



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0041999
(43) 공개일자 2009년04월29일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0107834

(22) 출원일자 2007년10월25일

심사청구일자 2007년10월25일

(71) 출원인

주식회사 하나화인켐

경기 성남시 중원구 상대원동 422 구관 3층

(72) 발명자

박재윤

경기 성남시 중원구 중동 3004

이재성

경기 수원시 장안구 조원동 한일아파트 126-303

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

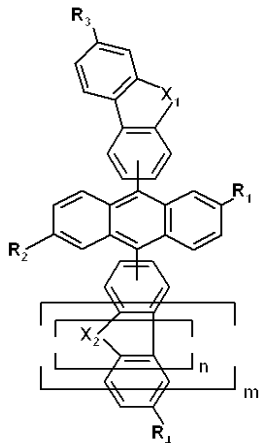
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, n, m, X₁, X₂, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

상기 화합물을 이용하면 우수한 발광 효율 및 발광 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

현승학

경기 광주시 태전동 성원아파트 202-805

안중복

서울 도봉구 창2동 809 금음아파트 101-1301

진성민

경기 광주시 회덕동 295-3 벽산블루밍아파트
104-804

시상만

경기 성남시 분당구 야탑1동 주공아파트 104-2005

임효정

경기 부천시 오정구 고강본동 365-31 새한2차 고강
아파트 4-101

한근희

경기 광명시 광명4동 한진아파트 109-1305

박노길

경기 용인시 기흥구 동백동 호수마을 휴먼시아아파
트 1506-1102

김복영

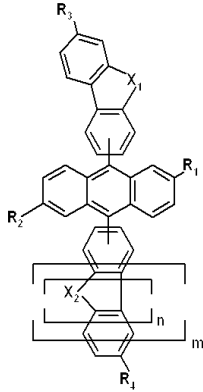
경기 용인시 수지구 상현동 상현마을 831번지
쌍용2차 218-601

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 결합된 벤젠 고리와 공유결합에 의해 추가적으로 연결될 수 있으며;

상기 X₁ 및 X₂는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), Si(Z₉)(Z₁₀), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇, Z₈, Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기이고, 상기 Z₆ 및 Z₇은 선택적으로 공유결합에 의해 서로 연결되며;

상기 n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이나, 상기 n이 1 인 경우에 m은 반드시 1이며;

단, 상기에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 수소인 경우는 제외한다.

청구항 2

제 1항 있어서, 상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기의 치환기가, C₁-C₅₀알킬기; C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 및 비치환 또는 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀알콕시기로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₅₀알킬기, 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 실라플루오레닐기, 인데노플루오레닐기, 비스플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조퓨라닐기, 디벤조티오펜닐기,

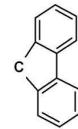
티오펜일기, 인돌일기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸일기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜일기, 파라티아지닐기, 피롤일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노기, 트리(C₆-C₅₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 메틸기, tert-부틸기, 페닐기, tert-부틸벤질기, 트리메틸실릴벤질기, 트리페닐실릴기, 트리페닐메틸기, 비페닐기, 톨일기, 나프틸기, 디메틸벤질기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 페닐플루오레닐기, 9,9-디페닐플루오레닐기, 9,9-디메틸-9H-9-실라플루오레닐기, 9,9-디페닐-9H-9-실라플루오레닐기, 9,9-스피로바이플루오레닐기, 6,6,12,12-테트라메틸-인덴노[1,2-b]플루오레닐기, N-페닐카르바졸릴기, N-에틸카르바졸릴기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜일기, 이미다졸리닐기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 디비페닐아미노기, 디(tert-부틸벤질)아미노기, (톨일)(페닐)아미노기, 디플루오레닐아미노기, 디-p-톨일아미노기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 5

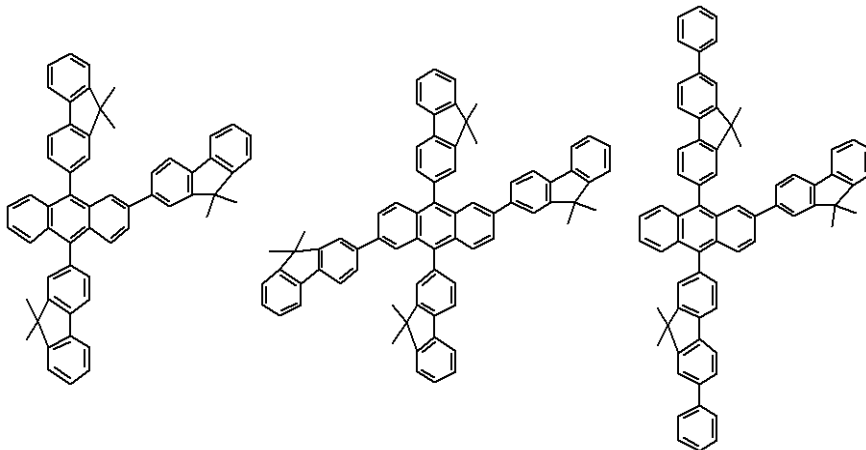
제 1항에 있어서, X₁ 및 X₂가 서로 독립적으로 CH₂, C(CH₃)₂, C(C₆H₅)₂, C(C₆H₅)(p-CH₃C₆H₄),



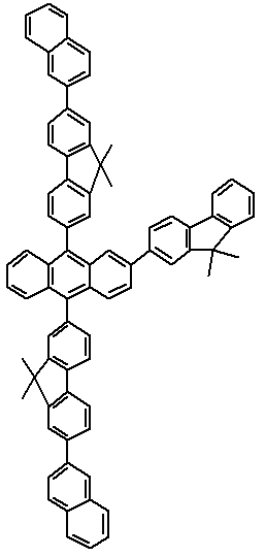
Si(CH₃)₂, Si(C₆H₅)₂, N-CH₂CH₃, N-C₆H₅, N, O, S 또는 SO₂인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 6

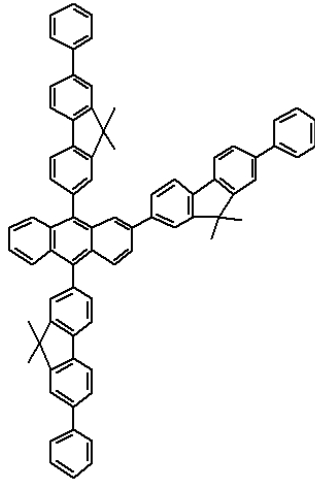
제 1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2 내지 91로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:



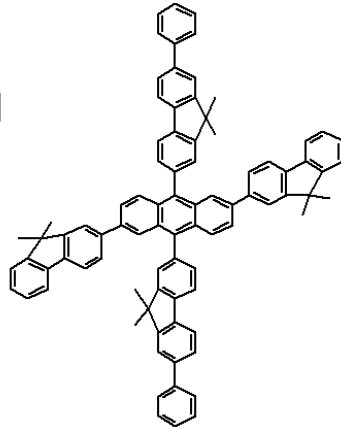
<화학식 2>



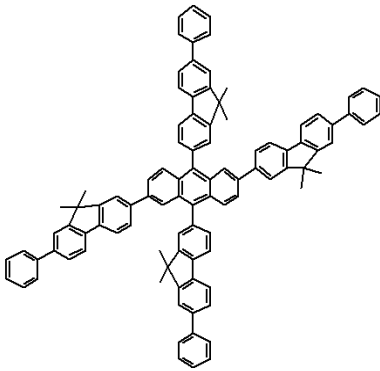
<화학식 3>



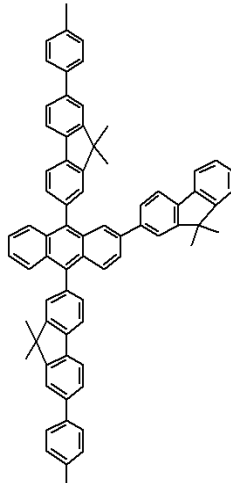
<화학식 4>



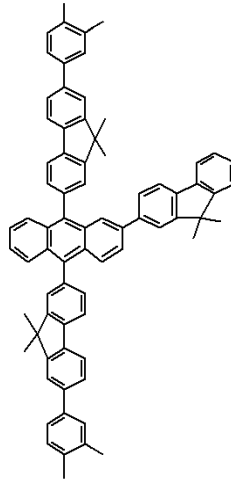
<화학식 5>



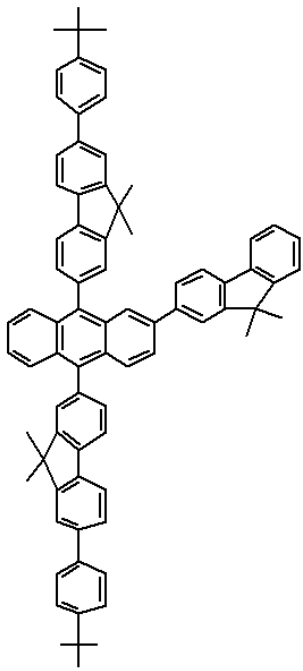
<화학식 6>



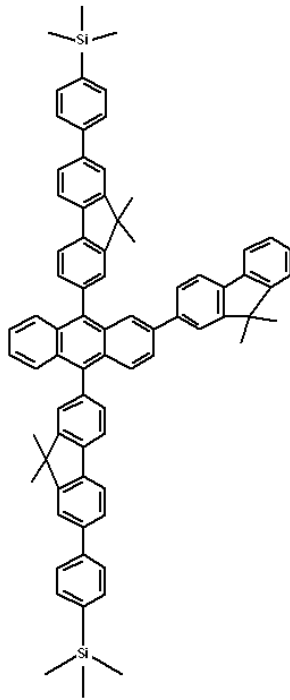
<화학식 7>



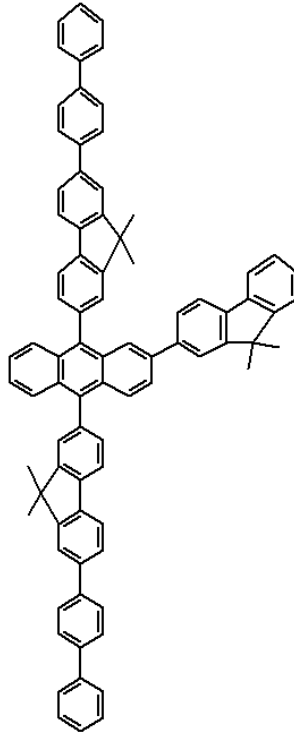
<화학식 8>



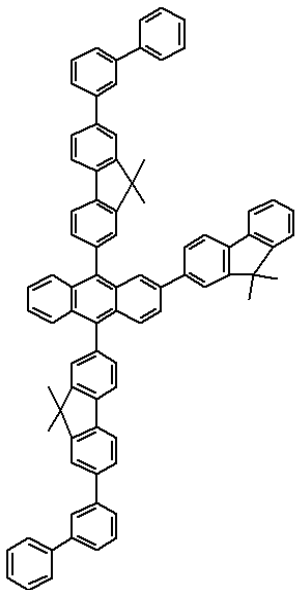
<화학식 9>



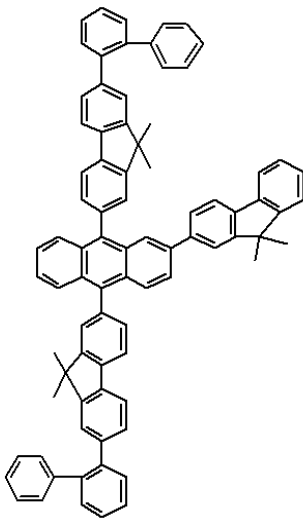
<화학식 10>



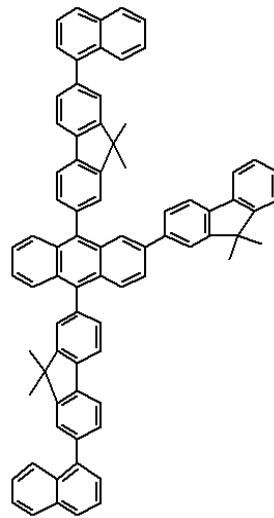
<화학식 11>



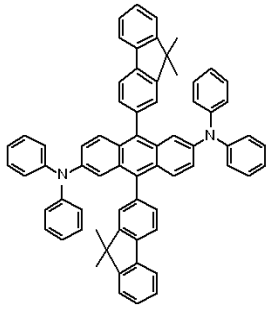
<화학식 12>



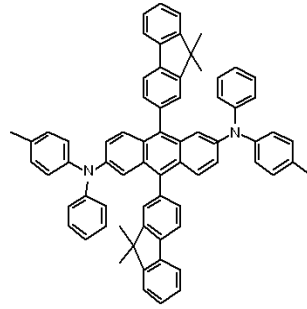
<화학식 13>



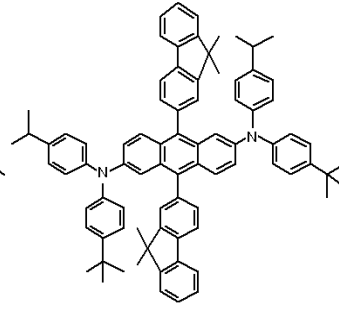
<화학식 14>



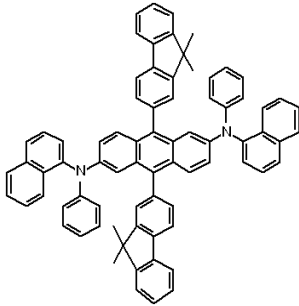
<화학식 15>



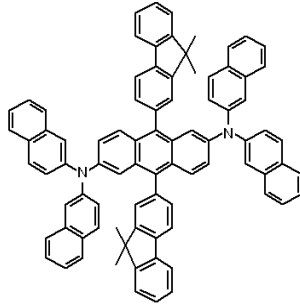
<화학식 16>



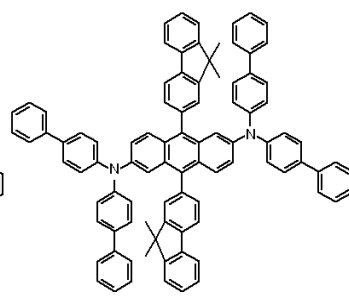
<화학식 17>



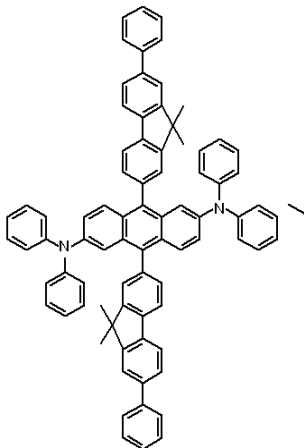
<화학식 18>



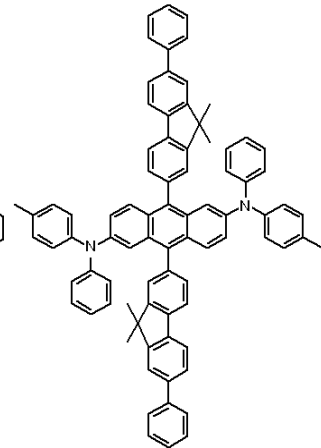
<화학식 19>



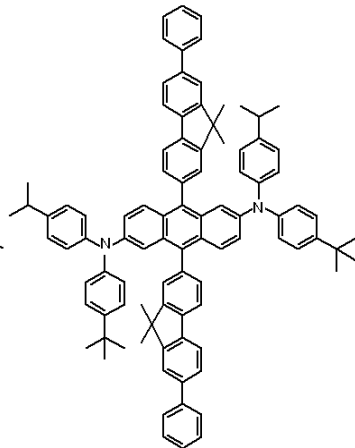
<화학식 20>



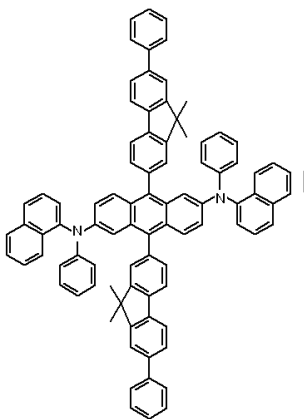
<화학식 21>



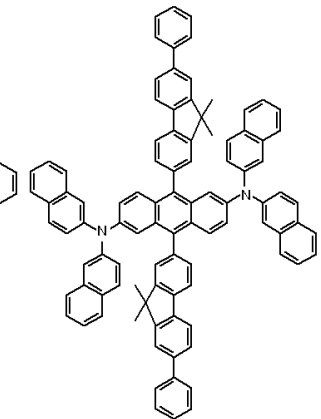
<화학식 22>



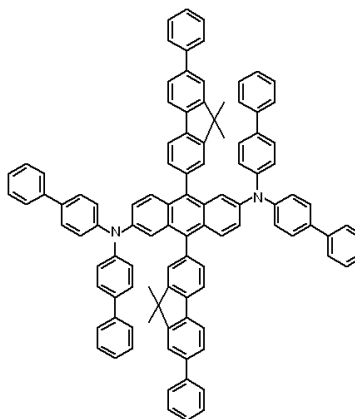
<화학식 23>



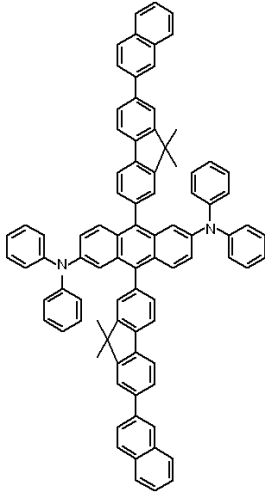
<화학식 24>



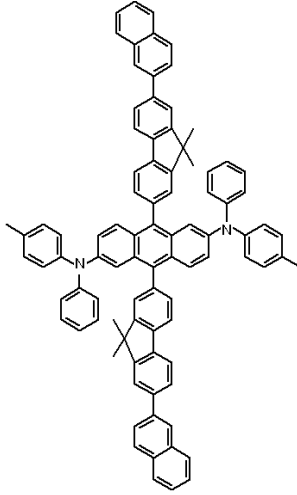
<화학식 25>



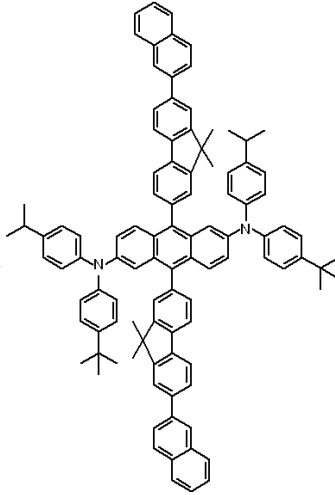
<화학식 26>



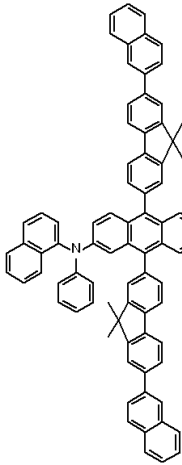
<화학식 27>



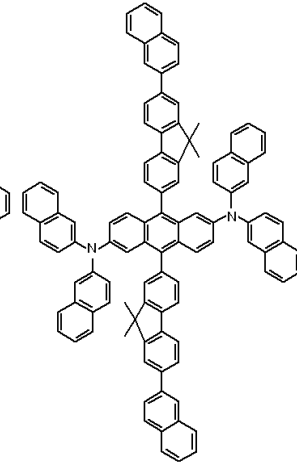
<화학식 28>



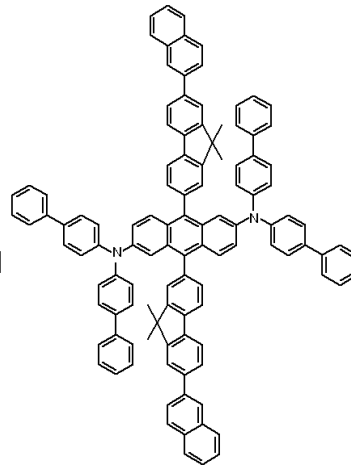
<화학식 29>



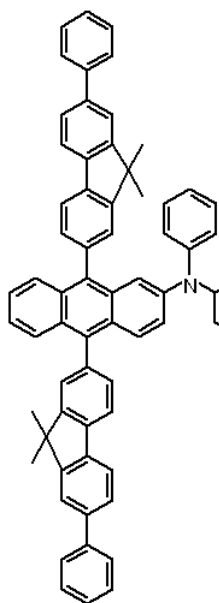
<화학식 30>



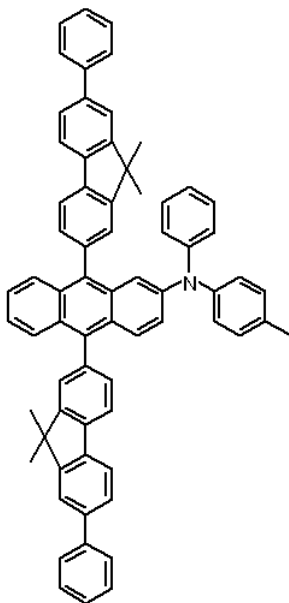
<화학식 31>



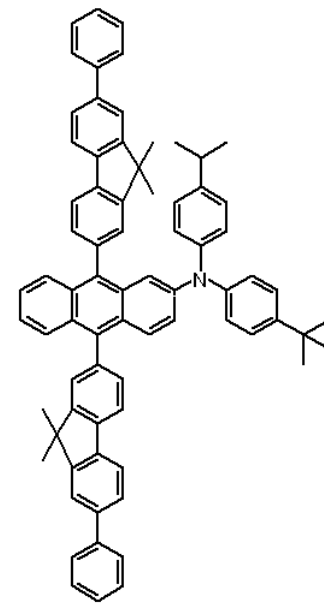
<화학식 32>



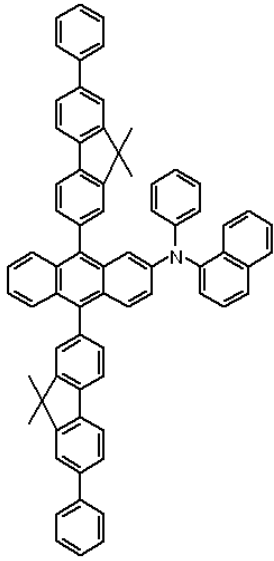
<화학식 33>



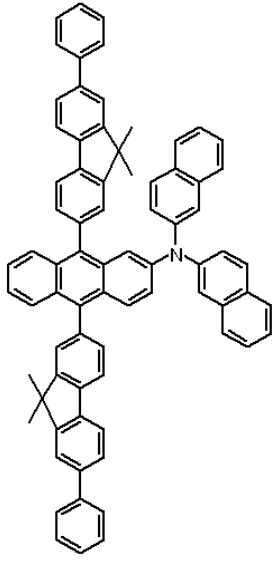
<화학식 34>



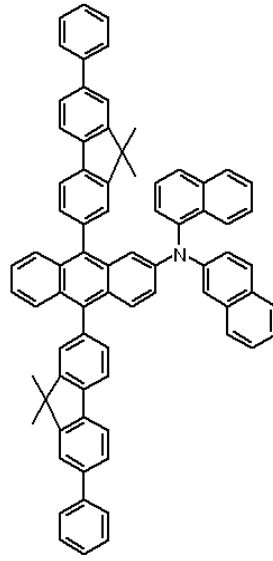
<화학식 35>



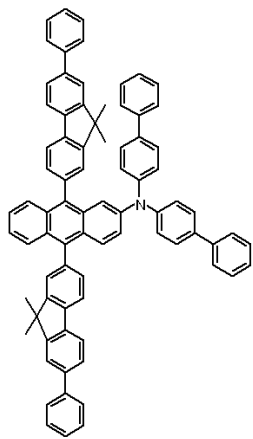
<화학식 36>



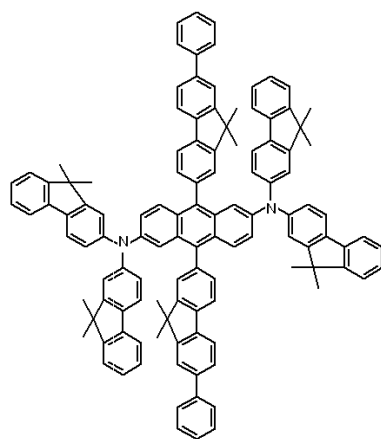
<화학식 37>



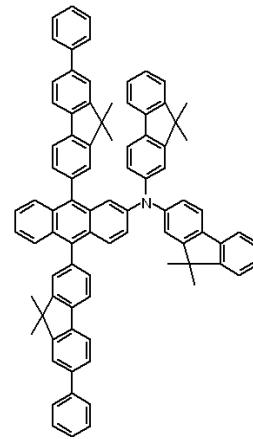
<화학식 38>



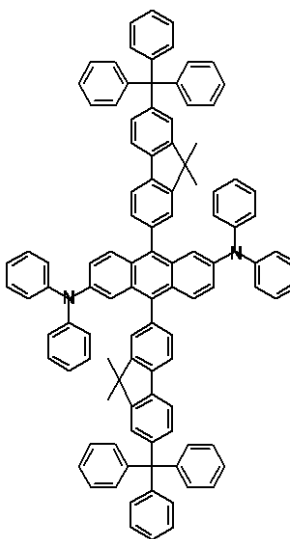
<화학식 39>



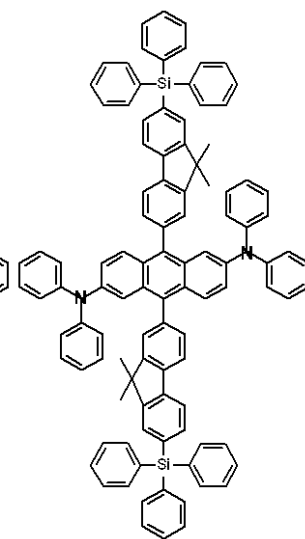
<화학식 40>



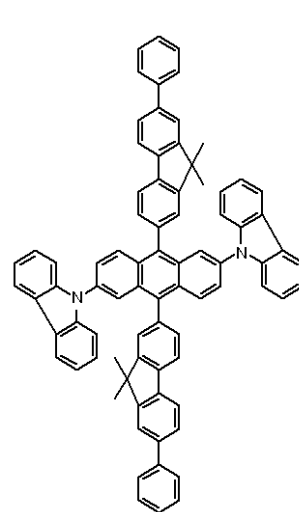
<화학식 41>



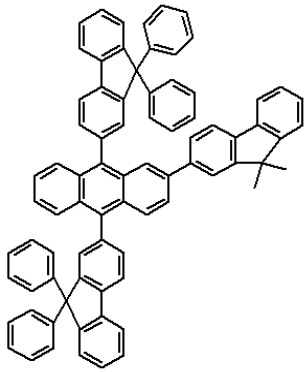
<화학식 42>



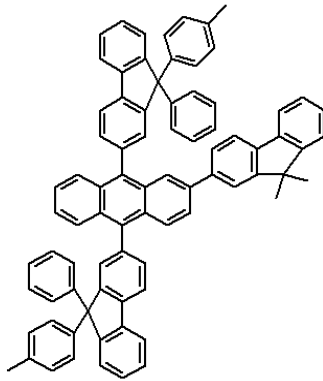
<화학식 43>



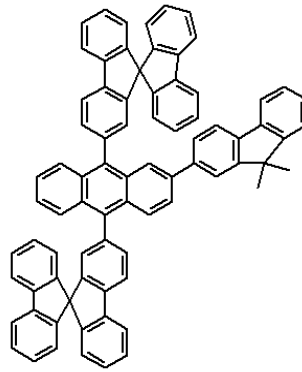
<화학식 44>



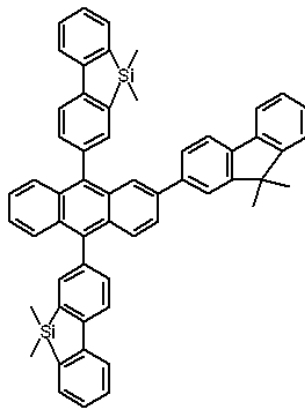
<화학식 45>



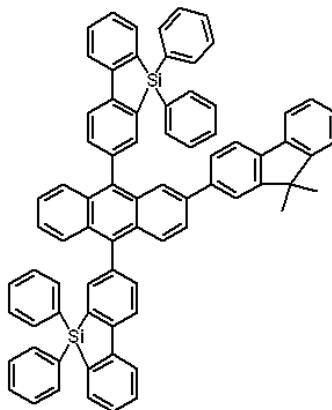
<화학식 46>



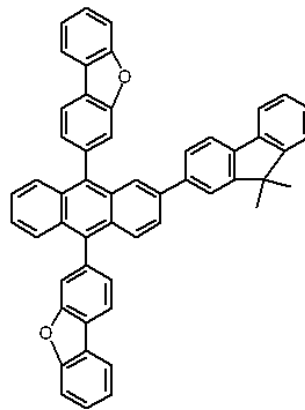
<화학식 47>



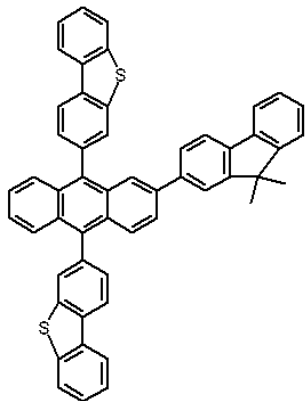
<화학식 48>



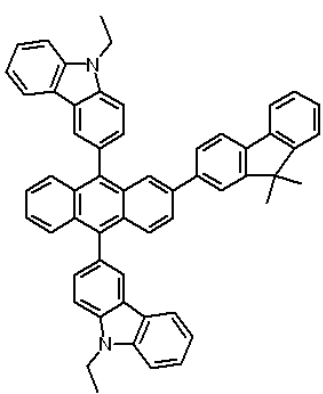
<화학식 49>



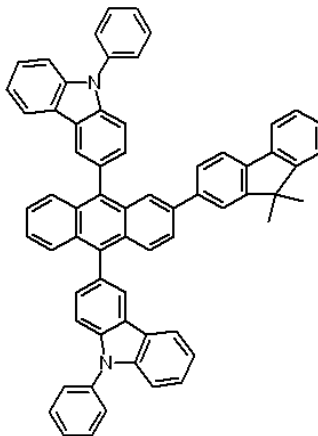
<화학식 50>



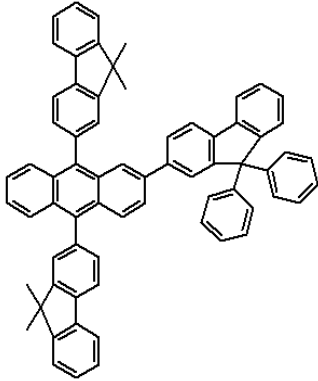
<화학식 51>



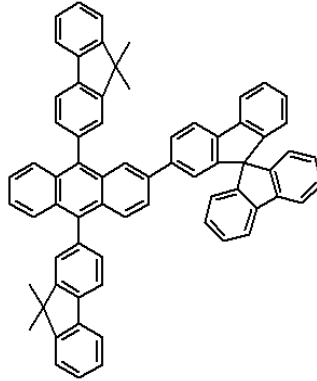
<화학식 52>



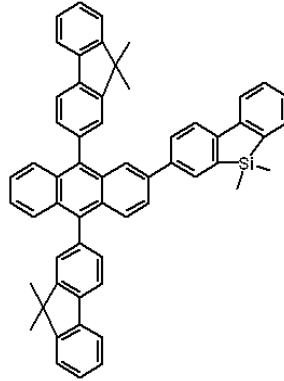
<화학식 53>



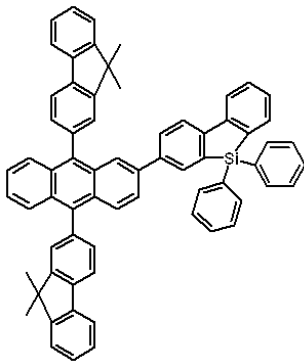
<화학식 54>



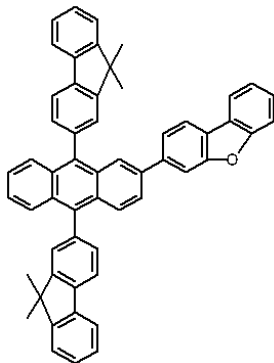
<화학식 55>



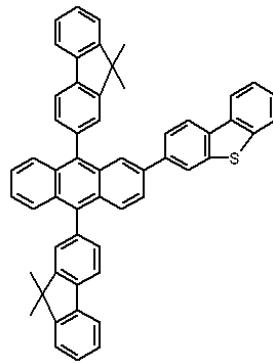
<화학식 56>



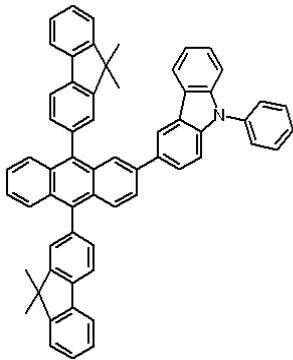
<화학식 57>



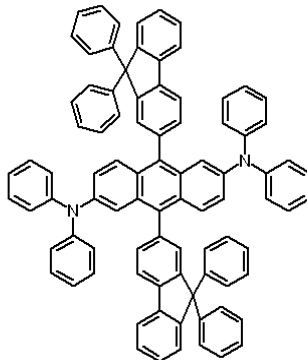
<화학식 58>



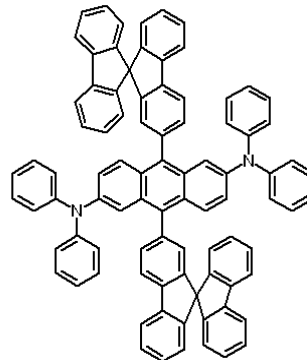
<화학식 59>



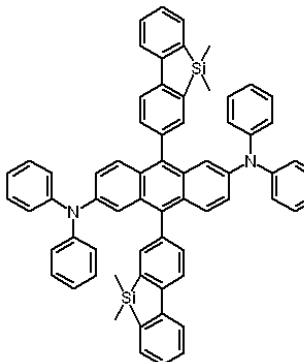
<화학식 60>



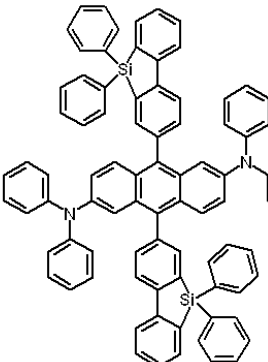
<화학식 61>



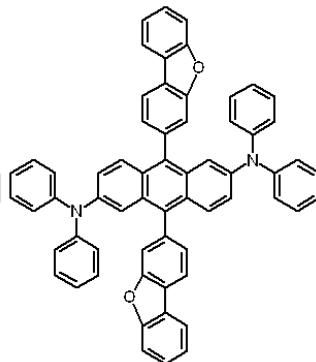
<화학식 62>



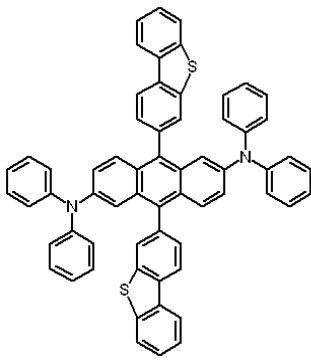
<화학식 63>



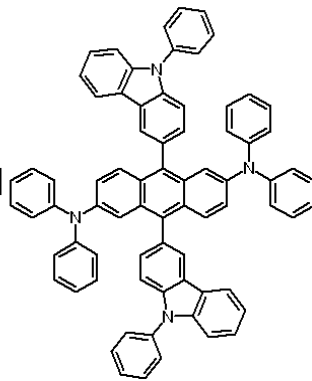
<화학식 64>



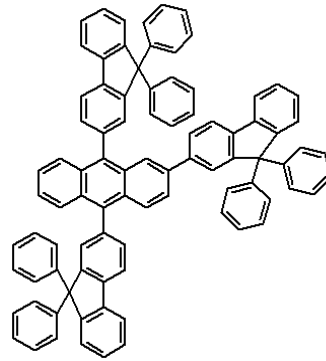
<화학식 65>



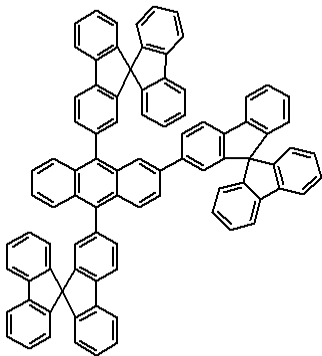
<화학식 66>



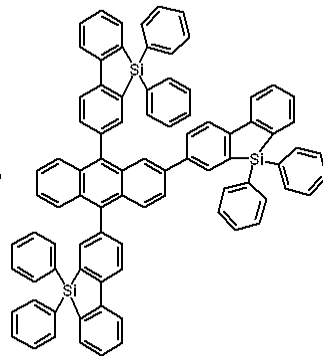
<화학식 67>



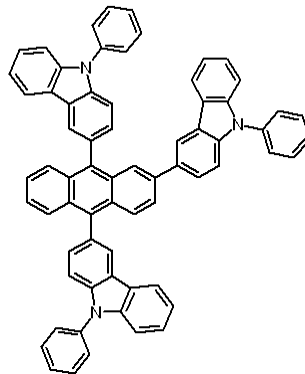
<화학식 68>



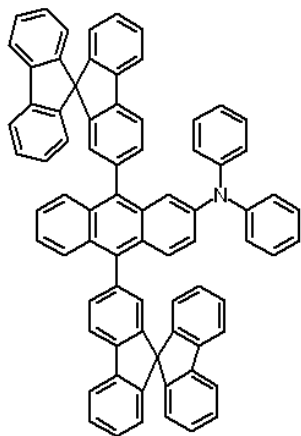
<화학식 69>



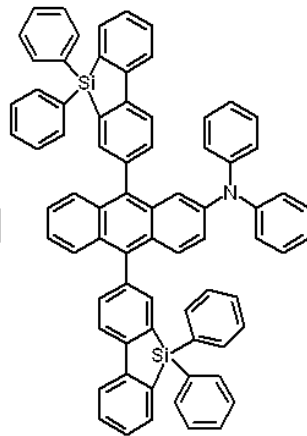
<화학식 70>



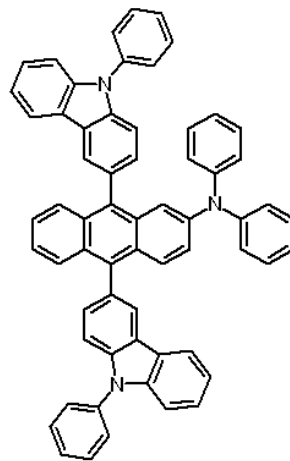
<화학식 71>



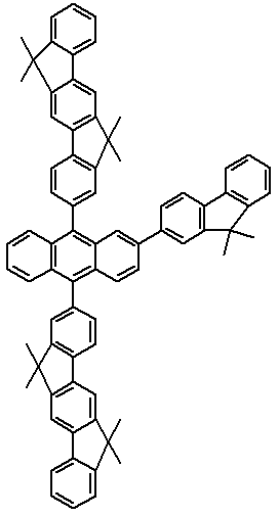
<화학식 72>



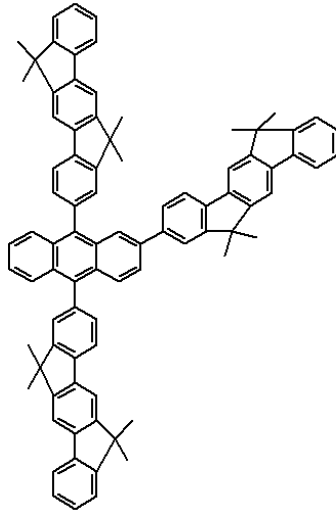
<화학식 73>



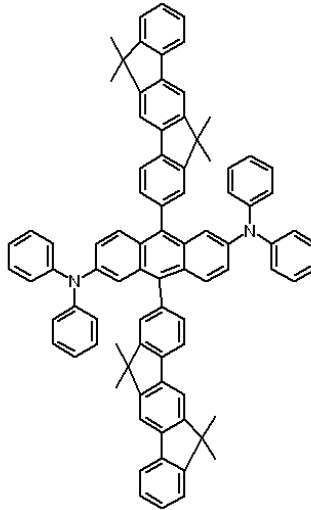
<화학식 74>



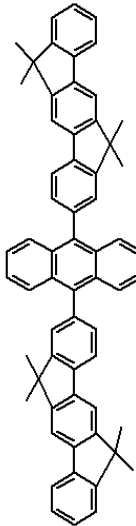
<화학식 75>



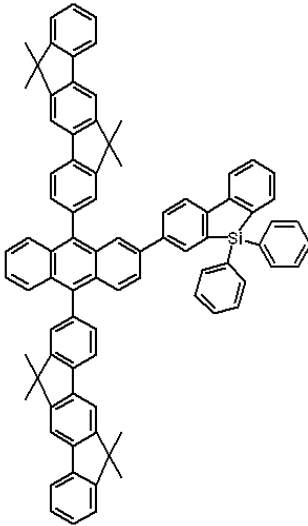
<화학식 76>



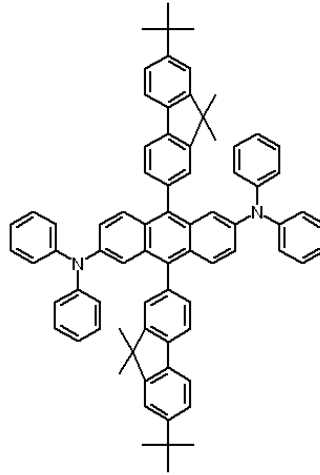
<화학식 77>



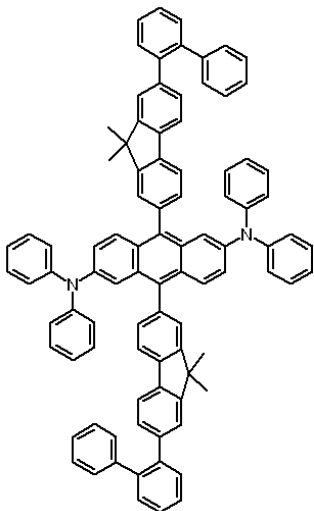
<화학식 78>



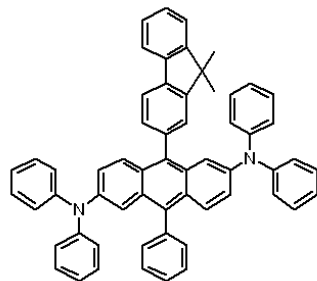
<화학식 79>



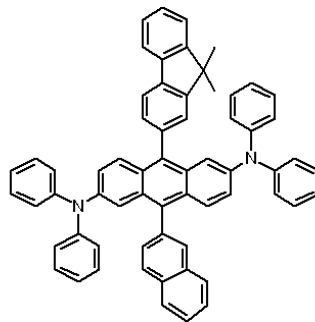
<화학식 80>



<화학식 81>



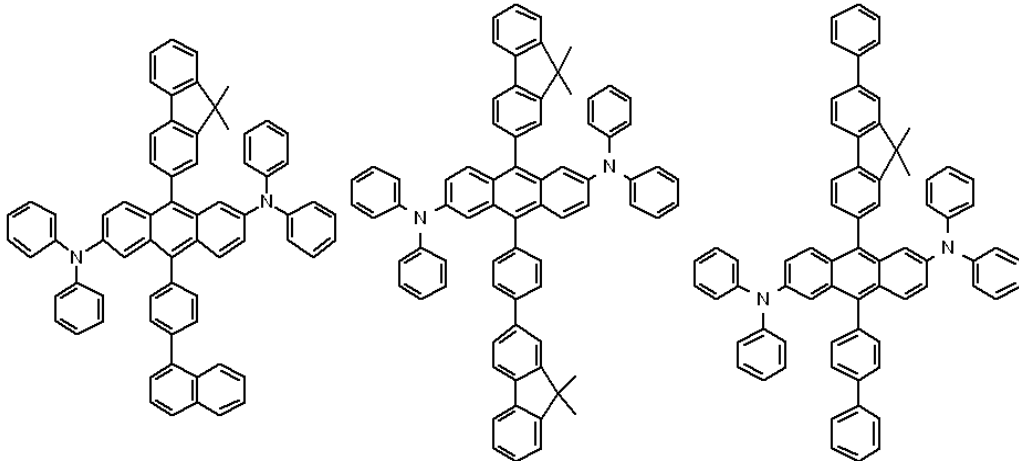
<화학식 82>



<화학식 83>

<화학식 84>

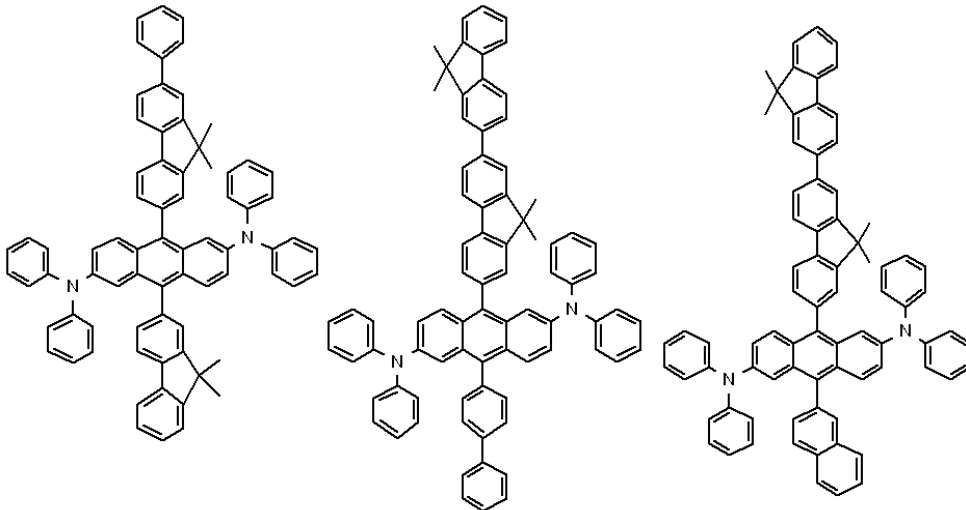
<화학식 85>



<화학식 86>

<화학식 87>

<화학식 88>



<화학식 89>

<화학식 90>

<화학식 91>

청구항 7

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

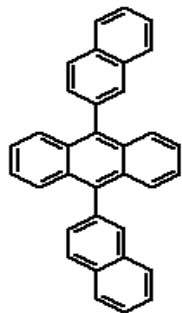
<1> 본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기 발광 소자 적용시, 우수한 발광 효율 및 발광 휘도를 구현할 수 있는 유기 발광 화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

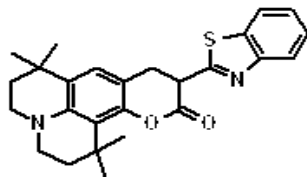
<2> 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가진다. 상기 발광 소자는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Deveice : OLED)로 구분된다. 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 높은 휘도, 낮은 구동전압, 짧은 응답속도 등의 물성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구의 대상이 된다.

