



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월10일
(11) 등록번호 10-1306893
(24) 등록일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C09B 5/34 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0021512

(22) 출원일자 2011년03월10일

심사청구일자 2011년03월10일

(65) 공개번호 10-2012-0103322

(43) 공개일자 2012년09월19일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090041999 A

(73) 특허권자

덕산하이메탈(주)

울산광역시 북구 무릉1로 66 (연암동)

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이소하

서울특별시 노원구 한글비석로 530, 주공아파트
1210동 303호 (상계동)

박병선

서울특별시 노원구 월계로45길 21, 롯데캐슬아파트
102-1103 (월계동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

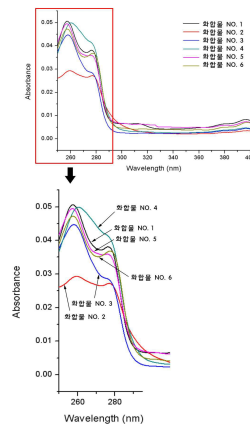
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 발광 특성을 갖는 나프토아크리딘 화합물

(57) 요약

본 발명은 발광 특성을 갖는 나프토아크리딘 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘을 모핵으로 하고 C9 위치에 다양한 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이 치환되어 있는 신규 구조의 화합물로서, 자외선 또는 가시광선에 의해 발광하는 특성을 나타내므로 형광염료, 형광체, 또는 유기 전계발광소자나 디스플레이의 발광재료로 유용한 나프토아크리딘 화합물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정수진

서울특별시 성북구 장월로1길 101, 동원빌딩 403호
(하월곡동)

유영준

서울특별시 동대문구 이문로 166 (이문동)

박정환

서울특별시 송파구 송파대로28길 27, 성원상떼빌아
파트 101-703 (가락동)

유한성

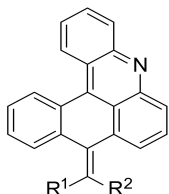
경기도 안양시 동안구 부림로 13, 꿈마을 현대아파
트 602동 1201호 (평촌동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다른 것으로서 페닐기, 바이페닐기, 나프탈렌기, 또는 피리딘기 중에서 선택된다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

- 9-(디페닐메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 1),
 - 9-(디바이페닐-4-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 2),
 - 9-(디바이페닐-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 3),
 - 9-(디나프탈렌-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 4),
 - 9-(디피리딘-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 5), 및
 - 9-(디피리딘-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 6)
- 으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 나프토아크리딘 화합물.

청구항 3

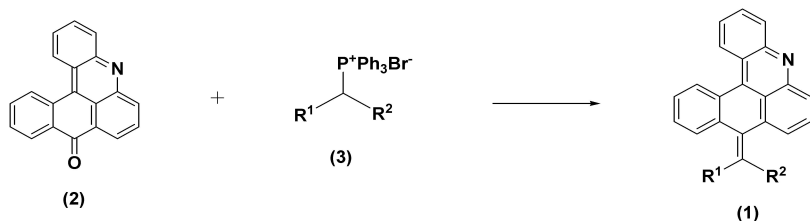
상기 청구항 1 또는 2항의 나프토아크리딘 화합물인 것임을 특징으로 하는 형광 또는 발광 염료.

청구항 4

상기 청구항 1 또는 2항의 나프토아크리딘 화합물이 형광 또는 발광 재료로 포함된 것임을 특징으로 하는 유기 전계발광(EL) 소자 또는 디스플레이 중에서 선택된 전자소재.

청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘-9-온과 하기 화학식 3으로 표시되는 트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물을 위티그 반응(Wittig Reaction)시켜 하기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 나프토아크리딘 화합물의 제조방법.



(상기 반응식에서, R^1 및 R^2 는 각각 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다)

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 위티그 반응(Wittig Reaction)은 탄소수 1 내지 6의 알콕시 알칼리금속염의 염기와 비활성 기체의 조건 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 나프토아크리딘 화합물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광 특성을 갖는 나프토아크리딘 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘을 모핵으로 하고 C9 위치에 다양한 방향족 또는 헤테로방향족 그룹이 치환되어 있는 신규 구조의 화합물로서, 자외선 또는 가시광선에 의해 발광하는 특성을 나타내므로 형광염료, 형광체, 또는 유기 전계발광소자나 디스플레이의 발광재료로 유용한 나프토아크리딘 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 EL은 LCD, PDP에 이어 차세대 평판 디스플레이로 기대되고 있다. 유기 EL은 발광체인 유기화합물을 여러 겹 쌓고 전압을 가하면 전류가 흘러서 발광하는 현상을 이용한 디스플레이로서, 유기전계발광디스플레이(OELD) 또는 유기발광다이오드(OLED)로도 불린다.

[0003] 유기 EL의 전극층에 전압이 인가되면 전극으로 전자와 정공이 이동하게 되고, 전자와 정공이 재결합하여 여기분자가 생성되며, 이때 여기 분자로부터 빛을 발산하여 원하는 화면을 표시하게 된다. 이와 같은 자체발광 특성과 함께 유기 EL은 시야각이 넓고, 고선명, 고화질, 고속 응답성 등의 장점을 갖고 있어 고화질의 동영상 표현할 수 있는 차세대 평판 디스플레이 기술 중의 하나로서 현재 제품화를 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 유기 화합물에 의한 발광 현상은 1960년대에 Pope (M. Pope, H. Kallmann, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2540) 등에 의해 안트라센의 단결정으로부터 처음 발견되었다. 그 후, 1987년 Kodak사의 Tang과 VanSlyke (C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen., *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**, 3610)가 발광효율과 안정성을 향상시킬 수 있는 초박막 2층 적층형 유기EL 소자를 발표하였다. 1997년 말에는 Pioneer에서 단색 유기 EL 디스플레이를 상품화하였다. 그리고 2000년 SID에서 Sanyo-Kodak에서 5.5인치 천연색 유기 EL 디스플레이를 선보였다. 최근에는 저전압 구동이 가능하고, 광 시야각이 넓으며, 응답속도가 빠른 유기 EL 소자의 상업화가 가능하게 되었다.

[0005] 좋은 물성의 유기 EL 디스플레이의 구현을 위해서는 파란색, 청녹색, 붉은색 및 주황색 등의 다양한 색을 낼 수 있는 발광재료의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 현재 녹색 발광물질로는 1987년 코닥에서 개발한 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄 (이하, 'Alq₃'라 함)이 알려져 있으며, 그 이후에 개발된 퀴나크리돈(quinacridone), 쿠퍼린 유도체(coumarins), DPT 및 BDAC 등의 화합물이 개발되어져 있다. 청색 발광물질로는 이테미추사의 N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (이하, 'DPVBi'라 함), Alq₃ 등이 개발되어져 있다. 그리고, 적색 발광물질로는 코닥사에서 개발된 DCM₂와 DCTTB 등이 개발되고 있다. 이외에도 루브렌(rubrene)과 BTX 등의 황색 및 주황색 발광재료 등이 개발되어져 있다. 현재까지 개발된 발광재료는

적색 발광물질의 경우 발광 효율에 문제가 있고, 청색 발광물질의 경우는 수명에 문제가 있다.

[0006] 본 발명의 발명자들은 상기의 일반적인 문제점을 극복할 새로운 발광물질을 개발 하고자 노력하였고, 그 결과 자외선 또는 가시광선에 의해 발광하는 특성을 나타내는 신규 화합물을 합성함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 신규 구조의 나프토아크리딘 화합물을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기한 신규 나프토아크리딘 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

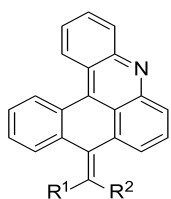
[0009] 또한, 본 발명은 상기한 신규 나프토아크리딘 화합물이 가시광선 또는 적외선 파장에 여기되어 발광 특성을 가지므로, 이 화합물을 형광 또는 발광 염료로 사용하는 용도를 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기한 신규 나프토아크리딘 화합물이 형광 또는 발광 염료로 포함된 유기 전계발광소자나 디스플레이와 같은 전자소재를 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 자외선 또는 가시광선 파장에 의해 발광하는 특성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물을 제공함으로써, 상기 과제를 해결한다.

화학식 1



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다른 것으로서 페닐기, 바이페닐기, 나프탈렌기, 또는 피리딘기 중에서 선택된다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 나프토아크리딘 화합물에 대한 자외선(UV) 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 나프토아크리딘 화합물에 대한 발광(PL) 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 나프토아크리딘 화합물(화합물번호 1)에 대한 열분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 나프토아크리딘 화합물(화합물번호 2)에 대한 열분석 결과이다.

