



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월30일  
(11) 등록번호 10-2016799  
(24) 등록일자 2019년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) HO1L 51/00 (2006.01)  
HO1L 51/50 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
HO1L 51/0073 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0127419  
(22) 출원일자 2017년09월29일  
심사청구일자 2017년09월29일  
(65) 공개번호 10-2018-0036611  
(43) 공개일자 2018년04월09일  
(30) 우선권주장  
201610881333.9 2016년09월30일 중국(CN)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020180134231 A  
Chemistry-A European Journal, 2018, 24(30),  
7620-7625.

(73) 특허권자  
난징고광반도체재료유한회사  
중국, 장쑤성 210038, 난징시, 난징경제기술개발  
구, 홍과로 12호, 남서과학기술창업단지  
(72) 발명자  
김진우  
중국, 장쑤성 210038, 난징시, 난징경제기술개발  
구, 홍과로 12호, 남서과학기술창업단지  
전, 초  
중국, 장쑤성 210038, 난징시, 난징경제기술개발  
구, 홍과로 12호, 남서과학기술창업단지  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
한양특허법인

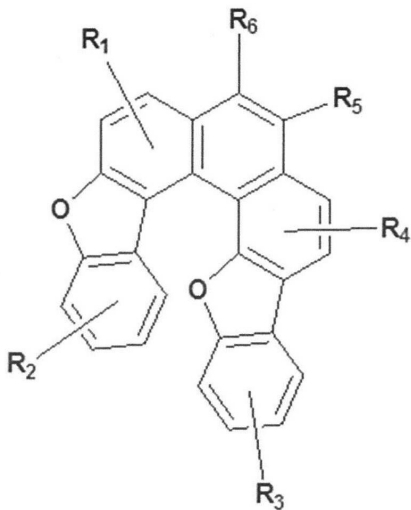
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 청색 형광 도판트 물질 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 청색 형광 도판트 물질을 제공하고, 이의 특징은 다음과 같다. 이의 화학식은 다음과 같다.



상기 식에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6는 각각 독립적으로 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬로 치환된 페닐페닐메탄이민이거나페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이다. 본 발명은 청색 형광 도판트 물질에 관한 것으로, 구동 전압을 낮추고, 효율, 휘도, 열 안정성, 색 순도, 수명을 향상시킬 효과가 있다. 또한, 본 발명의 청색 형광 도판트 물질을 사용하고 제조된 유기전계발광소자는 높은 효율과 긴 수명의 우수한 기능을 가지고 있다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/50* (2013.01)

*C09K 2211/1088* (2013.01)

(72) 발명자

신, 남

중국, 장쑤성 210038, 난징시,  
난징경제기술개발구, 홍과로 12호, 남서과학기술창  
업단지

왕, 소위

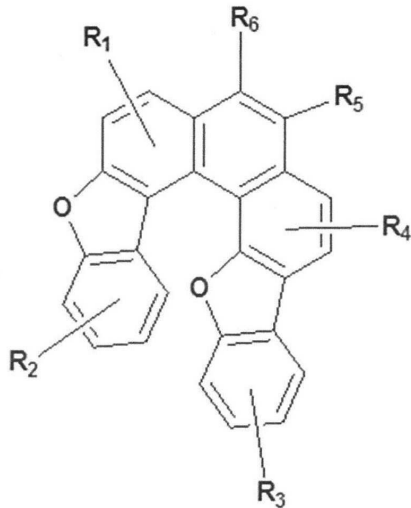
중국, 장쑤성 210038, 난징시,  
난징경제기술개발구, 홍과로 12호, 남서과학기술창  
업단지

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는, 청색 형광 도판트 물질:



상기 식에서, R1는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나, 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

R2는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나, 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

R3는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나, 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

R4는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나, 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

R5, R6는 각각 독립적으로 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나, 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

상기 R1~R6의 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기는 치환 또는 비치환된 것이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

R1의 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바

이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C24의 시클로알킬, C1~C20의 알콕시, 할로겐, CN, CF<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, 또는 C6~C50의 아릴기로 치환되는, 청색 형광 도판트 물질.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

R2의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C24의 시클로알킬, C1~C20의 알콕시, 할로겐, CN, CF<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기, 또는 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 치환되는, 청색 형광 도판트 물질.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

R3의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로겐, CN, CF<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, 또는 C6~C30의 아릴기로 치환되는, 청색 형광 도판트 물질.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

R4의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로겐, CN, CF<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기, 또는 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 치환되는, 청색 형광 도판트 물질.

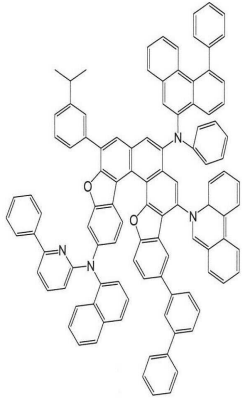
**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

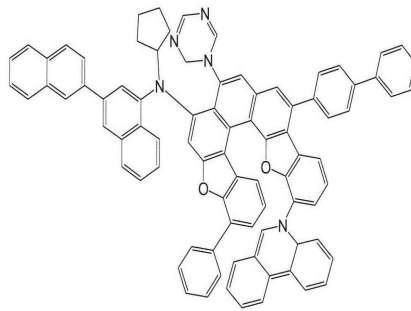
R5, R6의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로겐, CN, CF<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기, 또는 핵원자수 5 내지 40개의 헤테로아릴기로 치환되는, 청색 형광 도판트 물질.

**청구항 7**

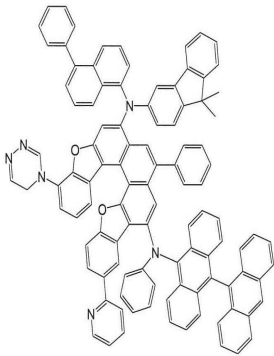
청구항 1에 있어서, 상기 청색 형광 도판트 물질은 하기 화합물 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기화합물인 것인, 청색 형광 도판트 물질:



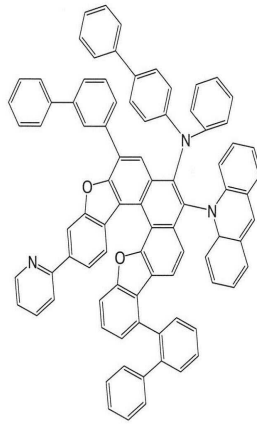
1



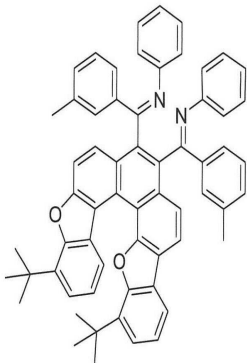
2



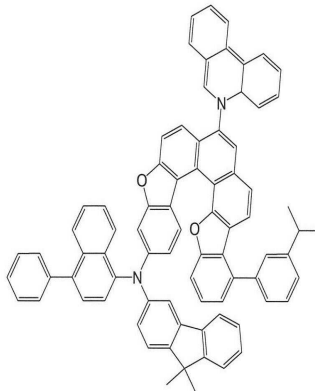
3



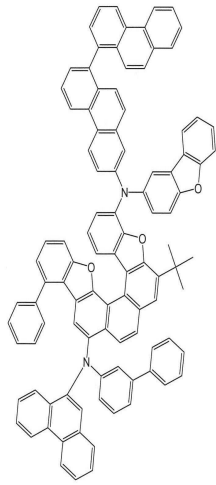
4



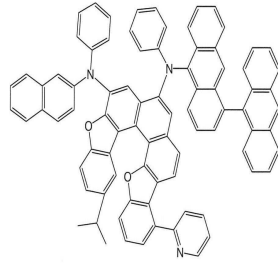
5



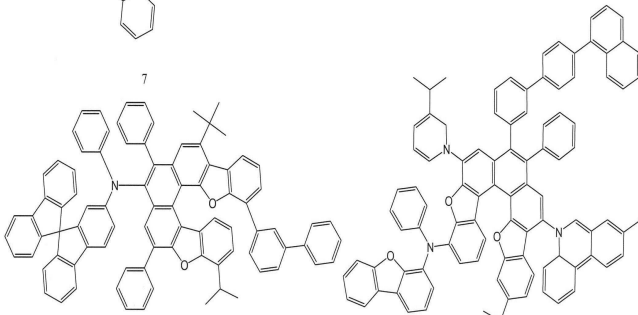
6



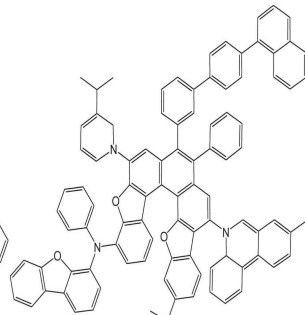
7



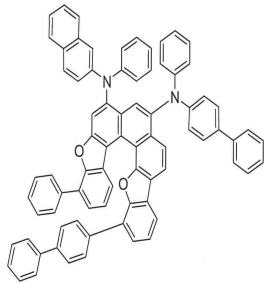
8



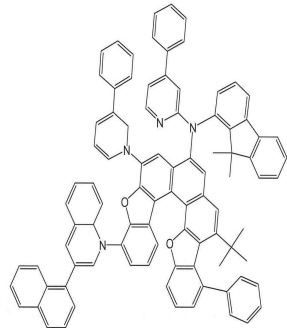
9



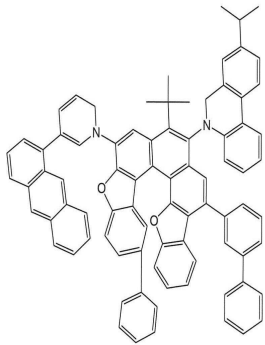
10



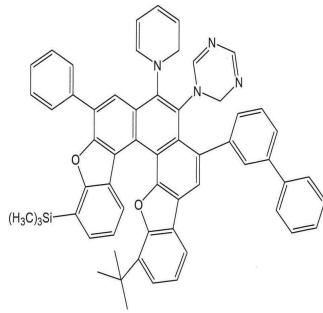
11



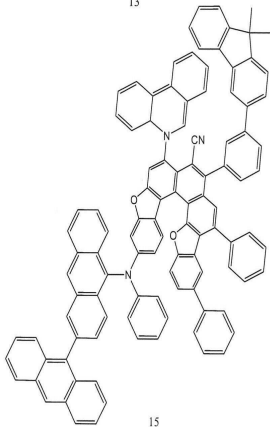
12



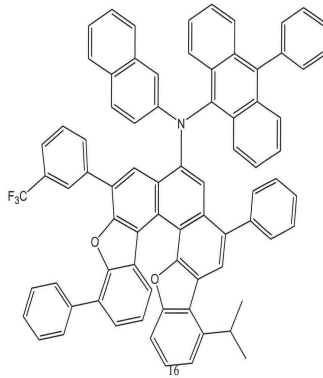
13



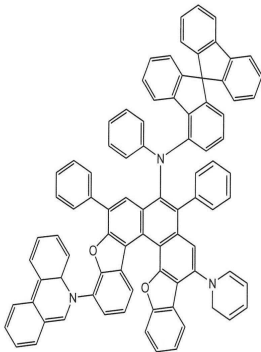
14



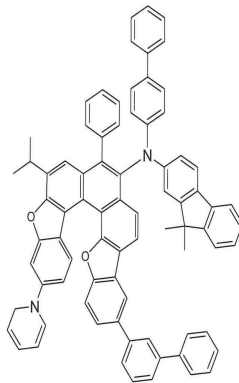
15



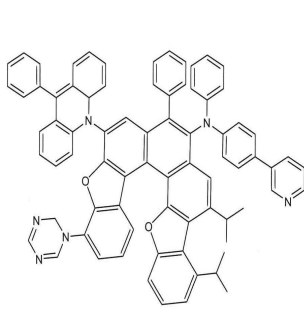
16



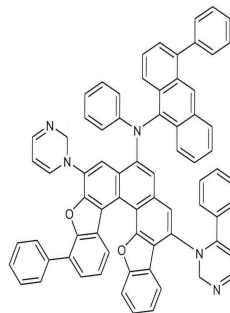
17



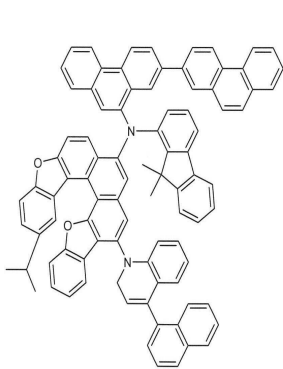
18



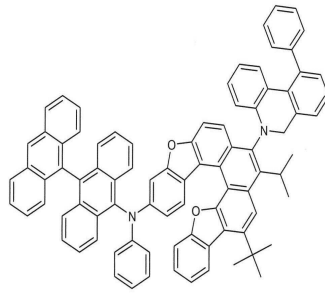
19



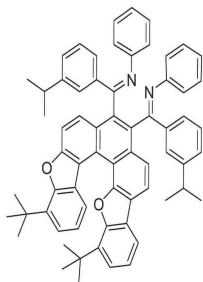
20



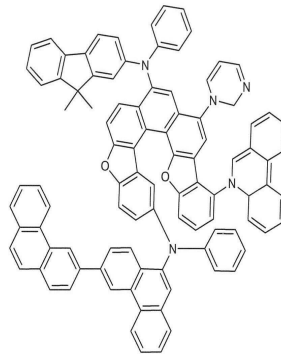
21



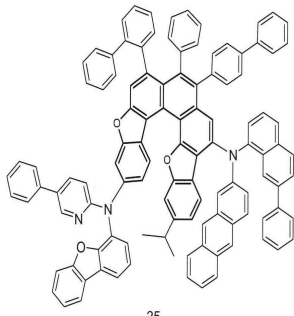
22



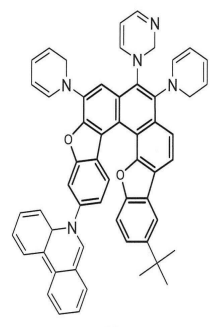
23



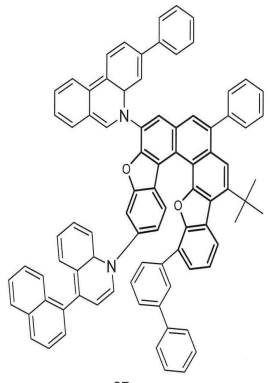
24



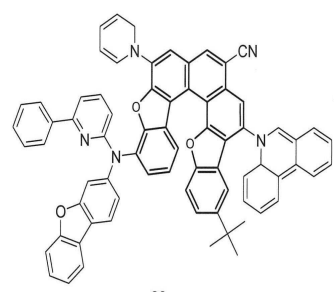
25



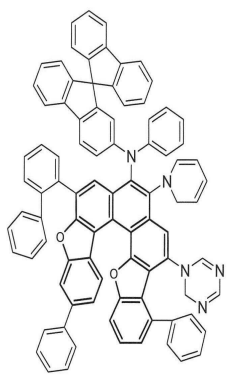
26



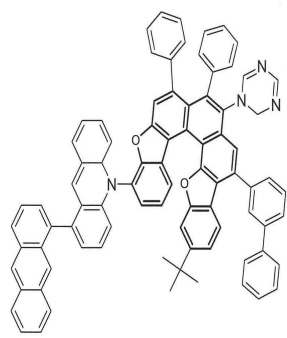
27



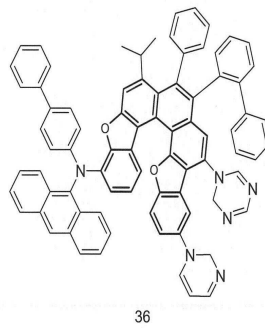
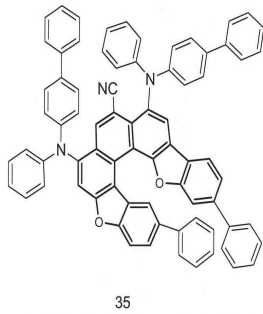
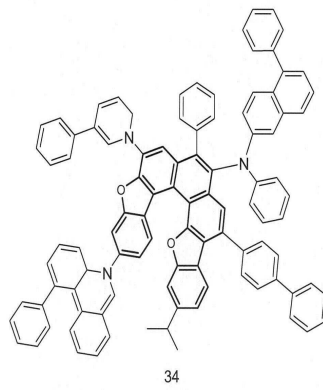
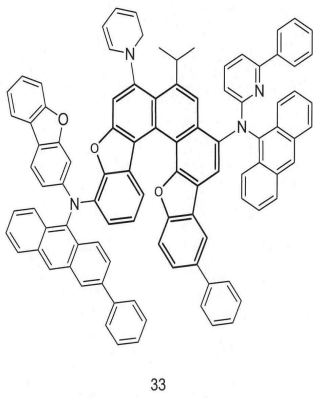
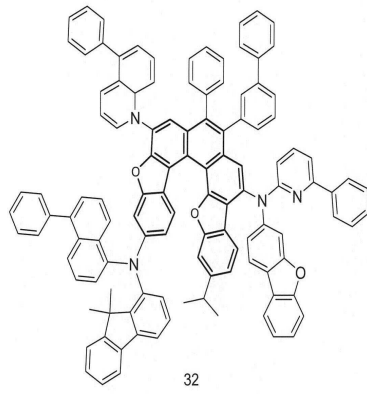
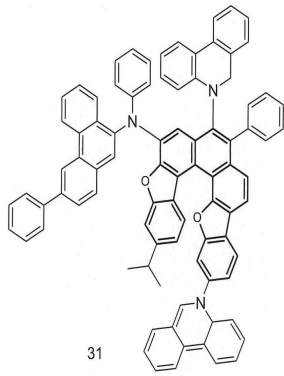
28

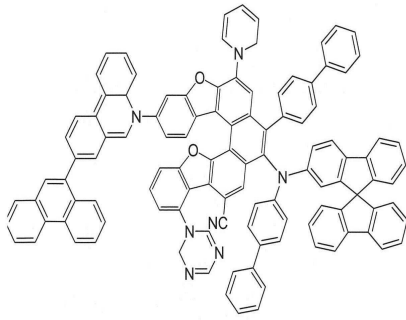


29

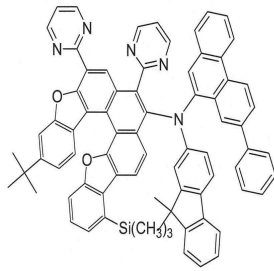


30

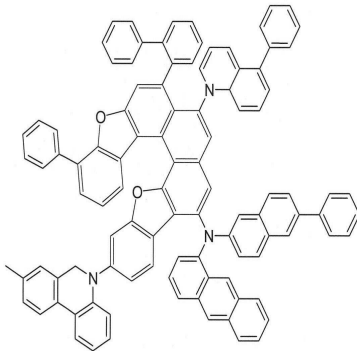




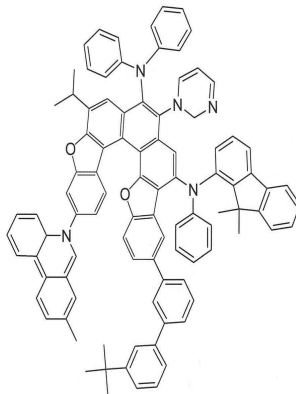
37



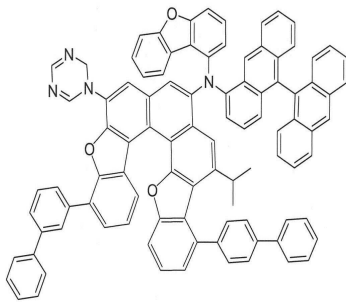
38



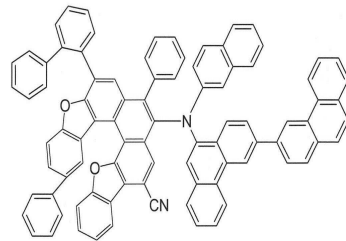
39



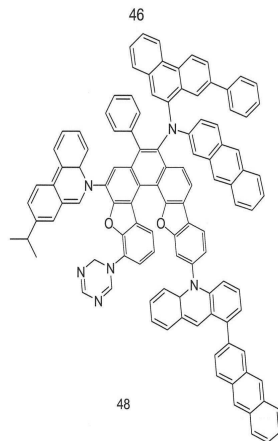
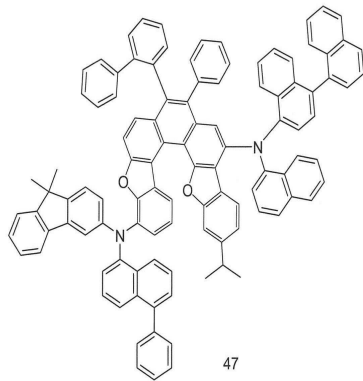
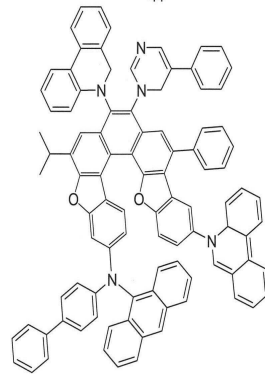
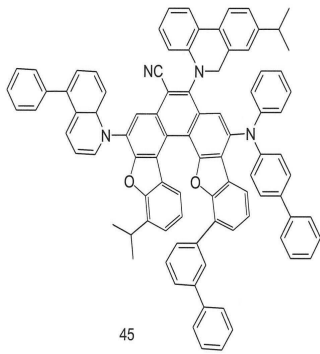
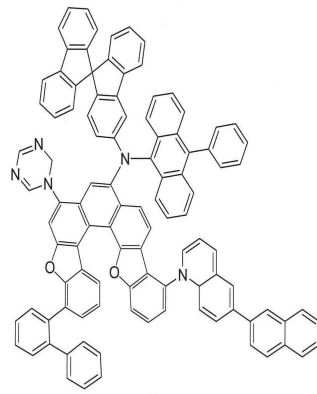
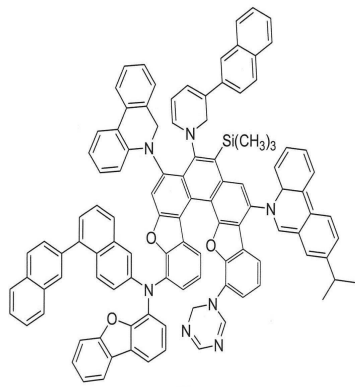
40

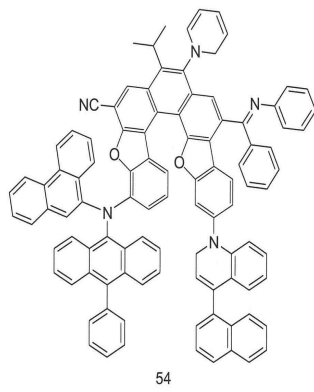
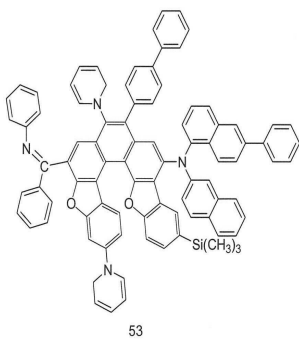
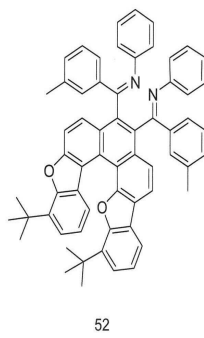
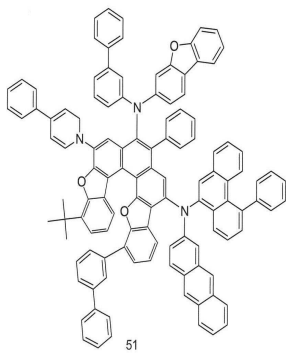
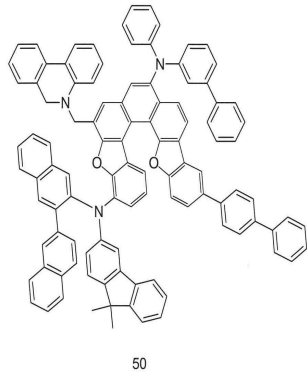
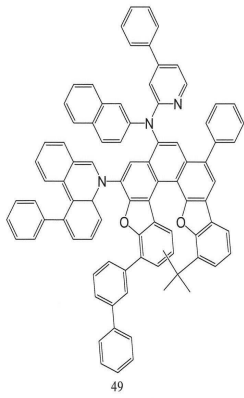


41

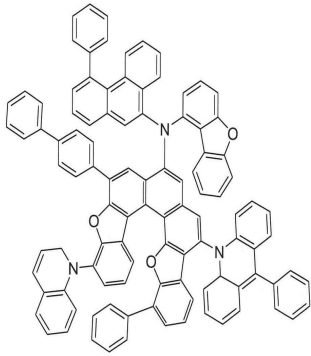


42

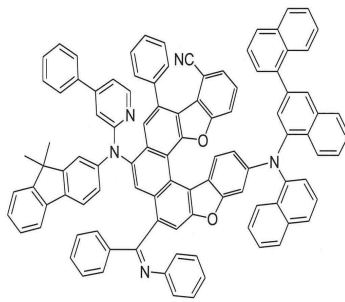




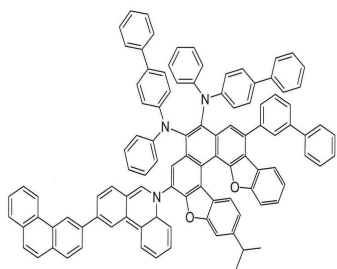




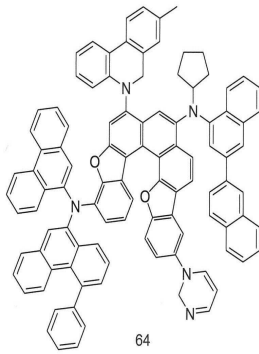
61



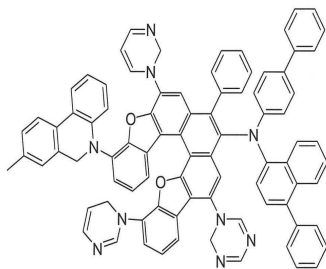
62



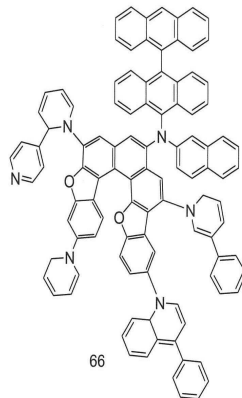
63



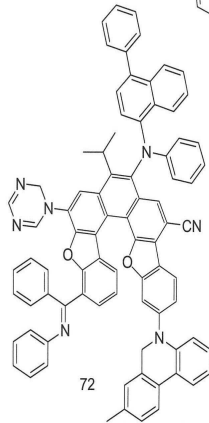
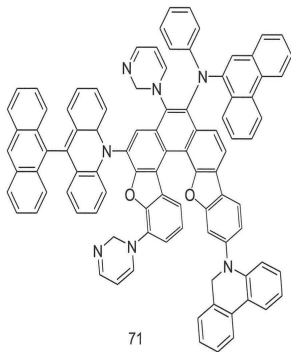
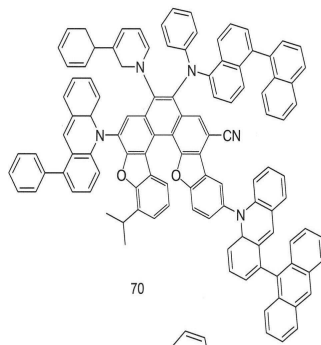
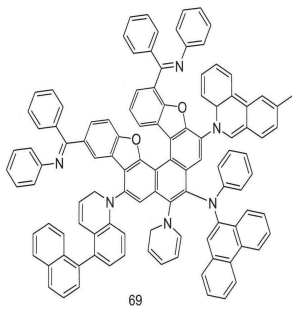
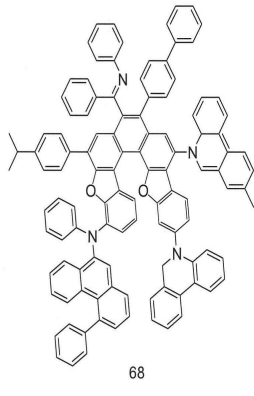
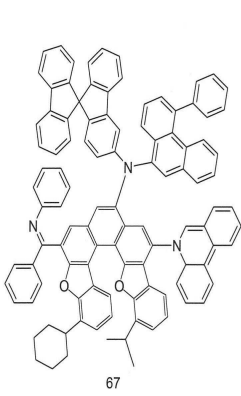
64