<3> 상기 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조를 가질 수 있다.

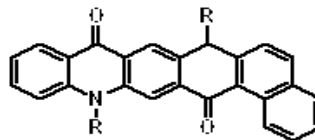
<4> 발광 효율이 높고 작동 수명이 긴 유기 발광 소자가 구현되기 위해서 고성능의 유기 발광 화합물이 중요시된다. 현재 사용되는 청색 및 녹색 발광 화합물은 하기의 β -ADN(화합물 A), C545T(화합물 B), 퀴나크리돈 유도체(화합물 C), DPT(화합물 D) 등이다. 일본공개특허 제2001-131541호에 비스(2,6-디아릴아미노)-9,10-디페닐안트라센(화합물 E) 유도체가 개시되며, 국제공개특허(WO) 제2005-100506에는 2-아릴-9-(2-나프틸)-10-아릴-안트라센(화합물 F) 유도체가 개시된다.



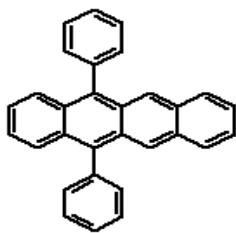
화합물 A



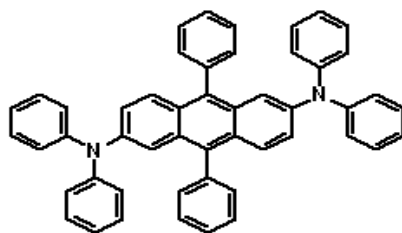
화합물 B



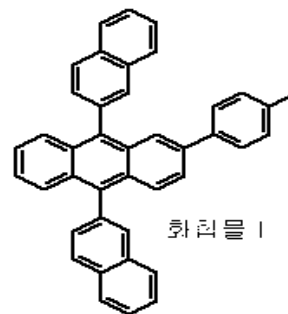
화합물 C



화합물 D



화합물 L



화합물 I

<5>
<6> 그러나, 상기 유기 발광 화합물들은 발광 효율, 발광 휘도 등이 추가적으로 개선되어야 한다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

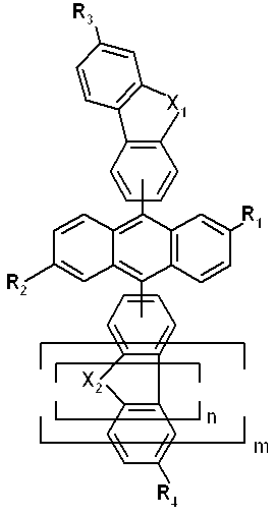
<7> 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 새로운 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.
<8> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 발광 효율 및 발광 휘도가 향상된 유기 발광 소자를 제공하는

것이다.

과제 해결수단

<9> 본 발명의 제 1태양에 따르는 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

<10> <화학식 1>



<11>

<12> 상기 식에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 결합된 벤젠 고리와 공유결합에 의해 추가적으로 연결될 수 있으며;상기 X₁ 및 X₂는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), Si(Z₉)(Z₁₀), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇, Z₈, Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기이고, 상기 Z₆ 및 Z₇은 선택적으로 공유결합에 의해 서로 연결되며;

<13> 상기 n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이나, 상기 n이 1 인 경우에 m은 반드시 1이며;

<14> 단, 상기에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 수소인 경우는 제외한다.

<15> 상기 본 발명의 또 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제2태양은, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

효과

<16> 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하면 높은 발광 효율 및 높은 발광 휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

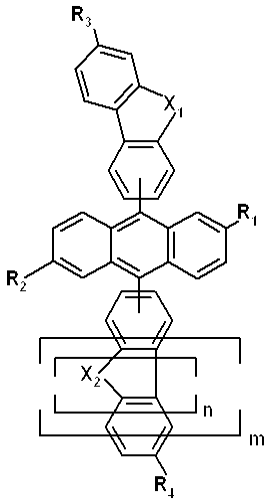
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 이하, 본 발명을 바람직한 구현예에 따라 보다 상세히 설명하기로 한다.

<18> 본 명세서에서 유기 발광 화합물은 유기 발광 소자에 사용되는 화합물이라는 의미로서 반드시 발광이 가능한 화합물로 그 범위가 한정되지 않으며, 그 적용 범위도 유기 발광층에 한정되지 않고, 전하 주입층 및 전하 수송층 등 유기 발광 소자를 구성하는 어느 층에나 모두 사용될 수 있다.

<19> 본 발명의 제 1태양에 따르는 유기 발광 화합물은, 하기 화학식 1로 표시된다:

<20> <화학식 1>



<21>

<22>

상기 식에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 이미 결합되어 있는 벤젠 고리와 공유결합에 의해 추가적으로 연결되어 융합된 고리(fused ring) 또는 비융합된 고리(unfused ring)를 형성할 수 있으며; 상기 X₁ 및 X₂는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), Si(Z₉)(Z₁₀), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇, Z₈, Z₉ 및 Z₁₀는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기이고, 상기 Z₆ 및 Z₇은 선택적으로 공유결합에 의해 서로 연결되며; 상기 n 및 m은 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이나, 상기 n이 1 인 경우에 m은 반드시 1이며; 단, 상기에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 수소인 경우는 제외한다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하며 호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용된다.

<23>

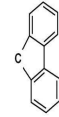
상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는 C₁-C₅₀알킬기; C₁-C₅₀알콕시기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기 또는 C₁-C₅₀알콕시기로 치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 및 비치환 또는 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀알콕시기로 치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

<24>

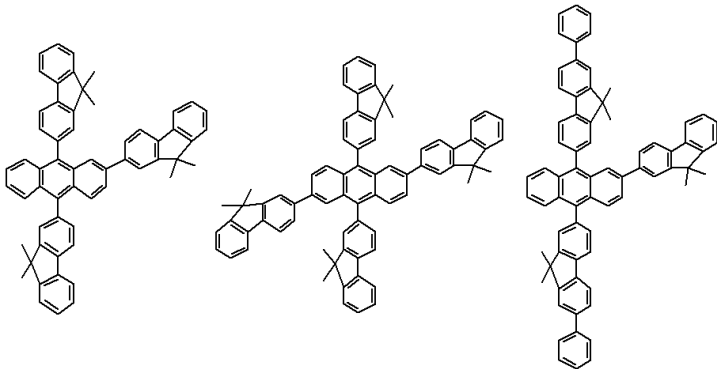
보다 구체적으로, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₅₀알킬기, 페닐기, 톨일기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 실라플루오레닐기, 인데노플루오레닐기, 비스플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오페닐기, 티오페닐기, 인돌

일기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸일기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜일기, 파라티아지닐기, 피롤일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸일기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₅₀아릴)아미노기, 트리(C₆-C₅₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다.

<25> 바람직하게는, 상기 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 메틸기, tert-부틸기, 페닐기, tert-부틸벤질기, 트리메틸실릴벤질기, 트리페닐실릴기, 트리페닐메틸기, 비페닐기, 톨일기, 나프틸기, 디메틸벤질기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 페닐플루오레닐기, 9,9-디페닐플루오레닐기, 9,9-디메틸-9H-9-실라플루오레닐기, 9,9-디페닐-9H-9-실라플루오레닐기, 9,9-스피로바이플루오레닐기, 6,6,12,12-테트라메틸-인데노[1,2-b]플루오레닐기, N-페닐카르바졸릴기, N-에틸카르바졸릴기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜일기, 이미다졸리닐기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 디비페닐아미노기, 디(tert-부틸벤질)아미노기, (톨일)(페닐)아미노기, 디플루오레닐아미노기, 디-p-톨일아미노기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.



<26> 바람직하게는, 상기 X₁ 및 X₂가 서로 독립적으로 CH₂, C(CH₃)₂, C(C₆H₅)₂, C(C₆H₅)(p-CH₃C₆H₄), Si(CH₃)₂, Si(C₆H₅)₂, N-CH₂CH₃, N-C₆H₅, N, O, S 또는 SO₂일 수 있다. 보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 91의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