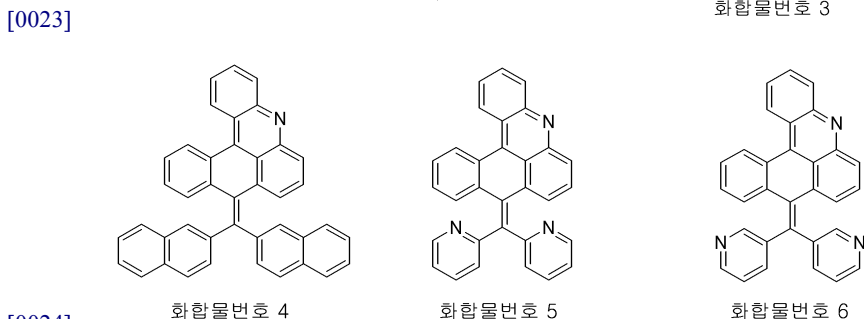
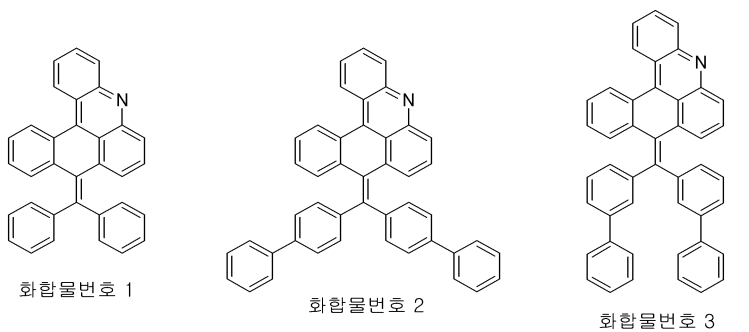
도 5는 본 발명의 나프토아크리딘 화합물(화합물번호 4)에 대한 열분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물을 대표하는 화합물은 다음과 같다.

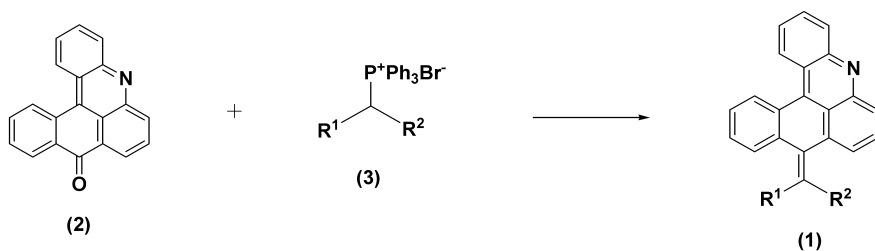
[0016] 9-(디페닐메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘 (화합물번호 1),

- [0017] 9-(디바이페닐-4-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘 (화합물번호 2),
- [0018] 9-(디바이페닐-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘 (화합물번호 3),
- [0019] 9-(디나프탈렌-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘 (화합물번호 4),
- [0020] 9-(디피리딘-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘 (화합물번호 5),
- [0021] 9-(디피리딘-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘 (화합물번호 6) 등이 포함될 수 있다.
- [0022] 상기에서 화합물명으로 예시된 대표 화합물을 화학구조식으로 표시하면 하기와 같다.



- [0024]
- [0025]
- [0026] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물의 제조방법을 포함한다. 본 발명에 따른 제조방법은 하기 반응식 1로 표시될 수 있다.

[0027] [반응식 1]



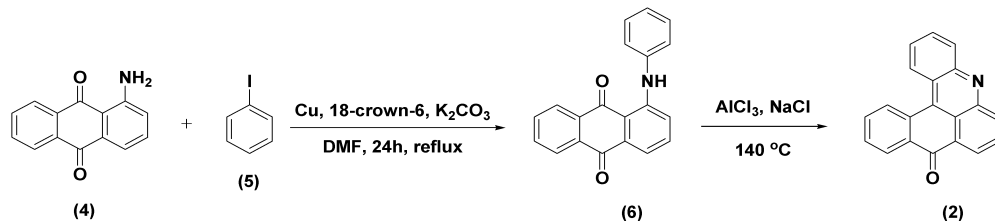
- [0028]
- [0029] 상기 반응식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

- [0030] 상기 반응식 1에 따른 제조방법에서는, 상기 화학식 2로 표시되는 9H-나프토[3,2,1-kl]아크리딘-9-온과 상기 화학식 3으로 표시되는 트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물을 위티그 반응(Wittig Reaction)시켜 상기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물을 합성한다. 상기 위티그 반응은 비활성 기체와 염기 존재하에서 수행한다. 비활성 기체는 질소, 아르곤 등을 비롯하여 반응에 영향을 미치지 아니하는 기체를 선택하여 사용할 수 있다. 염기로는 탄소수 1 내지 6의 알콕시 알칼리금속염을 사용하며, 구체적으로는 메톡시 나트륨염, *tert*-부톡시 칼륨염 등을 사용할 수 있다. 상기한 염기는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 기준으로 1 내지 3 당량 범위내에서 사용할 수 있다. 상기 위티그 반응에 사용되는 용매는 통상의 유기용매로서 예를 들면 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸포름아미드(DMF), 다이클로로메탄, 톨루엔 등이 사용될 수 있으며, 그 중에 바람직하기로는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하는 것이다. 반응 온도는 20℃ 내지 사용된 용매의 환류온도 범위를 유지하도록 하며, 바람직하기로는 50℃ 내지 150℃를 유지하는 것이다. 반응시간은 반응물

질, 용매의 종류 및 용매의 양에 따라 달라질 수 있으며, TLC 등을 통하여 출발물질이 모두 소모되었음을 확인 후 반응을 완결시키도록 한다. 반응이 완결되면, 추출과정을 통해 감압하에서 용매를 증류시킨 후 관 크로마토그래피 등의 통상의 방법을 통하여 목적물을 분리 정제할 수도 있다.

[0031] 또한, 상기 반응식 1에 따른 방법에서 원료물질로 사용된 상기 화학식 2로 표시되는 9*H*-나프토[3,2,1-*k*]아크리딘-9-온은 하기 반응식 2의 제조방법에 의해 합성할 수 있다.

[0032] [반응식 2]



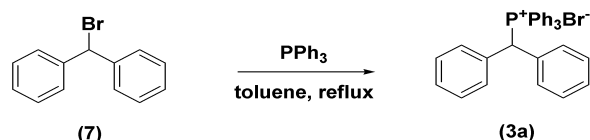
[0033]

[0034] 상기 반응식 2에 따른 제조방법에 의하면, 상기 화학식 4로 표시되는 1-아미노안트라센-9,10-디온과 상기 화학식 5로 표시되는 아이오도벤젠을 디메틸포름아미드에 녹인 후, 구리 금속, 18-크라운-6, 탄산칼륨을 넣고 환류시켜, 상기 화학식 6으로 표시되는 1-(페닐아미노)안트라센-9,10-디온을 합성한다. 그런 다음, 상기 화학식 6으로 표시되는 1-(페닐아미노)안트라센-9,10-디온을 염화알루미늄, 염화나트륨과 반응시켜 상기 화학식 2로 표시되는 9*H*-나프토[3,2,1-*k*]아크리딘-9-온을 합성한다.

[0035] 또한, 상기 반응식 1에 따른 방법에서 원료물질로 사용된 상기 화학식 3으로 표시되는 트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은 R¹ 및 R²에 따라 각기 다른 방법으로 제조할 수 있다.

[0036] 예를 들면, R¹ 및 R²가 각각 페닐기인 하기 화학식 3a로 표시되는 벤즈하이드릴트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 하기 화학식 7로 표시되는 (브로모메틸렌)디벤젠과 트리페닐포스핀을 통상의 유기용매 하에서 환류반응을 통해 합성한다.

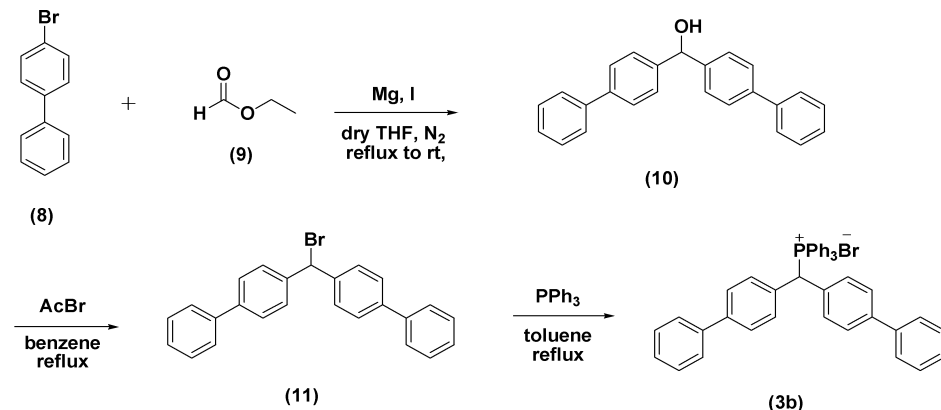
[0037] [반응식 3]



[0038]

[0039] 그리고, R¹ 및 R²가 각각 바이페닐-4-일기인 하기 화학식 3b로 표시되는 (디바이페닐-4-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이 하기 화학식 8로 표시되는 4-브로모바이페닐과 하기 화학식 9로 표시되는 포름산 에틸의 그리냐르 반응을 수행하여 하기 화학식 10으로 표시되는 디바이페닐-4-일메탄올을 합성하고, 브롬화 아세틸과 반응시켜 하기 화학식 11로 표시되는 4,4'-(브로모메틸렌)디바이페닐을 합성한 후 트리페닐포스핀과의 환류반응을 수행하여 합성한다.