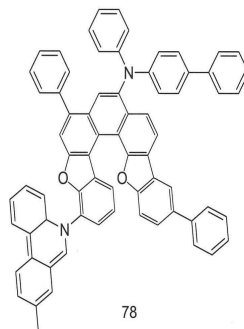
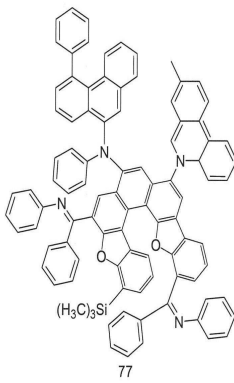
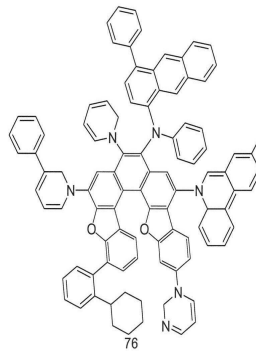
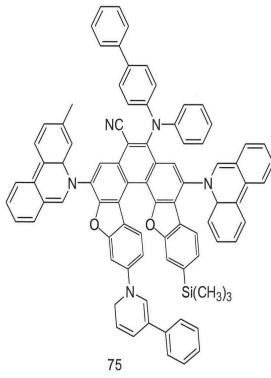
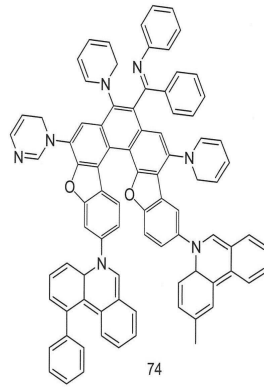
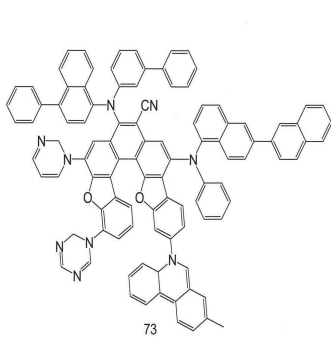


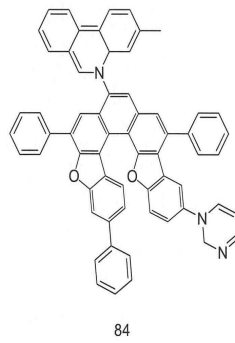
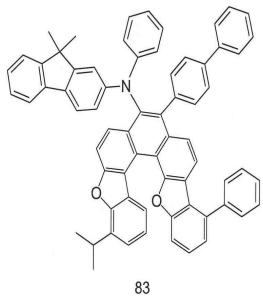
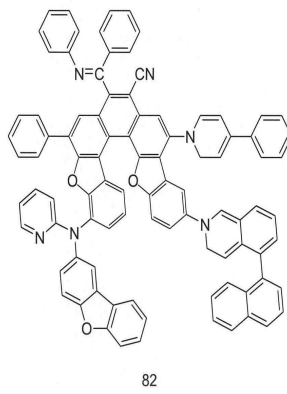
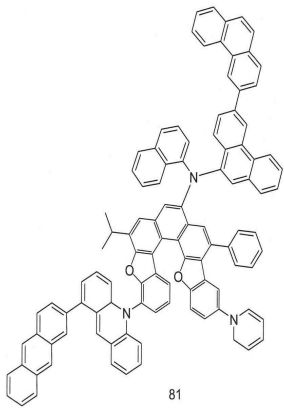
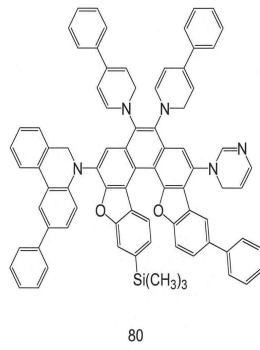
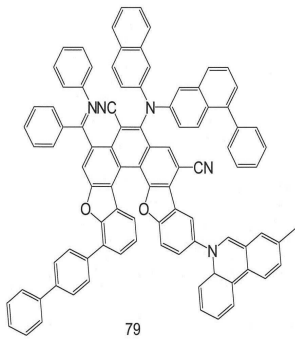
65

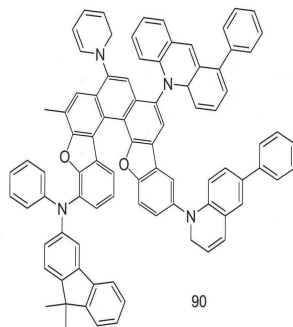
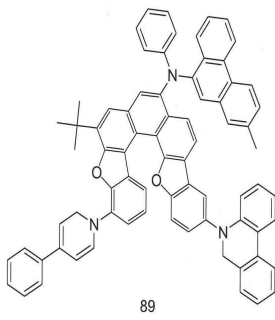
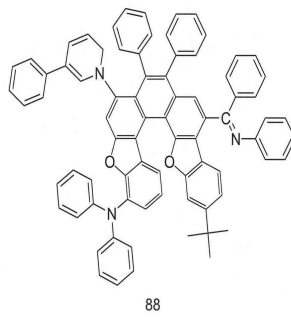
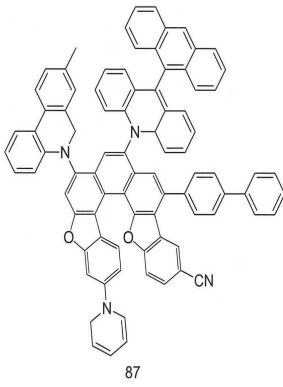
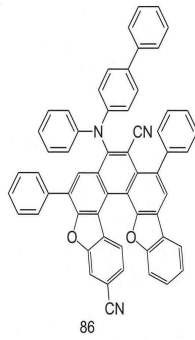
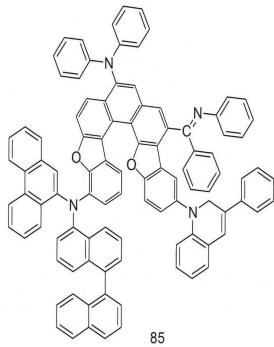


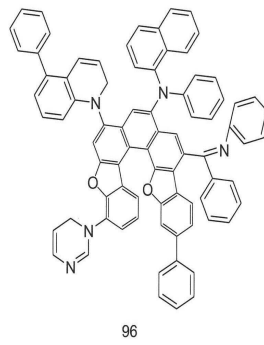
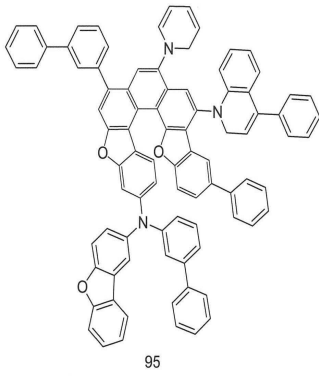
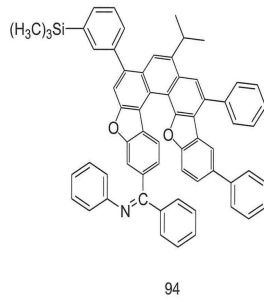
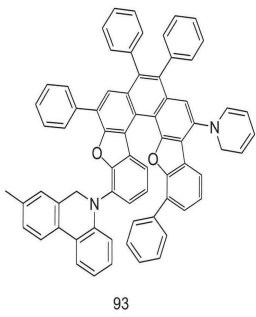
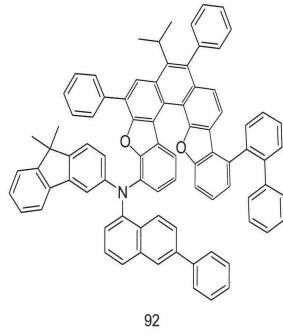
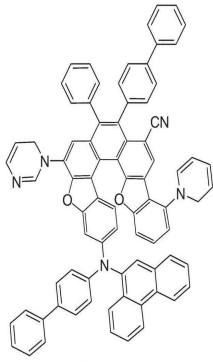
66

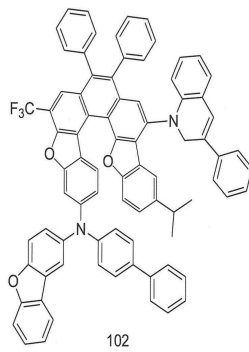
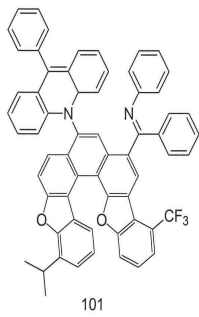
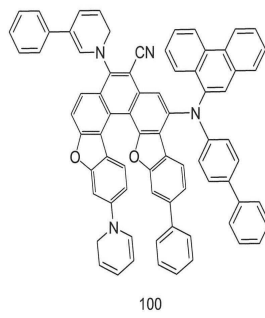
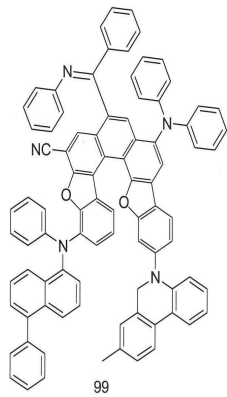
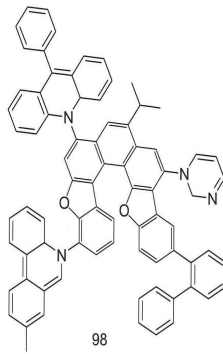
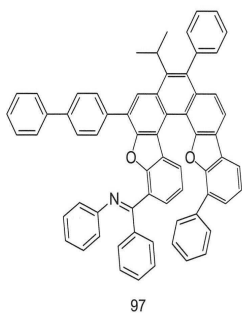




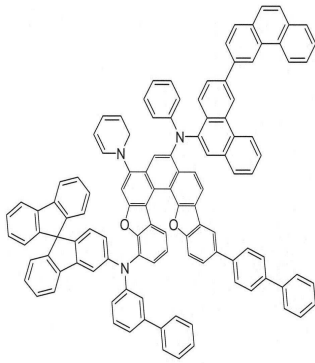




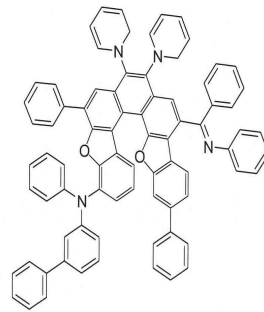




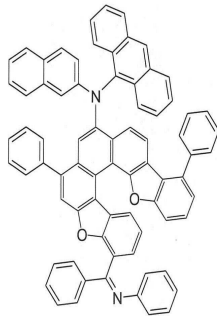




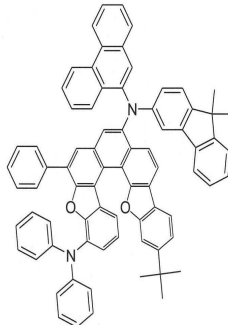
109



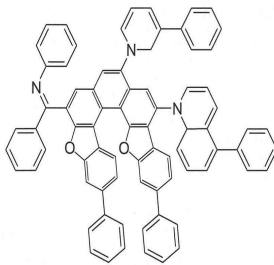
110



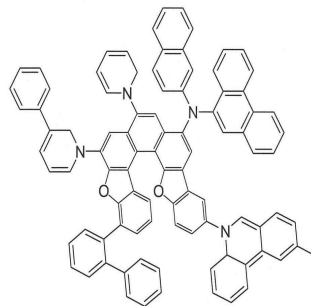
111



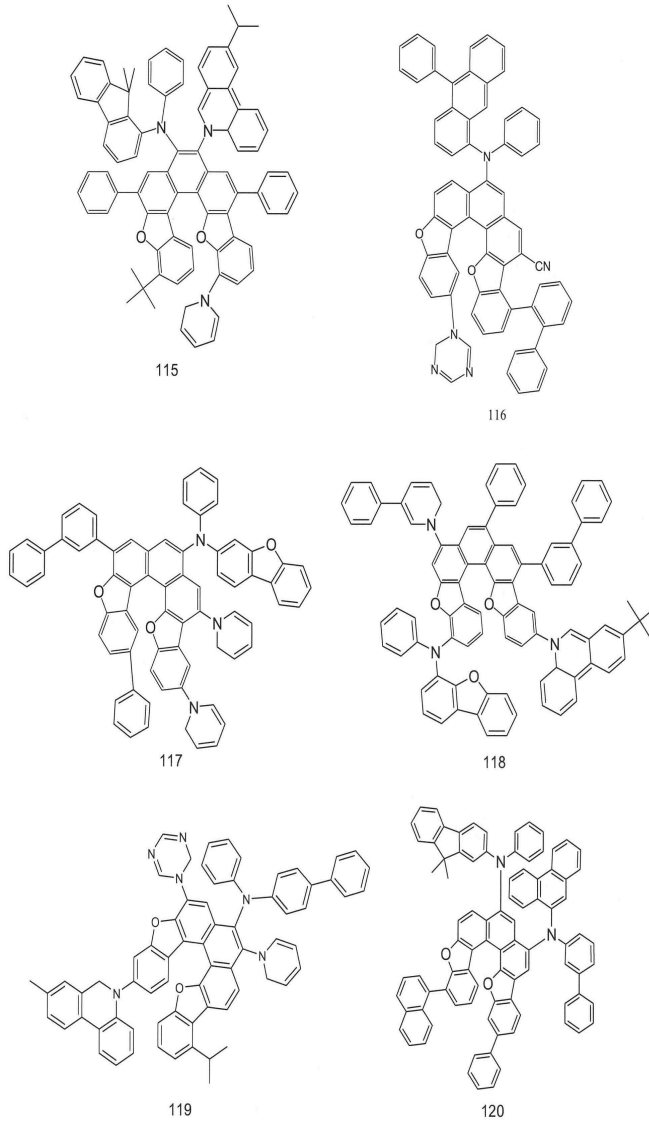
112



113



114



**청구항 8**

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 발광 재료 기술 분야에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 청색 도판트 재료로 이용할 수 있는 유기전계발광화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전계발광현상은 20세기에 최초로 발견되었고, 최초의 발광재료인 ZnS 분말로부터 LED기술이 발전해와서, 지금은 에너지 절약 및 조명에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 유기전계발광현상은 1963년에 Pope 등이

발견한 것이다. 그들은 안트라센의 단결정이 100V 이상의 전압 구동 하에 미약한 청색 빛을 낼 수 있다는 것을 발견했다. 1987년에 코닥사(Eastman Kodak Co.)의 Ching W. Tang 박사 등이 특허 US4356429에서 샌드위치 소자 구조를 이용해서 유기 형광 염료를 진공 증착 방식으로 2층 소자를 만들었고, 구동 전압이 10V의 상황에서 휘도가 1000cd/m<sup>2</sup>에 이르렀다. 이로 인해 OLED 재료 및 소자에 대한 연구를 크게 추진되었다.

[0003] 무기발광재료에 비하여 유기전계발광재료가 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, 유기재료의 가공 성능이 좋아서 증착이나 스핀코팅 등 방법을 통해서 어느 기관에서도 필름이 될 수 있다. 둘째, 유기 분자 구조의 다양성에 있어서 분자 구조의 디자인이나 수식의 방식으로 유기재료의 열 안정성, 기계성, 발광 및 전도성을 조절할 수 있고, 재료를 크게 개선할 수 있게 한다.

[0004] 유기전계발광 다이오드의 발광 원리는 무기발광 다이오드와 비슷하다. 이의 원리는 다음과 같다. 전기장의 작용에서 정공(Hole)과 전기(Electron)가 따로 양극과 음극에서 주입하고, 발광층에서 결합하여 엑시톤(exciton)이 형성되고, 엑시톤이 발광 이완(relaxation)의 형식으로 기저상태(groud state)로 변하고 발광의 목적을 달성한 것이다.

[0005] 유기전계발광소자에 사용된 재료에 있어서 대부분은 순수 유기재료나 유기재료와 금속의 복합물이다. 기능으로 나누면 정공주입재료, 정공수송재료, 발광재료, 전자수송재료, 전자주입재료 등이 있다. 그 중에서, 쉽게 산화되고, 산화 시 전기화학적 안정성을 갖고 있고, p type 특성을 가지고 있는 유기재료는 대부분 상황에서 정공주입이나 정공수송 재료로 사용된다. 반대로 쉽게 환원되고, 환원 시 전기화학적 안정성을 갖고 있고, n type 특성을 가지고 있는 유기재료는 대부분 상황에서 전기주입재료로 사용된다. 발광 재료일 경우, p type과 n type 특성을 동시에 가지고 있는 유기재료가 더 바람직하다.

[0006] 유기전계발광재료는 응용에 있어서 보다 더 나은 성능을 발휘하기 위해서 유기재료가 전하 주입과 수송 능력이 부족하다는 어려움을 극복해야 된다. 효율이 좋고, 수명이 긴 유기전계발광소자는 일반적으로 소자 구조와 각 유기재료를 잘 조합해서 최적화하는 결과다. 이러한 것은 여러 구조의 기능성 재료의 개발에 있어서 화학가들에게 큰 기회와 도전을 제공하는 것이다.

**발명의 내용**

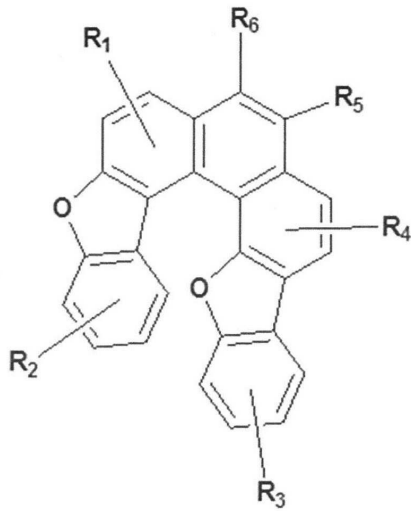
**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 종래기술의 부족함을 해소하기 위하여 유기전계발광화합물이 안출된 것으로서, 청색 도펀트 물질로 사용될 수 있고, 유기전계발광소자에 적용될 경우 구동전압을 낮추고, 발광효율, 휘도, 열 안정성, 색 순도와 소자 수명을 향상시킬 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명은 하기 화학식의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 청색 형광 도펀트 물질을 제공하고, 화학식은 다음과 같다:

[0009] [화학식 1]



- [0010]
- [0011] 상기 식에서,
- [0012] R<sub>1</sub>는 수소, C1-C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;
- [0013] R<sub>2</sub>는 수소, C1-C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;
- [0014] R<sub>3</sub>는 수소, C1-C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;
- [0015] R<sub>4</sub>는 수소, C1-C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;
- [0016] R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 수소, C1-C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄아민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 또 다른 방면에 일종 상기 유기전계발광화합물을 포함한 유기전계발광소자를 제공한다.

**발명의 효과**

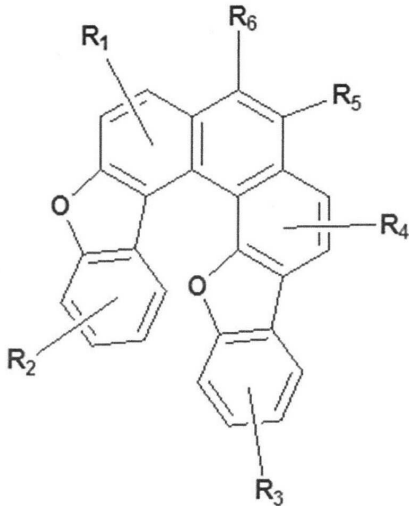
[0018] 본 발명은 청색 형광 도판트 물질에 관한 것으로, 구동 전압을 낮추고, 효율, 휘도, 열 안정성, 색 순도, 수명을 향상시킬 효과가 있다. 또한, 본 발명의 청색 형광 도판트 물질을 사용하고 제조된 유기전계발광소자는 높은 효율과 긴 수명의 우수한 성능을 가지고 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 내용에 대해서 더욱 상세하게 설명할 건데 본 발명에 대한 제한으로 이해하면 안 된다. 본 발명의 취지와 내용이 어긋나지 않을 경우 본 발명의 방법, 스킵이나 조건에 대한 수정과 변경이 다 본 발명의 범위에 속한다고 본다. 특별히 설명하지 않으면, 실시예 중에서 사용된 기술수단은 다 본 분야의 기술자들이 공지된 일반적인 수단이다.

[0020] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 청색 형광 도판트 물질을 제공한다:

[0021] [화학식 1]



[0022] 상기 식에서,  
 [0023]

[0024] R<sub>1</sub>는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

[0025] R<sub>2</sub>는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

[0026] R<sub>3</sub>는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

[0027] R<sub>4</sub>는 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기이며;

[0028] R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 수소, C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이거나 치환 또는 비치환된 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기일 수 있다.

[0029] 더 구체적으로, R<sub>1</sub>의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 디아나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민,

페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C24의 시클로알킬, C1~C20의 알콕시, 할로젠, CN, CF<sub>3</sub> 및 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, C6~C50의 아릴기로 치환된다.

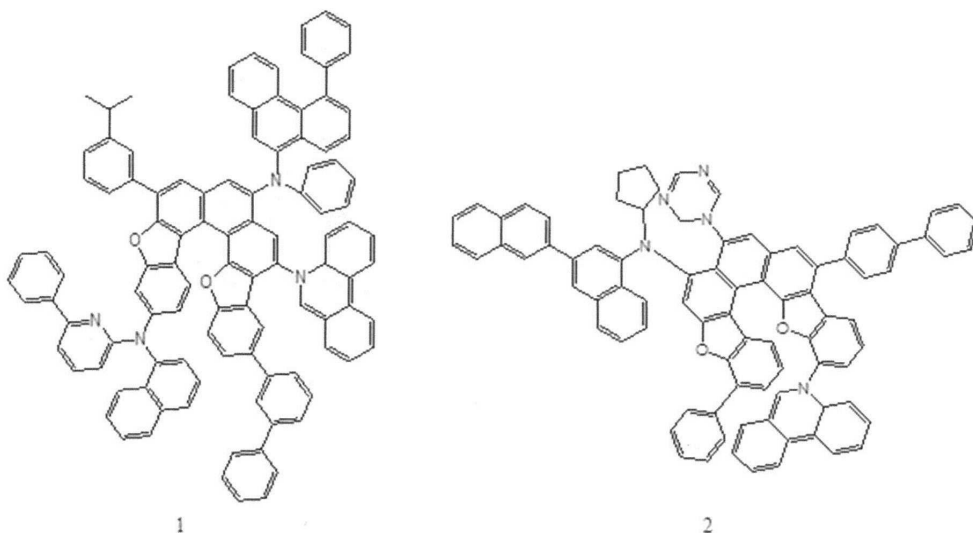
[0030] 더 구체적으로, R<sub>2</sub>의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐 나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C24의 시클로알킬, C1~C20의 알콕시, 할로젠, CN, CF<sub>3</sub> 또는 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기 및 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 치환된다.

[0031] 더 구체적으로, R<sub>3</sub>의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐 나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로젠, CN, CF<sub>3</sub> 및 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, C6~C30의 아릴기로 치환된다.

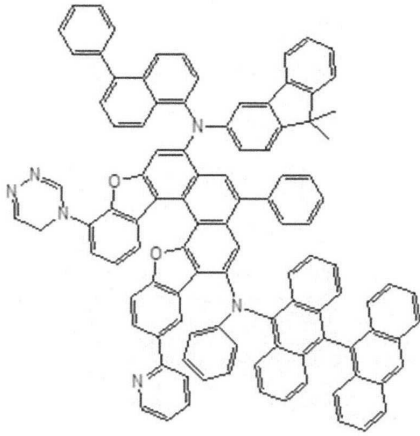
[0032] 더 구체적으로, R<sub>4</sub>의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐 나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로젠, CN, CF<sub>3</sub> 또는 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기 및 핵원자수 5 내지 20개의 헤테로아릴기로 치환된다.

[0033] 더 구체적으로, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>의 페닐페닐메탄이민, 페닐, 페닐아민, 다이페닐아민, 페닐피리딘아민, 다이피리딘아민, 페닐나프탈렌아민, 다이나프탈렌아민, 페닐페난트렌아민, 다이페난트렌아민, 페닐안트라센아민, 다이안트라센아민, 페난트리딘, 바이페닐, 피리디닐, 피리미디닐, 또는 트리아지닐기에서 하나 이상의 수소는 C1~C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬, C3~C12의 시클로알킬, C1~C10의 알콕시, 할로젠, CN, CF<sub>3</sub> 및 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>기, 나프틸, 안트라센일, 페난트렌일, 다이벤조퓨란기, 플루오렌기, 카바졸기, 스피로 플루오렌기 및 핵원자수 5 내지 40개의 헤테로아릴기로 치환된다.