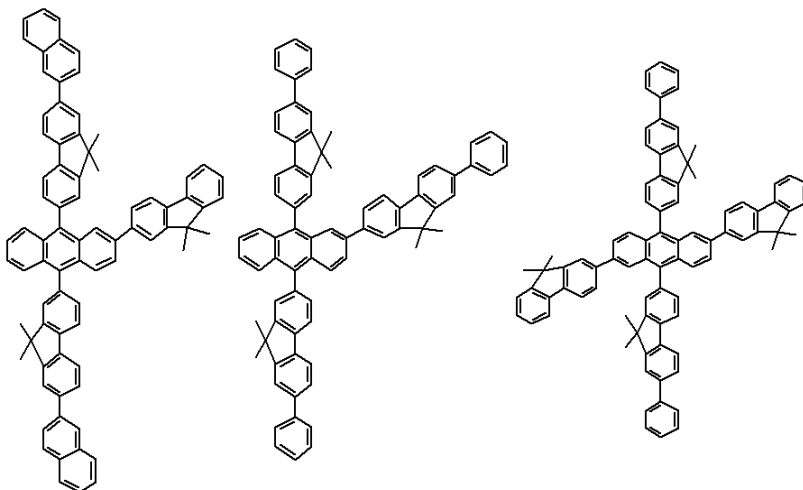


<27>

<28> <화학식 2>

<화학식 3>

<화학식 4>



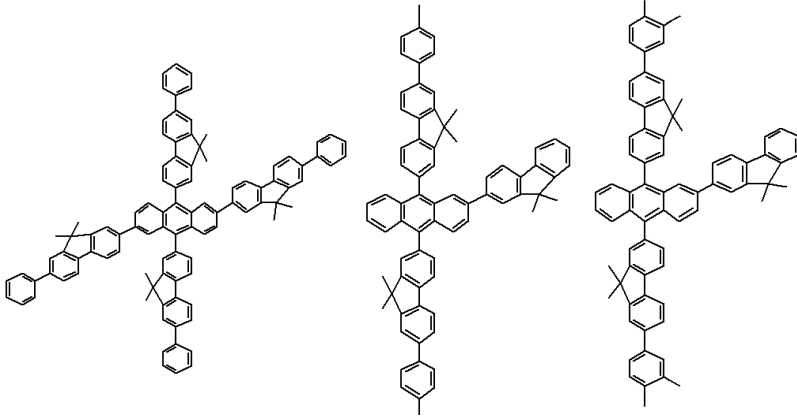
<29>

<30>

<화학식 5>

<화학식 6>

<화학식 7>



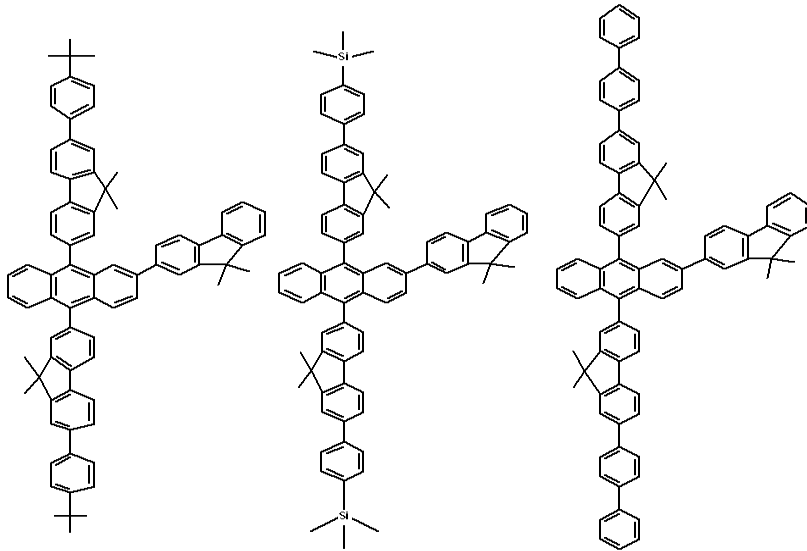
<31>

<32>

<화학식 8>

<화학식 9>

<화학식 10>



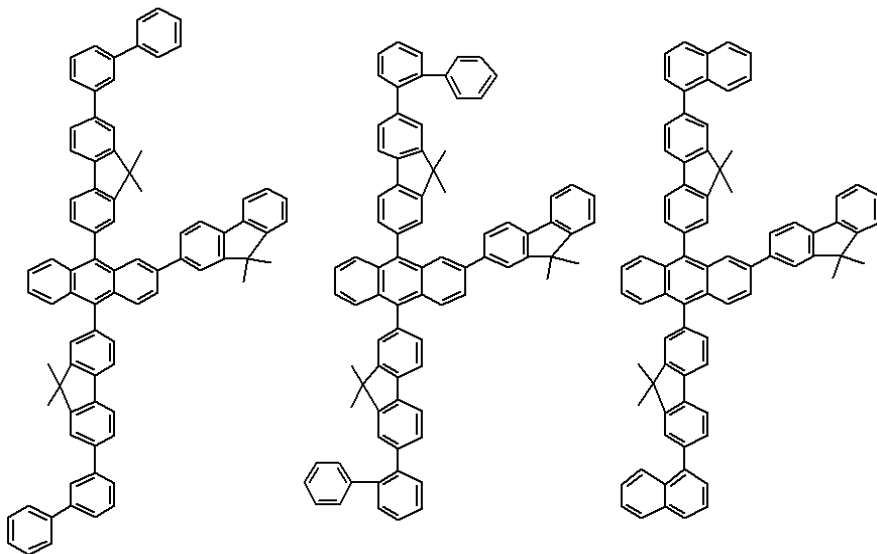
<33>

<34>

<화학식 11>

<화학식 12>

<화학식 13>



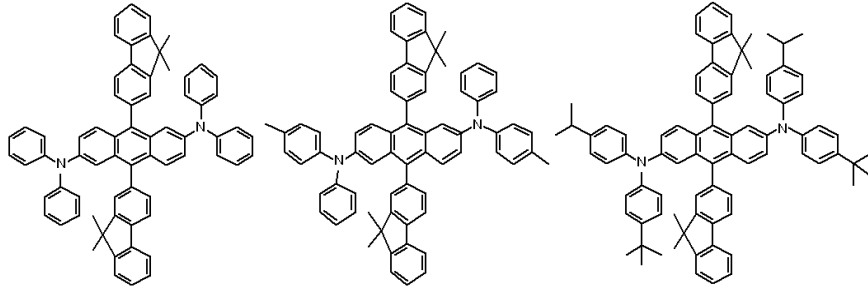
<35>

<36>

<화학식 14>

<화학식 15>

<화학식 16>



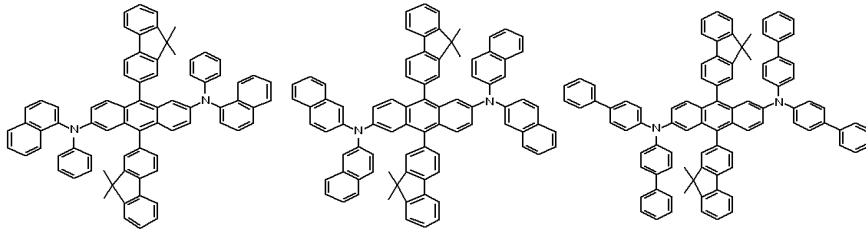
<37>

<38>

<화학식 17>

<화학식 18>

<화학식 19>



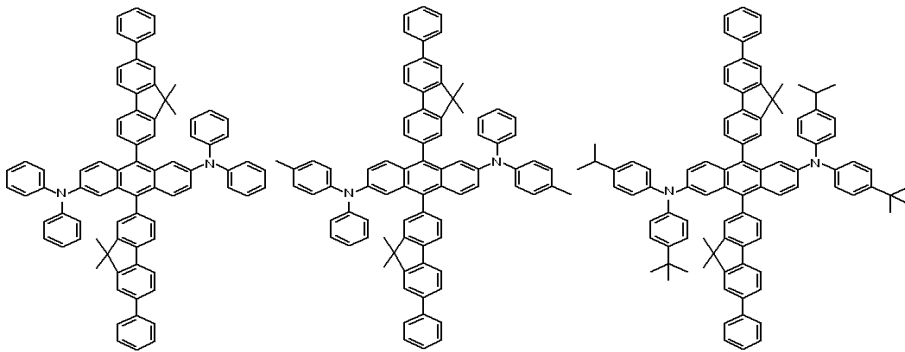
<39>

<40>

<화학식 20>

<화학식 21>

<화학식 22>



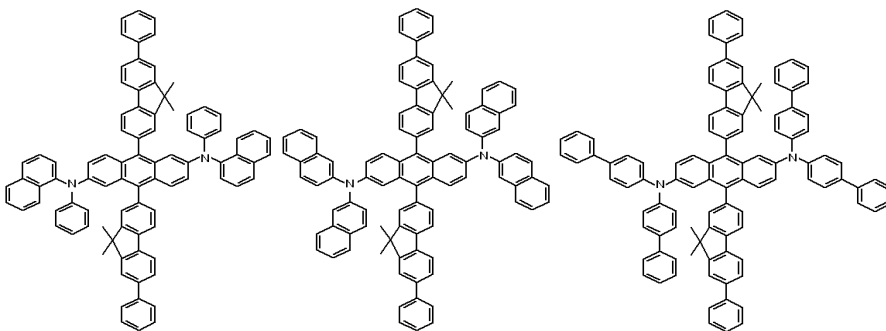
<41>

<42>

<화학식 23>

<화학식 24>

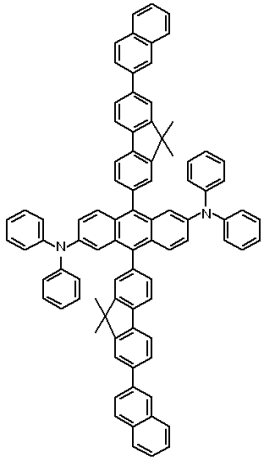
<화학식 25>



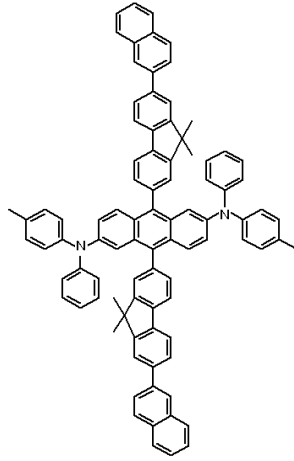
<43>

<44>

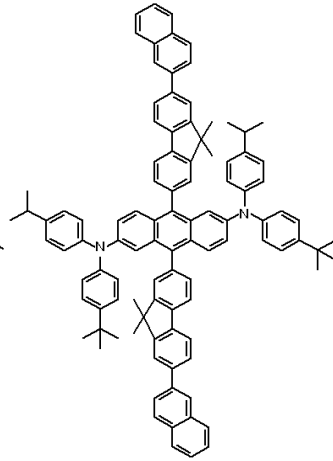
<화학식 26>



<화학식 27>



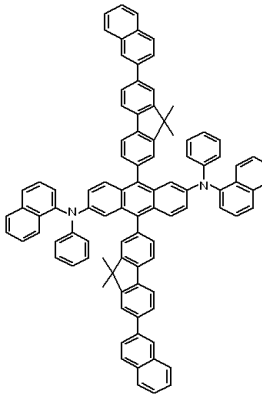
<화학식 28>



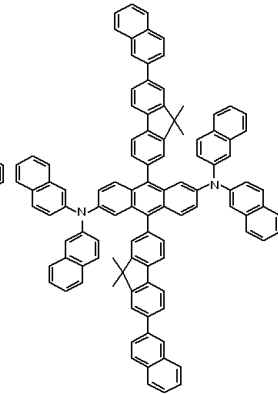
<45>

<46>

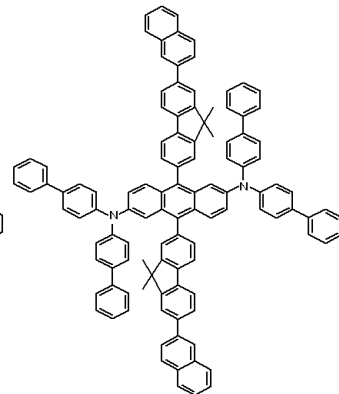
<화학식 29>



<화학식 30>



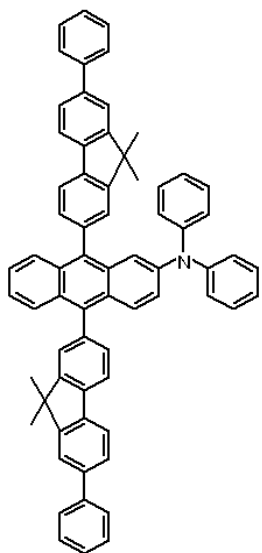
<화학식 31>



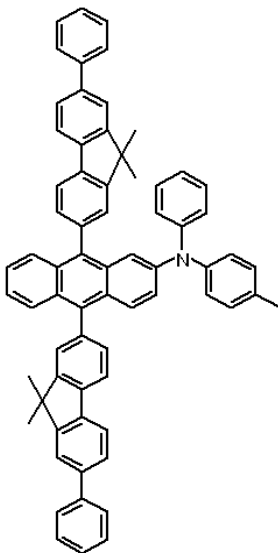
<47>

<48>

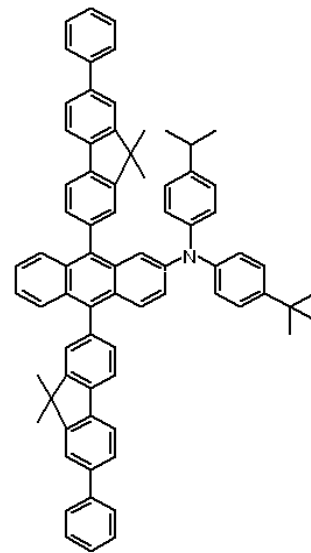
<화학식 32>



<화학식 33>



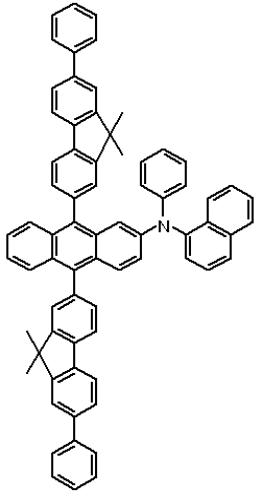
<화학식 34>



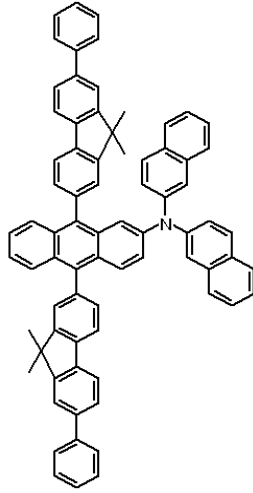
<49>

<50>

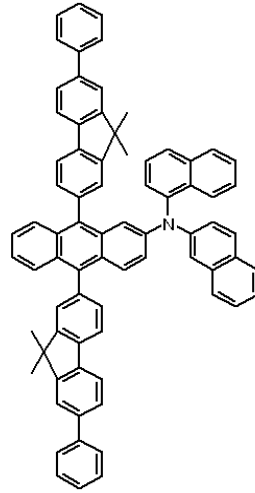
<화학식 35>



<화학식 36>



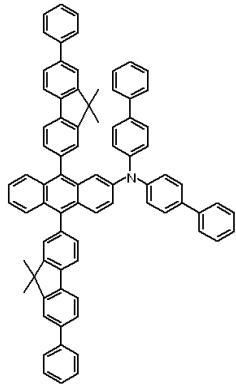
<화학식 37>



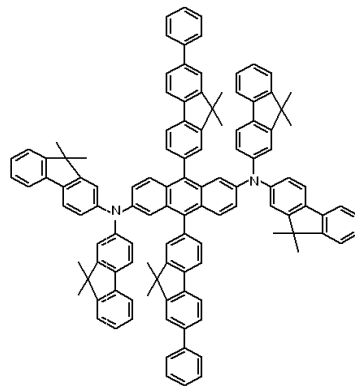
<51>

<52>

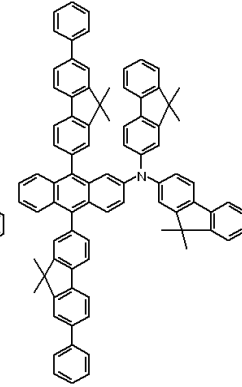
<화학식 38>



<화학식 39>



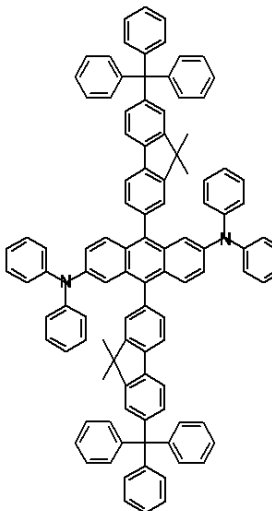
<화학식 40>



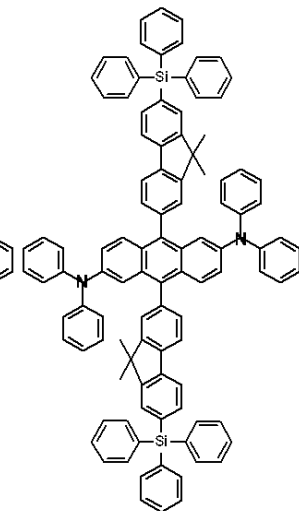
<53>

<54>

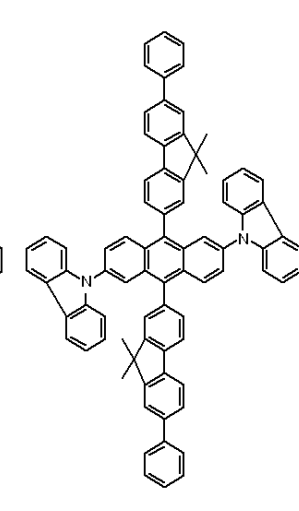
<화학식 41>



<화학식 42>



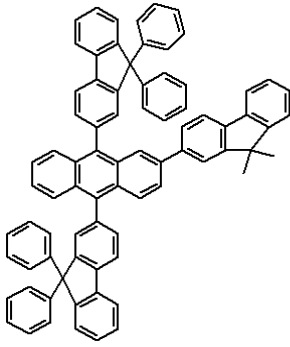
<화학식 43>



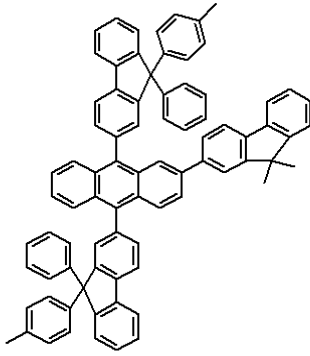
<55>

<56>

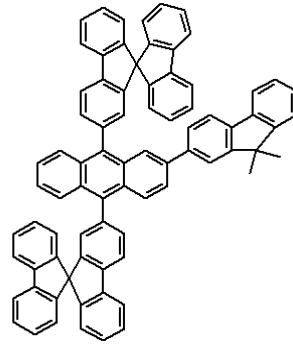
<화학식 44>



<화학식 45>



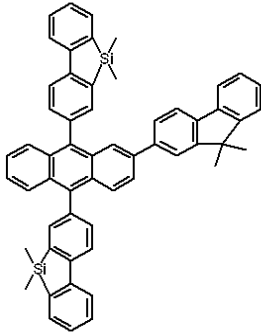
<화학식 46>



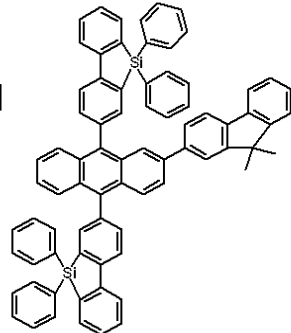
<57>

<58>

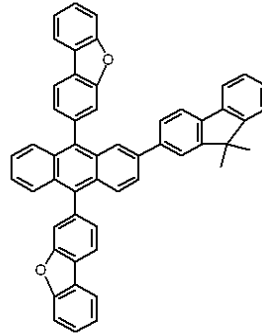
<화학식 47>



<화학식 48>



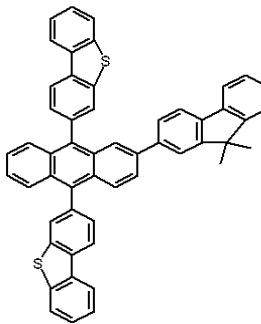
<화학식 49>



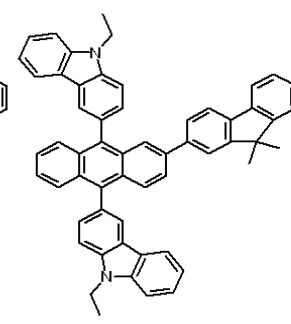
<59>

<60>

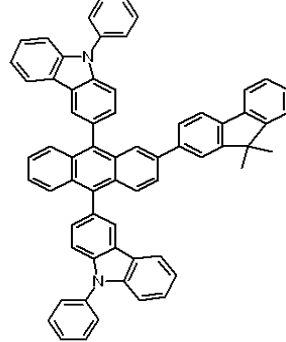
<화학식 50>



<화학식 51>



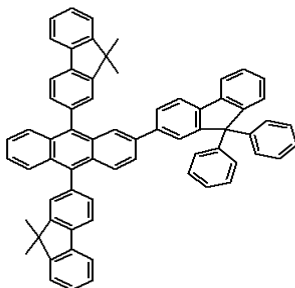
<화학식 52>



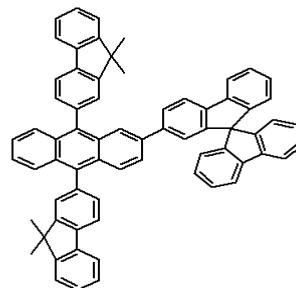
<61>

<62>

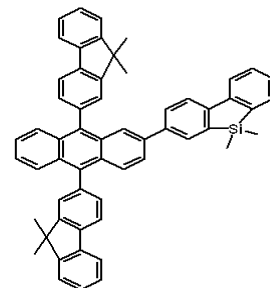
<화학식 53>



<화학식 54>

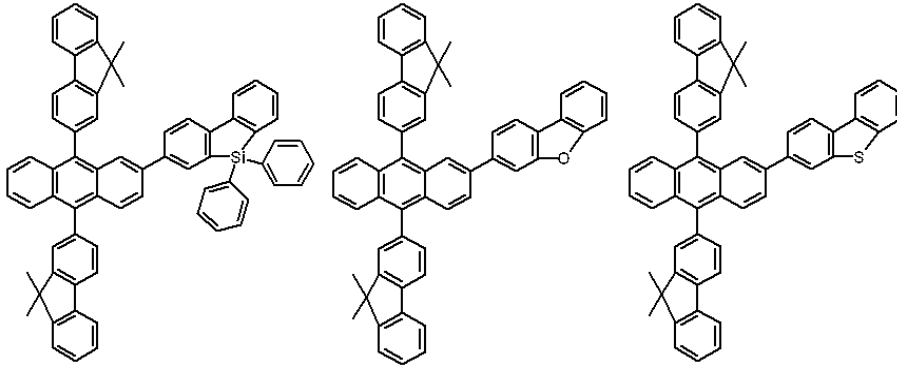


<화학식 55>

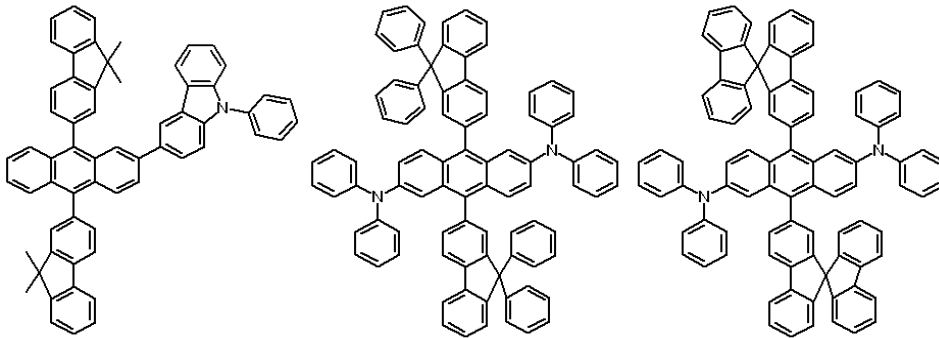


<63>

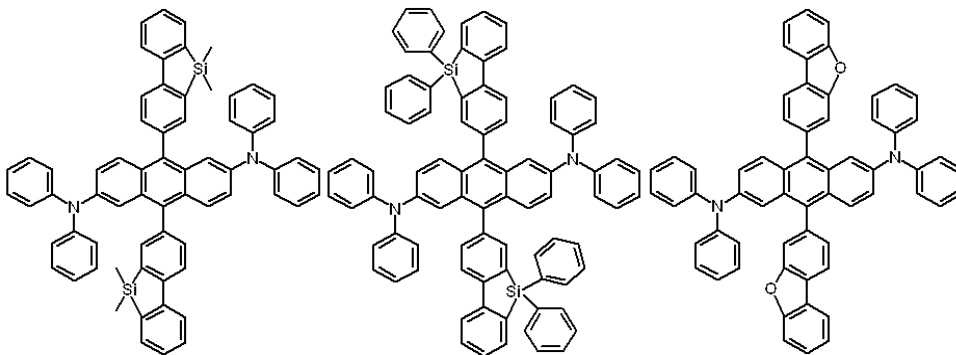
<64> <화학식 56> <화학식 57> <화학식 58>



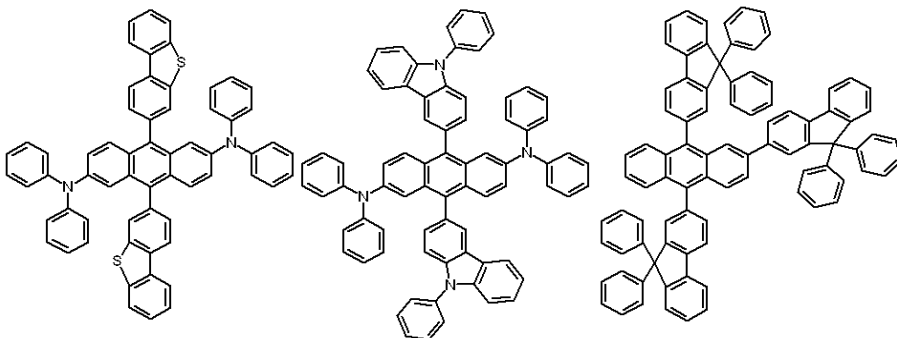
<65>
<66> <화학식 59> <화학식 60> <화학식 61>



<67>
<68> <화학식 62> <화학식 63> <화학식 64>



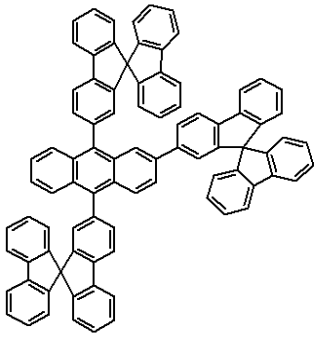
<69>
<70> <화학식 65> <화학식 66> <화학식 67>



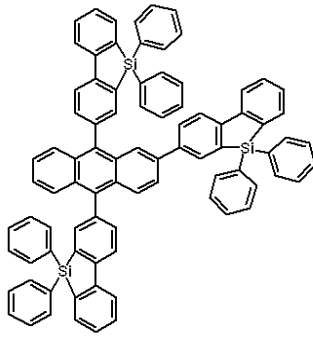
<71>

<72>

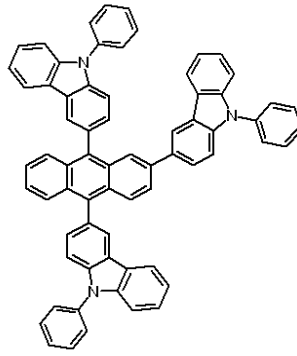
<화학식 68>



<화학식 69>



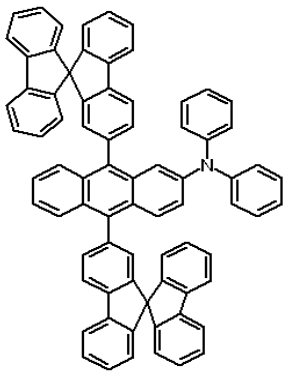
<화학식 70>



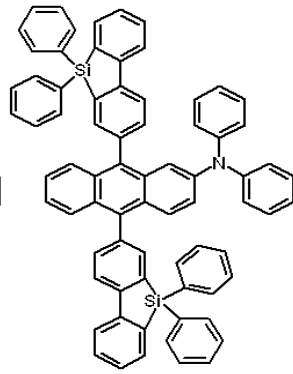
<73>

<74>

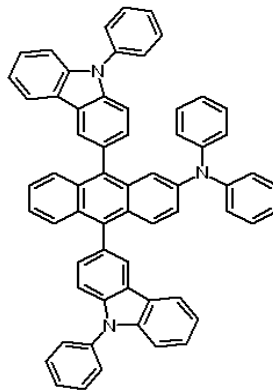
<화학식 71>



<화학식 72>



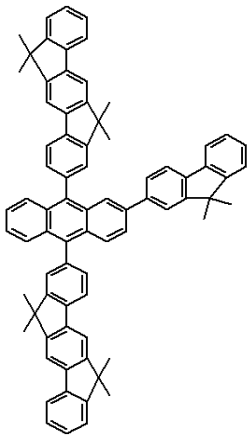
<화학식 73>



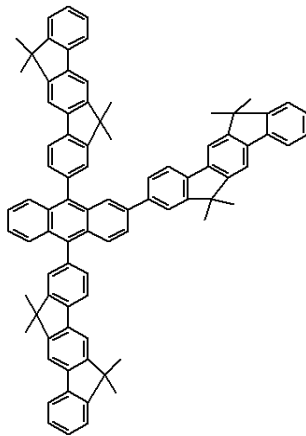
<75>

<76>

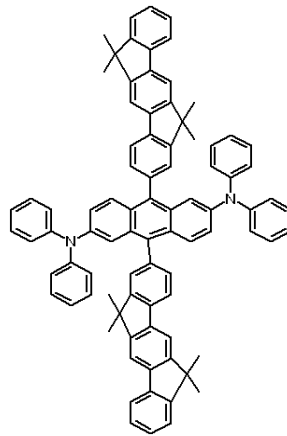
<화학식 74>



<화학식 75>



<화학식 76>



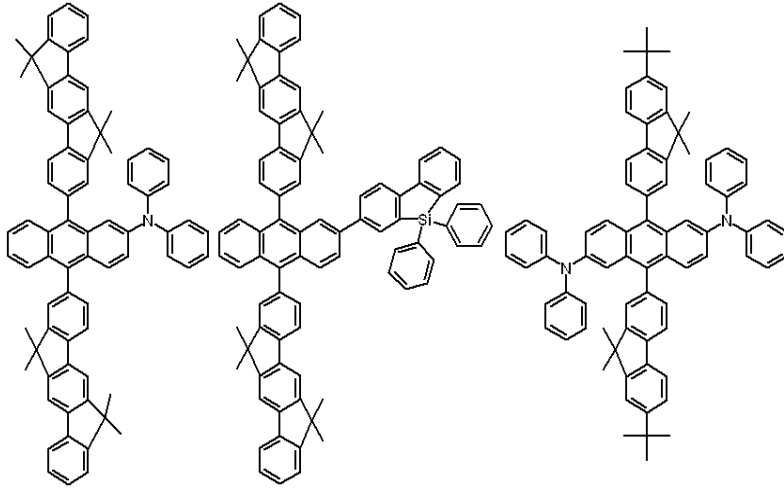
<77>

<78>

<화학식 77>

<화학식 78>

<화학식 79>



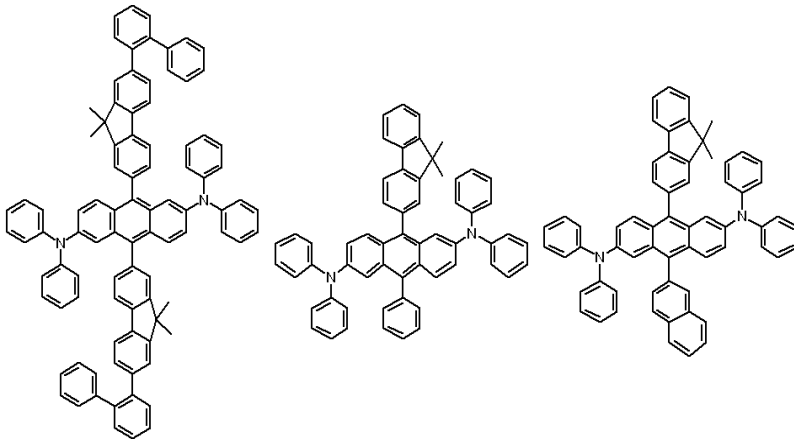
<79>

<80>

<화학식 80>

<화학식 81>

<화학식 82>



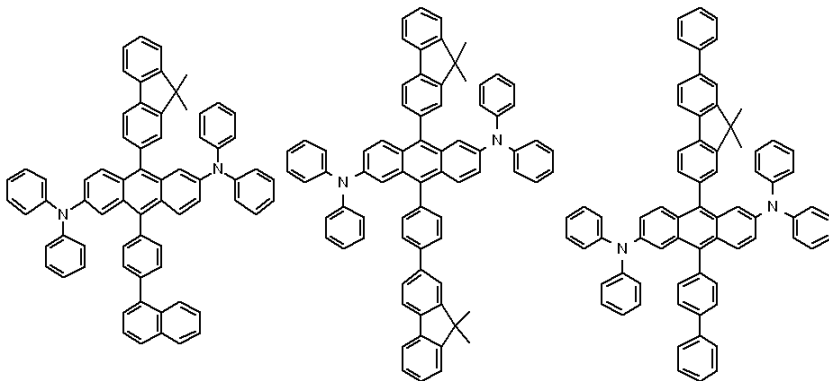
<81>

<82>

<화학식 83>

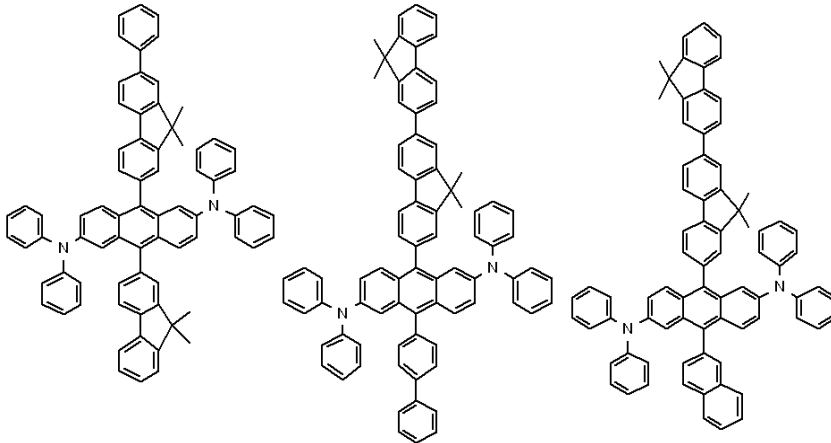
<화학식 84>

<화학식 85>



<83>

<84> <화학식 86> <화학식 87> <화학식 88>

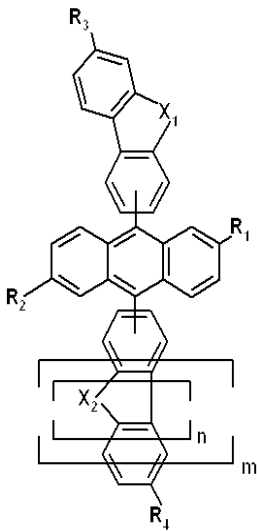


<85>
 <86> <화학식 89> <화학식 90> <화학식 91>

<87> 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

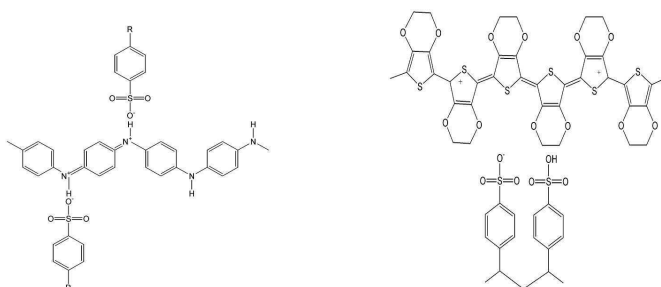
<88> 본 발명의 제 2태양에 따르는 유기 전계 발광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하며, 상기 유기막이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함한다.

<89> <화학식 1>



<90>
 <91> 상기 식에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀헤테로사이클로알킬기이고, 상기 R₃ 및 R₄는 이미 결합되어 있는 벤젠 고리와 공유결합에 의해 추가적으로 연결되어 융합된 고리(fused ring) 또는 비융합된 고리(unfused ring)를 형성할 수 있으며; 상기 X₁ 및 X₂는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), Si(Z₉)(Z₁₀), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇, Z₈, Z₉ 및 Z₁₀은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀아릴기이고, 상기 Z₆ 및 Z₇은 선택적으로 공유결합에 의해 서로 연결되며; 단, 상기에서 R₁, R₂, R₃ 및 R₄가 각각 수소인 경우는 제외한다.

- <92> 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하다.
- <93> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현에는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명을 따르는 화합물을 포함할 수 있다.
- <94> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 화합물은 발광층에서 형광 도펀트로도 사용될 수 있다.
- <95> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- <96> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <97> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다. 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500°C, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막 두께는 통상 100 Å 내지 10 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <98> 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <99> 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타머스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 2-TNATA(4,4',4'-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)triphenylamine; 4,4',4'-트리스(N-(나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠설폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/도데실벤젠설폰산) 또는 PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄퍼설폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설폰네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



<100>

<101> PANI/DBSA PEDOT/PSS

<102> 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

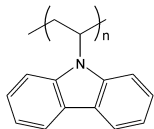
<103> 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<104> 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.

<105> 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<106> 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<107> 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminium) 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



<108>

<109> PVK

<110> 도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Ipic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. MQD(N-methylquinacridone), 쿠마린(Coumarine)유도체 등도 사용할 수 있다. 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

<111> 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

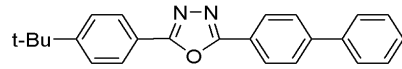
<112> 발광층에 발광 화합물이 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

<113> 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는

경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<114> 상기 정공저지층이 생략될 경우 도 1a에 도시된 구조를 가지는 유기 발광 소자가 얻어진다.

<115> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



<117> TAZ

<118> 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<119> 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<120> 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<121> 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

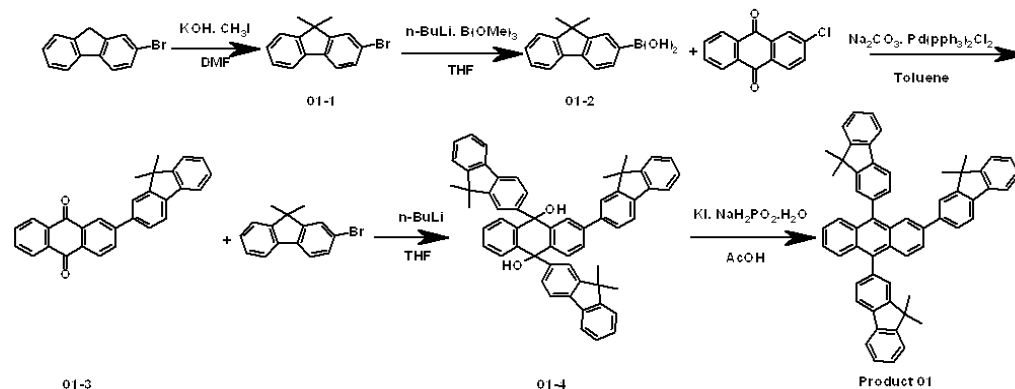
<122> 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

<123> 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다. 이하의 합성예에서 중간체 화합물은 최종 생성물의 번호에 일련번호를 추가하는 방식으로 표기한다. 예를 들어, 화합물 1은 화합물 [01] 로 상기 화합물의 중간체 화합물은 [01-1] 등으로 표기한다. 본 명세서에서 화합물의 번호는 화학식의 번호보다 1이 낮은 번호로서 표기한다. 예를 들어, 화학식 2로 표시되는 화합물은 화합물 1로 표기한다.

<124> 합성예 1 : 화합물 01의 합성

<125> 하기 반응식 1의 반응 경로에 따라 화학식 2로 표현되는 화합물 01을 합성하였다:

<126> <반응식 1>



- <128> 화합물 [01-1]의 합성 단계
- <129> N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF) 500mL가 들어있는 플라스크에 2-브로모플루오렌(2-Bromofluorene) (50g, 0.204mol)를 투입하고 교반하여 녹였다. 상기 플라스크의 온도를 0℃로 낮추고 상기 온도에서 수산화 칼륨(Potassium hydroxide) (57.23g, 1.02mol)를 투입하여 1시간 교반하였다. 이어서, 메틸아이오다이드(Methyl iodide)(50.9mL, 0.81mol)를 투입하고 서서히 상온으로 플라스크의 온도를 올려 반응을 진행시켰다. 상기 반응이 종료되면 상기 플라스크를 얼음물이 들어있는 수조(ice bath)에 천천히 넣었다. 상기 플라스크에 2M-염산 수용액을 천천히 가하면서 반응 생성물을 중화시키고 에틸아세테이트로 층 분리를 2~3회 반복하여 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층으로부터 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)을 사용하여 수분을 제거하고 감압 증류한 뒤 컬럼 크로마토그래피(전개용매 : n-헥산)를 사용하여 화합물 [01-1]을 분리하였다. 화합물 [01-1]이 52.35g(수율 94%) 얻어졌다.
- <130> 화합물 [01-2]의 합성 단계
- <131> 테트라히드로푸란 400mL가 들어있는 플라스크에 건조시킨 화합물 [01-1](45g, 0.165mol)를 투입하고 교반하여 녹였다. 상기 플라스크의 온도를 -78℃로 낮추고, 상기 온도에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi)(0.198mol, 80mL)를 플라스크에 천천히 적가하고 1시간 교반하였다. 교반 후 트리메틸 보레이트(Trimethyl borate) (27.43g, 0.264mol)를 플라스크에 투입하고 12시간 동안 교반하면서 서서히 상온으로 온도를 올려 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 상기 플라스크에 물 200mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층 분리하여 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층으로부터 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)을 사용하여 수분을 제거하고 감압증류하여 유기물을 얻었다. 얻어진 유기물을 디클로로메탄/n-헥산 조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [01-2](18.5g, 수율 46%)이 얻어졌다.
- <132> 화합물 [01-3]의 합성 단계
- <133> 플라스크에 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) (15.71g, 64.74mmol), 화합물 [01-2] (18.5g, 77.69mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (9.6g, 90.64mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (0.045g, 0.064mmol) 및 톨루엔 200mL를 투입하고 110℃까지 온도를 올렸다. 상기 온도에서 24 시간동안 용액을 환류 및 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 플라스크를 상온으로 냉각하고 물 50mL를 투입하여 30분 동안 교반하여 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 감압여과하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체를 아세톤으로 세척하여 화합물 [01-3](13.22g, 수율 51%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.35(s, 3H), 1.56(s, 3H), 7.42-7.50(m, 2H), 7.55-7.68(m, 4H), 7.74-7.84(m, 6H), 7.89-7.95(m, 2H). FAB-MS(m/z) 400(M⁺)
- <134> 화합물 [01-4]의 합성 단계
- <135> 테트라히드로푸란 200mL가 들어있는 플라스크에 건조시킨 화합물 01-1 (21.52g, 79.1mmol)을 투입하고 교반시켜 녹였다. 화합물 [01-1]이 완전히 녹은 후, 상기 플라스크의 온도를 -78℃로 낮췄다. 상기 온도에서 2.5M헥산 용액인 n-부틸리튬(n-BuLi) (36.92mL, 92.29mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 상기 플라스크에 화합물 [01-3] (13.2g, 32.96mmol)을 넣고 12시간 동안 상온으로 천천히 올리면서 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 물 100mL를 투입하고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄로 층분리하여 유기층을 얻었다. 얻어진 유기층으로부터 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)를 사용하여 수분을 제거하고 감압증류하여 유기물을 얻었다. 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산 조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [01-4](9.88g, 수율 38%)를 얻었다.
- <136> 화합물 [01]의 합성 단계
- <137> 플라스크에 화합물 [01-4] (9.8g, 12.42mmol), 요오드화칼륨(KI) (8.25g, 49.68mmol), 소듐 포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate, NaH₂PO₂·H₂O) (10.53g, 99.36mmol) 및 아세트산(Acetic acid, AcOH) 150mL를 투입하고 120℃까지 온도를 올렸다. 상기 온도에서 12시간 동안 용액을 환류 및 교반하면서 반응을 진행시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 플라스크의 온도를 내리고 물 100mL를 투입하고 30분 동안 교반하여 침전물을 얻었다. 생성된 침전물을 감압여과하여 고체를 얻었다. 상기 고체를 정제수 100mL 및 메탄올 100mL로 순서대로 세척하여 화합물 [01](8.06g, 수율 86%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.37(s, 9H), 1.55(s,

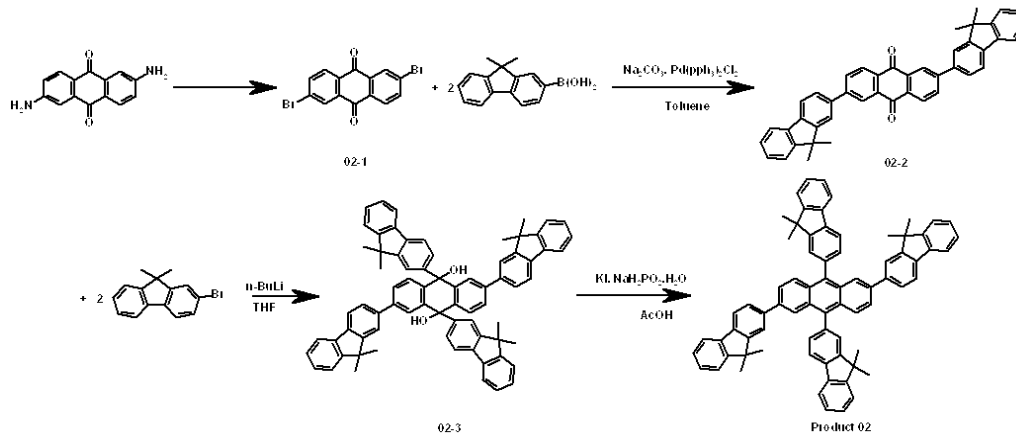
9H), 7.47-7.58(m, 8H), 7.61-7.79(m, 9H), 7.85-7.95(m, 4H), 8.08-8.23(m, 7H).

<138> FAB-MS(m/z) 754(M⁺)

<139> 합성예 2 : 화합물 [02]의 합성

<140> 하기 반응식 2의 반응 경로에 따라 화학식 3으로 표현되는 화합물 02를 합성하였다:

<141> <반응식 2>



<142>

<143> 화합물 [02-1]의 합성

<144> 플라스크에 2,6-디아미노안트라퀴논(2,6-Diamino anthraquinone) (40.0g, 0.17mol), 카파브로마이드(Copper bromide) (75g, 0.33mol), t-부틸 나이트라이트(t-Butyl nitrite) (48.3mL, 0.4mol), 아세토니트릴 800mL를 넣고 70°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 20% 염산수용액 50mL를 넣고 1시간동안 교반하고 생성된 고체를 감압여과하고 물 500mL, 메탄올 500mL, 아세톤 300mL 순서로 2회씩 씻어주어 갈색의 고체 화합물 [02-1](55.30g)을 얻었다.

<145> 화합물 [02-2]의 합성

<146> 플라스크에 화합물 [02-1] (55g, 0.15mol), 화합물 [01-2] (85.88g, 0.36mol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (41.41g, 0.39mol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans

<147> -Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (1.05g, 1.50mmol), 톨루엔 700mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 200mL를 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하여 얻은 고체를 아세톤으로 세척하여 화합물 [02-2](32.06g, 수율 36%)을 얻었다.

<148> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 6H), 1.56(s, 6H), 7.43-7.51(m, 4H), 7.57-7.64(m, 4H), 7.69-7.79(m, 4H), 7.85-8.07(m, 6H). 8.16-8.28(m, 2H). FAB-MS(m/z) 592(M⁺)

<149> 화합물 [02-3]의 합성

<150> 플라스크에 건조시킨 화합물 [01-1] (35.24g, 129.57mmol)을 테트라히드로퓨란 400mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (60.46mL, 151.17mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간 뒤 화합물 [02-2]을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 200mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압 여과하여 화합물 [02-3] (9.88g, 수율 38%)을 얻었다.

<151> 화합물 [02]의 합성

<152> 플라스크에 화합물 [02-3] (19.6g, 19.97mmol), 요오드화칼륨(KI) (13.26g, 79.89mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (16.94g, 159.79mmol), 아세트산(Acetic acid) 300mL를 넣고 환류교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 200mL를 넣고 30분동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하고 물, 메탄올로 순서대로 씻어주어 노란색 고체의 목적화합물 [02] 14.0g(74%)를 얻었다. ¹H NMR (300

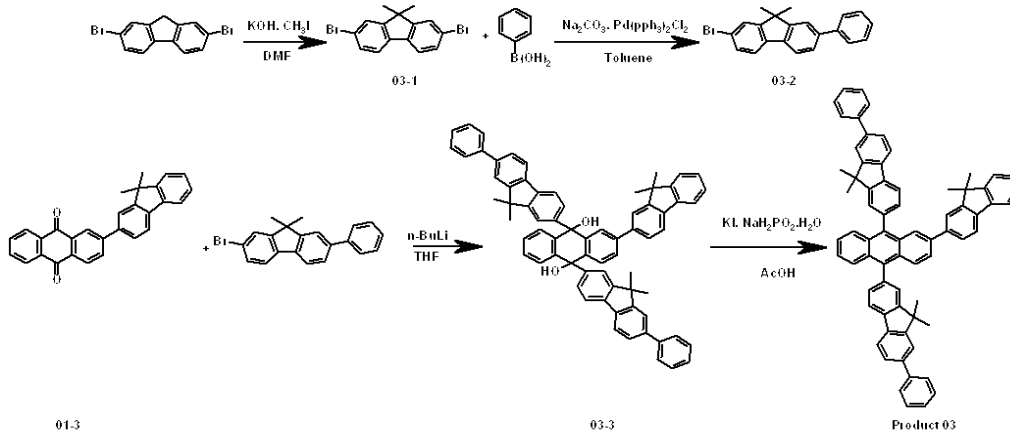
MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 12H), 1.61(s, 12H), 7.35-7.43(m, 8H), 7.57-7.71(m, 10H), 7.84-7.96(m, 6H), 8.03-8.16(m, 10H).

<153> FAB-MS(m/z) 918(M⁺)

<154> 합성예 2 : 화합물 [03]의 합성

<155> 하기 반응식 3의 반응 경로에 따라 화학식 4로 표현되는 화합물 03을 합성하였다:

<156> <반응식 3>



<157>

<158> 화합물 [03-1]의 합성

<159> 플라스크에 2,6-디브로모플로렌(2,6-Dibromo fluorene) (30g, 92.59mmol)를 N,N-디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide) 400mL로 녹인 뒤 0℃에서 수산화 칼륨(Potassium hydroxide) (25.97g, 462.95mmol)를 넣고 1시간 교반한 뒤 메틸아이오다이드(Methyl iodide) (23.1mL, 37.03mol)를 넣고 서서히 상온으로 올렸다. 반응이 종료되면 얼음물이 들어있는 수조(ice bath)에 반응물을 천천히 넣고 2M-염산 수용액을 천천히 가하면서 중화시키고 에틸아세테이트로 층분리를 2~3회 반복하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 얻어진 유기물을 에틸아세테이트/n-헥산조건에서 재결정하고 감압여과하여 화합물 [03-1] 29.30g (수율 90%)를 얻었다.

<160> 화합물 [03-2]의 합성

<161> 플라스크에 화합물 [03-1] (29g, 82.37mmol), 페닐보론산(Phenyl boronic acid) (11.05g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.47g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol), 톨루엔 400mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각하고 정제수 100mL를 넣고 1시간동안 교반하고 에틸아세테이트로 층분리를 하여 유기층을 얻었다. 얻어진 유기층으로부터 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하였다. 증류한 후, 잔류하는 유기물을 컬럼 크로마토그래피(전개용매 : 디클로로메탄/n-헥산)를 통하여 분리하여 화합물 [03-2] 12.66g (수율 44%)를 얻었다.

<162> 화합물 [03-3]의 합성

<163> 플라스크에 건조시킨 화합물 [03-2] (12.5g, 35.79mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (16.7mL, 41.75mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간뒤 화합물 [01-3] (5.97g, 14.91mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [03-3] 4.91g(35%)를 얻었다.

<164> 화합물 [03]의 합성

<165> 플라스크에 [03-3] (4.91g, 5.21mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.46g, 20.86mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (4.42g, 41.73mmol), 아세트산(Acetic acid) 60mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL를 넣고 30분동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물,

메탄올로 씻어주어 노란색 고체의 목적 화합물 [03] 4.20g (수율 89%)를 얻었다.

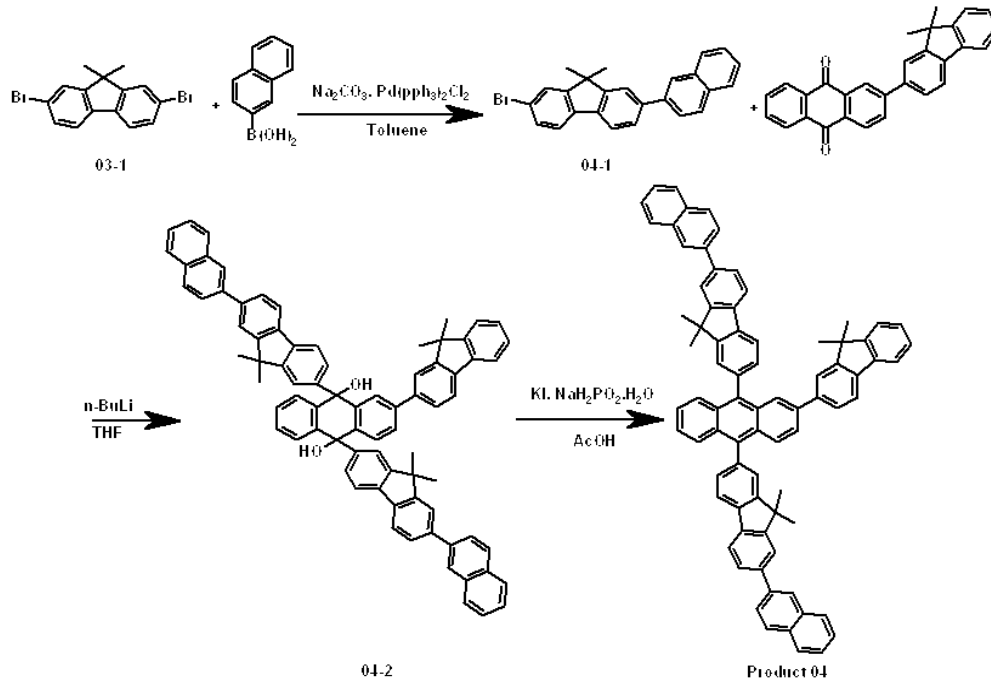
<166> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.37(s, 9H), 1.54(s, 9H), 7.11-7.32(m, 10H), 7.35-7.49(m, 6H), 7.53-7.77(m, 7H), 7.82-7.97(m, 7H), 8.01-8.24(m, 6H).

<167> FAB-MS(m/z) 906(M^+)

<168> 합성예 4 : 화합물 [04]의 합성

<169> 하기 반응식 4의 반응 경로에 따라 화학식 5로 표현되는 화합물 04를 합성하였다:

<170> <반응식 4>



<171>

<172> 화합물 [04-1]의 합성

<173> 플라스크에 화합물 [03-1] (30g, 85.21mmol), 2-나프탈렌보론산(2-Naphthaleneboronic acid) (16.12g, 93.73mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.84g, 102.25mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (0.30g, 0.426mmol), 톨루엔 450mL를 넣고 15시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 200mL를 넣고 1시간동안 교반하고 에틸아세테이트로 층분리를 하여 얻어진 유기층을 무수 마그네슘술페이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압증류하여 얻은 유기물을 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄/n-헥산)을 통하여 분리하여 노란색 고체의 목적 화합물 [04-1] 13.9g(수율 41%)를 얻었다.

<174> 화합물 [04-2]의 합성

<175> 플라스크에 건조시킨 화합물 [04-1] (13.5g, 33.8mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C 에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (15.77mL, 39.44mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 화합물 [01-3] (5.64g, 14.08mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘술페이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압 여과하여 화합물 [04-2] 4.84g (33%)를 얻었다.

<176> 화합물 [04]의 합성

<177> 플라스크에 화합물 [04-2] (4.8g, 4.6mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.06g, 18.43mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (3.91g, 36.87mmol), 아세트산(Acetic acid) 0.06L를 넣고 환류교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL를 넣고 30분동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하

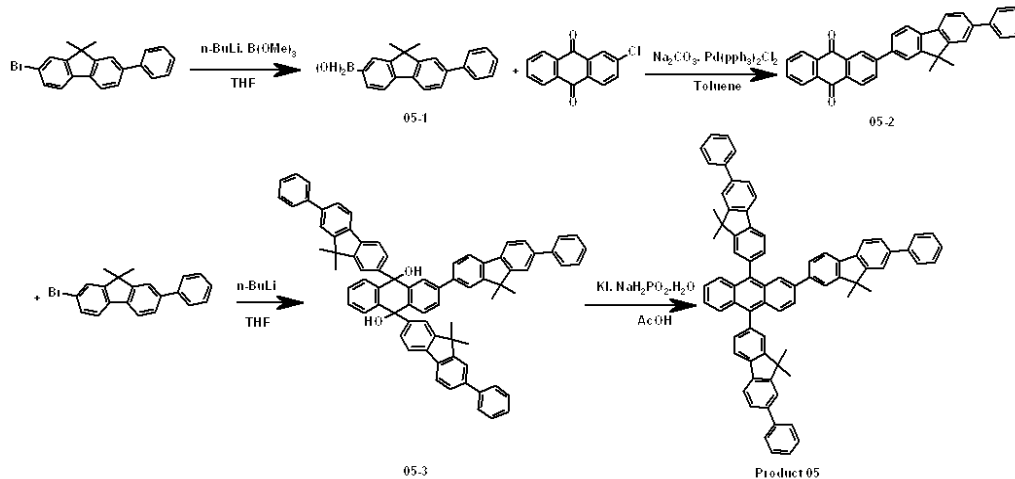
고 물, 메탄올로 세척하여 노란색 고체의 목적 화합물 [04] 3.9g(84%)를 얻었다.

<178> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.36(s, 9H), 1.56(s, 9H), 7.17-7.31(m, 8H), 7.44-7.58(m, 5H), 7.62-7.85(m, 11H), 7.90-8.12(m, 8H), 8.14-8.30(m, 8H). FAB-MS(m/z) 1006(M^+)

<179> 합성예 5 : 화합물 [05]의 합성

<180> 하기 반응식 5의 반응 경로에 따라 화학식 6으로 표현되는 화합물 05를 합성하였다:

<181> <반응식 5>



<182>

<183> 화합물 [05-1]의 합성 단계

<184> 플라스크에 건조시킨 화합물 [03-2] (77.58g, 0.22mol)를 테트라히드로푸란 0.8L에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C 에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (106.6mL, 0.266mol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 트리메틸 보레이트 (Trimethyl borate) (32.2g, 0.31mol)를 넣고 10시간동안 상온으로 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 300mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘술페이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산 조건으로 재결정하고 감압 여과하여 화합물 [05-1] 34.2g(49%)를 얻었다.

<185> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.33(s, 3H), 1.56(s, 3H), 2.16(s, 2H), 7.26-7.32(m, 3H), 7.42-7.53(m, 3H), 7.60-7.66(m, 2H), 7.89-7.94(m, 3H).

<186> FAB-MS(m/z) 314(M^+)

<187> 화합물 [05-2]의 합성 단계

<188> 플라스크에 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) (15g, 61.81mmol), 화합물 [05-1] (27.19g, 86.54mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (11.79g, 111.26mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (0.43g, 0.62mmol), 톨루엔 400mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 200mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하여 얻은 고체를 아세톤으로 세척하여 화합물 [05-2] 18.3g(수율 62%)를 얻었다.

<189> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.37(s, 3H), 1.55(s, 3H), 7.36-7.41(m, 3H), 7.48-7.54(m, 6H), 7.82-7.89(m, 5H), 7.92-8.00(m, 4H).

<190> FAB-MS(m/z) 476(M^+)

<191> 화합물 [05-3]의 합성 단계

<192> 플라스크에 건조시킨 화합물 [03-2] (32.19g, 92.16mmol)을 테트라히드로푸란 400mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C 에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (43mL, 107.52mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간 뒤 화합물 [05-2]

(18.3g, 38.4mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 200mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [05-3] 11.33g(수율 29%)를 얻었다.

<193> 화합물 [05]의 합성 단계

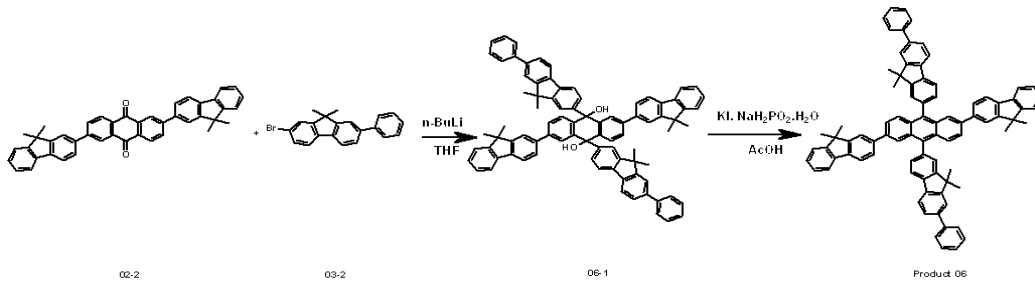
<194> 플라스크에 화합물 [05-3] (11.3g, 11.1mmol), 요오드화칼륨(KI) (7.37g, 44.43mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (9.42g, 88.86mmol), 아세트산(Acetic acid) 0.15L을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 씻어주어 노란색 고체의 목적 화합물 [05] 8.70g(수율 80%)를 얻었다.

<195> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.33(s, 9H), 1.51(s, 9H), 7.16-7.38(m, 10H), 7.44-7.60(m, 8H), 7.66-7.79(m, 8H), 7.83-7.96(m, 7H), 8.09-8.25(m, 7H).FAB-MS(m/z) 982(M⁺)

<196> 합성예 6 : 화합물 [06]의 합성

<197> 하기 반응식 6의 반응 경로에 따라 화학식 7로 표현되는 화합물 06을 합성하였다:

<198> <반응식 6>



<199>

<200> 화합물 [06-1]의 합성 단계

<201> 플라스크에 건조시킨 화합물 [03-2] (9.9g, 28.34mmol)을 테트라히드로푸란 0.15L에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (13.2mL, 33.06mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 화합물 [02-2] (7g, 11.8mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [06-1] 3.34g(수율 25%)를 얻었다.

<202> 화합물 [06]의 합성 단계

<203> 플라스크에 화합물 [06-1] (3.3g, 2.91mmol), 요오드화칼륨(KI) (1.93g, 11.64mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (2.47g, 23.29mmol), 아세트산(Acetic acid) 100mL를 넣고 10시간동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 씻어주어 연노란색 고체의 목적 화합물 [06] 2.78g(수율 87%)를 얻었다.

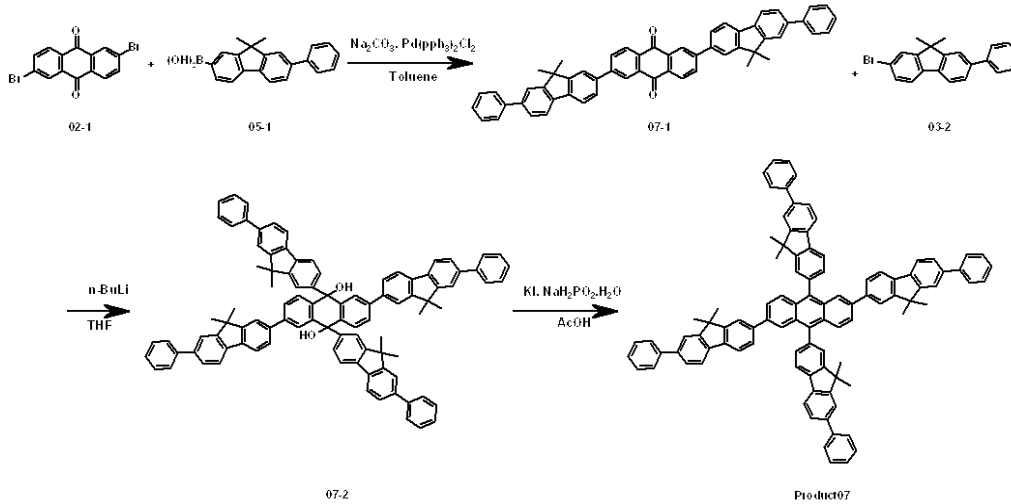
<204> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.37(s, 12H), 1.55(s, 12H), 7.00-7.25(m, 9H), 7.30-7.41(m, 5H), 7.49-7.72(m, 10H), 7.77-7.99(m, 10H), 8.12-8.36(m, 8H).

<205> FAB-MS(m/z) 1174(M⁺)

<206> 합성예 7 : 화합물 [07]의 합성

<207> 하기 반응식 7의 반응 경로에 따라 화학식 8로 표현되는 화합물 07을 합성하였다:

<208> <반응식 7>



<209>

<210> 화합물 [07-1]의 합성 단계

<211> 플라스크에 화합물 [02-1] (12g, 32.78mmol), 화합물 [05-1] (24.72g, 78.69mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (9.03g, 85.24mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (23mg, 0.032mmol), 톨루엔 200mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 100mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하여 얻은 고체를 아세톤으로 세척하여 화합물 [07-1] 9.03g(수율 37%)를 얻었다.

<212> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.32(s, 6H), 1.59(s, 6H), 7.28-7.37(m, 6H), 7.49-7.56(m, 4H), 7.58-7.69(m, 4H), 7.77-7.85(m, 6H), 7.92-8.06(m, 8H). FAB-MS(m/z) 744(M^+)

<213> 화합물 [07-2]의 합성 단계

<214> 플라스크에 건조시킨 화합물 [03-2] (11.0g, 31.52mmol)을 테트라히드로푸란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C 에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (14.5mL, 36.37mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 화합물 [07-1] (9.03g, 12.12mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 충분히하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘술페이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압 증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [07-2] 5.20g(31%)를 얻었다.

<215> 화합물 [07]의 합성 단계

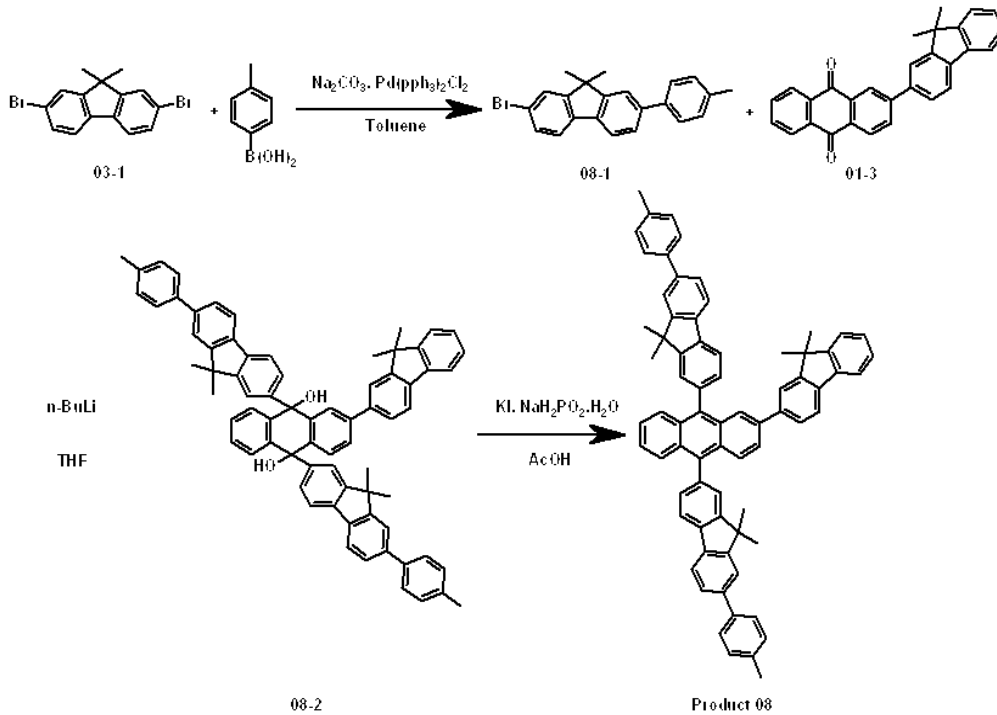
<216> 플라스크에 화합물 [07-2] (5.20g, 3.75mmol), 요오드화칼륨(KI) (2.49g, 15mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (3.18g, 30.02mmol), 아세트산(Acetic acid) 100mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 씻어주어 연노란색 고체의 목적 화합물 [07] 3.19g(71%)를 얻었다.

<217> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.34(s, 12H), 1.50(s, 12H), 6.99-7.25(m, 12H), 7.29-7.46(m, 10H), 7.50-7.69(m, 8H), 7.74-8.01(m, 10H), 8.13-8.33(m, 10H). FAB-MS(m/z) 1250(M^+)

<218> 합성예 8 : 화합물 [08]의 합성

<219> 하기 반응식 8의 반응 경로에 따라 화학식 9로 표현되는 화합물 08을 합성하였다:

<220> <반응식 8>



<221>

<222> 화합물 [08-1]의 합성 단계

<223> 플라스크에 화합물 [03-1] (30g, 85.2mmol), 4-메틸페닐 보론산(4-Methylphenyl boronic acid) (12.74g, 93.7mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (9.93g, 93.7mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐 (II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (59mg, 0.085mmol), 톨루엔 400mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 200mL를 넣고 1시간동안 교반하고 에틸아세테이트로 층분리를 하여 얻어진 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 얻은 유기물을 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄/n-헥산)을 통하여 분리하여 화합물 [08-1] 12.38g(수율 40%)를 얻었다.

<224> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 3H), 1.58(s, 3H), 2.42(s, 3H), 7.14-7.19(m, 2H), 7.35-7.39(m, 2H), 7.55-7.60(m, 2H), 7.72-7.81(m, 4H). FAB-MS(m/z) 362(M⁺)

<225> 화합물 [08-2]의 합성 단계

<226> 플라스크에 건조시킨 화합물 [08-1] (12.3g, 33.85mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78°C에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (15.6mL, 39.06mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간뒤 화합물 [01-3] (5.21g, 13.02mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [08-2] 3.28g(26%)를 얻었다.