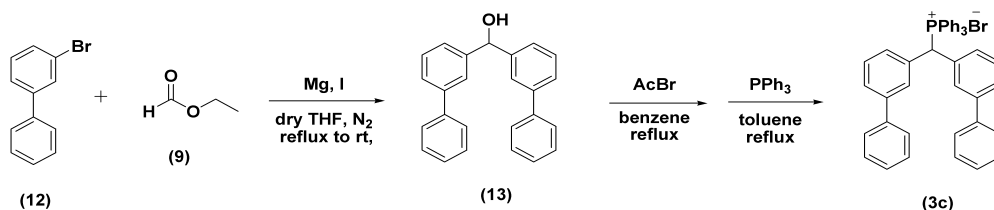
[0040] [반응식 4]



[0041]

[0042] 그리고, R^1 및 R^2 가 각각 바이페닐-3-일기인 하기 화학식 3c로 표시되는 (디바이페닐-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 상기 반응식 4에 따른 제조방법과 유사하게 수행할 수 있다. 즉, 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이 하기 화학식 12로 표시되는 3-브로모바이페닐과 하기 화학식 9로 표시되는 포름산 에틸의 그리냐드 반응을 수행하여 하기 화학식 13으로 표시되는 디바이페닐-3-일메탄올을 합성하고, 브롬화 아세틸과 반응시켜 3,3'-(브로모메틸렌)디바이페닐을 합성하고, 이를 정제하지 않고 바로 트리페닐포스핀과의 환류반응을 수행하여 합성한다.

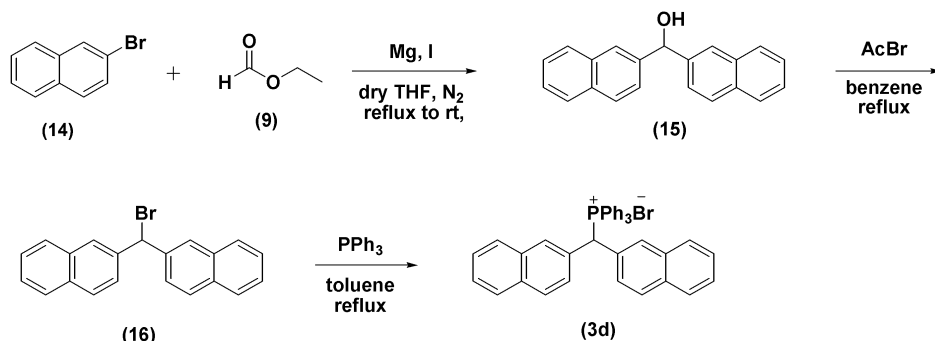
[0043] [반응식 5]



[0044]

[0045] 그리고, R^1 및 R^2 가 각각 나프탈렌-2-일기인 하기 화학식 3d로 표시되는 (디나프탈렌-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이 하기 화학식 14로 표시되는 2-브로모나프탈렌과 하기 화학식 9로 표시되는 포름산 에틸의 그리냐드 반응에 의해 하기 화학식 15로 표시되는 디나프탈렌-2-일메탄올을 합성하고, 브롬화 아세틸과 반응시켜 하기 화학식 16으로 표시되는 2,2'-(브로모메틸렌)디나프탈렌을 합성한 후 트리페닐포스핀과의 환류반응을 수행하여 합성한다.

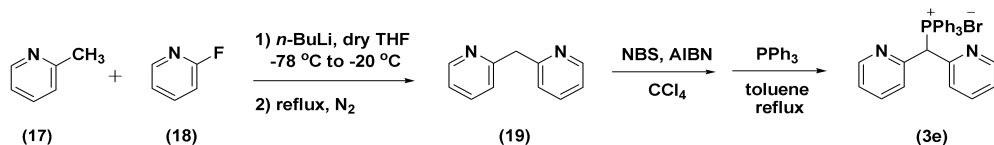
[0046] [반응식 6]



[0047]

[0048] 그리고, R^1 및 R^2 가 각각 피리딘-2-일기인 하기 화학식 3e로 표시되는 (디피리딘-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이 하기 화학식 17로 표시되는 2-메틸피리딘과 하기 화학식 18로 표시되는 2-플루오르피리딘을 *n*-부틸리튬 (*n*-BuLi)하에서 반응시켜, 하기 화학식 19로 표시되는 디피리딘-2-일메탄올을 합성하고, 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 촉매하에 *N*-브로모숙신이미드 (NBS)와 환류시켜 2,2'-(브로모메틸렌)디피리딘을 합성한 후 트리페닐포스핀과의 환류반응을 수행하여 합성한다.

[0049] [반응식 7]

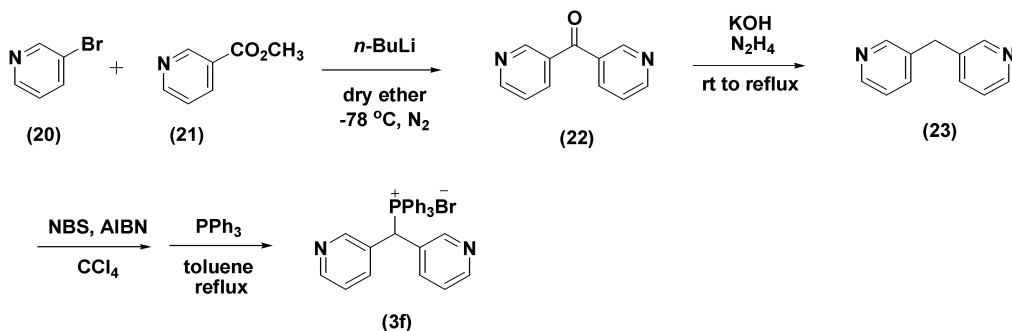


[0050]

[0051] 그리고, R^1 및 R^2 가 각각 피리딘-3-일기인 하기 화학식 3f로 표시되는 (디피리딘-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 화합물은, 하기 반응식 8에 나타낸 바와 같이 하기 화학식 20으로 표시되는 3-브로모피리딘과 하기 화학식 21로 표시되는 메틸 니코티네이트를 *n*-부틸리튬 (*n*-BuLi)하에서 반응시켜, 하기 화학식 22로 표시되는 디피리딘-3-일메탄올을 합성하고, 수산화 칼륨과 히드라진 하이드레이트를 이용한 환원반응을 통해 하기 화학식 23로 표시되는 디피리딘-3-일메탄올을 합성한 후, 아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 촉매하에 *N*-브로모숙신이미드 (NBS)와 환류시켜 3,3'-(브로모메틸렌)디피리딘을 합성한 후 트리페닐포스핀과의 환류반응을 수행하여 합성

한다.

[0052] [반응식 8]



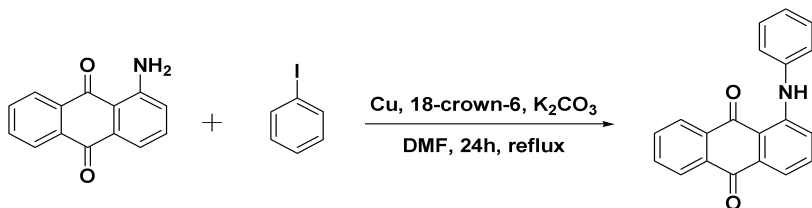
[0053]

[0054]

[0055] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] [실시예]

[0057] 실시예 1. 1-(페닐아미노)안트라센-9,10-디온의 제조



[0058]

[0059] 1-아미노안트라센-9,10-디온 (29 g, 130 mmol), 아이오도벤젠 (53 g, 260 mmol), 금속 구리 (12.4 g, 195 mmol), 18-크라운-6 (1.7 g, 6.5 mmol), 탄산칼륨 (27 g, 195 mmol)을 디메틸포름아미드 (300 mL)에 넣고 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 고체를 여과하고, 디클로로메탄으로 세척한 후 여액을 물과 염화나트륨 수용액으로 세척, 무수 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류로 용매를 제거하여 상기 표제화합물 (38.1 g, 98%)을 얻었다.

[0060] 녹는점 149 °C; IR (KBr) 3430, 1664, 1633, 1593, 1517, 1304, 1273, 1168, 735, 703 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.21-7.24 (m, 1H), 7.33 (d, J = 5.57 Hz, 2H), 7.43-7.51 (m, 4H), 7.69-7.79 (m, 3H), 8.26 (d, J = 5.35 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 5.38 Hz, 1H), 11.36 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 114.1, 117.8, 119.9, 124.1, 125.10, 126.8, 126.8, 129.6, 133.0, 133.3, 134.0, 134.6, 134.9, 139.4, 149.2 183.3, 185.3.