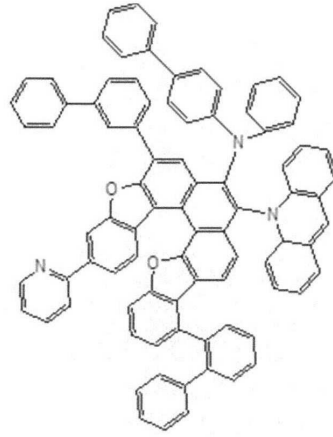
[0034] 이 청색 형광 도판트 물질은 다음 화합물 중에서 어느 하나가 될 수 있다:



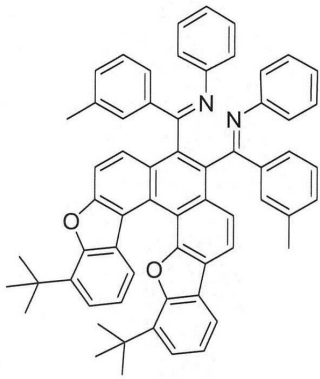
[0035]



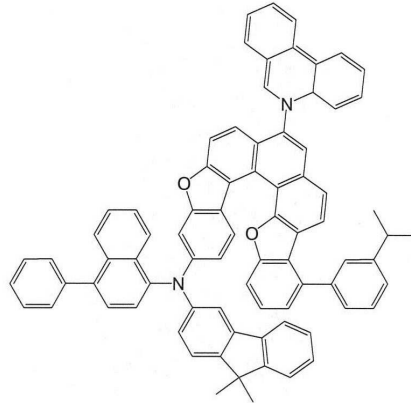
3



4

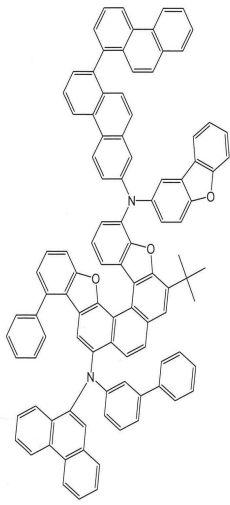


5

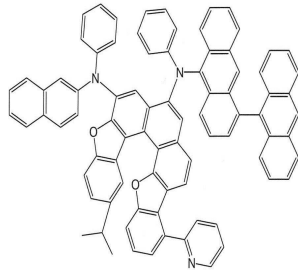


6

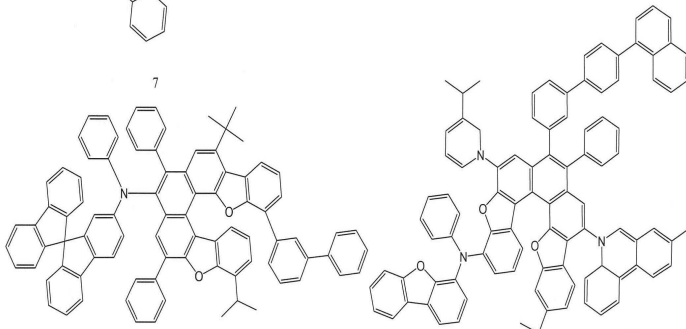
[0036]



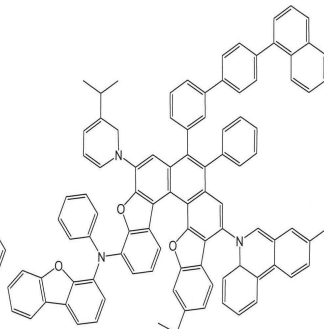
7



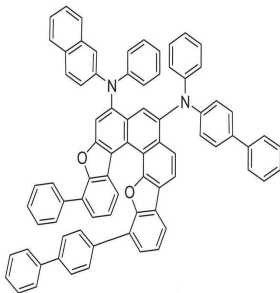
8



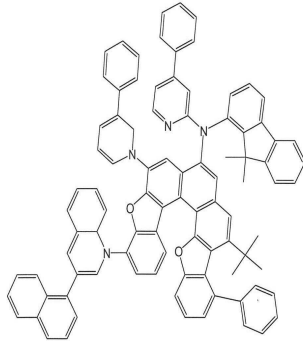
9



10

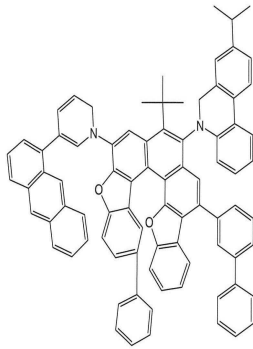


11

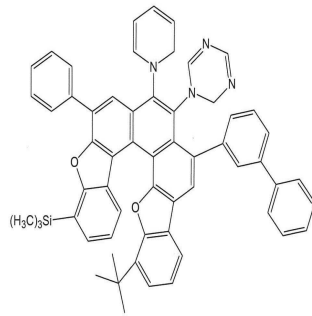


12

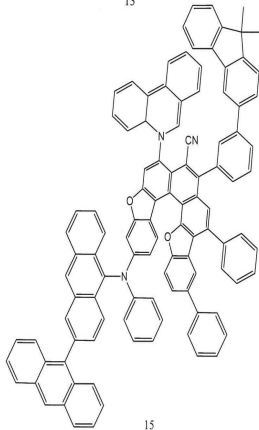
[0037]



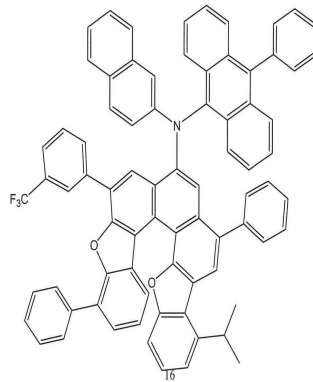
13



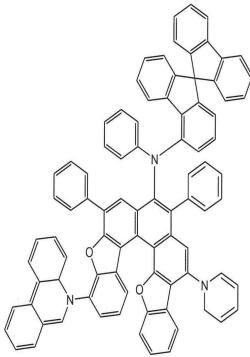
14



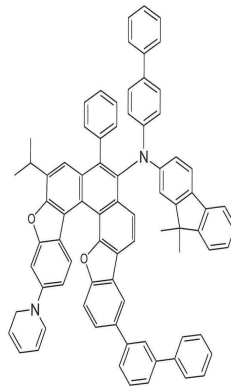
15



16

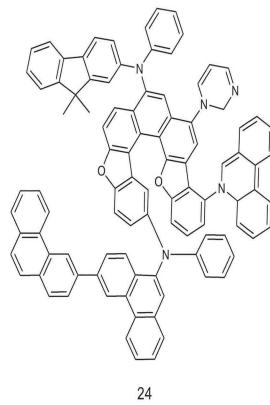
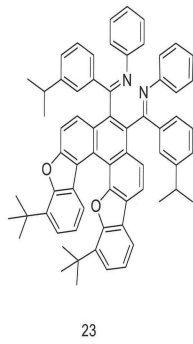
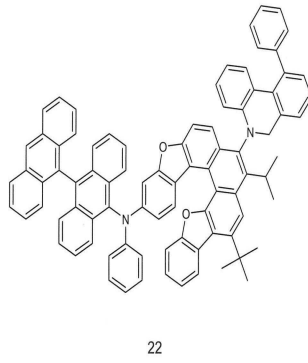
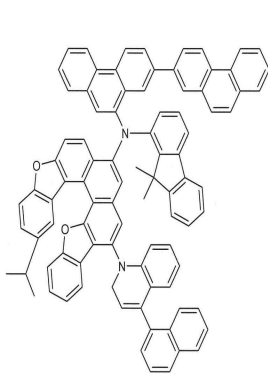
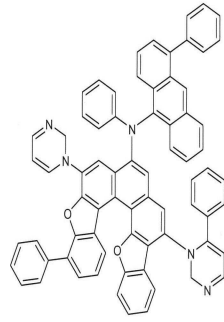
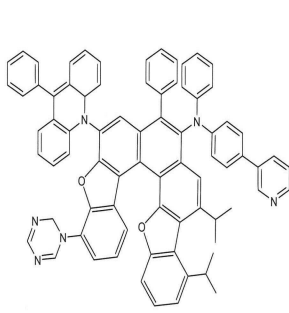


17

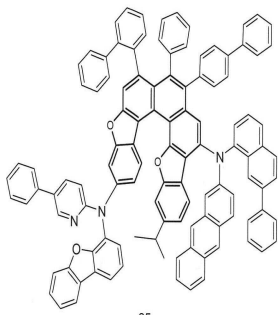


18

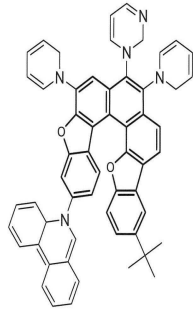
[0038]



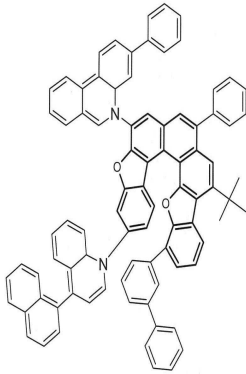
[0039]



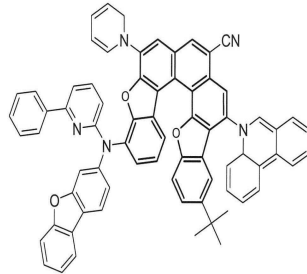
25



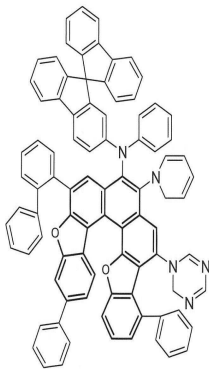
26



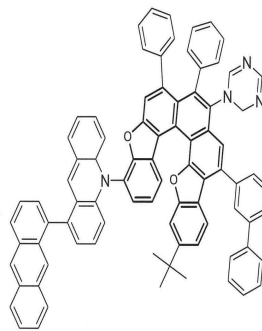
27



28

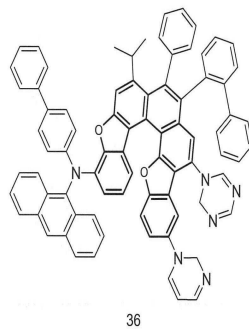
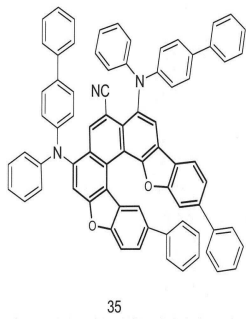
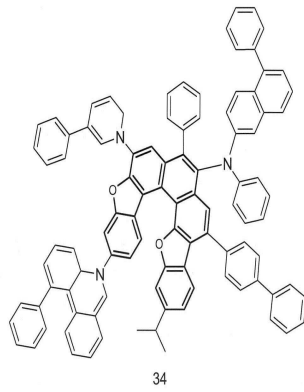
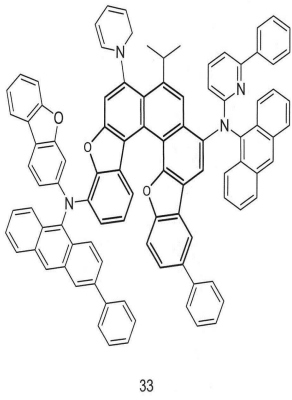
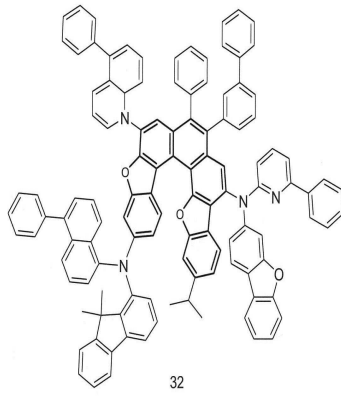
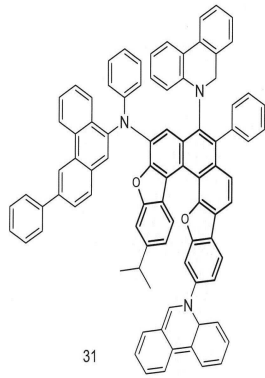


29

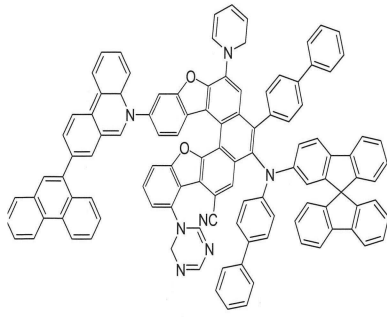


30

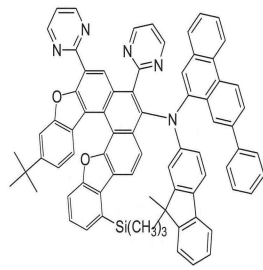
[0040]



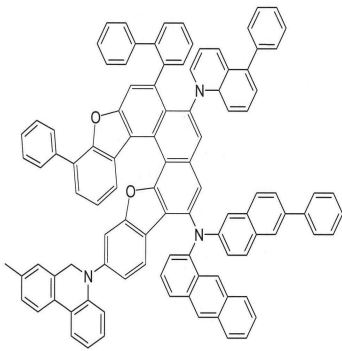
[0041]



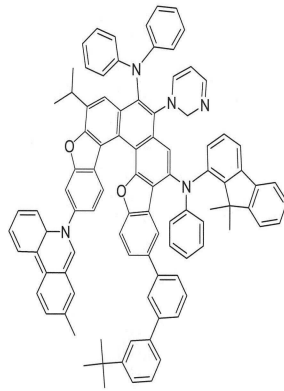
37



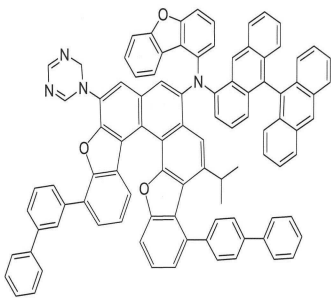
38



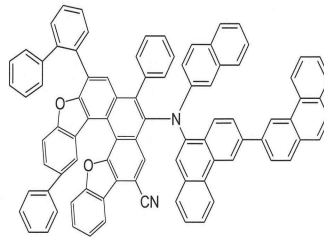
39



40

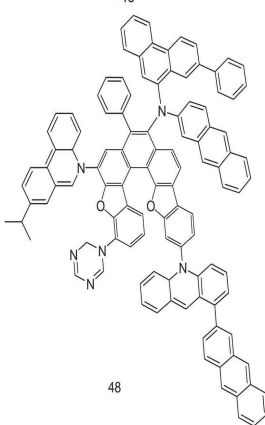
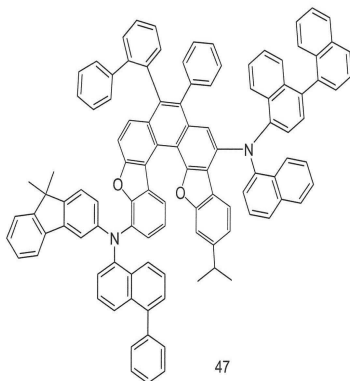
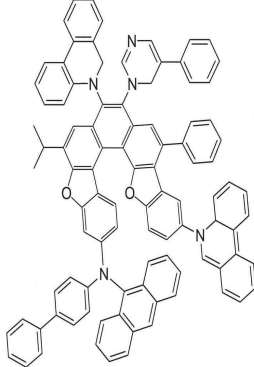
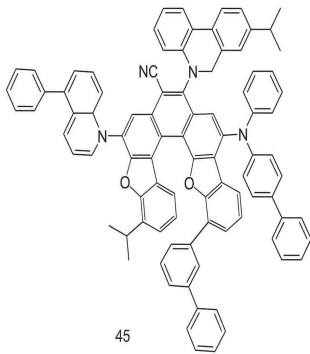
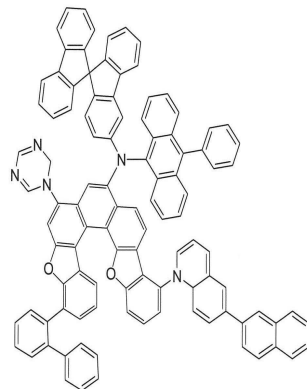
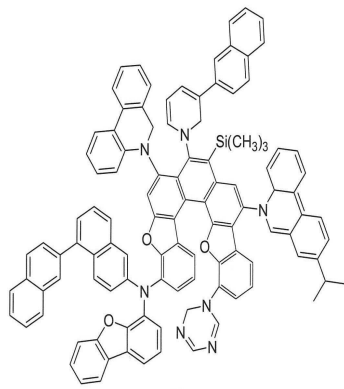


41

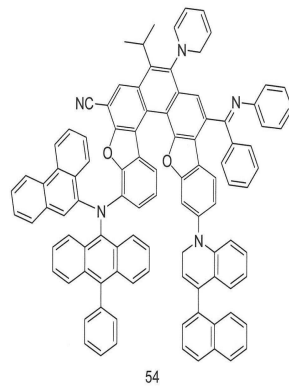
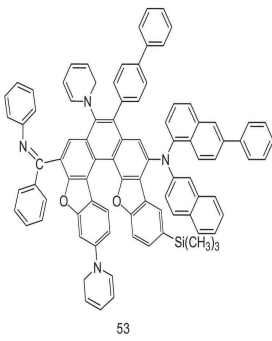
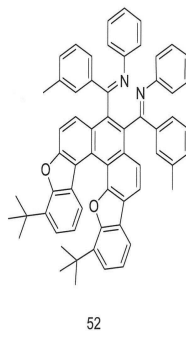
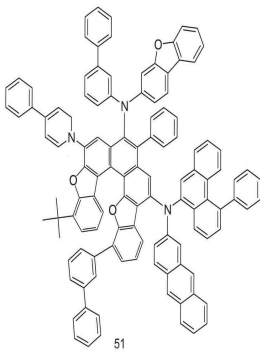
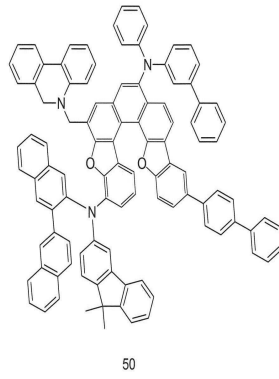
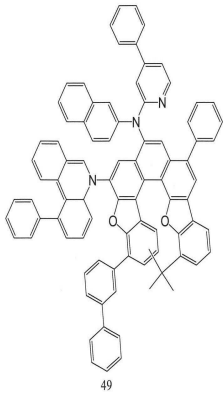


42

[0042]

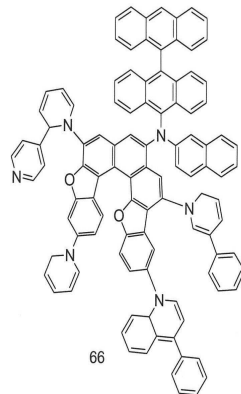
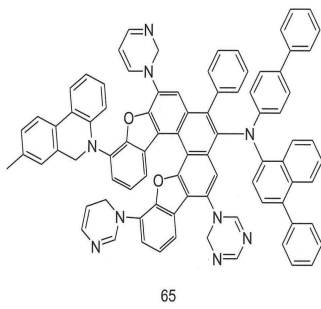
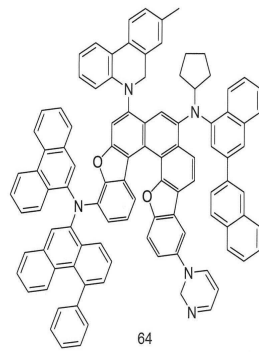
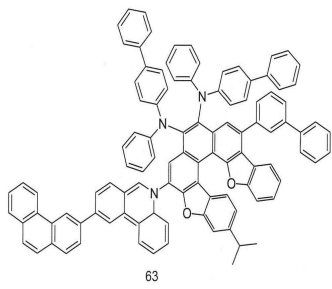
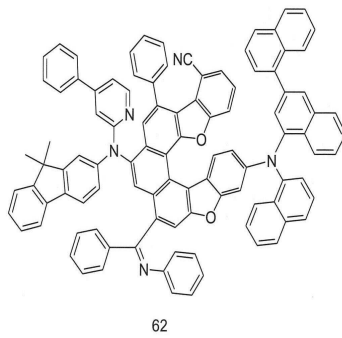
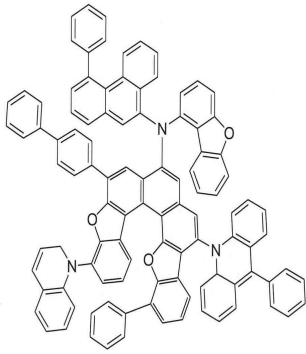


[0043]

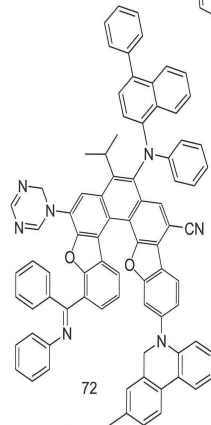
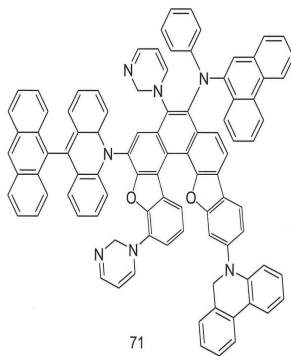
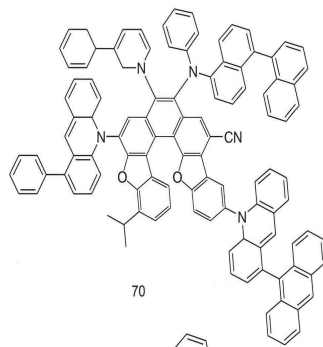
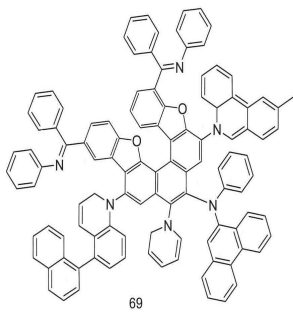
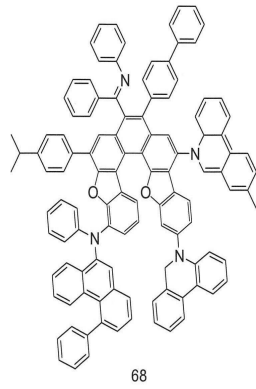
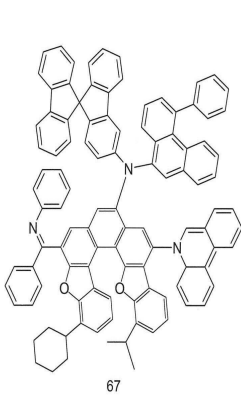


[0044]

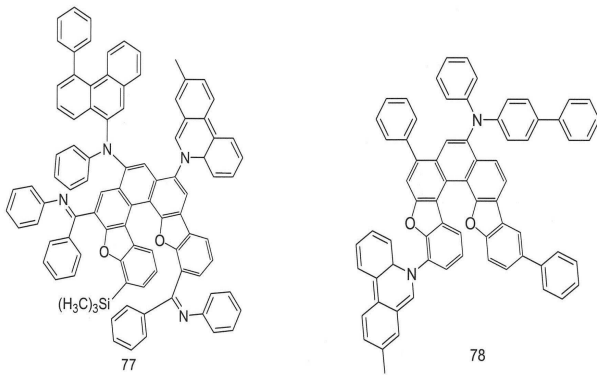
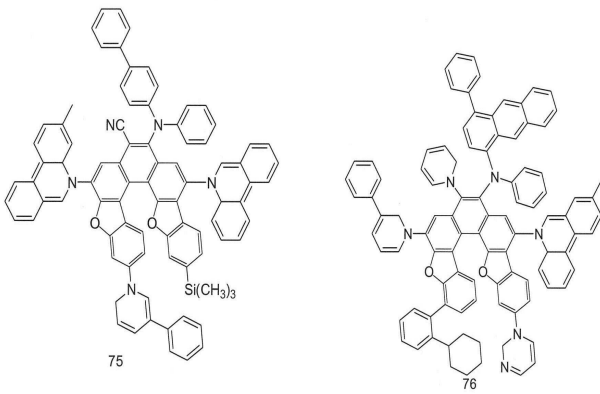
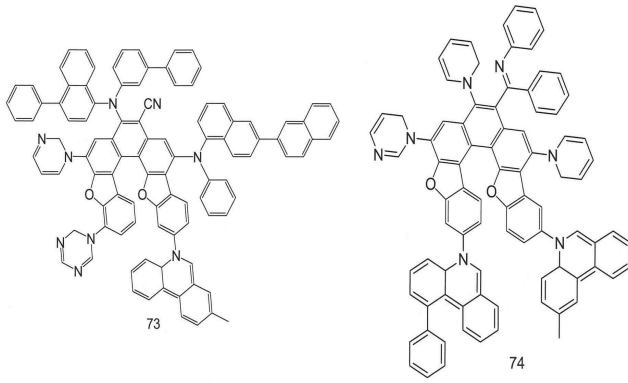




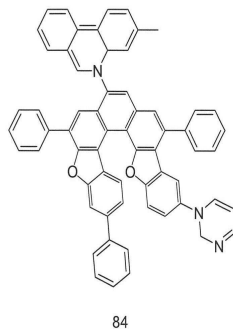
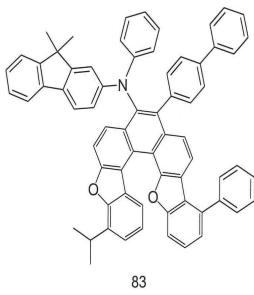
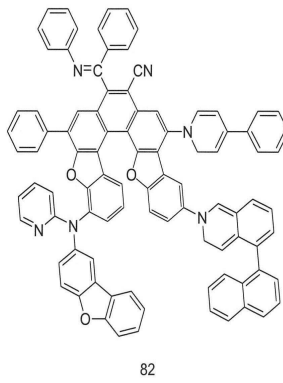
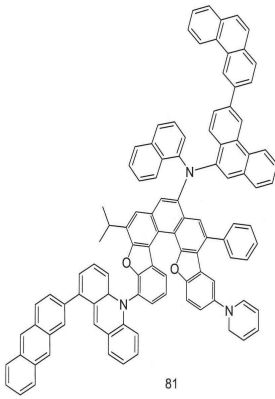
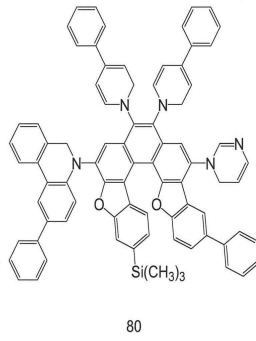
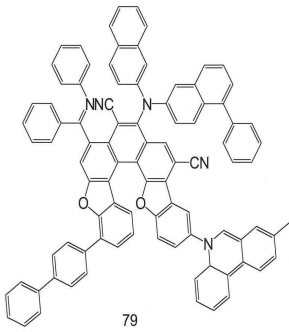
[0046]