<227> 화합물 [08]의 합성 단계

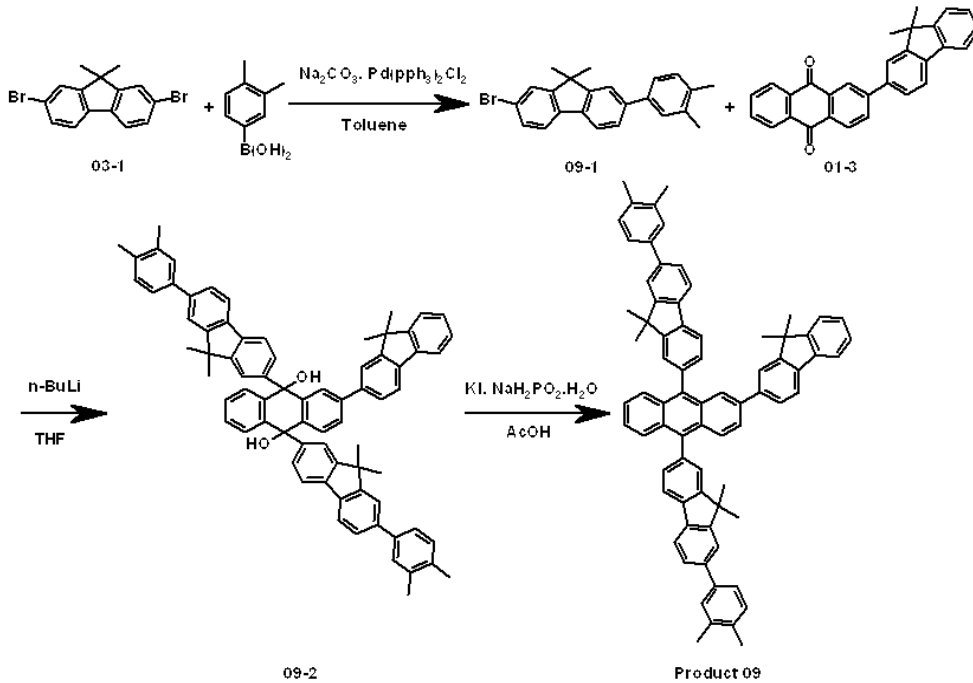
<228> 플라스크에 [08-2] (3.28g, 3.38mmol), 요오드화칼륨(KI) (2.25g, 13.53mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (2.87g, 27.07mmol), 아세트산(Acetic acid) 100mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 순서대로 씻어주어 연노란색 고체의 목적 화합물 [08] 2.42g(77%)를 얻었다.

<229> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 9H), 1.57(s, 9H), 2.47(s, 6H), 7.14-7.26(m, 4H), 7.28-7.51(m, 8H), 7.56-7.76(m, 9H), 7.81-7.95(m, 6H), 8.03-8.25(m, 7H). FAB-MS(m/z) 934(M⁺)

<230> 합성예 9 : 화합물 [09]의 합성

<231> 하기 반응식 9의 반응 경로에 따라 화학식 10으로 표현되는 화합물 09를 합성하였다:

<232> <반응식 9>



<233>

<234> 화합물 [09-1]의 합성 단계

<235> 플라스크에 화합물 [03-1] (30g, 85.2mmol), 3,4-Dimethylphenyl boronic acid (14.064g, 93.7mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (9.93g, 93.7mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (59mg, 0.085mmol), 톨루엔 400mL을 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 물 200mL를 넣고 1시간동안 교반하고 에틸아세테이트로 층분리를 하여 얻어진 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 얻은 유기물을 컬럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/n-헥산)을 통하여 분리하여 화합물 [09-1] 12.22g(38%)를 얻었다.

<236> 화합물 [09-2]의 합성 단계

<237> 플라스크에 건조시킨 화합물 [09-1] (12.2g, 32.33mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78℃에서 2.5M헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (14.9mL, 37.3mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간뒤 [01-3] (4.98g, 12.43mmol)을 넣고 상온으로 10시간 동안 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [09-2] 2.73g(22%)를 얻었다.

<238> 화합물 [09]의 합성 단계

<239> 플라스크에 화합물 [09-2] (2.73g, 2.74mmol), 요오드화칼륨(KI) (1.81g, 10.95mmol), 소듐포스피네이트 일수 화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (2.32g, 21.89mmol), 아세트산(Acetic acid) 50mL를 넣고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL를 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 순서대로 씻어주어 연도란색 고체의 목적 화합물 [09] 1.71g(65%)를 얻었다.

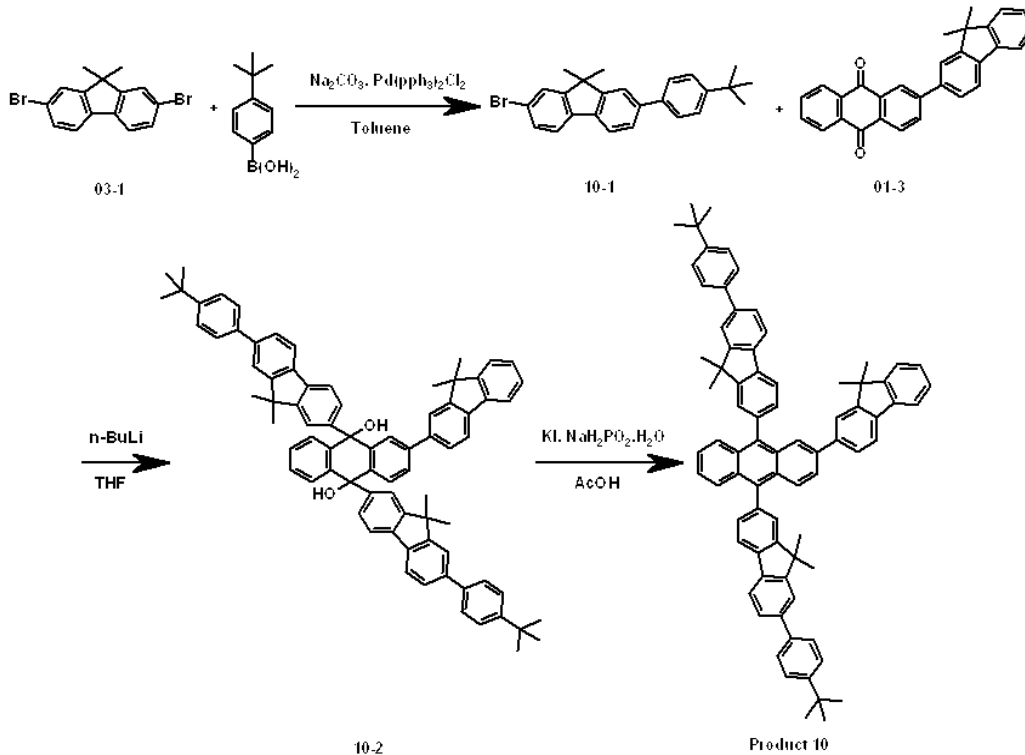
<240> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 9H), 1.51(s, 9H), 2.32(s, 6H), 2.46(s, 6H), 7.13-7.31(m, 6H), 7.36-7.49(m, 4H), 7.56-7.78(m, 9H), 7.85-7.95(m, 6H), 8.08-8.22(m, 7H).

<241> FAB-MS(m/z) 962(M⁺)

<242> 합성예 10 화합물 [10]의 합성

<243> 하기 반응식 10의 반응 경로에 따라 화학식 11로 표현되는 화합물 10을 합성하였다:

<244> <반응식 10>



<245>

<246> 화합물 [10-1]의 합성 단계

<247> 플라스크에 화합물 [03-1] (30g, 85.2mmol), 4-t-부틸페닐 보론산(4-tert-butylphenyl boronic acid) (16.69g, 93.7mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (9.93g, 93.7mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino)palladium(II)) (0.059g, 0.085mmol), 톨루엔 400mL을 넣고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 200mL를 넣고 1시간동안 교반하고 에틸아세테이트로 층분리를 하여 얻어진 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 얻은 유기물을 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄/n-헥산)을 통하여 분리하여 화합물 [10-1] 15.19g(44%)를 얻었다.

<248> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.31(s, 9H), 1.38(s, 3H), 1.57(s, 3H), 7.36-7.42(m, 4H), 7.55-7.61(m, 2H), 7.74-7.85(m, 4H).

<249> FAB-MS(m/z) 404(M⁺)

<250> 화합물 [10-2]의 합성 단계

<251> 플라스크에 건조시킨 화합물 [10-1] (15.19g, 37.47mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤, -78℃에서 2.5M헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (17.29mL, 43.24mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간뒤 [01-3] (5.77g, 14.41mmol)을 넣고 상온으로 10시간 동안 올리면서 교반하였다. 반응이 종료되면 물 100mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산조건으로 재결정하고 감압여과하여 화합물 [10-2] 5.01g(수율 33%)를 얻었다.

<252> 화합물 [10]의 합성 단계

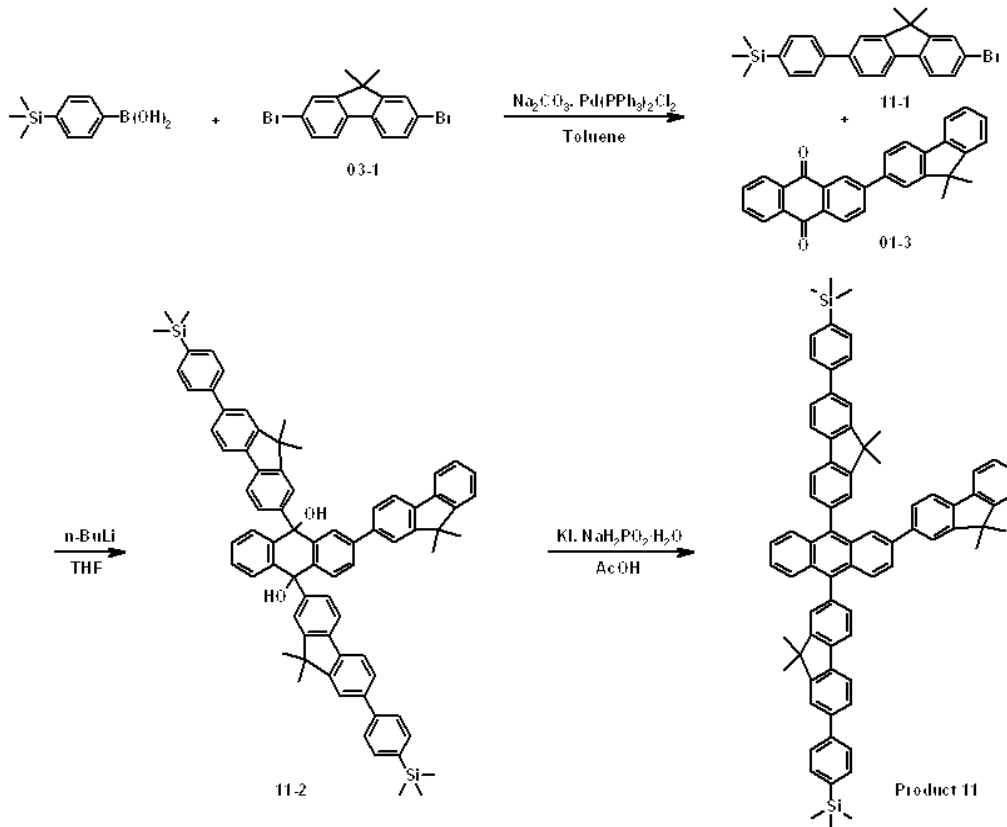
<253> 플라스크에 화합물 [10-2] (5.01g, 4.75mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.16g, 19.02mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (4.03g, 38.05mmol), 아세트산(Acetic acid) 100mL을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL을 넣고 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 감압여과하고 물, 메탄올로 순서대로 씻어주어 연노란색 고체의 목적 화합물 [10] 3.19g(수율 66%)을 얻었다.

<254> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.32(s, 9H), 1.48(s, 18H), 1.62(s, 9H), 7.36-7.58(m, 12H), 7.64-7.79(m, 9H), 7.82-8.00(m, 7H), 8.10-8.38(m, 6H). FAB-MS(m/z) 1018(M^+)

<255> 합성에 11 : 화합물 [11]의 합성

<256> 하기 반응식 11의 반응 경로에 따라 화학식 12로 표현되는 화합물 11을 합성하였다:

<257> <반응식 11>



<258>

<259> 화합물 [11-1]의 합성 단계

<260> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [03-1] (29.0g, 82.37mmol), 4-(트리메틸실릴)페닐보론산(4-(Trimethylsilyl)phenylboronic acid) (17.6g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.5g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) (trans-Dichlorobis(triphenylphosphino) palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol), 톨루엔 400mL를 넣고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 100mL를 넣고 1시간동안 교반한 후 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO_4)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 디클로로메탄과 n-헥산을 이용한 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [11-1] 14.60g(수율 42%)를 얻었다.

<261> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.65(s, 9H), 1.65(s, 6H), 7.46-7.73(m, 8H), 7.77-7.90(m, 2H).

<262> FAB-MS(m/z) 421(M^+)

<263> 화합물 [11-2]의 합성 단계

<264> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [11-1] (14.6g, 34.64mmol)을 넣고 테트라히드로푸란 200mL를 넣어 녹인 후 -78°C 에서 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (13.9mL, 34.64mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [01-3] (5.78g, 14.43mmol)을 넣고 상온으로 온도를 올리면서 10시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO_4)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 이것을 디클로로메탄과 헥산으로 재결정 하여 화합물

[11-2] 5.80g(수율 37%)를 얻었다.

<265> 화합물 [11]의 합성 단계

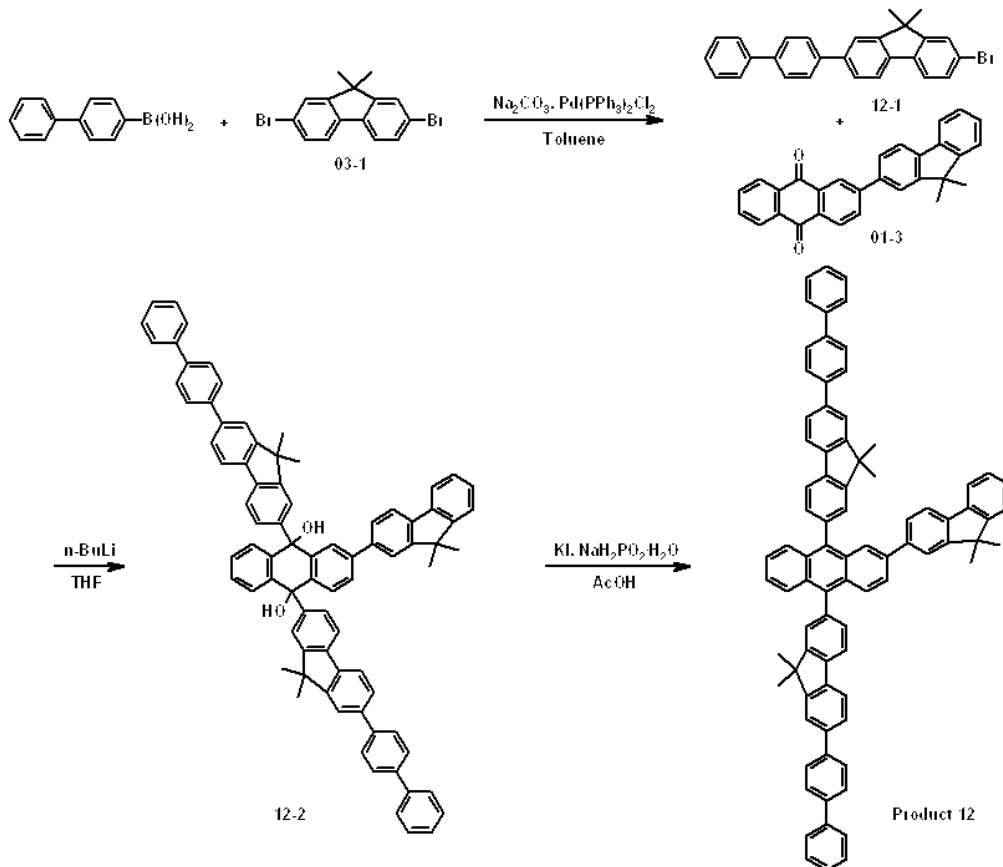
<266> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [11-2] (5.80g, 5.34mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.54g, 21.36mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (5.51g, 42.72mmol), 아세트산(Acetic acid) 60mL를 넣고 10 시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 50mL를 넣고 30분 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 증류수 100mL, 메탄올 100mL로 씻어준 후 진공건조 하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [11] 4.8g(수율 86%)를 얻었다.

<267> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 0.66(s, 9H), 0.70(s, 9H), 1.52(s, 6H), 1.67(s, 6H), 1.71(s, 6H), 7.28-7.38(m, 4H), 7.46-7.67(m, 17H), 7.73-7.90(m, 13H). FAB-MS(m/z) 1051(M^+)

<268> 합성예 12 : 화합물 [12]의 합성

<269> 하기 반응식 12의 반응 경로에 따라 화학식 13으로 표현되는 화합물 12를 합성하였다:

<270> <반응식 12>



<271>

<272> 화합물 [12-1]화합물의 합성 단계

<273> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [03-1] (29.0g, 82.37mmol), 4-바이페닐보론산(4-Biphenylboronic acid) (17.9g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.5g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II)(trans-Dichlorobis(tri phenylphosphino)palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol), 톨루엔 400mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 증류수 100mL를 넣고 1시간동안 교반한 후에 테트라에틸아세트이트로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO_4)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 디클로로메탄과 헥산을 이용한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [12-1] 15.4g(수율 44%)를 얻었다.

<274> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.67(s, 6H), 7.22-7.48(m, 5H), 7.54-7.90(10H).

<275> FAB-MS(m/z) 425(M⁺)

<276> 화합물 [12-2]의 합성 단계

<277> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [12-1] (15.4g, 36.20mmol)을 넣고 테트라히드로푸란 200mL를 넣어 녹인 후 -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (14.5mL, 36.20mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [01-3] (6.04g, 15.08mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 이것을 디클로로메탄과 헥산으로 재결정 하여 화합물 [12-2] 5.94g(수율 36%)를 얻었다.

<278> 화합물 [12]의 합성 단계

<279> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [12-2] (5.94g, 5.43mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.60g, 21.72mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (5.60g, 43.44mmol), 아세트산(Acetic acid) 0.06L를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 50mL를 넣고 30분 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 증류수 100mL, 메탄올 100mL로 순서대로 씻어준 후 진공 건조하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [12] 4.8g(수율 84%)를 얻었다.

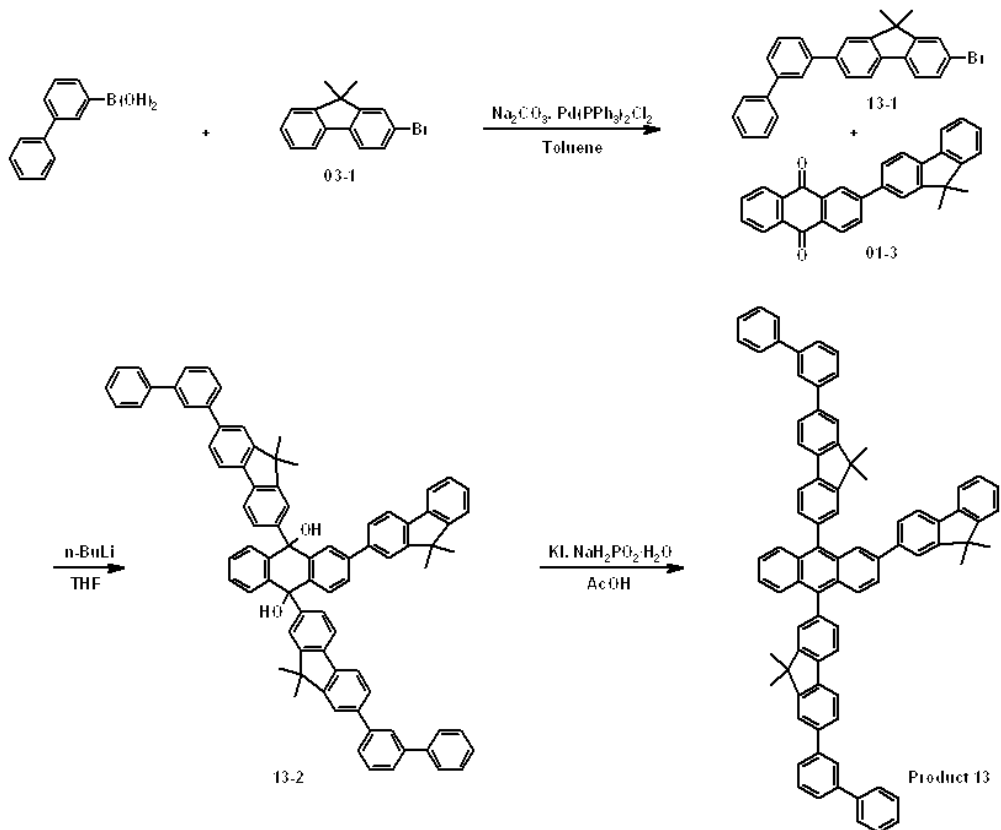
<280> ¹H NMR(CDCl₃) δ 1.52(s, 6H), 1.67(s, 6H), 1.76(s, 6H), 7.22-7.48(m, 14H), 7.54-7.67(m, 17H), 7.73-7.90(m, 13H).

<281> FAB-MS(m/z) 1059(M⁺)

<282> 합성예 13 : 화합물 [13]의 합성

<283> 하기 반응식 13의 반응 경로에 따라 화학식 14로 표현되는 화합물 13을 합성하였다:

<284> <반응식 13>

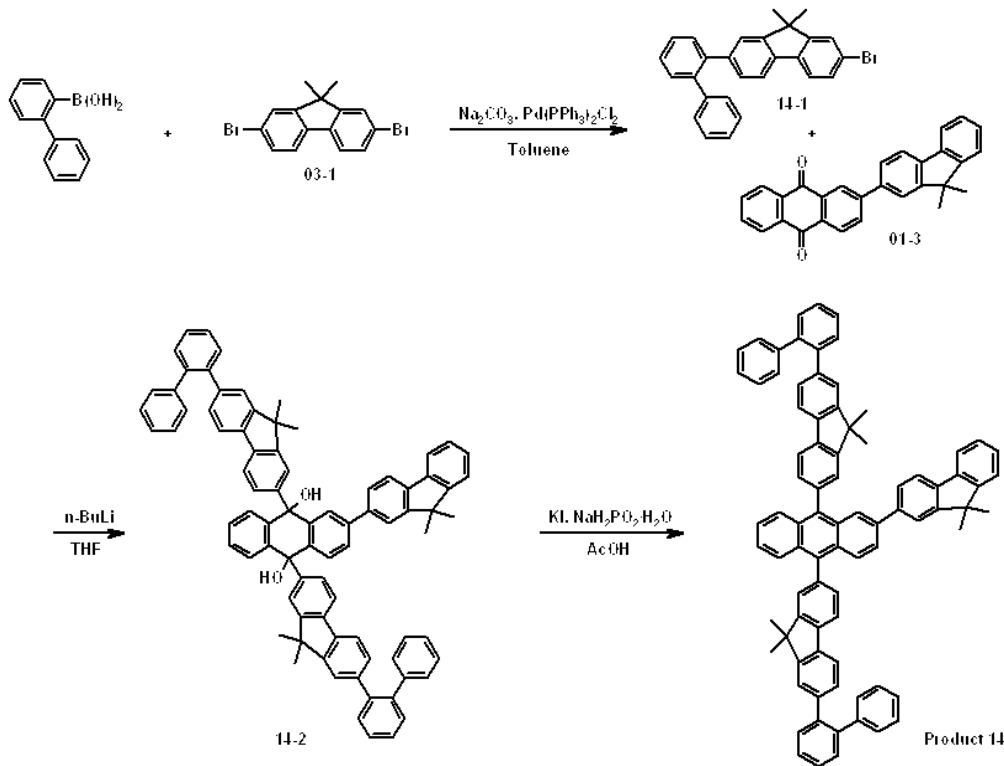


<285>

<286> 화합물 [13-1]의 합성 단계

- <287> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [03-1] (29.0g, 82.37mmol), 3-비페닐 보론산(3-Biphenylboronic acid) (17.9g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.5g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II)(trans-Dichlorobis(tri phenylphosphino)palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol), 톨루엔 400mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 후 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축한 다음 디클로로메탄과 n-헥산을 이용한 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [13-1] 16.5g(수율 47%)를 얻었다.
- <288> ¹H NMR(CDCl₃) δ 1.69(s, 6H), 7.26-7.50(m, 8H), 7.60-7.89(m, 7H).
- <289> FAB-MS(m/z) 425(M⁺)
- <290> 화합물 [13-2]의 합성 단계
- <291> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [13-1] (16.5g, 38.79mmol)을 넣고 테트라히드로퓨란 200mL를 넣어 녹인 후, -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (15.5mL, 38.79mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [01-3] (6.47g, 16.16mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 이것을 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정하여 화합물 [13-2] 5.83g(수율33%)를 얻었다.
- <292> 화합물 [13]의 합성 단계
- <293> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [13-2] (5.83g, 5.33mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.54g, 21.32mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (5.50g, 42.64mmol), 아세트산(Acetic acid) 0.06L를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 50mL를 넣고 30분 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 증류수 100mL, 메탄올 100mL 로 순서대로 씻어준 후 진공 건조하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [13] 5.0g(수율 88%)를 얻었다.
- <294> ¹H NMR(CDCl₃) δ 1.53(s, 6H), 1.68(s, 6H), 1.77(s, 6H), 7.23-7.38(m, 12H), 7.44-7.60(m, 15H), 7.67-7.91(m, 17H).
- <295> FAB-MS(m/z) 1059(M⁺)
- <296> 합성예 14 : 화합물 [14]의 합성
- <297> 하기 반응식 14의 반응 경로에 따라 화학식 14로 표현되는 화합물 14를 합성하였다:

<298> <반응식 14>



<299>

<300> 화합물 [14-1]의 합성 단계

<301> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [03-1] (29.0g, 82.37mmol), 2-비페닐 보론산(2-Biphenylboronic acid) (17.9g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.5g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II)(trans-Dichlorobis(tri phenylphosphino)palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol) 및 톨루엔 400mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 증류수 100mL를 넣고 1시간동안 교반한 후 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 디클로로메탄과 n-헥산을 이용한 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [14-1] 15.1g(수율 43%)를 얻었다. ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.67(s, 6H), 7.26-7.46(m, 7H), 7.55-7.88(m, 8H).

<302> FAB-MS(m/z) 425(M⁺)

<303> 화합물 [14-2]의 합성 단계

<304> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [14-1] (15.1g, 35.50mmol)을 넣고 테트라히드로퓨란 200mL를 넣어 녹인 후 -78℃에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (14.2mL, 35.50mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [01-3] (5.92g, 14.79mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 이것을 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정 하여 화합물 [14-2] 6.31g(수율 39%)를 얻었다.

<305> 화합물 [14]의 합성 단계

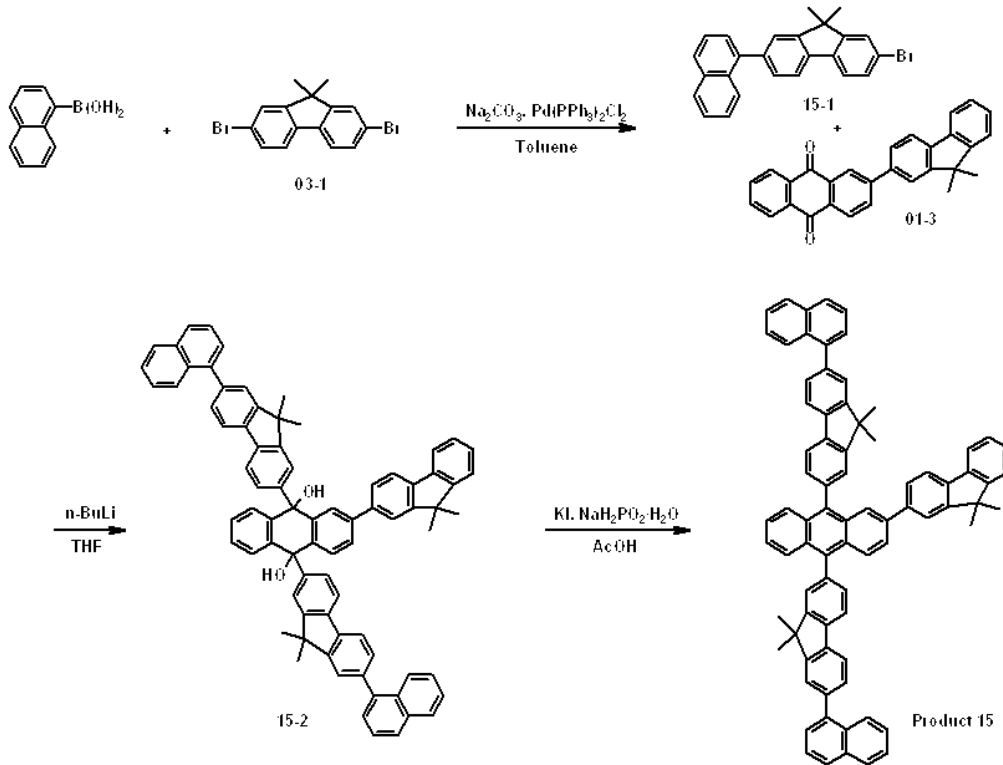
<306> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [14-2] (6.31g, 5.77mmol), 요오드화칼륨(KI) (3.83g, 23.08mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (5.95g, 46.16mmol) 및 아세트산(Acetic acid) 0.06L를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 50mL를 넣고 30분 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 증류수 100mL, 메탄올 100mL로 씻어준 후 진공건조하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [14] 5.2g(수율 85%)를 얻었다. ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.54(s, 6H), 1.66(s, 6H), 1.76(s, 6H), 7.23-7.38(m, 14H), 7.48-7.59(m, 15H), 7.68-7.78(m, 8H), 7.84-7.91(m, 7H).

<307> FAB-MS(m/z) 1059(M⁺)

<308> 합성예 15 : 화합물 [15]의 합성

<309> 하기 반응식 15의 반응 경로에 따라 화학식 16으로 표현되는 화합물 15를 합성하였다:

<310> <반응식 15>



<311>

<312> 화합물 [15-1]의 합성 단계: 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [03-1] (29.0g, 82.37mmol), 1-나프틸 보론산 (1-Naphthylboronic acid) (15.6g, 90.61mmol), 탄산 나트륨(Sodium carbonate) (10.5g, 98.85mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II)(trans-Dichlorobis(tri phenylphosphino)palladium(II)) (0.29g, 0.41mmol) 및 톨루엔 400mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 식히고 증류수 100mL를 넣고 1 시간동안 교반한 후 에틸아세테이트로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 디클로로메탄과 n-헥산을 이용한 실리카 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [15-1] 17.7g(수율 49%)를 얻었다.

<313> ¹H NMR(CDCl₃) δ 1.62(s, 6H), 7.32-7.38(m, 3H), 7.54-7.88(m, 10H). FAB-MS(m/z) 399(M⁺)

<314> 화합물 [15-2]의 합성 단계

<315> 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [15-1] (17.7g, 44.33mmol)을 넣고 테트라히드로퓨란 200mL를 넣어 녹인 후 -78°C에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (17.7mL, 44.33mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [01-3] (7.40g, 18.47mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 메틸렌 클로라이드로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체 생성물을 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정 하여 화합물 [15-2] 7.69g(수율 40%)를 얻었다.

<316> 화합물 [15]의 합성 단계

<317> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [15-2] (7.69g, 7.38mmol), 요오드화칼륨(KI) (4.90g, 29.52mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (7.61g, 59.04mmol) 및 아세트산(Acetic acid) 60mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 50mL를 넣고 30분 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 증류수 100mL, 메탄올 100mL로 순서대로 씻어준 후 진공건조하여 연노란색 고체의 목

적 화합물 [15] 6.1g(수율 82%)를 얻었다.

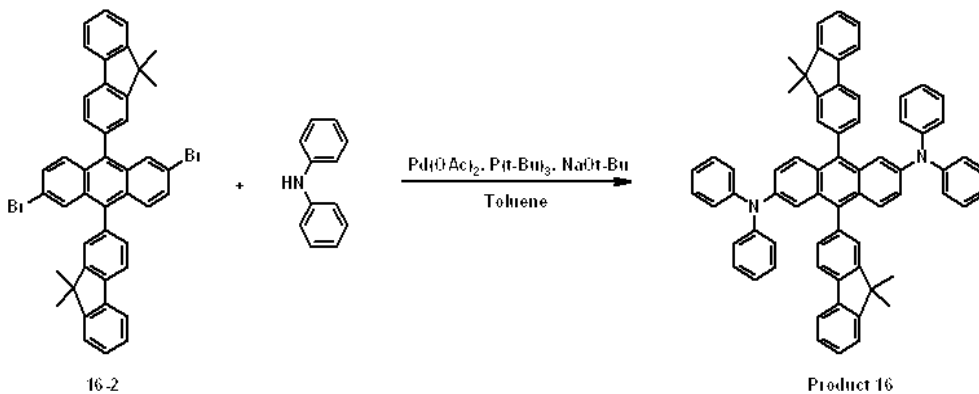
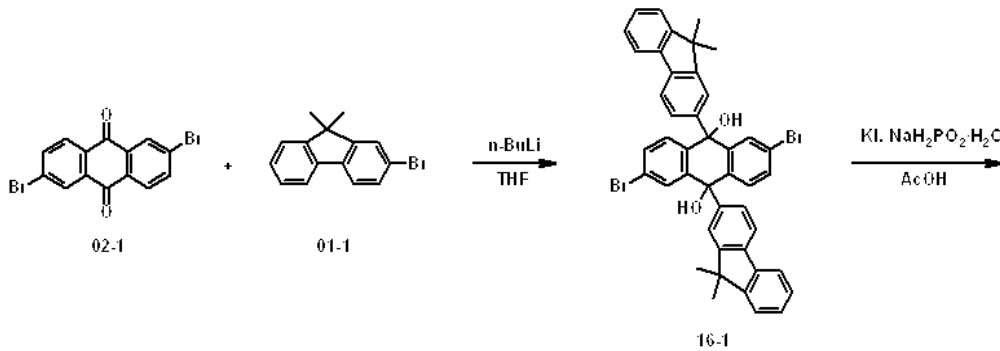
<318> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.55(s, 6H), 1.65(s, 6H), 1.76(s, 6H), 7.28-7.38(m, 10H), 7.53-7.67(m, 17H), 7.73-7.89(m, 13H).

<319> FAB-MS(m/z) 1007(M^+)

<320> 합성예 16 : 화합물 [16]의 합성

<321> 하기 반응식 16의 반응 경로에 따라 화학식 17로 표현되는 화합물 16을 합성하였다:

<322> <반응식 16>



<323>

<324> 화합물 [16-1]의 합성 단계

<325> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [01-1] (17.8g, 65.21mmol)을 넣고 테트라히드로푸란 0.18L를 넣어 녹인 후 -78°C 에서 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (30.0mL, 74.99mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 후 화합물 [02-1] (10.0g, 27.17mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수 100mL를 넣고 10분 동안 교반한 후 디클로로메탄으로 추출하여 유기층을 무수 마그네슘술페이트(MgSO_4)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 고체 생성물을 얻었다. 이것을 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정한 후 진공 건조하여 화합물 [16-1] 8.0g(수율 39%)를 얻었다.

<326> 화합물 [16-2]의 합성 단계

<327> 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-1] (8.00g, 10.60mmol), 요오드화칼륨(KI) (7.03g, 42.40mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (10.9g, 84.80mmol) 및 아세트산(Acetic acid) 100mL를 넣고 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 1.0L를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 생성된 침전물을 감압 여과한 후 아세톤 200mL로 순서대로 씻어주었다. 그 후 테트라히드로푸란 50mL 및 아세톤 50mL를 넣고 환류 교반한 다음 여과한 후 진공건조 하여 화합물 [16-2] 7.64g(수율 82%)를 얻었다.

<328> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.69(s, 12H), 7.28-7.60(m, 12H), 7.77-7.90(m, 8H). FAB-MS(m/z) 720(M^+)

<329> 화합물 [16]의 합성 단계

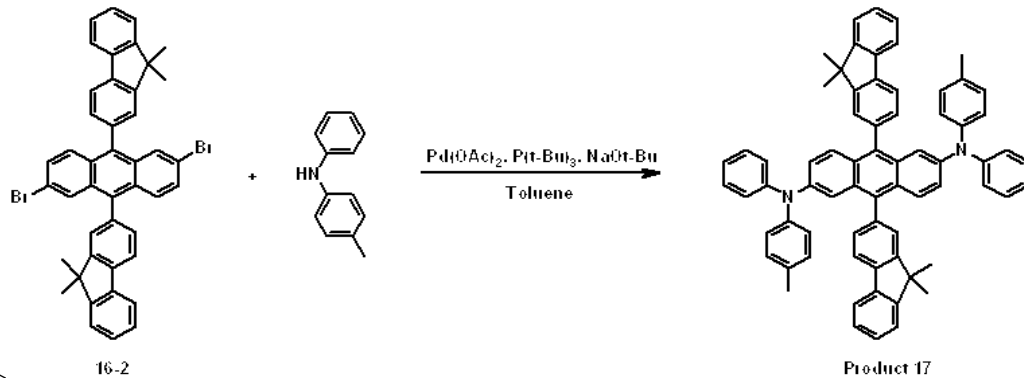
<330> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-2] (7.64g, 10.60mmol), 디페닐 아민(Diphenyl amine) (5.4g, 31.8mmol), 소듐 t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) (3.06g, 31.80mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (Palladium(II) acetate) (0.012g, 0.053mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.043g, 0.212mmol) 및 톨루엔 200mL를 넣은 후 60°C로 온도를 올려 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘술포레이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 생성된 고체 생성물을 아세톤 100mL, 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v) 100mL로 세척한 후 진공 건조하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [16] 6.6g(수율 57%)을 얻었다.

<331> ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.67(s, 12H), 6.46-6.79(m, 20H), 7.01-7.38(m, 16H), 7.51-7.60(m, 6H), 7.77-7.90(m, 6H).

<332> FAB-MS(m/z) 1097(M⁺)

<333> 합성예 17 : 화합물 [17]의 합성

<334> 하기 반응식 17의 반응 경로에 따라 화학식 18로 표현되는 화합물 17을 합성하였다:



<335> <반응식 17>

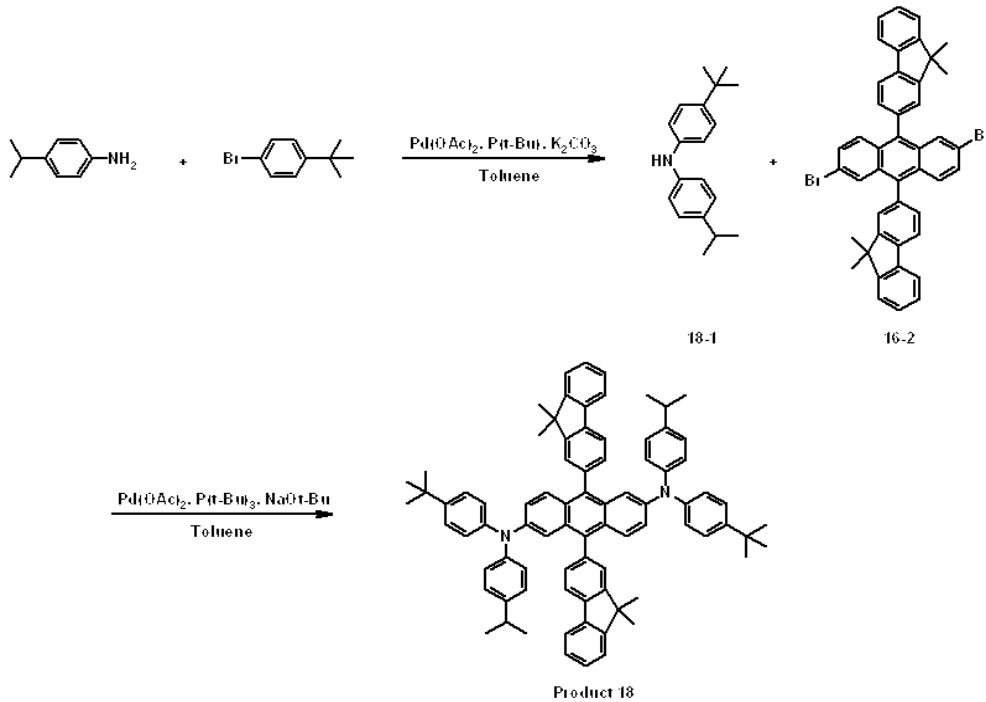
<336> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-2] (7.64g, 10.60mmol), 4-메틸다이페닐아민(4-Methyldiphenylamine) (5.44g, 29.68mmol), 소듐 t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) (3.06g, 31.80mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (Palladium(II) acetate) (0.012g, 0.053mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.043g, 0.212mmol) 및 톨루엔 200mL를 넣은 후 60°C로 온도를 올려 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘술포레이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 생성된 고체 생성물을 아세톤 100mL, 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v) 100mL로 순서대로 세척한 후 진공 건조하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [17] 5.9g(수율 60%)을 얻었다. ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.66(s, 12H), 2.35(s, 6H), 6.34-6.81(m, 18H), 7.01-7.38(m, 8H), 7.51-7.60(m, 6H), 7.77-7.91(m, 6H).