[0061] 실시예 2. 9H-나프토[3,2,1-kI]아크리딘-9-온의 제조



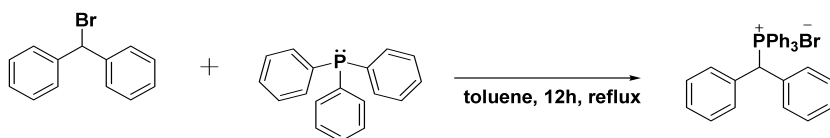
[0062]

[0063] 염화알루미늄 (83.4 g, 630 mmol)과 염화나트륨 (20.3 g, 350 mmol)의 혼합물을 120 °C에서 10분간 가열 교반

한 후, 1-(페닐아미노)안트라센-9,10-디온 (10.4 g, 35 mmol)을 첨가한 후, 150 ~ 160 °C에서 15 분간 가열하여 교반시켰다. 반응이 종결되면 실온으로 식힌 후, 묽은 염산 수용액 (12% 염산 수용액, 1600 mL)을 가하고 30 분간 가열 교반시켰다. 실온으로 식힌 후, 탄산수소나트륨 수용액으로 중화시켜 생성된 침전물을 필터하여 상기 표제화합물 (7.9 g, 80 %)을 얻었다.

[0064] 녹는점 210 °C; IR (KBr) 3439, 1655, 1591, 1520, 1407, 1304, 786, 768, 701 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.58-7.65 (m, 2H), 7.71-7.80 (m, 2H), 7.91 (dd, J = 5.30 Hz, 5.31 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 6.49 Hz, 1H), 8.40-8.50 (m, 3H), 8.60 (dd, J = 0.61 Hz, 0.63 Hz, 1H), 8.65 (d, J = 6.63 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 120.0, 123.1, 126.0, 127.6, 128.3, 128.7, 129.6, 129.9, 130.1, 130.6, 130.7, 132.6, 133.2, 133.5, 135.1, 136.3, 146.9, 150.6, 182.8.

[0065] 실시예 3. 벤즈하이드릴트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조

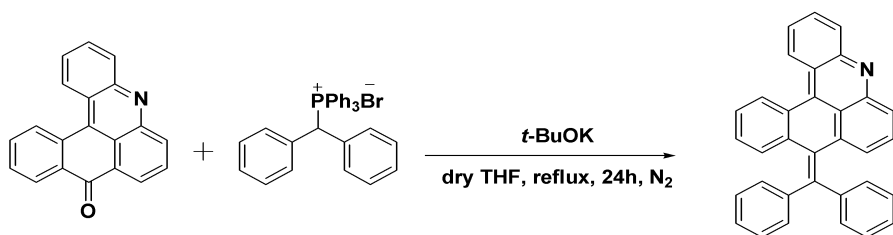


[0066]

[0067] (브로모메틸렌)디벤젠 (47.5 g, 190 mmol)과 트리페닐포스핀 (60.5 g, 230 mmol)을 톨루엔 (100 mL)에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10 °C로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 백색 침전물을 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (95.8 g, 99 %)을 얻었다.

[0068] 녹는점 273 °C; IR (KBr) 3432, 3057, 2842, 1590, 1493, 1436, 1106, 756, 694 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 7.10 (d, J = 17.71 Hz, 1H), 7.28-7.35 (m, 6H), 7.40 (d, J = 7.22 Hz, 4H), 7.52-7.72 (m, 12H), 7.83-7.85 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 128.6, 128.8, 128.9, 129.0, 129.1, 129.9, 130.1, 130.5, 130.6, 131.6, 131.8, 132.5, 133.2, 133.2, 134.8, 134.9, 135.1, 135.1.

[0069] 실시예 4. 9-(디페닐메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘의 제조

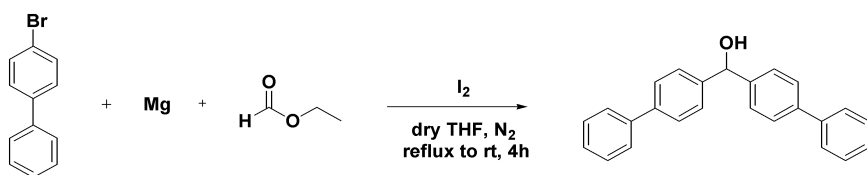


[0070]

[0071] 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘-9-온 (15 g, 53 mmol)과 벤즈하이드릴트리페닐포스포늄 브로마이드 (32.6 g, 64 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (100 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (7.2 g, 64 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (3.2 g, 12 %)을 얻었다.

[0072] 녹는점 218 °C; IR (KBr) 3437, 1651, 1307, 767, 704 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.08-7.12 (m, 2H), 7.18 (d, J = 4.11 Hz, 8H), 7.34 (t, J = 10.82 Hz, 2H), 7.40-7.53 (m, 6H), 8.07 (d, J = 8.59 Hz, 1H), 8.18 (d, J = 7.74 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 6.67 Hz, 1H), 8.40 (d, J = 8.86 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 7.39 Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 51.1, 121.2, 123.0, 125.7, 126.4, 127.0, 127.6, 128.4, 128.5, 129.6, 129.7, 130.0, 130.5, 131.4, 132.5, 133.2, 133.5, 135.4, 143.6, 145.1, 149.8, 151.2, 182.9.

[0073] 실시예 5. 디바이페닐-4-일메탄올의 제조

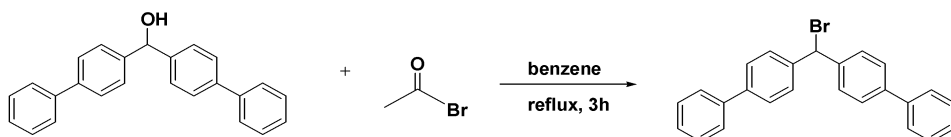


[0074]

[0075] 마그네슘 (2.3 g, 94 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (150 mL)에 넣은 후, 극소량의 아이오딘 조각을 넣고 가열하여 환류시켰다. 용매가 환류되기 시작하면 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 4-브로모바이페닐 (20 g, 86 mmol)을 적가한 후, 2 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 오일배스를 제거한 후, 포름산 에틸 (3.2 g, 43 mmol)을 30 분간 천천히 적가하고 2 시간 동안 실온에서 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물에 염화암모늄 수용액을 넣은 후, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류로 용매를 제거한 후, 헥산으로 재결정하여 상기 표제화합물 (12.3 g, 85 %)을 얻었다.

[0076] 녹는점 150 °C; IR (KBr) 3425, 1487, 763, 742, 694 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 2.84 (br s, 1H), 5.95 (s, 1H), 7.42-7.57 (m, 10H), 7.66-7.69 (m, 8H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 75.9, 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 128.9, 140.6, 140.8, 143.0.

[0077] 실시예 6. 4,4'-(브로모메틸렌)디바이페닐의 제조

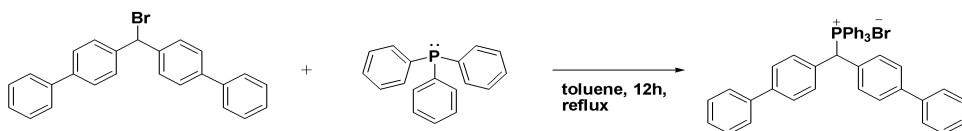


[0078]

[0079] 디바이페닐-4-일메탄올 (11 g, 33 mmol)을 벤젠 (100 mL)에 용해시킨 후, 브롬화 아세틸 (40.2 g, 330 mmol)을 적가하고 3 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 감압증류로 용매를 제거한 후, 헥산으로 재결정하여 상기 표제화합물 (11.8 g, 90 %)을 얻었다.

[0080] 녹는점 145 °C; IR (KBr) 3429, 1484, 764, 740, 694 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6.45 (s, 1H), 7.40-7.44 (m, 2H), 7.51 (t, *J* = 5.61 Hz, 4H), 7.64-7.67 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 55.2, 127.2, 127.4, 127.7, 128.9, 129.0, 140.0, 140.4, 141.1.

[0081] 실시예 7. (디바이페닐-4-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조



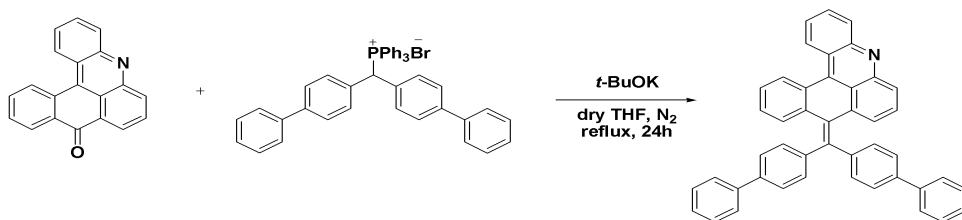
[0082]

[0083] 4,4'-(브로모메틸렌)디바이페닐 (12.8 g, 32 mmol)과 트리페닐포스핀 (10.9 g, 42 mmol)을 톨루엔 (20 mL)에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10 °C 로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 백색 침전물은 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (18.7 g, 88 %)을 얻었다.