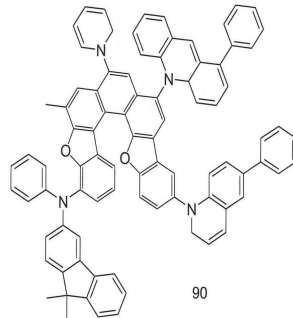
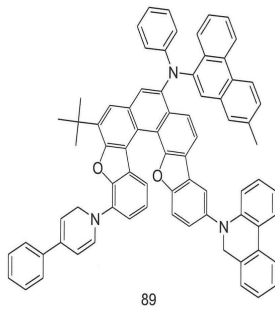
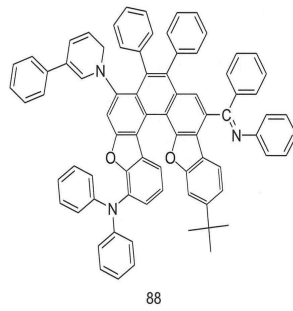
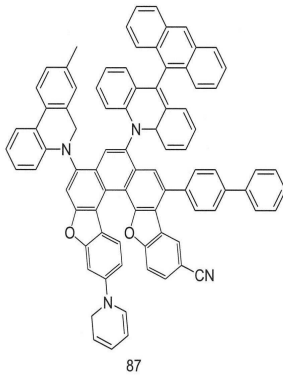
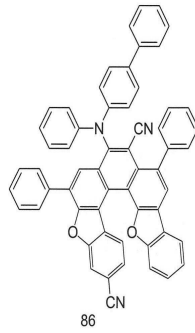
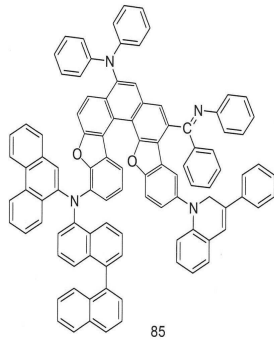
[0047]



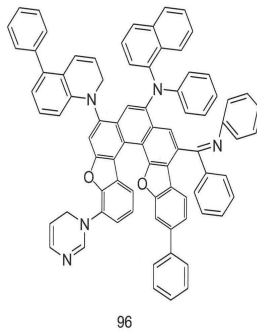
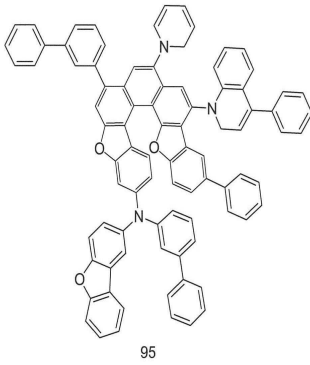
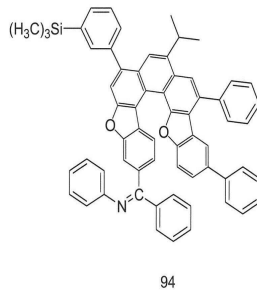
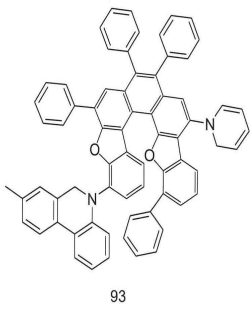
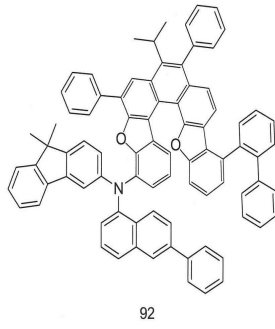
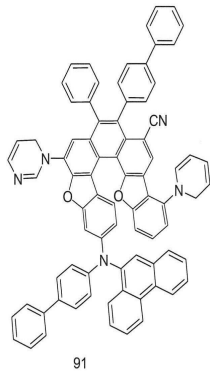
[0048]



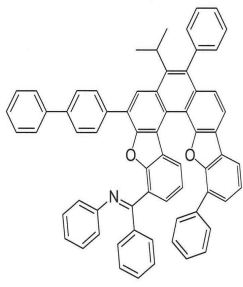
[0049]



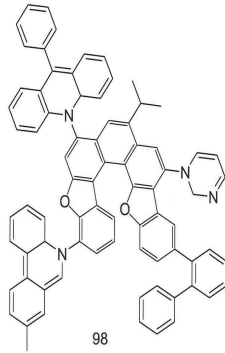
[0050]



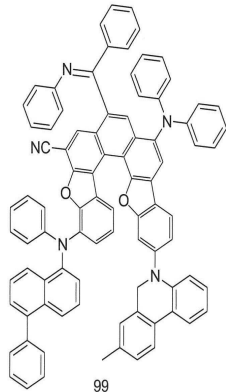
[0051]



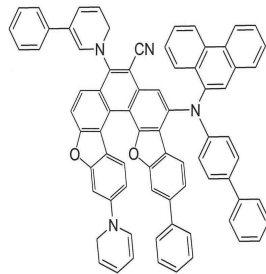
97



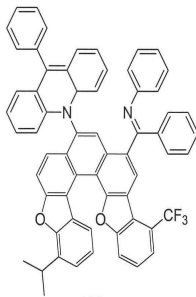
98



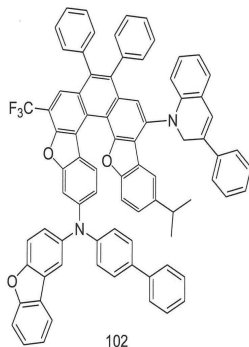
99



100

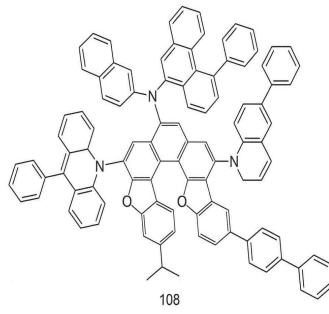
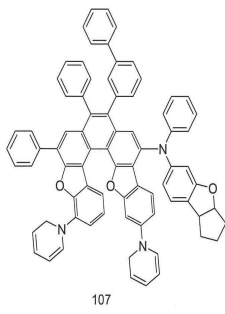
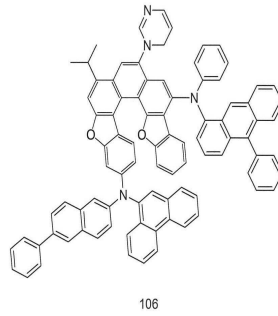
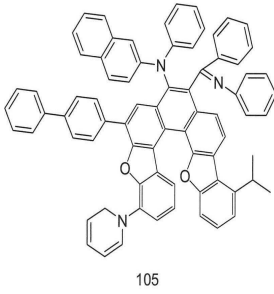
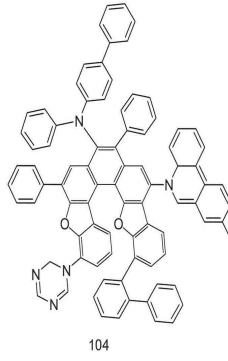
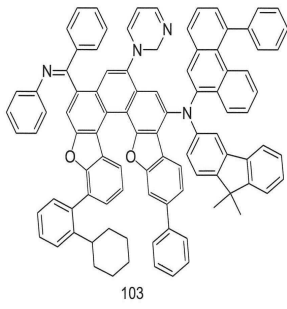


101

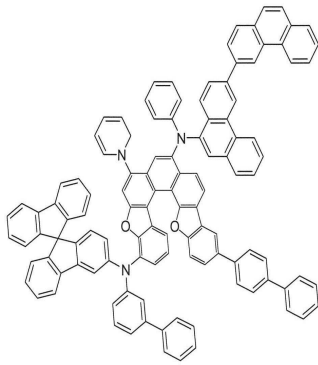


102

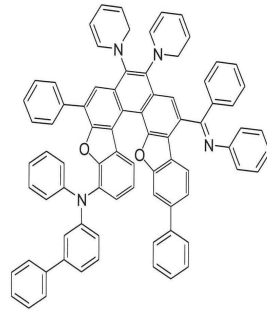
[0052]



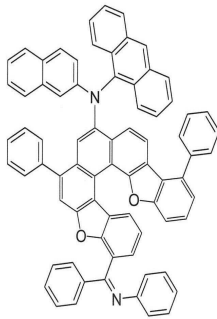
[0053]



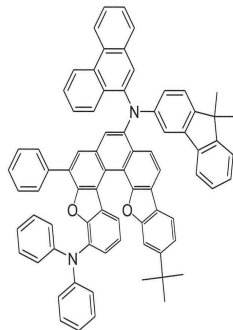
109



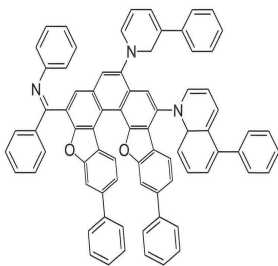
110



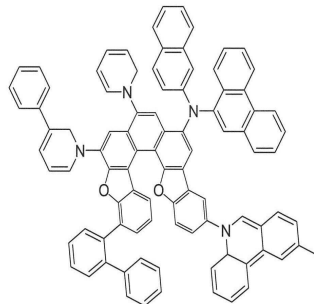
111



112

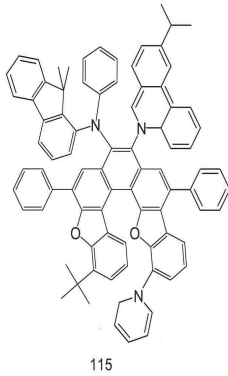


113

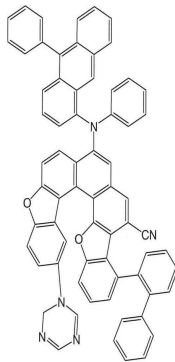


114

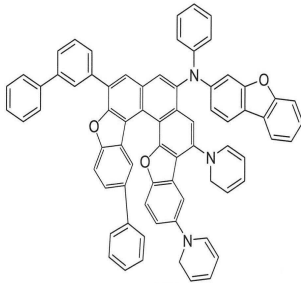
[0054]



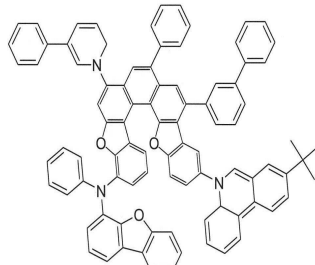
115



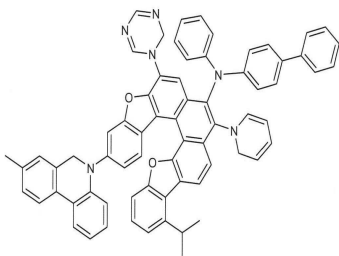
116



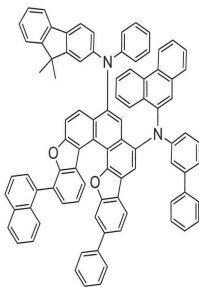
117



118



119



120

[0055]

[0056]

또한, 본 발명은 이 청색 형광 도판트 물질을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다. 이 유기전계도판트물질은 순서대로 양극(정공수입전극), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전기주입층(EIL)과 음극(전기주입전극)이 쌓이는 구조다. 가능하면 양극과 음극 사이에 전자차단층(EBL), 음극과 발광층 사이에 정공차단층(HBL), 음극 표면에 캡핑층(capping layer: CPL)을 추가할 수 있다.

[0057]

본 발명에 따른 유기전계발광소자의 제조방법으로는 다음과 같은 단계를 포함한다:

[0058]

1 단계, 기판표면에 양극용 물질을 통상적인 방법으로 코팅하여 양극을 형성한다. 이때, 사용되는 기판은 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명플라스틱기판이 바람직하다. 또한, 양극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

[0059]

2 단계, 상기 양극표면에 정공주입층(HIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 또는 스펀코팅하여 정공주입층을 형성한다. 이러한 정공주입층 물질로는 구리프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형아민류인

4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 또는 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입가능한 IDE406을 예로 들 수 있다.

[0060] 3 단계, 상기 정공주입층 표면에 정공수송층(HTL) 물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 또는 스펀코팅하여 정공수송층을 형성한다. 이때, 정공수송층 물질로는 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘( $\alpha$ -NPD), N,N'-다이(나프탈렌-1-일)-N,N'-바이페닐-벤지딘(NPB) 또는 N,N'-바이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민(TPD)을 예로 들 수 있다.

[0061] 4 단계, 상기 정공수송층 표면에 발광층(EML) 물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 또는 스펀코팅하여 발광층을 형성한다. 이때, 사용되는 발광 재료는 발광 호스트(Host) 물질과 본 발명의 유기화합물을 도핑한다.

[0062] 5 단계, 상기 발광층 표면에 전자수송층(ETL) 물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 또는 스펀코팅하여 전자수송층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자수송층 물질의 경우 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀라토)알루미늄( $AlQ_3$ )을 사용할 수 있다.

[0063] 6 단계, 상기 전자수송층 표면에 전자주입층(EIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 또는 스펀코팅하여 전자주입층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자주입층 물질로는 LiF, Liq,  $Li_2O$ , BaO, NaCl, CsF 등의 물질이 사용될 수 있다.

[0064] 7 단계, 상기 전자주입층표면에 음극용물질을 통상적인 방법으로 진공열증착하여 음극을 형성한다. 이때, 사용되는 음극용물질로는 리튬(Li), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면발광유기 전계발광 소자의 경우 산화인듐주석(ITO) 또는 산화인듐아연(IZO)를 사용하여 빛이 투과할 수 있는 투명한 음극을 형성할 수도 있다.

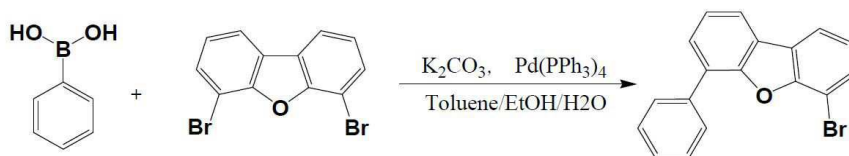
[0065] 선택적으로는, 발광층과 전자수송층사이에 정공차단층(HBL)을 추가로 형성하고 발광층에 인광도펀트를 함께 사용함으로써, 삼중항여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지할 수 있다. 정공차단층의 형성은 정공차단층물질을 통상적인 방법으로 진공열증착 및 스펀코팅하여 실시할 수 있으며, 정공차단층 물질의 경우 특별히 제한되지는 않으나, 바람직하게는 (8-하이드록시퀴놀리놀라토)리튬(Liq), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄비페녹사이드(BAlq), 바소쿠프로인 (bathocuproine, BCP) 및 LiF 등을 사용할 수 있다.

[0066] 실시예 1

[0067] 화합물 9의 합성

[0068] 중간체 A의 합성

[0069] [반응식 1]



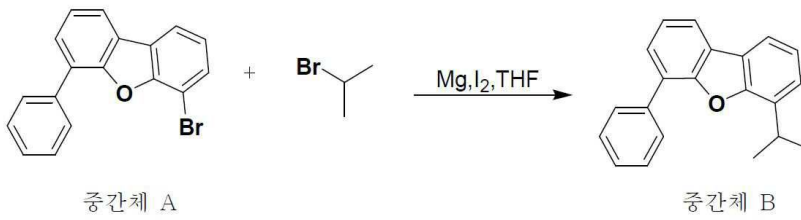
중간체 A

[0070]

[0071] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 페닐보론산 13.4g과 4,6- 디브로모- 디벤조푸란 32.6g을 투입하고, 톨루엔 700mL 과 에탄올 150mL을 넣고 녹인다. 질소를 15분 동안 불려준 다음에  $K_2CO_3$ (3.0 eq., 2M)수용액 150mL을 주입하고, 또  $Pd(PPh_3)_4$ (2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고 밤새 반응을 시키고 끝난다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 A 28.1g(87%)을 얻었다.

[0072] 중간체 B의 합성

[0073] [반응식 2]

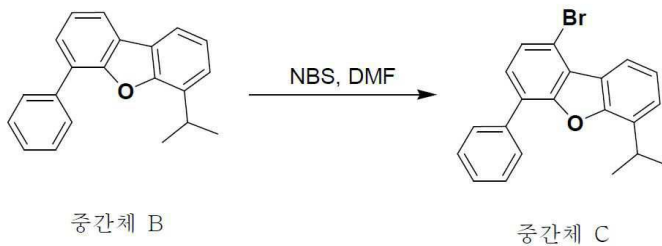


[0074]

[0075] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg 3.2g, THF 15mL과 I<sub>2</sub> 0.3g을 투입하고 가열하여 반응을 시킨다. 실온 조건에서 2-브로모프로판 13.9g과 THF 140mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응시키고, 5분 동안 놔둔 후에 중간체 A 28.1g과 THF 600mL에 상청액을 적가하고 15시간 동안 밤새 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물을 적가하고 급랭한다. 디클로로메탄과 물로 추출한 다음에 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 컬럼으로 정제한 후에 중간체 B 22.2g(89%)을 얻었다.

[0076] 중간체 C의 합성

[0077] [반응식 3]

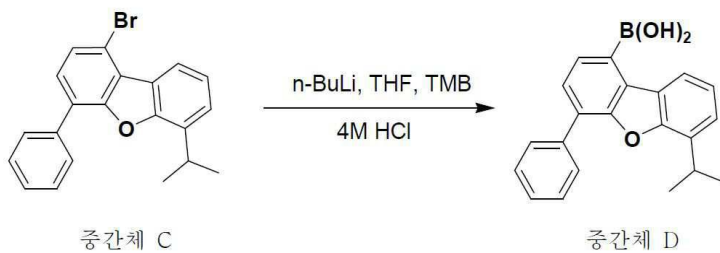


[0078]

[0079] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 B 22.2g을 넣고, 또 DMF 400mL을 넣고 녹인다. NBS(1.1eq.) 15.2g을 투입한 후에 빛을 피해서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 물을 대량으로 넣고 고체를 석출시킨다. 여과하고, 필터 케이크를 물로 3번 씻어주고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 C 25.2g(89%)를 얻었다.

[0080] 중간체 D의 합성

[0081] [반응식 4]

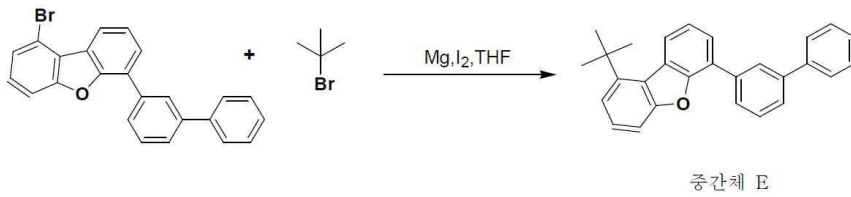


[0082]

[0083] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 C 25.2g과 건조된 THF 500mL을 넣고, 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮춘다. 2.5M n-BuLi 30.4mL을 적가한 다음에 이 온도 하에 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도하에 트리메틸 보레이트 9.3g을 적가하고, 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어주고 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 아세틱 에테르로 끓여낸 생성물을 여과하고 중간체 D 17.1g(75%)을 얻었다.

[0084] 중간체 E의 합성

[0085] [반응식 5]

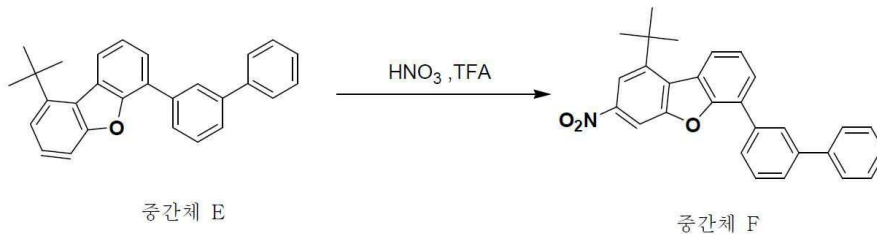


[0086]

[0087] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 2.7g, THF 12mL과 I<sub>2</sub> 0.27g을 투입하고, 가열하여 반응을 시킨다. 실온 조건에 2-브로모프로판 (1.3eq.) 13.4g과 THF 140mL의 혼합용매를 적가한다. 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응시키고, 또 5분동안 놔둔다. 상청액을 할로젠화물 29.9g과 THF용매 600mL에 적가하고 밤새 15시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물로 급랭한다. 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 컬럼으로 정제한다. 중간체 E 24.0g (85%)를 얻었다.

[0088] 중간체 F의 합성

[0089] [반응식 6]

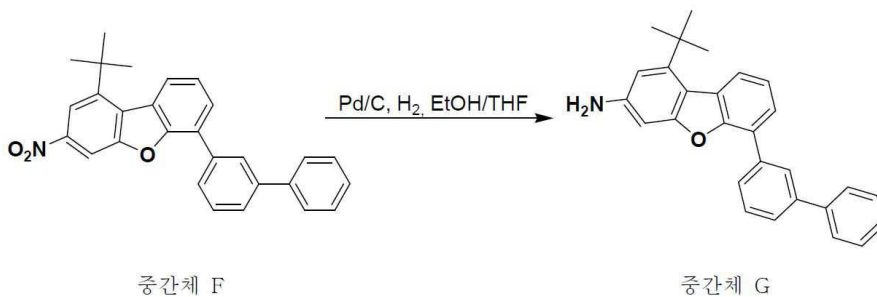


[0090]

[0091] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 E (1eq.) 24g을 투입하고, 트리플루오로아세트산 500mL을 용매로 하고, 농질산 (1.2eq.) 4.8g을 넣고 80℃까지 가열하여 밤새 12시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물 1L을 투입한다. 이 때 고체가 형성된다. 온도를 식힌 후에 감압여과하고, 얻은 필터 케이크를 여러 번 물로 씻어주고, 에탄올로 재결정하고, 건조한 후에 중간체 F 24.5g (91%)를 얻었다.

[0092] 중간체 G의 합성

[0093] [반응식 7]

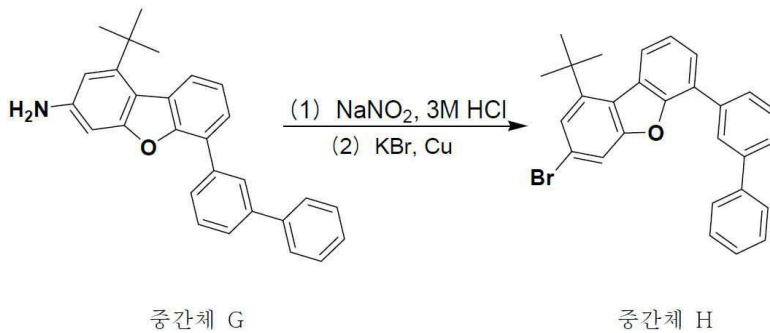


[0094]

[0095] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 F 24.5g을 투입하고 'T' 자관으로 질소를 3번 배출한다. 에탄올/THF=250mL/50mL을 용매로 하고, 질소를 배출하고 불려주고 반복으로 3번 한다. 그 다음으로 탄소 상 팔라듐 5% (Palladium 5% on Carbon) 2.5g을 채우고, 상온에서 5시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 감압여과(규조토로)를 준비하고, 완전히 마르게 하지 않는다(적당히 물을 넣을 수 있다). 마지막으로 할 때 촉촉한 탄소 상 팔라듐 5%을 물로 밀봉한다. 여과액을 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조하고, 에탄올로 재결정한다. 중간체 G 21.1g(93%)를 얻었다.

[0096] 중간체 H의 합성

[0097] [반응식 8]

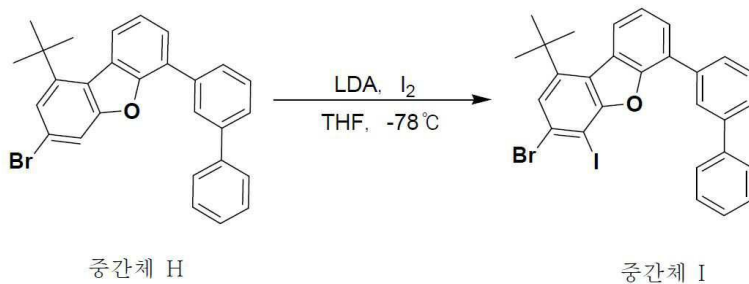


[0098]

[0099] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 G 21.1g (1eq.)을 넣고, 3M 회염산 (3eq.) 54 mL로 녹인 다음에 0°C까지 식힌다 (얼음 염욕). 4M 아질산나트륨 (1eq.)의 수용액 13.5 mL을 천천히 적가한다. 적가 끝난 후에 2 시간 정도 반응을 시키고 종결한다. 고체가 석출된다. 이를 필터하고(완전히 마르게 필터하지 않는다), 물로 중성까지 씻어주고 또 다른 3구 둥근 바닥 플라스크에 투입하고, 물, KBr (1.3eq.) 8.3g과 소량 구리 가루(촉매)를 넣고, 80°C까지 가열한 다음에 밤새 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고 필터한다. 여과액을 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 H 20.9g(85%)를 얻었다.

[0100] 중간체 I의 합성

[0101] [반응식 9]

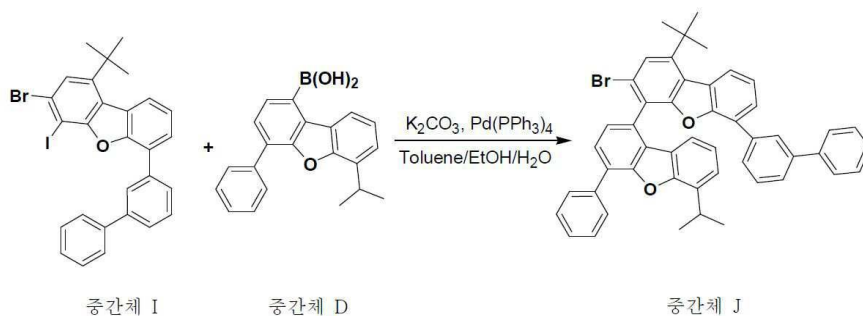


[0102]

[0103] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 H 20.9g과 건조된 THF 400mL을 넣고 녹인 후에 -78°C까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 24.1mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 12.8g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 I 19.2g(72%)를 얻었다.

[0104] 중간체 J의 합성

[0105] [반응식 10]

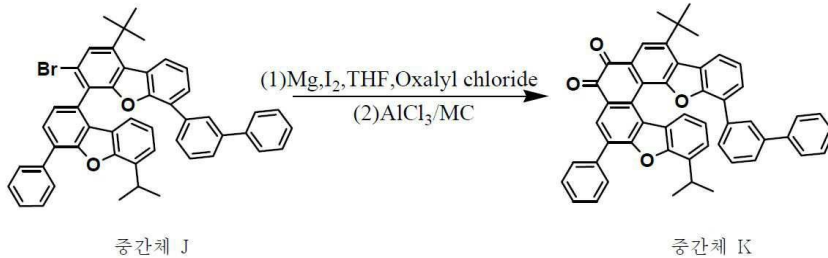


[0106]

[0107] 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 D 12.0g과 중간체 I 19.2g을 투입하고, 톨루엔 400mL과 에탄올 100mL로 용해하고, 질소를 15분 동안 불려주고, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 50mL과 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 0.8g을 투입한다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 J 26.8g(85%)을 얻었다.

