv-2-11의 제조**

[0182] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), dibiphenyl-4-ylamine (9.12 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-11 (9.24 g, 수율 78 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1252 (M⁺).

[0183] **[실시예 42] Inv-2-14의 제조**

[0184] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)naphthalen-1-amine (8.38 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-14 (8.78 g, 수율 79 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1174 (M⁺).

[0185] **[실시예 43] Inv-2-16의 제조**

[0186] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (10.26 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-16 (10.01 g, 수율 77 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1373 (M⁺).

[0187] **[실시예 44] Inv-2-17의 제조**

[0188] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amine (11.39 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-17 (10.60 g, 수율 75 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1492 (M⁺).

- [0189] **[실시예 45] Inv-2-21의 제조**
- [0190] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)anthracen-2-amine (9.80 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-21 (9.02 g, 수율 72 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1324 (M⁺).
- [0191] **[실시예 46] Inv-2-23의 제조**
- [0192] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (13.72 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-23 (10.7 g, 수율 65 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1738 (M⁺).
- [0193] **[실시예 47] Inv-2-25의 제조**
- [0194] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), dibiphenyl-2-ylamine (9.12 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-25 (8.53 g, 수율 72 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1252 (M⁺).
- [0195] **[실시예 48] Inv-2-28의 제조**
- [0196] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)biphenyl-2-amine (8.16 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-28 (8.17 g, 수율 75 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1150 (M⁺).
- [0197] **[실시예 49] Inv-2-35의 제조**
- [0198] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)biphenyl-4-amine (8.16 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-35 (7.95 g, 수율 73 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1150 (M⁺).
- [0199] **[실시예 50] Inv-2-41의 제조**
- [0200] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylthiophen-2-amine (4.97 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-41 (6.08 g, 수율 79 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 813 (M⁺).
- [0201] **[실시예 51] Inv-2-42의 제조**
- [0202] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)thiophen-2-amine (7.13 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-42 (7.10 g, 수율 72 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1041 (M⁺).
- [0203] **[실시예 52] Inv-2-47의 제조**
- [0204] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylpyrazin-2-amine (4.86 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-47 (6.07 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 801 (M⁺).
- [0205] **[실시예 53] Inv-2-49의 제조**
- [0206] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-3-yl)pyrazin-2-amine (7.02 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-49 (7.41 g, 수율 76 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1029 (M⁺).
- [0207] **[실시예 54] Inv-2-53의 제조**
- [0208] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylpyridin-2-amine (4.83 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-53 (6.05 g, 수

을 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 798 (M⁺).

[0209] **[실시예 55] Inv-2-58의 제조**

[0210] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)pyridin-2-amine (6.02 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-58 (7.18 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 924 (M⁺).

[0211] **[실시예 56] Inv-2-60의 제조**

[0212] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(naphthalen-1-yl)pyridin-2-amine (6.25 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-60 (7.10 g, 수율 79 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 948 (M⁺).

[0213] **[실시예 57] Inv-2-61의 제조**

[0214] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)pyridin-2-amine (8.13 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-60 (8.69 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1147 (M⁺).

[0215] **[실시예 58] Inv-2-66의 제조**

[0216] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)quinolin-6-amine (8.41 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-66 (8.36 g, 수율 75 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1176 (M⁺).

[0217] **[실시예 59] Inv-2-71의 제조**

[0218] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylquinolin-8-amine (6.25 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-71 (7.27 g, 수율 81 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 948 (M⁺).

[0219] **[실시예 60] Inv-2-74의 제조**

[0220] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylisoquinolin-3-amine (6.25 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-74 (7.36 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 948 (M⁺).

[0221] **[실시예 61] Inv-2-76의 제조**

[0222] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), 4-isopropyl-N-(4-methoxyphenyl)benzenamine (6.85 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-76 (8.05 g, 수율 84 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1012 (M⁺).

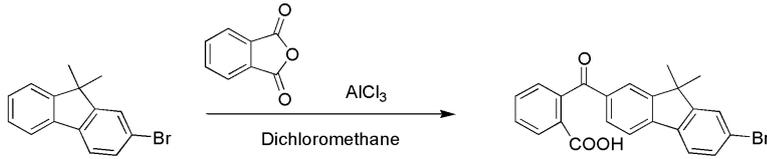
[0223] **[실시예 62] Inv-2-78의 제조**

[0224] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)-2-methoxybenzenamine (6.85 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-78 (7.85 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1012 (M⁺).