[0084] 녹는점 208 °C; IR (KBr) 3428, 3053, 2814, 1620, 1486, 1437, 1106, 757, 722, 692 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ (ppm) 7.00 (d, *J* = 17.70 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 6.45 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 5.84 Hz, 8H),

7.67-7.72 (m, 12H), 7.86-7.88 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ (ppm) 117.7, 118.5, 126.6, 127.3, 127.7, 127.8, 128.7, 129.9, 130.0, 131.1, 131.0, 132.0, 134.8, 134.8, 135.1, 139.3, 141.9.

[0085] 실시예 8. (9-(디바이페닐-4-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘의 제조

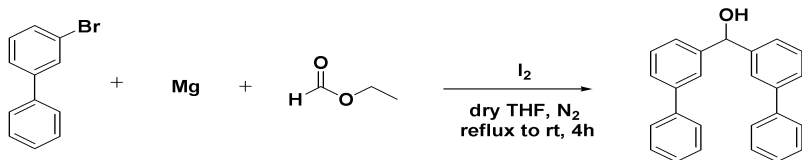


[0086]

[0087] 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘-9-온 (10 g, 36 mmol)과 (디바이페닐-4-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 (28 g, 43 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (100 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (4.8 g, 43 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리하여 상기 표제화합물 (5.85 g, 28 %)을 얻었다.

[0088] 녹는점 262 $^{\circ}\text{C}$; IR (KBr) 3436, 1655, 1307, 1072, 764, 699 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.17-7.21 (m, 2H), 7.27-7.30 (m, 8H), 7.43-7.53 (m, 11H), 7.59-7.64 (m, 3H), 8.17 (d, J = 6.50 Hz, 1H), 8.34 (d, J = 5.96 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 5.64 Hz, 1H), 8.53-8.58 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 50.4, 121.3, 123.1, 125.8, 127.0, 127.2, 127.7, 128.6, 128.8, 129.6, 129.8, 130.0, 130.2, 130.6, 131.6, 132.6, 133.2, 133.6, 135.5, 139.3, 140.8, 142.7, 150.0, 151.1, 183.0.

[0089] 실시예 9. 디바이페닐-3-일메탄올의 제조

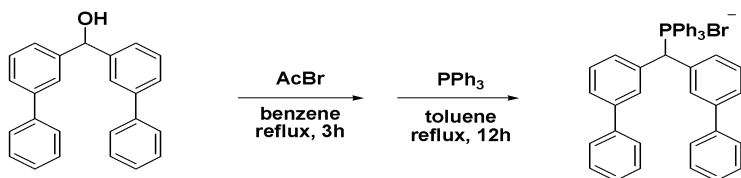


[0090]

[0091] 마그네슘 (2.3 g, 94 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (150 mL)에 넣은 후, 극소량의 아이오딘 조각을 넣고 가열하여 환류시켰다. 용매가 환류되기 시작하면 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 3-브로모바이페닐 (20 g, 86 mmol)을 적가한 후, 2 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 오일배스를 제거한 후, 포름산 에틸 (3.2 g, 43 mmol)을 30 분간 천천히 적가하고 2 시간 동안 실온에서 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물에 염화암모늄 수용액을 넣은 후, 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류로 용매를 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (11.3 g, 78 %)을 얻었다.

[0092] IR (KBr) 3408, 1598, 1479, 1453, 1423, 1168, 1032, 898, 758, 699 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 2.58 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 7.39-7.43 (m, 2H), 7.45-7.51 (m, 8H), 7.55-7.58 (m, 2H), 7.63-7.66 (m, 4H), 7.73 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 76.4, 125.4, 125.6, 126.5, 127.3, 127.4, 128.8, 129.1, 141.1, 141.6, 141.3.

[0093] 실시예 10. (디바이페닐-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조

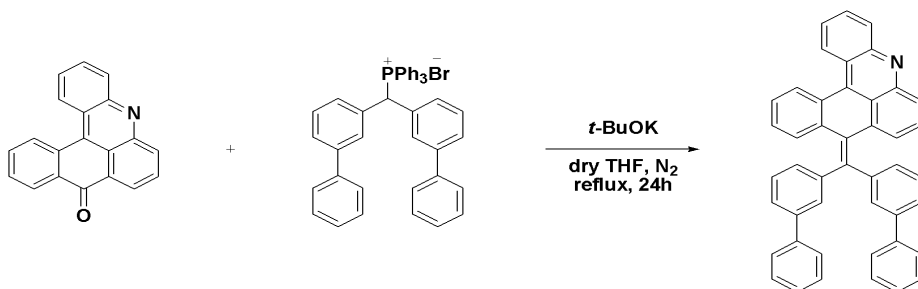


[0094]

[0095] 디바이페닐-3-일메탄올 (11 g, 33 mmol)을 벤젠 (100 mL)에 용해시킨 후, 브롬화 아세틸 (40.2 g, 330 mmol)을 적가하고 3 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 감압증류로 용매를 제거한 후, 얻어진 혼합물을 정제하지 않고 트리페닐포스핀 (11.3 g, 43 mmol)과 톨루엔에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10°C 로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 백색 침전물은 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (11.4 g, 52 %)을 얻었다.

[0096] 녹는점 238°C ; IR (KBr) 3430, 3054, 2801, 1597, 1482, 1436, 1105, 755, 697 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.30–7.32 (m, 12H), 7.50–7.85 (m, 22H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 45.3, 45.8, 118.2, 119.3, 126.8, 127.2, 127.6, 128.8, 129.4, 129.5, 129.6, 129.9, 130.1, 130.2, 130.3, 133.6, 133.7, 134.8, 135.2, 135.3, 139.7, 141.4.

[0097] 실시예 11. (9-(디바이페닐-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘의 제조

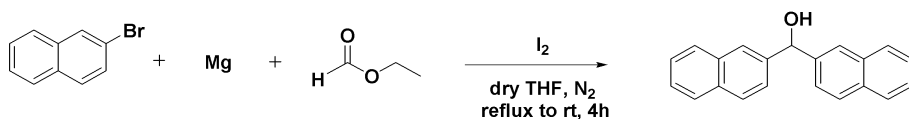


[0098]

[0099] 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘-9-온 (5 g, 18 mmol)과 (디바이페닐-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 (14 g, 21.5 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (50 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (2.4 g, 21.5 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 판 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (1.2 g, 11 %)을 얻었다.

[0100] 녹는점 130°C ; IR (KBr) 3435, 1655, 1597, 1522, 1306, 760, 700 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.31–7.70 (m, 21H), 7.76–7.81 (m, 3H), 8.32 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 8.55 (d, $J = 9.1\text{ Hz}$, 2H), 8.68 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, 1H), 8.76 (d, $J = 8.9\text{ Hz}$, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 51.2, 121.3, 123.2, 125.3, 125.8, 127.1, 127.2, 127.6, 128.6, 128.7, 128.8, 129.6, 129.8, 130.1, 130.6, 131.6, 132.5, 133.3, 133.6, 135.6, 141.2, 141.3, 144.0, 145.3, 150.0, 151.1, 183.1.

[0101] 실시예 12. 디나프탈렌-2-일메탄올의 제조



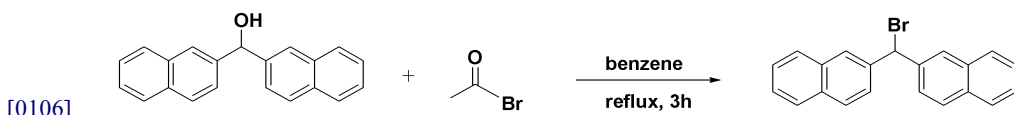
[0102]

[0103] 마그네슘 (0.5 g, 22 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(20 mL)에 넣은 후, 극소량의 아이오딘 조각을 넣고 가열하여 환류시켰다. 용매가 환류되기 시작하면 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 2-브로모나프탈렌 (4.1 g, 20

mmol)을 적가한 후, 2 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 오일배스를 제거한 후, 포름산 에틸 (0.7 g, 10 mmol)을 30 분간 천천히 적가하고 2 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물에 염화암모늄 수용액을 넣은 후, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 분리하여 무수 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류로 용매를 제거한 후, 헥산으로 재결정하여 상기 표제화합물 (2.3 g, 79 %)을 얻었다.

[0104] 녹는점 113 °C; IR (KBr) 3325, 1599, 1507, 1362, 1272, 1162, 1119, 1028, 859, 824, 789, 756 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 2.61 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 7.48-7.53 (m, 6H), 7.81-7.86 (m, 6H), 7.96 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 76.5, 124.9, 125.3, 126.1, 126.3, 127.7, 128.1, 128.4, 133.0, 133.3, 141.0.