[0108] **중간체 K의 합성**

[0109] [반응식 11]

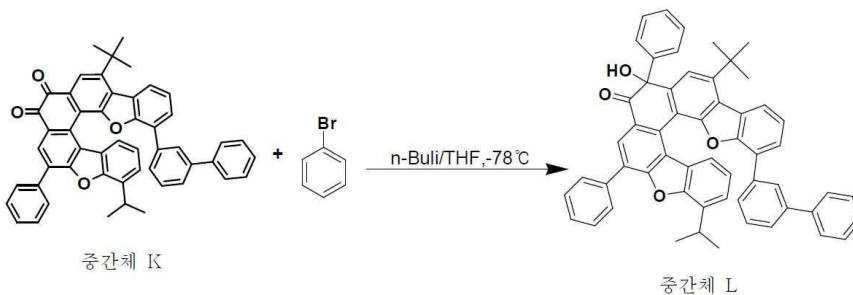


[0110]

[0111] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.3g, THF 15mL, I<sub>2</sub> 0.2g을 투입하고, 가열하고 반응을 시킨다. 실온에서 중간체 J (1.0eq.) 26.8g과 THF 500mL의 혼합용액을 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응을 시킨다. 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(Oxalyl chloride) 4.1g(0.9eq.)과 THF 용액 60mL에 적가하고, 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 온도를 낮추고, 아이스워터 베스(ice-water bath) 하에 염화알루미늄 14.5g과 디클로로메탄 300mL의 혼합 용액 중에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 다음에 얼음물을 적가하고 급랭하고, 대량 고체를 얻었다. 감압여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 컬럼해서 중간체 K 18.4g(71%)를 얻었다.

[0112] **중간체 L의 합성**

[0113] [반응식 12]

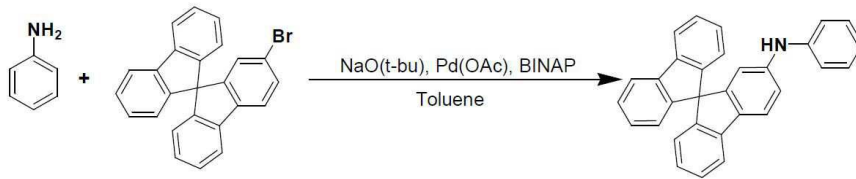


[0114]

[0115] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 브로모벤젠 (1.1eq.) 4.4g과 건조된 THF 100mL을 넣고, 용해된 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.2eq.) 12.3mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반시킨다. 또 이 온도에서 중간체 K 18.4g과 THF 혼합용액 400mL을 적가하고, 적가한 후에 밤새 실온에서 교반시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCL용액을 넣고, 아세트 에테르로 추출한 후에 유기상을 포화 식염수로 중성까지 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼한다. 중간체 L 16.3g(80%)를 얻었다.

[0116] **중간체 M의 합성**

[0117] [반응식 13]



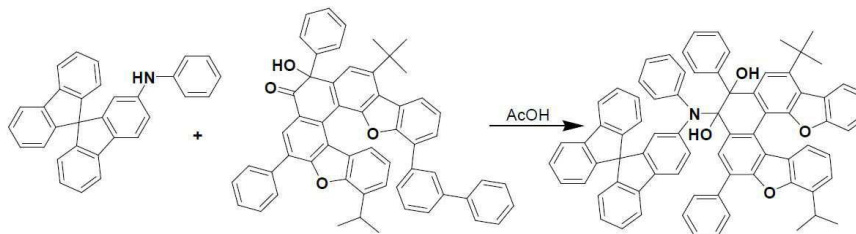
중간체 M

[0118]

[0119] 건조된 2L 3구 동근 바닥 플라스크에 2-브로모-9,9'-스피로비플루오렌 23.72g과 아닐린 6.14g을 넣고, 대기를 제거한 톨루엔 500mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드 17.3g, 촉매 팔라듐 디아세테이트 (2%mol) 0.27g과 리간드 1,1'-비나프틸-2,2'-비스(디페닐포스피노) (BINAP, 4%mol) 1.5g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식힌 후에 활성탄으로 흡착하고, 감압여과하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 M 22.3g(91%)를 얻었다.

[0120] 중간체 N의 합성

[0121] [반응식 14]



중간체 M

중간체 L

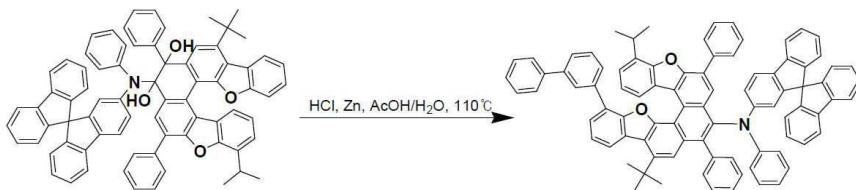
중간체 N

[0122]

[0123] 1L 3구 동근 바닥 플라스크에 중간체 L (1.0eq. ) 16.3g과 중간체 M 8.4g을 넣고, 아이스 아세트산을 용매로 하고, 130℃까지 가열한 다음에 밤새 18시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 온도를 낮추고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 4 번 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 N 19.8g(92%)를 얻었다.

[0124] 화합물 9의 합성

[0125] [반응식 15]



중간체 N

화합물 9

[0126]

[0127] 1L 3구 동근 바닥 플라스크에 중간체 N 19.8g, 아이스 아세트산 300mL, 4M HCL 용액 100mL을 넣고, 질소를 30분 동안 불려준 다음에 아연 분말(3.0eq.) 1.5g을 투입하고, 110℃까지 승온하고, 밤새 18시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 낮추고 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔으로 재결정한다. 화합물 9 19.4g(89%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 8.91-8.52 (s, 1H), 8.50-8.09 (m, 3H), 8.06-7.85 (m, 6H), 7.81-7.71 (m, 3H), 7.69-7.18 (m, 31H), 7.15-6.71 (m, 3H), 3.01-2.52 (q, 1H), 1.68-1.55 (s, 9H), 1.38-1.03 (d, 6H)

MS(FAB): 1166(M<sup>+</sup>)

[0128]

[0129]

실시예 2

[0130]

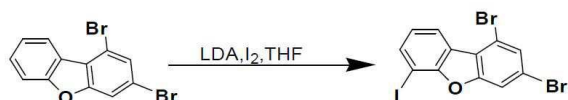
화합물 11의 합성

[0131]

중간체 0의 합성

[0132]

[반응식 16]



중간체 0

[0133]

[0134]

실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 생성된 브롬(Bromine generation) 32.6g, 건조된 THF 600mL을 넣고, 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 52.5mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반시킨다. 또 이 온도에서 I<sub>2</sub>(1.1eq.) 27.9g을 넣는다. 적가한 후에 밤새 교반시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔으로 재결정한다. 중간체 0 36.6g(81%)를 얻었다.

[0135]

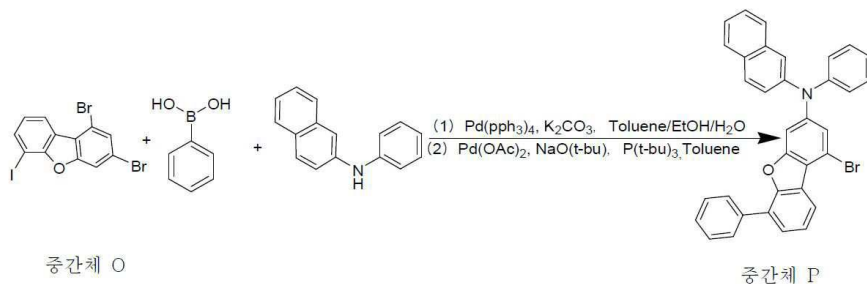
81%.

[0136]

중간체 P의 합성

[0137]

[반응식 17]



중간체 0

중간체 P

[0138]

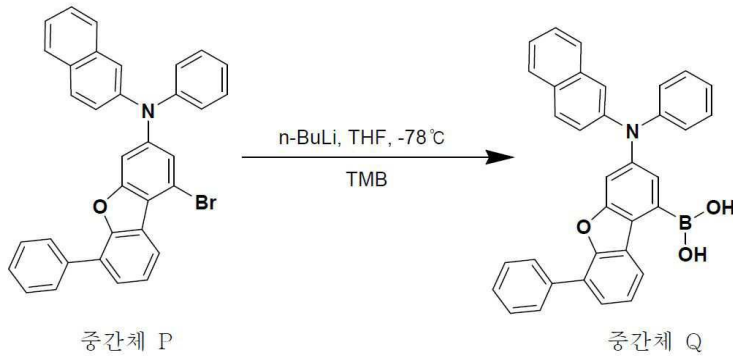
[0139]

2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 페닐보론산 (1.1eq.) 10.9g과 중간체 0 36.6g을 넣고, 톨루엔 700ml과 에탄올 150ml로 용해하고, 질소를 15분 동안 넣어준다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 121.5ml과 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 1.9g을 투입한다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시킨 후에 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압여과하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 산물 38.7g을 얻었고, 다음 단계로 이어간다. 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 이 산물 38.7g과 2-아닐린 나프탈렌(1.1eq.) 23.2g을 넣고, 톨루엔 700ml로 용해하고, 질소를 15분 동안 넣어준다. 소듐 tert-부톡시드 (3.0eq.) 23.2g, Pd(OAc)<sub>2</sub> (2%mol) 0.39g과 BINAP(4%mol) 2.4g을 넣고, 110℃까지 승온하고, 18시간동안 반응을 시킨다. 실온까지 온도를 낮추고, 고체가 석출한다. 여과하고, 톨루엔으로 녹은 후에 활성탄을 넣고, 뜨거울 때 여과한다. 여과액을 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한 후, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 P 19.7g(43%)를 얻었다.

[0140]

중간체 Q의 합성

[0141] [반응식 18]

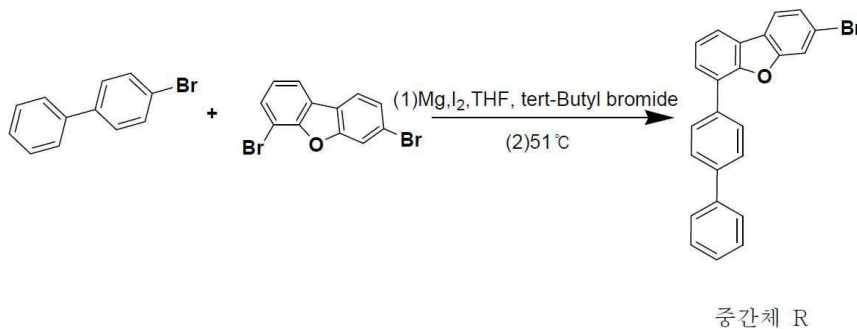


[0142]

[0143] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 P 39g, 건조된 THF 600mL을 넣고, 녹은 후에 온도를 -78°C까지 낮추고, 2.5M n-BuLi 31.8mL를 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트(1.3eq.) 9.7g을 적가한다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반시킨다. 반응이 종결된 다음에 4M HCl을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세틱 에테르로 끓여낸 생성물을 여과하고 중간체 Q 29.2g(80%)을 얻었다.

[0144] 중간체 R의 합성

[0145] [반응식 19]

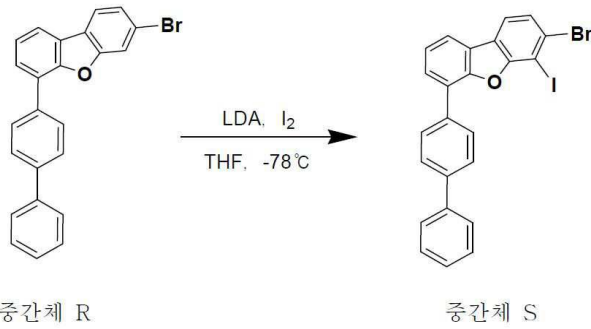


[0146]

[0147] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 3.6g, THF 15mL과 I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 일으킨 후에 실온 조건에서 4-브로모비페닐 30.3g과 THF 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 다음에 51°C에서 2시간 동안 반응을 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 3,6-디브로모디벤조푸란으로 나오는 산물 (1.0eq.) 32.6 g 과 THF용액 600mL에서 적가하고, 밤새 15시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 온도를 낮추고, 물로 급랭하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼한다. 중간체 R 32.7g(82%)를 얻었다.

[0148] 중간체 S의 합성

[0149] [반응식 20]

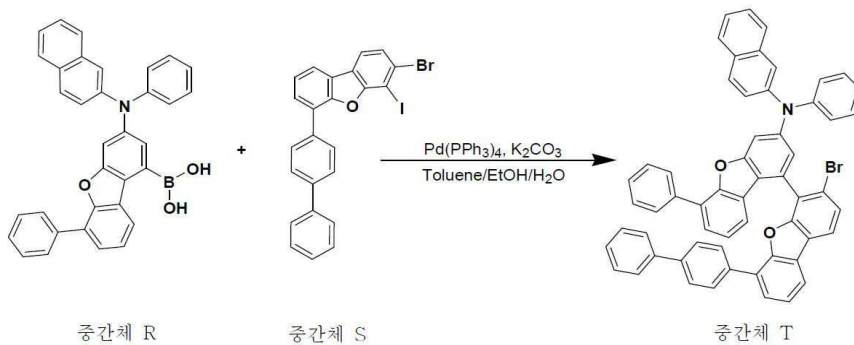


[0150]

[0151] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 R(1.0eq.) 32.7g, 건조된 THF 600mL을 넣고, 녹은 후에 온도를 -78°C까지 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 43.1mL를 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 22.9g을 넣고, 적가한 후에 밤새 실온에서 교반 시킨다. 반응이 종결된 다음에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 S 35.7g(83%)를 얻었다.

[0152] 중간체 T의 합성

[0153] [반응식 21]

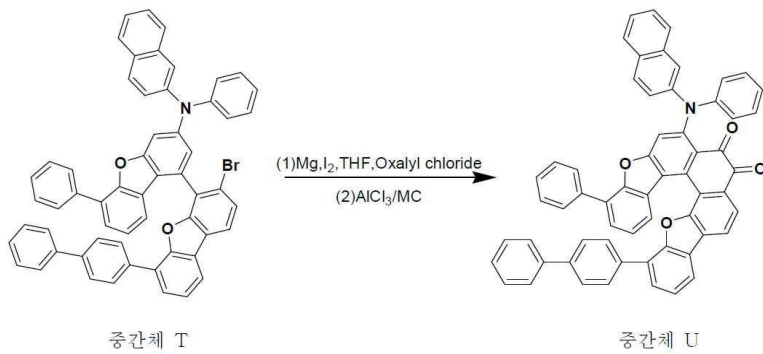


[0154]

[0155] 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Q (1.1eq.) 29.2g과 중간체 S (1.0eq.) 27.6g을 넣고, 톨루엔 600mL과 에탄올 150mL로 녹인다. 질소를 15분 동안 불려준 다음에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)수용액 78.8mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 1.2g을 넣는다. 110°C까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 T 36.4g(85%)을 얻었다.

[0156] 중간체 U의 합성

[0157] [반응식 22]

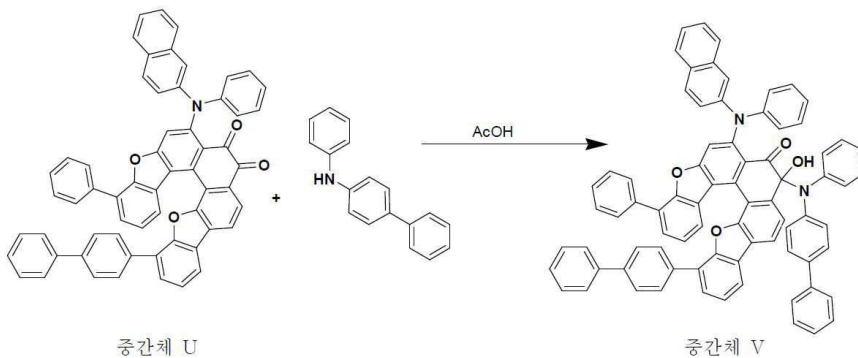


[0158]

[0159] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.55g, THF 18mL과 I<sub>2</sub> 0.16g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에서 중간체 T(1.0eq.) 36.4g과 THF 700mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 다음에 55℃에서 2시간 동안 반응을 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴 (0.9eq.) 5.0g과 THF 60mL의 용액에 적가하고, 그 다음으로 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 베스 하에 염화알루미늄 (3eq.) 17.4g과 디클로로메탄 350mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열해서 밤새 15시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 얼음물로 급랭하고, 대량 고체를 얻었다. 감압여과하고 물로 씻어주고, 건조하고, 컬럼해서 중간체 U 28.1g(75%)를 얻었다.

[0160] 중간체 V의 합성

[0161] [반응식 23]

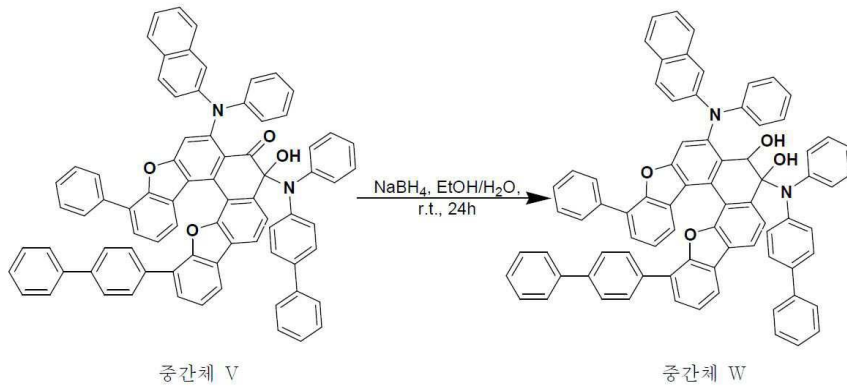


[0162]

[0163] 1 L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 U (1.0eq.) 28.1g과 N- 페닐 - 4 -벤지딘(1.1eq.) 9.1g을 넣고, 빙초산 450mL을 용매로 하고, 130℃까지 가열하고 밤새 18시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 4번 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 V 30.9g(85%)를 얻었다.

[0164] 중간체 W의 합성

[0165] [반응식 24]

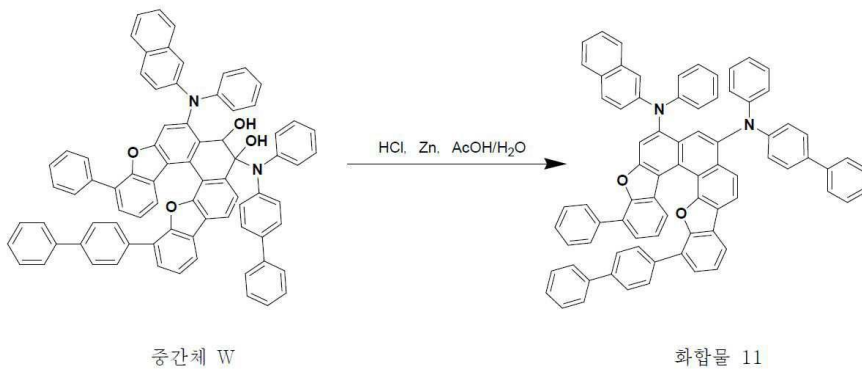


[0166]

[0167] 1 L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 V (1.0eq.) 30.9g과 NaBH<sub>4</sub> (2.0eq.) 2.2g을 투입하고, 질소를 30분 동안 불려준 다음에 에탄올 450mL과 물 150mL을 넣고, 실온에서 24시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 여과하고, 물로 필터 케이크를 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체W 28.8g(93%)를 얻었다.

[0168] 화합물 11의 합성

[0169] [반응식 25]



[0170]

[0171] 1 L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 W 28.8g, 빙초산 450mL과 4M HCl용액 150mL을 넣고, 질소를 30분 동안 넣어준다. 아연 분말 (3eq.) 2.2g을 넣고, 110℃까지 승온한다. 반응을 밤새 18시간 동안 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출한 다음에 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고 건조하고, 톨루엔으로 재결정한다. 화합물 11 22.3g(80%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 8.71-8.01 (m, 5H), 7.89-7.65 (m, 7H), 7.62-

7.31 (m, 23H), 7.30-7.21 (m, 8H), 7.16-6.84 (m, 7H)

MS(FAB): 1047(M<sup>+</sup>)

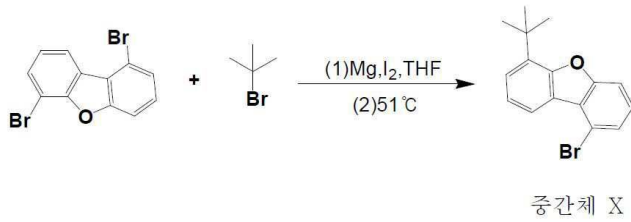
[0172]

[0173] 실시예 3

[0174] 화합물 23의 합성

[0175] 중간체 X의 합성

[0176] [반응식 26]

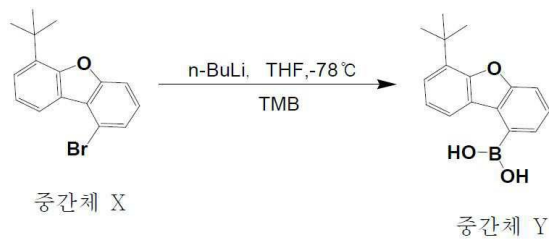


[0177]

[0178] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg (1.5eq.) 3.6g, THF 16mL과 I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에서 tert-브롬화부틸(1.3eq.) 17.8g과 THF 180mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 51°C에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 1,6- 디브로모디벤조푸란과 THF용액 600mL에 적가한다. 그 다음으로 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물로 급랭한다. 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼으로 정제한다. 중간체 X 27.6g(91%)를 얻었다.

[0179] 중간체 Y의 합성

[0180] [반응식 27]

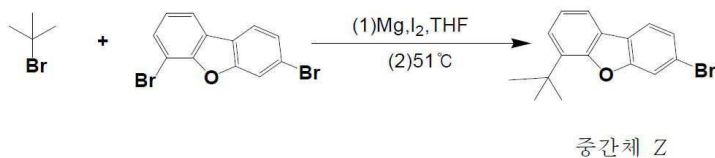


[0181]

[0182] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 X 27.6g, 건조된 THF 500mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78°C까지 낮추고, 2.5M n-BuLi 40mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트(1.3eq.) 12.2g을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세틱 에테르로 풀러낸 생성물을 필터한다. 필터 케이크는 바로 중간체 Y 19.0g(78%)를 얻었다.

[0183] 중간체 Z의 합성

[0184] [반응식 28]

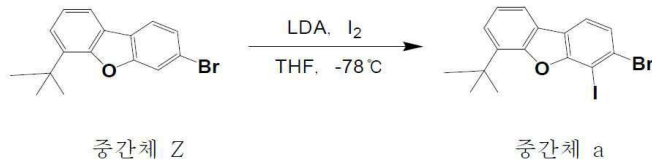


[0185]

[0186] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 3.6g, THF 16mL, I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온에서 tert-브롬화부틸(1.3eq.) 17.8g과 THF 180mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 51°C에서 2시간 동안 반응을 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 1,6- 디브로모디벤조푸란 32.6g과 THF용액 600mL에 적가하고, 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물을 적가해서 급랭하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 컬럼으로 정제한 후에 중간체 Z 27.9g(92%)을 얻었다.

[0187] 중간체 a의 합성

[0188] [반응식 29]

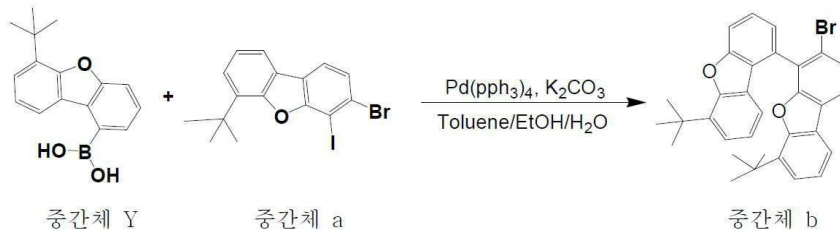


[0189]

[0190] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Z 27.9g, 건조된 THF 600mL을 넣고, 녹인 후에 온도를 -78°C까지 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 48.3mL을 적가한다. 적가 한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 25.7g을 넣고, 적가한 후에 밤새 실온에서 교반시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 a 30g(76%)를 얻었다.

[0191] 중간체 b의 합성

[0192] [반응식 30]

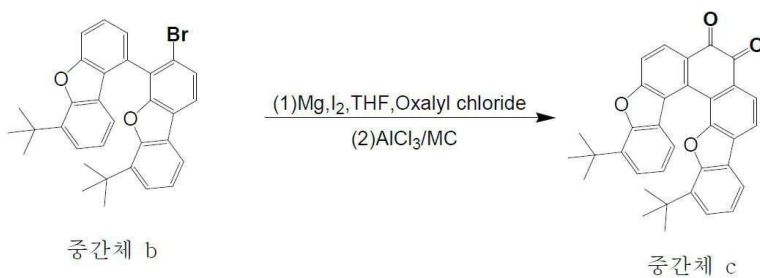


[0193]

[0194] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Y 20.6g과 중간체 a 30g을 넣고, 톨루엔 600mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 불려주고, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0eq., 2M) 수용액 105mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2 mol%) 1.6g을 투입한다. 110°C까지 승온하고, 반응을 밤새 시킨다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 b 30.1g(82%)을 얻었다.

[0195] 중간체 c의 합성

[0196] [반응식 31]

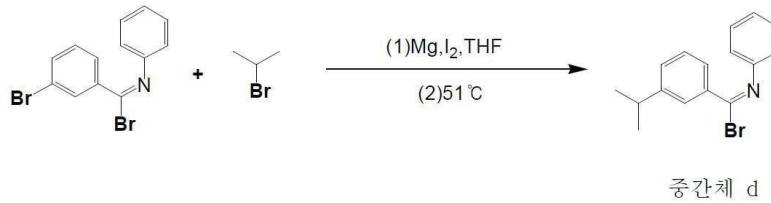


[0197]

[0198] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 2.1g, THF 20mL, I<sub>2</sub> 0.21g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온에서 중간체 b (1.0eq.) 30.1g과 THF 600mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 51°C에서 2시간 동안 반응을 시키고, 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(0.9eq.) 6.5g과 THF 80mL의 용액에 적가하고, 그 다음으로 밤새 16시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 낮추고, 아이스워터 베스의 조건 하에 염화알루미늄(3.0eq.) 22.9g과 디클로로메탄 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 얼음물을 적가하고 급랭한다. 대량 고체를 얻고, 이를 여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 컬럼해서 중간체 c 21.5g(75%)를 얻었다.