[0225] **[실시예 63] Inv-2-79의 제조**

[0226] 6,8,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), dibenzylamine (5.60 g, 28.4 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 36과 동일한 방법으로 합성하여 Inv-2-79 (7.08 g, 수율 85 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 879 (M⁺).

[0227] **[합성예 9] 2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid 의 제조**

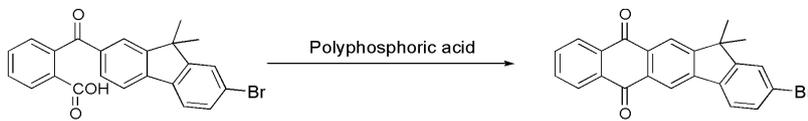


[0228]

[0229] 2-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (25.0 g, 0.092 mol) 과 Phthalic anhydride (17.68 g, 0.119 mol) 을 반응 용기에 넣고 Dichloromethane 700 ml 를 첨가하였다. 0 °C에서 aluminum chloride (18.5 g, 0.138 mol) 서서히 첨가한 다음 상온으로 올린 후 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수를 서서히 첨가한 다음, 과량의 Dichloromethane 으로 추출하고 증류수로 여러 번 씻어 주었다. 용매 제거 후 생성된 고체를 Hexane 2 l 용기에 넣고 Washing 한 다음 filter, 건조하여 2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (23.2 g, 수율 60 %) 를 얻었다.

[0230] $^1\text{H NMR}$: 1.66 (s, 6H), 7.28 (t, 2H), 7.47 (dd, 2H), 7.62 (t, 1H), 7.84 (t, 1H), 7.92 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 12.31 (s, 1H).

[0231] **[합성예 10] 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione 의 제조**

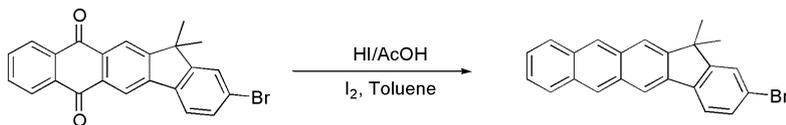


[0232]

[0233] 2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (23.0 g, 0.055 mol) 을 플라스크에 넣고 Polyphosphoric acid 80 ml 를 넣은 후 2 시간 동안 140 °C로 가열하였다. 50 °C 이하까지 식힌 후 증류수를 서서히 첨가하였다. 생성된 고체를 Filter한 다음 소량의 Methanol로 씻어 주고 건조시켜 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione (16.0 g, 수율 72 %) 를 얻었다.

[0234] $^1\text{H NMR}$: 1.64 (s, 6H), 7.13 (t, 1H), 7.23 (t, 1H), 7.51 (d, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.97 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.21 (s, 1H).

[0235] **[합성예 11] 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

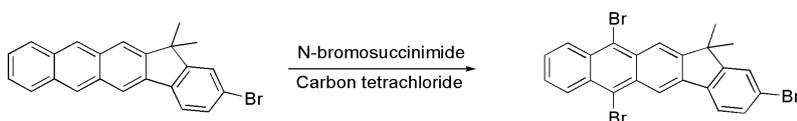


[0236]

[0237] 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione (20 g, 0.05 mol)을 초산 200 ml 에 용해 시킨 후 57 % HI 50 ml를 넣은 후 48 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 반응액에 증류수 500 ml를 첨가 시키고, 생성된 고체를 Filter 한 후 Toluene 200 ml에 다시 녹여 Iodine (4.05 g, 0.016 mol)을 넣은 후 3 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종결 후 추출 및 컬럼 크로마토그래피를 하여 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (11.3 g, 수율 61 %) 를 얻었다.

[0238] $^1\text{H NMR}$: 1.61 (s, 6H), 7.42 (dd, 2H), 7.54 (d, 1H), 7.73 (dd, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.99 (dd, 2H), 8.05 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.50 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 374 (M^+).

