



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월11일
(11) 등록번호 10-0820250
(24) 등록일자 2008년04월04일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0078745

(22) 출원일자 2006년08월21일

심사청구일자 2006년08월21일

(65) 공개번호 10-2008-0017562

(43) 공개일자 2008년02월27일

(56) 선행기술조사문헌

JP11111460 A

KR1020020062922 A

KR1020030034659 A

전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자

(주)그라셀

서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자

최일원

서울 성동구 송정동 72-192번지

김치식

서울 동작구 사당1동 1016-17

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

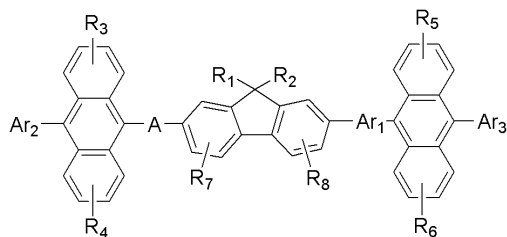
심사관 : 손창호

(54) 발광 화합물 및 이를 채용하고 있는 발광소자

(57) 요약

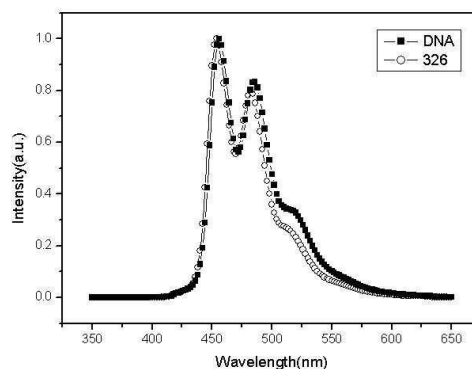
본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 특히 유기 발광층의 청색 발광물질로서 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[화학식 1]



[Ar₁은 페닐렌 또는 나프틸렌이고, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 아릴기이고; A는 화학결합이거나 아릴기이다.]

대표도 - 도2



(72) 발명자

권혁주

서울 동대문구 장안동 삼성래미안2차 224-2001

조영준

서울특별시 도봉구 방학3동 신동아APT 31-203

김봉욱

서울 강남구 삼성동 4번지 한솔아파트 101-1108

김성민

서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 10
2호

윤승수

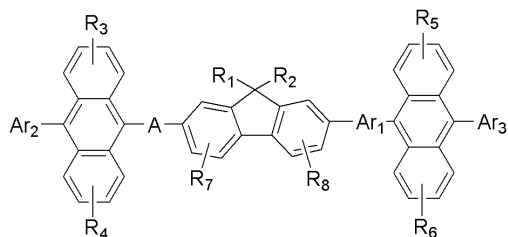
서울특별시 강남구 수서동 삼익APT 405-1409

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[Ar₁은 페닐렌 또는 나프틸렌이고, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 아릴기이고; A는 화학결합이거나 아릴렌이고; R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬, 또는 아릴이거나, R₁ 및 R₂가 C₄₋₆의 알킬렌 또는 아릴기가 융합된 C₄₋₆의 알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있으며, R₃ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, 아릴, 할로젠, C₁₋₂₀의 알킬실릴 또는 디시아노에틸렌기이며; 상기 Ar₁ 내지 Ar₃, A, R₁ 내지 R₈은 C₁₋₂₀의 알킬, 아릴 또는 할로젠이 하나 이상 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ar₁은 1,4-페닐렌, 1, 4-나프틸렌 또는 1, 5-나프틸렌인 유기 발광 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

A는 화학결합이거나 1, 4-페닐렌, 1, 4-나프틸렌 또는 1, 5-나프틸렌인 유기 발광 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 페닐, 톨릴, 비페닐, 할로페닐, 나프틸, 메틸나프틸 또는 안트릴인 유기 발광 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, i-프로필 또는 t-부틸인 유기 발광 화합물.

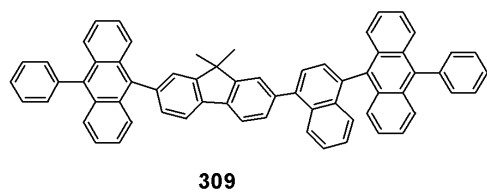
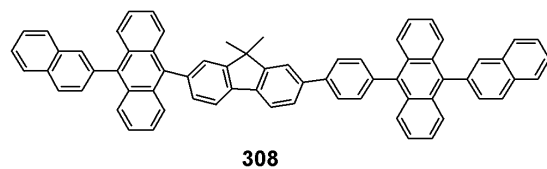
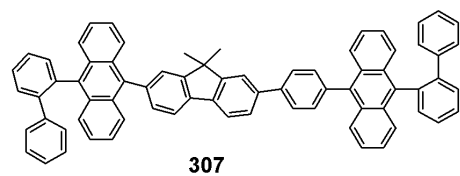
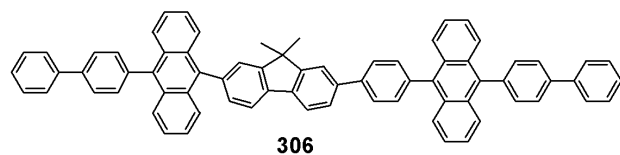
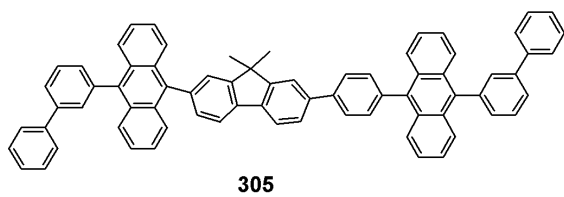
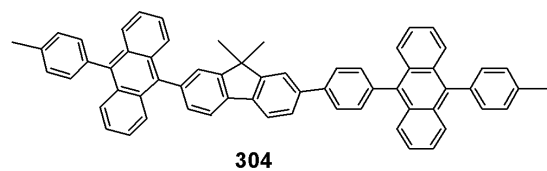
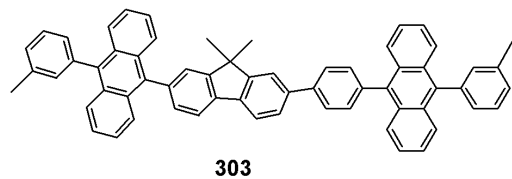
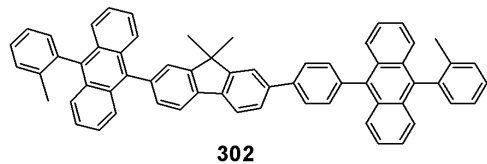
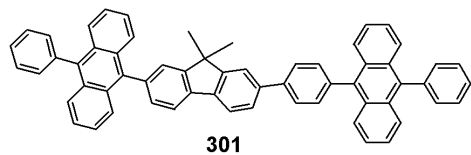
청구항 6

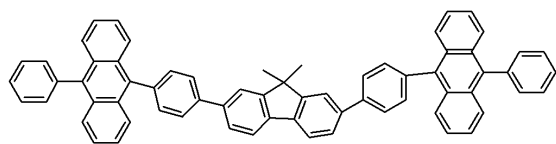
제 1 항에 있어서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 페닐, 톨릴, 비페닐, 할로페닐 또는 나프틸인 유기 발광 화합물.

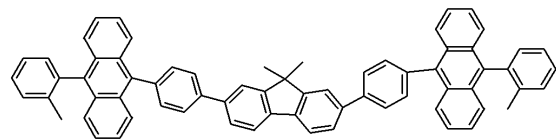
청구항 7

제 1 항에 있어서, 하기 화합물로부터 선택되는 유기 발광 화합물.

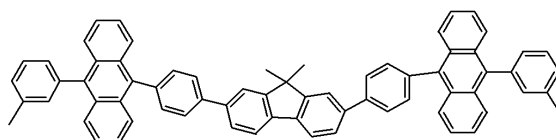




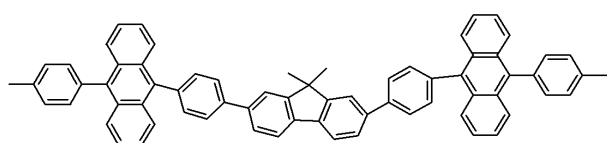
310



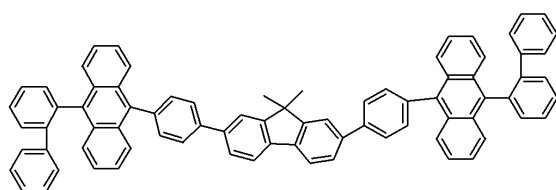
311



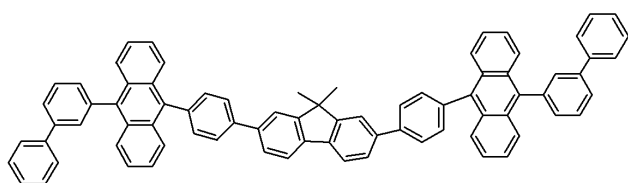
312



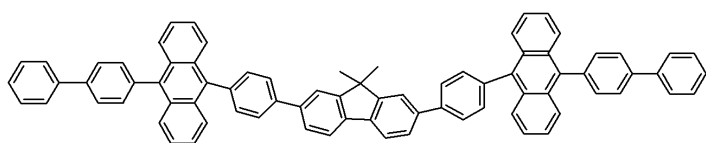
313



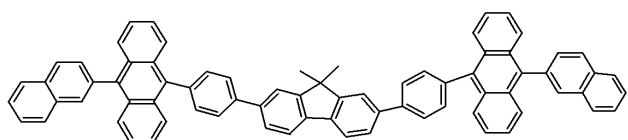
314



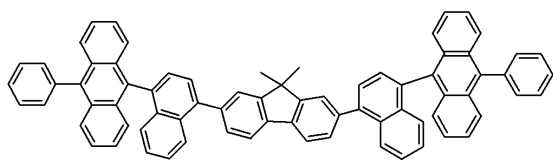
315



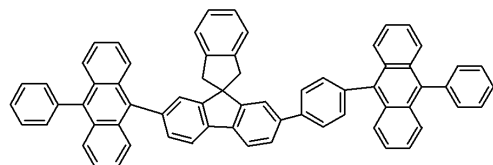
316



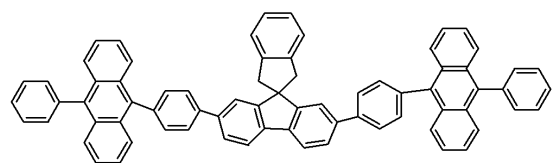
317



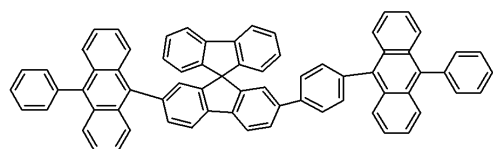
318



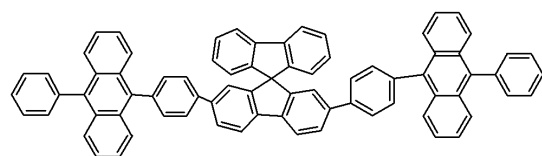
319



320



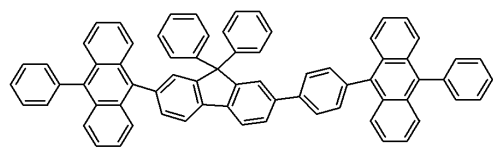
321



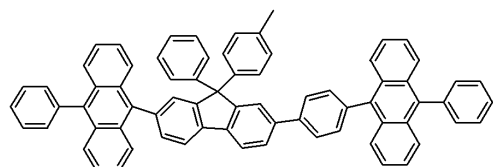
322

청구항 8

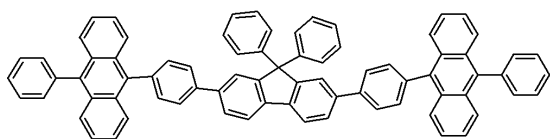
제 6 항에 있어서, 하기 화합물로부터 선택되는 유기 발광 화합물.



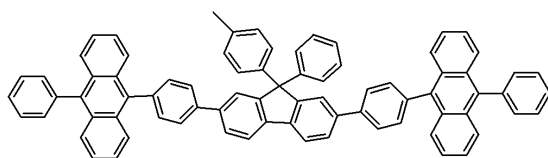
323



324



325



326

청구항 9

제 1 항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 전기발광소자.

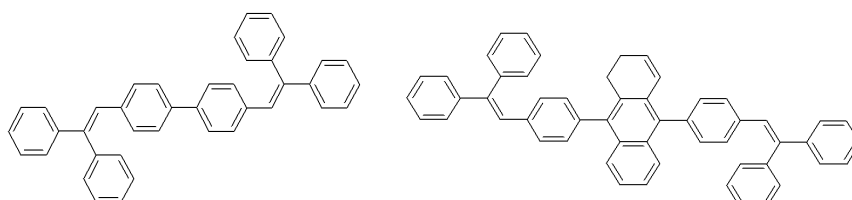
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

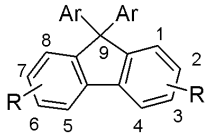
- <13> 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 발광소자를 1987년 최초로 개발한바 있다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987). 한편 청색발광재료로서는 디페닐안트라센, 테트라페닐부타디엔, 디스티릴벤젠 유도체 등의 화합물이 개발되었으나 박막안정성이 떨어져 쉽게 결정화하는 경향을 갖는다고 알려져 있다. 이데미츠(Idemitsu: 出光興山)사에서 곁가지의 페닐기를 도입함으로써 결정화를 방지하여 박막안정성이 개선된 디페닐디스티릴계 청색발광재료를 개발하였으며[H. Tokailin, H. Higashi, C. Hosokawa, EP 388,768(1990)], 구주대학에서는 전자당김체와 전자공여체를 가져 박막안정성이 개선된 디스티릴안트라센 유도체를 개발하였다.[Pro. SPIE , 1910, 180(1993)]
- <14> 유럽공개특허공보 제1063869호 (Idemitsu Kosan Company Limited), 대한민국 공개특허공보 특2000-0048006호 (Eastman Kodak Company, USA), 그리고 일본국 특허 특개평8-333569호에 개시되어 있는 DPVBi, DPVDPAN과 같은 아릴에틸렌 유도체들이 청색 발광 재료로 널리 사용되고 있다.



DPVBi

DPVDPAN

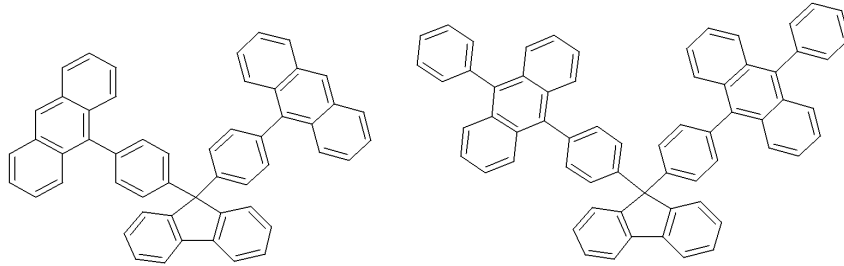
- <15>
- <16> 상기 DPVBi는 유리전이 온도가 100℃이하로 낮아 열적 안정성에 문제가 있었기 때문에 이를 개선하기 위하여 상기 DPVBi의 비페닐 안쪽에 안트라센을 도입함으로써 유리전이온도를 105℃로 높여 열적 안정성을 강화시킨 화합물이 DPVDPAN이다.
- <17> 그러나 열적안정성이 강화된 DPVDPAN의 경우 색순도를 나타내는 색좌표(x, y)가 상기 DPVBi의 것과 유사한 (0.166, 0.176)을 나타내는데, 색좌표의 y값이 작을수록 순청색에 가까우므로 상기 DPVDPAN의 y값 0.176은 청색 발광재료로 사용하기에는 불충분한 값이다. 일반적으로 많은 OLED 패널에서 순청색의 수준을 y좌표가 0.15 이하인 것으로 요구되어 지고 있으며, 이러한 수준에서 발광효율 및 수명이 유지되는 것이 중요하다.
- <18> 특히, 색순도가 순청색에 가까워질수록 소자 수명이 급격히 감소되는 현상을 흔히 볼 수 있어, 색순도를 개선하면서 소자 수명을 유지하는 것은 고성능 OLED의 구현에 매우 중요한 요소라고 할 수 있다.
- <19> 한편 미국특허공보 제6479172호에는 플루오렌의 9번 위치에 아릴기가 치환되어 있고, R이 수소, 알킬, 알리사이클릭 알킬(alicyclic alkyl), 할로젠 및 시아노기인 플루오렌 계 발광화합물을 청구하고 있다.



<20>

<21>

그러나, 상기 제6479172호에 구체적으로 개시된 화합물로서 9,9-[비스(4-(9-안트릴)페닐)플루오렌(BAPF)과 9,9-비스[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]플루오렌(BPAPF)이 공지되어 있고, 상기 개시 화합물들의 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 밝기는 350 내지 $414\text{ cd}/\text{m}^2$ 정도로 상용화에는 한계가 있다.



BAPF

BPAPF

<22>

<23>

본 발명자들은 놀랍게도 플루오렌의 9번 위치에 알킬기가 치환되고, 플루오렌의 2번 탄소에 4-(9-안트릴)페닐 또는 4-(9-안트릴)나프틸기를 도입하고, 상기 플루오렌의 7번 탄소위치에 9-안트릴, 4-(9-안트릴)페닐 또는 4-(9-안트릴)나프틸기를 도입하는 경우에, 상기 제6479172호 등 종래의 플루오렌계 발광 화합물에 비하여 발광효율과 발광색이 개선되며, 소자의 안정성이 향상된 발광 화합물을 얻을 수 있음을 확인하였으며, 또한 본 발명에 따른 상기 발광 화합물에 있어서 플루오렌의 9번 위치에 알킬기 대신에 아릴기가 치환되는 경우에도 상기 제6479172호에 개시된 화합물에 비해서도 발광효율과 발광색이 현저히 개선되며, 소자의 안정성이 현저히 향상된 발광 화합물을 얻을 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 본 발명에 있어서 플루오렌의 2번 위치의 탄소에 4-(9-안트릴)페닐 또는 4-(9-안트릴)나프틸기를 도입하고, 7번 탄소위치에 9-안트릴, 4-(9-안트릴)페닐 또는 4-(9-안트릴)나프틸기를 도입함으로써 발광특성과 소자안정성이 현저하게 향상된 유기 발광 화합물을 수득할 수 있음은 상기 제6479172호를 포함한 종래의 발명에서는 인식하고 있지 않은 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<24>

따라서, 본 발명은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 종래의 발광화합물에 비하여 발광효율과 발광색을 개선하며 소자의 안정성을 향상시킬 수 있는 청색 유기발광소자를 제공하는 데 있으며, 또 다른 발명의 목적은 종래의 플루오렌 화합물에 비하여 발광특성과 소자안정성이 현저하게 향상된 선택적 의의를 갖는 청색 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.

<25>

또한 본 발명의 목적은 본 발명에 따른 청색 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

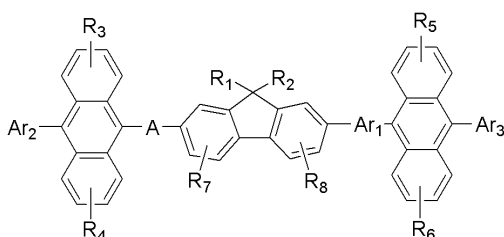
발명의 구성 및 작용

<26>

본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 플루오렌의 2번 위치의 탄소에 4-(9-안트릴)페닐기 또는 4-(9-안트릴)나프틸기 유도체를 도입하고, 7번 탄소위치에 9-안트릴기, 4-(9-안트릴)페닐기 또는 4-(9-안트릴)나프틸기 유도체를 도입함으로써 발광특성과 소자안정성이 현저하게 향상된 청색 유기 발광 화합물과 본 발명에 따른 청색 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<27>

[화학식 1]



<28>

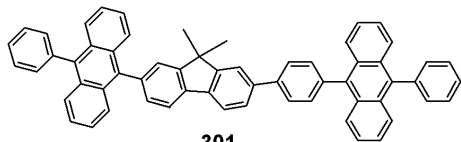
<29> [Ar₁은 페닐렌 또는 나프틸렌이고, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 독립적으로 아릴기이고; A는 화학결합이거나 아릴렌이고; R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬, 또는 아릴이거나, R₁ 및 R₂가 C₄₋₆의 알킬렌 또는 아릴기가 융합된 C₄₋₆의 알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있으며, R₃ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, 아릴, 할로겐, C₁₋₂₀의 알킬실릴 또는 디시아노에틸렌기이며; 상기 Ar₁ 내지 Ar₃, A, R₁ 내지 R₈은 C₁₋₂₀의 알킬, 아릴 또는 할로겐이 하나 이상 더 치환될 수 있다.]