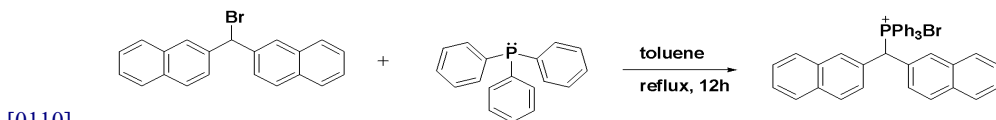
[0105] 실시예 13. 2,2'-(브로모메틸렌)디나프탈렌의 제조



[0107] 디나프탈렌-2-일메탄올 (2.2 g, 7.6 mmol)을 벤젠 (20 mL)에 용해시킨 후, 브롬화 아세틸 (9.4 g, 76 mmol)을 적가하여 3 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 감압증류로 용매를 제거한 후, 헥산으로 재결정하여 상기 표제화합물 (2.6 g, 98 %)을 얻었다.

[0108] 녹는점 168 °C; IR (KBr) 3429, 1507, 865, 778, 754, 688 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 6.68 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.54 (s, 3H), 7.69 (d, $J = 8.15$ Hz, 2H), 7.87-7.95 (m, 8H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 56.3, 126.58, 126.7, 127.4, 127.7, 128.3, 128.4, 128.6, 133.0, 133.0, 138.2.

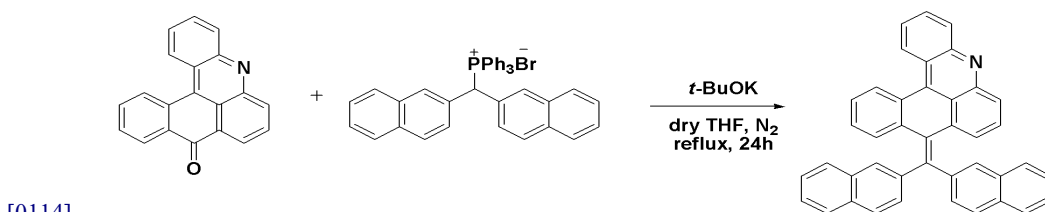
[0109] 실시예 14. (디나프탈렌-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조



[0111] 2,2'-(브로모메틸렌)디나프탈렌 (2 g, 5.8 mmol)과 트리페닐포스핀 (2 g, 7.5 mmol)을 톨루엔 (4 mL)에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10 °C로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 백색 침전물은 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (2.8 g, 78 %)을 얻었다.

[0112] 녹는점 240 °C; IR (KBr) 3433, 3055, 2754, 1504, 1436, 1104, 737, 690 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.27-7.34 (m, 4H), 7.47 (s, 8H), 7.55-7.62 (m, 7H), 7.73-7.80 (m, 8H), 7.88 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 126.5, 126.9, 127.5, 128.2, 128.3, 128.3, 128.8, 129.9, 130.1, 130.6, 130.7, 130.8, 130.9, 132.7, 132.8, 135.0, 135.1, 135.2.

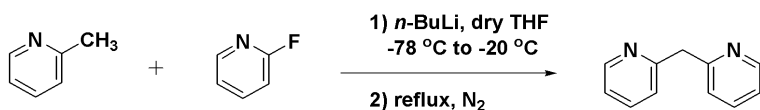
[0113] 실시예 15. (9-(디나프탈렌-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘의 제조



[0115] 9H-나프토[3,2,1-*k*]아크리딘-9-온 (150 mg, 0.53 mmol)과 (디나프탈렌-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 (390 mg, 0.64 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (5 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (72 mg, 0.64 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (123 mg, 43 %)을 얻었다.

[0116] 녹는점 190 °C; IR (KBr) 3436, 1652, 1522, 1306, 769, 703 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.44-7.45 (m, 4H), 7.56-7.61 (m, 3H), 7.66-7.85 (m, 13H), 8.28 (d, *J* = 8.29 Hz, 1H), 8.52 (d, *J* = 7.48 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.73 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 51.3, 121.3, 123.1, 125.7, 125.8, 126.0, 127.2, 127.6, 127.6, 127.9, 128.1, 128.2, 128.5, 128.7, 129.6, 129.8, 130.4, 130.6, 131.6, 132.3, 132.6, 133.3, 133.5, 133.6, 135.6, 140.8, 141.2, 145.3, 150.0, 150.8, 183.1.

[0117] 실시예 16. 디피리딘-2-일메테인의 제조

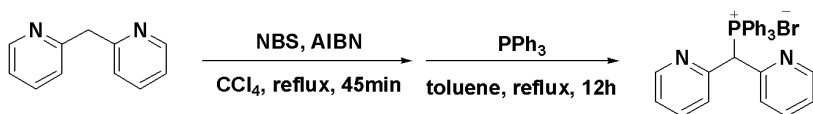


[0118]

[0119] 2-메틸피리딘 (3.72 g, 20 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (40 mL)에 용해시킨 후, 질소 충전 하에서 -78 °C로 냉각 시켰다. *n*-부틸리튬 (25 mL, 40 mmol, 1.6 M solution in THF)을 적가하고 -78 °C에서 45 분간 교반시킨 후, 온도를 -20 °C로 올렸다. 2-플루오르피리딘 (1.94 g, 20 mmol)을 적가한 후, 반응혼합물을 25분간 가열하여 환류시키고, 반응이 종결되면 얼음 (40 g)을 넣어 가수분해 시켰다. 물층을 디클로로메탄으로 추출한 후, 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후, 증류법 (0.8 mbar, 150 °C)으로 정제하여 순수한 상기 표제화합물 (2.6, 77 %)을 얻었다.

[0120] IR (KBr) 3432, 1589, 1473, 1433, 752 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.25 (s, 2H), 7.01-7.05 (m, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.50 (td, *J* = 7.7 Hz, 1.9 Hz, 2H), 8.45-8.47 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 47.3, 121.5, 123.6, 136.6, 149.4, 159.4.

[0121] 실시예 17. (디피리딘-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조

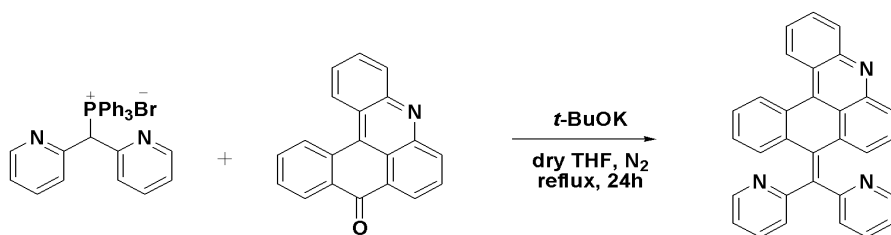


[0122]

[0123] 디피리딘-2-일메테인 (2 g, 11.8 mmol), *N*-브로모숙신이미드 (2.3 g, 12.9 mmol), 아조비스이소부티로니트릴 (0.058 g, 0.36 mmol)을 사염화탄소에 용해시킨 후, 45 분간 가열하여 교반시켰다. 반응이 종결되면 실온으로 천천히 식힌 후, 침전물은 여과하여 제거하였다. 유기층을 물로 씻어준 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하여 용매를 제거한 후 얻어진 혼합물을 정제하지 않고 트리페닐포스핀 (4.02 g, 15.34 mmol)과 함께 톨루엔에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10 °C로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 갈색 침전물은 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (4.65 g, 77 %)을 얻었다.

[0124] 녹는점 230 °C; IR (KBr) 3431, 3056, 2722, 1585, 1435, 1106, 693 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 6.26 (s, 2H), 6.64 (s, 6H), 6.74 (d, *J* = 5.6 Hz, 5H), 6.93 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.03-7.08 (m, 6H), 7.43 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 53.1, 53.6, 119.7, 120.6, 123.0, 126.4, 126.5, 129.1, 129.2, 133.7, 135.0, 135.1, 137.5, 148.5, 153.8.

[0125] 실시예 18. 9-(디피리딘-2-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘의 제조

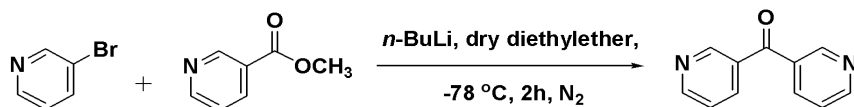


[0126]

[0127] 9H-나프토[3,2,1-k]아크리딘-9-온 (150 mg, 0.53 mmol)과 (디피리딘-2-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 (390 mg, 0.64 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (5 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (72 mg, 0.64 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (35 mg, 15 %)을 얻었다.

[0128] 녹는점 270 °C; IR (KBr) 3434, 1652, 1587, 1307, 769 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.16 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.62-7.70 (m, 7H), 7.89 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.45-8.52 (m, 2H), 8.63-8.67 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 55.7, 121.2, 121.6, 123.0, 124.5, 125.7, 127.2, 127.5, 128.6, 129.5, 129.7, 129.9, 130.3, 130.5, 131.5, 132.5, 133.2, 133.5, 135.5, 136.5, 145.3, 148.5, 149.6, 149.9, 162.0, 183.0.