<337> FAB-MS(m/z) 925(M⁺)

<338> 합성예 18 : 화합물 [18]의 합성

<339> 하기 반응식 18의 반응 경로에 따라 화학식 19로 표현되는 화합물 18을 합성하였다:

<340> <반응식 8>



<341>

<342> 화합물 [18-1]의 합성 단계건조된 둥근 바닥 플라스크에 4-이소프로필아닐린(4-Isopropylaniline) (13.5g, 100.0mmol), 4-*t*-부틸브로모벤젠(4-*tert*-Butylbromobenzene) (23.4g, 110.0mmol), 탄산 칼륨(Potassium carbonate) (29.8g, 300.0mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (0.112g, 0.500mmol), 트리 *t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.202g, 1.000mmol) 및 톨루엔 120mL를 넣은 후 60°C로 온도를 올려 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 고체를 여과하고 여과액을 증류수 60mL와 에틸 아세테이트 100mL로 추출하였다. 그 후 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 에틸 아세테이트와 헥산을 이용한 실리카겔 컬럼크로마토그래피를 통해 화합물 [18-1] 9.6g(수율 36%)을 얻었다.

<343> ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.29(s, 6H), 1.34(s, 9H), 3.12(s, 1H), 4.01(s, 1H), 6.38-6.42(m, 4H), 6.88-7.04(m, 4H).

<344> FAB-MS(m/z) 267(M⁺)

<345> 화합물 [18]의 합성 단계

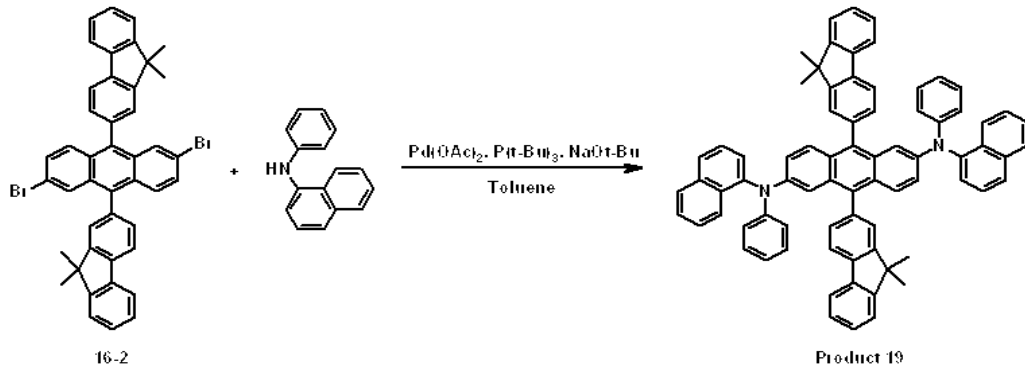
<346> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-2] (7.64g, 10.60mmol), 화합물 [18-1] (7.94g, 29.68mmol), 소듐 *t*-부톡사이드(Sodium *tert*-butoxide) (3.06g, 31.80mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (0.012g, 0.053mmol), 트리 *t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.043g, 0.212mmol) 및 톨루엔 200mL를 넣은 후 60°C로 온도를 올려 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 생성된 고체 생성물을 아세톤 100mL, 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v)100mL로 순서대로 세척한 후 진공 건조하여노란색 고체의 목적 화합물 [18] 5.9g(수율 51%)을 얻었다.

<347> ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.29(s, 12H), 1.34(s, 18H), 1.67(s, 12H), 3.12(s, 2H), 6.38-6.88(m, 16H), 7.04-7.59(m, 14H), 7.75-7.92(m, 6H). FAB-MS(m/z) 1093(M⁺)

<348> 합성예 19 : 화합물 [19]의 합성

<349> 하기 반응식 19의 반응 경로에 따라 화학식 20으로 표현되는 화합물 19를 합성하였다:

<350> <반응식 19>



<351>

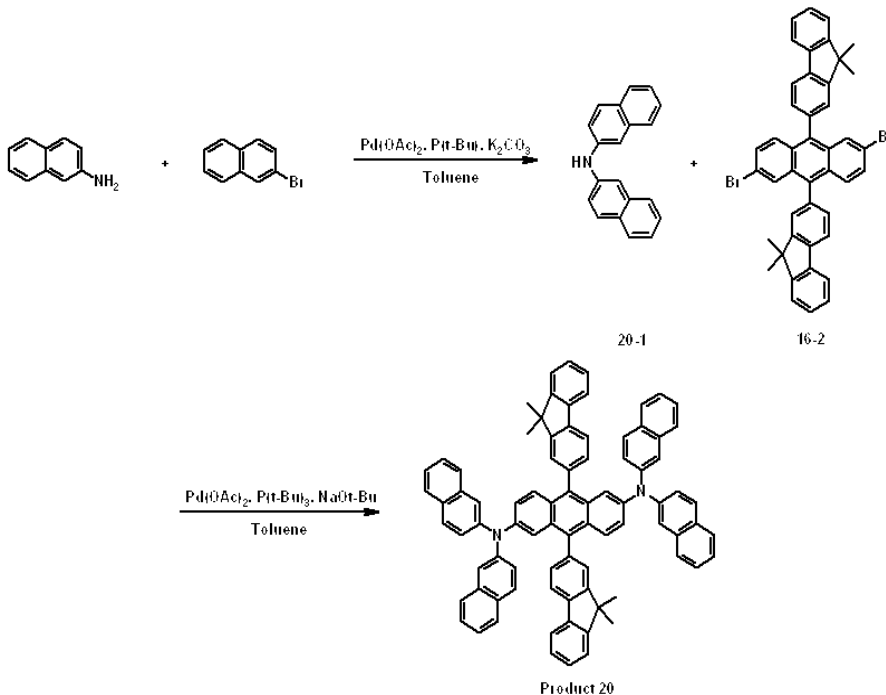
<352> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-2] (7.64g, 10.60mmol), *N*-페닐-1-나프틸아민(*N*-Phenyl-1-naphthylamine) (6.51g, 29.68mmol), 소듐 *t*-부톡사이드(Sodium *tert*-butoxide) (3.06g, 31.80mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (0.012g, 0.053mmol), 트리 *t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (43mg, 0.212mmol) 및 톨루엔 200mL를 넣은 후 60°C로 온도를 올려 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 생성된 고체 생성물을 아세톤 100mL, 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v)100mL로 순서대로 세척한 후 진공 건조하여 노란색 고체의 목적 화합물 [19] 5.50g(수율 52%)을 얻었다.

<353> ¹H NMR(CDC₁₃) δ 1.64(s, 12H), 6.62-7.01(m, 18H), 7.15-7.39(m, 12H), 7.51-7.89(m, 14H). FAB-MS(m/z) 997(M⁺)

<354> 합성예 20 : 화합물 [20]의 합성

<355> 하기 반응식 20의 반응 경로에 따라 화학식 21로 표현되는 화합물 20을 합성하였다:

<356> <반응식 20>



<357>

<358> 화합물 [20-1]의 합성 단계

<359> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 2-나프틸아민(2-Naphthylamine) (14.3g, 100.0mmol), 2-브로모나프탈렌(2-

Bromonaphthalene) (22.8g, 110.0mmol), 탄산 칼륨(Potassium carbonate) (29.8g, 300.0mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (0.112g, 0.500mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.202g, 1.00mmol) 및 톨루엔 120mL를 넣은 후 20시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 고체를 여과하고 여과액을 증류수 60mL와 에틸아세테이트 100mL로 추출하였다. 그 후 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 에틸아세테이트와 헥산을 이용한 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 화합물 [20-1] 10.00g(수율 37%)을 얻었다.

<360> ¹H NMR(CDCl₃) δ 4.09(s, 1H), 6.79-7.23(m, 8H), 7.44-7.55(m, 6H). FAB-MS(m/z) 269(M⁺)

<361> 화합물 [20]의 합성 단계

<362> 건조된 둥근 바닥 플라스크에 화합물 [16-2] (7.64g, 10.60mmol), 화합물 [20-1] (8.0g, 29.68mmol), 소듐 t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (3.06g, 31.80mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (12mg, 0.053mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (43mg, 0.212mmol) 및 톨루엔 200mL를 넣은 다음 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 증류수 100mL를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 건조시킨 다음 감압 농축하여 생성된 고체 생성물을 아세톤 100mL, 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v) 100mL로 세척한 후 진공 건조하여 노란색 고체의 목적 화합물 [20] 5.70g(수율 49%)을 얻었다.

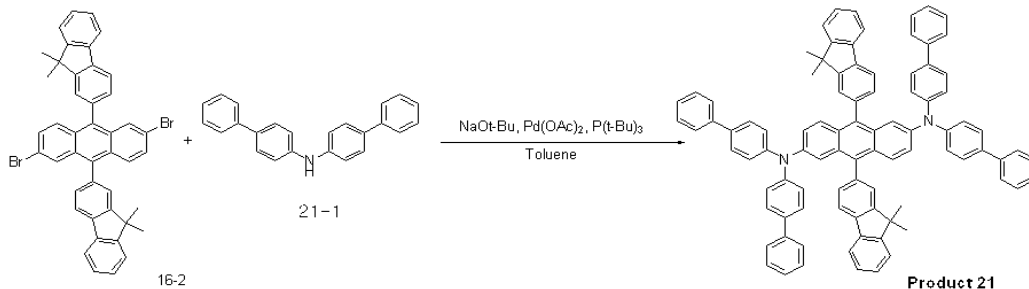
<363> ¹H NMR(CDCl₃) δ 1.69(s, 12H), 6.76-6.79(m, 12H), 7.09-7.60(m, 30H), 7.78-7.92(m, 6H).

<364> FAB-MS(m/z) 1097(M⁺)

<365> 합성예 21 : 화합물 [21]의 합성

<366> 하기 반응식 21의 반응 경로에 따라 화학식 22로 표현되는 화합물 21을 합성하였다:

<367> <반응식 21>



<368>

<369> 화합물 [21-1]의 합성 단계

<370> 플라스크에 2-아미노비페닐(2-Aminobiphenyl)(100g, 590.9mmol), 4-브로모비페닐(4-Bromobiphenyl) (151.5g, 649.9mmol), 탄산 칼륨(Potassium carbonate) (245g, 1.77mol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(1.32g, 5.90mmol) 및 톨루엔(250mL) 600mL을 넣고 60℃까지 가온하였다. 60℃에서 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.71mL, 2.95mmol)을 넣고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 고체를 여과 한 후 여과액은 에틸아세테이트/증류수로 층 분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 수분을 제거하고 감압 증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/메탄올로 재결정화하여 흰색 고체의 목적화합물 [21-1] 66.47g(수율 35%)를 얻었다.

<371> ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.17~7.33(m, 6H), δ 7.42(m, 4H), 7.57(m, 8H).

<372> FAB-MS(m/z) 321(M⁺)

<373> 화합물 [21]의 합성 단계

<374> 플라스크에 화합물 [16-2](5.00g, 6.91mmol)에 비스(4-비페닐)아민(Bis(4-biphenyl)amine)(6.20g, 19.37mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(1.99g, 20.73mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(7.0mg, 0.034mmol) 및 톨루엔(toluene) 150mL을 넣고 60℃까지 가온하였다. 60℃에서 트리-t-부틸포

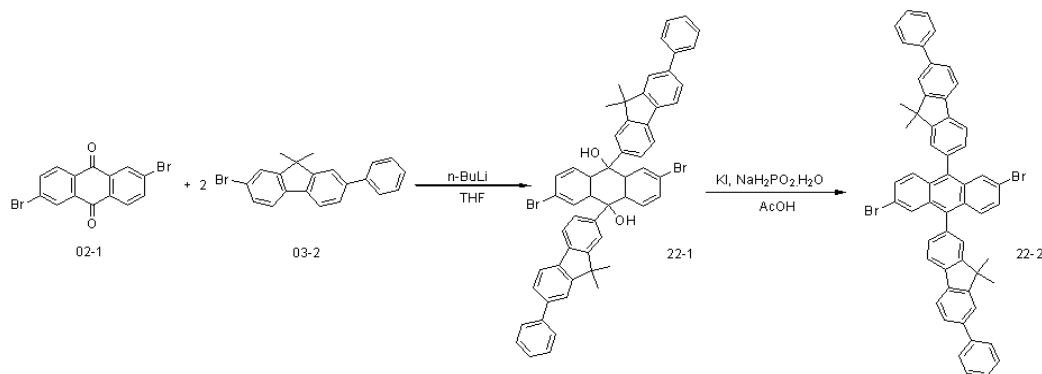
스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.03mL, 0.13mmol)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 100mL을 넣고 1시간 교반 후 에틸아세이트로 추출하여 얻은 유기층을 감압 증류한 뒤 아세톤으로 세척하고, 다시 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v)로 세척하고, 건조하여 노란색 고체의 목적 화합물 [21] 4.66g(수율 56%)를 얻었다.

<375> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.34(s, 6H), δ 1.54(s, 6H), δ 6.51~6.80(m, 12H), δ 7.20~7.39(m, 24H), δ 7.50~7.92(m, 20H). FAB-MS(m/z) 1200(M) $^+$

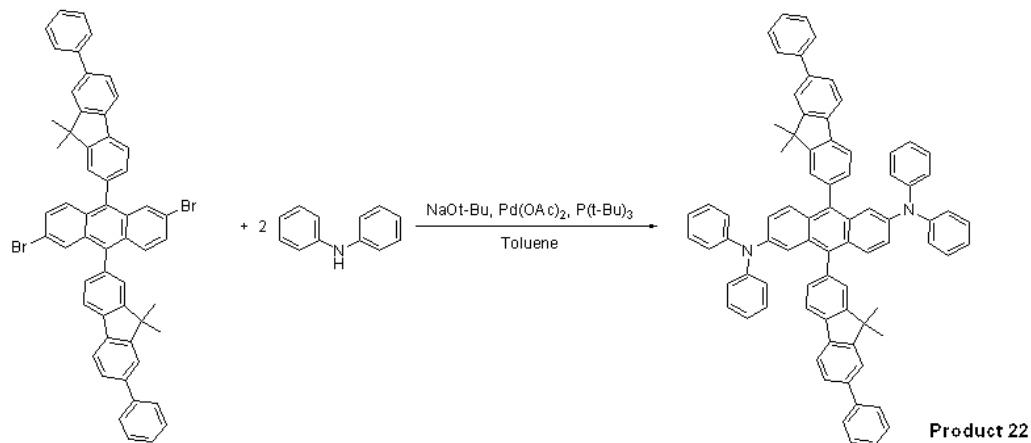
<376> 합성예 22 : 화합물 [22]의 합성

<377> 하기 반응식 22의 반응 경로에 따라 화학식 23으로 표현되는 화합물 22를 합성하였다:

<378> <반응식 22>



<379>



<380>

<381> 화합물 [22-1]의 합성 단계

<382> 플라스크에 화합물 [03-2](22.7g, 65.2mmol)을 테트라히드로퓨란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤 Ar 분위기의 -78°C 에서 2.5M헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (29.99mL, 74.98mmol)를 천천히 적가하였다. 1~2시간 뒤 화합물 [02-1](10.0g, 27.17mmol)을 넣고 상온으로 천천히 올리면서 10시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 물 200mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층 분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘술포이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압 증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산 조건으로 재결정하고 감압 여과하여 노란색 고체의 목적 화합물 [22-1] 9.40g(수율 38%)를 얻었다.

<383> 화합물 [22-2]의 합성 단계

<384> 플라스크에 화합물 [22-1](4.0g, 4.39mmol), 요오드화칼륨(KI) (2.91g, 17.56mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (0.93g, 8.78mmol) 및 아세트산(Acetic acid) 60mL를 넣고 15시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 50mL를 넣고 30분동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하고 물, 메탄올로 씻어주어 노란색 고체의 목적 화합물 [22-3] 3.3g(수율 86%)를 얻었다.

<385> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.36(s, 6H), δ 1.55(s, 6H), δ 7.22~7.33(m, 6H), δ 7.41~7.61(m, 12H), δ

7.77~7.91(m, 10H).

<386> FAB-MS(m/z) 870(M)⁺

<387> 화합물 [22]의 합성 단계

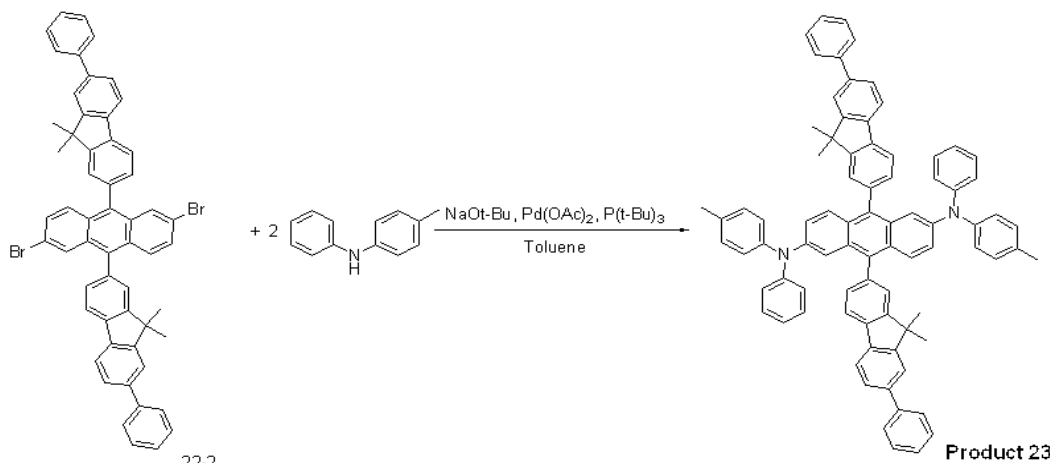
<388> 플라스크에 화합물 [22-2](2.5g, 3.45mmol)에 디페닐 아민(Diphenyl amine)(1.63g, 9.68 mmol), 소듐 t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(1.0g, 10.37mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (3.5mg, 0.017mmol) 및 톨루엔(toluene) 70mL를 넣고 60℃까지 가온하였다. 60℃에서 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.015mL, 0.07mmol)을 넣고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 500mL를 넣고 1시간 교반 후 에틸아세테이트로 추출하여 얻은 유기층을 감압 증류한 뒤 아세톤으로 세척하고, 다시 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v)로 세척하고, 건조하여 노란색 고체의 목적 화합물 [22] 1.99g(수율 55%)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.35(s, 6H), δ 1.54(s, 6H), δ 6.44~6.80(m, 16H), δ 7.02~7.32(m, 14H), δ 7.46~7.61(m, 10H), δ 7.79~7.91(m, 8H).

<389> FAB-MS(m/z) 1048(M)⁺

<390> 합성예 23 : 화합물 [23]의 합성

<391> 하기 반응식 23의 반응 경로에 따라 화학식 24로 표현되는 화합물 23을 합성하였다:

<392> <반응식 23>



<393>

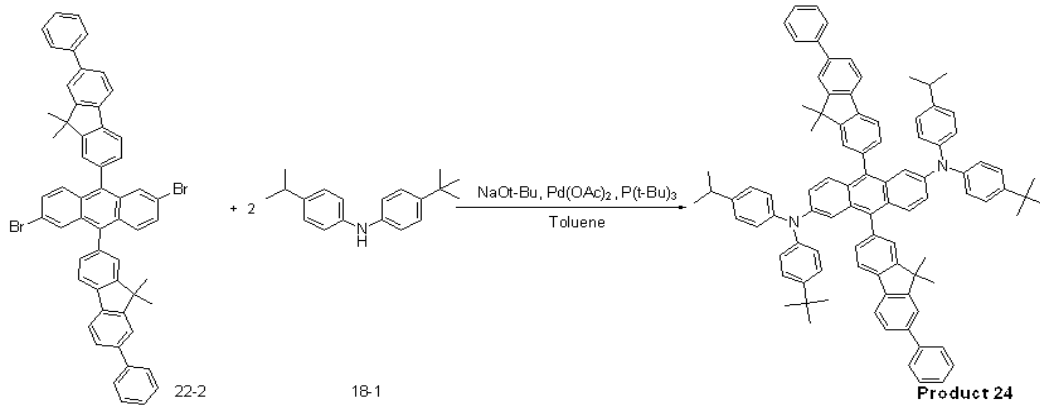
<394> 합성예 22의 화합물 [22]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2](3.0g, 3.43mmol), 3-메틸디페닐아민(3-methyldiphenylamine)(1.76g, 9.60 mmol), 소듐 t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (38.50mg, 0.172mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.042mL, 0.172mmol) 및 톨루엔 용매를 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [23] 2.07g(수율 56%)를 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.34(s, 6H), δ 1.55(s, 6H), δ 2.36(s, 6H), δ 6.33~6.83(m, 18H), δ 7.01~7.22(m, 10H), δ 7.50~7.61(m, 10H), δ 7.78~7.90(m, 8H).

<395> FAB-MS(m/z) 1076(M)⁺

<396> 합성예 24 : 화합물 [24]의 합성

<397> 하기 반응식 24의 반응 경로에 따라 화학식 25로 표현되는 화합물 24를 합성하였다:

<398> <반응식 24>



<399>

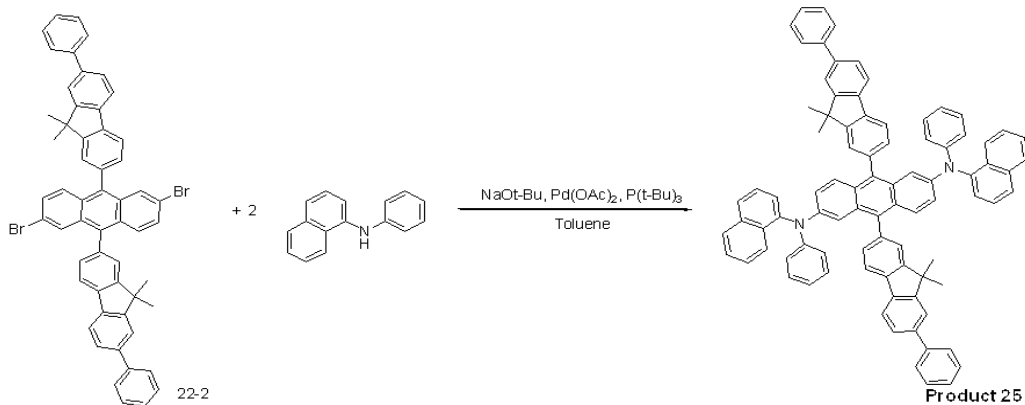
<400> 합성예 22의 화합물 [22]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2] (3g, 3.43mmol), 화합물 [18-1] (2.56g, 9.60 mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide) (0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (38.50mg, 0.172mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.042mL, 0.172mmol) 및 톨루엔(toluene) 용매 100mL을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [24] 2.39g(수율 56%)을 얻었다.

<401> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.28~1.35(m, 30H), δ 1.40(s, 6H), δ 1.59(s, 6H), δ 3.11~3.13(m, 2H), δ 6.36~6.90(m, 16H), δ 7.04~7.35(m, 10H), δ 7.49~7.60(m, 10H), δ 7.77~7.90(m, 8H).

<402> FAB-MS(m/z) 1244(M)⁺

<403> 합성예 25 : 화합물 [25]의 합성

<404> 하기 반응식 25의 반응 경로에 따라 화학식 26으로 표현되는 화합물 25를 합성하였다:<반응식 25>



<405>

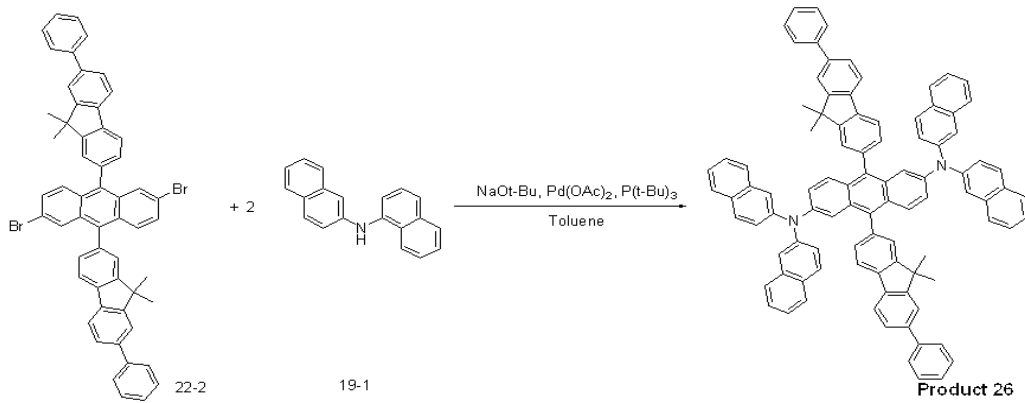
<406> 합성예 22의 화합물 [22]의 합성 단계과 동일한 방법으로 화합물 [22-2] (3g, 3.43mmol), N-페닐-1-나프틸아민(N-Phenyl-1-naphthylamine) (2.11g, 9.60 mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide) (0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (38.50mg, 0.172mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.042mL, 0.172mmol) 및 톨루엔(toluene) 용매 100mL를 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [25] 2.17g(수율 55%)을 얻었다. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.35(s, 6H), δ 1.54(s, 6H), δ 6.46~6.78(m, 12H), δ 7.02~7.34(m, 18H), δ 7.49~7.62(m, 14H), δ 7.75~7.90(m, 8H).

<407> FAB-MS(m/z) 1148(M)⁺

<408> 합성예 26 : 화합물 [26]의 합성

<409> 하기 반응식 26의 반응 경로에 따라 화학식 27로 표현되는 화합물 26을 합성하였다:

<410> <반응식 26>



<411>

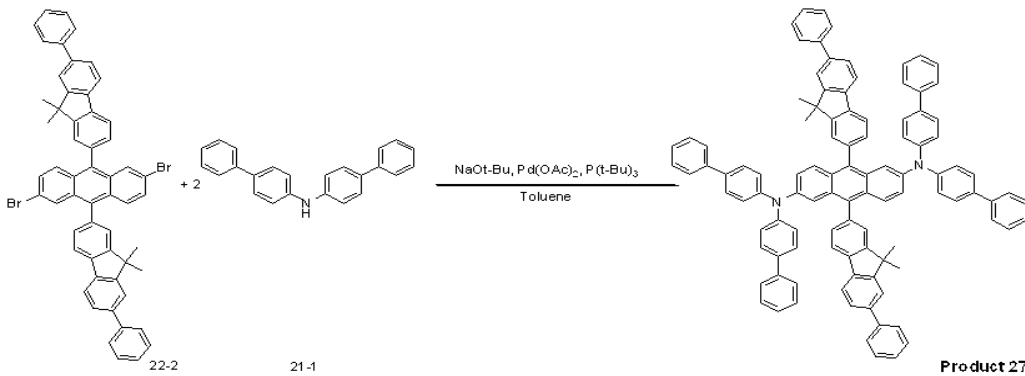
<412> 합성에 22의 화합물 [22]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2](3g, 3.43mmol), N-(나프탈렌-2-일)나프탈렌-1-아민(N-(naphthalen-2-yl)naphthalen-1-amine) (2.59g, 9.60 mmol), 소듐 -t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (38.50mg, 0.172mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.042mL, 0.172mmol) 및 톨루엔(toluene) 용매 120mL를 사용하여 목적 화합물 [26] 2.40g(수율 56%)을 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.35(s, 6H), δ 1.56(s, 6H), δ 6.75~6.80(m, 12H), δ 7.09~7.33(m, 14H), δ 7.46~7.58(m, 22H), δ 7.77~7.89(m, 8H).

<413> FAB-MS(m/z) 1248(M)⁺

<414> 합성에 27 : 화합물 [27]의 합성

<415> 하기 반응식 27의 반응 경로에 따라 화학식 28로 표현되는 화합물 27을 합성하였다:

<416> <반응식 27>



<417>

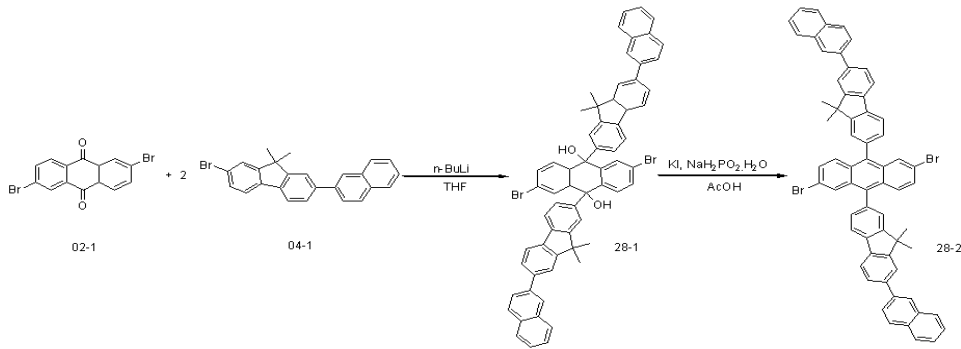
<418> 합성에 22의 화합물 [22]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2] (3g, 3.43mmol), 비스(4-비페닐)아민(Bis(4-biphenyl)amine)(3.08g, 9.60 mmol), 소듐 -t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (38.50mg, 0.172mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.042mL, 0.172mmol) 및 톨루엔(toluene) 용매 80mL를 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [27] 2.79g(수율 56%)을 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.36(s, 6H), δ 1.53(s, 6H), δ 6.52~6.80(m, 12H), δ 7.21~7.33(m, 26H), δ 7.47~7.60(m, 18H), δ 7.77~7.90(m, 8H).

<419> FAB-MS(m/z) 1352(M)⁺

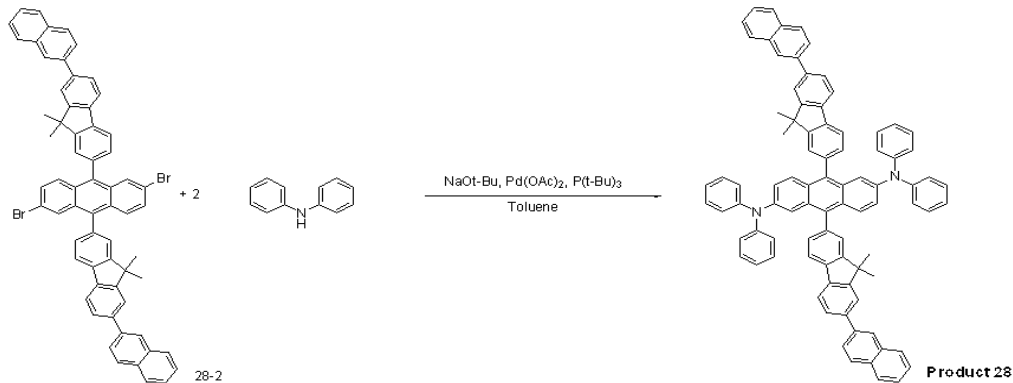
<420> 합성에 28 : 화합물 [28]의 합성

<421> 하기 반응식 28의 반응 경로에 따라 화학식 29로 표현되는 화합물 28을 합성하였다:

<422> <반응식 28>



<423>



<424>

<425> 화합물 [28-1]의 합성 단계

<426> 플라스크에 화합물 [04-1](26.04g, 65.2mmol)을 테트라히드로푸란 200mL에 넣고 교반하면서 녹인 뒤 Ar 분위기의 -78°C 에서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (29.99mL, 74.98mmol)를 천천히 적가하였다. 1시간 뒤 화합물 [02-1](10g, 27.17mmol)을 넣고 온도를 상온으로 천천히 올리면서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 물 200mL를 넣고 잠시 교반한 뒤, 디클로로메탄으로 층 분리하여 얻은 유기층을 무수 마그네슘설페이트(MgSO_4)로 수분을 제거하고 감압 증류하여 생성된 유기물을 디클로로메탄/n-헥산 조건으로 재결정하고 감압 여과하여 목적 화합물 [28-1] 10.43g(수율 38%)을 얻었다.

<427> 화합물 [28-2]의 합성 단계

<428> 플라스크에 화합물 [28-1] (10g, 9.89mmol), 요오드화칼륨(KI) (6.58g, 39.56mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (2.09g, 19.78mmol), 아세트산(Acetic acid) 100mL를 투입하고 10시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 물 100mL를 넣고 30분동안 교반하여 생성된 침전물을 감압 여과하고 물, 메탄올로 순서대로 씻어주어 목적화합물 [28-2] 8.38g(수율 87%)을 얻었다.

<429> ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.36(s, 6H), δ 1.55(s, 6H), δ 7.32~7.45(m, 6H), δ 7.55~7.76(m, 18H), δ 7.88~7.91(m, 8H).

<430> FAB-MS(m/z) 970(M) $^+$

<431> 화합물 [28]의 합성 단계

<432> 플라스크에 화합물 [28-2] (3.0g, 3.08mmol)에 디페닐아민(Diphenyl amine)(1.56g, 9.25 mmol), 소듐-t-부톡사이드(Sodium t-butoxide)(0.89g, 9.25mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (35mg, 0.154 mmol) 및 톨루엔(toluene) 70mL를 넣고 60°C 까지 가온하였다. 60°C 에서 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.037mL, 0.154mmol)을 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 온도를 내리고 증류수 500mL를 넣고 1시간 교반 후 에틸아세테이트로 추출하여 얻은 유기층을 감압 증류한 뒤 아세톤으로 세척하고, 다시 테트라히드로푸란/아세톤 혼합용매(1/1=v/v)로 세척하여 목적화합물 [28] 2.79g(수율 56%)을 얻었다. ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.36(s, 6H), δ 1.54(s, 6H), δ 6.45~6.61(m, 12H), δ 6.77~7.02(m, 12H), δ

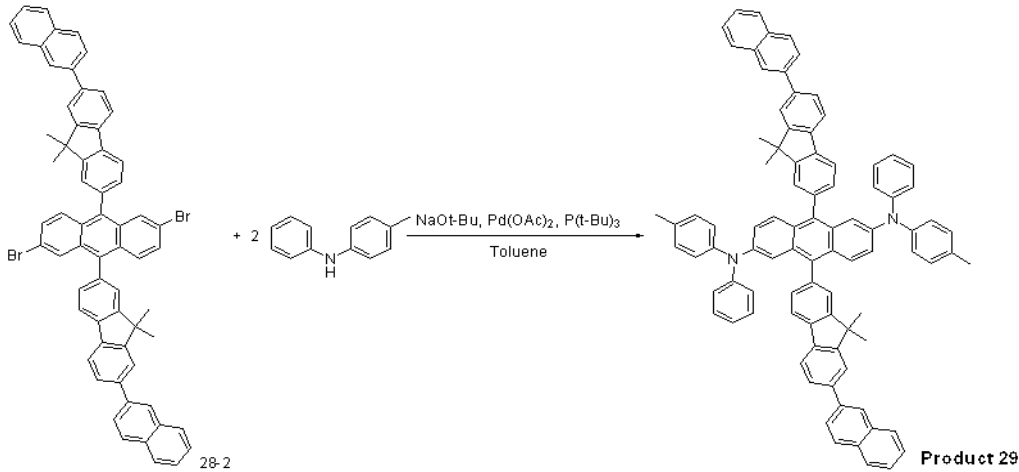
7.31~7.91(m, 28H).

<433> FAB-MS(m/z) 1148(M)⁺

<434> 합성예 29 : 화합물 [29]의 합성

<435> 하기 반응식 29의 반응 경로에 따라 화학식 30으로 표현되는 화합물 29를 합성하였다:

<436> <반응식 29>



<437>

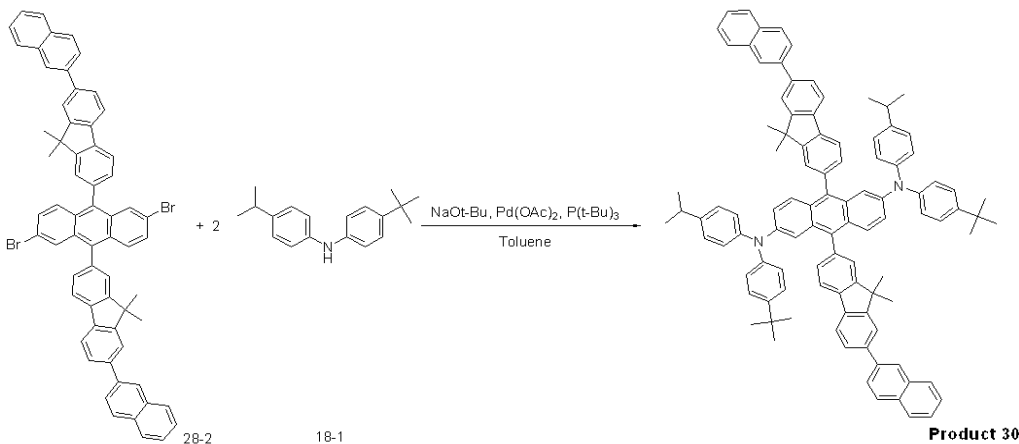
<438> 합성예 28의 화합물 [28] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [28-2] (3.0g, 3.08mmol), 3-methyldiphenylamine(1.77g, 9.68 mmol), 소듐 t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (35mg, 0.154 mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.037mL, 0.154mmol) 및 톨루엔 용매를 사용하여 목적화합물 [29] 2.22g(수율 56%)을 얻었다. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.34(s, 6H), δ 1.55(s, 6H), δ 2.35(s, 6H), δ 6.34~6.82(m, 18H), δ 7.01~7.33(m, 8H), δ 7.51~7.77(m, 18H), δ 7.89~7.91(m, 8H).

<439> FAB-MS(m/z) 1176(M)⁺

<440> 합성예 30 : 화합물 [30]의 합성

<441> 하기 반응식 30의 반응 경로에 따라 화학식 31로 표현되는 화합물 30을 합성하였다:

<442> <반응식 30>



<443>

<444> 합성예 28의 3단계 반응과 동일한 방법으로 화합물 [28-2] (3g, 3.08mmol), N-(4-tert-butylphenyl)-4-isopropyl benzenamine(2.58g, 9.68 mmol), 소듐 t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(0.98g, 10.29mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂) (35mg, 0.154 mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.037mL, 0.154mmol) 및 톨루엔 용매를 사용하여 목적화합물 [30] 2.58g(수율 56%)을 얻었다.

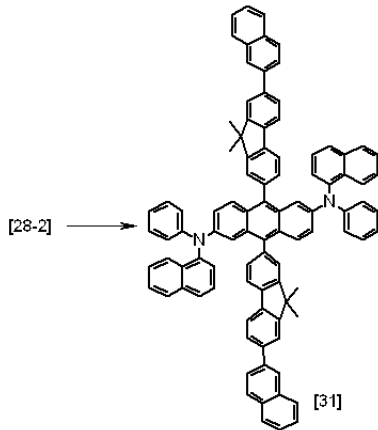
^1H NMR (CDCl_3) δ 1.27~1.34(m, 30H), δ 1.40(s, 6H), δ 1.59(s, 6H), δ 3.12~3.14(m, 2H), δ 6.38~6.89(m, 16H), δ 7.05~7.36(m, 8H), δ 7.50~7.91(m, 24H).

<445> FAB-MS(m/z) 1344(M)⁺

<446> 합성예 31 : 화합물 [31]의 합성

<447> 하기 반응식 31의 반응 경로에 따라 화학식 32로 표현되는 화합물 31을 합성하였다:

<448> <반응식 31>



<449>

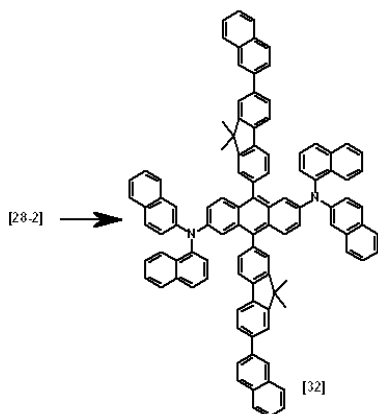
<450> 플라스크에서 화합물 [28-2] (5.0g, 5.10mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민 (3.16g, 14.4mmol), 소듐 -t-부톡사이드 (tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol) 및 톨루엔 (150mL)를 현탁 교반시킨 다음, 약 60°C에서 2시간 동안 교반 후 트리-t-부틸 포스핀(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol)을 첨가하였다. 12시간 동안 환류 교반시키고 상온으로 냉각하고 정제수 (100mL)를 가하였다. 에틸아세테이트 (300mL)로 추출한 후 감압 농축하였다. 잔류물을 아세톤으로 2회 세척하고 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/10=V/V) 100mL로 환류교반 후 여과하여 목적화합물 [31] (3.0g, 수율47%)을 얻었다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.35(s, 6H), 1.54(s, 6H), 6.46(m, 4H), 6.50~6.62(m, 4H), 6.78(m, 4H), 7.00(m, 4H), 7.15(m, 4H), 7.30(m, 4H)7.50~7.77(m, 22H), 7.90(m, 6H).

<451> FAB-MS(m/z) 1248(M)⁺

<452> 합성예 32 : 화합물 [32]의 합성

<453> 하기 반응식 32의 반응 경로에 따라 화학식 33으로 표현되는 화합물 32를 합성하였다:

<454> <반응식 32>



<455>

<456> 합성예 16의 화합물 16 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [28-2] (5.0g, 5.1mmol), 나프탈렌-2-일-나프탈아

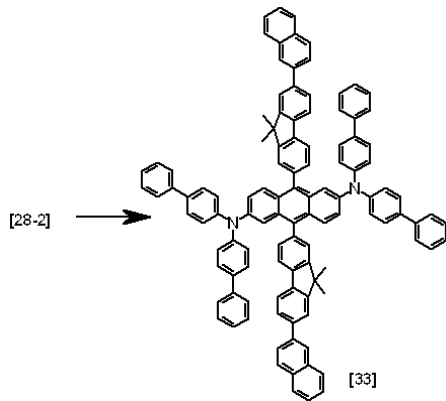
민 (naphthalene-2-yl-naphthylamine) (3.87g, 14.4mmol), 소듐-t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P^tBu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [32] (3.20g, 수율 46%)을 얻었다.