[0199] 중간체 d의 합성

[0200] [반응식 32]

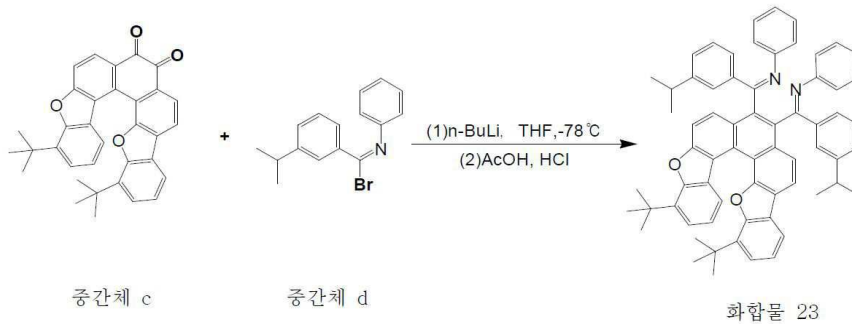


[0201]

[0202] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 3.65g, THF 16mL, I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온에서 2-브로모프로판(1.3eq.) 16.0g과 THF 160mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 51°C에서 2시간 동안 반응을 시키고, 5분 동안 놔둔다. 상청액을 3-브로민-N-벤즈이미드브로민(3-bromine-N-benzimidobromine)과 THF용액 600mL에 적가한 다음에 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물을 적가해서 급랭하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 컬럼으로 정제한 후에 중간체 d 25.7g(85%)을 얻었다.

[0203] 화합물 23의 합성

[0204] [반응식 33]



[0205]

[0206] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 d (2.1eq.) 25.7g과 건조된 THF 500mL을 넣고, 녹인 후에 -78°C까지 온도를 낮추고, 2.5M n-BuLi(2.2eq.) 35.6mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 중간체 c (1.0eq.) 20.3g을 적가한다. 적가한 다음에 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 또 건조한다. 빙초산 250mL과 농염산 60mL을 넣고, 110°C까지 승온하고, 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 고체가 석출된다. 이를 감압여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 화합물 23 34.1g(92%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 8.61-8.25 (s, 1H), 8.24-8.01 (d, 1H), 7.92-7.78 (s, 2H), 7.77-7.65 (m, 4H), 7.63-7.55 (d, 2H), 7.53-7.40 (m, 4H), 7.38-7.28 (m, 4H), 7.26-7.14 (m, 4H), 7.12-7.01 (m, 2H), 6.96-6.75 (m, 4H), 3.01-2.52 (q, 2H), 1.68-1.55 (s, 18H), 1.38-1.03 (d, 12H)

MS(FAB): 913(M<sup>+</sup>)

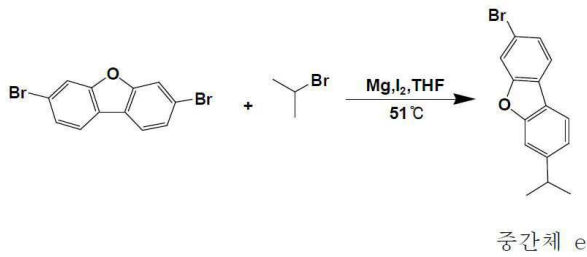
[0207]

[0208] 실시예 4

[0209] 화합물 47의 합성

[0210] 중간체 e의 합성

[0211] [반응식 34]

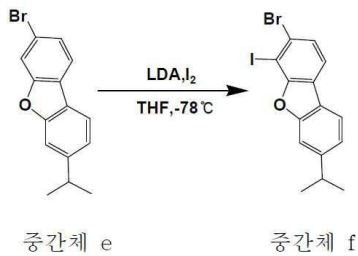


[0212]

[0213] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 3.6g, THF 15mL, I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 2-브로모프로판 (1.3eq.) 16.0g과 THF 160mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55°C에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 3,7-디브로모디벤조푸란 32.6g과 THF용액 600mL에 적가하고 밤새 15시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물을 적가하고 급랭한다. 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 컬럼으로 정제한다. 중간체 e 24.6g (85%)를 얻었다.

[0214] 중간체 f의 합성

[0215] [반응식 35]

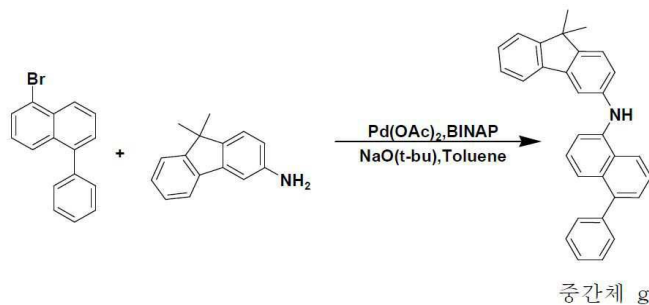


[0216]

[0217] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 e 24.6g과 건조된 THF 400mL을 넣고, 녹인 후에 -78°C까지 온도를 낮추고, 2M LDA (1.05eq.)의 THF용액 44.7mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 23.8g을 투입한다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 f 26.8g(76%)를 얻었다.

[0218] 중간체 g의 합성

[0219] [반응식 36]



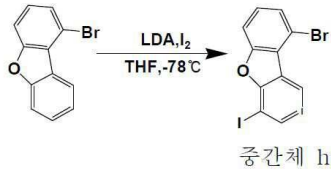
[0220]

[0221] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 1-브로민 -5-벤젠 나프탈렌 28.3g과 2-아미노-9,9-디메틸플루오렌 23g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드(3eq.) 28.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.45g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.5g을 넣는다.

110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 g 36.6g(89%)을 얻었다.

[0222] 중간체 h의 합성

[0223] [반응식 37]

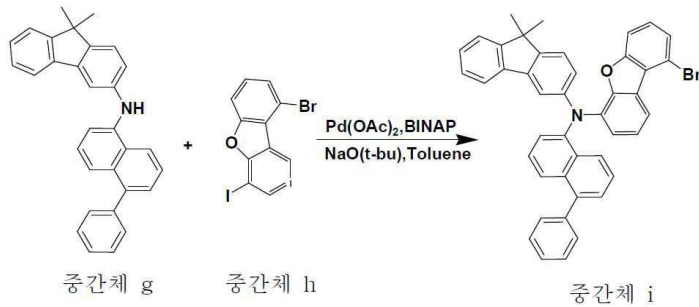


[0224]

[0225] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 1-브로모디벤조푸란 26.3g과 건조된 THF 500mL을 넣고, 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 52.5mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub>(1.05eq.) 28.0g을 넣고, 적가한 후에 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 다음에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 h 38.5g(79%)를 얻었다.

[0226] 중간체 i의 합성

[0227] [반응식 38]

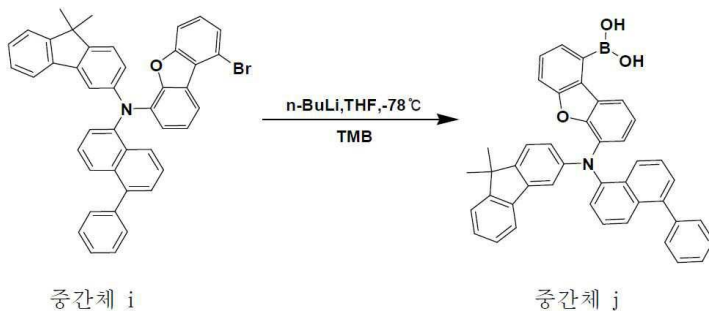


[0228]

[0229] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 h 38.5g과 중간체 g 35.8g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 800mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드(3eq.) 22.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.36g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.0g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 i 47.3g (91%)을 얻었다.

[0230] 중간체 j의 합성

[0231] [반응식 39]



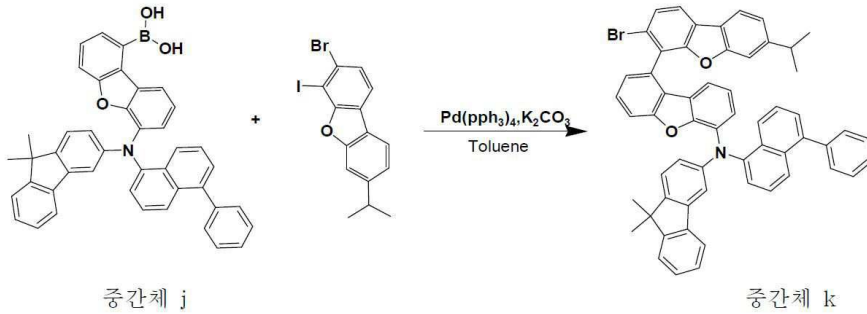
[0232]

[0233] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 i 47.3g, 건조된 THF 1000mL을 넣고, 녹

인 후에  $-78^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.1eq.) 31.7mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트 (1.3eq.) 9.7g을 적가한다. 적가한 다음에 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세틱 에테르로 끓여낸 생성물을 필터한다. 필터 케이크는 바로 봉산산물, 중간체 j 36.2g(81%)를 얻었다.

[0234] **중간체 k의 합성**

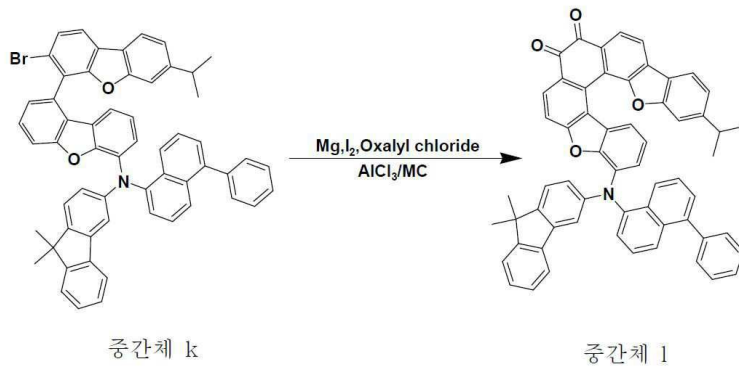
[0235] **[반응식 40]**



[0236] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 j 36.2g과 중간체 f 22.0g을 넣고, 톨루엔 700mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹인다. 질소를 15분 동안 불려준 다음에  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (3.0 eq., 2M) 수용액 79.4mL을 넣고, 마지막으로  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mol%) 1.2g을 투입한다.  $110^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 k 40.3g(88%)을 얻었다.

[0238] **중간체 l의 합성**

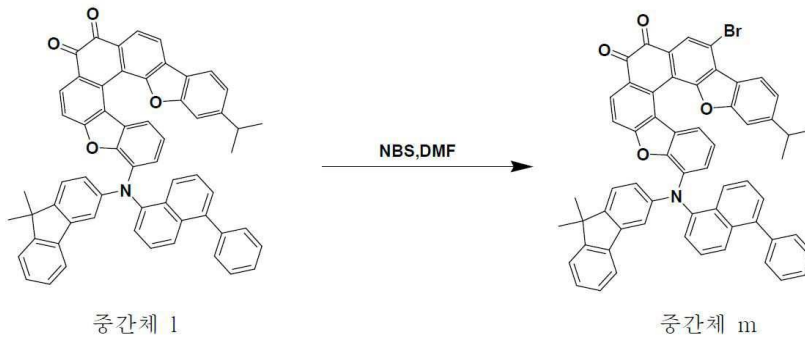
[0239] **[반응식 41]**



[0240] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.7g, THF 18mL,  $\text{I}_2$  0.2g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 중간체 k (1.0eq.) 40.3g과 THF 400mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에  $55^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴 (0.9eq.) 5.3g과 THF용액 60mL에 적가하고 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 베스 조건 하에 염화알루미늄(3.0eq.) 18.6g과 디클로로메탄 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 다음에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 얼음물로 급랭하고, 대량의 고체를 얻었다. 이를 감압 여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 킬럼으로 정제한 후에 중간체 l 29.4g(75%)를 얻었다.

[0242] **중간체 m의 합성**

[0243] [반응식 42]

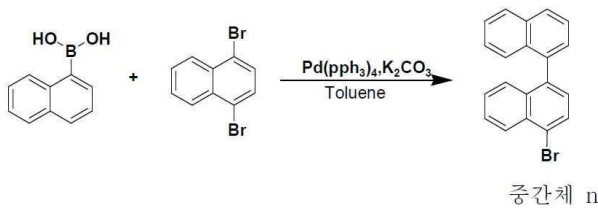


[0244]

[0245] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 1 29.4g을 넣고, DMF 600mL을 넣고 녹인 후에 NBS(1.1eq.) 6.9g을 넣는다. 밤새 빛을 피해서 실온에서 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 대량의 물을 넣고 고체가 석출된다. 이를 여과하고, 얻은 필터 케이크를 3 번 물로 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 후에 중간체 m 29.6g (92%)를 얻었다.

[0246] 중간체 n의 합성

[0247] [반응식 43]

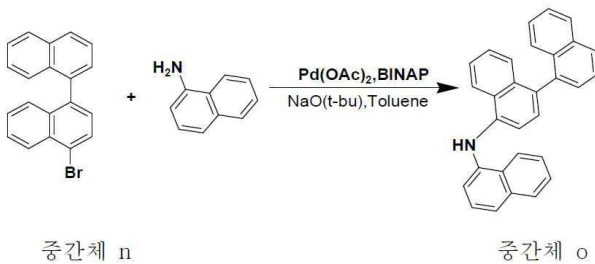


[0248]

[0249] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-디브로모나프탈렌 28.6g과 2-나프탈렌-보로닉산 17.2g을 넣고, 톨루엔 600mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹이고, 질소를 15분 동안 넣어준다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 150mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시킨다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체n 31.0g(93%)을 얻었다.

[0250] 중간체 o의 합성

[0251] [반응식 44]

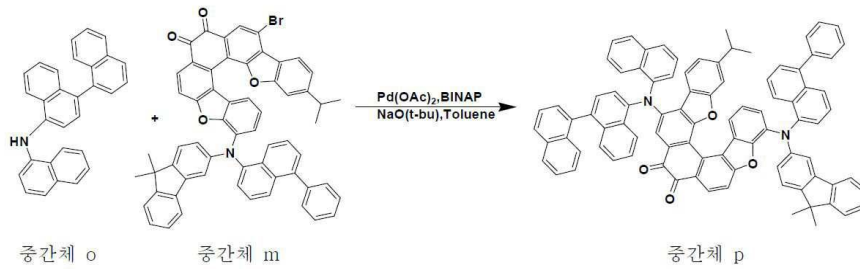


[0252]

[0253] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 n 31.0g과 2-나프틸아민 14.7g을 투입하고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드(3eq.) 26.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.42g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 o 32.7g (89%)을 얻었다.

[0254] 중간체 p의 합성

[0255] [반응식 45]

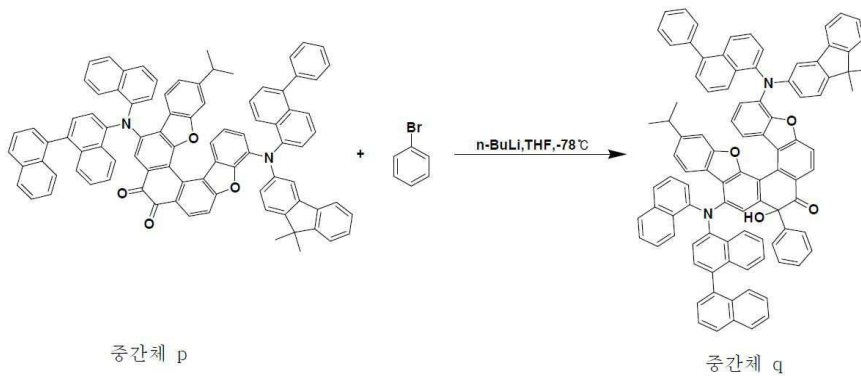


[0256]

[0257] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 m 29.6g과 중간체 o 14.0g을 투입하고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드(3eq.) 9.3g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.14g과 리간드 라세믹 -2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 0.8g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 p 33.8g (85%)을 얻었다.

[0258] 중간체 q의 합성

[0259] [반응식 46]

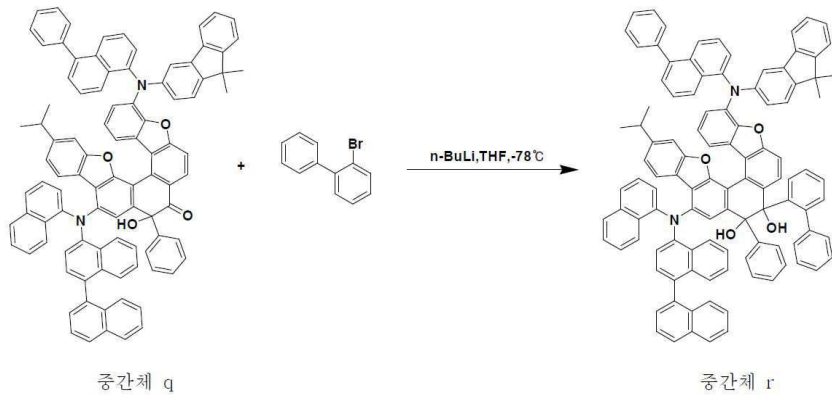


[0260]

[0261] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 브로모벤젠(1.1eq.) 4.7g, 건조된 THF 100mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.2eq.) 13.2mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 중간체 p 33.8g과 THF 400mL의 혼합용매를 적가한다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 아세틱 에테르로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼으로 재결정한 후에 중간체 q 27.3g (76%)를 얻었다.

[0262] 중간체 r의 합성

[0263] [반응식 47]

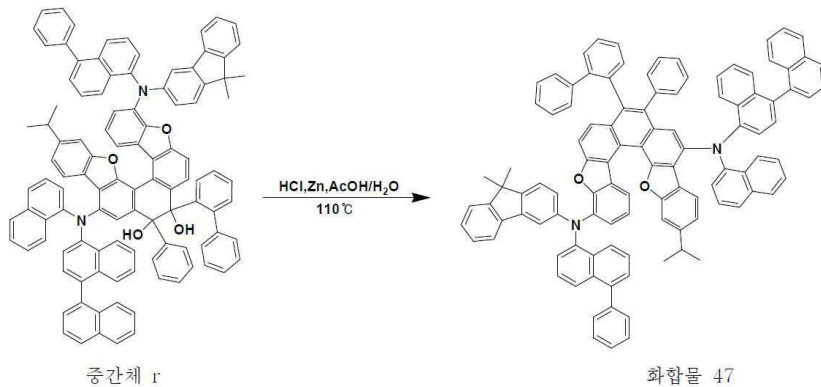


[0264]

[0265] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모비페닐(Brombiphenyl) (1.1eq.) 5.3g, 건조된 THF 100mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.2eq.) 10mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 중간체 q 27.3g과 THF 300mL의 혼합용매를 적가한다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 아세틱 에테르로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼으로 재결정한 후에 중간체 r 24.7g (81%)를 얻었다.

[0266] 화합물 47의 합성

[0267] [반응식 48]



[0268]

[0269] 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 r 24.7g, 빙초산 360mL과 4M HCl용액 120mL을 투입하고, 질소를 30분 동안 불려준 다음에 아연 분말(3eq.) 1.4g을 넣고, 110℃까지 승온하고, 밤새 반응을 18시간 동안 시킨다. 반응이 종결된 후에 온도를 실온까지 식히고, 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조한 다음에 톨루엔으로 재정제한다. 화합물 47 20.6g (85%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 9.05-8.85 (d, 2H), 8.68-8.58 (d, 1H), 8.56-

8.45 (d, 2H), 8.40-8.03 (m, 7H), 7.99-7.71 (m, 13H), 7.69-7.13 (m, 34H), 7.10-6.78

(m, 2H), 3.01-2.52 (q, 1H), 1.60-1.35 (s, 6H), 1.33-1.03 (d, 6H)

[0270] MS(FAB): 1431(M<sup>+</sup>)

[0271] 실시예 5

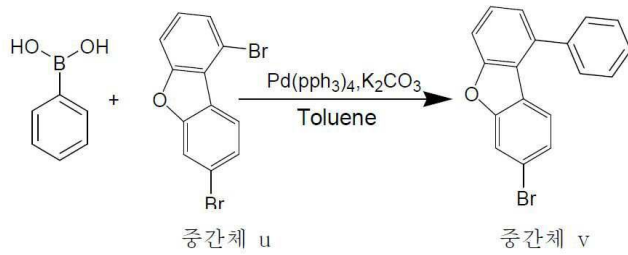
[0272] 화합물 83의 합성

[0273] 중간체 s의 합성



[0285] 중간체 v의 합성

[0286] [반응식 52]

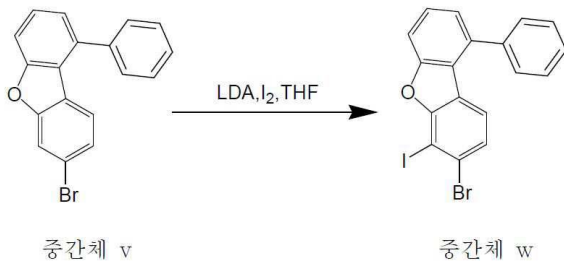


[0287]

[0288] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 페닐보론산 13.4g과 1,7- 디브로모디벤조푸란 32.6g을 투입하고, 톨루엔 700mL과 에탄올150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 150mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 v 29.1g (90%)을 얻었다.

[0289] 중간체 w의 합성

[0290] [반응식 53]

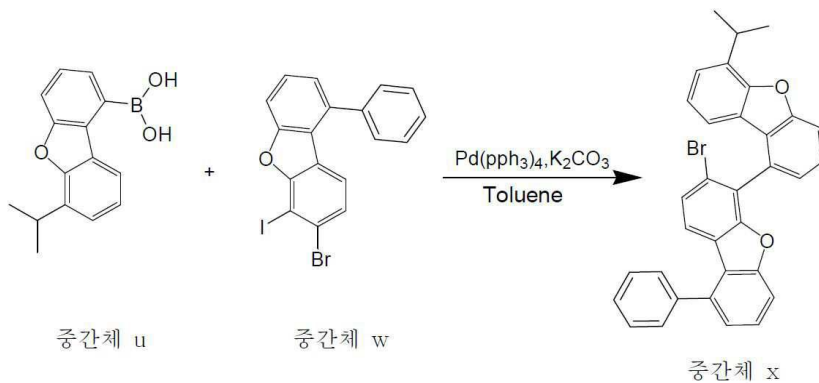


[0291]

[0292] 실험장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 v 29.1g과 건조된 THF 600mL을 넣고 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 47.3mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 25.1g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 w 32.8g(81%)를 얻었다.

[0293] 중간체 x의 합성

[0294] [반응식 54]



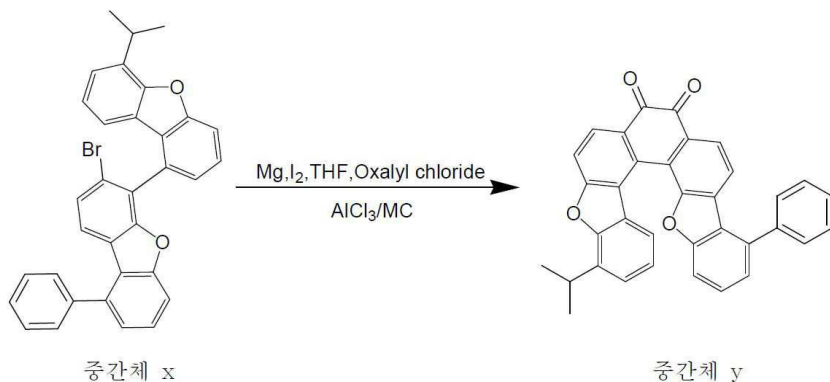
[0295]

[0296] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 u 14.1g과 중간체 w 22.7g을 투입하고, 톨루엔 500mL과 에탄올 150mL을 넣

고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또  $K_2CO_3$ (3.0 eq., 2M)의 수용액 75.6mL을 넣고, 마지막으로  $Pd(PPh_3)_4$ (2 mol%) 1.2g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 x 24.7g (92%)을 얻었다.

[0297] 중간체 y의 합성

[0298] [반응식 55]

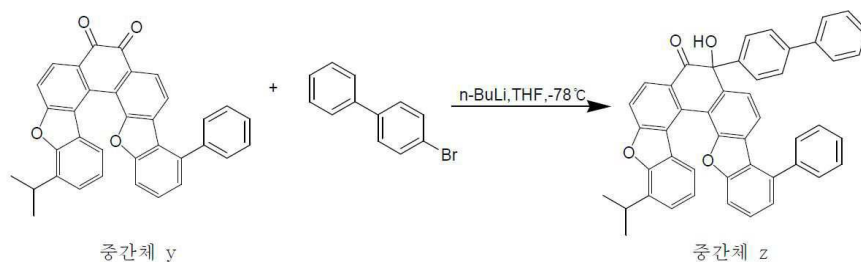


[0299]

[0300] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.7g, THF 118mL,  $I_2$  0.2g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 중간체 x (1.0eq.) 24.7g과 THF 400mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(0.9eq.) 5.3g과 THF용액 80mL에 적가하고 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 배스 조건 하에 염화알루미늄(3.0eq.) 18.6g과 디클로로메탄 360mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 얼음물로 급랭하고, 대량 고체를 얻었다. 이를 감압여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고 컬럼으로 정제한다. 중간체 y 20g (85%)를 얻었다.

[0301] 중간체 z의 합성

[0302] [반응식 56]

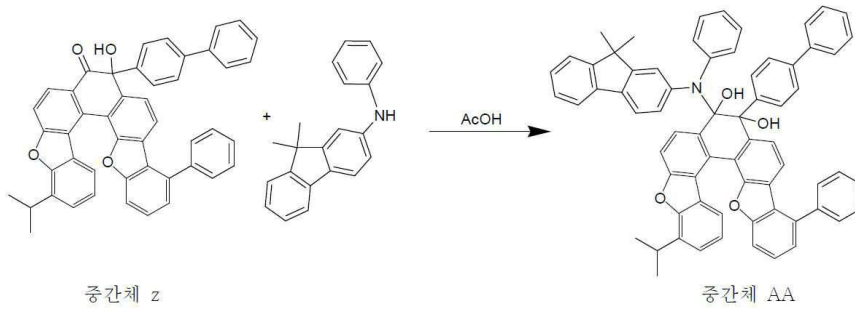


[0303]

[0304] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 4-브로모비페닐 (1.1eq.) 10.1g, 건조된 THF 100mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.2eq.) 19mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 중간체 y 20g과 THF 400mL의 혼합 용액을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 아세트 에테르로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼으로 정제한 다음에 중간체 z 21.7g(83%)를 얻었다.