[0129] 실시예 19. 디피리딘-3-일메탄온의 제조

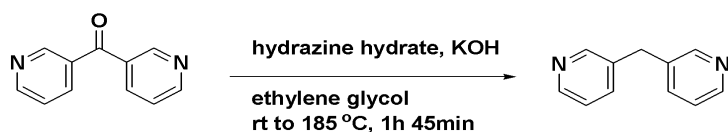


[0130]

[0131] 3-브로모피리딘 (3 g, 19 mmol)을 무수 에테르 (40 mL)에 용해시킨 후, 질소 충전 하에서 -78 °C로 냉각시켰다. *n*-부틸리튬 (14.2 mL, 23 mmol, 1.6 M solution in THF)을 적가하고 -78 °C에서 15분간 교반시킨 후, 무수 에테르에 녹인 메틸 니코티네이트 (2.6 g, 19 mmol)을 적가하였다. 반응혼합물을 -78 °C에서 2 시간 동안 교반시킨 후, 염화암모늄 수용액으로 중화시키고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층은 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (1.1 g, 32 %)을 얻었다.

[0132] 녹는점 103 °C; IR (KBr) 3432, 1653, 1584, 1419, 1332, 1297, 1021, 927, 729, 698 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.44 (t, J = 3.39 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 7.54 Hz, 2H), 8.76 (d, J = 3.78 Hz, 2H), 8.92 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 123.6, 137.1, 150.7, 153.4, 193.1.

[0133] 실시예 20. 디피리딘-3-일메테인의 제조



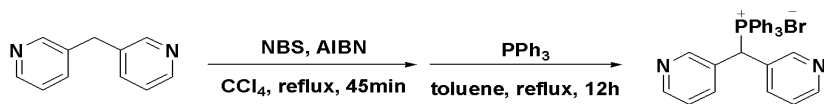
[0134]

[0135] 디피리딘-3-일메탄온 (0.89 g, 4.83 mmol)과 수산화칼륨 (0.57 g, 9.66 mmol)을 에틸렌 글리콜에 실온에서 1 시간 동안 교반시킨 후, 히드라진 하이드레이트 (0.56 g, 11.12 mmol)을 넣고 185 °C에서 1 시간 45 분 동안 가열교반 시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 물에 넣은 후, 디클로로메탄으로 추출하였다. 분리된

유기층을 물과 소금물로 세척 후, 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 상기 표제화합물 (0.79 g, 96 %)을 얻었다.

[0136] IR (KBr) 3215, 1570, 1476, 1422, 1028, 779, 717 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.88 (s, 2H), 7.10-7.14 (m, 2H), 7.35-7.38 (m, 2H), 8.36-8.39 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 36.1, 123.5, 135.2, 136.2, 147.9, 149.9.

[0137] 실시예 21. (디피리딘-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드의 제조

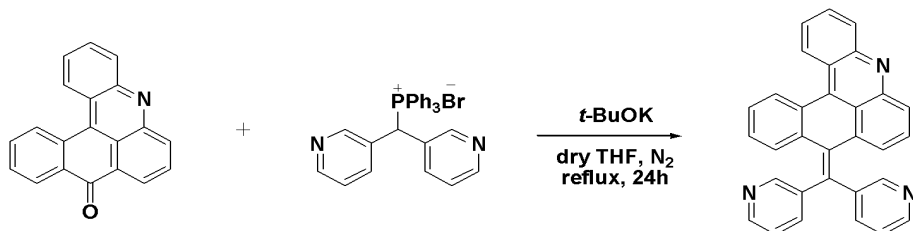


[0138]

[0139] 디피리딘-3-일메테인 (0.68 g, 3.98 mmol), *N*-브로모숙신이미드 (0.78 g, 4.39 mmol), 아조비스이소부티로니트릴 (0.02 g, 0.12 mmol)을 사염화탄소에 용해시킨 후, 45 분간 가열하여 교반시켰다. 반응이 종결되면 실온으로 천천히 식힌 후, 침전물은 여과하여 제거하였다. 유기층을 물로 씻어준 후, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고 감압증류하여 용매를 제거한 후 얻어진 혼합물을 정제하지 않고 트리페닐포스핀 (1.4 g, 5.2 mmol)과 함께 톨루엔에 용해시킨 후, 12 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 반응 혼합물을 -10°C 로 4 시간 동안 냉각시킨 후, 생성된 갈색 침전물은 여과 후 에틸 아세테이트로 세척하여 상기 표제화합물 (0.23 g, 11 %)을 얻었다

[0140] 녹는점 210°C ; IR (KBr) 3431, 3038, 1630, 1437, 1108, 695cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.17-7.22 (m, 2H), 7.44-7.49 (m, 1H), 7.64-7.67 (m, 2H), 7.72-7.79 (m, 10H) 7.88-7.99 (m, 3H) 8.59-8.60 (m, 3H), 8.74-8.77 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 116.1, 117.3, 124.6, 124.9, 130.3, 130.5, 134.6, 134.8, 135.7, 138.8, 149.6, 150.2.

[0141] 실시예 22. 9-(디피리딘-3-일메틸렌)-9H-나프토[3,2,1-*k*l]아크리딘의 제조



[0142]

[0143] 9H-나프토[3,2,1-*k*l]아크리딘-9-온 (96 mg, 0.34 mmol)과 (디피리딘-3-일메틸)트리페닐포스포늄 브로마이드 (210 mg, 0.41 mmol)를 무수 테트라하이드로퓨란 (3 mL)에 용해시킨 후, 메탄올에 녹인 포타슘 *t*-부톡사이드 (46 mg, 0.41 mmol)를 적가하고 질소하에 24 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응이 종결되면 염화암모늄 수용액을 가한 후, 물과 디클로로메탄으로 추출 후 무수 황산마그네슘으로 건조하고 여과하였다. 용매는 감압 증류하여 제거한 후 관 크로마토그래피로 분리 회수하여 상기 표제화합물 (15 mg, 10 %)을 얻었다.

[0144] 녹는점 180°C ; IR (KBr) 3437, 1653, 1415, 1308, 771, 715cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.29 (s, 3H), 7.42-7.81 (m, 7H), 8.24 (d, $J = 8.33\text{ Hz}$, 1H), 8.52-8.86 (m, 8H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 46.7, 121.3, 123.4, 125.8, 127.8, 127.9, 128.8, 129.2, 129.6, 130.0, 130.7, 131.3, 132.8, 133.5, 133.7, 133.8, 135.4, 136.2, 136.7, 138.0, 144.7, 148.1, 148.5, 150.1, 151.0.

[0145] [실험예]

[0146] 실험예 1. 자외선 및 형광 특성 시험 분석

[0147] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 자외선 스펙트럼(UV-Vis, 모델명 : Lambda25, UV/Visible spectrometer)과 형광 스펙트럼 (PL, 모델명 : F-4500, photoluminescence spectrometer, EX Slit : 2.5 nm, EM Slit : 5.0 nm, PMT Voltage : 700 V, 485 nm에서 excitation)을 10 μ M의 농도에서, 디클로로메탄을 용매로 사용하여 측정하였다. 그 결과는 하기 표 1과 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

표 1

실험화합물	$\lambda_{\max}$ (nm) ^{a)}		녹는점 (°C)	FWHM ^{c)} (nm)
	UV	PL ^{b)}		
화합물번호 1	260	522	218	75
화합물번호 2	256	518	262	56
화합물번호 3	258	514	130	41
화합물번호 4	262	502	190	60
화합물번호 5	257	513	270	50
화합물번호 6	257	514	180	95
^{a)} In CH ₂ Cl ₂ solution at 10 μ M concentration.				
^{b)} PL spectra recorded by single beam excitation at UV $\lambda_{\max}$.				
^{c)} The full widths at half maximum value.				

[0149]

[0150] 실험예 2. 열분석 (DSC)

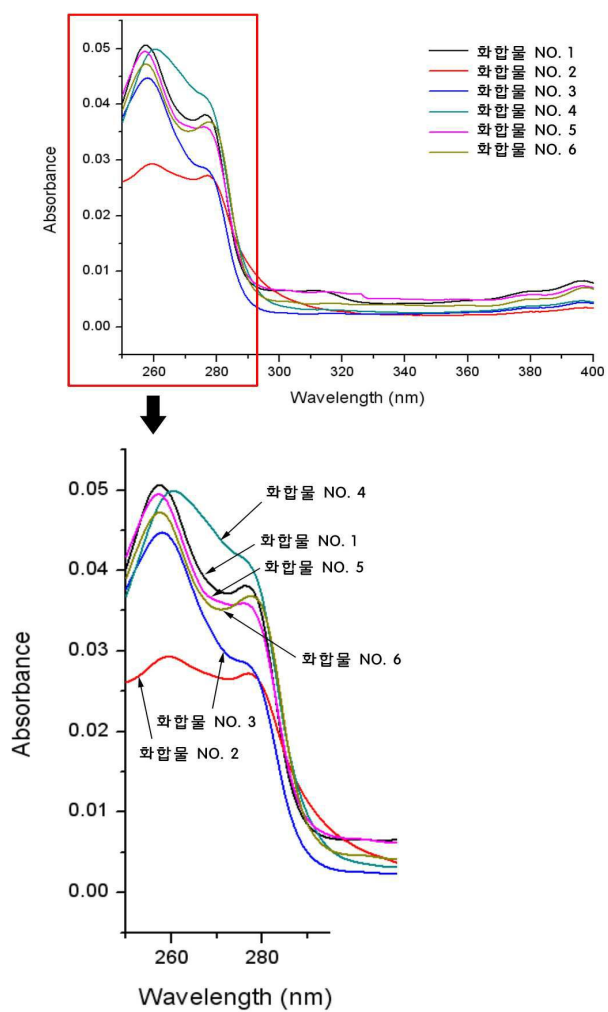
[0151] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 열분석은 DSC-2910 TA Instrument를 사용하여 분석하였다. 도 3, 도 4, 및 도 5에는 화합물번호 1, 2, 4의 화합물에 대한 열분석 결과를 각각 나타내었다.