<457> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.35(s, 6H), 1.54(s, 6H), 6.55(m, 2H), 6.78(m, 8H), 7.15-7.32(m, 16H), 7.44-7.77(m, 28H), 7.91(m, 6H). FAB-MS(m/z) 1248(M⁺)

<458> 합성예 33 : 화합물 [33]의 합성

<459> 하기 반응식 33의 반응 경로에 따라 화학식 34로 표현되는 화합물 33을 합성하였다:

<460> <반응식 33>



<461>

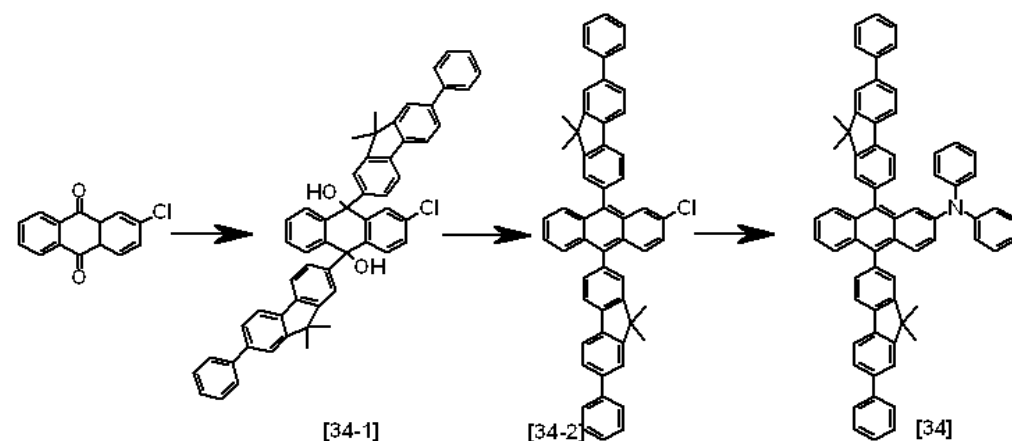
<462> 합성예 16의 화합물 16 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [28-2] (5.0g, 5.1mmol), N-비스(디페닐)아민 (4.62g, 14.4mmol), 소듐-t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P^tBu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [33](3.0g, 수율 40%)을 얻었다.

<463> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.35(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.53(m, 8H), 6.78(m, 4H), 7.22-7.32(m, 24H), 7.48-7.77(m, 24H), 7.89(m, 6H).FAB-MS(m/z) 1452(M⁺)

<464> 합성예 34 : 화합물 [34]의 합성

<465> 하기 반응식 34의 반응 경로에 따라 화학식 35로 표현되는 화합물 34를 합성하였다:

<466> <반응식 34>



<467>

<468> 화합물 [34-2]의 합성 단계

<469> 화합물 [03-2] (10g, 28.6mmol)을 1L 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 Ar 분위기에서 테트라히드로퓨란(120mL)에 녹인 후 온도를 -78^oC로 유지시켰다. 2.5M BuLi(12mL, 30mmol)을 적가하고 동 온도에서 2-클로로안트라퀴논 (3.0g, 12.3mmol)을 첨가하였다. 플라스크의 온도를 서서히 상온으로 올리고 12 시간 동안 교반 후 암모늄 클로라이드 포화 수용액 1L를 가했다. 메틸렌클로라이드 1.0L로 추출하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트 (MgSO₄)로 건조 후 여과하고, 상기 여과액을 감압 농축하여 화합물 [34-1]를 얻었다.

<470> 플라스크에서 상기 화합물 [34-1]을 아세트산 (100mL), 디클로로메탄 10mL 및 아세톤 10mL 혼합용매로 녹인 후, 요오드화 칼륨 (8.17g, 49.2mmol) 및 소듐포스피네이트 일수화물 (10.40g, 98.4mmol)을 첨가하였다. 상기 플라스크를 12시간 동안 환류 교반 후 상온으로 냉각하고 정제수 1.0L 를 가하여 고체화하였다. 생성된 고체를 여과하고 아세톤으로 2회 세척한 후고 테트라히드로퓨란/아세톤 혼합용매(1/10=v/v)로 환류교반한 후 여과하여 목적화합물 [34-2](5.50g, 수율 60%)를 얻었다.¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 6H), 1.55(s, 6H), 7.22(m, 2H), 7.33(m, 7H), 7.50(m, 4H), 7.60-7.70(m, 8H), 7.77(m, 4H), 7.90(m, 4H).

<471> FAB-MS(m/z) 748(M⁺)

<472> 화합물 [34]의 합성 단계

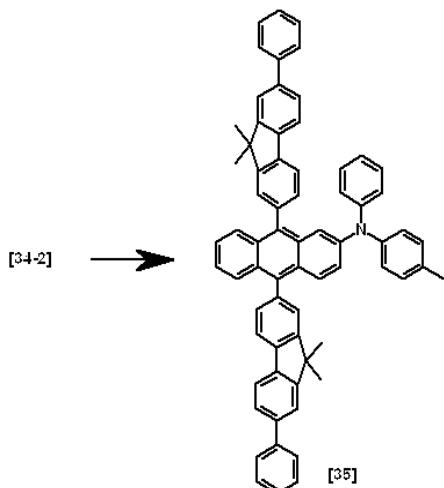
<473> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), N-디페닐아민 (1.35g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [34] (4.40g, 수율 74%)를 얻었다.

<474> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.45(m, 4H), 6.60(m, 2H), 6.78(m, 2H), 7.00(m, 4H), 7.22(m, 2H), 7.33(m, 6H), 7.50(m, 5H), 7.60-7.67(m, 6H), 7.78(m, 4H), 7.89(m, 4H). FAB-MS(m/z) 881(M⁺)

<475> 합성예 35 : 화합물 [35]의 합성

<476> 하기 반응식 35의 반응 경로에 따라 화학식 36로 표현되는 화합물 35를 합성하였다:

<477> <반응식 35>



<478>

<479> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), N-p-tolylbenzenamine (1.47g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡시드(t-BuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [35] (4.0g, 수율 67%)를 얻었다.¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 6H), 1.55(s, 6H), 2.36(s, 3H), 6.34(m, 2H), 6.45(m, 2H), 6.62(m, 2H), 6.76-6.81(m, 4H),

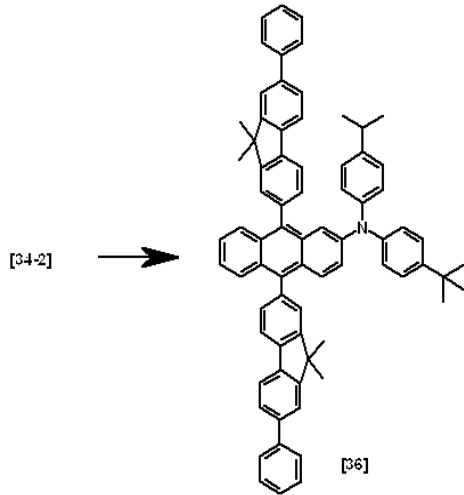
7.01(m, 2H), 7.21(m 2H), 7.33(m, 6H), 7.48-7.50(m, 5H), 7.60-7.68(m, 6H), 7.76(m, 4H), 7.88(m, 4H).

<480> FAB-MS(m/z) 895(M⁺)

<481> 합성예 36 : 화합물 [36]의 합성

<482> 하기 반응식 36의 반응 경로에 따라 화학식 37로 표현되는 화합물 36을 합성하였다:

<483> <반응식 36>



<484>

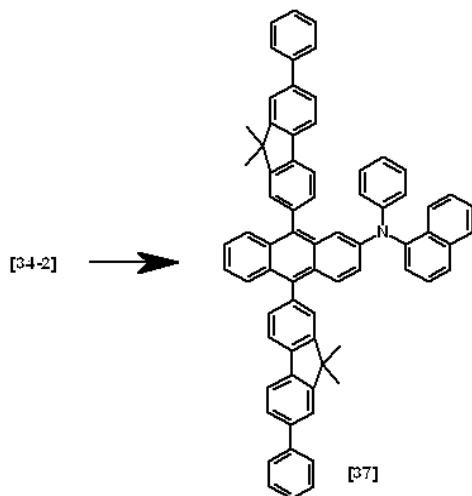
<485> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), 화합물 [18-1] (2.14g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡사이드(t-BuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [36](4.30g, 수율 65%)을 얻었다.

<486> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.25(d, J=6.9Hz, 6H), 1.32(s, 9H), 1.34(s, 6H), 1.55(s, 6H), 2.87(m, 1H), 6.30-6.38(m, 4H), 6.78(m, 2H), 6.88(m, 2H), 7.05(m, 2H), 7.22-7.32(m, 8H), 7.48-7.68(m, 11H), 7.78(m, 4H), 7.89(m, 4H). FAB-MS(m/z) 979(M⁺)

<487> 합성예 37 : 화합물 [37]의 합성

<488> 하기 반응식 37의 반응 경로에 따라 화학식 38로 표현되는 화합물 37을 합성하였다:

<489> <반응식 37>



<490>

<491> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), N-페닐나프탈렌-1-아민

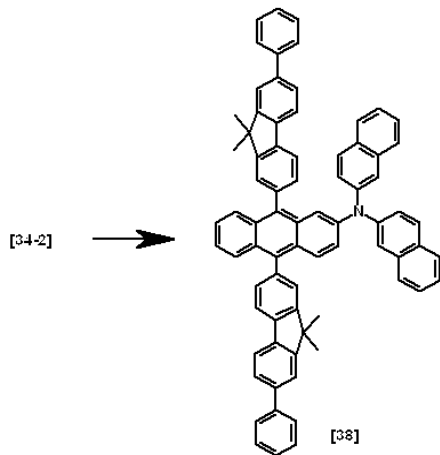
(N-phenylnaphthalen-1-amine) (1.75g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [37] (3.80g, 수율 61%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.35(s, 6H), 1.54(s, 6H), 6.45(m, 2H), 6.60(m, 2H), 6.78(m, 2H), 7.00(m, 2H), 7.15-7.30(m, 5H), 7.50(m, 5H), 7.60-7.68(m, 8H), 7.78(m, 4H), 7.88(m, 4H).

<492> FAB-MS(m/z) 931(M⁺)

<493> 합성예 38 : 화합물 [38]의 합성

<494> 하기 반응식 38의 반응 경로에 따라 화학식 39로 표현되는 화합물 38을 합성하였다:

<495> <반응식 38>



<496>

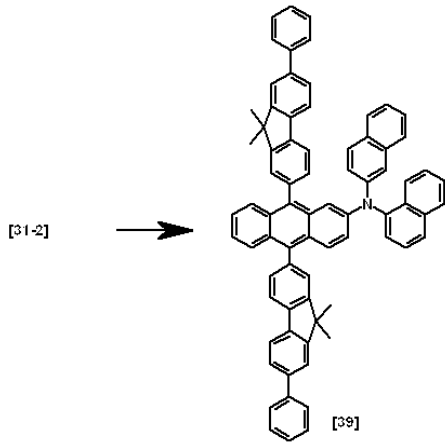
<497> 합성예 28의 화합물 28 제조 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), 디(나프탈렌-2-일)아민(di(naphthalen-2-yl)amine) (2.15g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P(t-Bu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [38] (4.0g, 수율 61%)을 얻었다.

<498> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.35(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.78(m, 6H), 7.10(m, 2H), 7.23-7.33(m, 10H), 7.50-7.68(m, 17H), 7.80(m, 4H), 7.88(m, 4H).FAB-MS(m/z) 981(M⁺)

<499> 합성예 39 : 화합물 [39]의 합성

<500> 하기 반응식 39의 반응 경로에 따라 화학식 40로 표현되는 화합물 39를 합성하였다:

<501> <반응식 39>



<502>

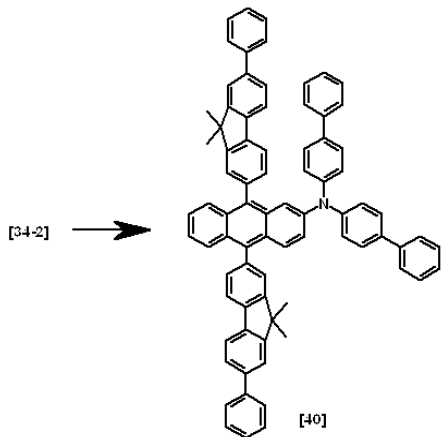
<503> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5.0g, 6.7mmol), N-(나프탈렌-2-일)나프탈렌-1-아민(N-(naphthalen-2-yl)naphthalen-1-amine) (2.15g, 8.0mmol), 소듐 -t-부톡시드(tBuONa) (1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀 (Tri-tert-butylphosphine)(P^tBu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔150mL을 사용하여 목적화합물 [39] (3.70g, 수율 56%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.34(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.55(m, 1H), 6.78(m, 4H), 7.20-7.30(m, 14H), 7.50-7.71(m, 16H), 7.78(m, 4H), 7.89(m, 4H).

<504> FAB-MS(m/z) 981(M⁺)

<505> 합성예 40 : 화합물 [40]의 합성

<506> 하기 반응식 40의 반응 경로에 따라 화학식 41로 표현되는 화합물 40을 합성하였다:

<507> <반응식 40>



<508>

<509> 합성예 28의 화합물 28 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2] (5g, 6.7mmol), 화합물 [21-1] (2.57g, 8.0mmol), 소듐-t-부톡시드(tBuONa)(1.49g, 15.5mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂)(5mg, 0.03mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(P^tBu)₃) (20mg, 0.10mmol) 및 톨루엔을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [40] 3.60g (수율 52%)을 얻었다.

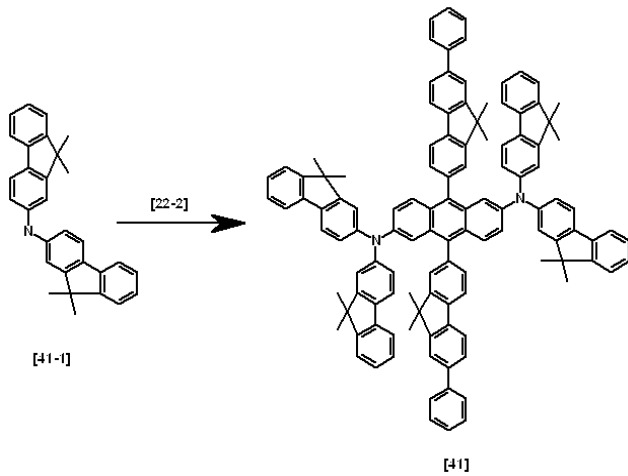
<510> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.45(s, 6H), 1.54(s, 6H), 6.51(m, 4H), 6.80(m, 2H), 7.21-7.30(m, 18H), 7.50(m, 9H), 7.60-7.68(m, 6H), 7.78(m, 4H), 7.89(m, 4H).

<511> FAB-MS(m/z) 1033(M⁺)

<512> 합성예 41 : 화합물 [41]의 합성

<513> 하기 반응식 41의 반응 경로에 따라 화학식 42로 표현되는 화합물 41을 합성하였다:

<514> <반응식 41>



<515>

<516> 합성예 [22]의 화합물 22합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2](5.0 g, 5.73 mmol), 화합물 [41-1] (5.74 g, 14.32 mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(1.37g, 14.32 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium (II) acetate)(Pd(OAc)₂) (64mg, 0.286mmol), 톨루엔(250mL) 및 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.069mL, 0.286mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [41] 6.10g (수율 70%)를 얻었다.

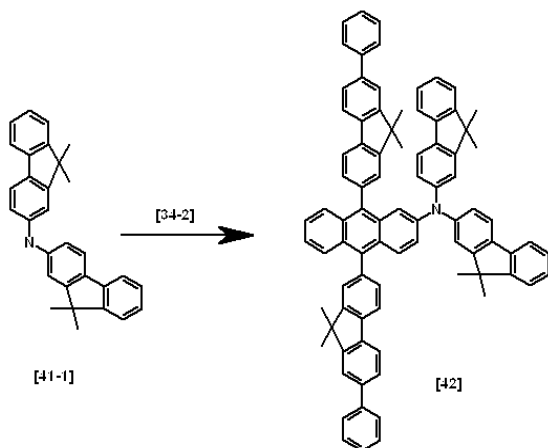
<517> ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.47(s, 30H), 7.00-7.20(m, 12H), 7.28-7.38(m, 14H), 7.50-7.60(m, 18H), 7.78(m, 4H), 7.80-7.91(m, 8H)

<518> FAB-MS(m/z) 1512 (M)⁺

<519> 합성예 42 : 화합물 [42]의 합성

<520> 하기 반응식 42의 반응 경로에 따라 화학식 43으로 표현되는 화합물 42를 합성하였다:

<521> <반응식 42>



<522>

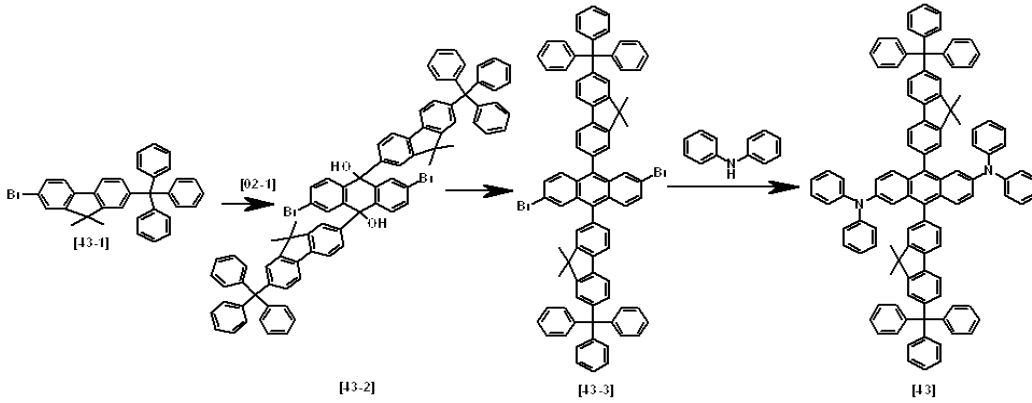
<523> 합성예 34의 화합물 34 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [34-2](5.0 g, 6.67 mmol), 화합물 [41-1] (2.94 g, 7.34 mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(961mg, 10.0 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium (II) acetate)(Pd(OAc)₂) (30mg, 0.133mmol), 톨루엔(250mL) 및 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)(0.032mL, 0.133mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [42] 5.10g (수율 69%)를 얻었다.

<524> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.46(s, 24H), 7.01-7.18(m, 6H), 7.22-7.38(m, 12H), 7.41-7.60(m, 13H), 7.67(m, 2H), 7.76(m, 4H), 7.85-7.90(m, 6H) FAB-MS(m/z) 1113 (M^+)

<525> 합성예 43 : 화합물 [43]의 합성

<526> 하기 반응식 43의 반응 경로에 따라 화학식 44로 표현되는 화합물 43을 합성하였다:

<527> <반응식 43>



<528>

<529> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [43-1] (28.59g, 68.30mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol), 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [43-2] 20.0g (수율 79%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [43-2] (10.0g, 10.72mmol), 요오드화칼륨(KI) (7.03g, 42.40mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (10.9g, 84.80mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [43-3] 7.60g (수율 79%)를 얻었다.

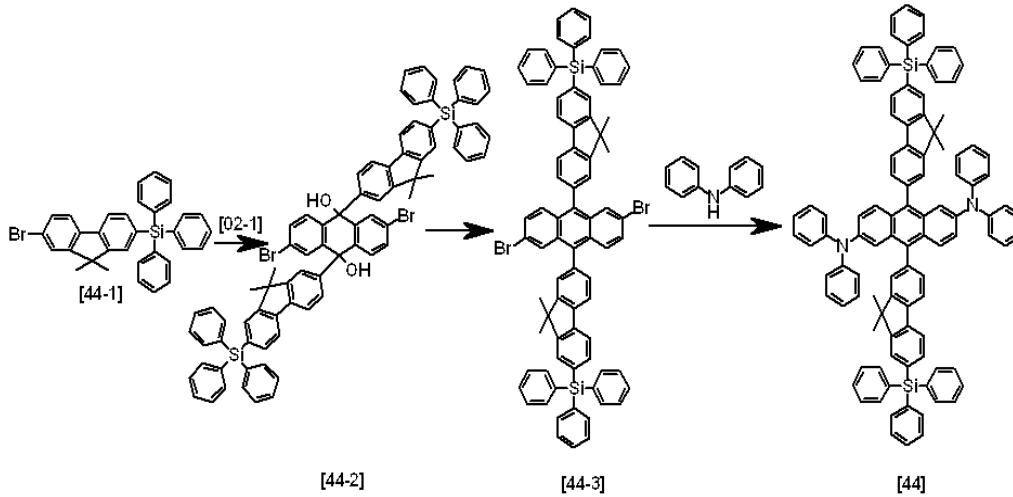
<530> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [43-3] (7.6g, 8.47mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine), (3.58g, 21.17mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (2.44g, 25.41mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂) (95mg, 0.423mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.102mL, 0.423 mmol) 및 톨루엔 200mL를 사용하여 목적화합물 [43] 7.0g (수율 77%)을 얻었다.

<531> $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.45(s, 12H), 7.05-7.20(m, 16H), 7.25-7.50(m, 40H), 7.51-7.60(m, 6H), 7.75-7.95(m, 6H)

<532> FAB-MS(m/z) 1072(M^+)

<533> 합성예 44 : 화합물 [44]의 합성 하기 반응식 44의 반응 경로에 따라 화학식 45로 표현되는 화합물 44를 합성하였다:

<534> <반응식 44>



<535>

<536> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [44-1] (28.59g, 81.51mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (32.6mL, 81.51mmol), 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [44-2] 21.0g (수율 80%)를 얻었다.

<537> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [44-2] (20.0g, 20.72mmol), 요오드화칼륨 (KI) (13.76g, 82.90mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (17.57g, 165.7mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [44-3] 15.0g (수율 78%)를 얻었다.

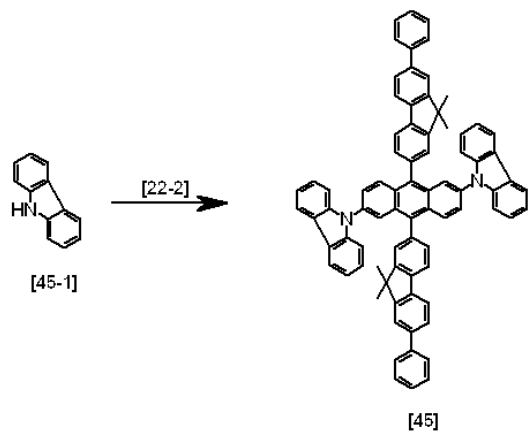
<538> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [44-3] (15.0g, 16.15mmol), 디페닐 아민 (Diphenylamine) (6.82g, 40.37mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (4.65g, 48.45mmol), 팔라듐 (II) 아세테이트(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂) (181mg, 0.808mmol), 트리 t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.196mL g, 0.808 mmol) 및 톨루엔 500mL를 사용하여 목적화합물 [44] 12.0g (수율 67%)을 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ : 1.45(s, 12H), 7.06-7.25(m, 24H), 7.30-7.37(m, 18H), 7.40-7.55(m, 18H), 7.78(m, 2H), 7.80(m, 2H), 7.90-7.95(m, 4H)

<539> FAB-MS(m/z) 1104(M⁺)

<540> 합성예 45 : 화합물 [45]의 합성

<541> 하기 반응식 45의 반응 경로에 따라 화학식 46으로 표현되는 화합물 45를 합성하였다:

<542> <반응식 45>



<543>

<544> 합성예 [22]의 화합물 22합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [22-2](5.0 g, 5.73 mmol), 화합물 [45-1] (카바졸, 2.39 g, 14.32 mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium t-butoxide)(1.37g, 14.32 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트

(Palladium(II) acetate)(Pd(OAc)₂) (64mg, 0.286mmol), 톨루엔(100mL) 및 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine)(0.069mL, 0.286mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [45] 5.10g (수율 85%)를 얻었다.

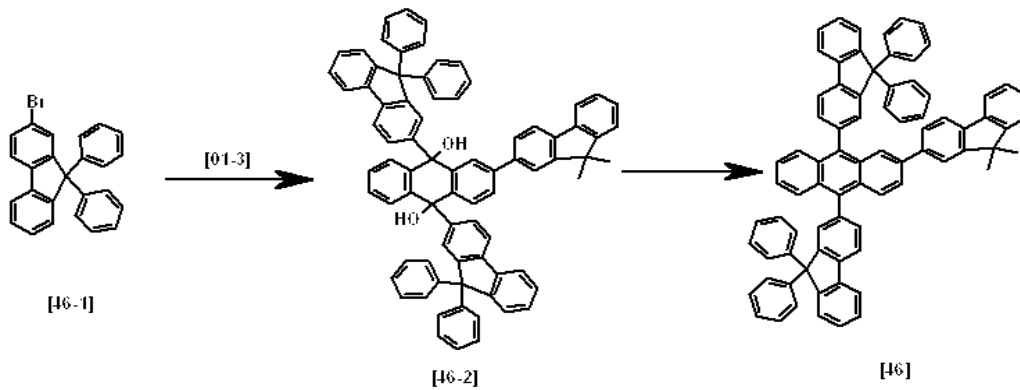
<545> ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.45(s, 12H), 7.00-7.10(m, 8H), 7.20(m, 2H), 7.30-7.40(m, 10H), 7.45-7.75(m, 16H), 7.78(m, 2H), 7.80(m, 4H), 7.89(m, 4H)

<546> FAB-MS(m/z) 1044 (M)⁺

<547> 합성예 46 : 화합물 [46]의 합성

<548> 하기 반응식 46의 반응 경로에 따라 화학식 47로 표현되는 화합물 46을 합성하였다:

<549> <반응식 46>



<550>

<551> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [46-1] (31.42g, 79.1mmol), 2.5M 노르말-부틸리튬(*n*-BuLi) (36.92mL, 92.29mmol) 및 화합물 [01-3] (13.2g, 32.96mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [46-2] 28.0 g (수율 82%)를 얻었다.

<552> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [46-2] (28.0g, 26.99mmol), 요오드화칼륨(KI) (17.92g, 108.0mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (22.88g, 216.0mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [46] 20.0g (74%)를 얻었다.

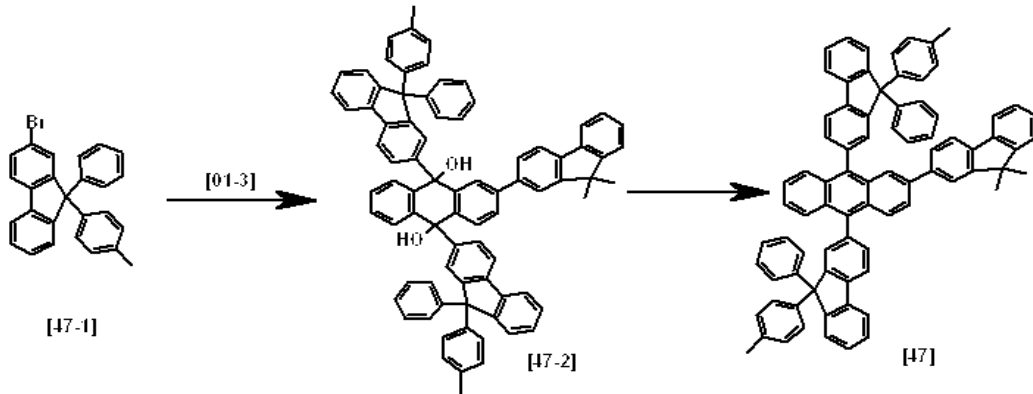
<553> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.46(s, 6H), 7.01-7.15(m, 20H), 7.21-7.42(m, 8H), 7.50-7.80(m, 13H), 7.82-7.91(m, 7H)

<554> FAB-MS(m/z) 1002(M)⁺

<555> 합성예 47 : 화합물 [47]의 합성

<556> 하기 반응식 47의 반응 경로에 따라 화학식 48로 표현되는 화합물 47을 합성하였다:

<557> <반응식 47>



<558>

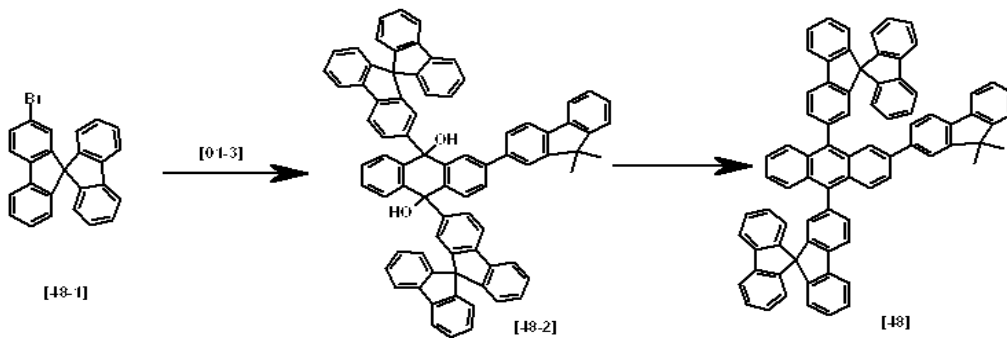
<559> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [47-1] (25.61g, 62.43mmol), 2.5M 노르말-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [47-2] 15.0 g (수율 56%)를 얻었다.

<560> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [47-2] (15.0g, 14.08mmol), 요오드화칼륨(KI) (9.35g, 56.32mmol), 소듐포스피네이트 일수화물 (Sodium phosphinate-monohydrate) (11.94g, 112.64mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [47] 12.0g (수율 83%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.44(s, 6H), 2.34(s, 6H), 6.99-7.15(m, 18H), 7.25-7.38(m, 8H), 7.50-7.92(m, 20H)

<561> FAB-MS(m/z) 1031(M⁺)

<562> 합성예 48 : 화합물 [48]의 합성하기 반응식 48의 반응 경로에 따라 화학식 49로 표현되는 화합물 48을 합성하였다:

<563> <반응식 48>



<564>

<565> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [48-1] (24.68g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [48-2] 22.0 g (수율 85%)를 얻었다.

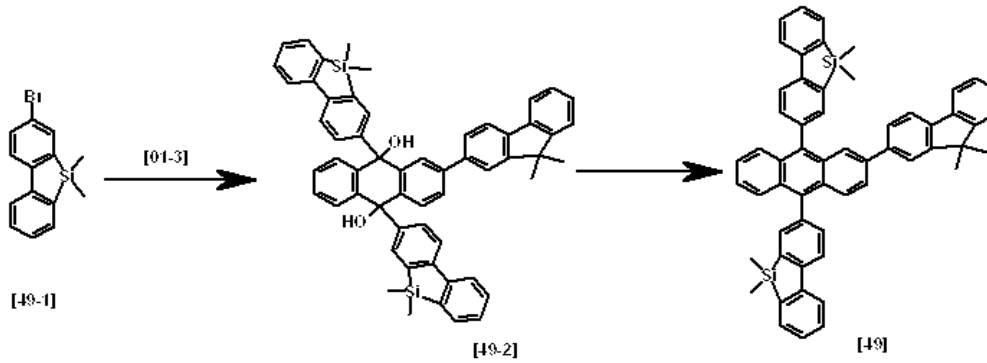
<566> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [48-2] (20.0g, 19.36mmol), 요오드화칼륨(KI) (12.85g, 77.42mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (16.42g, 154.88mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [48] 16.0g (수율 83%)를 얻었다.

<567> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.44(s, 6H), 7.15-7.40(m, 20H), 7.49-7.91(m, 24H) FAB-MS(m/z) 998(M⁺)

<568> 합성예 49 : 화합물 [49]의 합성

<569> 하기 반응식 49의 반응 경로에 따라 화학식 50으로 표현되는 화합물 49를 합성하였다:

<570> <반응식 49>



<571>

<572> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [49-1] (18.06g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [49-2] 18.0 g (88%)를 얻었다. 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [49-2] (18.0g, 21.92mmol), 요오드화칼륨(KI) (14.56g, 87.68mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (18.59g, 175.36mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [49] 14.0g (수율 81%)를 얻었다.

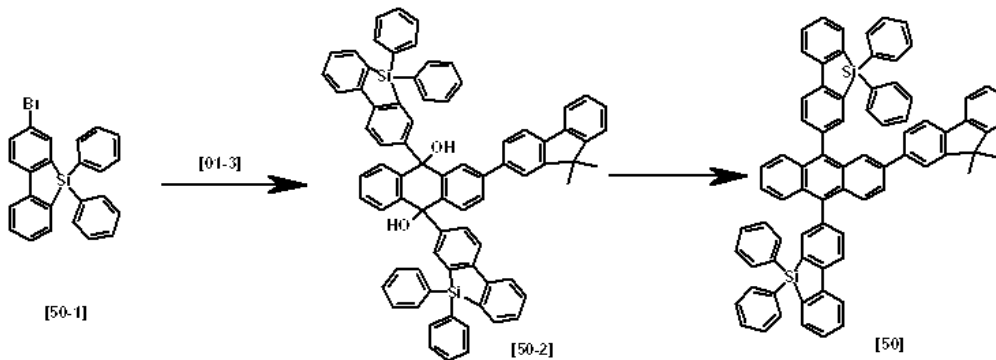
<573> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.65(s, 12H), 1.45(s, 12H), 7.25-7.45(m, 8H), 7.50-7.80(m, 15H), 7.82-7.95(m, 5H)

<574> FAB-MS(m/z) 786(M^+)

<575> 합성예 50 : 화합물 [51]의 합성

<576> 하기 반응식 50의 반응 경로에 따라 화학식 51로 표현되는 화합물 50을 합성하였다:

<577> <반응식 50>



<578>

<579> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [50-1] (25.80g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물 [50-2] 21.0 g (79%)를 얻었다.

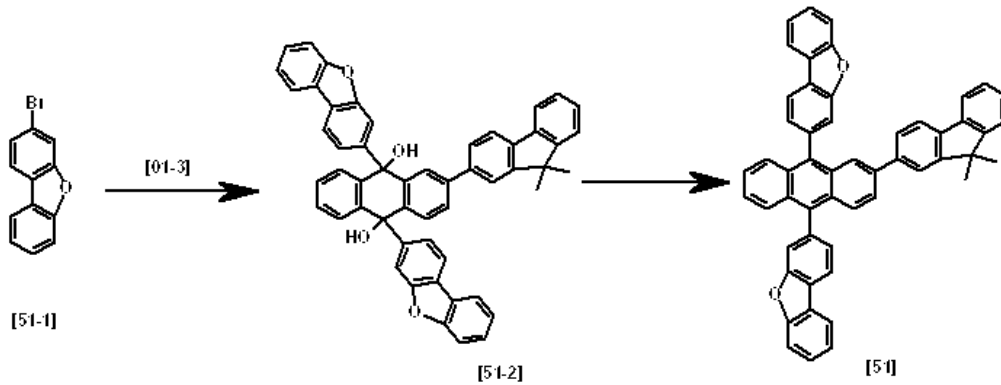
<580> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [50-2] (21.0g, 19.64mmol), 요오드화칼륨(KI) (13.04g, 78.56mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (16.65g, 157.12mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물 [50] 17.0g (수율 84%)를 얻었다.

<581> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.45(s, 6H), 7.30-7.45(m, 20H), 7.51-7.81(m, 23H), 7.85-7.95(m, 5H) FAB-MS(m/z) 1034(M^+)

<582> 합성예 51 : 화합물 [51]의 합성

<583> 하기 반응식 51의 반응 경로에 따라 화학식 52로 표현되는 화합물 51을 합성하였다:

<584> <반응식 51>



<585>

<586> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [51-1] (15.43g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [51-2] 18.0 g (수율 98%)를 얻었다. 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [51-2] (18.0g, 24.43mmol), 요오드화칼륨(KI) (16.22g, 97.72mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (20.71g, 195.44mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [51] 13.0g (수율 76%)를 얻었다.

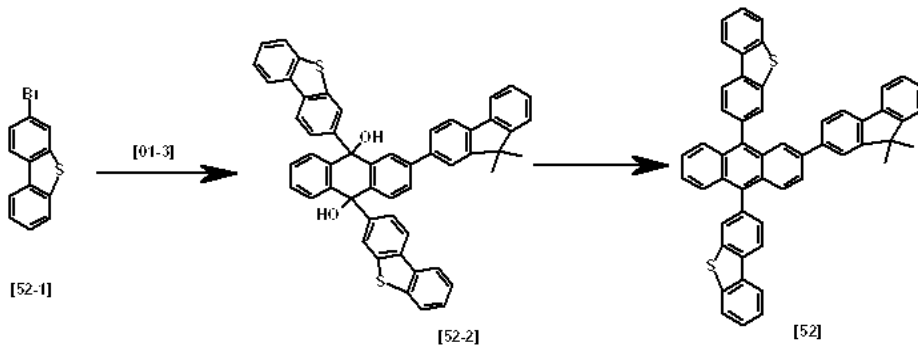
<587> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.46(s, 6H), 7.13-7.77(m, 25H), 7.84-7.90(m, 3H)

<588> FAB-MS(m/z) 702(M^+)

<589> 합성예 52 : 화합물 [52]의 합성

<590> 하기 반응식 52의 반응 경로에 따라 화학식 53으로 표현되는 화합물 52를 합성하였다:

<591> <반응식 52>



<592>

<593> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [52-1] (16.43g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [52-2] 13.0 g (68%)를 얻었다.

<594> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [52-2] (13.0g, 16.91mmol), 요오드화칼륨(KI) (11.23g, 67.64mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (20.71g, 135.28mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [52] 10.0g (수율 80%)를 얻었다.

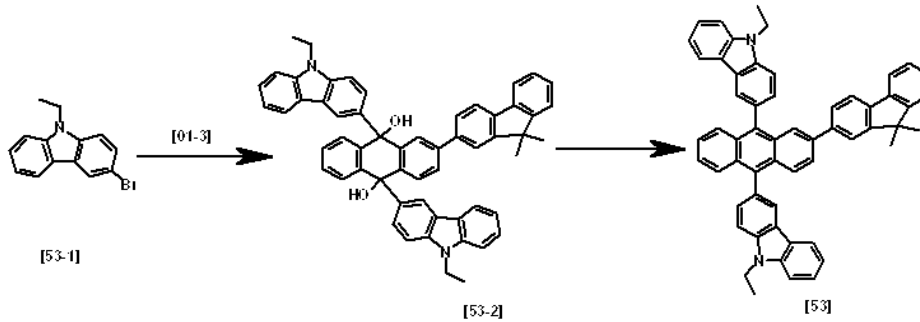
<595> $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.46(s, 6H), 7.28-7.33(m, 8H), 7.54-7.90(m, 18H), 8.08(s, 2H)

<596> FAB-MS(m/z) 734(M^+)

<597> 합성예 53 : 화합물 [53]의 합성

<598> 하기 반응식 53의 반응 경로에 따라 화학식 54로 표현되는 화합물 53을 합성하였다:

<599> <반응식 53>



<600>

<601> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [53-1] (17.12g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [53-2] 16.0 g (81%)를 얻었다.

<602> 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [53-2] (16.0g, 20.23mmol), 요오드화칼륨(KI) (13.43g, 80.92mmol), 소듐 포스피네이트-일 수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (17.15g, 161.84mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [53] 12.0g (수율 78%)를 얻었다.

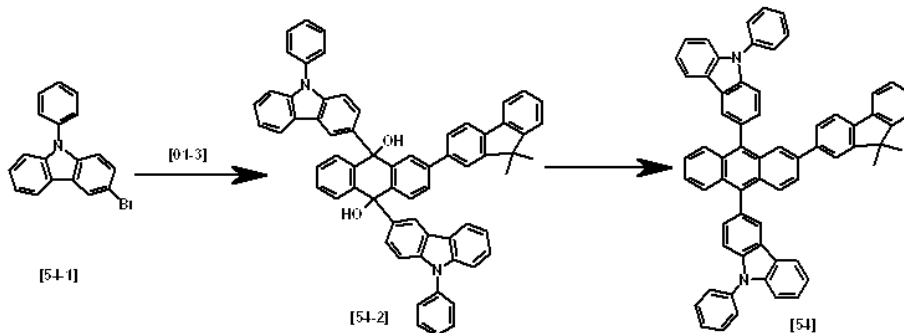
<603> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.46(s, 6H), 1.51(t, 6H), 3.87-3.89(q, 4H), 7.17-7.45(m, 16h), 7.54-7.77(m, 9H), 7.84-7.90(m, 3H)

<604> FAB-MS(m/z) 756(M^+)

<605> 합성예 54 : 화합물 [54]의 합성

<606> 하기 반응식 54의 반응 경로에 따라 화학식 55로 표현되는 화합물 54를 합성하였다:

<607> <반응식 54>



<608>

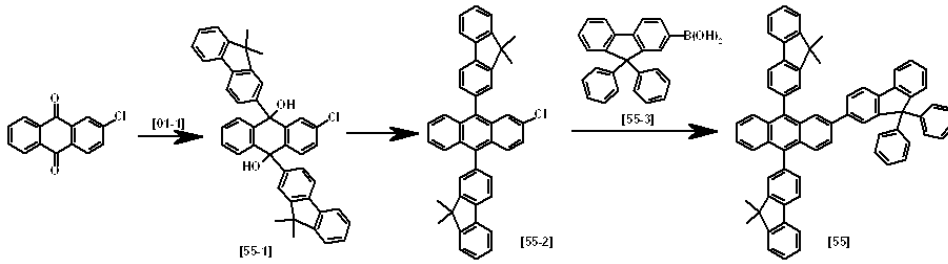
<609> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [54-1] (20.11g, 62.43mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (24.97mL, 62.43mmol) 및 화합물 [01-3] (10.0g, 24.97mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [54-2] 17.0 g (수율 77%)를 얻었다. 합성예 01의 화합물 [01] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [54-2] (17.0g, 19.16mmol), 요오드화칼륨(KI) (12.72g, 76.64mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (16.25g, 153.28mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물 [54] 13.0g (수율 80%)를 얻었다.