<30> 상기 화학식 1의 Ar₁이 페닐렌인 경우 1,4-페닐렌이 바람직하며, 나프틸렌인 경우 1, 4-나프틸렌 또는 1, 5-나프틸렌인 경우가 바람직하며, 또한 A는 화학결합이거나 1, 4-페닐렌, 1, 4-나프틸렌, 1, 5-나프틸렌인 경우가 바람직하다.

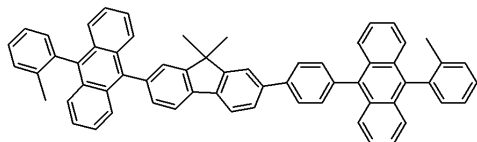
<31> Ar₂ 및 Ar₃은 서로 독립적으로 페닐, 2-, 3- 또는 4-톨릴, 2-, 3- 또는 4-에틸페닐, 2-, 3- 또는 4-(i-프로필)페닐, 2-, 3- 또는 4-(1-나프틸)페닐, 2-, 3- 또는 4-페닐페닐, 2-, 3- 또는 4-(4-톨릴)페닐, 2-, 3- 또는 4-(3-톨릴)페닐, 2-, 3- 또는 4-(2-톨릴)페닐, 2-, 3- 또는 4-(1-나프틸)페닐, 2-, 3- 또는 4-(2-나프틸)페닐, 1- 또는 2-나프틸, 1- 또는 2-(메틸나프틸), 1- 또는 2-(에틸나프틸), 1- 또는 2-(페닐나프틸)인 화합물이 바람직하다.

<32> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소이거나 메틸, 에틸, i-프로필, t-부틸 등의 알킬기인 것이 바람직하며, 또한 R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 페닐, 2-, 3- 또는 4-톨릴, 1- 또는 2-나프틸이 바람직하다.

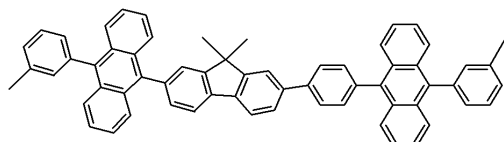
<33> 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화합물을 포함한다.



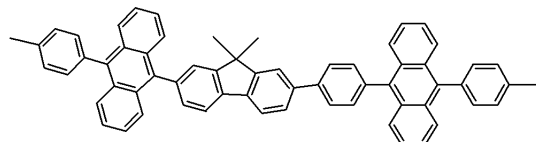
<34>



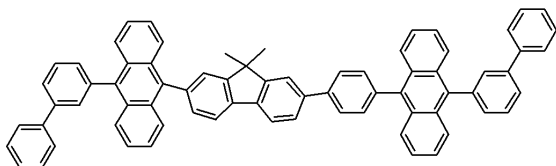
<35>



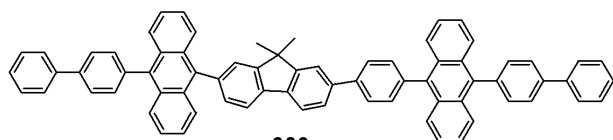
<36>



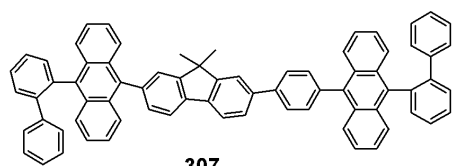
<37>



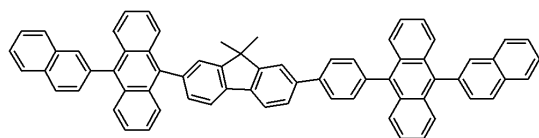
<38>



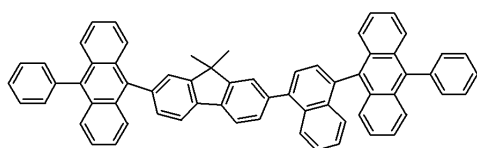
306



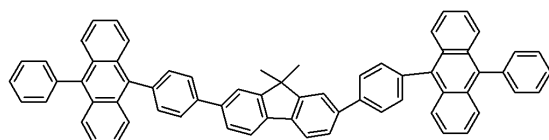
307



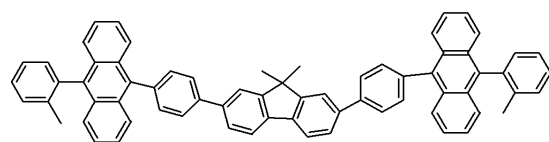
308



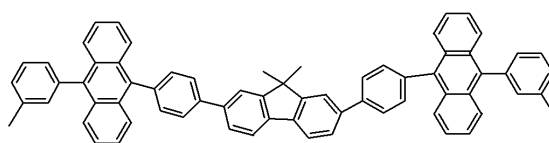
309



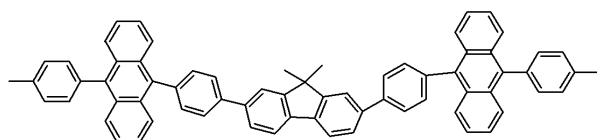
310



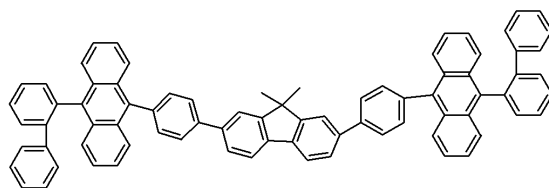
311



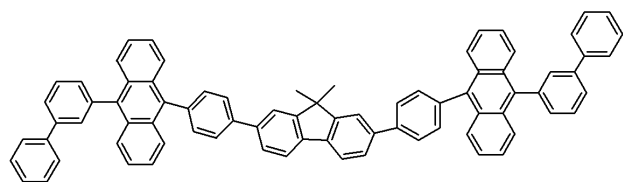
312



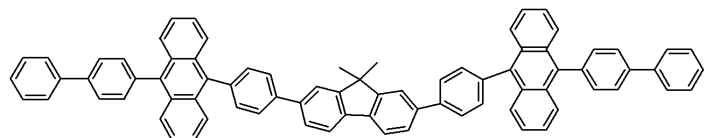
313



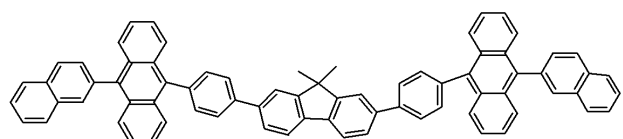
314



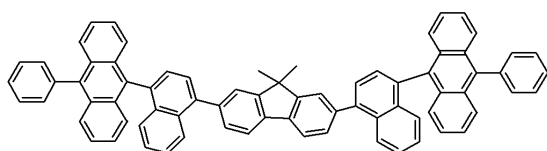
315



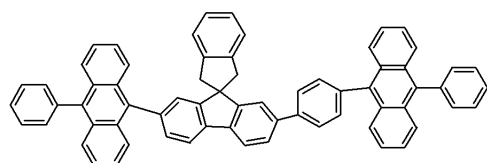
316



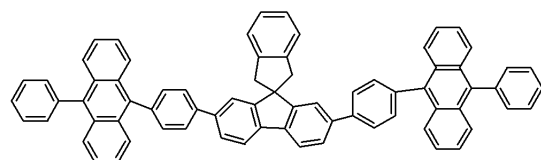
317



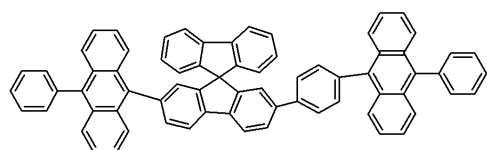
318



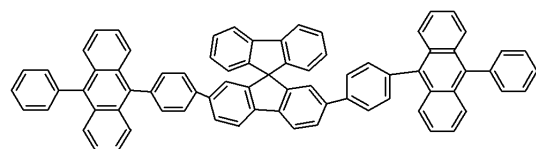
319



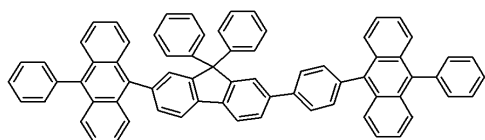
320



321

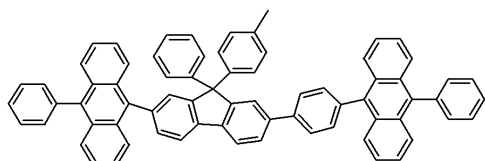


322



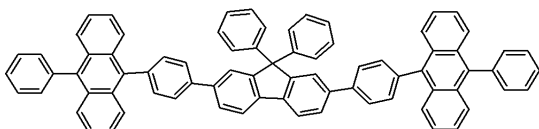
323

<56>



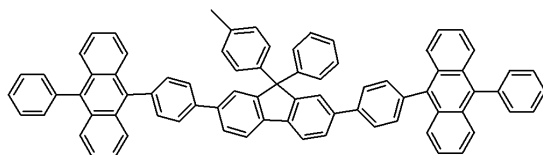
324

<57>



325

<58>



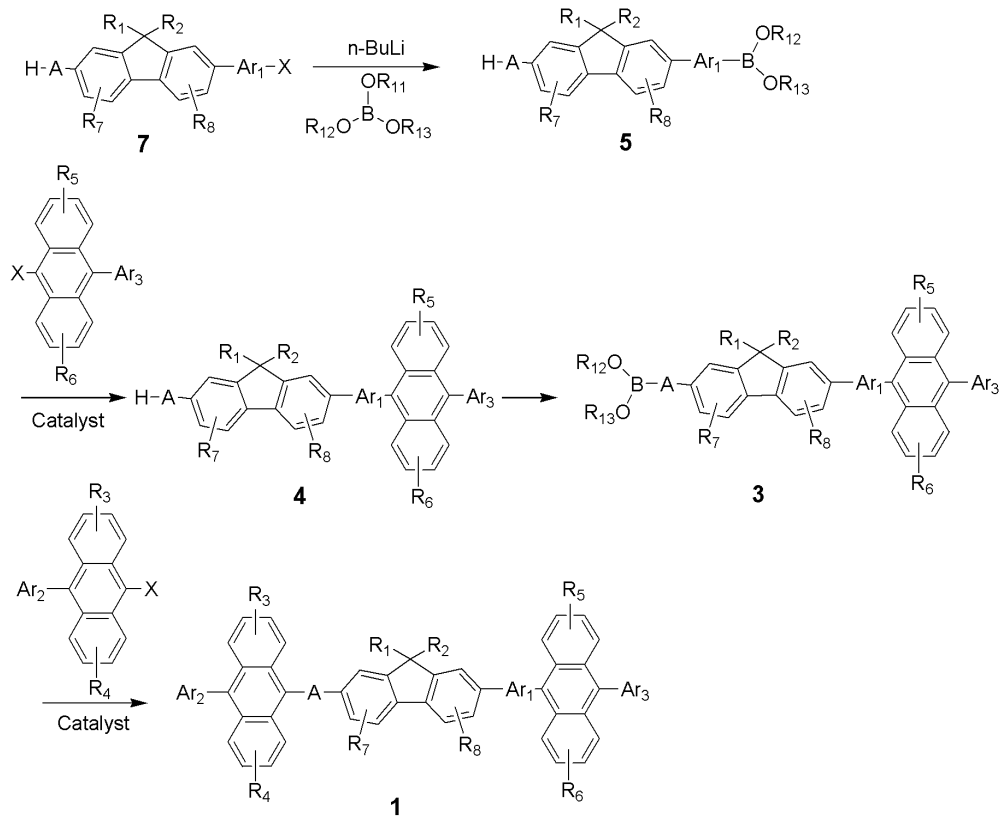
326

<59>

<60>

본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 유기 발광화합물은 하기의 반응식 1에 도시한 바와 같은 제조방법으로 제조할 수 있다. 할로겐으로 치환된 플루오렌 화합물(7)을 디옥시보란 화합물(5)로 전환한 후 할로겐으로 치환된 안트라센 화합물과 반응시켜 화합물(4)을 제조한 후, 이를 다시 디옥시보란 화합물(3)으로 전환한 후 또 다른 할로겐 치환된 안트라센 화합물과 반응시켜 화학식 1로 표시되는 유기 발광화합물을 제조할 수 있다. 그러나, 반응식 1에 도시한 방법은 한가지 예를 나타낸 것이고, 반응 순서를 변경하여 디옥시보란화합물(3)을 먼저 제조할 수 있다.

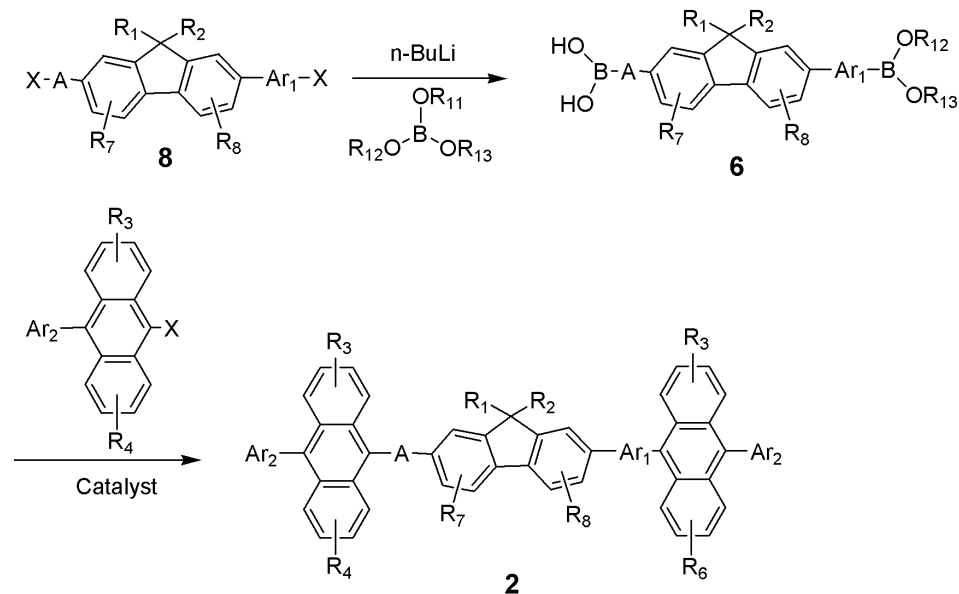
<61> [반응식 1]



<62>

<63> 또한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 유기 발광화합물 가운데 Ar_2 와 Ar_3 가 동일하고, R_3 와 R_5 가 동일하며, R_4 와 R_6 이 동일한 경우, 하기 반응식 1에 도시한 바와 같이 디할로젠 화합물(8)을 알킬보레이트와 반응하여 화합물 6을 생성한 후 화합물 6 1몰에 대해 2몰의 할로젠 치환된 안트라센 화합물을 반응시켜 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 제조할 수 있다.

<64> [반응식 2]



<65>

<66> [상기 반응식에서 Ar_1 내지 Ar_3 , A, R_1 내지 R_8 은 상기에서 정의한 바와 같고, X는 Cl, Br 또는 I 이며, R_{11} 내지 R_{13} 은 C1~C5의 알킬기이거나, R_{12} 와 R_{13} 은 알킬렌으로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.]

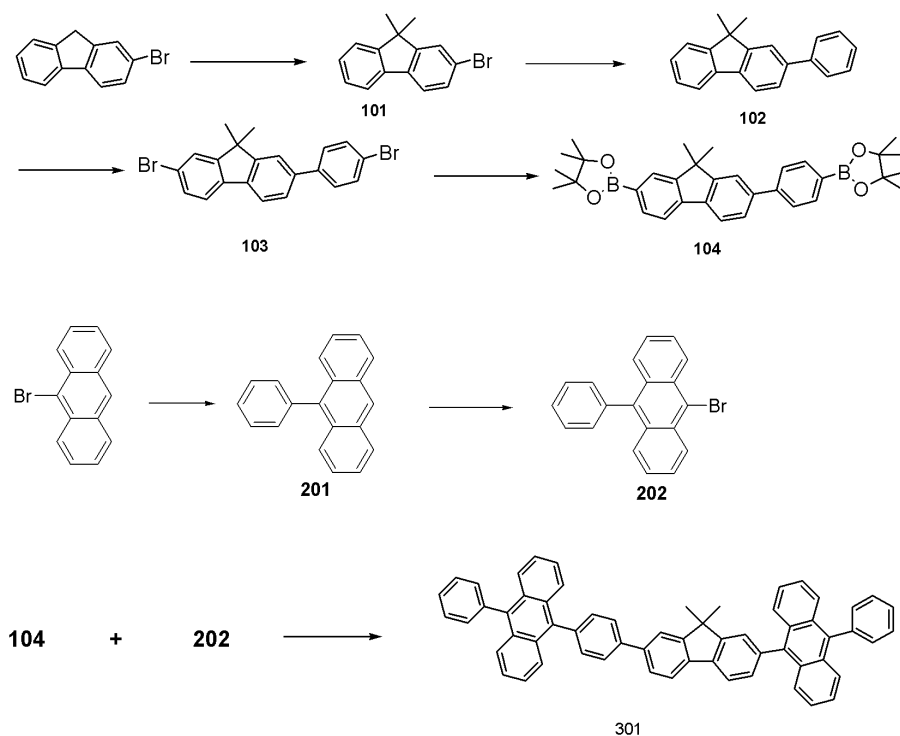
<67> 본 발명은 본 발명에 따른 유기 발광 화합물 및 이의 중간체를 제조함에 있어서 상기의 반응식에 기재된 바에만

한정하는 것은 아니며 당업자라면 공지 유기화학 반응을 응용하여 제조할 수 있다.

<68> 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 발광화합물을 발광층에 함유하는 전기 발광 소자를 제공하며, 보다 상세하게는 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 발광화합물을 호스트 재료로 사용하여 종래에 알려진 도판트 물질과 함께 발광층에 사용하는 전기 발광 소자를 제공한다.

<69> 이하, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표적인 화합물을 들어 본 발명에 따른 신규한 전기 발광 화합물 및 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<70> [합성에 1] 화합물 301의 합성



<71>

<72> 2-브로모플루오렌(2-Bromofluorene) 15.0 g(61 mmol), 요오드화칼륨(KI) 1.0 g (6 mmol), 수산화칼륨(KOH) 15.5 g(0.3 mol)를 디메틸설폭시드 150 mL에 섞고 10℃ 에서 요오도메탄(iodomethane) 8.7 mL(139 mmol)을 넣고 30℃로 12시간 교반했다. 반응 용액을 증류수 200 mL에 넣고 디클로로메탄 300 mL으로 추출했다. 유기층을 황산마그네슘(MgSO₄) 로 건조하고 감압 증류 하여 화합물 101 16 g (58 mmol)을 얻었다.

<73> 화합물 101 16 g(58 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 10.6 g(87 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ 4.1 g(5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 150 mL, 톨루엔 300 mL , 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 디클로로메탄 200 mL으로 추출하고 증류수 150 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하였다. 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 20 : 1)하여 화합물 102 7.5 g(27.7 mmol) 을 얻었다.

<74> 화합물 102 3.4 g(12 mmol) 을 디클로로메탄 50mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 1.42 mL(27 mmol)을 디클로로메탄 12mL에 녹여 천천히 적가하였다. 0℃ 에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액 20 mL으로 중성화 하고 디클로로메탄 300 mL으로 추출했다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 했다. n-헥산으로 세척하여 화합물 103 4.8 g(11 mmol)을 얻었다.

<75> 화합물 103 8.5 g(19.8 mmol) 을 테트라히드로푸란 100 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 32.26 mL (51.6 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 적가하였다. 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5- tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 12.2 mL(59 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 25℃에서 24시간동안 교반하였다. 유기층을 디클로로메탄 200 mL으로 추출하고 증류수 300 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 했다. 오일 상태의 물질을 헥산 50 mL에 녹인 후 여러 번 감압 증류 하면 고체가 생겼다. 이것을 감압여과, 감압건조하여 화합물 104 7.2 g(13.8 mmol, 63%)을 얻었다.