산업상 이용가능성

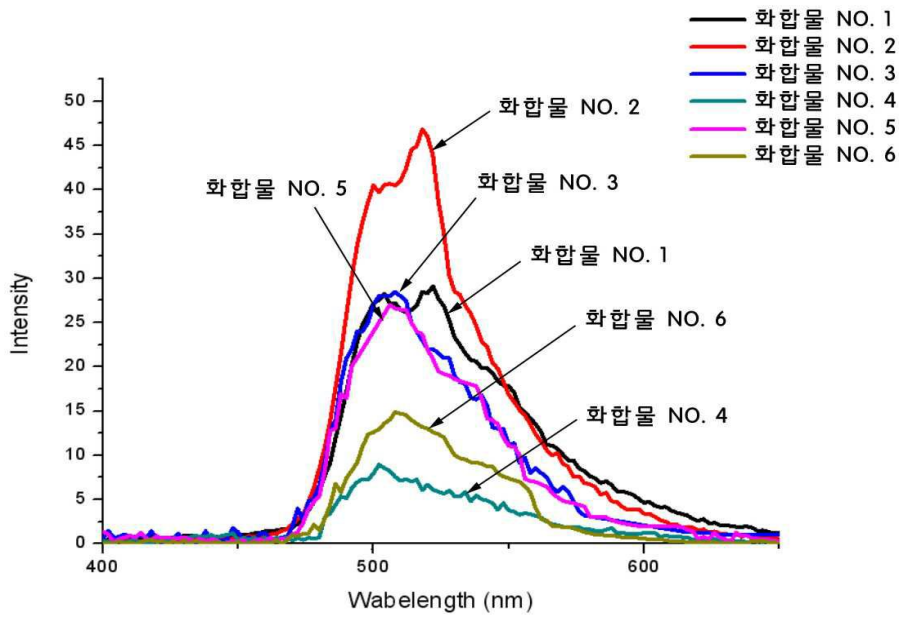
[0152] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 나프토아크리딘 화합물은 자외선 또는 가시광선 파장에 여기되어 발광하는 특성을 가지므로 형광 또는 발광 염료로 사용될 수 있고, 또한 본 발명의 나프토아크리딘 화합물은 유기 전계발광 전자소재용 형광 또는 발광 재료로 사용될 수 있다.

도면

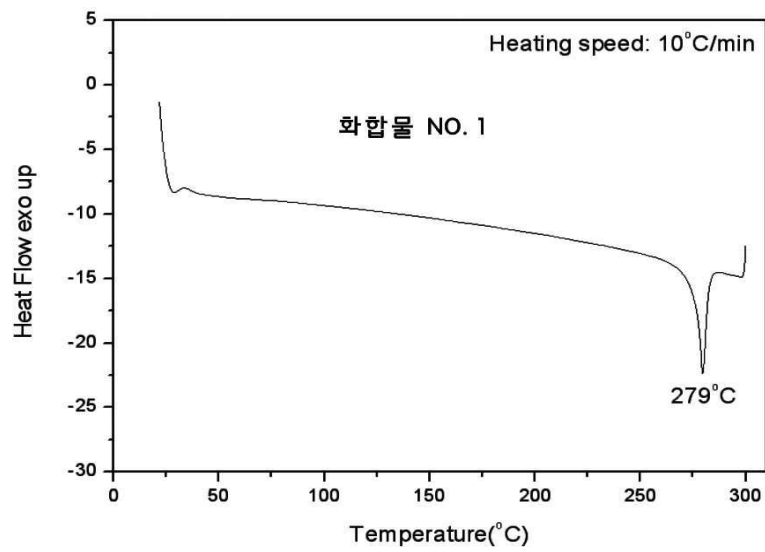
도면1



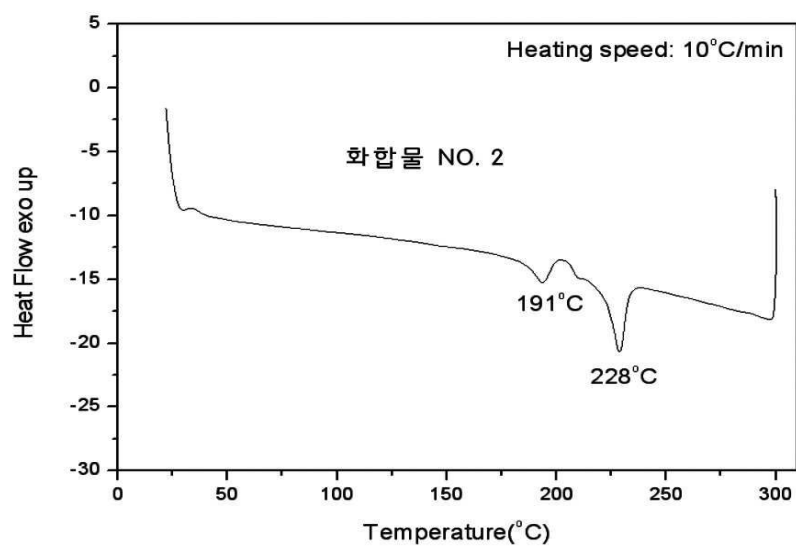
도면2



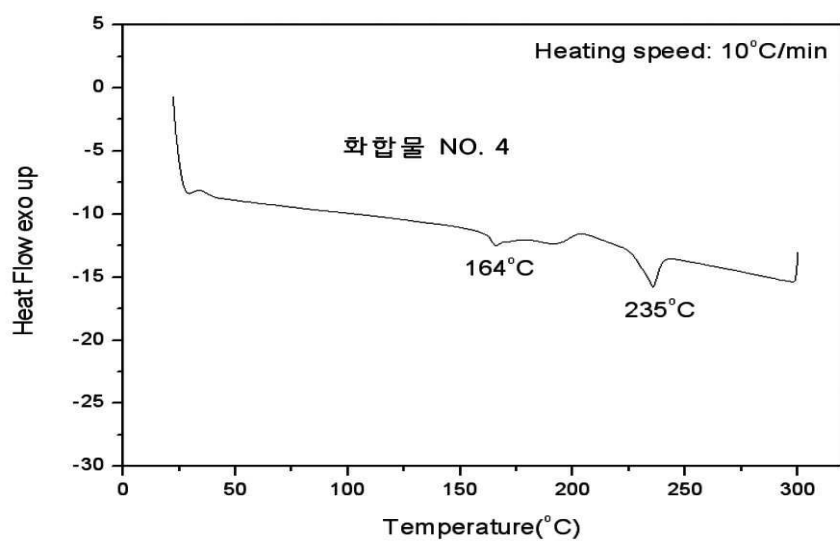
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	蔡吡啶化合物具有发光性质		
公开(公告)号	KR101306893B1	公开(公告)日	2013-09-10
申请号	KR1020110021512	申请日	2011-03-10
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国 德山高新金属制品有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国 德山高新金属制品有限公司		
[标]发明人	LEE SO HA 이소하 PARK BYUNG SUN 박병선 JUNG SU JIN 정수진 YOO YOUNG JUN 유영준 PARK JUNG HWAN 박정환 YU HAN SUNG 유한성		
发明人	이소하 박병선 정수진 유영준 박정환 유한성		
IPC分类号	C09K11/06 C09B5/34 C09B C09K H01L H01L51/50		
CPC分类号	C07D219/00 H01L51/0067 H01L51/0072 H05B33/20		
代理人(译)	HALLA专利和律师事务所		
其他公开文献	KR1020120103322A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

蔡并吡啶化合物技术领域本发明涉及具有发光性的蔡吡啶化合物，更具体地，涉及9H-蔡并[3,2,1-k]弧。一种新结构的化合物，其中各种芳族或杂芳族基团在C9位置被取代 并通过紫外线或可见光，荧光染料，荧光粉或有机电致发光元件或二者发光 对于可用作显示器发光材料的蔡吡啶化合物。代表人物 - 图1