[0239] **[합성예 12] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**



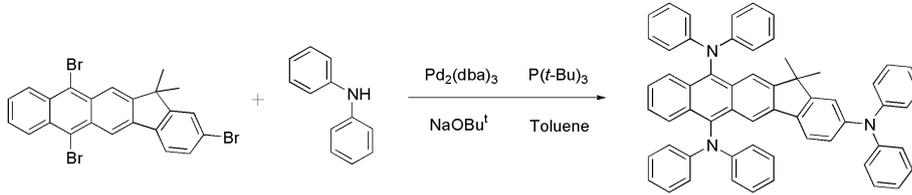
[0240]

[0241] 2-bromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (11 g, 0.03 mol)과 N-bromosuccinimide 11.39 g (0.064 mol)을 Carbon tetrachloride 200 ml에 용해 시킨 후 60 °C에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수로 추출 한 후 컬럼 크로마토그래피 하여 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene

(11.5 g, 수율 73 %) 를 얻었다.

[0242] $^1\text{H NMR}$: 1.67 (s, 6H), 7.61 (d, 1H), 7.68 (dd, 2H), 7.80 (s, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.59 (dd, 2H), 8.64 (s, 1H), 8.95 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 530 (M^+).

[0243] **[실시예 64] Inv-3-1 의 제조**



[0244]

[0245] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), diphenylamine (6.41 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 트리스 벤질리딘 아세톤 다이 팔라듐 (0.26 g, 0.28 mmol)을 질소 하에서 넣었다. 그리고 P(*t*-Bu)₃ (0.38 g, 1.89 mmol)을 반응 혼합물에 넣고, NaOBu^t (3.64 g, 37.89 mmol)을 투입하였다. 반응 용액을 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 얇은 실리카겔 패드에 고온 여과를 하여 팔라듐을 제거하였다. 여액을 EA와 물을 사용하여 work-up한 다음 EA층을 MgSO₄로 drying시켰다. 이 유기 용매층을 감압 증류하여 용매를 거의 날린 후 여과하여 1차로 갈색의 고체 생성물을 얻었다. 여액을 소량의 메틸렌 클로라이드로 녹인 다음 온도를 내려 재결정화하고 이것을 여과하여 노란색 고체 (6.85 g, 수율 91 %)를 얻었다.

[0246] $^1\text{H NMR}$: 1.62 (s, 6H), 6.45 (m, 12H), 7.05 (m, 18H), 7.36 (t, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.62 (t, 1H), 7.79 (dd, 2H), 7.95 (t, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.24 (t, 2H), 8.47 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 795 (M^+).

[0247] **[실시예 65] Inv-3-4의 제조**

[0248] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), 4-isopropyl-N-p-tolylbenzenamine (8.53 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-4 (8.21 g, 수율 90 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 964 (M^+).

[0249] **[실시예 66] Inv-3-5의 제조**

[0250] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), bis(3,5-dimethylphenyl)amine (8.53 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-5 (8.39 g, 수율 92 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 964 (M^+).

[0251] **[실시예 67] Inv-3-7의 제조**

[0252] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylnaphthalen-1-amine (8.30 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-7 (7.97 g, 수율 89 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 945 (M^+).

[0253] **[실시예 68] Inv-3-9의 제조**

[0254] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(naphthalen-2-yl)naphthalen-1-amine (10.19 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-9 (8.91 g, 수율 87 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1095 (M^+).

[0255] **[실시예 69] Inv-3-13의 제조**

[0256] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)naphthalen-2-amine (11.18 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-13 (9.11 g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1174 (M^+).