<76> 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15 g(58 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) 8.5 g(70 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ 4 g(5 mmol), 2.0 M 탄산나트륨 수용액 290 mL, 톨루엔 300 mL, 에탄올 150 mL를 넣고 12시간 동안 환류 교반했다. 25℃로 냉각하고 디클로로메탄 150 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조 하고 감압 증류했다. 얻어진 고체를 메탄올 250 mL로 씻어 주고 화합물 **201** 14 g(55 mmol) 을 얻었다.

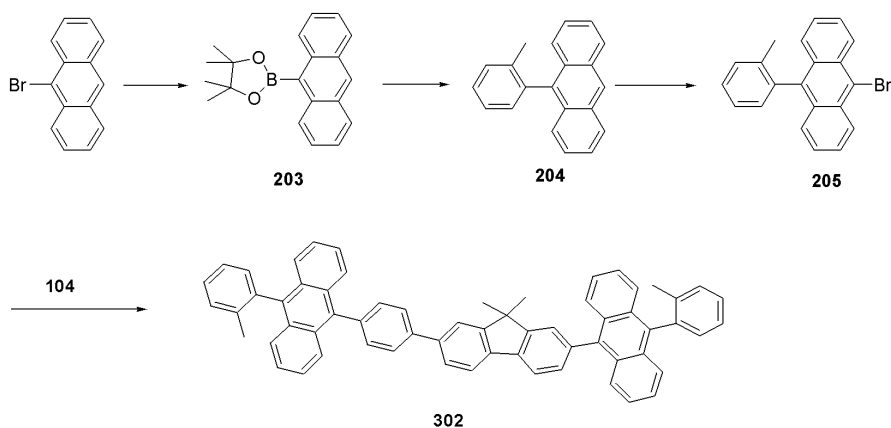
<77> 화합물 **201** 14 g(55 mmol), N-브로모숙신이미드(NBS) 9.8 g(55 mmol)을 디클로로메탄 200 mL에 녹이고 실온에서 12시간 교반했다. 디클로로메탄을 감압 증류 하고 고체를 메탄올 40 mL로 세척하여 주었다. 화합물 **202** 13.8 g(41 mmol) 을 얻었다.

<78> 화합물 **104** 2.7 g(5.2 mmol), 화합물 **202** 5.2 g(15.5 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.6 g((0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 26 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1 mmol) 을 톨루엔 80 mL에 녹였다. 100℃로 4시간 교반 후 25℃로 냉각한후 유기층을 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 260 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 아세톤 50 mL, 테트라히드로퓨란 50 mL으로 재결정해서 감압건조하여 화합물 **301** 1.6 g(2.6 mmol, 수율 50 %)를 얻었다.

<79> ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.65(s, 6H), 7.27(m, 2H), 7.36-7.44(m, 12H), 7.54-7.58(m, 4H), 7.60-7.64(d, 4H), 7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.84(d, 2H), 7.90-7.93(m, 2H)

<80> MS/FAB: 824(found), 825.04(calculated)

<81> [합성예 2] 화합물 **302**의 합성



<82>

<83> 9-브로모안트라센(9-bromoanthracene) 20 g(77 mmol) 을 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 40 mL(100 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 적가하고 30분간 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy- 4,4, 5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 31.7 mL(155 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 24시간동안 교반하였다. 유기층을 디클로로메탄 290 mL으로 추출하고 증류수 400 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 50 mL 과 헥산 30 mL으로 세척하여 주었다. 화합물 **203** 13 g(42 mmol, 55 %)을 얻었다.

<84> 화합물 **203** 13 g(42 mmol), 2-브로모톨루엔(2-bromotoluene) 11 g(64 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐((Pd(PPh₃)₄)) 4.9 g(4 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 210 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 4.2 g(8.5 mmol), 톨루엔 300 mL 를 넣고 90℃로 7시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 400 mL으로 추출하고 증류수 500 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 100 mL로 재결정하여 화합물 **204** 10.7 g(38 mmol, 91%)을 얻었다.

<85> 화합물 **204** 10.7 g(38 mmol), N-브로모숙신이미드(NBS) 7.8 g(43 mmol) 을 디클로로메탄 300 mL에 녹이고 상온에서 5시간 교반했다. 디클로로메탄을 감압 증류하고 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 10 : 1)하여 화합물 **205** 7 g(20 mmol, 52.6%)을 얻었다.

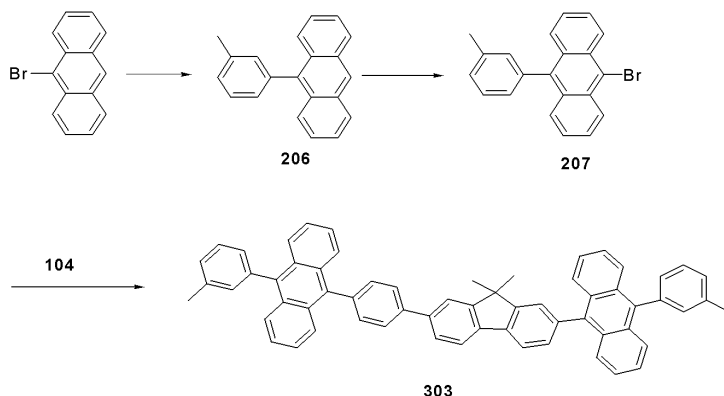
<86> 화합물 **104** 3.0 g(5.74 mmol), 화합물 **205** 5 g(14.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄)) 0.6 g((0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 26 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1.1 mmol), 톨루엔 80 mL를 넣

고 100℃로 5시간 교반 후 상온으로 냉각했다. 디클로로메탄 250 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 아세톤 50 mL, 에틸아세테이트 50 mL, 테트라히드로퓨란 50 mL으로 재결정해서 화합물 **302** 1.5 g(1.9 mmol, 수율 33 %)를 얻었다.

<87> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 2.37(s, 6H), 7.20-7.23(m, 4H), 7.39-7.47(m, 12H), 7.62-7.65(d, 4H), 7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.84(d, 2H), 7.90-7.93(m, 2H)

<88> MS/FAB: 803.57(found), 803.03(calculated)

<89> [합성예 3] 화합물 **303**의 합성



<90>

<91> 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 10 g(38 mmol), m-톨릴보론산(m-tolyl boronic acid) 5.8 g(42 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 4.5 g(3.8 mmol), 2.0 M 탄산나트륨 수용액 190 mL, 톨루엔 200 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 화합물 **201**과 동일한 방법으로 화합물 **206** 10 g(37 mmol)을 얻었다.

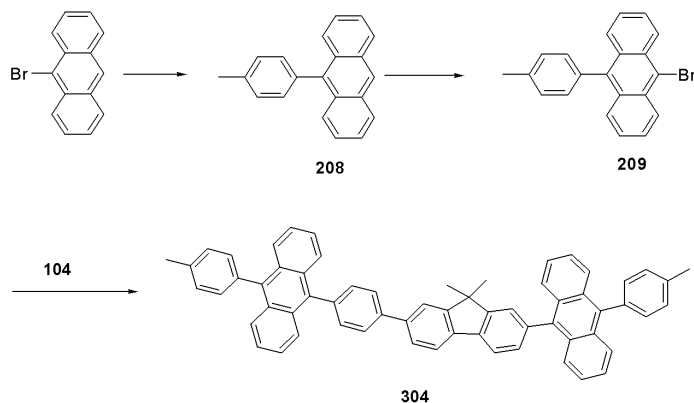
<92> 화합물 **206** 10 g(37 mmol), N-브로모숙신이미드(NBS) 7.2 g(40 mmol)을 디클로로메탄 200mL에 녹이고 상온에서 12시간 교반했다. 디클로로메탄을 감압증류 하여 오일 형태의 물질을 얻고 이것을 메탄올 30 mL로 재결정하여 감압건조하여 노란색 파우더 형태의 화합물 **207** 8.2 g(23 mmol)을 얻었다.

<93> 화합물 **207** 5 g(14.4 mmol), 화합물 **104** 2.5 g(4.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.6 g(0.5 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 28 mL, 알리쿼트336(aliquat336) 0.53 mL(1 mmol), 톨루엔 80 mL를 넣고 100℃로 5시간 교반했다. 25℃으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 200 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 했다. 메탄올 40 mL로 재결정 후 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 15 : 1)하고 아세톤 100 mL으로 재결정하고 감압건조하여 흰색 파우더 형태의 화합물 **303** 1.2 g(1.5 mmol, 수율 31 %) 얻었다.

<94> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 2.37(s, 6H), 7.08(m, 2H), 7.21-28(m, 6H), 7.42-7.45(m, 8H), 7.61-7.64(d, 4H), 7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.87(d, 2H), 7.90-7.93(m, 2H)

<95> MS/FAB: 803.34(found), 803.03(calculated)

<96> [합성예 4] 화합물 304의 합성



<97>

<98> 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 10 g(38 mmol), o-톨릴보론산(o-tolylboronic acid) 5.8 g(42 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 4.5 g(3.8 mmol), 2.0 M 탄산나트륨 수용액 190 mL, 톨루엔 200 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 화합물 201과 동일한 방법으로 노란색 고체의 화합물 208 9.4 g(35 mmol)을 얻었다.

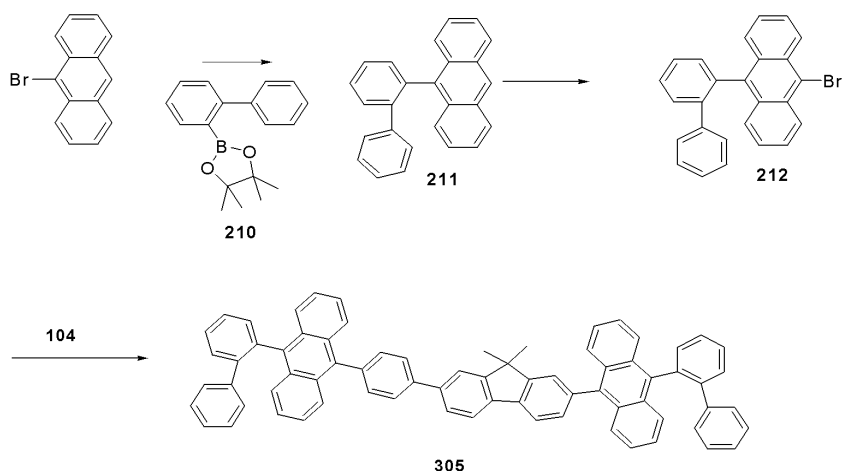
<99> 화합물 208 9.4 g(35 mmol), N-브로모숙신이마이드(NBS) 6.8 g(38 mmol)을 디클로로메탄 200 mL에 녹이고 25°C에서 12시간 교반하였다. 디클로로메탄을 감압 증류하고 얻어진 고체를 메탄올 60 mL로 세척하여 노란색 과우더 형태의 화합물 209 8.7 g(25 mmol)을 얻었다.

<100> 화합물 209 5 g(14.4 mmol), 화합물 104 2.5 g(4.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.6 g(0.5 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 28 mL, 알리쿼트336 (aliquat336) 0.5 mL(1 mmol), 톨루엔 80 mL를 넣고 100°C로 5시간 교반 하였다. 25°C로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 500 mL으로 추출하고 증류수 140 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압증류 하였다. 메탄올 20 mL, 아세톤 40 mL, 테트라히드로퓨란 60 mL으로 재결정 하여 감압건조 후 아이보리색의 화합물 304 0.9 g(1.1 mmol, 수율 23 %) 얻었다.

<101> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 2.37(s, 6H), 7.14-7.22(m, 6H), 7.35-7.41(m, 10H), 7.60-7.64(d, 4H), 7.66-7.68(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.87(d, 2H), 7.90-7.98(m, 2H)

<102> MS/FAB: 802(found), 803.03(calculated)

<103> [합성예 5] 화합물 305의 합성



<104>

<105> 2-브로모비페닐(2-bromobiphenyl) 20 g(85 mmol)을 테트라히드로퓨란 150mL에 녹이고 -78°C에서 n-BuLi 62.5 mL(0.1 mol, 1.6 M in n-hexane)을 천천히 넣었다. 30분 동안 교반 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 24.5 mL(0.1 mol)을 -78°C에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 하루 교반했다. 디클로로메탄 600 mL으로 추출하고 증류수 500 mL로

세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 n-헥산 55 mL로 세척하여 흰색 파우더의 화합물 **210** 12.5 g(44 mmol)을 얻었다.

<106> 화합물 **210** 13.3 g(67 mmol), 9-Bromoanthracene 15 g(58.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 6.7 g (5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 290 mL, 톨루엔 500 mL를 넣고 100℃로 교반 했다. 3시간후에 25℃으로 냉각하고 화합물 201과 동일한 방법으로 주황색 파우더 형태의 화합물 **211** 16.3 g(49 mmol)을 얻었다.

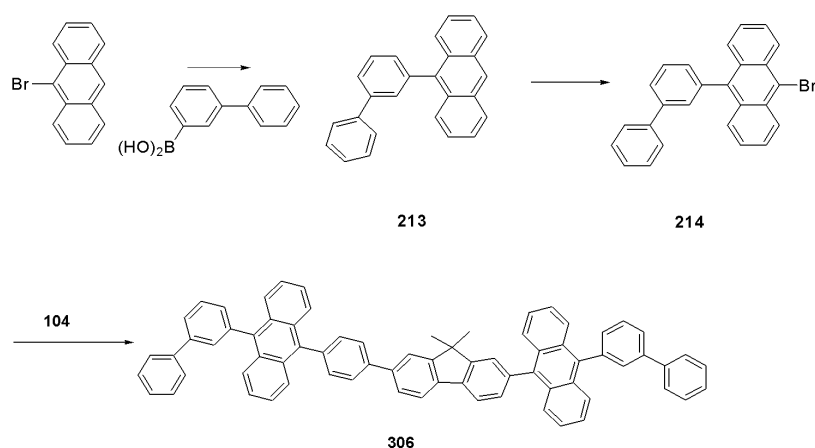
<107> 화합물 **211** 16.3 g(49 mmol)에 N-브로모숙신이마이드(NBS) 13.5 g,(54 mmol)을 넣고 빛을 차단시킨후 디클로로메탄 1 L를 넣고 2시간동안 상온에서 교반하였다. 디클로로메탄을 감압 증류하여 제거하고 테트라히드로퓨란 160 mL과 메탄올 240 mL로 재결정하여 감압건조 후 노란색 파우더의 화합물 **212** 15.2 g(37 mmol)을 얻었다.

<108> 화합물 **212** 5.9 g(14.4 mmol), 화합물 **104** 2.5 g(4.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.6 g(0.5 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 16 mL, 알리쿼트336 (aliquat336) 0.5 mL(1 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 5시간 교반 했다. 25℃으로 냉각하고 디클로로메탄 200 mL으로 추출하고 증류수 150 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄 100 mL을 감압 증류 했다. 메탄올 100 mL, 아세톤 110 mL, 테트라히드로퓨란 60 mL으로 재결정하여 노란색의 파우더 인 화합물 **305** 1.5 g(1.6 mmol, 수율 33 %)을 얻었다.

<109> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 7.22-7.24(m, 2H), 7.28-7.34(m, 4H), 7.38-7.43(m, 12H), 7.51-7.62(m, 12H), 7.65-7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.87(d, 2H), 7.90-7.93(m, 2H)

<110> MS/FAB: 926(found), 927.17(calculated)

<111> [합성에 6] 화합물 **306**의 합성



<112>

<113> 3-브로모비페닐보론산(3-bromobiphenylboronic acid) 13.3 g(67 mmol) 9-Bromoanthracene 15 g (58.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 6.7 g (5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 290 mL, 톨루엔 500 mL를 넣고 100℃로 교반 했다. 3시간후에 25℃으로 냉각하고 화합물 201과 같은 방법으로 진행해서 주황색 파우더 형태의 화합물 **213** 20.3 g(61.4 mmol)을 얻었다.

<114> 화합물 **213** 20.3 g(61 mmol)에 N-브로모숙신이마이드(NBS) 12 g,(67 mmol)을 넣고 빛을 차단시킨후 디클로로메탄 1 L를 넣고 교반했다. 12시간후에 디클로로메탄을 감압 증류 하고 테트라히드로퓨란 300 mL과 메탄올 130 mL로 재결정하여 감압건조 후 노란색 파우더의 화합물 **214** 20.0 g(48 mmol)을 얻었다.

<115> 화합물 **214** 5.9 g(14.4 mmol), 화합물 **104** 2.5 g(4.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.6 g(0.5 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 16 mL, 알리쿼트336(aliquat336) 0.5 mL(1 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 5시간 교반 했다. 25℃으로 냉각하고 디클로로메탄 140 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 170 mL, 아세톤 270 mL, 테트라히드로퓨란 300 mL으로 재결정 하여 감압건조 후 노란색의 파우더 인 화합물 **306** 1.8 g(1.9 mmol, 수율 40 %) 얻었다.

<116> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 7.21-7.24(m, 2H), 7.34-7.37(m, 4H), 7.40-7.51(m, 18H), 7.57-

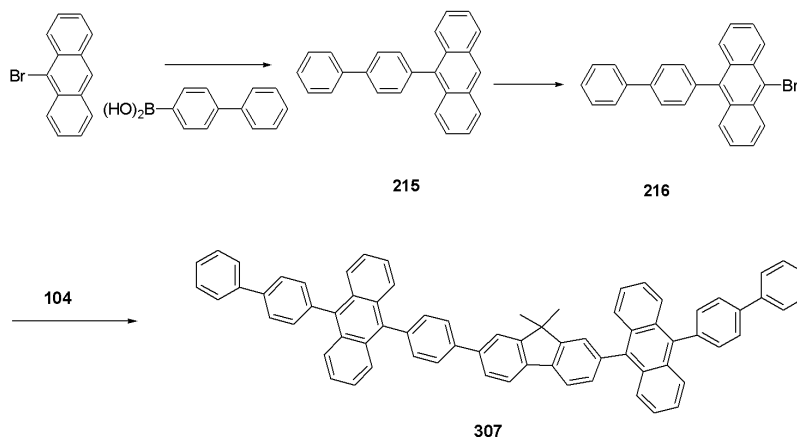
7.63(m, 4H), 7.64-7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.80(s, 2H), 7.84-7.87(d, 2H), 7.90-7.93(m, 8H)

<117>

MS/FAB: 926(found), 927.17(calculated)

<118>

[합성예 7] 화합물 307의 합성



<119>

<120>

4-브로모비페닐보론산(4-bromobiphenylboronic acid) 13.3 g(67 mmol) 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15 g(58.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 6.7 g(5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 290 mL, 톨루엔 500 mL를 넣고 100℃로 교반 하였다. 5시간후에 25℃으로 냉각하고 화합물 201과 같은 방법으로 진행하여 노란색 파우더 형태의 화합물 215 22.7 g(68.7 mmol)을 얻었다.

<121>

화합물 215 22.7 g(68 mmol)에 N-브로모숙신이미드(NBS) 13.5 g(75 mmol)을 넣고 빛을 차단시킨후 디클로로메탄 1 L를 넣고 교반했다. 4시간후에 디클로로메탄을 감압 증류 하고 테트라히드로퓨란-메탄올(1/1) 200 mL로 재결정하여 노란색 파우더의 화합물 216 23.2 g(56 mmol)을 얻었다.

<122>

화합물 216 5.9 g(14.4 mmol), 화합물 104 2.5 g(4.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.6 g(0.5 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 16 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(1 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 5시간 교반 했다. 25℃으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 80 mL으로 추출한 용액을 증류수 50 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 300 mL, 아세톤 200 mL, 테트라히드로퓨란 120 mL으로 재결정 하여 감압건조 후 아이보리색의 파우더 인 화합물 307 1.5 g(1.7 mmol, 수율 35 %) 얻었다.