<610> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.45(s, 6H), 7.00-7.08(m, 4H), 7.28-7.46(m, 20H), 7.54-7.60(m, 5H), 7.67-7.77(m, 6H), 7.84-7.90(m, 3H) FAB-MS(m/z) 852(M^+)

<611> 합성예 55 : 화합물 [55]의 합성

<612> 하기 반응식 55의 반응 경로에 따라 화학식 56으로 표현되는 화합물 55를 합성하였다:

<613> <반응식 55>



<614>

<615> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [01-1] (28.14g, 103.0mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (41.2mL, 103.0mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2-chloroanthraquinone) (10.0g, 41.21mmol) 사용하여 목적 화합물 [55-1] 25.0 g (수율 96%)를 얻었다.

<616> 합성예 01의 화합물 [01-4] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-1] (25.0g, 39.61mmol), 요오드화칼륨(KI) (26.30g, 158.44mmol), 소듐 포스피네이트-일 수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (33.59g, 316.9mmol) 및 아세트산(Acetic acid)을 사용하여 목적 화합물 [55-2] 19.0g (수율 80%)를 얻었다.

<617> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [55-3] (4.55g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨(Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [55] 7.0g (수율 95%)을 얻었다.

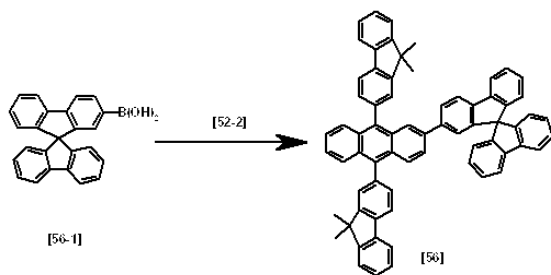
<618> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.46(s, 12H), 7.06-7.14(m, 10H), 7.28-7.38(m, 8H), 7.55-7.77(m, 13H), 7.84-7.91(m, 7H)

<619> FAB-MS(m/z) 878(M⁺)

<620> 합성예 56 : 화합물 [56]의 합성

<621> 하기 반응식 56의 반응 경로에 따라 화학식 57로 표현되는 화합물 56을 합성하였다:

<622> <반응식 56>



<623>

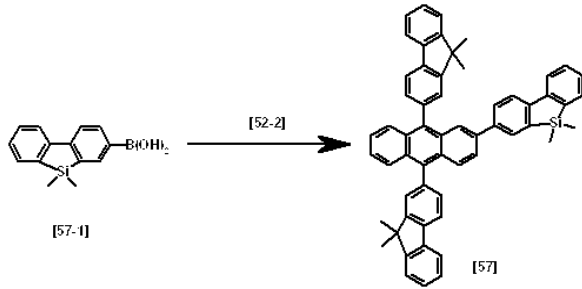
<624> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [56-1] (4.52g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨(Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [56] 6.60g (수율 90%)을 얻었다.

<625> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.44(s, 12H), 7.16-7.38(m, 14H), 7.54-7.77(m, 15H), 7.84-7.90(m, 7H) FAB-MS(m/z) 876(M⁺)

<626> 합성예 57 : 화합물 [57]의 합성

<627> 하기 반응식 57의 반응 경로에 따라 화학식 58로 표현되는 화합물 57을 합성하였다:

<628> <반응식 57>



<629>

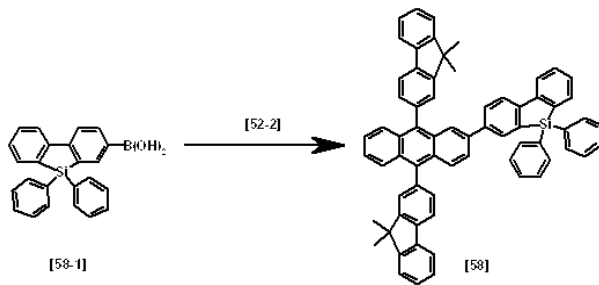
<630> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [57-1] (3.19g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [57] 4.30g (수율 67%)을 얻었다.

<631> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.66(s, 6H), 1.46(s, 12H), 7.28-7.42(m, 8H), 7.53-7.77(m, 14H), 7.84-7.90(m, 6H) FAB-MS(m/z) 770(M⁺)

<632> 합성예 58 : 화합물 [58]의 합성

<633> 하기 반응식 58의 반응 경로에 따라 화학식 59로 표현되는 화합물 58을 합성하였다:

<634> <반응식 58>



<635>

<636> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [58-1] (4.75g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(toluene)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [58] 5.40g (수율 72%)을 얻었다.

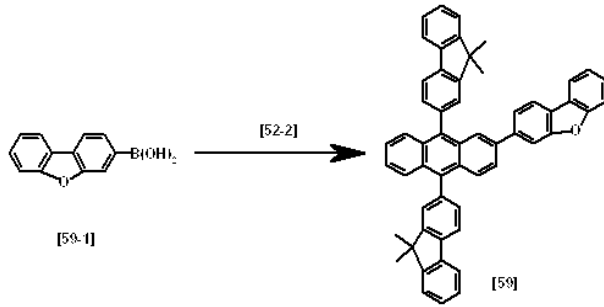
<637> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.45(s, 12H), 7.28-7.42(m, 14H), 7.54-7.77(m, 18H), 7.82-7.90(m, 6H)

<638> FAB-MS(m/z) 894(M⁺)

<639> 합성예 59 : 화합물 [59]의 합성

<640> 하기 반응식 59의 반응 경로에 따라 화학식 60으로 표현되는 화합물 59를 합성하였다:

<641> <반응식 59>



<642>

<643> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [59-1] (2.66g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL)을 사용하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [59] 4.0g (수율 65%)을 얻었다.

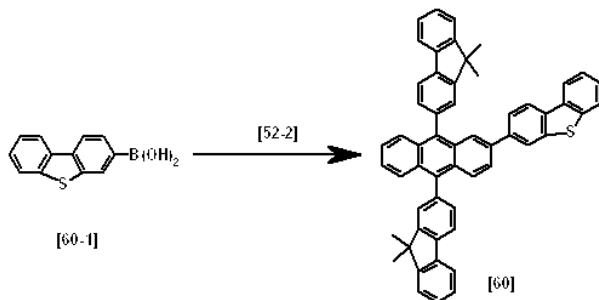
<644> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.47(s, 12H), 7.13-7.38(m, 10H), 7.53-7.77(m, 13H), 7.84-7.90(m, 5H)

<645> FAB-MS(m/z) 728 (M⁺)

<646> 합성예 60 : 화합물 [60]의 합성

<647> 하기 반응식 60의 반응 경로에 따라 화학식 61로 표현되는 화합물 60을 합성하였다:

<648> <반응식 60>



<649>

<650> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [60-1] (2.86g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물 [60] 4.50g (수율 72%)을 얻었다.

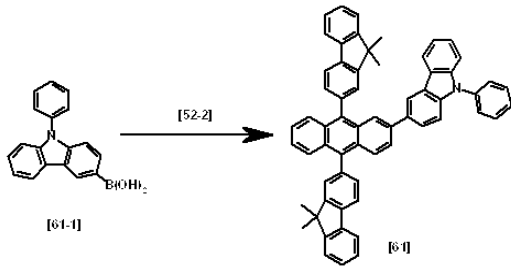
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.45(s, 12H), 7.31-7.38(m, 8H), 7.54-7.90(m, 19H), 8.08(s, 1H)

<651> FAB-MS(m/z) 744 (M⁺)

<652> 합성예 61 : 화합물 [61]의 합성

<653> 하기 반응식 61의 반응 경로에 따라 화학식 62로 표현되는 화합물 61을 합성하였다:

<654> <반응식 61>



<655>

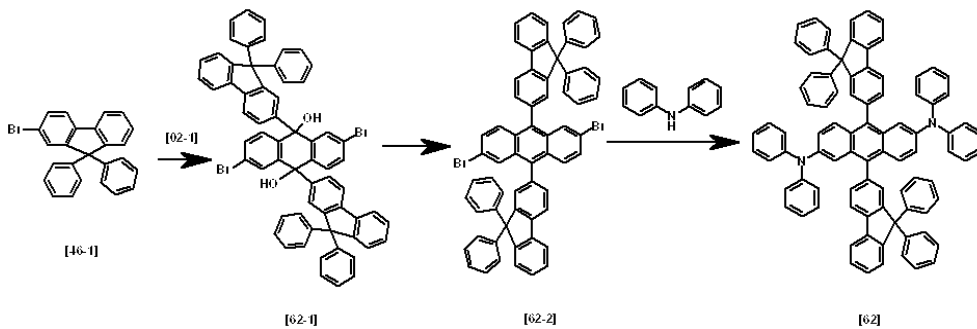
<656> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [55-2] (5.0g, 8.37mmol), 화합물 [61-1] (3.61g, 12.56mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (483mg, 0.418 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(toluene) 을 사용하여 연노란색 고체의 목적 화합물 [61] 5.10g (수율 76%)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.46(s, 12H), 7.00-7.08(m, 2H), 7.28-7.46(m, 14H), 7.54-7.77(m, 12H), 7.84-7.90(m, 5H)

<657> FAB-MS(m/z) 803 (M⁺)

<658> 합성예 62 : 화합물 [62]의 합성

<659> 하기 반응식 62의 반응 경로에 따라 화학식 63으로 표현되는 화합물 62를 합성하였다:

<660> <반응식 62>



<661>

<662> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [46-1] (27.14g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 목적 화합물 [62-1] 29.5g (수율 71%)를 얻었다.

<663> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 [62-1] (29.0g, 28.86mmol), 요오드화칼륨(KI) (19.16g, 115.4mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (24.47g, 230.9mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [62-2] 21.0g (수율 75%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [62-2] (10.0g, 10.32mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (4.36g, 25.80mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (2.97g, 30.96mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (116mg, 0.516mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.125mL, 0.516 mmol) 및 톨루엔 200mL를 사용하여 미색고체의 목적화합물 [62] 8.20g (수율 69%)을 얻었다.

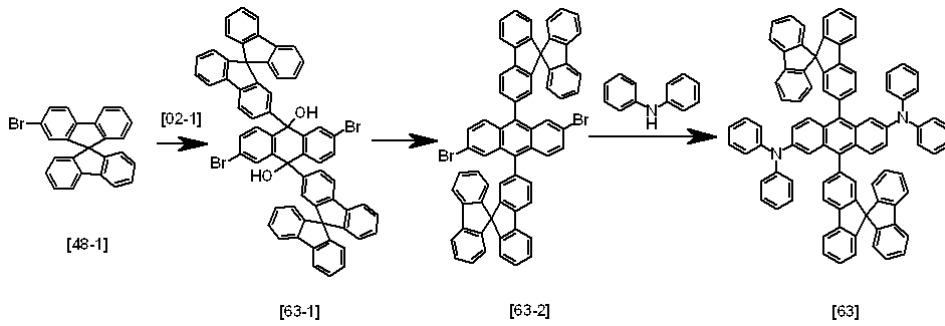
<664> ¹H NMR(CDCl₃) δ : 6.98-7.01(m, 16H), 7.06-7.14(m, 28H), 7.28-7.38(m, 4H), 7.51-7.60(m, 6H), 7.77-7.90(m, 6H)

<665> FAB-MS(m/z) 1144(M⁺)

<666> 합성예 63 : 화합물 [63]의 합성

<667> 하기 반응식 63의 반응 경로에 따라 화학식 64로 표현되는 화합물 63을 합성하였다:

<668> <반응식 63>



<669>

<670> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [48-1] (26.99g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 화합물 [63-1] 25.0g (수율 91%)를 얻었다.

<671> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 [63-1] (29.0g, 24.98mmol), 요오드화칼륨(KI) (16.59g, 99.92mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (21.18g, 199.84mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [63-2] 20.0g (수율 83%)를 얻었다.

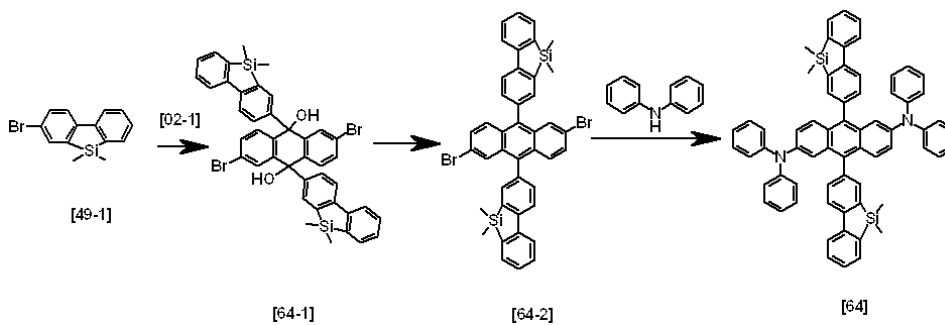
<672> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [63-2] (10.0g, 10.37mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (4.38g, 25.93mmol), 소듐-t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) (2.99g, 31.11mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (116mg, 0.519mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.126mL, 0.519 mmol) 및 톨루엔 200mL를 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [63] 8.7g (수율 74%)을 얻었다.

<673> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.00-7.03(m, 16H), 7.05-7.35(m, 24H), 7.51-7.60(m, 6H), 7.72-7.90(m, 10H) FAB-MS(m/z) 1140(M⁺)

<674> 합성예 64 : 화합물 [64]의 합성

<675> 하기 반응식 64의 반응 경로에 따라 화학식 65로 표현되는 화합물 64를 합성하였다:

<676> <반응식 64>



<677>

<678> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [49-1] (19.76g, 68.30mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 화합물 [64-1] 15.0g (수율 70%)를 얻었다.

<679> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [64-1] (15.0g, 19.02mmol), 요오드화칼륨(KI) (12.63g, 76.07mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (16.13g, 152.16mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [64-2] 12.0g (수율 84%)를 얻었다.

<680> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [64-2] (15.0g, 15.94mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (6.73g, 39.85mmol), 소듐-t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) (4.60g, 47.82mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (179mg, 0.797mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine)

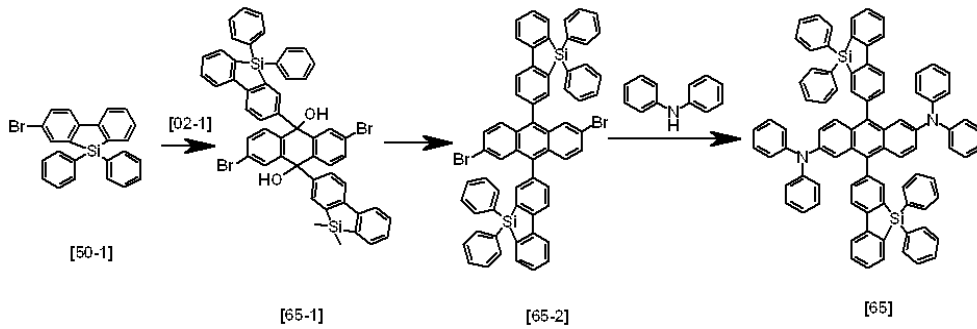
(0.193mL, 0.797 mmol) 및 톨루엔(200mL)를 사용하여 목적화합물 [64] 12.8g (수율 86%)을 얻었다. ^1H NMR(CDCl_3) δ : 0.67(s, 12H), 7.00-7.30(m, 12H), 7.35-7.64(m, 26H), 7.83(s, 2H)

<681> FAB-MS(m/z) 928(M^+)

<682> 합성예 65 : 화합물 [65]의 합성

<683> 하기 반응식 65의 반응 경로에 따라 화학식 66으로 표현되는 화합물 65를 합성하였다:

<684> <반응식 65>



<685>

<686> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [50-1] (28.23g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 화합물 [65-1] 17.0g (수율 68%)를 얻었다.

<687> 합성예 16의 화합물 [16-2]의 합성과 동일한 방법으로 화합물 [65-1] (10.0g, 10.95mmol), 요오드화칼륨(KI) (7.27g, 43.82mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (9.28g, 87.6mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [65-2] 7.20g (수율 66%)를 얻었다.

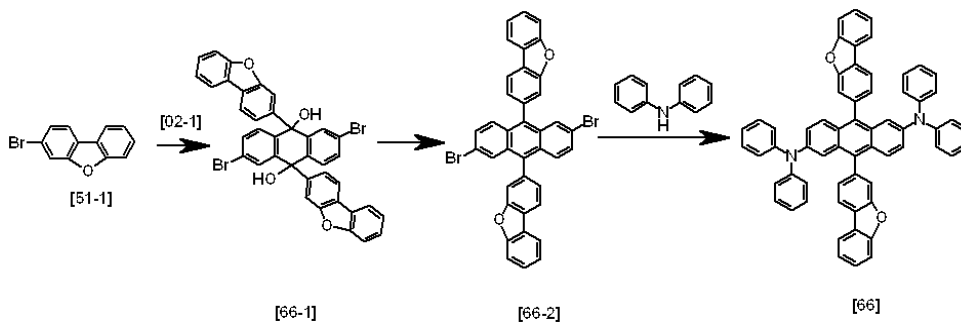
<688> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [65-2] (7.0g, 6.99mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (2.95g, 17.48mmol), 소듐-t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) (2.02g, 20.97mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (78mg, 0.350mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.085mL, 0.350 mmol) 및 톨루엔(160mL)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물 [65] 5.90g (수율 72%)을 얻었다.

<689> ^1H NMR(CDCl_3) δ : 7.01-7.32(m, 12H), 7.35-7.50(m, 12H), 7.55-7.79(m, 34H), 7.83(s, 2H) FAB-MS(m/z) 1176(M^+)

<690> 합성예 66 : 화합물 [66]의 합성

<691> 하기 반응식 66의 반응 경로에 따라 화학식 67로 표현되는 화합물 66을 합성하였다:

<692> <반응식 66>



<693>

<694> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [51-1] (16.87g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [66-1] 13.0g (수율 68%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합

물 [66-1] (13.0g, 18.46mmol), 요오드화칼륨(KI) (12.26g, 73.82mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (15.65g, 147.7mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [66-2] 9.8g (수율 79%)를 얻었다.

<695> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 조건과 동일한 방법으로 화합물 [66-2] (9.0g, 13.47mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (5.69g, 33.66mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (3.88g, 40.41mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (151mg, 0.674mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.164mL, 0.674 mmol) 및 톨루엔(160mL)을 사용하여 목적화합물 [66] 7.80g (수율 69%)을 얻었다.

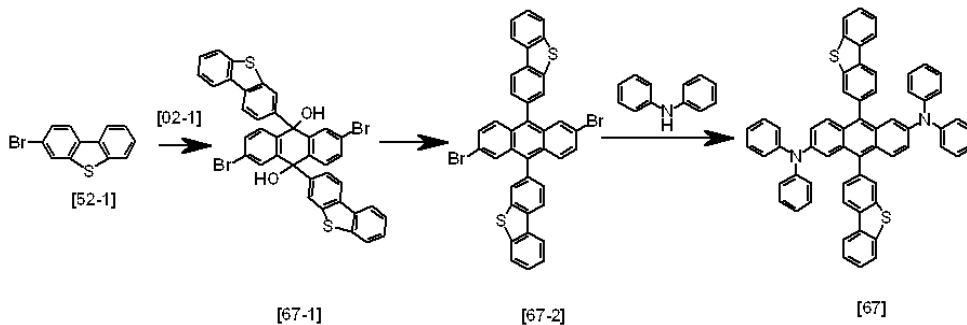
<696> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.01-7.35(m, 30H), 7.42-7.55(m, 8H), 7.63(s, 1H) 7.67(s, 1H)

<697> FAB-MS(m/z) 844(M^+)

<698> 합성예 67 : 화합물 [67]의 합성

<699> 하기 반응식 67의 반응 경로에 따라 화학식 68로 표현되는 화합물 67을 합성하였다:

<700> <반응식 67>



<701>

<702> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [52-1] (17.97g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 화합물 [67-1] 17.0g (84%)를 얻었다.

<703> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [67-1] (10.0g, 13.58mmol), 요오드화칼륨(KI) (9.02g, 54.32mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (11.51g, 108.6mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [67-2] 7.50g (수율 79%)를 얻었다.

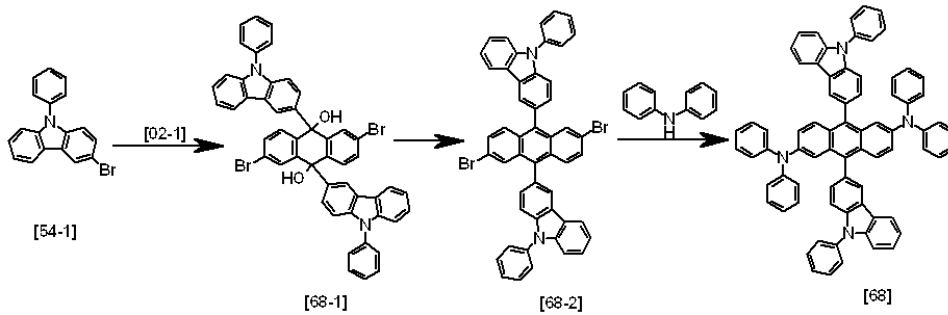
<704> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [67-2] (7.0g, 9.99mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (4.22g, 24.98mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (2.88g, 29.97mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (112mg, 0.50mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.121mL, 0.50mmol) 및 톨루엔(300mL)을 사용하여 목적화합물 [67] 6.10g (수율 70%)을 얻었다.

<705> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.02-7.33(m, 28H), 7.51-7.55(m, 4H), 7.78-7.86(m, 6H), 8.06(s, 1H), 8.10(s, 1H) FAB-MS(m/z) 876(M^+)

<706> 합성예 68 : 화합물 [68]의 합성

<707> 하기 반응식 68의 반응 경로에 따라 화학식 69로 표현되는 화합물 68을 합성하였다:

<708> <반응식 68>



<709>

<710> 합성에 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [54-1] (22.0g, 68.30mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (27.32mL, 68.30mmol) 및 화합물 [02-1] (10.0g, 27.32mmol)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [68-1] 18.0g (수율 77%)를 얻었다.

<711> 합성에 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [68-1] (18.0g, 21.06mmol), 요오드화칼륨 (KI) (13.99g, 84.25mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (17.86g, 168.5mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [68-2] 14.10g (82%)를 얻었다. 합성에 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [68-2] (14.0g, 17.10mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (7.23g, 42.76mmol), 소듐-t-부톡사이드 (Sodium tert-butoxide) (4.93g, 51.3mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (192mg, 0.855mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.21mL, 0.855mmol) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [68] 11.30g (수율 66%)을 얻었다.

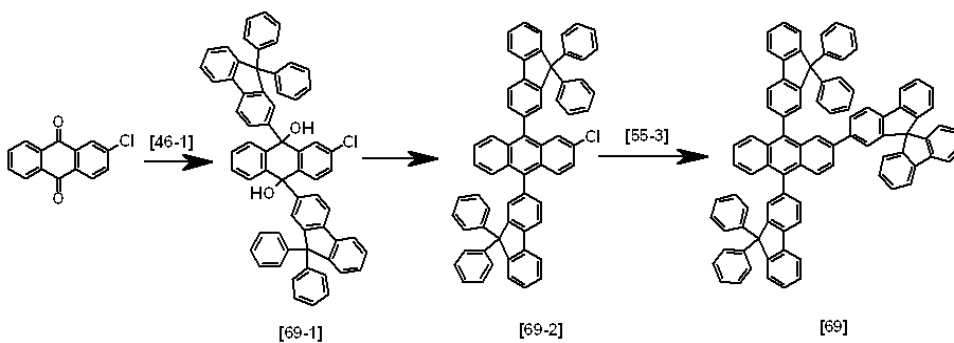
<712> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.01-7.30(m, 40H), 7.39-7.46(m, 4H), 7.51-7.55(m, 4H), 7.77(s, 1H), 7.80(s, 1H)

<713> FAB-MS(m/z) 994(M^+)

<714> 합성에 69 : 화합물 [69]의 합성

<715> 하기 반응식 69의 반응 경로에 따라 화학식 70으로 표현되는 화합물 69를 합성하였다:

<716> <반응식 69>



<717>

<718> 합성에 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [46-1] (20.47g, 51.51mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (20.6mL, 51.51mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2-chloroanthraquinone) (5.0g, 20.60mmol)을 사용하여 화합물 [69-1] 12.0g (66%)를 얻었다.

<719> 합성에 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [69-1] (12.0g, 13.61mmol), 요오드화칼륨 (KI) (9.03g, 54.44mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (11.54g, 108.9mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [69-2] 8.10g (수율 70%)를 얻었다.

<720> 합성에 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [69-2] (8.0g, 9.46mmol), 화합물 [55-3] (5.14g, 14.19mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (437mg, 0.378 mmol), 탄산나트륨 (Na_2CO_3 , 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [69] 6.50g (수율 61%)을

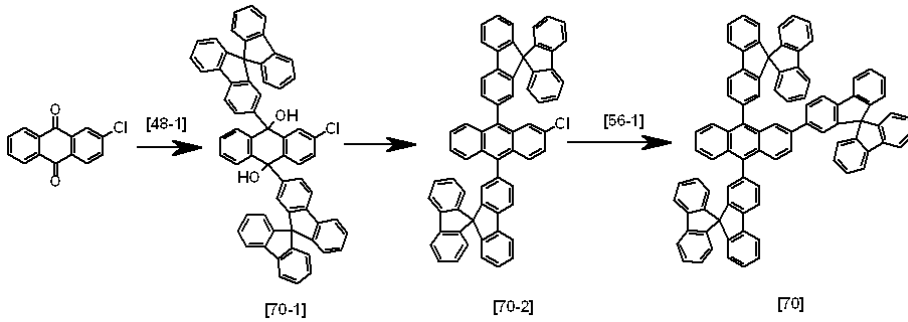
얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.07-7.32(m, 35H), 7.38-7.60(m, 10H), 7.66-7.77(m, 6H), 7.84-7.91(m, 7H)

<721> FAB-MS(m/z) 1126(M^+)

<722> 합성예 70 : 화합물 [70]의 합성

<723> 하기 반응식 70의 반응 경로에 따라 화학식 71로 표현되는 화합물 70을 합성하였다:

<724> <반응식 70>



<725>

<726> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [48-1] (20.36g, 51.51mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (20.6mL, 51.51mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2chloroanthraquinone) (5.0g, 20.60mmol)을 사용하여 화합물 [70-1] 13.50g (수율 75%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [70-1] (13.0g, 14.82mmol), 요오드화칼륨(KI) (9.84g, 59.26mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (12.57g, 118.56mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [70-2] 10.20g (수율 82%)를 얻었다.

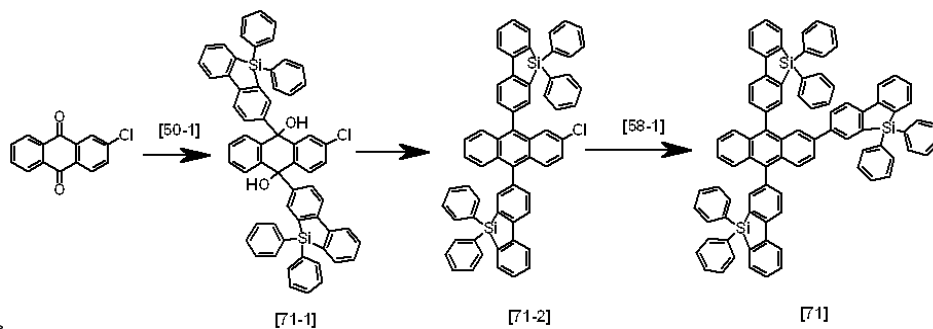
<727> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [70-2] (10.0g, 11.88mmol), 화합물 [56-1] (6.42g, 17.83mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (549mg, 0.475 mmol), 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 2M 수용액) 및 톨루엔(250mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [70] 11.40g (수율 86%)을 얻었다.

<728> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.16-7.28(m, 15H), 7.32-7.53(m, 15H), 7.59-7.67(m, 5H), 7.72-7.78(m, 10H), 7.84-7.90(m, 7H)

<729> FAB-MS(m/z) 1120(M^+)

<730> 합성예 71 : 화합물 [71]의 합성

<731> 하기 반응식 71의 반응 경로에 따라 화학식 72로 표현되는 화합물 71을 합성하였다:



<732> <반응식 71>

<733> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [50-1] (42.59g, 103.0mmol), 2.5M헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (41.2mL, 103.0mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2-chloroanthraquinone) (10.0g, 41.21mmol)을 사용하여 화합물 [71-1] 25.0g (67%)를 얻었다.

<734> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [71-1] (25.0g, 27.42mmol), 요오드화칼륨

(KI) (18.21g, 109.7mmol), 소듐 포스피네이트-일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (23.25g, 219.36mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [71-2] 20.10g (수율 84%)를 얻었다.

<735> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [71-2] (10.0g, 11.39mmol), 화합물 [58-1] (6.47g, 17.09mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (526mg, 0.456 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2 M 수용액) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [71] 12.30g (수율 92%)을 얻었다.

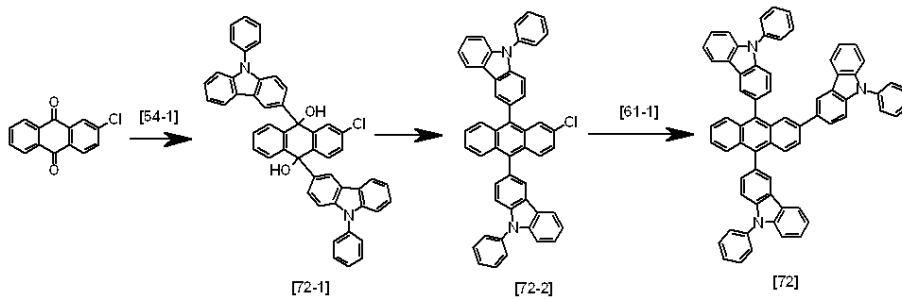
<736> ¹H NMR(CDCl₃) δ : 7.32-7.42(m, 26H), 7.54-7.73(m, 28H), 7.80-7.83(m, 3H), 7.89(s, 1H)

<737> FAB-MS(m/z) 1174(M⁺)

<738> 합성예 72 : 화합물 [72]의 합성

<739> 하기 반응식 72의 반응 경로에 따라 화학식 73으로 표현되는 화합물 72를 합성하였다:

<740> <반응식 72>



<741>

<742> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [54-1] (33.19g, 103.0mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (41.2mL, 103.0mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2-chloroanthraquinone) (10.0g, 41.21mmol)을 사용하여 화합물 [72-1] 24.30g (수율 81%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [72-1] (24.0g, 32.91mmol), 요오드화갈륨(KI) (21.85g, 131.6mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate-monohydrate) (27.90g, 263.3mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [72-2] 20.0g (수율 87%)를 얻었다.

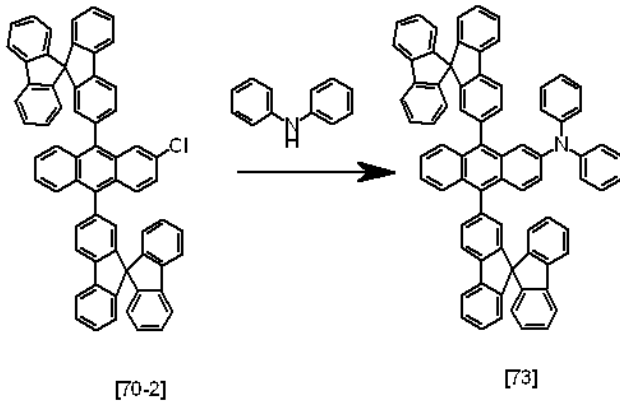
<743> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [72-2] (10.0g, 14.38mmol), [61-1] (6.19g, 21.57mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (664mg, 0.575 mmol), 탄산나트륨(Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물 [72] 11.0g (수율 85%)을 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ : 7.03-7.33(m, 26H), 7.40-7.55(m, 10H), 7.67-7.78(m, 6H), 7.89(s, H)

<744> FAB-MS(m/z) 901(M⁺)

<745> 합성예 73 : 화합물 [73]의 합성

<746> 하기 반응식 73의 반응 경로에 따라 화학식 74로 표현되는 화합물 73을 합성하였다:

<747> <반응식 73>



<748>

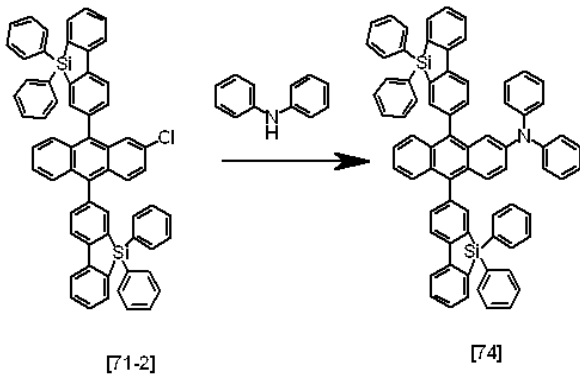
<749> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [70-2] (10.0g, 11.88mmol), 디페닐 아민 (Diphenylamine) (2.21g, 13.07mmol), 소듐-*t*-부톡사이드(Sodium *tert*-butoxide) (1.71g, 17.82mmol), 팔라듐 (II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (53mg, 0.237mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.057mL, 0.237mmol) 및 톨루엔(290mL)을 사용하여 연노란색 고체의 목적화합물 [73] 7.60g (수율 66%)을 얻었다.

<750> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.01-7.19(m, 20H), 7.28-7.38(m, 10H), 7.51-7.67(m, 7H), 7.72-7.77(m, 6H), 7.84-7.90(m, 4H) FAB-MS(m/z) 973(M^+)

<751> 합성예 74 : 화합물 [74]의 합성

<752> 하기 반응식 74의 반응 경로에 따라 화학식 75로 표현되는 화합물 74를 합성하였다:

<753> <반응식 74>



<754>

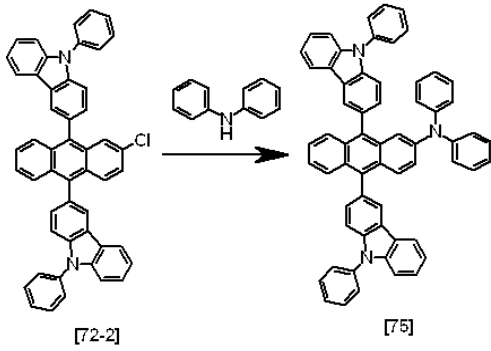
<755> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [71-2] (10.0g, 11.39mmol), 디페닐 아민 (Diphenylamine) (2.12g, 12.53mmol), 소듐-*t*-부톡사이드(Sodium *tert*-butoxide) (1.64g, 17.09mmol), 팔라듐 (II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (102mg, 0.456mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.11mL, 0.456mmol) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [74] 8.50g (수율 74%)을 얻었다.

<756> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.00-7.35(m, 28H), 7.39-7.42(m, 2H), 7.50-7.66(m, 19H), 7.81(s, 1H), 7.84(s, 1H)
FAB-MS(m/z) : 1009(M^+)

<757> 합성예 75 : 화합물 [75]의 합성

<758> 하기 반응식 75의 반응 경로에 따라 화학식 76로 표현되는 화합물 75를 합성하였다:

<759> <반응식 75>



<760>

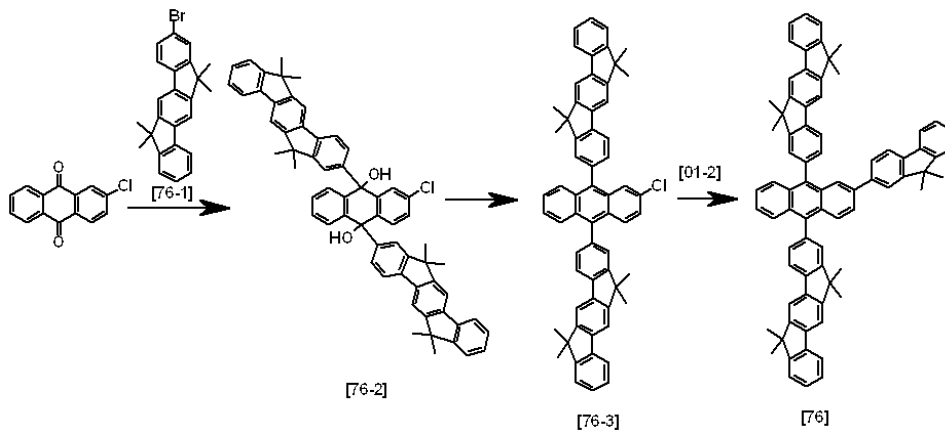
<761> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [72-2] (10.0g, 14.38mmol), 디페닐 아민 (Diphenylamine) (2.67g, 15.82mmol), 소듐-*t*-부톡시드(Sodium *tert*-butoxide) (2.07g, 21.57mmol), 팔라듐 (II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (129mg, 0.575mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.14mL, 0.575mmol) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [75] 8.30g (수율 70%)을 얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.02-7.32(m, 30H), 7.40-7.55(m, 7H), 7.68-7.77(m, 4H)

<762> FAB-MS(m/z) 827(M^+)

<763> 합성예 76 : 화합물 [76]의 합성

<764> 하기 반응식 76의 반응 경로에 따라 화학식 77로 표현되는 화합물 76을 합성하였다:

<765> <반응식 76>



<766>

<767> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-1] (120.3g, 309.1mmol), 2.5M 헥산용액의 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi) (123.6mL, 309.1mmol) 및 2-클로로안트라퀴논(2-chloroanthraquinone) (30.0g, 123.6mmol)을 사용하여 화합물 [76-2] 55.0g (52%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-2] (55.0g, 63.69mmol), 요오드화칼륨(KI) (42.29g, 254.8mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate monohydrate) (54.0g, 509.5mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [76-3] 48.0g (수율 91%)를 얻었다.

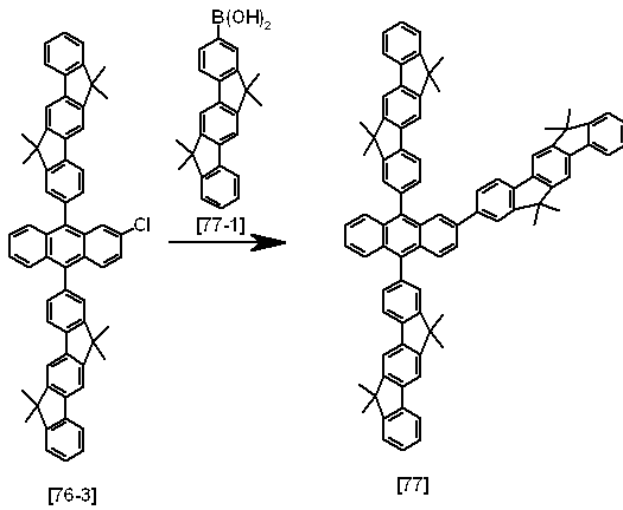
<768> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-3] (10.0g, 12.06mmol), [01-2] (4.30g, 18.08mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (557mg, 0.482 mmol), 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 2M 수용액) 및 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [76] 9.30g (수율 78%)을 얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.40(s, 6H), 1.43(s, 6H), 1.45(s, 6H), 1.48(s, 6H), 1.51(s, 6H), 7.24-7.38(m, 6H), 7.44-7.61(m, 9H), 7.67-7.73(m, 5H), 7.79-7.90(m, 8H), 7.84-7.89(m, 2H), 8.03-8.07(m, 2H)

<769> FAB-MS(m/z) 986(M^+)

<770> 합성예 77 : 화합물 [77]의 합성

<771> 하기 반응식 77의 반응 경로에 따라 화학식 78로 표현되는 화합물 77을 합성하였다:

<772> <반응식 77>



<773>

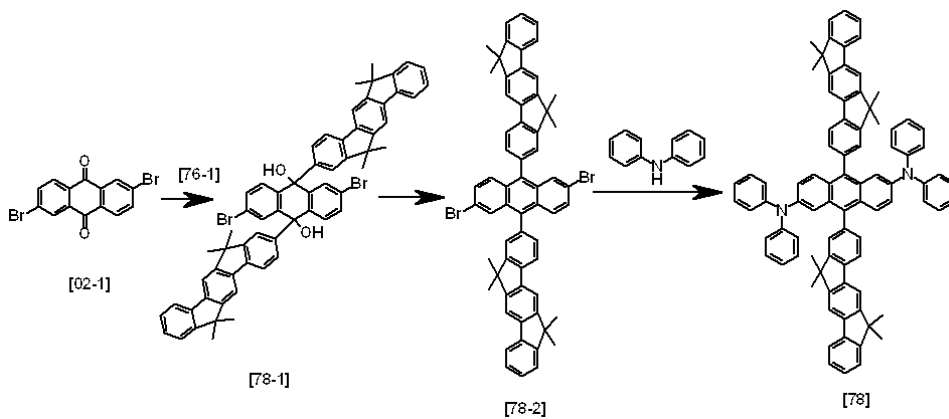
<774> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-3] (10.0g, 12.06mmol), 화합물 [77-1] (6.40g, 18.08mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (557mg, 0.482 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(200mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [77] 10.50g (수율 79%)을 얻었다. ¹H NMR(CDC₁₃) δ : 1.41(s, 6H), 1.44(s, 6H), 1.48(s, 6H), 1.50(s, 6H), 1.53(s, 6H), 1.55(s, 6H), 7.24-7.33(m, 5H), 7.45-7.62(m, 10H), 7.68-7.76(m, 12H), 7.88-7.92(m, 4H), 8.04-8.08(m, 3H)

<775> FAB-MS(m/z) 1102(M⁺)

<776> 합성예 78 : 화합물 [78]의 합성

<777> 하기 반응식 78의 반응 경로에 따라 화학식 79로 표현되는 화합물 78을 합성하였다:

<778> <반응식 78>



<779>

<780> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-1] (13.30g, 34.15mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (13.66mL, 34.15mmol) 및 화합물 [02-1] (5.0g, 13.66mmol)을 사용하여 목적 화합물 [78-1] 8.0g (수율 59%)를 얻었다.

<781> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [43-2] (8.0g, 8.11mmol), 요오드화칼륨(KI) (5.39g, 32.44mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate monohydrate) (6.88g, 64.88mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [78-2] 6.5g (수율 84%)를 얻었다.