- [0257] **[실시예 70] Inv-3-15의 제조**
- [0258] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), 9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine (10.80 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-15 (9.10 g, 수율 84 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1144 (M^+).
- [0259] **[실시예 71] Inv-3-17의 제조**
- [0260] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amine (15.20 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-17 (11.30 g, 수율 80 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1492 (M^+).
- [0261] **[실시예 72] Inv-3-18의 제조**
- [0262] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylanthracen-2-amine (10.19 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-18 (8.10 g, 수율 78 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1095 (M^+).
- [0263] **[실시예 73] Inv-3-22의 제조**
- [0264] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (15.42 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-22 (9.86 g, 수율 69 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1510 (M^+).
- [0265] **[실시예 74] Inv-3-30의 제조**
- [0266] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-3-yl)biphenyl-2-amine (12.17 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-30 (8.06 g, 수율 68 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1252 (M^+).
- [0267] **[실시예 75] Inv-3-33의 제조**
- [0268] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)biphenyl-3-amine (10.88 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-33 (7.95 g, 수율 73 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 1150 (M^+).
- [0269] **[실시예 76] Inv-3-41의 제조**
- [0270] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylthiophen-2-amine (6.63 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-41 (6.55 g, 수율 85 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 813 (M^+).
- [0271] **[실시예 77] Inv-3-46의 제조**
- [0272] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(4-isopropylphenyl)thiophen-2-amine (8.22 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-46 (7.74 g, 수율 87 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 939 (M^+).
- [0273] **[실시예 78] Inv-3-47의 제조**
- [0274] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylpyrazin-2-amine (6.48 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-47 (6.30 g, 수율 83 %)를 얻었다. FD-MS: m/z 801 (M^+).
- [0275] **[실시예 79] Inv-3-49의 제조**
- [0276] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-3-yl)pyrazin-2-amine (9.36 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여

Inv-3-49 (7.70 g, 수율 79 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1029 (M⁺).

[0277] **[실시예 80] Inv-3-53의 제조**

[0278] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylpyridin-2-amine (6.44 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-53 (6.65 g, 수율 88 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 798 (M⁺).

[0279] **[실시예 81] Inv-3-54의 제조**

[0280] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)pyridin-2-amine (9.32 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-54 (7.78 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1026 (M⁺).

[0281] **[실시예 82] Inv-3-61의 제조**

[0282] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)pyridin-2-amine (10.84 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-61 (9.01 g, 수율 83 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1147 (M⁺).

[0283] **[실시예 83] Inv-3-64의 제조**

[0284] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(naphthalen-2-yl)quinolin-6-amine (10.23 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-64 (8.11 g, 수율 78 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1098 (M⁺).

[0285] **[실시예 84] Inv-3-66의 제조**

[0286] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-(biphenyl-4-yl)quinolin-6-amine (11.22 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-66 (8.58 g, 수율 77 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1177 (M⁺).

[0287] **[실시예 85] Inv-3-72의 제조**

[0288] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylisoquinolin-1-amine (8.34 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-72 (7.19 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 948 (M⁺).

[0289] **[실시예 86] Inv-3-74의 제조**

[0290] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), N-phenylisoquinolin-3-amine (8.34 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-74 (7.27 g, 수율 81 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 948 (M⁺).

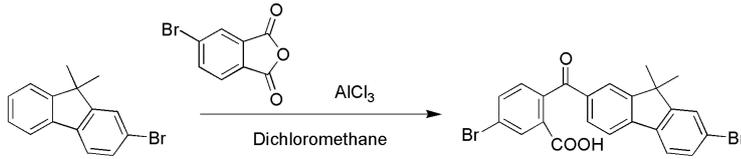
[0291] **[실시예 87] Inv-3-76의 제조**

[0292] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), 4-isopropyl-N-(4-methoxyphenyl)benzenamine (9.13 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-76 (8.05 g, 수율 84 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1012 (M⁺).

[0293] **[실시예 88] Inv-3-79의 제조**

[0294] 2,6,11-tribromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 9.47 mmol), dibenzylamine (7.47 g, 37.9 mmol)을 톨루엔 250 mL에 녹였다. 실시예 64와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-3-79 (7.16 g, 수율 86 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 880 (M⁺).

[0295] **[합성예 13] 5-bromo-2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid 의 제조**

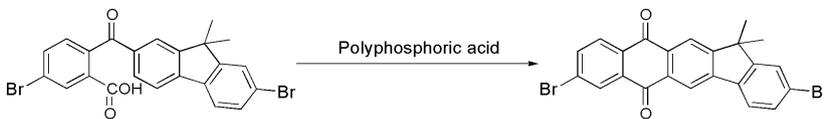


[0296]

[0297] 2-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (25.0 g, 0.092 mol) 과 5-bromoisobenzofuran-1,3-dione (26.89 g, 0.119 mol) 을 반응 용기에 넣고 Dichloromethane 700 ml 를 첨가하였다. 0 °C에서 aluminum chloride (18.5 g, 0.138 mol) 서서히 첨가한 다음 상온으로 올린 후 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수를 서서히 첨가한 다음, 과량의 Dichloromethane 으로 추출하고 증류수로 여러 번 씻어 주었다. 용매 제거 후 생성된 고체를 Hexane 2 l 용기에 넣고 Washing 한 다음 filter, 건조하여 5-bromo-2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (27.9 g, 수율 61 %) 를 얻었다.