<123>

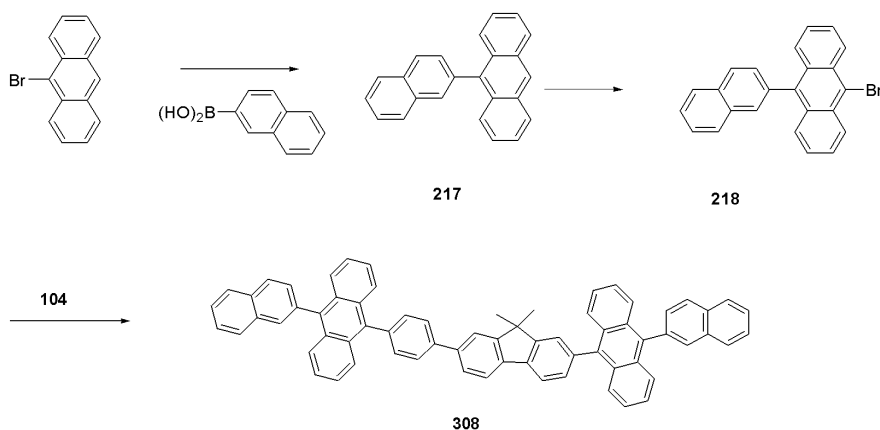
¹H NMR(200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.65(s, 6H), 7.21-7.24(m, 2H), 7.35-7.42(m, 12H), 7.56-7.59(m, 4H), 7.62-7.68(m, 12H), 7.64-7.67(m, 2H), 7.70-7.74(m, 8H), 7.84-7.87(d, 2H), 7.90-7.93(m, 2H)

<124>

MS/FAB: 926(found), 927.17(calculated)

<125>

[합성예 8] 화합물 308의 합성



<126>

<127>

2-브로모나프탈렌보론산(2-bromonaphthalenylboronic acid) 12 g(70 mmol) 9-브로모안트라센(9-

Bromoanthracene) 15 g(58.3 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.1 g (5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 290 mL, 톨루엔 400 mL, 에탄올 150 mL를 넣고 100℃로 교반 한다. 5시간후에 25℃으로 냉각하고 화합물 201과 같은 방법으로 진행해서 노란색 파우더 형태의 화합물 **217** 17 g(55.9 mmol)을 얻었다.

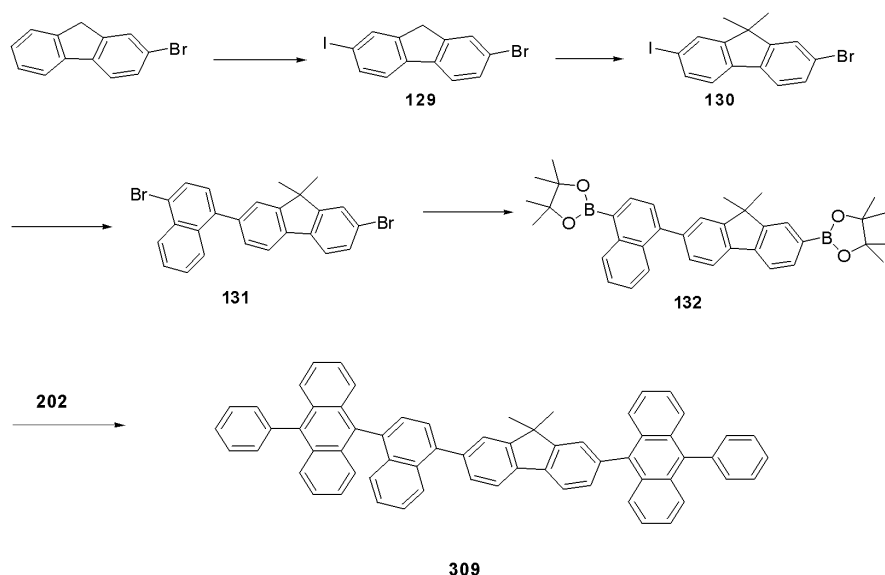
<128> 화합물 **217** 17 g(55 mmol)에 N-브로모숙신이마이드(NBS) 10.9 g,(61 mmol)을 넣고 빛을 차단시킨후 디클로로메탄 1 L를 넣고 교반했다. 12시간후에 디클로로메탄을 감압 증류 하고 테트라히드로퓨란-메탄올(1/) 300 mL로 재결정하여 노란색 파우더의 화합물 **218** 18 g(47 mmol)을 얻었다.

<129> 화합물 **218** 5.9 g(15.5 mmol), 화합물 **104** 3.0 g(5.7 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.4 g(0.6 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 14 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1.1 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 12시간 교반 했다. 25℃으로 냉각하고 디클로로메탄 250 mL으로 추출하고 증류수 600 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 230 mL, 아세톤 320 mL, 테트라히드로퓨란 70 mL으로 재결정 하여 감압건조 후 아이보리색의 파우더 인 화합물 **308** 3.3 g(3.8 mmol, 수율 67 %)을 얻었다.

<130> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.65(s, 6H), 7.30-7.33(m, 12H), 7.52-7.54(m, 6H), 7.59-7.61(m, 2H), 7.65-7.69(m, 12H), 7.72-7.74(m, 2H), 7.77(m,2H), 7.89-7.91(m, 4H)

<131> MS/FAB: 874(found), 875.10(calculated)

<132> [합성에 9] 화합물 **309**의 합성



<133>

<134> 2,7-디브로모플루오렌 20 g(810 mmol), 요오드(iodine) 9.3 g(360 mmol), iodic acid 3.58 g(20 mmol)를 초산 250 mL에 녹이고 증류수 15 mL, 황산 7.5 mL를 넣었다. 85℃로 12시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 고체를 감압 여과 하고 증류수 300 mL와 포화 탄산칼륨수용액 300mL, 메탄올 300 mL, 헥산 400 mL 순서로 세척하였다. 이를 감압건조하여 화합물 **129** 19 g(530 mmol)를 얻었다.

<135> 화합물 **129** 19 g(530 mmol), 요오드화칼륨 0.85 g(5.1 mmol), 수산화칼륨 12.9 g(230 mmol)를 DMSO 150 mL에 녹이고 10℃에서 요오드메탄(iodomethane) 7.97 mL(128mmol)을 넣었다. 상온에서 24시간 교반하고 증류수 200 mL를 넣었다. 고체를 감압 여과하고 메탄올 200 mL로 세척하였다. 그래서 화합물 **130** 15 g(370 mmol)을 얻었다.

<136> 화합물 **130** 15.0 g(370 mmol), 1-브로모-4-나프탈렌보론산(1-bromo-4-naphthalene boronic acid) 9.43 g(370 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 4.34 g(3.7 mmol), 1.0 M 탄산칼륨수용액 187 mL를 디에틸렌글리콜(DME)에 녹이고 80℃로 12시간 교반했다. 상온으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 500 mL로 추출했다. 증류수 200mL로 씻어주고 황산마그네슘으로 건조했다. 유기층을 감압 건조하고 실리카 컬럼크로마토그래피 (n-헥산 : 디클로로메탄 = 10 : 1)분리하여 6.2 g(12.9 mmol)의 화합물 **131**을 얻었다.

<137> 화합물 **131** 6.2 g(12.9 mmol) 을 테트라히드로퓨란 50mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 20.2 mL (32 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣었다. 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 7.93 mL(38 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히

올리고 상온에서 하루 교반했다. 디클로로메탄 500 mL로 추출하고 증류수 300 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 200mL와 n-헥산 300mL 로 세척하고 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 에틸아세테이트 = 2 : 1)하여 화합물 **132** 3.6 g(6.3 mmol)을 얻었다.

<138>

화합물 **132** 3.6 g(6.3 mmol), 화합물 **202** 5.24 g(15.7 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.7 g((0.6 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 30 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.7 mL(1.3 mmol), 톨루엔 60 mL를 섞고 100℃로 12시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고, 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 아세톤 40mL, 에틸아세테이트 40mL, 테트라히드로퓨란 20 mL로 재결정해서 1.4 g의 화합물 **309** (1.7mmol, 수율 27 %)를 얻었다.

<139>

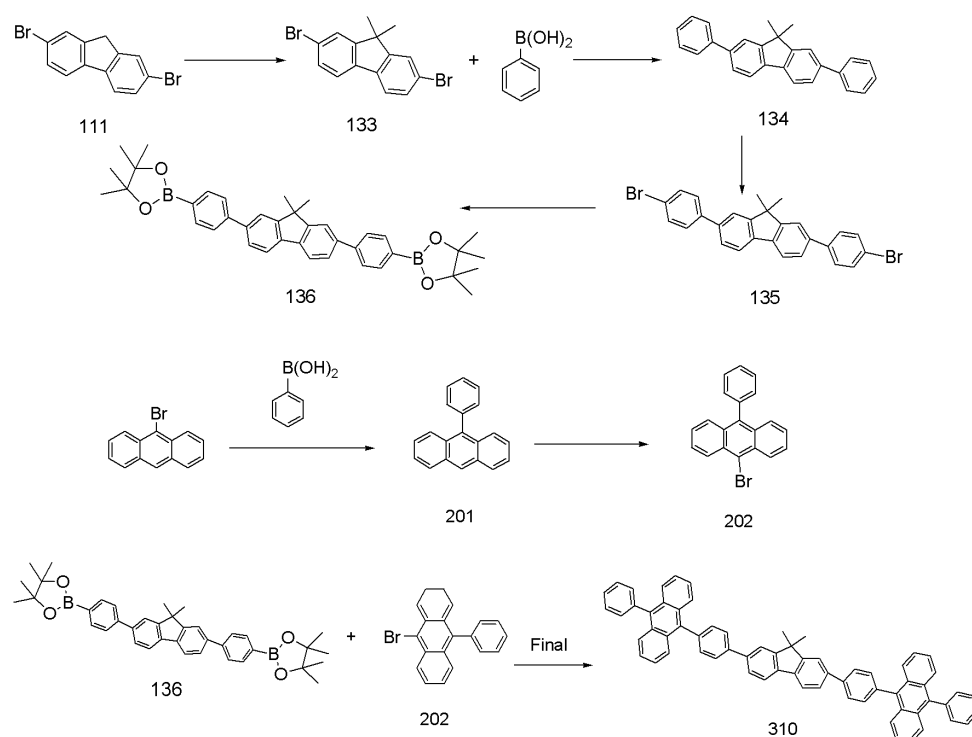
^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ = 1.67(s, 6H), 7.20-7.22(m, 2H), 7.26-7.38(m, 14H), 7.47-7.49(m, 4H), 7.58-7.62(m, 4H), 7.64-7.70(m, 10H), 7.77(d, 2H), 7.90-7.92(d, 2H)

<140>

MS/FAB: 824(found), 825.04(calculated)

<141>

[합성에 10] 화합물 **310**의 합성



<142>

<143>

화합물 **111**인 2,7-디브로모플루오렌 20 g(61.7 mmol)과 수산화칼륨 27.7 g(370 mmol)을 10℃에서 N,N-디메틸설폭시드 250 mL에 녹인 후 증류수 45 mL를 넣고 한 시간 동안 교반 후 요오도메탄 35.0 g (144.6 mmol)을 서서히 첨가하였다. 0℃에서 20분 교반 한 후 상온에서 10시간 교반 후에 2M의 염산으로 중성을 맞춘 후 고체를 감압 여과 하고 디클로로메탄 500 mL에 녹인 후 메탄올 500mL을 넣어 결정을 만든 후 여과를 통해 화합물 **133** 19.6 g(55.6 mmol)를 얻었다.

<144>

질소 기류 하에서 화합물 **133** 30 g(85.2 mmol)와 페닐보론산(Phenylboronic acid) 22.8 g(187.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 4.9 g(4.3 mmol), 톨루엔 500 mL, 에탄올 300 mL를 넣은 후 2M 탄산칼륨수용액 341 mL(681 mmol)을 넣고 120℃에서 교반 하였다. 3시간이 지난 후 포화염화암모늄수용액 100 mL로 중성을 맞춘 후 에틸아세테이트 1000 mL로 추출하고 물 500 mL로 세척하였다. 유기물을 감압 증류 하고, 건조 한 후에 200mL의 메탄올로 세척하였다. 혼합물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(헥산)을 통해 분리한 후 메탄올 200mL로 재결정하여 화합물 **134** 14 g(40.4 mmol)을 얻었다.

<145>

화합물 **134** 3.2 g(9.2 mmol)을 70mL의 디클로로메탄에 녹이고 온도를 -5℃로 내린 후 20 mL의 디클로로메탄에 녹인 브롬 3.1 g(19.4 mmol)을 천천히 첨가하였다. 온도를 상온으로 올리고 하루 동안 교반하였다. 20%의 수산화칼륨수용액 100mL를 부은 후 유기층을 디클로로메탄 500 mL로 추출한다. 물100 mL로 세척한 후 유기층을 감압

건조하였다. n-헥산 100 mL을 넣고 재결정하고 얻어진 고체를 여과해서 화합물 **135** 3.91 g(7.7 mmol)를 얻었다.

<146>

화합물 **135** 3.9 g(7.75 mmol)를 둥근 플라스크에 넣고 질소 기류하에서 100mL의 테트라히드로퓨란을 넣고 -78℃에서 2.5M의 부틸리튬(n-BuLi) 8.6 mL(20.1 mmol)을 천천히 첨가하였다. 영하 -78℃에서 30분정도 교반한 후에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 6.42 mL(31 mmol)을 -78℃에서 넣고 상온으로 서서히 올리면서 24시간동안 교반하였다. 반응액을 에틸아세테이트 300 mL로 추출하고 메탄올 300 mL로 재결정해서 건조시켜 화합물 **135** 2.7 g(4.5 mmol)를 얻었다.

<147>

9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15.0 g(58.3 mmol), 페닐보론산(Phenylboronic acid) 9.3 g(75.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 6.74 g(5.8 mmol)를 넣고 톨루엔 300 mL에 녹인 다음 에탄올 150 mL를 넣고 2M 탄산나트륨 수용액 486 mL을 넣은 후 120℃에서 5시간동안 환류 교반하였다. 반응 완료 후 상온으로 낮추고 증류수 100 mL를 넣고 반응을 종료하여 에틸아세테이트 600 mL로 추출하였다. 얻어진 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하고 여과하여 감압 농축시킨 후 테트라히드로퓨란 300 mL로 재결정하여 화합물 **201** 11.7g(46.0 mmol) 얻었다.

<148>

화합물 **201** 11.7 g(46.0 mmol), N-브로모숙신마이드(NBS) 9.0 g(50.6 mmol)를 넣고 질소 존재 하에서 디클로로메탄 360mL에 녹인 다음 상온에서 5시간동안 교반하였다. 증류수를 가해 반응을 종료하고 디클로로메탄 200mL로 추출하였다. 얻어진 유기층을 무수황산마그네슘 으로 건조하고 여과하여 감압 농축시킨 후 테트라히드로퓨란 300 mL로 재결정하여 화합물 **202** 13.0 g(85%)을 얻었다.

<149>

화합물 **136** 5.0 g(8.3 mmol)과 화합물 **202** 8.3 g(24.9 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.96 g(0.83 mmol), 알리퀴트336 0.4 mL(0.83 mmol), 톨루엔 100 mL를 넣은 후 2M 탄산칼륨수용액 30 mL(66 mmol)을 넣고 120℃에서 환류 교반 하였다. 6시간이 지난 후 포화염화암모늄수용액 100 mL로 중성을 맞추고 고체를 감압 여과하였다. 건조된 고체를 200mL의 메탄올로 재결정 하였다. 10mL의 N,N-디메틸포름아미드로 재결정하여 화합물 **310** 4.5 g(5.3 mmol, 수율 64 %)을 얻었다.

<150>

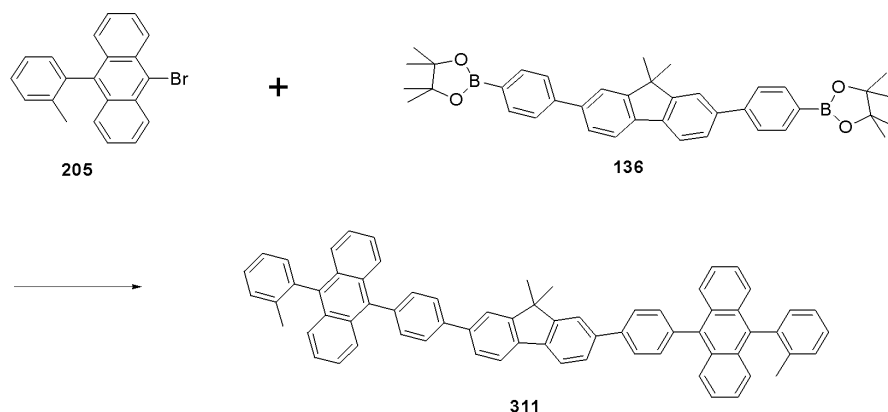
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.30 (t, 2H), 7.35 (m, 12H), 7.45 (dd, 4H), 7.54 (dd, 8H), 7.60 (d, 12H), 7.65 (m, 8H), 7.71 (d, 2H), 7.92 (dd, 2H)

<151>

MS/FAB : 851.36(found), 851.08 (calculated)

<152>

[합성에 11] 화합물 **311**의 합성



<153>

<154>

화합물 **205** 8.7 g(24.9 mmol), 화합물 **136** 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.96 g(0.8 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.46 mL(0.83 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300mL으로 추출하고 증류수 100mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류하고 메탄올 100mL로 재결정 후 아세톤 30mL에 넣고 끓인 후 감압 여과하였다. 이 과정을 두번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 **311** 4.2 g(4.8 mmol, 수율 58 %)을 얻었다.

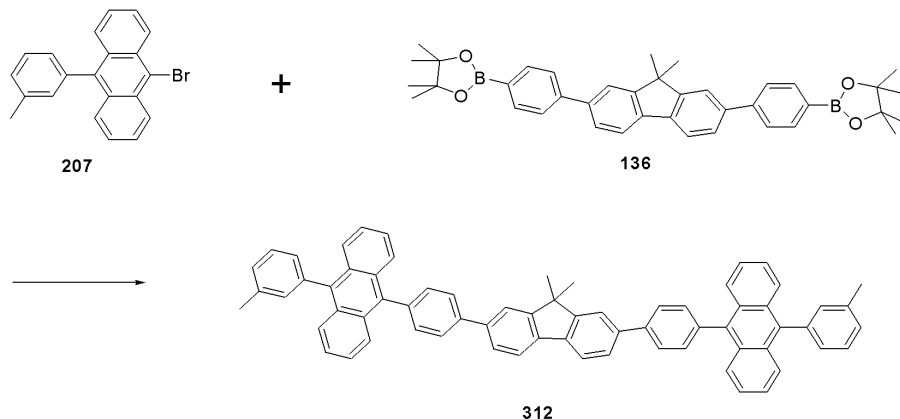
<155>

¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 2.30 (s, 6H), 7.10-7.13 (m, 6H), 7.32-7.36 (m, 10H), 7.54

(dd, 8H), 7.60 (d, 2H), 7.65-7.68 (m, 8H), 7.78 (d, 2H), 7.91 (d, 2H)

<156> MS/FAB : 851.36(found), 851.08 (calculated)

<157> [합성예 12] 화합물 **312**의 합성



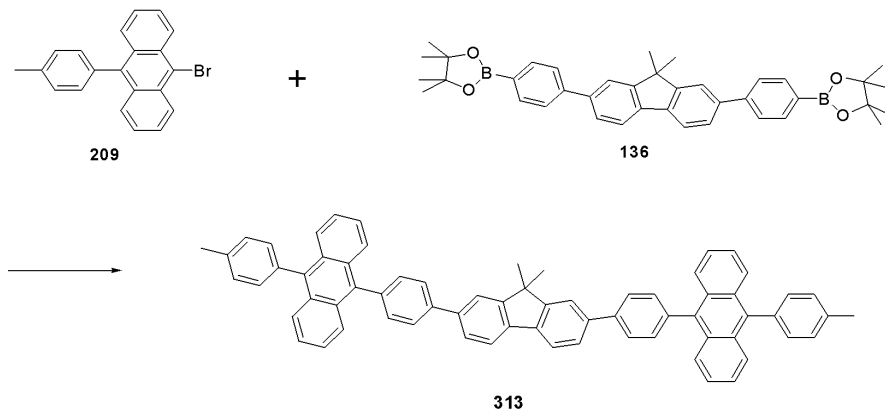
<158>

<159> 화합물 **207** 8.7 g(24.9 mmol), 화합물 **136** 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.96 g(0.8 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL 넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 100 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 한다. 메탄올 100 mL로 재결정 후 아세톤 30 mL에 넣고 끓인 후 감압 여과하였다. 이 과정을 두번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 **312** 4.6 g(5.2 mmol, 수율 63 %) 얻었다.