<782> 합성예 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [78-2] (6.5g, 6.82mmol), 디페닐 아민

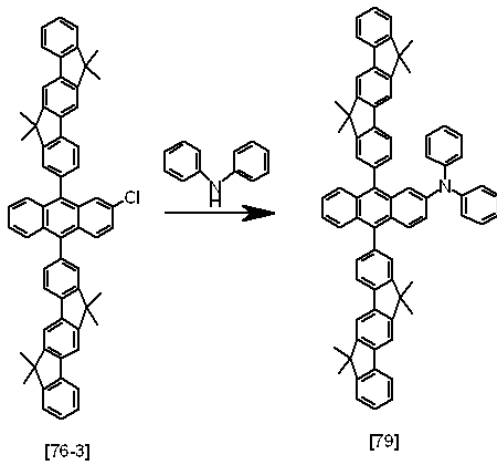
(Diphenylamine) (2.88g, 17.05mmol), 소듐-*t*-부톡시드(Sodium *tert*-butoxide) (1.97g, 20.46mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (77mg, 0.341mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.083mL, 0.341 mmol) 및 톨루엔 200mL를 사용하여 미색 고체의 목적화합물 [78] 6.10g (수율 79%)을 얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.42(s, 6H), 1.45(s, 6H), 1.47(s, 6H), 1.49(s, 6H), 7.01-7.24(m, 26H), 7.43-7.62(m, 8H), 7.70-7.79(m, 6H), 7.90-7.93(m, 2H), 8.04-8.07(m, 2H)

<783> FAB-MS(m/z) 1128(M⁺)

<784> 합성예 79 : 화합물 [79]의 합성

<785> 하기 반응식 79의 반응 경로에 따라 화학식 80으로 표현되는 화합물 79를 합성하였다:

<786> <반응식 79>



<787>

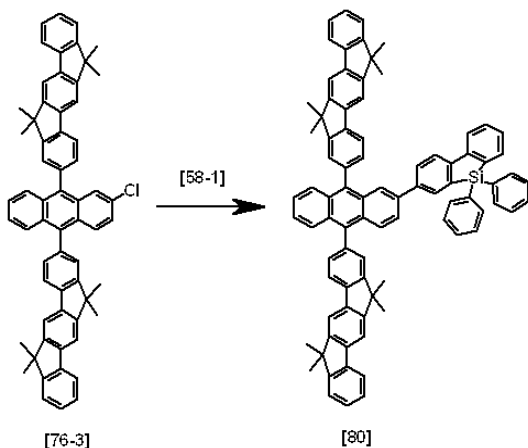
<788> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-3] (10.0g, 12.06mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (2.24g, 13.26mmol), 소듐-*t*-부톡시드(Sodium *tert*-butoxide) (1.73g, 18.09mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (108mg, 0.482mmol), 트리-*t*-부틸 포스핀(Tri-*tert*-butylphosphine) (0.117mL, 0.482mmol), 톨루엔(200mL)을 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [79] 9.30g (수율 80%)을 얻었다.

<789> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.40(s, 6H), 1.44(s, 6H), 1.47(s, 6H), 1.50(s, 6H), 7.03-7.32(m, 16H), 7.44-7.61(m, 7H), 7.67-7.78(m, 8H), 7.89-7.91(m, 2H), 8.06-8.08(m, 2H) FAB-MS(m/z) 916(M⁺)

<790> 합성예 80 : 화합물 [80]의 합성

<791> 하기 반응식 80의 반응 경로에 따라 화학식 81로 표현되는 화합물 80을 합성하였다:

<792> <반응식 80>



<793>

<794> 합성예 01의 화합물 [01-3] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [76-3] (10.0g, 12.06mmol), 화합물 [58-1]

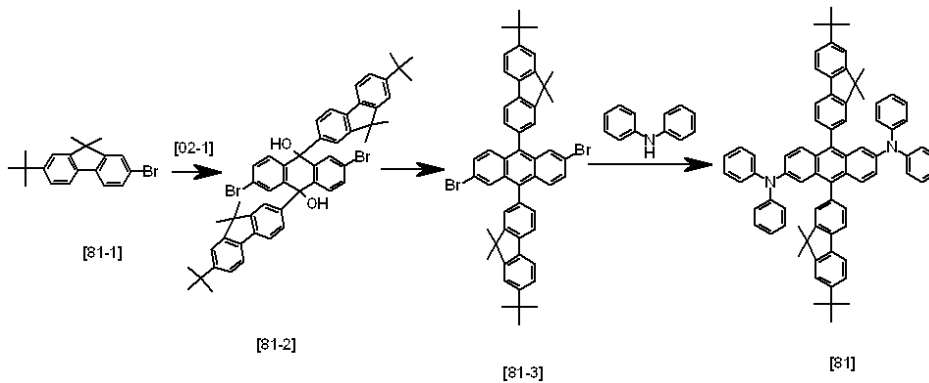
(6.84g, 18.08mmol), 테트라키스 트리페닐 포스피노팔라듐 (Pd(PPh₃)₄) (557mg, 0.482 mmol), 탄산나트륨 (Na₂CO₃, 2M 수용액) 및 톨루엔(260mL) 을 사용하여 노란색 고체의 목적 화합물 [80] 11.80g (수율 87%)을 얻었다.

<795> ¹H NMR(CDC₁₃) δ : 1.39(s, 6H), 1.42(s, 6H), 1.46(s, 6H), 1.49(s, 6H), 7.24-7.36(m, 11H), 7.42-7.54(m, 8H), 7.58-7.69(m, 12H), 7.73-7.77(m, 5H), 7.82-7.90(m, 4H), 8.05-8.07(m, 2H) FAB-MS(m/z) 1126(M⁺)

<796> 합성예 81 : 화합물 [81]의 합성

<797> 하기 반응식 81의 반응 경로에 따라 화학식 82로 표현되는 화합물 81을 합성하였다:

<798> <반응식 81>



<799>

<800> 합성예 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [81-1] (11.24g, 34.15mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (13.66mL, 34.15mmol) 및 화합물 [02-1] (5.0g, 13.66mmol)을 사용하여 목적 화합물 [81-2] 5.45g (수율 46%)를 얻었다.

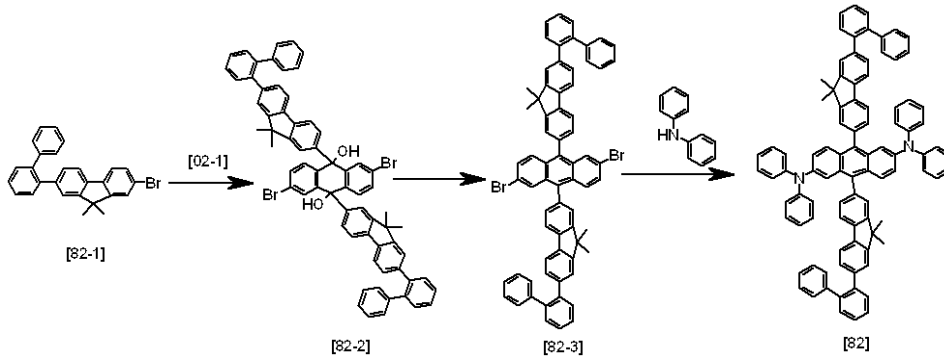
<801> 합성예 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [81-2] (5.40g, 6.23mmol), 요오드화칼륨(KI) (4.14g, 24.92mmol), 소듐포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate monohydrate) (5.28g, 49.84mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [81-3] 4.50g (87%)를 얻었다. 합성예 16의 화합물 [16]의 합성과 동일한 방법으로 화합물 [81-3] (4.50g, 5.40mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (2.74g, 16.20mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (1.56g, 16.20mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (61mg, 0.27mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.065mL, 0.27 mmol) 및 톨루엔 200mL를 사용하여 미색 고체의 목적화합물 [81] 4.10g (수율 75%)을 얻었다.

<802> ¹H NMR(CDC₁₃) δ : 1.35(s, 18H), 1.56(s, 12H), 7.00-7.05(m, 8H), 7.09-7.18(m, 16H), 7.41(m, 2H), 7.50(m, 2H), 7.55-7.60(m, 4H), 7.75-7.80(m, 4H), 7.90(m, 2H). FAB-MS(m/z) 1008(M⁺)

<803> 합성예 82 : 화합물 [82]의 합성

<804> 하기 반응식 82의 반응 경로에 따라 화학식 83으로 표현되는 화합물 82를 합성하였다:

<805> <반응식 82>



<806>

<807> 합성에 16의 화합물 [16-1] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [82-1] (14.53g, 34.15mmol), 2.5M 헥산용액의 n-부틸리튬(n-BuLi) (13.66mL, 34.15mmol) 및 화합물 [02-1] (5.0g, 13.66mmol)을 사용하여 목적 화합물 [82-2] 8.95g (수율 62%)를 얻었다.

<808> 합성에 16의 화합물 [16-2] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [82-2] (8.90g, 8.40mmol), 요오드화칼륨(KI) (5.58g, 33.62mmol), 소듐 포스피네이트 일수화물(Sodium phosphinate monohydrate) (7.12g, 67.20mmol) 및 아세트산을 사용하여 화합물 [82-3] 7.95g (수율 92%)를 얻었다. 합성에 16의 화합물 [16] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [82-3] (7.90g, 7.71mmol), 디페닐 아민(Diphenylamine) (3.91g, 23.12mmol), 소듐-t-부톡시드(Sodium tert-butoxide) (2.22g, 23.12mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Palladium(II) acetate) (87mg, 0.38mmol), 트리-t-부틸 포스핀(Tri-tert-butylphosphine) (0.092mL, 0.38 mmol) 및 톨루엔 250mL를 사용하여 노란색 고체의 목적화합물 [82] 7.50g (수율 81%)을 얻었다.

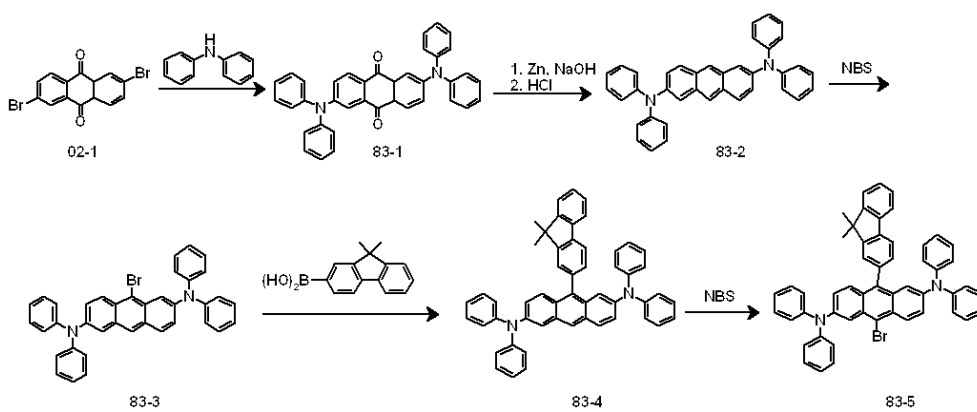
<809> ¹H NMR(CDC₁₃) δ : 1.56(s, 12H), 7.00-7.05(m, 8H), 7.09-7.16(m, 16H), 7.41(m, 2H), 7.25-7.35(m, 10H), 7.45-7.60(m, 14H), 7.80(m, 4H), 7.91(m, 4H).

<810> FAB-MS(m/z) 1200(M⁺)

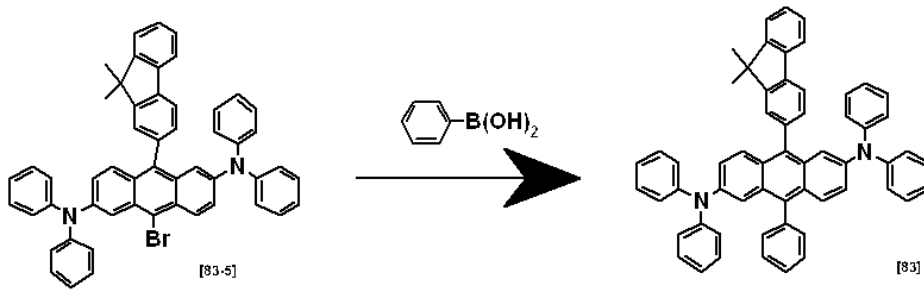
<811> 합성에 83 : 화합물 [83]의 합성

<812> 하기 반응식 83의 반응 경로에 따라 화학식 84로 표현되는 화합물 83을 합성하였다:

<813> <반응식 83>



<814>



<815>

<816> 화합물 [83-5]의 합성 단계

<817> 플라스크에 화합물[02-1] 50 g(135.8 mmol), 디페닐아민(diphenylamine) 57.4 g(339.5 mmol), 트리스디벤질리덴아세톤디팔라듐(0)(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 12.4 mg(13.6 mmol), 2-디-t-부틸포스포노비페닐(2-(Di-t-butylphosphino)biphenyl) 7.0 mg(27.2 mmol), 소듐-t-부톡사이드(Sodium tert-butoxide) 28.7 g(298.7 mmol) 및 Toluene 250 mL를 넣고 질소 분위기하에서 8시간 동안 환류 교반시켰다. 상온으로 냉각 후 에틸아세이트와 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 가해 추출하였다. 유기층은 무수 황산 마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과액은 감압 농축하고 메탄올로 재결정하여 노란색 고체의 화합물[83-1] 59.2 g (수율 80%)을 수득하였다.

<818> 화합물[83-1] 59.2 g(108.7 mmol), zinc dust 15.6 g, 커퍼설페이트(copper(II) -sulfate) 370 mg, 30% 수산화나트륨 500 mL, 암모니아수(NH₄OH) 20 mL 및 에탄올 200 mL 를 혼합하여 용액을 제조하고 58시간 동안 환류 교반하였다. 상온에서 유기층으로 추출한 후 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) 300mL와 염산 용액 20 mL의 혼합 용액에 녹여 끓인 후 뜨거운 상태에서 여과 후 재결정하여 화합물[83-2] 32.3 g(58%)을 얻었다.

<819> 질소 분위기 하에서 화합물[83-2] 32.3 g(63.1 mmol)과 엔-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide) 12.3 g(69.3 mmol) 및 디클로로메탄(dichloromethane) 500 mL를 혼합한 후, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 후, 상기 용액에 정제수를 투입하여 반응을 종결하고 유기층으로 추출한 후 감압 농축하고 메탄올로 재결정하여 노란색 고체의 화합물[83-3] 29.8 g(수율 80%)을 얻었다.

<820> 화합물[83-3] 29.8 g(50.4 mmol), 화합물[01-2] 13.2 g(55.4 mmol), 테트라키스팔라듐(Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 5.9 g(5.1 mmol), 톨루엔(Toluene) 400 mL 및 에탄올(Ethanol) 200 mL 을 혼합한 용액에 2M 탄산나트륨 수용액 350 mL를 첨가하여 6시간동안 환류 교반시켰다. 상온에서 포화소금물을 적가한 후 유기 층으로 추출하고, 이어서 무수 황산 마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과액은 감압 농축하고 메탄올로 재결정하여 노란색 고체의 화합물[83-4] 29.1 g(수율 82%)을 수득하였다. 화합물 [83-3]의 합성과 동일한 방법으로 화합물[83-4] 29.1 g(41.3 mmol), 엔-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide) 8.1 g(45.4 mmol), 디클로로메탄(dichloromethane) 500mL를 사용하여 화합물[83-5] 26.8 g(수율 83%)을 수득하였다.

<821> ¹H NMR(CDCl₃) δ : 1.75(s, 6H), 6.95-7.05(m, 15H), 7.20-7.40(m, 10H), 7.55(m, 2H), 7.60(m, 1H), 7.70-7.80(m, 3H), 7.89-7.95(m, 2H).

<822> FAB-MS(m/z) 782(M⁺)

<823> 화합물 [83]의 합성 단계

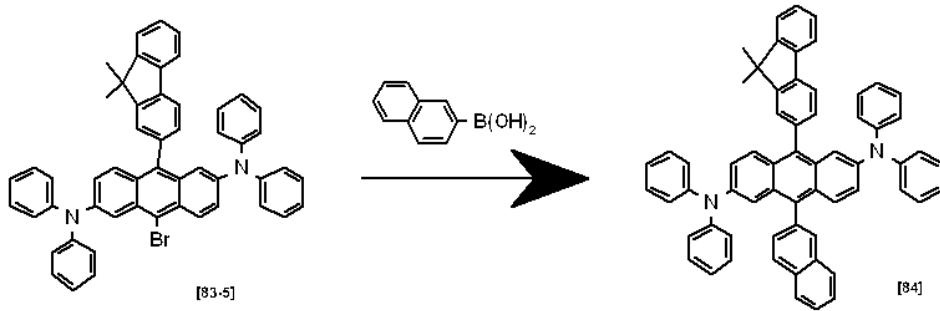
<824> 화합물[83-4] 합성과 동일한 방법으로 화합물 [83-5] 5.0 g(6.38 mmol), 페닐보론 산(phenylboronic acid) 933 mg(7.66 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 368 mg(0.32 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350 mL 를 사용하여 목적 화합물 [83] 4.1 g(수율 82%)을 수득하였다.

<825> ¹H NMR(CDCl₃) δ : 1.75(s, 6H), 6.95-7.05(m, 16H), 7.20-7.40(m, 9H), 7.38-7.41(m, 2H), 7.50-7.55(m, 5H), 7.63(m, 1H), 7.75(m, 3H), 7.89(m, 2H). FAB-MS(m/z) 780(M⁺)

<826> 합성예 84 : 화합물 [84]의 합성

<827> 하기 반응식 84의 반응 경로에 따라 화학식 85로 표현되는 화합물 84를 합성하였다:

<828> <반응식 84>



<829>

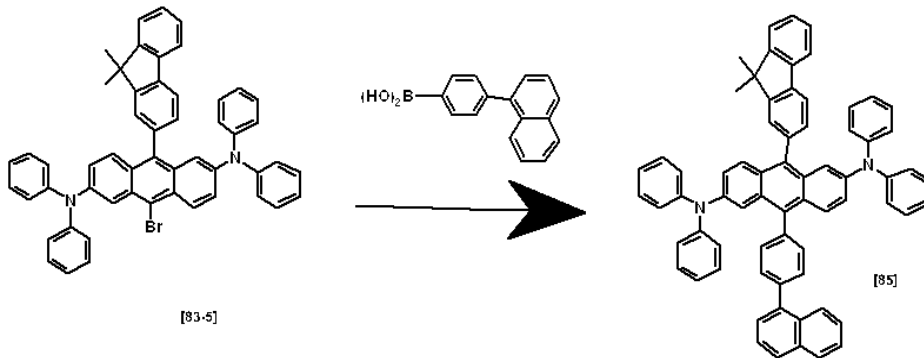
<830> 화합물[83]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [83-5] 5.0 g(6.38 mmol), 2-나프탈렌보론산(2-naphthaleneboronic acid) 1.32 g(7.66 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 368 mg(0.32 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350 mL 를 사용하여 목적 화합물 [84] 4.5 g(수율 85%)을 수득하였다.

<831> 1H NMR($CDCl_3$) δ : 1.74(s, 6H), 6.95-7.06(m, 16H), 7.19-7.35(m, 10H), 7.55-7.63(m, 5H), 7.74(m, 4H), 7.75(m, 3H), 7.85-8.00(m, 5H). FAB-MS(m/z) 830(M^+)

<832> 합성예 85 : 화합물 [85]의 합성

<833> 하기 반응식 85의 반응 경로에 따라 화학식 86으로 표현되는 화합물 85를 합성하였다:

<834> <반응식 85>



<835>

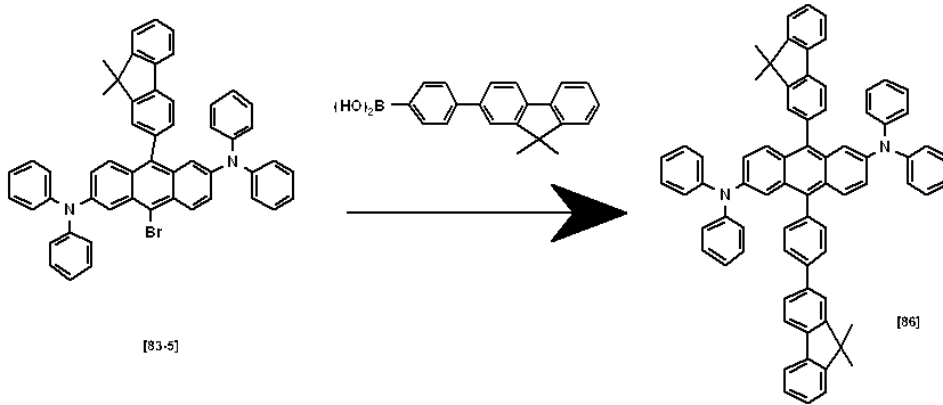
<836> 화합물[83] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [83-5] 5.0 g(6.38 mmol), (4-나프탈렌-1-일)페닐보론산(4-(naphthalen-1-yl)phenylboronic acid) 1.90 g(7.66 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 368 mg(0.32 mmol) 및 2M 탄산나트륨 수용액 350 mL 를 사용하여 목적 화합물 [85] 4.70 g(81%)을 수득하였다. 1H NMR($CDCl_3$) δ : 1.75(s, 6H), 6.98-7.07(m, 16H), 7.19-7.35(m, 14H), 7.56-7.62(m, 5H), 7.76(m, 3H), 7.90(d, 1H), 7.95(d, 1H), 8.05(m, 2H), 8.45(m, 1H), 8.55(m, 1H).

<837> FAB-MS(m/z) 906(M^+)

<838> 합성예 86 : 화합물 [86]의 합성

<839> 하기 반응식 86의 반응 경로에 따라 화학식 87로 표현되는 화합물 86을 합성하였다:

<840> <반응식 86>



<841>

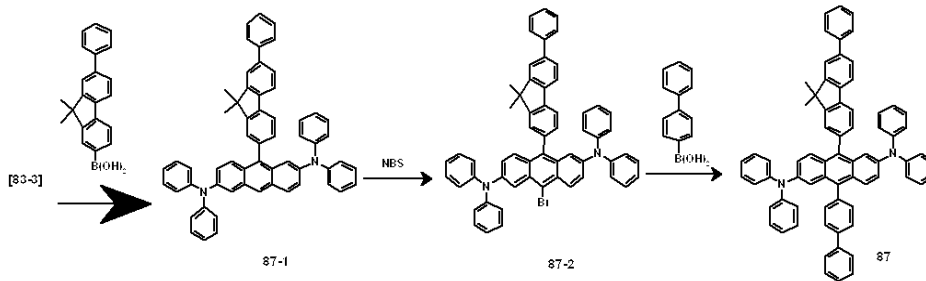
<842> 화합물 [83]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [83-5] 5.0 g(6.38 mmol), (4-나프탈렌-1-일)페닐보론 산 (4-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)phenylboronic acid) 2.40 g(7.66 mmol), 테트라키스팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 368 mg(0.32 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350 mL 를 사용하여 목적 화합물 [86] 4.95 g(수율 80%)을 수득하였다.

<843> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.35(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.90-7.05(m, 16H), 7.19-7.35(m, 16H), 7.55(m, 2H), 7.65(m, 2H), 7.75-7.80(m, 4H), 7.88-7.91(m, 4H). FAB-MS(m/z) 972(M^+)

<844> 합성예 87 : 화합물 [87]의 합성

<845> 하기 반응식 87의 반응 경로에 따라 화학식 88로 표현되는 화합물 87을 합성하였다:

<846> <반응식 87>



<847>

<848> 화합물 [83-4]의 합성과 동일한 방법으로 화합물 [83-3] 5.0 g(8.45 mmol), 9,9-디메틸-7-페닐-9H-플로렌-2-일-보론 산 (9,9-dimethyl-7-phenyl-9H-fluoren-2-ylboronic acid) 3.19 g(10.1 mmol), 테트라키스팔라듐 (Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0)) 488 mg(0.42 mmol), 톨루엔(Toluene) 400ml 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350 mL 를 사용하여 노란색 고체의 화합물 [87-1] 6.15 g(수율 93%)을 수득하였다.

<849> 화합물 [87-1] 6.15 g(7.87 mmol), 엔-브로모석시나미드(N-bromosuccinimide) 1.54 g(8.38 mmol) 및 디클로로메탄(dichloromethane) 500mL를 사용하여 화합물 [83-3]의 합성과 동일한 방법으로 화합물 [87-2] 6.0 g(수율 88%)을 수득하였다.

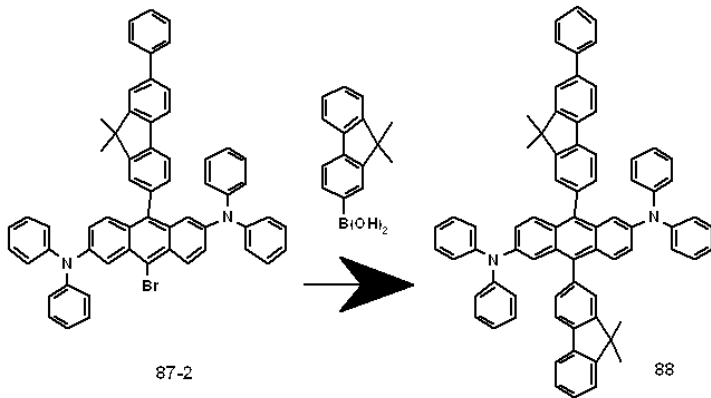
<850> 화합물 [83]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [87-2] 6.0 g(6.98 mmol)과 4-비페닐보론 산(4-biphenylboronic acid) 1.66 g (7.66 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 403 mg(0.35 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350mL를 사용하여 목적 화합물 [87] 4.80 g(수율 73%)을 수득하였다.

<851> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.75(s, 6H), 6.93-7.03(m, 16H), 7.20-7.25(m, 12H), 7.41(m, 2H), 7.52(m, 8H), 7.65(m, 2H), 7.75-7.78(m, 4H), 7.89(m, 2H). FAB-MS(m/z) 932(M^+)

<852> 합성예 88 : 화합물 [88]의 합성

<853> 하기 반응식 88의 반응 경로에 따라 화학식 89로 표현되는 화합물 88을 합성하였다:

<854> <반응식 88>



<855>

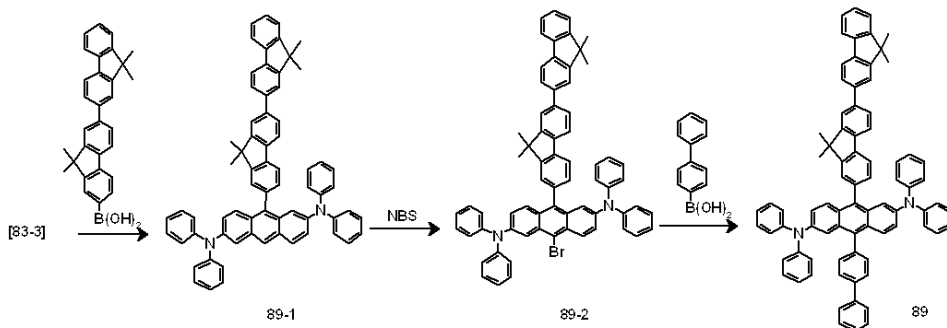
<856> 화합물[83]의 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [87-2] 6.0 g(6.98 mmol)과 화합물[01-2] 1.99 g (8.38 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 403 mg(0.35 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액350 mL 를 사용하여 목적 화합물 [88] 4.90 g(72%)을 수득하였다.

<857> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.35(s, 6H), 1.55(s, 6H), 6.95-7.05(m, 16H), 7.20-7.25(m, 9H), 7.40(m, 1H), 7.50-7.55(m, 5H), 7.63(m, 2H), 7.75-7.78(m, 5H), 7.89-7.93(m, 4H). FAB-MS(m/z) 972(M⁺)

<858> 합성예 89 : 화합물 [89]의 합성

<859> 하기 반응식 89의 반응 경로에 따라 화학식 90으로 표현되는 화합물 89를 합성하였다:

<860> <반응식 89>



<861>

<862> [83-4]의 합성과 동일한 방법으로 화합물[83-3] 10.0 g(16.90 mmol), 9,9,9,9 -테트라메틸-9H,9 H-비플로렌-7-일-보론 산 (9,9,9',9'-tetramethyl-9H,9'H-2,2'-bifluoren-7-ylboronic acid) 8.73 g(20.28 mmol), 테트라 키스팔라듐(Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0)) 976 mg(0.85 mmol), 톨루엔(Toluene) 400ml 및 2 M 탄산나트륨 수용액을 사용하여 화합물 노란색 고체의 화합물[89-1] 8.50 g(수율 85%)을 수득하였다.

<863> 화합물 [83-3]의 합성과 동일한 방법으로 화합물[89-1] 8.50 g(14.36 mmol), 엔-브로모석시니미드(N-bromosuccinimide) 2.81 g(15.80 mmol) 및 디클로로메탄(dichloromethane) 500mL를 사용하여 화합물[89-2] 10.1 g(수율 72%)을 수득하였다.

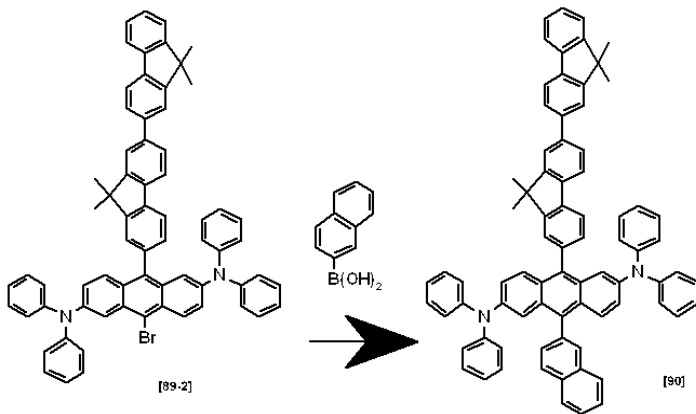
<864> 화합물[83]의 합성과 동일한 방법으로 화합물 [89-2] 5.0 g(5.12 mmol)과 4-비페닐보론산(4-biphenylboronic acid) 1.22 g (6.15 mmol), 테트라키스팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 296 mg(0.26 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350mL를 사용하여 목적 화합물 [89] 4.50 g(수율 84%)을 수득하였다.

<865> $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.35(s, 12H), 1.54(s, 6H), 6.91(m, 4H), 7.05-7.20(m, 18H), 7.33-7.52(m, 12H), 7.65-7.72(m, 10H), 7.78-7.85(m, 4H). FAB-MS(m/z) 1048(M⁺)

<866> 합성예 90 : 화합물 [90]의 합성

<867> 하기 반응식 90의 반응 경로에 따라 화학식 91로 표현되는 화합물 90을 합성하였다:

<868> <반응식 90>



<869>

<870> 화합물[83] 합성 단계와 동일한 방법으로 화합물 [89-2] 5.0 g(5.12 mmol), 2-나프탈렌보론 산(2-naphthaleneboronic acid) 1.06 g (6.15 mmol), 테트라키스팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 296 mg(0.26 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 수용액 350mL를 사용하여 목적 화합물 [90] 4.10 g(수율 78%)을 수득하였다. ¹H NMR(CDC1₃) δ : 1.35(s, 12H), 1.54(s, 6H), 6.95-7.05(m, 16H), 7.20-7.38(m, 10H), 7.55-7.65(m, 7H), 7.75-7.80(m, 6H), 7.85-8.00(m, 7H).

<871> FAB-MS(m/z) 1022(M⁺)

<872> 평가예 1 : 화합물의 열 안정성 평가

<873> 상기 화합물 중 화합물 15, 22, 30 및 39의 열 안정성을 각 화합물의 Tg(유리 전이 온도) 및 Tm(용점)을 측정함으로써 평가하였다. Tg 및 Tm는 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용한 열분석을 수행하여 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다:

<874> <표 1>

<875>

화합물 No.	Tg(°C)Tm(°C)	
15	측정 불가	386.18
22	측정 불가	387.64
30	측정 불가	395.15
39	측정 불가	358.24

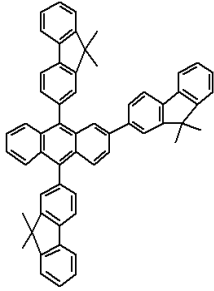
<876> 이로써, 본 발명을 따르는 화합물은 유기 발광 소자에 적합한 열 안정성을 갖추고 있음을 알 수 있다.

<877> 실시예 1

<878> 하기 화학식 2의 화합물 1을 발광층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/α-NPD(30nm)/화합물 1(30nm)/Alq(40nm)/LiF(0.5nm) /Al(50nm). 애노드는 코닝(Corning)사의 15Ω/cm² (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 알드리치(Aldrich) 사의 2-TNATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α-NPD(30nm)를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 2의 화합물 1을 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq₃ 화합물을 40nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 50nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1B에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라고 한다.

<879> 본 실시예 및 이하의 실시예들에서는 디오브이사에서 제작한 EL 증착기를 사용하여 소자를 제작하였다.

<880> <화학식 2>



<881>

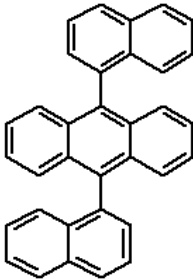
<882> 실시예 2~90

<883> 상기 실시예 1 중, 발광층 화합물로서 화합물 1 대신 화합물 2~90을 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물 2~90(30nm)/Alq(40nm)/LiF(0.5nm) /Al(50nm)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 2~90이라고 한다.

<884> 비교예 1

<885> 상기 실시예 1 중, 발광층 화합물로서 화합물 1 대신 하기 화학식 92의 화합물 91을 이용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물 91(30nm)/Alq(40nm)/LiF(0.5nm) /Al(50nm)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 비교 샘플 91이라고 한다.

<886> <화학식 92 >



<887>

<888> 평가예 1 : 샘플 1~90 및 비교 샘플 91의 특성 평가

<889> 샘플 1~90 및 비교 샘플 91에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 구동전압, 발광 휘도, 발광 효율을 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 샘플들은 470~530nm 범위에서 각각 최대 전기발광피크값을 보여주어 청색 내지 연녹색 빛을 발광하였다. 상기 샘플 중 샘플 1, 15, 22, 30 및 39의 전기발광스펙트럼을 도 2a~2e에 도시하였다.

<890> <표 1>

<891>

샘플 No.	구동전압(V)	휘도(cd/m ²)	효율(lm/W)
1	4.89	680	4.3
2	5.14	656	3.9
3	5.45	644	3.8
4	5.98	612	3.5
5	5.22	677	4.1
6	6.91	584	3.1
7	6.34	596	3.4
8	5.74	605	3.3
9	5.27	611	3.7
10	5.66	610	3.1
11	6.42	575	3.5

12	6.21	634	3.9
13	5.84	588	4.2
14	5.72	573	3.5
15	6.41	623	3
16	5.61	594	3.7
17	6.19	573	4.2
18	6.27	561	4.7
19	5.61	611	4.5
20	5.82	617	4.8
21	5.48	634	4.5
22	5.00	680	5.1
23	5.18	547	3.5
24	5.15	610	3.2
25	5.34	574	3.7
26	5.28	567	3.6
27	5.64	582	3.7
28	5.47	570	4.7
29	5.39	561	4.3
30	5.00	711	4.5
31	6.11	610	3.9
32	5.71	634	3.8
33	5.37	574	3.9
34	5.69	526	3.5
35	5.82	583	3.5
36	5.49	594	3.4
37	6.03	573	4.1
38	6.10	631	3.8
39	5.14	656	3.9
40	5.82	502	1.7
41	5.91	588	3.2
42	5.99	425	2.1
43	6.78	449	2.7
44	5.98	522	2.9
45	6.77	412	1.9
46	7.20	380	1.2
47	5.74	385	1.3
48	6.29	382	1.2
49	5.87	455	2.4
50	6.01	457	2.6
51	6.98	501	2.8
52	6.54	510	3.2
53	6.33	432	2.8
54	6.54	433	2.7
55	5.98	432	2.9
56	5.99	438	2.9
57	6.74	445	2.8
58	5.59	447	2.7
59	6.66	438	2.6
60	5.87	485	2.8
61	6.55	475	2.7
62	6.45	552	3.2
63	6.47	556	3.3

64	6.30	555	3.3
65	6.01	652	3.8
66	5.51	670	3.3
67	7.01	658	3.2
68	6.66	680	3.5
69	5.94	455	2.8
70	5.79	462	2.8
71	6.21	432	2.5
72	6.32	422	2.2
73	5.78	432	2.2
74	6.78	455	2.5
75	5.24	428	2.1
76	5.5	670	4.3
77	6.22	658	3.9
78	5.96	626	3.2
79	6.05	559	4.0
80	6.48	487	2.9
81	5.94	640	4.5
82	5.61	637	4.1
83	5.32	617	3.9
84	5.11	645	4.8
85	6.45	488	2.9
86	5.85	668	4.2
87	4.88	696	5.1
88	4.99	671	4.6
89	4.56	699	5.4
90	5.52	664	5.0
비교 91	6.27	182	0.9

<892> 상기 표 1로부터 본 발명을 따르는 샘플 1 내지 90은 우수한 전기적 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

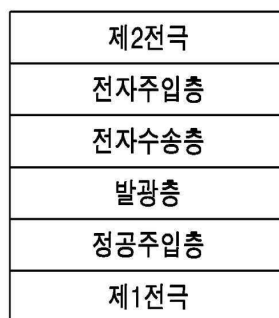
도면의 간단한 설명

<893> 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이고;

<894> 도 2a 내지 2e는 본 발명을 따르는 샘플 1, 15, 22, 30 및 39의 EL(Electroluminescence) 스펙트럼이 각각 도시된 도면이다.

도면

도면1a



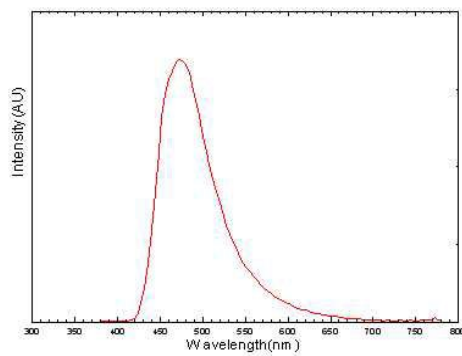
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

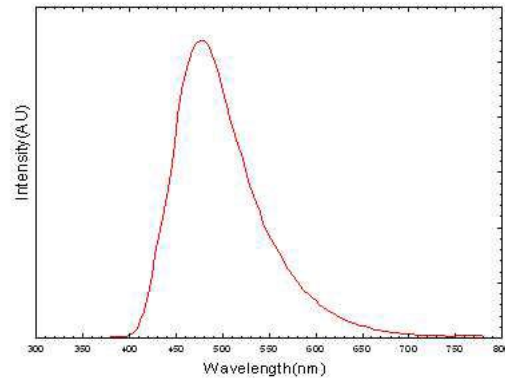
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

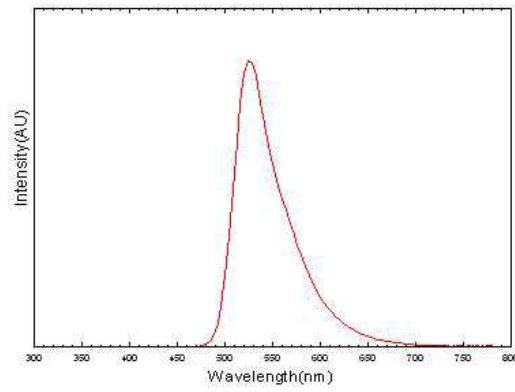
도면2a



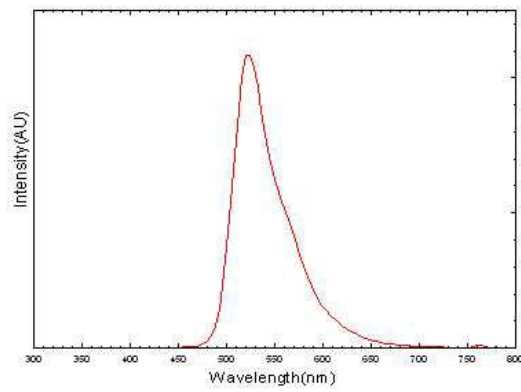
도면2b



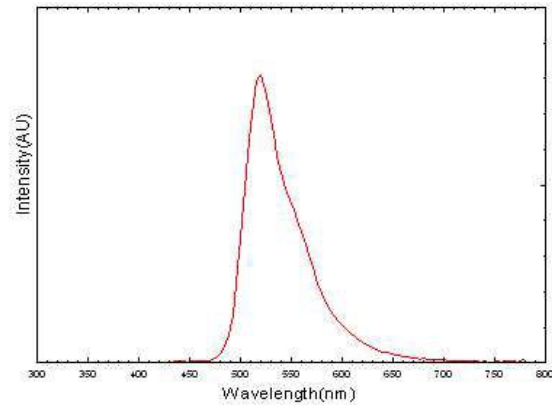
도면2c



도면2d



도면2e



专利名称(译)	有机发光化合物和具有该有机发光化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020090041999A	公开(公告)日	2009-04-29
申请号	KR1020070107834	申请日	2007-10-25
申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
当前申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
[标]发明人	PARK JAE YOUN 박재운 LEE JEA SUNG 이재성 HYUN SEUNG HAK 현승학 AHN JUNG BOK 안중복 CHIN SUNG MIN 진성민 SI SANG MAN 시상만 LIM HYO JEONG 임효정 HAN KEUN HEE 한근희 PARK NO GIL 박노길 KIM BOK YOUNG 김복영		
发明人	박재운 이재성 현승학 안중복 진성민 시상만 임효정 한근희 박노길 김복영		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR100948965B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式(1)表示的化合物和具有该化合物的有机发光器件：在上式(1)中，n，m，X1，X2，R1，R2，R3和R4是指本发明的详细说明。通过使用这种化合物，可以获得具有优异的发光效率和发光亮度的有机发光器件。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극