[0298] ¹H NMR : 1.62 (s, 6H), 7.28 (t, 1H), 7.41 (dd, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.62 (t, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.97 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 12.31 (s, 1H).

[0299] **[합성예 14] 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione 의 제조**

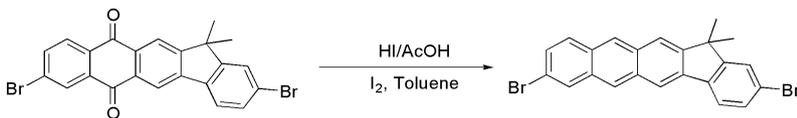


[0300]

[0301] 5-bromo-2-(7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-carbonyl)benzoic acid (27.0 g, 0.054 mol) 을 플라스크에 넣고 Polyphosphoric acid 100 ml 를 넣은 후 2 시간 동안 140 °C로 가열하였다. 50 °C 이하까지 식힌 후 증류수를 서서히 첨가하였다. 생성된 고체를 Filter 한 다음 소량의 Methanol로 씻어 주고 건조시켜 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione (18.1 g, 수율 70 %) 를 얻었다.

[0302] ¹H NMR : 1.63 (s, 6H), 7.13 (s, 1H), 7.51 (d, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.97 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.21 (s, 1H).

[0303] **[합성예 15] 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**

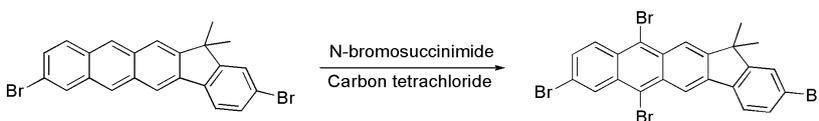


[0304]

[0305] 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene-6,11-dione (20 g, 0.04 mol)을 초산 200 ml 에 용해 시킨 후 57 % HI 50 ml를 넣은 후 48 시간 동안 환류 교반시켰다. 반응 종료 후 반응액에 증류수 500 ml를 첨가시키고, 생성된 고체를 Filter 한 후 Toluene 200 ml에 다시 녹여 Iodine (4.05 g, 0.016 mol)을 넣은 후 3 시간 동안 환류 교반 시켰다. 반응 종결 후 추출 및 컬럼 크로마토그래피를 하여 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (10.9 g, 수율 59 %) 를 얻었다.

[0306] ¹H NMR : 1.62 (s, 6H), 7.41 (dd, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.76 (dd, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.98 (dd, 2H), 8.12 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.55 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 450 (M⁺).

[0307] **[합성예 16] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene 의 제조**



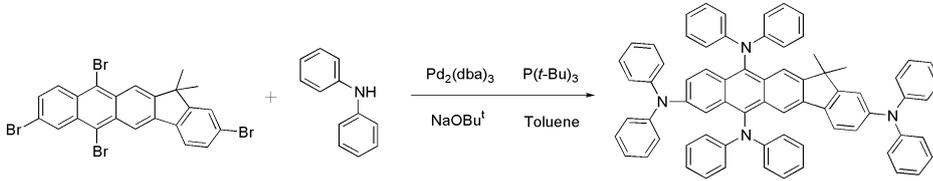
[0308]

[0309] 2,8-dibromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (10 g, 0.02 mol)과 N-bromosuccinimide (8.90 g, 0.050 mol)을 Carbon tetrachloride 200 ml에 용해 시킨 후 60 °C에서 8 시간 교반하였다. 반응 종료 후 증류수로 추출 한 후 컬럼 크로마토그래피 하여 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene

(10.3 g, 수율 77 %) 를 얻었다.

[0310] $^1\text{H NMR}$: 1.62 (s, 6H), 7.58 (dd, 1H), 7.66 (dd, 2H), 7.88 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.52 (dd, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.91 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 606 (M^+).