<160> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 2.35 (s, 6H), 7.01 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 12H), 7.54 (dd, 8H), 7.60 (dd, 2H), 7.66-7.68 (m, 8H), 7.76 (dd, 2H), 7.91 (dd, 2H)

<161> MS/FAB : 851.36(found), 851.08 (calculated)

<162> [합성예 13] 화합물 **313**의 합성



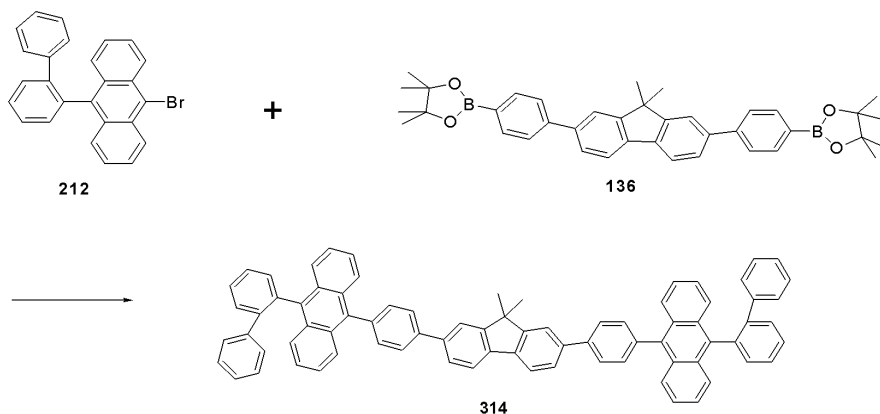
<163>

<164> 화합물 **209** 8.7 g(24.9 mmol), 화합물 **136** 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.96 g(0.8 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL 넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 한다. 메탄올 200mL로 재결정 후 아세톤 50mL에 넣고 끓인 후 여과하였다. 그래서 흰색 파우더 형태의 화합물 **313** 4.7 g(5.30 mmol, 수율 64 %) 얻었다.

<165> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 2.35 (s, 6H) 7.12 (dd, 4H), 7.32-7.36 (m, 12H), 7.54 (dd, 8H), 7.60 (d, 2H), 7.63-7.65 (m, 8H), 7.75 (d, 2H), 7.89 (dd, 2H)

<166> MS/FAB : 851.36(found), 851.08 (calculated)

<167> [합성예 14] 화합물 314의 합성



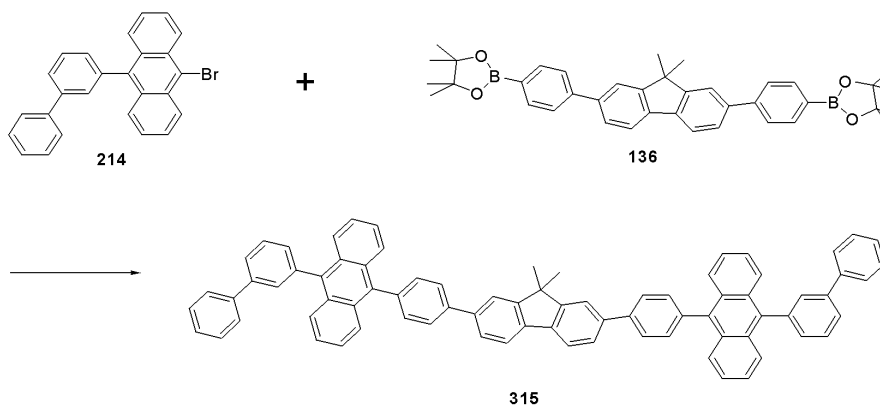
<168>

<169> 화합물 212 10.2 g(24.9 mmol), 화합물 136 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) (1.0g, 0.8 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리쿼트336(aliquat336) 0.5 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL 넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 100 mL로 세척한다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하고 메탄올 100 mL로 재결정 후 아세톤 30 mL에 넣고 끓인 후 여과하였다. 이 과정을 두 번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 314 4.75 g(4.73 mmol, 수율 57 %) 얻었다.

<170> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.22 (t, 2H), 7.27-7.29 (m, 4H), 7.31-7.34 (m, 12H), 7.48 (dd, 4H), 7.52-7.57 (m, 12H), 7.6 (dd, 2H), 7.67-7.70 (m, 8H), 7.75 (dd, 2H), 7.90(dd, 2H)

<171> MS/FAB : 1002.42(found), 1003.27 (calculated)

<172> [합성예 15] 화합물 315의 합성



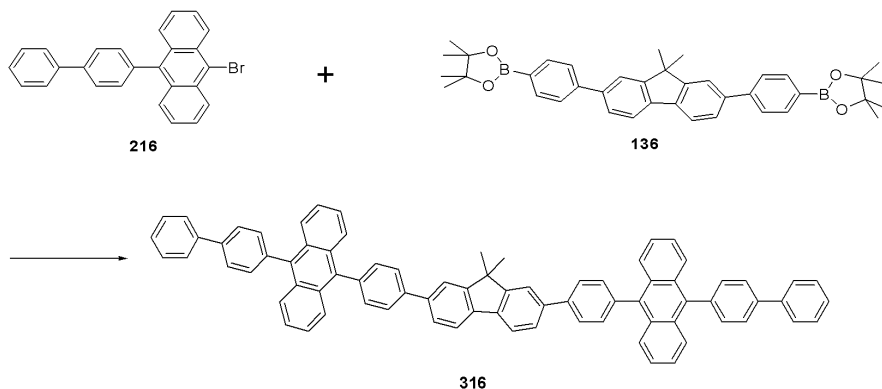
<173>

<174> 화합물 214 10.2 g(24.9 mmol), 화합물 136 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 1.0 g(0.83 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리쿼트336(aliquat336) 0.46 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300 mL로 추출하고 증류수 100 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올100 mL로 재결정 후 아세톤 30 mL에 넣고 끓인 후 여과하였다. 이 과정을 두 번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 315 4.9 g(4.89 mmol, 수율 59 %) 얻었다.

<175> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.22 (t, 2H), 7.32 (m, 12H), 7.38 (t, 2H), 7.44 (m, 4H), 7.48 (m, 4H), 7.54 (dd, 8H), 7.67 (m, 8H), 7.60 (dd, 2H), 7.67(m, 8H), 7.77(dd, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.90 (dd, 2H)

<176> MS/FAB : 1004.42(found), 1003.27 (calculated)

<177> [합성예 16] 화합물 **316**의 합성



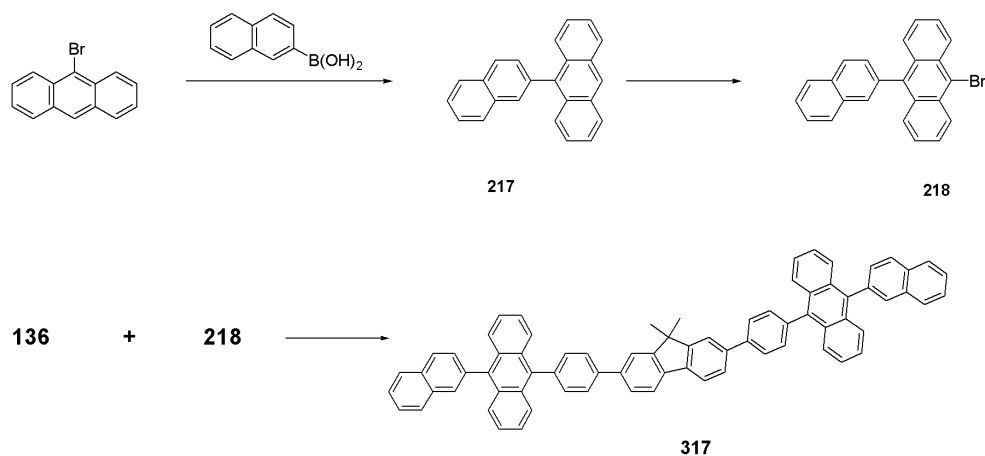
<178>

<179> 화합물 **216** 10.2 g(24.9 mmol), 화합물 **136** 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.0 g(0.8 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL 넣고 100℃로 5시간 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 500 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척한다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하였다. 메탄올 100 mL로 재결정 후 아세톤 30 mL에 넣고 끓인 후 여과하였다. 이 과정을 두 번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 **316** 4.9 g(4.57 mmol, 수율 55 %) 얻었다.

<180> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.2 (t, 2H), 7.29-7.35 (m, 12H), 7.46-7.48 (m, 4H), 7.53 (dd, 16H), 7.60 (dd, 2H), 7.65-7.67 (m, 8H), 7.65-7.67 (m, 8H), 7.75 (dd, 2H), 7.90 (dd, 2H)

<181> MS/FAB : 1004.42(found), 1003.27 (calculated)

<182> [합성예 17] 화합물 **317**의 합성



<183>

<184> 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 15 g(58.3 mmol), 2-나프탈렌보론산(2-Naphthaleneboronic acid) 13.9 g(75.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 6.7 g(5.83 mmol), 2.0 M 탄산나트륨 수용액 380 mL, 톨루엔 400 mL, 에탄올 200 mL를 넣고 12시간 동안 환류 교반하였다. 화합물 **201**과 같은 방법으로 하여 화합물 **217** 16.0 g(52.6 mmol)을 얻었다.

<185> 화합물 **217** 16.0g (52.6 mmol), N-브로모숙신이미이드(NBS) 9.3 g(52.0 mmol) 을 디클로로메탄 500 mL에 녹이고 상온에서 12시간 교반하였다. 디클로로메탄을 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 200 mL로 세척하고 건조 하여 화합물 **218** 17.0 g(44.4 mmol) 을 얻었다.

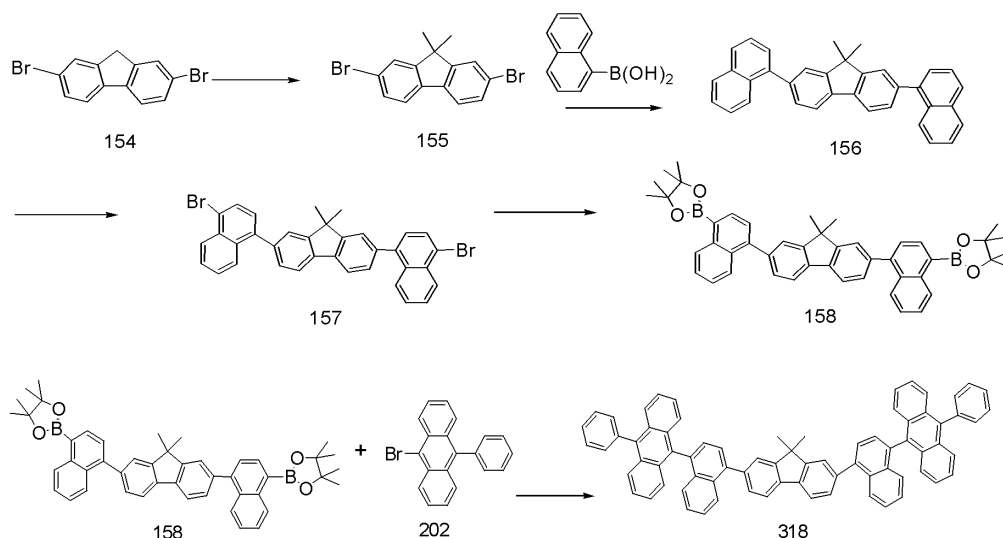
<186> 화합물 **218** 9.5 g(24.9 mmol), 화합물 **136** 5 g(8.3 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.96 g(0.83 mmol), 2.0 M 탄산칼륨 수용액 24 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.46 mL(0.8 mmol), 톨루엔 80 mL 넣고 100℃로 5시간동안 교반 하였다. 상온으로 냉각하고 디클로로메탄 300 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 디클로로메탄을 감압 증류 하였다. 메탄올 100 mL로 재결정 후 아세톤 30

mL에 넣고 끓인 후 감압 여과하였다. 이 과정을 두 번 더 하고 흰색 파우더 형태의 화합물 **317** 4.8 g(5.1 mmol, 수율 61 %) 얻었다.

<187> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.31-7.33 (m, 12H), 7.53-7.55 (m, 10H), 7.60 (d, 2H), 7.62-7.67 (m, 12H), 7.73 (dd, 2H), 7.77 (dd, 2H), 7.89 (t, 2H) 7.90 (dd, 2H)

<188> MS/FAB : 952.40(found), 951.2 (calculated)

<189> [합성에 18] 화합물 **318**의 합성



<190>

<191> 2,7-디브로모플루오렌(2,7-dibromofluorene) 15.0 g(46.3 mmol), 수산화칼륨(KOH) 15.6 g(277.7 mmol)를 DMSO 150mL에 가하고 10℃ 에서 요오도메탄(iodomethane) 10.08 mL(162.0 mmol)을 넣었다. 30℃로 12시간 교반했다. 반응 용액을 증류수300 mL에 넣고 생긴 고체를 감압 여과 한다. 메탄올 100 mL, 헥산 50mL로 세척하여 화합물 **155** 15.2 g, 43(17 mmol)을 얻었다

<192> 화합물 **155** 15.2 g(43.2 mmol), 나프탈렌보론산 18.6 g(10.8 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 3.0 g(4.31 mmol), 탄산나트륨 22.9 g(215.8 mmol, 2M 수용액), 톨루엔 300 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반한다. 상온으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 1500 mL 으로 추출하여 증류수 700 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 300 mL와 n-헥산 300mL로 재결정하여 화합물 **156** 11.5 g(25.8mmol) 을 얻었다.

<193> 화합물 **156** 11.5 g(25.8 mmol) 을 디클로로메탄 100 mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 2.9 mL(56.7 mmol)을 디클로로메탄 30 mL에 녹여 천천히 넣었다. 0℃ 에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반한다. 포화 수산화칼륨(KOH) 수용액 40 mL로 중성을 만들고 유기층을 디클로로메탄 1500 mL로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하였다. 헥산 300 mL로 세척하고 건조하여 화합물 **157** 10.2 g(16.9 mmol)를 얻었다.

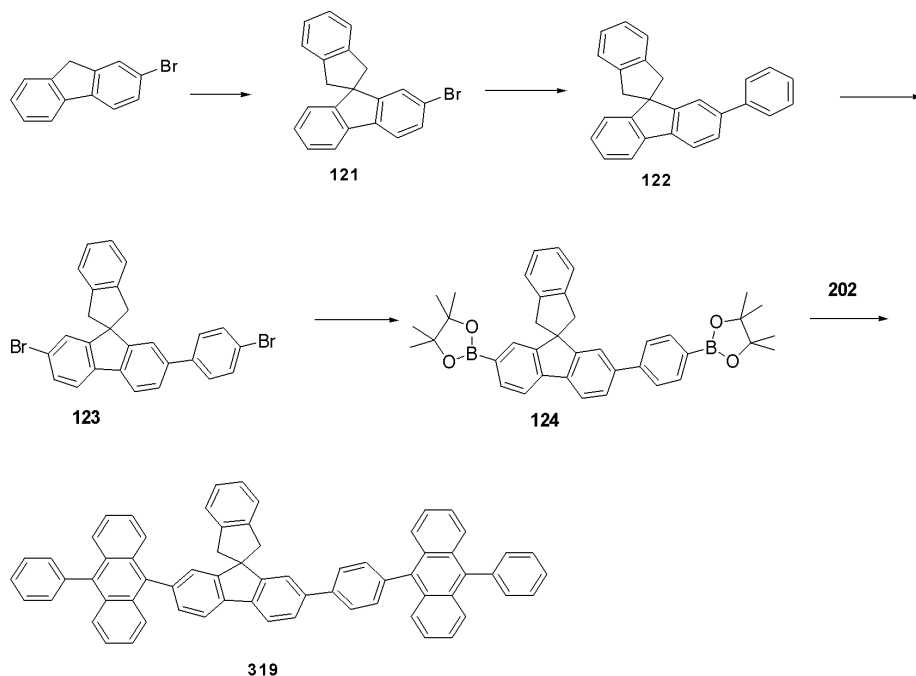
<194> 화합물 **157** 10.2g(16.9 mmol) 를 테트라히드로퓨란 140 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 26. mL(42.2 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 10.3 mL(50.6 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 18시간동안 교반했다. 유기층을 디클로로메탄 2000 mL로 추출하고 증류수 800 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 200 mL과 헥산 200 mL로 세척하여 화합물 **158** 6.0 g(8.6 mmol)을 얻었다.

<195> 화합물 **158** 3.0 g(4.3 mmol), 화합물 **202** 3.57 g(10.7 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.5 g(0.4 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 22 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.9 mmol), 톨루엔 60 mL을 혼합하고 100℃로 6시간 교반 후 상온으로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 2000 mL로 추출하고 증류수 1000 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 100 mL, 에틸아세테이트 100 mL, 테트라히드로퓨란 50 mL로 재결정해서 화합물 **318** 1.4 g(1.5 mmol, 수율 34 %)를 얻었다.

<196> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 1.65(s, 6H), 7.21 (t, 2H), 7.30-7.32 (m, 16H), 7.48 (d, 4H), 7.58-7.60 (m, 6H), 7.67-7.68 (m, 12H), , , 7.78(s, 2H), 7.90 (d, 2H)

<197> MS/FAB : 950.39(found), 951.2(calculated)

<198> [합성예 19] 화합물 319의 합성



<199>

<200> 포타슘 t-부톡사이드(K-t-BuO) 9 g(0.5 mol)을 테트라히드로퓨란 500 mL에 녹이고 여기에 2-브로모플루오렌 46.6 g(0.2 mol), 1,2-비스(브로모메틸)벤젠1,2-bis(bromomethyl) benzene 50.2 g(0.2 mol)를 테트라히드로퓨란 300 mL에 녹여서 0℃에서 넣었다. 25℃에서 2시간 교반하고 증류수를 넣었다. 디클로로메탄 400 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 15 : 1)하여 화합물 121 20.0 g(57 mmol)을 얻었다.

<201> 화합물 121 20.0 g(57 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 9.1 g(78 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4 g(5.7 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 150 mL, 톨루엔 300 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 102의 합성방법과 동일한 방법으로 화합물 122 15 g(43 mmol)을 얻었다.

<202> 화합물 122 15 g(95 mmol)을 디클로로메탄 100 mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 4.9 mL(95 mmol)을 디클로로메탄 35 mL에 녹여 천천히 넣고 0℃에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액으로 중성을 만들고 유기층을 디클로로메탄 200 mL으로 추출했다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 메탄올 40 mL과 n-헥산 50 mL으로 세척하고 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 25 : 1)하여 화합물 123 11 g(22 mmol)을 얻었다.

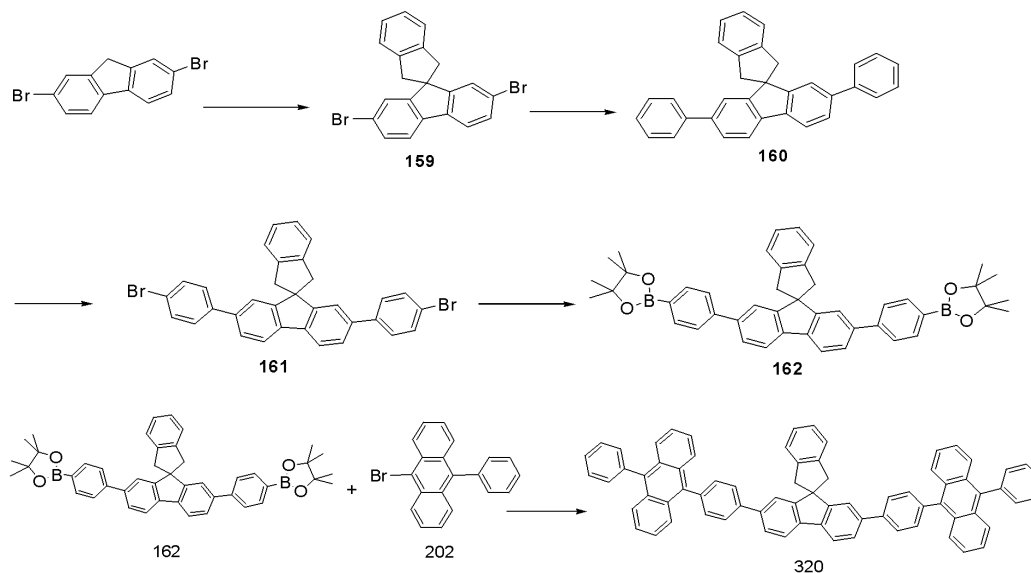
<203> 화합물 123 11 g(22 mmol)을 테트라히드로퓨란 100 mL에 녹이고 -78℃에서 n-BuLi 34.2 mL (54 mmol, 1.6M in n-hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸 -1,3,2-디옥시보로란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl -1,3,2-dioxaborolane) 10.8 mL(53 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 25℃에서 24시간동안 교반했다. 증류수 100 mL를 넣어서 반응을 종결시키고 유기층을 디클로로메탄 500 mL으로 추출하고 증류수 200 mL로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻어진 고체를 메탄올 45 mL과 n-헥산 37 mL으로 세척하고, 감압여과, 감압건조하여 화합물 124 4.6 g(7 mmol)을 얻었다.