[0305] 중간체 AA의 합성

[0306] [반응식 57]

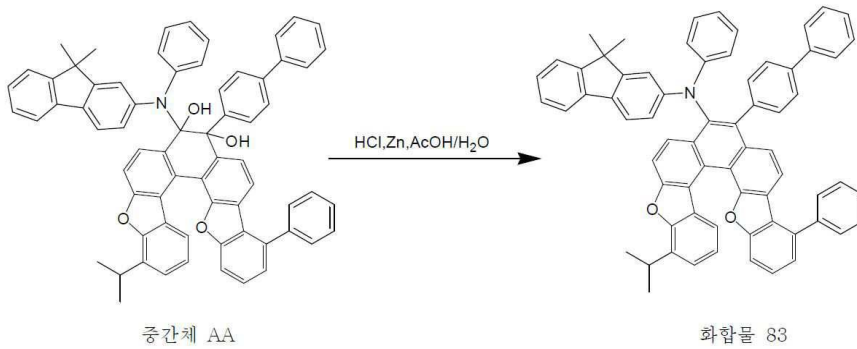


[0307]

[0308] 1L 3구 동근 바닥 플라스크에 중간체 z (1.0eq.) 21.7g과 9,9-디메틸-9H-푸릴 -2-아닐린 (1.1eq.) 10.3g을 넣고, 빙초산 300mL을 용매로 하고, 130℃까지 가열하고 밤새 18시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 4 번 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 AA 27.7g (89%)를 얻었다.

[0309] 화합물 83의 합성

[0310] [반응식 58]



[0311]

[0312] 1L 3구 동근 바닥 플라스크에 중간체 AA 27.7g, 빙초산 500mL, 4M HCl용액 160mL을 투입하고, 30분 동안 질소를 불러준 다음에 아연 분말(3eq.) 2.4g을 넣고, 110℃까지 승온하고, 밤새 18시간 동안 반응 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 화합물 83 21.6g (81%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 8.51-8.05 (d, 2H), 8.01-7.67 (m, 11H), 7.65-

7.15 (m, 20H), 7.13-6.76 (m, 3H), 3.01-2.52 (q, 1H), 1.60-1.35 (s, 6H), 1.33-1.03 (d,

6H)

MS(FAB): 912(M<sup>+</sup>)

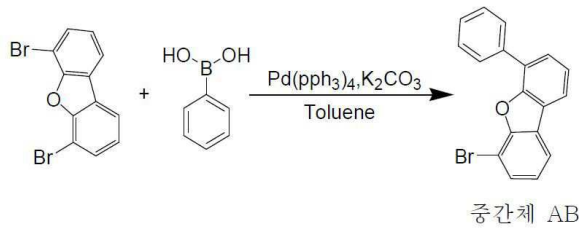
[0313]

[0314] 실시예 6

[0315] 화합물 89의 합성

[0316] 중간체 AB의 합성

[0317] [반응식 59]

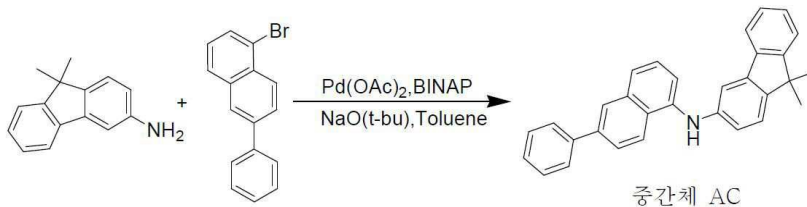


[0318]

[0319] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 페닐보론산 13.4g과 4,6- 디브로모디벤조푸란 32.6g을 투입하고, 톨루엔 700mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 150mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AB 29.7g (92%)을 얻었다.

[0320] 중간체 AC의 합성

[0321] [반응식 60]

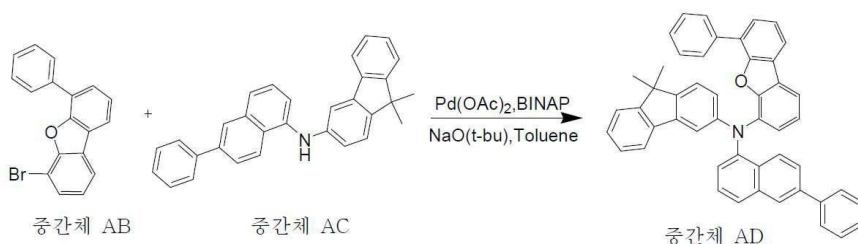


[0322]

[0323] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 1-브로민 -6-벤젠 나프탈렌 28.3g과 3-아미노-9,9-디메틸플루오렌 23.0g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡사이드 28.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트 (2%mol) 0.45g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.5g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AC 37.0g (90%)을 얻었다.

[0324] 중간체 AD의 합성

[0325] [반응식 61]

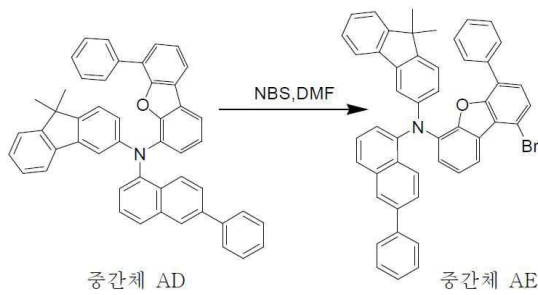


[0326]

[0327] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AC 29.7g과중간체 AB 26.4g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 500mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡사이드 23.6g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.37g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.0g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AD 45.4g (85%)을 얻었다.

[0328] 중간체 AE의 합성

[0329] [반응식 62]

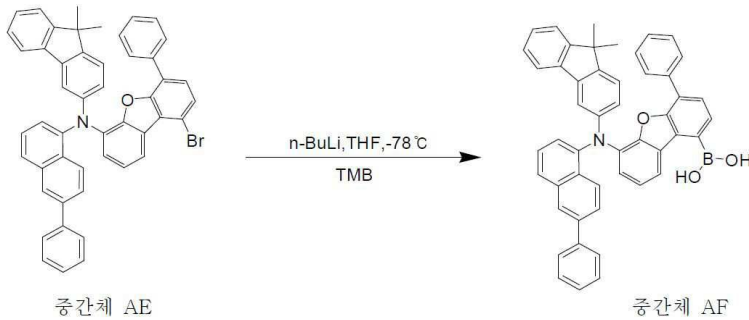


[0330]

[0331] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AD 45.4g, DMF 900mL을 넣고 녹인다. 그 다음으로 NBS (1.1eq.) 13.6g을 넣고, 빛을 가려서 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 대량의 물을 넣고, 고체가 석출한다. 이를 여과하고, 필터 케이크를 물로 3 번 씻어주고, 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 AE 47.3g(93%)를 얻었다.

[0332] 중간체 AF의 합성

[0333] [반응식 63]

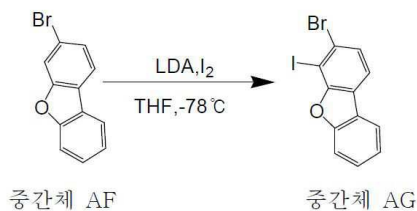


[0334]

[0335] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AE 47.3g, 건조된 THF 500mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78°C까지 낮추고, 2.5M n-BuLi (1.1eq.) 28.4mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트(1.3eq.) 8.7g을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세틱 에테르로 끓여낸 생성물을 필터한다. 필터 케이크는 봉산 산물, 바로 중간체 AF 36.1g(80%)를 얻었다.

[0336] 중간체 AG의 합성

[0337] [반응식 64]



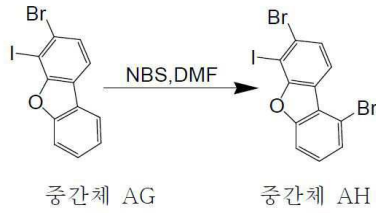
[0338]

[0339] 반응 설비를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 2-브로모디벤조푸란 24.7g과 건조된 THF 500mL을 넣고 녹인 후에 -78°C까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 52.5mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 27.9g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 AG 29.8g(80%)를

얻었다.

[0340] 중간체 AH의 합성

[0341] [반응식 65]

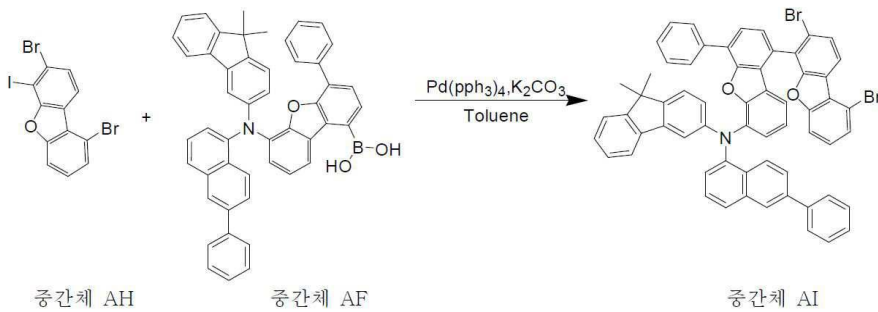


[0342]

[0343] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AG 29.8g, DMF 600mL을 넣고 녹인다. 그 다음으로 NBS (1.1eq.) 15.6g을 넣고, 빛을 가려서 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 대량의 물을 넣고, 고체를 석출시킨다. 이를 여과하고, 필터 케이크를 물로 3 번 씻어주고, 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 AH 31.1g(86%)를 얻었다.

[0344] 중간체 AI의 합성

[0345] [반응식 66]

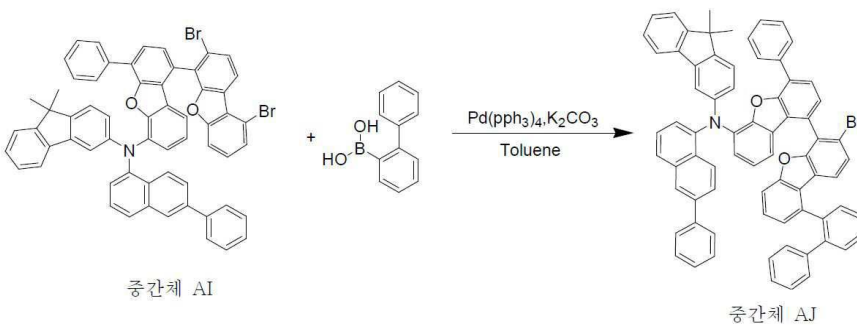


[0346]

[0347] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AF 36.1g과 중간체 AH 21.3g을 투입하고, 톨루엔 500mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 70.5mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 1.1g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AI 40g (87%)을 얻었다.

[0348] 중간체 AJ의 합성

[0349] [반응식 67]



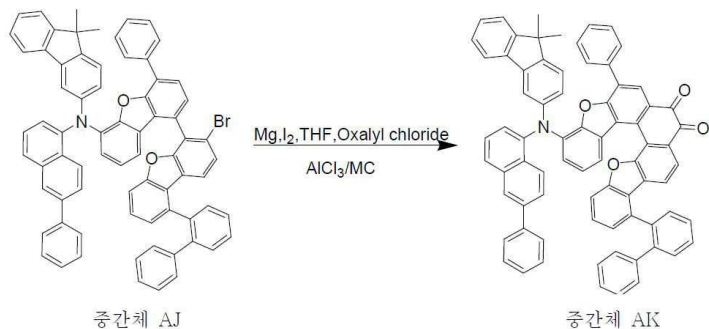
[0350]

[0351] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AI 40g과 2-비페닐 보로닉산 8.9g을 투입하고, 톨루엔 600mL과 에탄올 150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 61.4mL을 넣고, 마지막으로

로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 0.95g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AJ 37.8g (88%)을 얻었다.

[0352] 중간체 AK의 합성

[0353] [반응식 68]

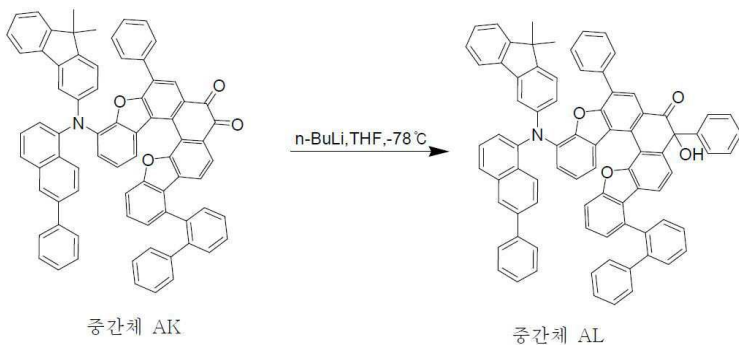


[0354]

[0355] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.3g, THF 15mL, I<sub>2</sub> 0.2g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 중간체 AJ(1.0eq.) 37.8g과 THF 500mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(0.9eq.) 4.1g과 THF용액 60mL에 적가하고 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 배스 조건에서 염화알루미늄(3.0eq.) 14.4g과 디클로로메탄 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 얼음물을 적가하고 급랭한다. 대량의 고체를 얻었다. 이를 감압여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 컬럼으로 정제한다. 중간체 AK 29.9g (81%)를 얻었다.

[0356] 중간체 AL의 합성

[0357] [반응식 69]

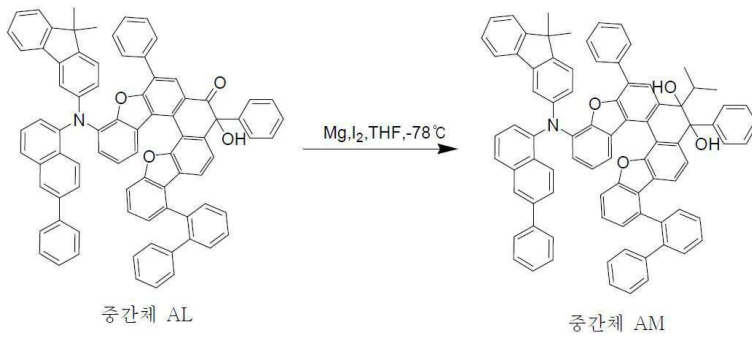


[0358]

[0359] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 브로모벤젠(1.1eq.) 5.0g, 건조된 THF 100mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi 14.0mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 중간체 AK 29.9g과 THF 300mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 아세틱 에테르로 추출하고, 유기상을 포화 식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 컬럼으로 정제한 다음에 중간체 AL 24.1g(75%)를 얻었다.

[0360] 중간체 AM의 합성

[0361] [반응식 70]

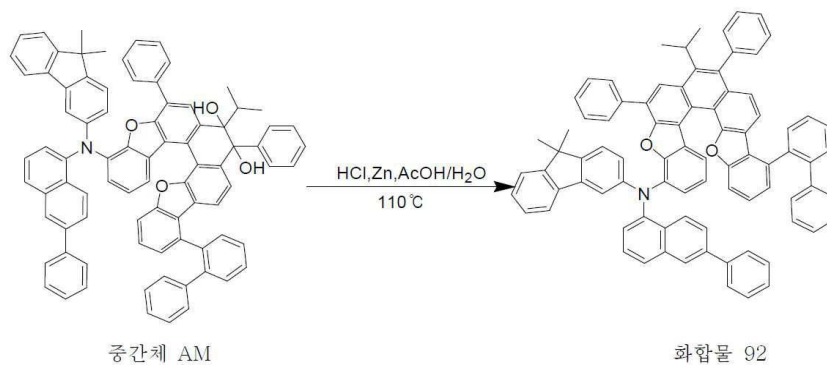


[0362]

[0363] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 0.8g, THF 10mL, I<sub>2</sub> 0.1g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 2-브로모프로판 (1.3eq.) 3.5g을 적가하고 51°C에서 2시간 동안 히팅한다. 상청액을 중간체 AL(1.0eq.) 24.1g과 THF용액 400mL에 적가한다. 적가한 후에 51°C에서 12시간 동안 반응시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 4M HCl용액으로 급랭한다. 아세틱 에테르로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 컬럼으로 정제한다. 중간체 AM 20.0g (80%)를 얻었다.

[0364] 화합물 92의 합성

[0365] [반응식 71]



[0366]

[0367] 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체AM 20.0g, 빙초산 300mL, 4M HCl용액 100mL을 넣고, 질소를 30분 동안 불려준 다음에 아연 분말(3eq.) 1.4g을 넣는다. 110°C까지 승온하고, 밤새 18시간 동안 반응 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조한 다음에 톨루엔으로 재결정한다. 화합물 92 14.7g(76%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 8.54-8.31 (m, 2H), 8.28-8.01 (m, 2H), 7.98-

7.88 (m, 3H), 7.86-7.31 (m, 35H), 7.30-7.21 (m, 2H), 7.12-6.77 (m, 2H), 3.01-2.52 (q,

1H), 1.68-1.55 (s, 6H), 1.38-1.03 (d, 6H)

MS(FAB): 1114(M<sup>+</sup>)

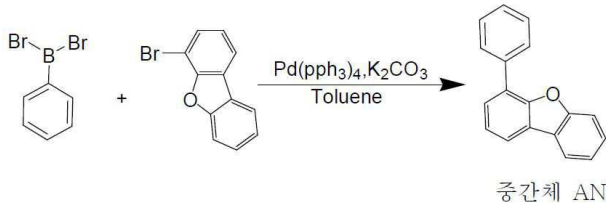
[0368]

[0369] 실시예 7

[0370] 화합물 112의 합성

[0371] 중간체 AN의 합성

[0372] [반응식 72]

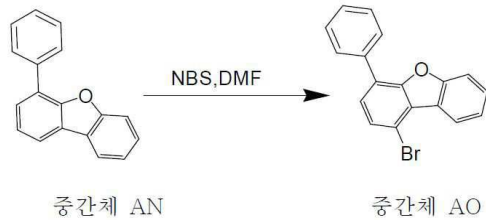


[0373]

[0374] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 페닐보론산 27.2g과 4- 브로모디벤조푸란 24.7g을 투입하고, 톨루엔 600mL 과 에탄올 150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 150mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AN 23.0g (94%)을 얻었다.

[0375] 중간체 A0의 합성

[0376] [반응식 73]

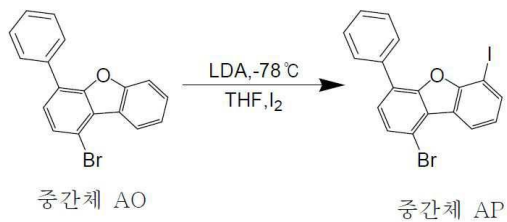


[0377]

[0378] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AN 23.0g을 넣고, DMF 300mL을 넣고 녹인 후에 NBS (1.1eq.) 18.4g을 넣고, 빛을 가려서 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 물을 대량으로 넣고 고체가 석출된다. 여과하고, 필터 케이크를 물로 3번 씻어주고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 AO 27.7g(91%)를 얻었다.

[0379] 중간체 AP의 합성

[0380] [반응식 74]

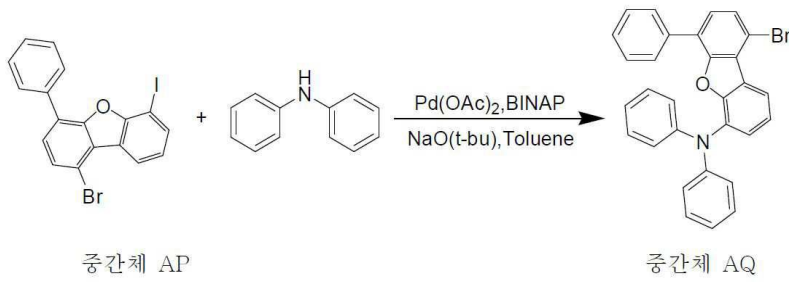


[0381]

[0382] 실험장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AO 27.7g과 건조된 THF 600mL을 넣고 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 45.0mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1 시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 23.9g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 AP 33.1g(86%)를 얻었다.

[0383] 중간체 AQ의 합성

[0384] [반응식 75]

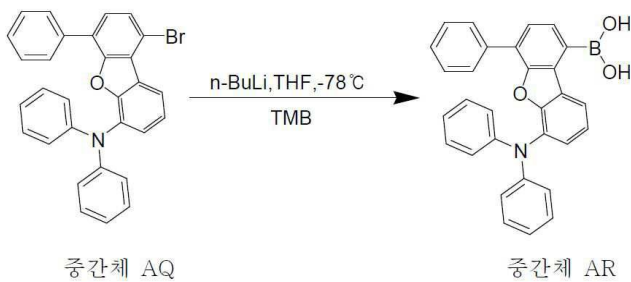


[0385]

[0386] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AP 33.1g과 아닐린 13.7g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡사이드 21.2g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.33g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 1.8g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AQ 30.0g (83%)을 얻었다.

[0387] 중간체 AR의 합성

[0388] [반응식 76]

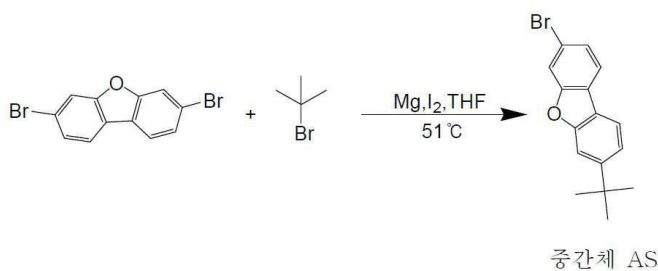


[0389]

[0390] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AQ 30.0g, 건조된 THF 600mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.1eq.) 27.0mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트(1.3eq.) 8.3g을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세틱 에테르로 끓여낸 생성물을 필터한다. 필터 케이크는 바로 중간체 AR 22.6g(81%)을 얻었다.

[0391] 중간체 AS의 합성

[0392] [반응식 77]



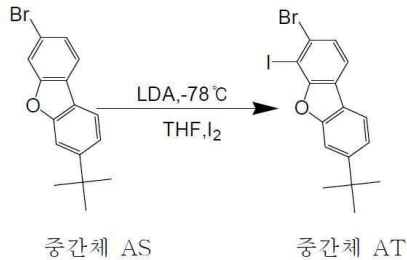
[0393]

[0394] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 3.6g, THF 15mL, I<sub>2</sub> 0.36g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 tert-부틸화부틸(1.3eq.) 17.8g과 THF 170mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 51℃에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 3,7-디브로모디벤조푸란 32.6g과 THF용액 600mL에 적가하고

밤새 15시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 물을 적가하고 급랭한다. 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 컬럼으로 정제한다. 중간체 AS 24.0g (79%)를 얻었다.

[0395] **중간체 AT의 합성**

[0396] **[반응식 78]**

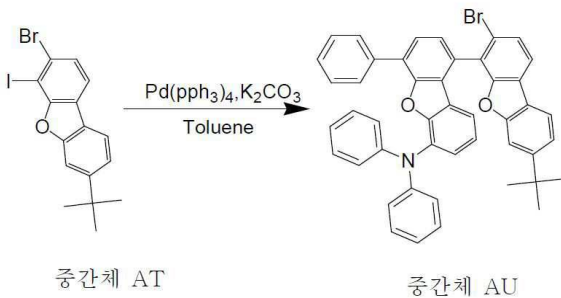


[0397]

[0398] 실험장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AS 24.0g과 건조된 THF 500mL을 넣고 녹인 후에 -78℃까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 41.6mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub>(1.1eq.) 22.1g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 AT 27.5g(81%)를 얻었다.

[0399] **중간체 AU의 합성**

[0400] **[반응식 79]**

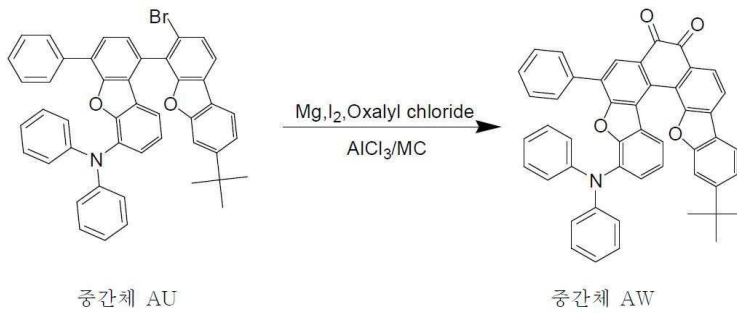


[0401]

[0402] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AR 22.6g과 중간체 AT 19.4g을 투입하고, 톨루엔 400mL과 에탄올100mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 67.7mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 1.0g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AU 28.3g (88%)을 얻었다.

[0403] **중간체 AW의 합성**

[0404] [반응식 80]

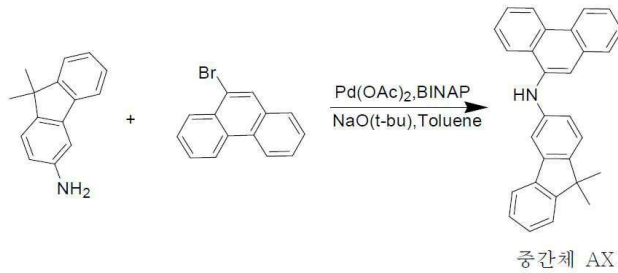


[0405]

[0406] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.4g, THF 15mL, I<sub>2</sub> 0.2g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 중간체 AU (1.0eq.) 29.9g과 THF 600mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55℃에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(0.9eq.) 4.3g과 THF용액 60mL에 적가하고 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 배스 조건에서 염화알루미늄(3.0eq.) 15.1g과 디클로로메탄 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15시간 동안 환류 시킨다, 반응이 종결된 후에 얼음물을 적가하고 급랭한다. 대량의 고체를 얻었다. 이를 감압 여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 킬럼으로 정제한다. 중간체 AW 21.7g (75%)를 얻었다.

[0407] 중간체 AX의 합성

[0408] [반응식 81]

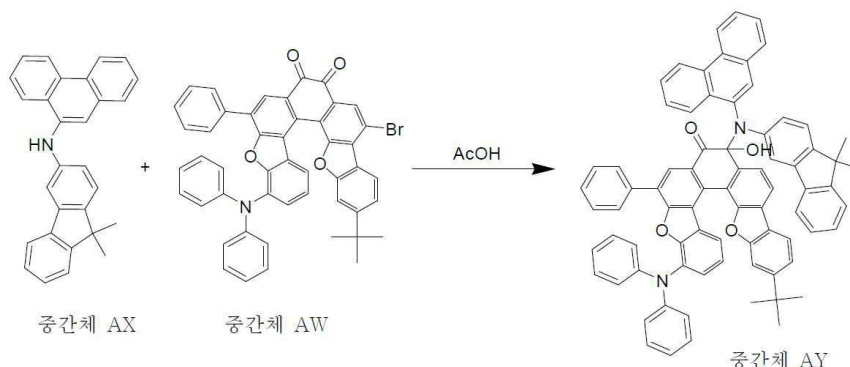


[0409]

[0410] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 9-브로모페난트렌 25.7g과 3-아미노-9,9-디메틸플루오렌 23.0g을 넣고, 톨루엔 500mL을 용매로 넣어준다. 소듐 tert-부톡사이드(3eq.) 28.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.45g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.5g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 AX 33.2g (86%)을 얻었다.