[0311] **[실시예 89] Inv-4-1 의 제조**



[0312] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), diphenylamine (8.38 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹인 후 트리스 벤질리딘 아세톤 다이 팔라듐 (0.30 g, 0.33 mmol)을 질소 하에서 넣었다. 그리고 $P(t\text{-Bu})_3$ (0.50 g, 2.48 mmol)을 반응 혼합물에 넣고, NaOBu^t (4.76 g, 49.5 mmol)을 투입하였다. 반응 용액을 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 얇은 실리카겔 패드에 고온 여과를 하여 팔라듐을 제거하였다. 여액을 EA와 물을 사용하여 work-up한 다음 EA층을 MgSO_4 로 drying시켰다. 이 유기 용매층을 감압 증류하여 용매를 거의 날린 후 여과하여 1차로 갈색의 고체 생성물을 얻었다. 여액을 소량의 메틸렌클로라이드로 녹인 다음 온도를 내려 재결정화하고 이것을 여과하여 노란색 고체 (7.15 g, 수율 90 %)를 얻었다.

[0314] $^1\text{H NMR}$: 1.63 (s, 6H), 6.38 (m, 16H), 7.05 (m, 24H), 7.55 (dd, 1H), 7.64 (dd, 2H), 7.85 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 8.48 (dd, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.87 (s, 1H) ; FD-MS: m/z 962 (M^+).

[0315] **[실시예 90] Inv-4-3의 제조**

[0316] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), 4-tert-butyl-N-(4-isopropylphenyl)benzenamine (13.23 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-3 (6.48 g, 수율 58 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1355 (M^+).

[0317] **[실시예 91] Inv-4-9의 제조**

[0318] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(naphthalen-2-yl)naphthalen-1-amine (13.32 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-9 (6.07 g, 수율 54 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1363 (M^+).

[0319] **[실시예 92] Inv-4-11의 제조**

[0320] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), dibiphenyl-4-ylamine (15.9 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-11 (6.48 g, 수율 50 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1571 (M^+).

[0321] **[실시예 93] Inv-4-13의 제조**

[0322] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(biphenyl-4-yl)naphthalen-2-amine (14.61 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-13 (6.17 g, 수율 51 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1467 (M^+).

[0323] **[실시예 94] Inv-4-15의 제조**

[0324] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), 9,9-dimethyl-N-phenyl-9H-fluoren-2-amine (14.11 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-15 (6.24 g, 수율 53 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1427 (M^+).

- [0325] **[실시예 95] Inv-4-17의 제조**
- [0326] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)amine (19.86 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-17 (7.49 g, 수율 48 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1891 (M^+).
- [0327] **[실시예 96] Inv-4-18의 제조**
- [0328] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylanthracen-2-amine (13.32 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-18 (5.28 g, 수율 47 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1363 (M^+).
- [0329] **[실시예 97] Inv-4-22의 제조**
- [0330] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (20.15 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-22 (6.63 g, 수율 42 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1915 (M^+).
- [0331] **[실시예 98] Inv-4-28의 제조**
- [0332] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(4-isopropylphenyl)biphenyl-2-amine (14.21 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-28 (6.04 g, 수율 51 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1435 (M^+).
- [0333] **[실시예 99] Inv-4-40의 제조**
- [0334] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-methylbenzenamine (5.30 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-40 (4.89 g, 수율 83 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 714 (M^+).
- [0335] **[실시예 100] Inv-4-41의 제조**
- [0336] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylthiophen-2-amine (8.66 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-41 (6.35 g, 수율 78 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 986 (M^+).
- [0337] **[실시예 101] Inv-4-43의 제조**
- [0338] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(biphenyl-3-yl)thiophen-2-amine (12.43 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-43 (6.28 g, 수율 59 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1290 (M^+).
- [0339] **[실시예 102] Inv-4-47의 제조**
- [0340] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylpyrazin-2-amine (8.47 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-47 (5.92 g, 수율 74 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 970 (M^+).
- [0341] **[실시예 103] Inv-4-52의 제조**
- [0342] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(4-isopropylphenyl)pyrazin-2-amine (10.55 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-52 (6.48 g, 수율 69 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1139 (M^+).
- [0343] **[실시예 104] Inv-4-53의 제조**
- [0344] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylpyridin-2-amine (8.42 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-53 (6.54

g, 수율 82 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 967 (M⁺).