<204> 화합물 124 3.0 g(5 mmol), 화합물 202 4.2 g(12.6 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.6 g(0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 25 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1.1 mmol), 톨루엔 60 mL에 섞고 100℃로 6시간 교반 후 25℃으로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 400 mL으로 추출하고 증류수 300 mL로 씻어 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 28 mL, 에틸 아세테이트 45 mL, 테트라히드로퓨란 60 mL으로 재결정해서 1.1 g의 화합물 319 (1.3 mmol, 수율 26 %)를 얻었다.

<205> ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 3.37(d, 2H), 3.62(d, 2H), 7.20-7.23(m, 6H), 7.30-7.36(m, 12H), 7.46-7.49(m, 4H), 7.53-7.55(m, 4H), 7.59-7.61(m, 2H), 7.65-7.69(m, 8H), 7.77(d, 2H), 7.90-7.92(d, 2H)

<206> MS/FAB: 848(found), 849.06(calculated)

<207> [합성에 20] 화합물 320의 합성



<208>

<210> 포타슘-t-부톡시드($\text{K}^t\text{O}bu$) 53.3 g(500 mmol)을 테트라히드로푸란 500 mL에 녹이고, 여기에 2,7-디브로모플루오렌 61.5 g(200 mmol), 1,2-비스(브로모메틸)벤젠(1,2-bis(bromomethyl)benzene) 50.2 g(190 mmol)를 테트라히드로푸란 400 mL에 녹여서 0℃에서 넣었다. 상온에서 2시간 교반하고 증류수 100 mL를 넣었다. 디클로로메탄 2000 mL로 추출하고 증류수 1000 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 실리카 겔럼크로마토그래피(에틸아세테이트 : n-헥산 = 1 : 30)하여 화합물 159 34.0 g(79 mmol)을 얻었다.

<211> 화합물 159 34.0 g(79 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 24.1 g(197 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 5.5 g(7.9 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 4000 mL, 톨루엔 500 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 102 합성과 동일한 방법으로 화합물 160 27 g(64 mmol)을 얻었다.

<212> 화합물 160 27 g(64 mmol)을 디클로로메탄 150 mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 6.6 mL(128 mmol)을 디클로로메탄 50 mL에 녹여 천천히 넣고 0℃에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액으로 중성을 만들고 유기층을 디클로로메탄 2000 mL로 추출하고 증류수 2000 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 200 mL과 n-헥산 200 mL로 씻어 주고 실리카겔 컬럼크로마토그래피(디클로로메탄 : 헥산 = 1 : 15)하여 화합물 161 13.6 g(23 mmol)을 얻었다.

<213> 화합물 161 13.6 g(23 mmol)을 테트라히드로푸란 100 mL에 녹이고 -78℃에서 n-BuLi 36.7 mL (58 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 14.4 mL(70 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 19시간동안 교반했다. 증류수 50 mL를 넣어서 반응을 종결시키고 유기층을 디클로로메탄 1500 mL로 추출하고 증류수 1000 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 300 mL와 n-헥산 300mL로 세척하고 건조하여 화합물 162 6.5 g (9 mmol)을 얻었다.

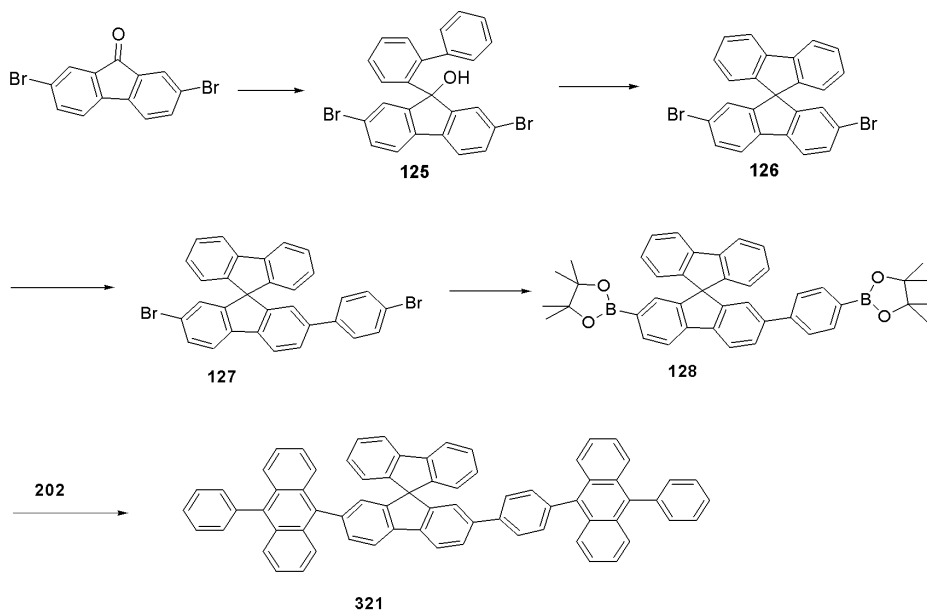
<214> 화합물 162 3.0 g(4.5 mmol), 화합물 202 4.2 g(11.2 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.51 g(0.4 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 22 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.9 mmol), 톨루엔 60 mL에 섞고 100℃로 6시간 교반 후 상온으로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 1000 mL로 추출하고 증류수 500 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 100 mL, 에틸아세테이트 100mL, 테트라히드로푸란 50 mL로 재결정해서 화합물 320 1.0 g(1.1 mmol, 수율 24 %)를 얻었다.

<215> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 3.45(s, 4H), 7.20-3.22 (m, 6H), 7.32 (m, 12H), 7.46(d, 4H), 7.55 (d,

8H), 7.60(d, 2H), 7.68 (d, 8H), 7.78 (s, 2H), 7.90 (d, 2H)

MS/FAB : 924.38(found), 925.16(calculated)

[합성에 21] 화합물 321의 합성



마그네슘 1.9 g(25.6 mmol)에 디에틸 에테르 10 mL를 넣고 디에틸 에테르 20 mL에 묶인 2-브로모비페닐(2-Bromobiphenyl) 5 g(21.6 mmol)을 천천히 적가 하고 3시간 동안 환류 교반 하였다. 디에틸에테르 40 mL에 2,7-디브로모플루오레논(2-Bromofluorenone) 6.7g (20mmol)을 녹인 후 이것을 앞서 제조한 혼합물에 넣었다. 12시간 동안 환류 교반 하고 상온으로 냉각하여 이때 생긴 침전물을 감압 여과 하여 아세트산 용액 40mL에 녹여 환류 시켰다. 환류 시키면서 진한염산을 천천히 적가 하고 4시간 후에 반응을 완료하여 5.2 g(10.9 mmol)의 화합물 126를 얻었다.

화합물 126 10 g(21.08 mmol), 4-브로보페닐보론산(4-bromophenylboronic acid) 4.23 g(21.1 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 2.43 g(2.1mmol), 1.0 M 탄산칼륨수용액 105mL, 디에틸렌글리콜(DME) 100 mL를 섞었다. 80℃로 12시간 환류 교반하고 상온으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 200 mL로 추출하여 증류수 200 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 유기층을 건조하고 감압 증류했다. 이것을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 7 : 1)하여 화합물 127 2.4 g(4.4 mmol)을 얻었다.

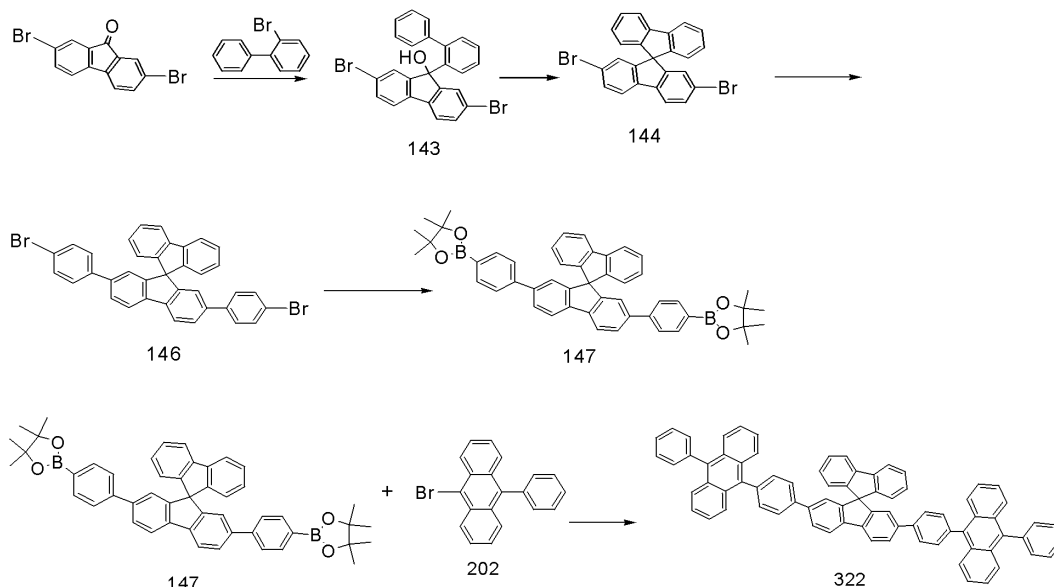
화합물 127 2.4 g(4.4 mmol) 을 테트라히드로퓨란 50mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 6.8 mL (10.1mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 2.66 mL(13.1 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 하루 교반했다. 증류수 30 mL를 넣어서 반응을 종결하고 유기층을 디클로로메탄 200 mL로 추출하여 증류수 200mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 100mL와 n-헥산 100mL로 세척하고, 감압여과, 감압건조하여 화합물 128 2.0 g (3.1 mmol)을 얻었다.

화합물 128 2.0 g(3.1 mmol), 화합물 202 2.6 g(7.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.4g(0.3 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 16 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.34 mL(0.6 mmol), 톨루엔 40 mL를 섞고 100℃로 6시간 교반 후 상온으로 냉각한다. 유기층을 디클로로메탄 250 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻어진 고체를 아세톤 30 mL, 에틸아세테이트 30 mL, 테트라히드로퓨란 20 mL로 재결정해서 0.8 g의 화합물 321 (0.9 mmol, 수율 29 %)를 얻었다.

^1H NMR(200MHz, CDCl_3) : δ = 7.16-7.22(m, 6H), 7.31-7.36(m, 14H), 7.46-7.50(m, 4H), 7.53-7.55(m, 4H), 7.59-7.61(m, 2H), 7.65-7.69(m, 8H), 7.71-7.73(m, 2H), 7.77(d, 2H), 7.90-7.92(d, 2H)

MS/FAB: 896(found), 897.10(calculated)

<225> [합성예 22] 화합물 322의 합성



<226>

<227>

마그네슘 1.9 g(25.6 mmol)에 디에틸 에테르 10 mL를 넣고 디에틸 에테르 20 mL에 물린 2-브로모비페닐(2-Bromobiphenyl) 5 g(21.6 mmol)을 천천히 적가 하고 3시간동안 환류 교반하였다. 디에틸 에테르 40 mL에 2,7-디브로모플루오레논(2-Bromofluorenone) 6.7 g(20 mmol)을 녹인 후 이것을 앞서 제조한 반응 혼합물에 넣었다. 12시간 동안 환류 교반 하고 상온으로 냉각하여 이때 생긴 침전물을 감압 여과 하여 아세트산 용액 40 mL에 녹여 환류 교반 하였다. 환류 시키면서 진한염산을 천천히 적가 하고 4시간 후에 반응을 완료시켜서 5.2 g(10.9 mmol)의 화합물 144를 얻었다.

<228>

화합물 144 10 g(21.1 mmol), 4-브로모페닐보론산(4-bromophenylboronic acid) 4.2 g(42.2 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 2.4 g(2.1 mmol), 2.0 M 탄산칼륨수용액 105 mL, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol) 100 mL를 혼합하였다. 80℃로 12시간 환류 교반하고 상온으로 냉각하고 유기층을 디클로로메탄 700 mL로 추출하여 증류수 400 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 유기층을 건조하고 감압 증류했다. 이것을 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 7 : 1)하여 화합물 146 2.7 g(4.4 mmol)을 얻었다.

<229>

화합물 146 2.7 g(4.4 mmol) 을 테트라히드로푸란 50 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 6.8 mL(10.1 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 2.66 mL(13.1 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 하루 교반했다. 증류수 20 mL를 넣어서 반응을 종결하고 유기층을 디클로로메탄 500 mL로 추출하여 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 100 mL와 n-헥산 100 mL로 세척하여 화합물 147 2.2 g (3.1 mmol)을 얻었다.

<230>

화합물 147 2.2 g(3.1 mmol), 화합물 202 2.6 g(7.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.35 g(0.3 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 16 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.3 mL(0.6mmol), 톨루엔 40 mL를 섞고 100℃로 6시간 교반 후 상온으로 냉각한다. 유기층을 디클로로메탄 500 mL로 추출하고 증류수 300mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻어진 고체를 아세톤 50 mL, 에틸아세테이트 50 mL, 테트라하드로푸란 30 mL로 재결정해서 화합물 322 0.9 g(1.0 mmol, 수율 32 %)를 얻었다.

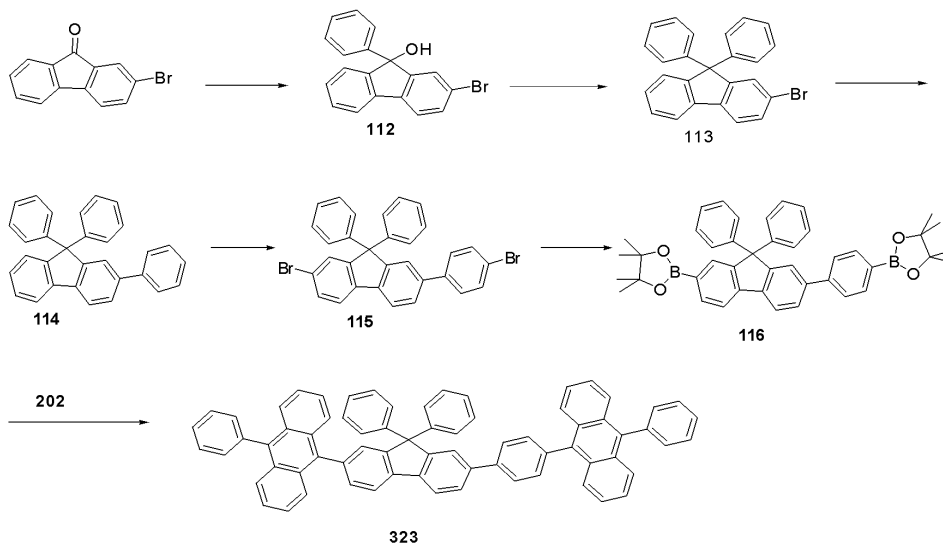
<231>

^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ 7.04-7.08 (m, 6H), 7.15 (t, 4H), 7.20(t, 2H), 7.30 (t, 12H), 7.45-7.55 (m, 12H), 7.60-7.69 (m, 10H), 7.79 (d, 2H), 7.89 (d, 2H)

<232>

MS/FAB : 974.39(found), 975.22 (calculated)

<233> [합성에 23] 화합물 323의 합성



<235>

<236> 마그네슘 4.9 g(200 mmol)에 디에틸 에테르 50 mL를 넣고 디에틸 에테르 150 mL에 물린 브로모벤젠(Bromobenzene) 31.4 g(200 mmol)을 천천히 적가 한 후 4시간동안 환류교반한 후 디에틸 에테르 40 mL에 2-브로모플루오레논(2-Bromofluorenone) 25.9 g(100 mmol)을 녹인 후 이것을 앞서 제조한 그리냐드(Grignard) 용액에 적가 하고 12시간 동안 환류 시켰다. 이때 생긴 침전물을 여과하여 얻은 화합물 112 15 g (36 mmol)을 벤젠 145 mL에 녹여 가열하면서 트리플루오로메탄설포산 6.6 mL(72 mmol)를 천천히 적가 했다. 30분 후에 반응 용액을 차가운 포화 탄산나트륨 수용액 400 mL에 가한다. 에틸 아세테이트 370 mL로 유기층을 추출하고 증류수 350 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하여 화합물 113 15.3 g(38.5 mmol)을 얻었다.

<237> 화합물 113 23.0 g(58 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 10.6 g(87 mmol), PdCl2(PPh3)2 4.1 g(5.8 mmol), 2 M 탄산나트륨 수용액 150 mL, 톨루엔 300 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 102 합성과 동일한 방법으로 화합물 114 11 g(32 mmol) 을 얻었다.

<238> 화합물 114 4.7 g(12 mmol) 을 디클로로메탄 60 mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 1.4 mL(27 mmol)을 디클로로메탄 15 mL에 녹여 천천히 넣는다. 0℃ 에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨 수용액 30 mL으로 중성을 만들고 유기층을 디클로로메탄 240 mL으로 추출하며 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류했다. 메탄올 50 mL과 n-헥산 50 mL으로 세척하고 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 5 : 1) 하여 화합물 115 5.5 g(10 mmol)을 얻었다.

<239> 화합물 115 10.9 g(19.8 mmol)을 테트라히드로퓨란 100 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 32.3 mL (51.6 mmol, 1.6 M in hexane)을 천천히 넣었다. 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy- 4,4,5,5- tetramethyl - 1,3,2-dioxaborolane) 12.2 mL(59 mmol)을 -78℃에서 넣은 다음 온도를 서서히 올리고 25℃에서 18시간동안 교반하였다. 증류수 50 mL를 넣어 반응을 종결하고 유기층을 디클로로메탄 300 mL으로 추출하여 증류수 300 mL로 세척하여 주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 해서 얻어진 고체를 메탄올 200 mL과 n-헥산 200 mL으로 세척 후 감압건조하여 화합물 116 6.9 g(10 mmol)을 얻었다.

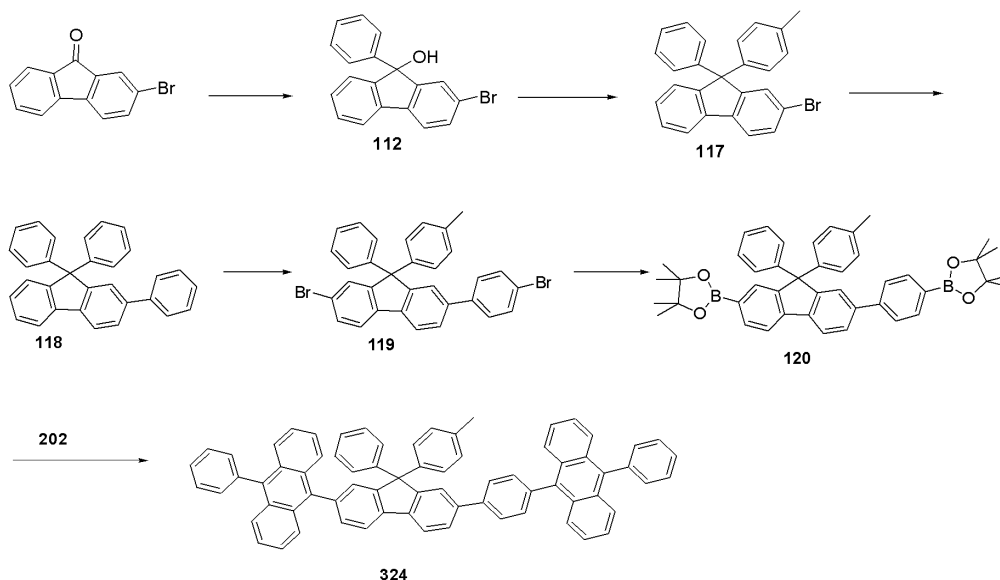
<240> 화합물 116 3.3 g(5.2 mmol), 화합물 202 5.2 g(15.5 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh3)4) 0.6 g(0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 26 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1 mmol) , 톨루엔 80 mL을 섞고 100℃로 4시간 교반 후 25℃으로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 300 mL으로 추출하고 증류수 300 mL로 세척하여 준다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류한다. 아세톤 300 mL, 에틸 아세테이트 300 mL, 테트라히드로퓨란 270 mL으로 재결정하여 감압건조 후 화합물 323 2.4 g(2.7 mmol, 수율 52 %)를 얻었다.