[0411] 중간체 AY의 합성

[0412] [반응식 82]

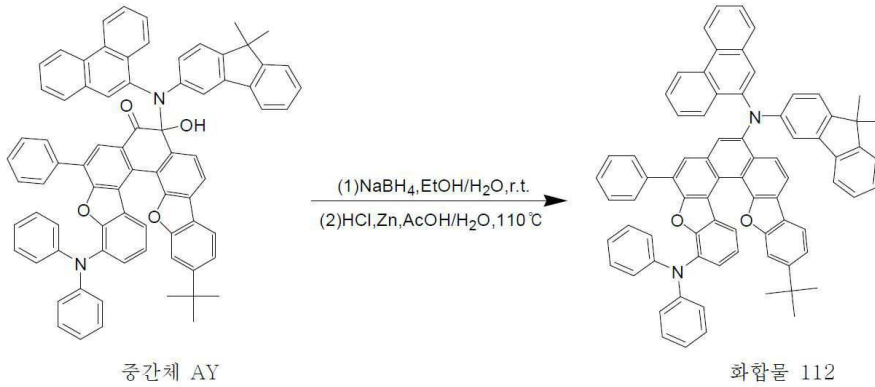


[0413]

[0414] 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AX(1.0eq.) 12g과 중간체 AW 21.7g을 넣고, 빙초산 200mL을 용매로 하고, 130°C까지 가열하고 밤새 18시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 4 번 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 AY 24.0g (79%)을 얻었다.

[0415] **화합물 112의 합성**

[0416] **[반응식 83]**



[0417]

[0418] 1 L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AY(1.0eq.) 24.0g, NaBH<sub>4</sub> (2.0eq.) 1.7g을 넣고, 질소를 30분 동안 불려 준 다음에 에탄올 500mL과 물 160mL을 넣고, 실온에서 24시간 동안 반응 시킨다. 반응이 종결된 후에 여과하고, 물로 필터 케이크를 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정하고, 전조한다. 빙초산 400mL, 4M HCl 용액 100mL을 넣고, 질소를 30분 동안 넣어준다. 아연 분말(3eq.) 1.8g을 넣고, 110°C까지 승온하고, 밤새 18시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조한 다음에 톨루엔으로 재정제한다. 화합물 112 16.6g (71%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 9.02-8.91 (d, 1H), 8.88-8.78 (d, 1H), 8.61-

8.42 (s, 1H), 8.23-8.03 (m, 2H), 7.94-7.82 (d, 2H), 7.53-7.40 (m, 21H), 7.38-7.12 (m,

7H), 7.10-6.79 (m, 8H), 3.01-2.52 (q, 1H), 1.68-1.55 (s, 6H), 1.38 -1.03 (d, 6H)

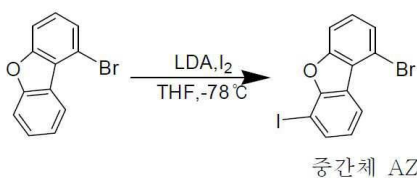
[0419] MS(FAB): 1041(M<sup>+</sup>)

[0420] **실시예 8**

[0421] **화합물 120의 합성**

[0422] **중간체 AZ의 합성**

[0423] **[반응식 84]**



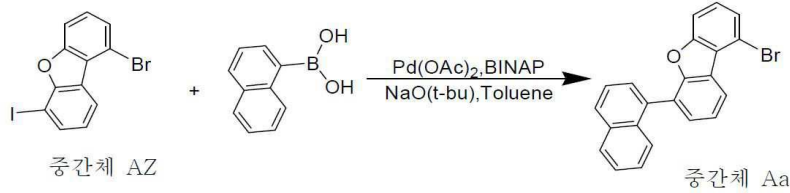
[0424]

[0425] 실험장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 1-브로모디벤조푸란 24.7g과 건조된 THF 500mL을 넣고 녹인 후에 -78°C까지 온도를 낮추고, 2M LDA(1.05eq.)의 THF용액 52.5mL을 적가한다. 적가한 후에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 I<sub>2</sub> (1.1eq.) 27.9g을 넣는다. 적가한 후에 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl 용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출한다. 유기상을 포화식염수로 중성까지

씻어준다. 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한다. 중간체 AZ 29.5g(79%)을 얻었다.

[0426] 중간체 Aa의 합성

[0427] [반응식 85]

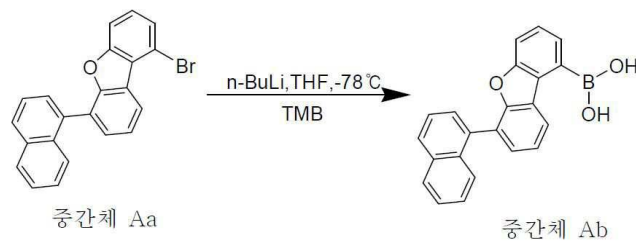


[0428]

[0429] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 AZ 29.5g과 2-나프틸아민 15g을 넣고, 톨루엔 600mL을 용매로 넣어 준다. 소듐 tert-부톡시드 22.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.36g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.0g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 Aa 26.3g (89%)을 얻었다.

[0430] 중간체 Ab의 합성

[0431] [반응식 86]

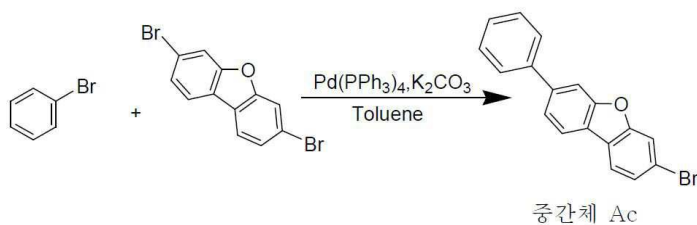


[0432]

[0433] 실험 장치를 충분히 건조한 후에 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Aa 26.3g, 건조된 THF 500mL을 넣는다. 녹인 후에 온도를 -78℃까지 낮추고, 2.5M n-BuLi(1.1eq.) 31mL을 적가한다. 적가한 다음에 이 온도에서 1시간 동안 교반 시키고, 또 이 온도에서 트리메틸 보레이트(1.3eq.) 9.5g을 적가한다. 적가한 후에 실온 상태에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 4M HCl용액을 넣고, 디클로로메탄으로 추출하고, 유기상을 포화식염수로 중성까지 씻어준 다음에 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 아세트 에테르로 끓여낸 생성물을 필터한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정하고 중간체 Ab 18.8g(79%)를 얻었다.

[0434] 중간체 Ac의 합성

[0435] [반응식 87]



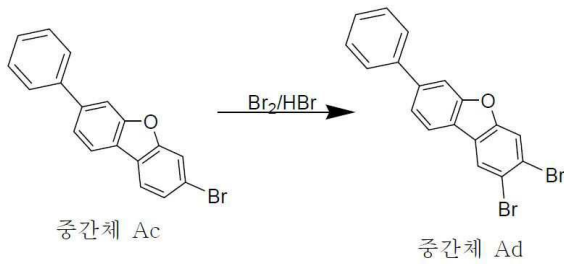
[0436]

[0437] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 페닐보론산 13.4g과 3,76- 디브로모디벤조푸란 32.6g을 투입하고, 톨루엔 700mL과 에탄올150mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 150mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2 mol%) 2.3g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 Ac

29.1g (90%)을 얻었다.

[0438] 중간체 Ad의 합성

[0439] [반응식 88]

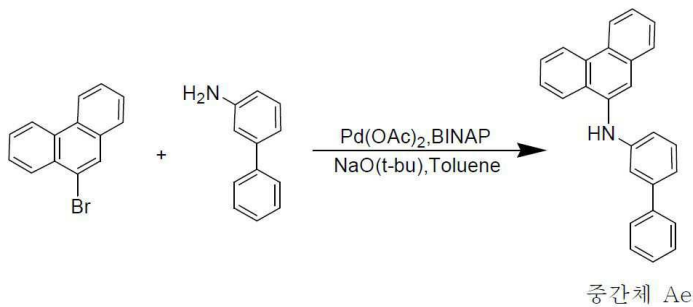


[0440]

[0441] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Ac 29.1g, HBr 500mL을 넣고,  $\text{Br}_2$ (180.1mmol, 2eq.) 28.7g를 적가하고, 90℃까지 가열하고, 밤새 18시간 동안 반응 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 베스 조건에 교반하면서 4M NaOH용액을 넣고, 대량 고체가 석출된다. 이를 감압여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 Ad 28.9g(80%)을 얻었다.

[0442] 중간체 Ae의 합성

[0443] [반응식 89]

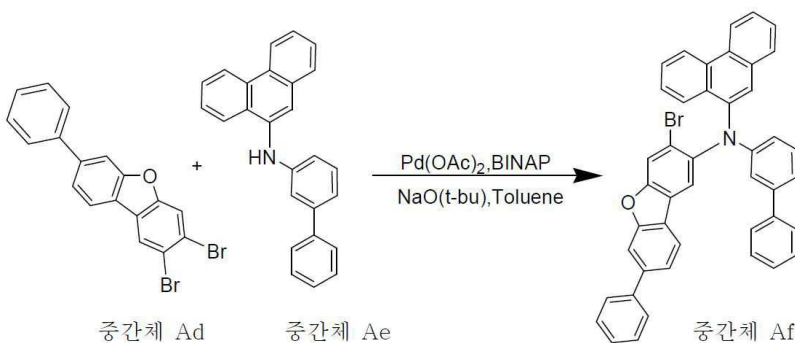


[0444]

[0445] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 9-브로모페난트렌 25.7g과 3-아미노 비페닐 (1.1eq.) 18.6g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 500mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡사이드(3eq.) 22.8g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.45g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 2.5g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 Ae 30.1g (87%)을 얻었다.

[0446] 중간체 Af의 합성

[0447] [반응식 90]

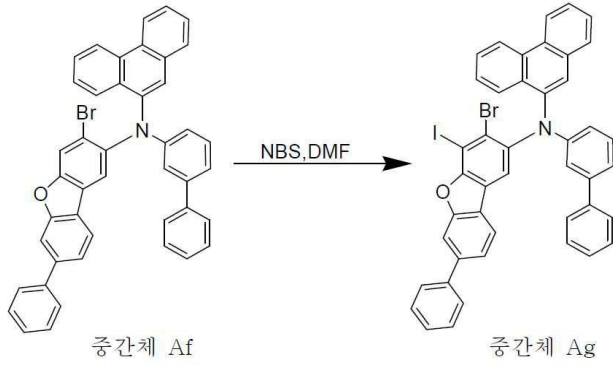


[0448]

[0449] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Ad 28.9g과 중간체 Ae 27.3g을 넣고, 건조되고 기체를 뺀 톨루엔 600mL을 용매로 한다. 소듐 tert-부톡시드(3eq.) 20.7g, 촉매 팔라듐 아세테이트(2%mol) 0.32g과 리간드 라세믹-2,2'-비스(디페닐포스포피노)-1,1'-비나프틸(BINAP, 4%mol) 1.8g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 실온까지 식히고, 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 Af 44.1g (87%)을 얻었다.

[0450] **중간체 Ag의 합성**

[0451] **[반응식 91]**

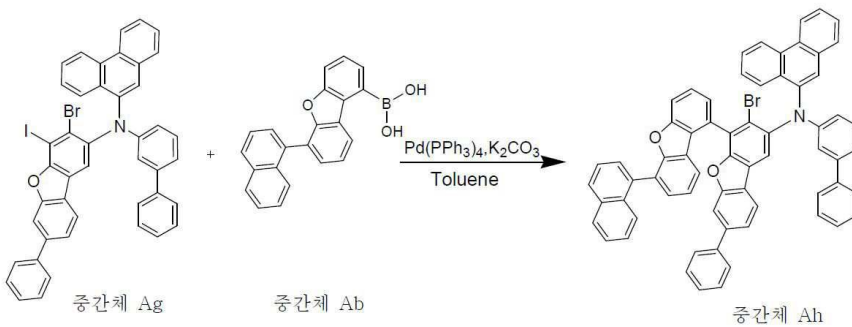


[0452]

[0453] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Af 44.1g을 넣고, DMF 600mL을 넣고 녹인 후에 NBS (1.1eq.) 13.0g을 넣고, 빛을 가려서 실온에서 밤새 교반 시킨다. 반응이 종결된 후에 물을 대량으로 넣고 고체를 석출시킨다. 여과하고, 필터 케이크를 물로 3 번 씻어주고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정한 다음에 중간체 Ag 45.1g(86%)을 얻었다.

[0454] **중간체 Ah의 합성**

[0455] **[반응식 92]**

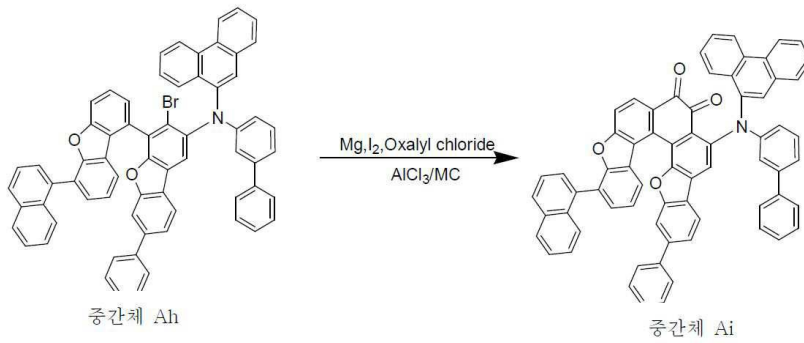


[0456]

[0457] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Ab 18.8g과 중간체 Ag 40.1g을 투입하고, 톨루엔 800mL과 에탄올 200mL을 넣고 녹인 후에 질소를 15분 동안 넣어준다. 또 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 eq., 2M)의 수용액 76mL을 넣고, 마지막으로 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2 mol%) 1.2g을 넣는다. 110℃까지 승온하고, 반응을 밤새 시키고 종결한다. 활성탄으로 흡착하고, 감압 여과한 후에 회전증발기로 용매를 제거하고 건조한다. 톨루엔과 에탄올로 재결정 후에 중간체 Ah 44.6g (92%)을 얻었다.

[0458] **중간체 Ai의 합성**

[0459] [반응식 93]

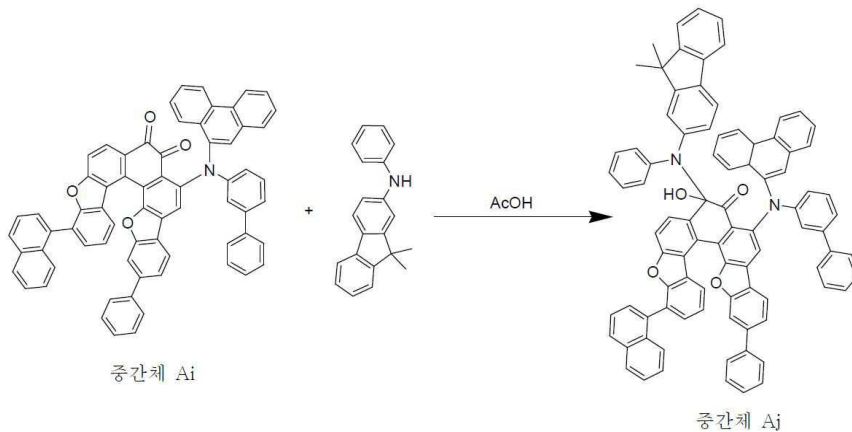


[0460]

[0461] 건조된 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 Mg(1.5eq.) 1.7g, THF 18mL, I<sub>2</sub> 0.2g을 넣고, 가열해서 반응을 시킨다. 실온 조건에 중간체 Ah (1.0eq.) 44.6g과 THF 500mL의 혼합용액을 적가한다. 적가한 후에 55°C에서 2시간 동안 반응 시키고, 또 5분 동안 놔둔다. 상청액을 염화옥살릴(0.9eq.) 5.3g과 THF용액 60mL에 적가하고 밤새 16시간 동안 환류시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 아이스워터 베스 조건에서 염화알루미늄(3.0eq.) 18.6g과 디클로로메탄 300mL의 혼합용액에 적가한다. 적가한 후에 가열하고 밤새 15 시간 동안 환류 시킨다, 반응이 종결된 후에 얼음물을 적가하고 급랭한다. 대량의 고체를 얻었다. 이를 감압 여과하고, 물로 씻어주고, 건조하고, 컬럼으로 정제한다. 중간체 Ai 34.7g (80%)를 얻었다.

[0462] 중간체 Aj의 합성

[0463] [반응식 94]

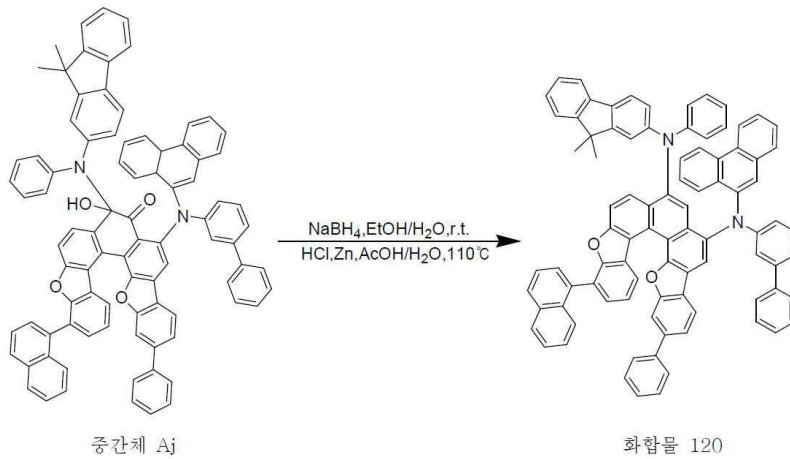


[0464]

[0465] 1L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Ai(1.0eq.) 34.7g과 9H-플루오렌-2-아민, 9,9-디메틸-N-페닐 11.7g을 넣고, 빙초산 400mL을 용매로 하고, 130°C까지 가열하고 밤새 18시간 동안 환류 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 4번 씻어주고, 건조하고, 회전증발기로 용매를 제거한 다음에 톨루엔과 에탄올로 재정제한다. 중간체 Aj 45.5g (80%)를 얻었다.

[0466] 화합물 120의 합성

[0467] [반응식 95]



[0468]

[0469] 2L 3구 둥근 바닥 플라스크에 중간체 Aj(1.0eq.) 45.5g, NaBH<sub>4</sub> (2.0eq.) 2.8g을 넣고, 질소를 30분 동안 불려준 다음에 에탄올 600mL과 물 200mL을 넣고, 실온에서 24시간 동안 반응 시킨다. 반응이 종결된 후에 여과하고, 물로 필터 케이크를 씻어주고, 건조하고, 톨루엔과 에탄올로 재결정하고, 전조한다. 빙초산 500mL, 4M HCl용액 150mL을 넣고, 질소를 30분 동안 넣어준다. 아연 분말(3eq.) 3.0g을 넣고, 110°C까지 승온하고, 밤새 18시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후에 실온까지 식히고 여과하고, 디클로로메탄과 물로 추출하고, 물로 씻어주고, 회전증발기로 용매를 제거하고, 건조한 다음에 톨루엔으로 재정제한다. 화합물 120 30.5g (69%)를 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, 300Hz): δ(ppm)= 9.03-8.90 (m, 2H), 8.88-8.77 (d, 1H), 8.60-

8.42 (d, 1H), 8.25-8.03 (m, 7H), 7.94-7.12 (m, 38H), 7.10-6.81 (m, 3H), 1.68-1.55 (s,

6H)

MS(FAB): 1187(M+)

[0470]

[0471] 상기와 같이 반응식 1-95의 방법을 통해서 상술한 화합물 1-120을 합성할 수 있다.

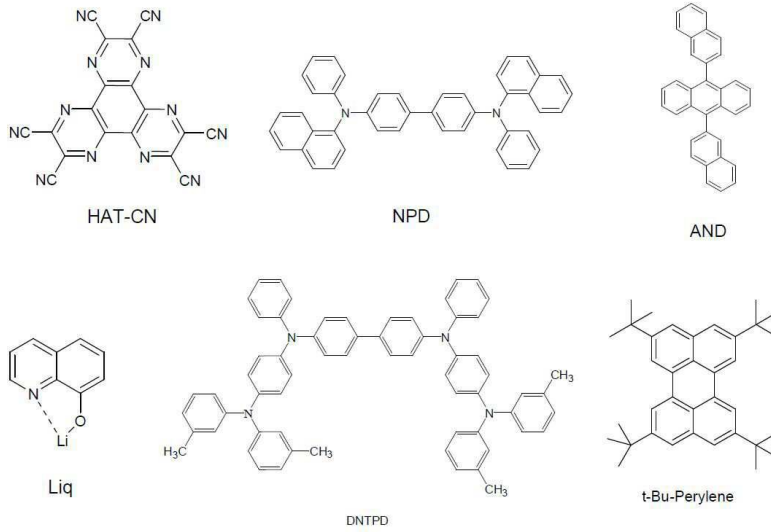
[0472]

**응용예 1 유기전계발광소자 제조**

[0473]

반사층이 형성된 기판 위에 ITO로 양극을 형성하고, N<sub>2</sub> 플라즈마 또는 UV-Ozone으로 표면처리 하였다. 그 위에 정공주입층(HIL)으로 HAT-CN을 10nm의 두께로 증착시켰다. 이어서 정공수송층(HTL)으로 NPD를 120nm 두께로 증착시켰다. 상기 정공수송층 위에 발광층(EML)으로 blue EML을 형성할 수 있는 9,10-비스(2-나프틸)안트라센(ADN)을 25nm 증착 시키면서 도펀트로 본 발명의 화학식 1의 화합물로서 화합물 5를 약 5%정도 도핑하였다. 그 위에 안트라센 유도체와 LiQ를 1:1로 혼합하여 35nm의 두께로 전자 수송층(ETL)을 증착하였으며, 그 위에 전자 주입층(EIL)으로 LiQ를 2nm 두께로 증착시켰다. 그 후, 음극으로 마그네슘(Mg)과 은(Ag)을 9:1로 혼합한 혼합물을 15nm의 두께로 증착시켰으며, 상기 음극 위에 캡핑층(CPL)으로 N4,N4'-비스[4-[비스(3-메틸페닐)아미노]페닐]-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(DNTPD)을 65nm 두께로 증착시켰다. 그 위에 UV 경화형 접착제로 흡습제가 함유된 씰 캡(seal cap)을 합착하여 대기중의 O<sub>2</sub>나 수분으로부터 유기전계발광소자를 보호할 수 있게 하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0474] 본 실시예 중에서 언급한 화합물의 화학식은 다음과 같다:



[0475]

[0476] **응용예 2 내지 11**

[0477] 상기 응용예 1에서 blue EML의 도펀트로 각각 화학식 1의 화합물 9, 11, 23, 47, 63, 83, 92, 109, 112 및 120의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 응용예 1과 동일하게 실시하여 응용예 2 내지 10의 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0478] **비교예 1**

[0479] 발광층(EML)으로 blue EML의 도펀트로 2,5,8,11-테트라-부틸-페릴렌 (t-Bu-Perylene)을 사용한 것을 제외하고는 상기 응용예 1과 동일하게 실시하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0480] 상기 응용예 1 내지 11 및 비교예 1에서 제조한 유기전계발광소자의 특성을 전류 밀도 10mA/cm<sup>2</sup>에서 측정하였으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0481]

	재료 명칭	전류 밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	전압 (V)	효율 (Cd/A)	CIE (X Y)
비교예 1	t-Bu- 페릴렌	10	4.8	4.1	(0.135 0.058)
응용예 1	화합물 5	10	4.1	6.1	(0.138 0.048)
응용예 2	화합물 9	10	4.4	5.9	(0.136 0.056)
응용예 3	화합물 11	10	4.3	5.8	(0.135 0.057)
응용예 4	화합물 23	10	4.3	6.2	(0.138 0.049)
응용예 5	화합물 47	10	4.4	6.1	(0.136 0.056)
응용예 6	화합물 63	10	4.0	5.6	(0.136 0.058)
응용예 7	화합물 83	10	4.4	5.7	(0.136 0.057)
응용예 8	화합물 92	10	4.4	6.3	(0.137 0.049)
응용예 9	화합물 109	10	4.2	6.0	(0.136 0.055)
응용예 10	화합물 112	10	4.3	5.9	(0.136 0.056)
응용예 11	화합물 120	10	4.2	6.1	(0.137 0.052)

[0482] 상기 실험 결과, 본 발명의 화합물을 블루도펀트로서 발광층에 포함한 응용예 1 내지 11의 유기전계발광소자가 비교예 1과 비교하여 효율 및 전압 특성에서 향상된 결과를 보였다.

[0483] 또한, 측정된 색좌표(CIE x, y)의 결과를 보면 비교예 1과 비교하면, 응용예 1~11의 색좌표 CIE y 값이 더 낮아서, 이 재료가 더 깊은 블루(deep blue)의 특성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 특히 응용예 1, 4, 8의 유기전계발광소자가 더욱더 깊은 블루의 특성이 강하다. 따라서 본 발명의 화합물은 유기전계발광소자의 발광층의 도펀트로서 소자의 구동전압을 낮추고, 효율을 증가시킬 수 있고, 또한 더 깊은 블루의 특성을 가지고 있다.

专利名称(译)	蓝色荧光掺杂剂材料和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR102016799B1</a>	公开(公告)日	2019-08-30
申请号	KR1020170127419	申请日	2017-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	南京高光半导体材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	南京고광半导体材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	南京고광半导体材料有限公司		
[标]发明人	김진우		
发明人	김진우 전, 초 신, 남 왕, 소위		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0073 H01L51/50 C09K2211/1088 C07D493/04 C07F7/0812 C07F7/0814 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0052 H01L51/0056 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072		
代理人(译)	的专利法.		
审查员(译)	Jeonghyeonah		
优先权	201610881333.9 2016-09-30 CN		
其他公开文献	KR1020180036611A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供了一种蓝色荧光掺杂物质。该物质的特征在于结构式如说明书中所示。式中，R 1，R 2，R 3，R 4，R 5和R 6分别独立地选自氢，C 1 -C 10直链烷基或支链烷基，C 1 -C 20直链烷基或支链烷基，取代或未取代的N-苯甲胺，苯基，苯胺，二苯胺，苄基吡啶胺，联吡啶胺，苯萘胺，二萘胺，苯菲胺，联菲胺，苯并蒽胺，联蒽胺，菲啶，联苯，吡啶基，噻啶基，喹啉基或三嗪 本发明公开的掺杂蓝色荧光的物质可以达到降低驱动电压，提高效率，亮度，热稳定性，色纯度和使用寿命等效果。另外，通过使用掺有蓝色荧光的物质制造的有机电致发光器件具有优异的效率和长寿命的性能。