[0345] **[실시예 105] Inv-4-58의 제조**

[0346] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(4-isopropylphenyl)pyridin-2-amine (10.50 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-58 (7.49 g, 수율 80 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1135 (M⁺).

[0347] **[실시예 106] Inv-4-60의 제조**

[0348] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(naphthalen-1-yl)pyridin-2-amine (10.89 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-60 (7.03 g, 수율 73 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1167 (M⁺).

[0349] **[실시예 107] Inv-4-61의 제조**

[0350] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)pyridin-2-amine (14.16 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-61 (8.14 g, 수율 69 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1431 (M⁺).

[0351] **[실시예 108] Inv-4-63의 제조**

[0352] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylquinolin-6-amine (10.89 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-63 (6.93 g, 수율 72 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1167 (M⁺).

[0353] **[실시예 109] Inv-4-69의 제조**

[0354] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylisoquinolin-4-amine (10.89 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-69 (7.03 g, 수율 73 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1167 (M⁺).

[0355] **[실시예 110] Inv-4-72의 제조**

[0356] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), N-phenylisoquinolin-1-amine (10.89 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-72 (7.22 g, 수율 75 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1167 (M⁺).

[0357] **[실시예 111] Inv-4-77의 제조**

[0358] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), 2-methoxy-N-phenylbenzenamine (9.86 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-77 (7.23 g, 수율 81 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1083 (M⁺).

[0359] **[실시예 112] Inv-4-79의 제조**

[0360] 2,6,8,11-tetrabromo-13,13-dimethyl-13H-indeno[1,2-b]anthracene (5.0 g, 8.25 mmol), dibenzylamine (9.76 g, 49.5 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹였다. 실시예 89와 동일한 방법으로 합성하여 Inv-4-79 (7.36 g, 수율 83 %) 를 얻었다. FD-MS: m/z 1075 (M⁺).

[0361] **[제작예] 유기 전계 발광 소자의 제작**

[0362] 실시예들을 통해 합성된 생성물을 녹색 도판트 재료로 이용하여 표 1과 같은 유기 전계 발광 소자를 제작하였고, 제작된 소자의 평가 결과는 표 2 및 표 3에 기재하였다.

[0363] 유기 전계 발광 소자는 하기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0364] ITO (양극) 위에 DS-205 (두산社)를 800 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였고, 상기 정공 주입층 위에 정공 이송 물질인 α-NPB (N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine)을 300 Å의 두

께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다.

[0365] 그 위에 녹색 도판트 재료로서 실시예 1~112에서 제조된 화합물과 녹색 발광 호스트 재료로서 DS-H522 (두산社)를 300 Å의 두께로 진공 증착하여 발광층을 형성하였고, 상기 발광층 위에 전자 이송 물질인 tris-8-hydroquinoline aluminum (Alq3)을 350 Å의 두께로 진공 증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 그 후, 전자 주입 물질인 LiF를 10 Å의 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하였고, 그 위에 알루미늄을 2000 Å의 두께로 진공 증착하여 음극을 형성하였다.

[0366] **[비교예] 유기 전계 발광 소자의 제조**

[0367] 발광층 형성시 실시예 1~112에서 제조된 화합물 및 DS-H522 (두산社) 대신 Green소자로 대표되는 system인 Alq3 및 C-545T를 사용한 것을 제외하고는, 제작예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였고, 제작된 소자의 평가 결과는 표 3에 기재하였다.

표 1

| | 정공주입층 (HIL) | 정공수송층 (HTL) | 유기발광층 (EML) | 전자수송층 (ETL) | 전자주입층 (EIL) | 음극 (CATHODE) |
|---------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|--------------|
| 제작예의 물질 | DS-205 | a-NPB | DS-H522 + Inv-x | Alq3 | LiF | Al |
| 비교예의 물질 | DS-205 | a-NPB | Alq3 + C-545T | Alq3 | LiF | Al |
| 두께 | 800 Å | 300 Å | 290+10 Å | 350 Å | 10 Å | 2000 Å |