<241> ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃) : δ = 7.04-7.15(m, 10H), 7.21-7.23(m, 2H), 7.30-7.36(m, 12H), 7.46-7.49(m, 4H), 7.53-7.55(m, 4H), 7.59-7.61(m, 2H), 7.65-7.69(m, 8H), 7.77(d, 2H), 7.90-7.92(d, 2H)

<242> MS/FAB: 899.67(found), 899.12(calculated)

<243>

[합성에 24] 화합물 324의 합성



<244>

<245>

마그네슘 4.9 g(200 mmol)에 디에틸 에테르 50mL를 넣고 디에틸 에테르 150 mL에 물린 브로모벤젠(Bromobenzene) 31.4 g(200 mmol)을 천천히 적가한 후 3시간동안 환류 교반시키고 디에틸 에테르 40 mL에 2-브로모플루오레논(2-Bromofluorenone) 25.9 g(100 mmol)을 녹인 후 이것을 앞서 제조한 그리냐드 반응 혼합물에 적가했다. 12시간동안 환류,교반시키고 이때 생긴 침전물을 여과하여 얻은 화합물 112 15 g(36 mmol)을 톨루엔용매 145mL에 녹여 가열하였다. 가열하면서 트리플루오로메탄설포닉엑시드 6.6 mL(72 mmol) 천천히 적가 하고 30분 후에 반응 용액을 차가운 포화 탄산나트륨 수용액 40 mL에 넣었다. 에틸아세테이트 350 mL로 유기층을 추출하고 증류수 400 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하여 화합물 117 14.5g (35.25 mmol)을 얻었다.

<246>

화합물 117 23.0 g(580 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 10.6 g(870 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.1 g(58 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 150 mL, 톨루엔 300 mL, 에탄올 100mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 102 합성과 같은 방법으로 해서 화합물 118 17.5 g(42mmol)을 얻었다.

<247>

화합물 118 10 g(24 mmol)을 디클로로메탄 80mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 2.8 mL(53 mmol)을 디클로로메탄 25 mL에 녹여 천천히 넣고 0℃에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액 30mL로 중성을 만들고 디클로로메탄 300 mL로 추출했다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 100mL와 n-헥산 100 mL로 세척 하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 7 : 1)하여 화합물 119 12.4 g(22 mmol)을 얻었다.

<248>

화합물 119 10 g(17 mmol)을 테트라히드로퓨란 100 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 27.6 mL(44 mmol, 1.6M in n-hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy -4,4,5,5-tetramethyl -1,3,2 -dioxaborolane) 10.8 mL (53 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 25℃에서 24시간 교반했다. 디클로로메탄 200 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 200 mL와 n-헥산 200 mL로 세척하여 화합물 120 5.9 g(9 mmol)을 얻었다.

<249>

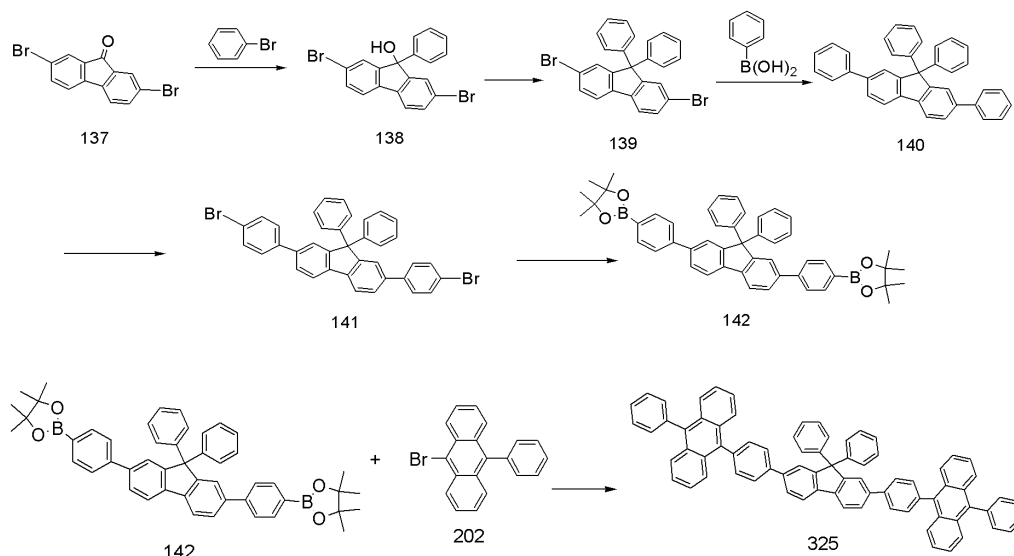
화합물 120 3.0 g(4.5 mmol), 화합물 202 3.8 g(11.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 0.5 g(0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 22 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.9 mmol), 톨루엔 60 mL을 넣고 100℃로 6시간 교반 후 25℃로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 200 mL로 추출하고 증류수 200 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 50 mL, 에틸아세테이트 50 mL, 테트라히드로퓨란 20 mL로 재결정해서 1.5 g의 화합물 324 (1.6 mmol, 수율 36 %)를 얻었다.

<250>

^1H NMR(200 MHz, CDCl_3) : δ = 2.35(s, 3H), 6.92-6.94(d, 4H), 7.07-7.14(m, 5H), 7.21-7.23(m, 2H), 7.30-7.36(m, 12H), 7.46-7.49(m, 4H), 7.53-7.55(m, 4H), 7.59-7.61(m, 2H), 7.65-7.69(m, 8H), 7.77(d, 2H), 7.90-7.92(d, 2H)

<251> MS/FAB: 913.2(found), 913.15(calculated)

<252> [합성에 25] 화합물 325의 합성



<253>

<254> 마그네슘 4.9 g(200 mmol)에 디에틸 에테르 50 mL를 넣고 디에틸 에테르 150 mL에 물린 브로모벤젠(Bromobenzene) 31.4 g(200 mmol)을 천천히 적가하고 3시간 동안 환류 교반하였다. 디에틸 에테르 40 mL에 2,7-디브로모플루오레논(2, 7-dibromofluorenone) 33.8 g (100 mmol)을 녹인 후 앞서 제조한 반응 혼합물에 적가 하고 12시간 동안 환류 교반 하였다. 이때 생긴 침전물을 여과하여 얻은 화합물 138 15 g(36 mmol)을 벤젠 145 mL에 녹여 가열하면서 트리플루오로메탄설폰산 6.6 mL(72 mmol) 천천히 적가 하였다. 30분 후에 반응 용액을 차가운 포화 탄산나트륨 수용액 400 mL에 넣었다. 에틸아세테이트 800 mL로 유기층을 추출하고 증류수 600 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하여 화합물 139 18.3 g(38.5 mmol)을 얻었다.

<255> 화합물 139 27.6 g(58 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 21.2 g(174mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ 4.1g(5.8 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 300 mL, 톨루엔 500 mL, 에탄올 200 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 134 합성과 동일한 방법으로 화합물 140 15.5 g(32 mmol)을 얻었다.

<256> 화합물 140 5.6 g(12 mmol)을 디클로로메탄 60 mL에 녹이고 -5℃에서 브롬인(bromine) 1.42 mL(27 mmol)을 디클로로메탄 15 mL에 녹여 천천히 넣었다. 0℃ 에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액 70 mL로 중성을 만들고 디클로로메탄 700 mL로 추출하며 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 했다. 메탄올 300 mL과 n-헥산 300 mL로 세척하고 실리카 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 8 : 1) 분리 하여 화합물 141 6.3 g(10 mmol)을 얻었다.

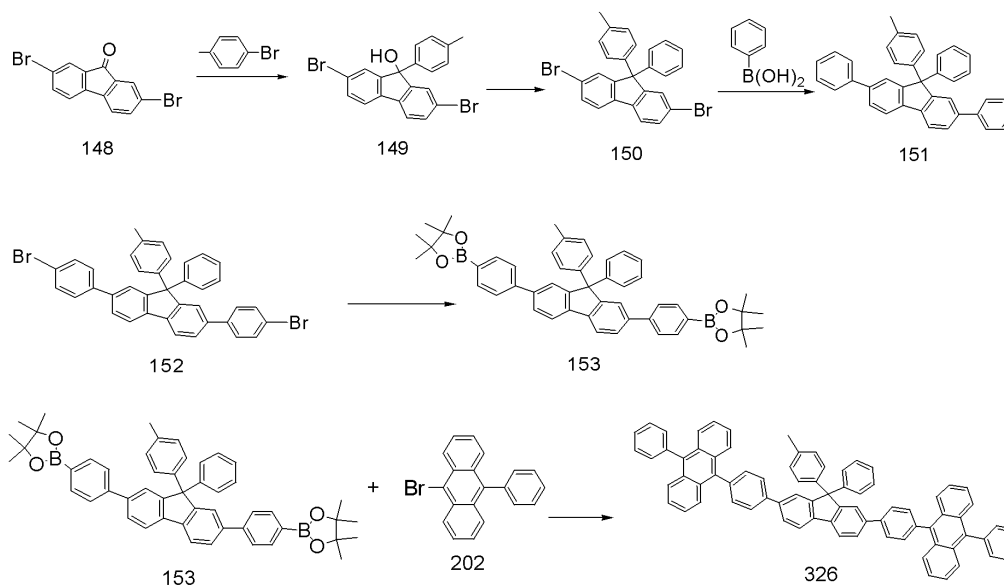
<257> 화합물 141 12.4g(19.8 mol)을 테트라히드로퓨란 100 mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 32.3 mL (51.6 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣었다. 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl- 1,3,2- dioxaborolane) 12.2 mL(59 mmol)을 -78℃에서 넣은 다음 온도를 서서히 올리고 상온에서 하루 교반했다. 디클로로메탄 1500 mL로 추출하고 증류수 500 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 해서 얻어진 고체를 메탄올 500mL와 n-헥산 500 mL으로 세척하고, 건조하여 화합물 142 7.2 g(10 mmol)을 얻었다.

<258> 화합물 142 3.7 g(5.2 mmol), 화합물 202 5.2 g(15.5mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.6 g(0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 26 mL, 알리퀴트336(aliquat336) 0.6 mL(1.0 mmol), 톨루엔 80 mL을 섞고 100℃로 4시간 교반 후 상온으로 냉각했다. 디클로로메탄 700 mL로 추출하고 증류수 500 mL로 세척 하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 100 mL, 에틸아세테이트 50 mL, 테트라히드로퓨란 30 mL로 재결정해서 2.7 g의 화합물 325 (2.8 mmol, 수율 54 %)를 얻었다.

<259> ¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) : δ = 7.04-7.08 (m, 6H), 7.15 (t, 4H), 7.20(t, 2H), 7.30 (t, 12H), 7.45-7.55 (m, 12H), 7.60-7.69 (m, 10H), 7.79 (d, 2H), 7.89 (d, 2H)

<260> MS/FAB : 974.39(found), 975.22 (calculated)

<261> [합성예 26] 화합물 326의 합성



<264> 마그네슘 4.9 g(200 mmol)에 디에틸 에테르 50 mL를 넣고 디에틸 에테르 150 mL에 묶힌 1-브로모-4-메틸벤젠(1-bromo-4-methylbenzene) 34.2 g(200 mmol)을 천천히 적가 했다. 3시간동안 환류 교반시키고 디에틸 에테르 40 mL에 2,7-디브로모플루오레논(2,7-dibromofluorenone) 33.8g (100 mmol)을 녹인 후 앞서 제조한 반응 혼합물에 적가 했다. 12시간 동안 환류 교반 시키고 이때 생긴 침전물을 여과하여 얻은 화합물 **149** 15g(35 mmol)을 톨루엔 145 mL에 녹여 가열하였다. 가열하면서 트리플루오로메탄설폰산 6.6 mL(72 mmol) 천천히 적가 하고 30분 후에 반응 용액을 차가운 포화 탄산나트륨 수용액 400 mL에 넣었다. 에틸아세테이트 700 mL로 유기층을 추출하고 증류수 500 mL로 세척하였다. 황산 마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하여 화합물 **150** 14.5 g(30.6 mmol)을 얻었다.

<265> 화합물 **150** 23.0 g(47 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 10.6 g(87 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 4.11 g(5.8 mmol), 2 M 탄산나트륨 수용액 15 mL, 톨루엔 300 mL, 에탄올 100 mL를 넣고 100℃로 12시간 교반했다. 화합물 102 합성과 같은 방법으로 해서 화합물 **151** 17.5 g(36mmol) 을 얻었다.

<266> 화합물 **151** 11.6 g(24 mmol)을 디클로로메탄 80 mL에 녹이고 -5℃에서 브로민(bromine) 2.76 mL(53 mmol)을 디클로로메탄 25 mL에 녹여 천천히 넣고 0℃에서 2시간 교반 후 25℃에서 12시간 교반했다. 수산화칼륨(KOH) 수용액으로 중성을 만들고 디클로로메탄 800 mL로 추출했다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻은 고체를 메탄올 100 mL와 n-헥산 100 mL로 씻어주고 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 7 : 1)하여 화합물 **152** 12.4 g(19 mmol)을 얻었다.

<267> 화합물 **152** 11 g(17 mmol) 을 테트라히드로푸란 100mL에 녹이고 -78℃ 에서 n-BuLi 27.6 mL (44 mmol, 1.6M in hexane)을 천천히 넣고 30분 교반 후 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥시보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 10.8 mL(53 mmol)을 -78℃에서 넣었다. 온도를 서서히 올리고 상온에서 하루 교반한다. 디클로로메탄 1000 mL로 추출하고 증류수 500 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류 하여 얻어진 고체를 메탄올 300 mL와 n-헥산 200 mL로 씻어주고 화합물 **153** 5.9 g (8 mmol)을 얻었다.

<268> 화합물 **153** 3.3 g(4.5 mmol), 화합물 **202** 3.8 g(11.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.5 g(0.5 mmol), 1.0 M 탄산칼륨 수용액 22 mL, 알라퀴트336(aliquat336) 0.5 mL(0.9 mmol), 톨루엔 60 mL을 넣고 100℃로 6시간 교반 후 상온으로 냉각했다. 유기층을 디클로로메탄 800 mL으로 추출하고 증류수 400 mL로 세척하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하여 얻은 고체를 아세톤 100 mL, 에틸아세테이트 100 mL, 테트라히드로퓨란 50 mL로 재결정해서 화합물 **326** 1.5 g(1.5 mmol, 수율 33 %)를 얻었다.

<269> ^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz) : δ = 7.15-7.19(m, 4H), 7.21(d 2H), 7.32-7.36(m, 14H), 7.48-7.56 (m, 12H),

7.60-7.68 (m, 10H), 7.72-7.78 (m, 4H), 7.90(d, 2H)

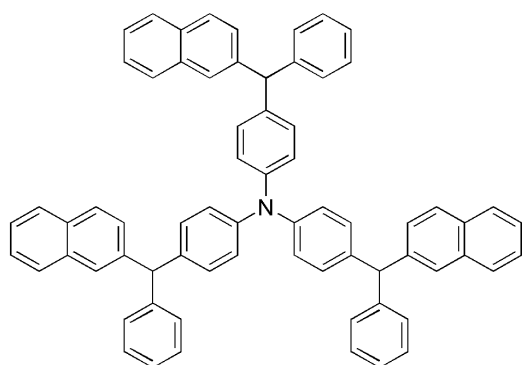
MS/FAB : 972.38(found), 973.21(calculated)

[실시예 1] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자의 제조

본 발명의 발광 재료를 호스트 재료로 사용하여 도1에 도시된 바와 같이 OLED 소자를 제작하였다.

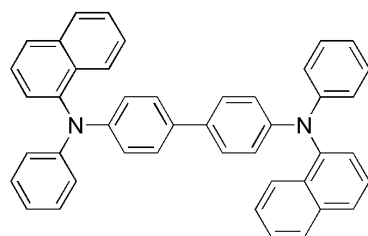
우선, OLED용 글래스(1)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)(2)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 2-TNATA (4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층(3)을 증착하였다.



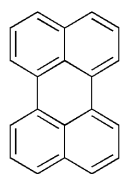
2-TNATA

이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 NPB(N,N'-bis(α -naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층(4)을 증착하였다.



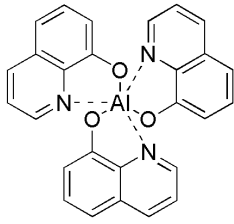
NPB

정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층(5)을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한 쪽 셀에 발광 재료로 본 발명에 따른 화합물(예 : 화합물 325)을 넣고, 또 다른 셀에는 하기 구조를 가진 페릴렌(perylene)을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

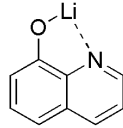


perylene

이어서 전자전달층(6)으로써 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)(Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층(7)으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



Alq



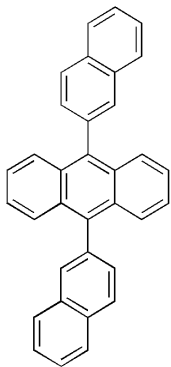
Liq

<281>

<282> OLED 소자에 사용된 각 재료들은, 각각 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

<283> [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자를 제조

<284> 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층(3), 정공전달층(4)을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 청색 발광 재료인 DNA(dinaphthylanthracene)을 넣고, 다른 셀에 다른 청색 발광 재료인 페릴렌(perylen)을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층(5)을 증착하였다.



DNA

<285>

<286> 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층(6)과 전자주입층(7)을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

<287> [실시예 2] 제조된 OLED 소자의 발광 특성

<288> 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 500 cd/m^2 및 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 측정하여 하여 표 1에 나타내었다. 특히 청색 발광 재료의 경우, 저휘도 영역과 패널에서 적용되는 휘도에서의 발광 특성이 매우 중요하므로 이를 반영하기 위하여 $2,000 \text{ cd/m}^2$ 정도 되는 휘도 데이터를 기준으로 하였다.

[표 1]

No.	발광재료 1	발광재료 2	EL peak (nm)	발광효율(cd/A)		색좌표		발광효율/Y
				@500 cd/m ²	@2,000 cd/m ²	X	Y	
1	301	perylene	456,484	4.8	3.9	0.161	0.198	24.2
2	302	perylene	455,484	4.7	3.4	0.160	0.195	24.1
4	306	perylene	458,484	4.9	5.0	0.165	0.210	23.3
5	307	perylene	455,483	4.7	4.5	0.158	0.190	24.7
6	309	perylene	450,481	3.9	3.5	0.154	0.168	23.2
7	310	perylene	457,482	4.9	4.3	0.158	0.203	23.6
8	311	perylene	456,484	4.7	4.2	0.159	0.200	23.5
9	313	perylene	458,484	5.0	4.4	0.158	0.208	24.0
10	314	perylene	456,484	5.0	4.2	0.155	0.190	26.3
11	315	perylene	458,482	4.8	4.2	0.155	0.205	23.4
12	316	perylene	459,482	5.3	4.6	0.158	0.207	25.6
13	318	perylene	448,476	3.4	2.8	0.149	0.159	21.4
14	319	perylene	452,483	3.3	2.9	0.155	0.173	18.5
15	320	perylene	452,482	3.0	2.8	0.153	0.172	17.4
16	322	perylene	456,482	4.7	4.2	0.156	0.186	25.3
17	323	perylene	456,484	5.1	4.9	0.163	0.196	26.0
18	324	perylene	456,485	5.3	5.2	0.159	0.191	27.7
19	325	perylene	456,482	5.2	5.3	0.159	0.188	27.6
20	326	perylene	454,482	5.5	5.1	0.158	0.179	30.7
비교예 1	DNA	perylene	456,484	4.4	3.6	0.160	0.200	22.3

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 양자 효율과 유사한 경향을 나타내는 "발광효율/Y"값을 기준으로, 널리 알려져 있는 종래의 발광재료인 DNA:perylene를 함유하는 OLED 소자인 비교예와 본 발명에 따른 유기 발광 화합물들을 발광재료로 사용한 OLED 소자를 비교하였을 때 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광재료로 사용한 OLED 소자가 더 높은 "발광효율/Y"값을 나타내었다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물이 높은 "발광효율/Y"값을 나타내는 것으로서, 본 발명의 유기 발광 화합물들이 높은 양자효율을 갖는 재료라는 것을 알 수 있었으며, 또한 본 발명의 유기 발광 화합물들은 종래의 발광 화합물보다 좋은 색좌표를 가지면서도 높은 효율을 구현할 수 있음을 알 수 있었다.