표 2

| Compounds | Current Density (mA/Cm2) | Voltage (V) | Luminance (cd/m2) | Efficiency (cd/A) | Color |
|-----------|--------------------------|-------------|-------------------|-------------------|---------------|
| Inv-1-1 | 10 | 6.7 | 949 | 9.5 | Blueish Green |
| Inv-1-3 | 10 | 6.9 | 1054 | 10.5 | Green |
| Inv-1-6 | 10 | 6.6 | 986 | 9.9 | Green |
| Inv-1-9 | 10 | 6.8 | 1024 | 10.2 | Green |
| Inv-1-11 | 10 | 7 | 1013 | 10.1 | Green |
| Inv-1-15 | 10 | 6.5 | 1022 | 10.2 | Green |
| Inv-1-17 | 10 | 6.9 | 1123 | 11.2 | Green |
| Inv-1-18 | 10 | 7.2 | 1215 | 12.2 | Green |
| Inv-1-22 | 10 | 6.9 | 1170 | 11.7 | Green |
| Inv-1-26 | 10 | 6.6 | 1054 | 10.5 | Green |
| Inv-1-35 | 10 | 6.8 | 953 | 9.5 | Blueish Green |
| Inv-1-42 | 10 | 6.4 | 985 | 9.9 | Green |
| Inv-1-47 | 10 | 6.8 | 956 | 8.6 | Blueish Green |
| Inv-1-53 | 10 | 7.1 | 1055 | 10.6 | Green |
| Inv-1-59 | 10 | 6.5 | 1043 | 10.4 | Green |
| Inv-1-63 | 10 | 6.9 | 932 | 9.3 | Blueish Green |
| Inv-1-78 | 10 | 6.3 | 869 | 8.7 | Blueish Green |
| Inv-1-79 | 10 | 6.5 | 765 | 7.7 | Blueish Green |

[0369]

표 3

| Compounds | Current Density (mA/Cm ²) | Voltage (V) | Luminance (cd/m ²) | Efficiency (cd/A) | Color |
|-----------|---------------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------------|--------|
| Inv-2-1 | 10 | 6.7 | 986 | 9.9 | Green |
| Inv-2-3 | 10 | 6.8 | 1132 | 11.3 | Green |
| Inv-2-5 | 10 | 6.7 | 1054 | 10.5 | Green |
| Inv-2-10 | 10 | 6.9 | 1122 | 11.2 | Green |
| Inv-2-11 | 10 | 6.7 | 1073 | 10.7 | Green |
| Inv-2-16 | 10 | 6.4 | 1116 | 11.2 | Green |
| Inv-2-23 | 10 | 7.1 | 1006 | 10.1 | Green |
| Inv-2-28 | 10 | 6.5 | 972 | 9.7 | Green |
| Inv-2-42 | 10 | 6.9 | 952 | 9.5 | Green |
| Inv-2-49 | 10 | 6.7 | 1086 | 10.9 | Green |
| Inv-2-61 | 10 | 6.8 | 996 | 10 | Green |
| Inv-3-1 | 10 | 6.8 | 994 | 9.9 | Green |
| Inv-3-4 | 10 | 6.7 | 1035 | 10.4 | Green |
| Inv-3-9 | 10 | 6.9 | 1137 | 11.4 | Green |
| Inv-3-18 | 10 | 7.1 | 1095 | 11 | Green |
| Inv-3-22 | 10 | 7.1 | 1024 | 10.2 | Green |
| Inv-3-33 | 10 | 6.7 | 988 | 9.9 | Green |
| Inv-3-46 | 10 | 6.6 | 962 | 9.6 | Green |
| Inv-3-53 | 10 | 6.4 | 986 | 9.9 | Green |
| Inv-3-64 | 10 | 6.9 | 1174 | 11.7 | Green |
| Inv-3-72 | 10 | 6.8 | 995 | 10 | Green |
| Inv-3-76 | 10 | 6.9 | 984 | 9.8 | Green |
| Inv-3-79 | 10 | 6.7 | 965 | 9.7 | Green |
| Inv-4-1 | 10 | 6.9 | 1058 | 10.6 | Green |
| Inv-4-13 | 10 | 6.9 | 1074 | 10.7 | Orange |
| Inv-4-17 | 10 | 7.1 | 1286 | 12.9 | Orange |
| 비교예 | 10 | 6.9 | 953 | 9.5 | Green |

[0370]

[0371]

[0372]

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기 발광 소자 (제작예)는 종래 C545T 를 사용한 유기 발광 소자 (비교예) 보다 전압 및 효율 면에서 월등한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.