상기의 결과들과 미국특허공보 제6479172 호에 공지된 종래의 플루오렌 또는 인데노플루오렌 구조를 갖는 발광 화합물이 25mA/cm²에서 350 내지 414 cd/m²임을 바탕으로 보면 본 발명에 따른 화합물이 플루오렌 또는 인데노플루오렌의 아릴고리에 안트라세닐기 또는 안트라세닐기가 치환된 아릴기를 도입함으로써 발광효율이 높아짐을 알 수 있다. 특히, 발광색 측면에서도 순청색에 가까운 우월한 특성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한, 표 1로부터 고전류밀도에서의 효율 저하 현상도 적음을 알 수 있다.

따라서 본 발명의 유기 발광 화합물은 고효율의 청색 발광 재료로 사용될 수 있고, 기존의 풀컬러 OLED의 휘도, 소비전력 및 수명 면에서 커다란 장점을 가지고 있다.

도 2는 본 발명의 발광 재료인 326과 비교예 1의 EL 스펙트럼을 도시하였고, 도 3 내지 도 5는 본 발명의 발광 재료인 326을 함유한 OLED의 전류밀도-전압 특성, OLED의 휘도-전압 특성, OLED의 발광효율-전류밀도 특성을 도시한 것이며, 도 6 내지 도 8은 본 발명의 발광 재료인 314를 청색 발광 물질로 사용한 OLED의 전류밀도-전압 특성, OLED의 휘도-전압 특성, 발광효율-전류밀도 특성을 도시한 것이다.

발명의 효과

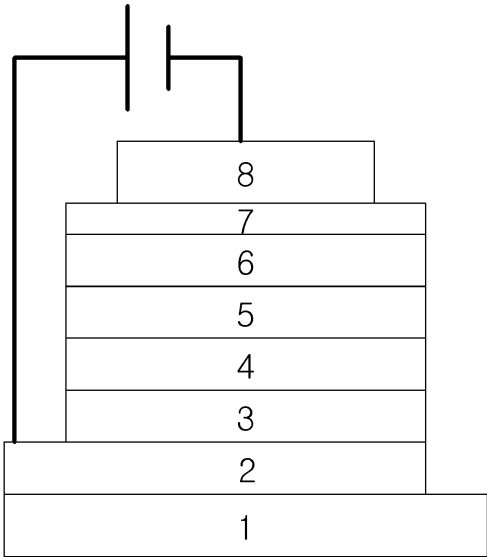
<296> 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

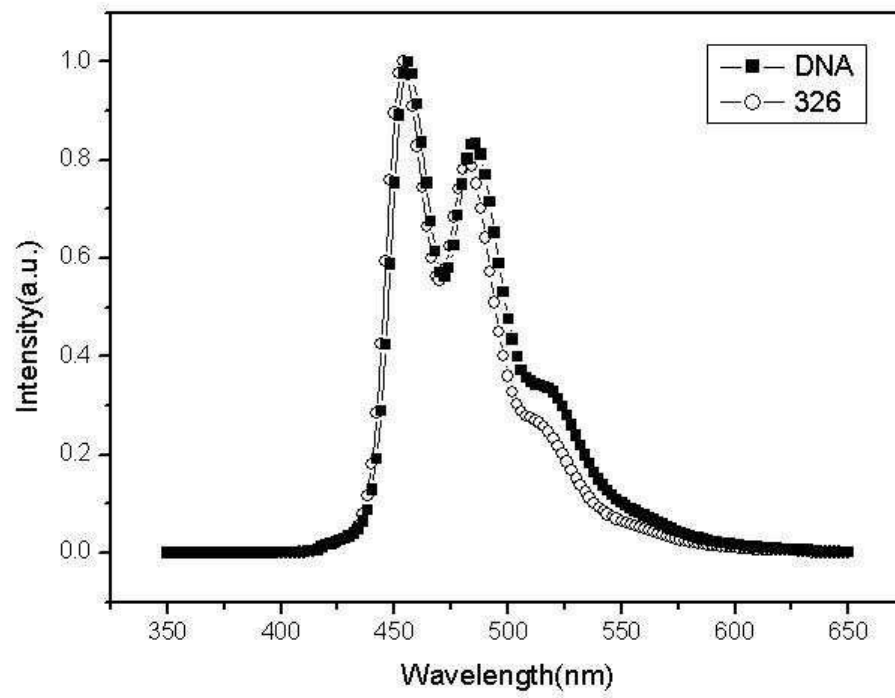
- <1> 도 1은 OLED의 단면도이고,
- <2> 도 2은 본 발명에 따른 발광 재료인 326과 비교예 1의 EL 스펙트럼을 도시한 것이고,
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 발광 재료인 326을 함유한 OLED의 전류밀도-전압 특성이며,
- <4> 도 4는 본 발명에 따른 발광 재료인 326을 함유한 OLED의 휘도-전압 특성이고,
- <5> 도 5는 본 발명에 따른 발광 재료인 326을 함유한 OLED의 발광효율-전류밀도 특성이다.
- <6> 도 6은 본 발명에 따른 발광 재료인 314를 함유한 OLED의 전류밀도-전압 특성이며,
- <7> 도 7은 본 발명에 따른 발광 재료인 314를 함유한 OLED의 휘도-전압 특성이고,
- <8> 도 8은 본 발명에 따른 발광 재료인 314를 함유한 OLED의 발광효율-전류밀도 특성이다.
- <9> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <10> 1 : OLED용 글래스 2 : ITO 박막 3 : 정공주입층
- <11> 4 : 정공전달층 5 : 발광층 6 : 전자전달층
- <12> 7 : 전자주입층 8 : Al 음극

도면

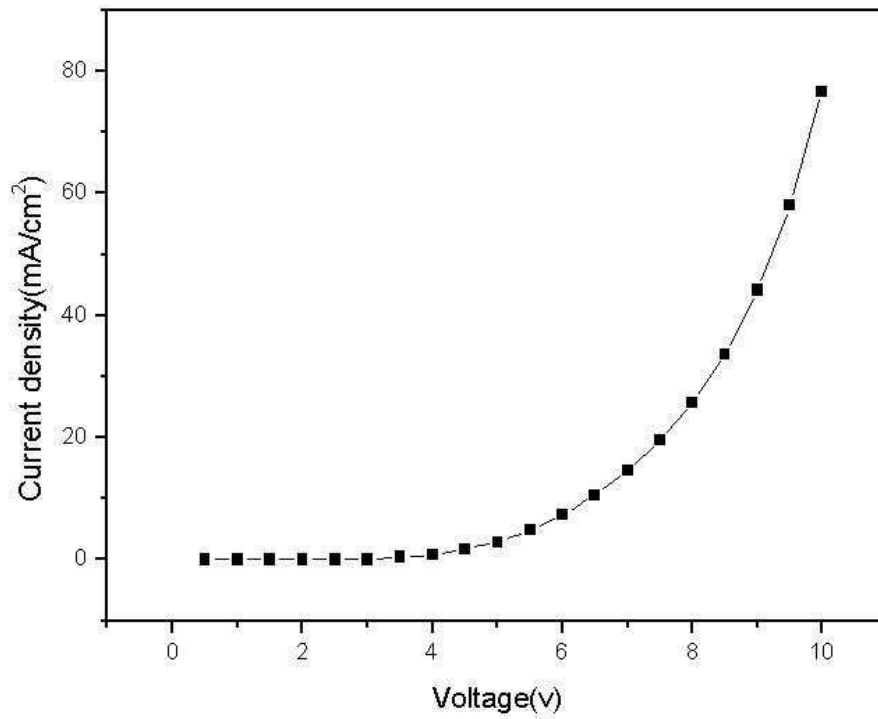
도면1



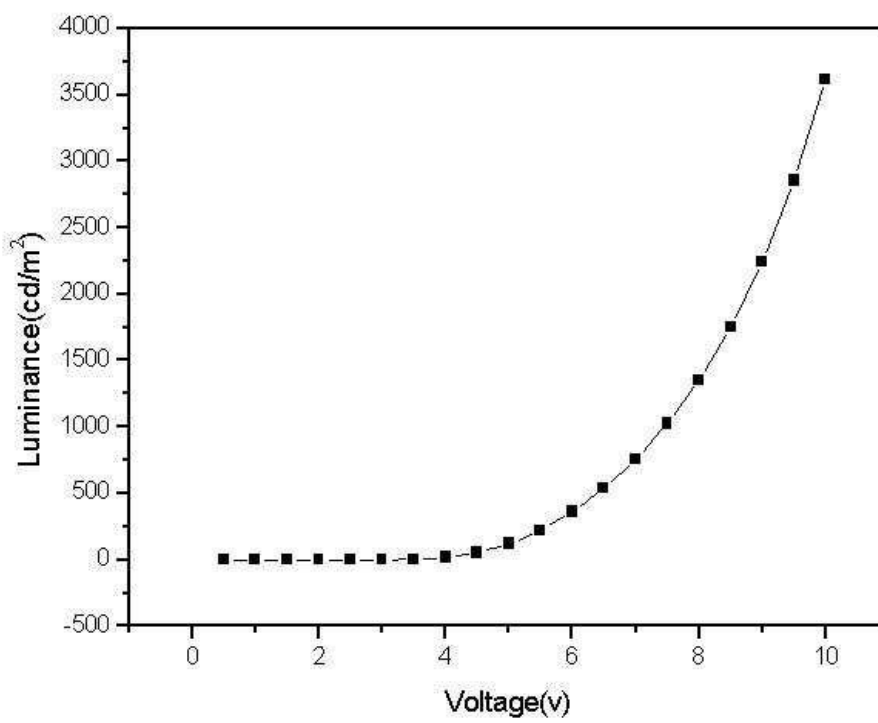
도면2



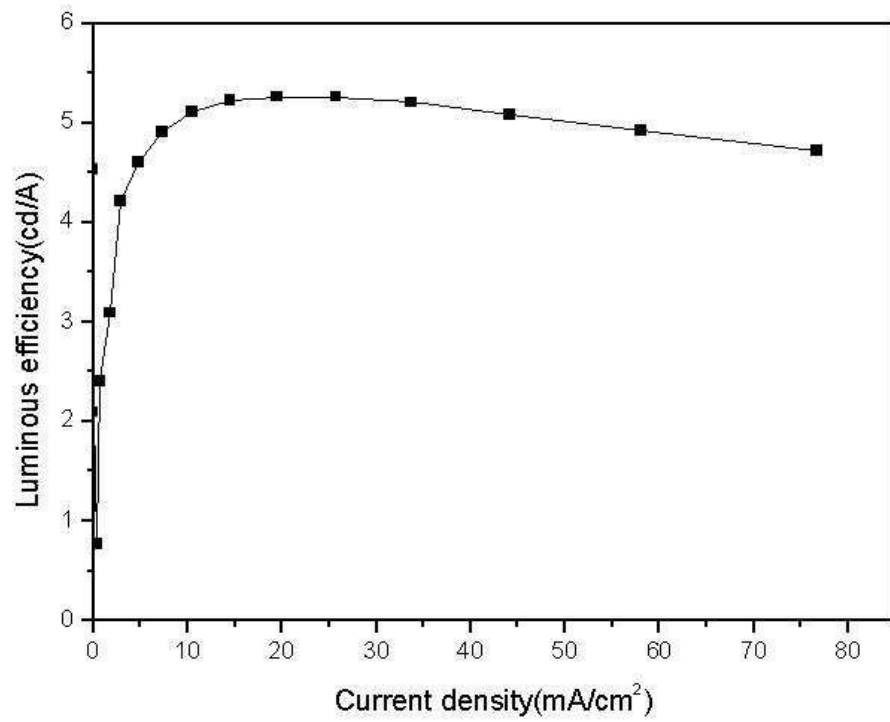
도면3



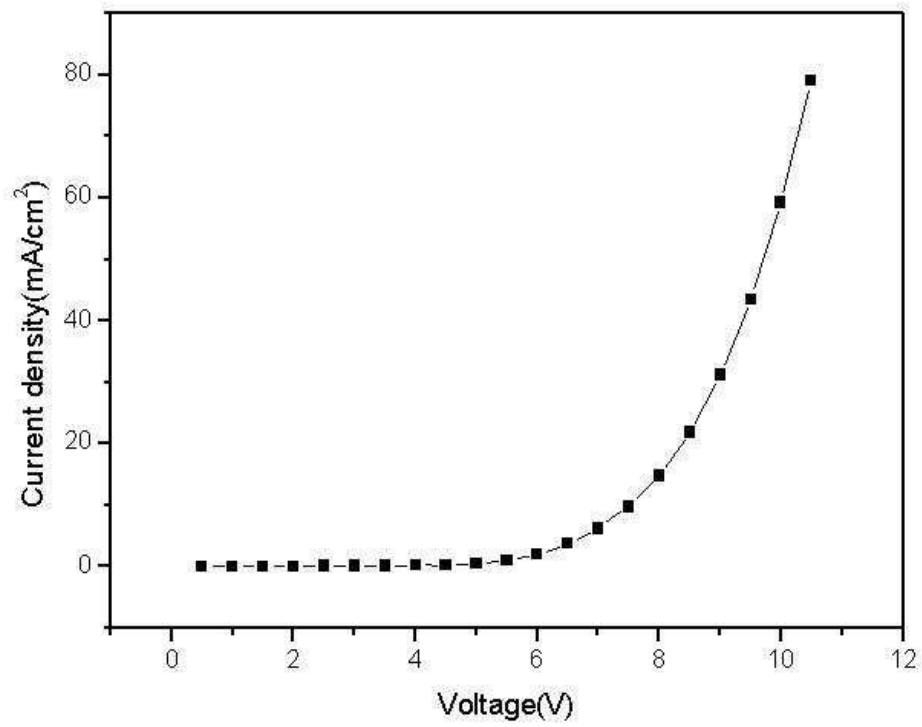
도면4



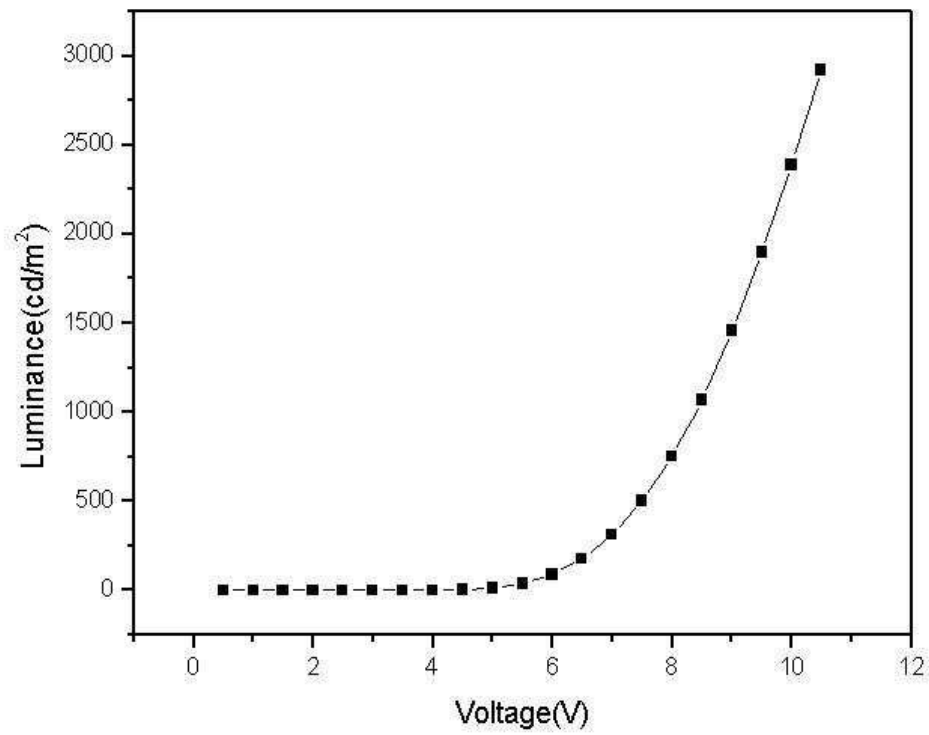
도면5



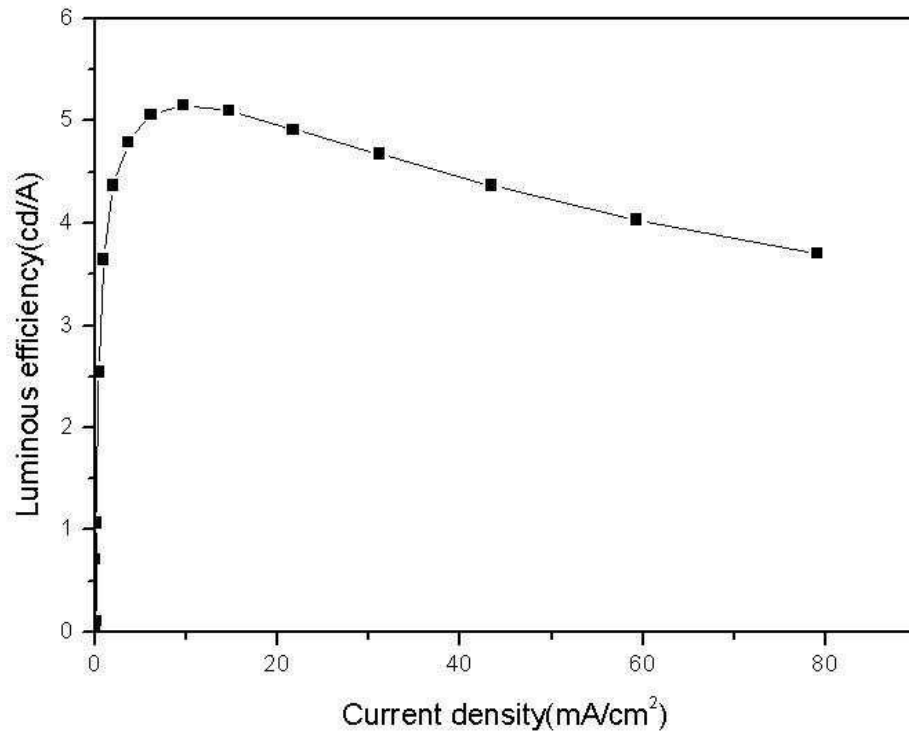
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	发光化合物和使用其的发光元件		
公开(公告)号	KR100820250B1	公开(公告)日	2008-04-11
申请号	KR1020060078745	申请日	2006-08-21
申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	CHOI IL WON 최일원 KIM CHI SIK 김치식 KWON HYUCK JOO 권혁주 CHO YOUNG JUN 조영준 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	최일원 김치식 권혁주 조영준 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	昌熙园		
其他公开文献	KR1020080017562A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供有机蓝色发光化合物以及包含该有机发光化合物的有机电致发光器件以提高发光效率和寿命特性。有机发光化合物由式1表示，其中Ar 1为亚苯基或亚萘基；Ar 2和AR 3独立地是芳基；A为化学键或亚芳基；R 1和R 2独立地为H，C 1-C 20烷基或芳基，并且可以通过与C 4 -C 6亚烷基或与芳基混合的C 4 -C 6亚烷基连接而形成螺环。R3至R8独立地为H，C1-C20烷基，C1-C20烷氧基，芳基，卤原子，C1-C20烷基甲硅烷基或二氰基亚乙基；Ar~AR3，A，R1~R8可以被碳原子数为1~20的烷基，芳基或卤素原子中的至少一个取代。

