

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

**(51) Int. Cl.<sup>7</sup>**  
**C09K 11/06**

**(11) 공개번호** 특2001-0030987  
**(43) 공개일자** 2001년04월16일

(21) 출원번호 10-2000-7003772  
 (22) 출원일자 2000년04월07일  
 번역문제출일자 2000년04월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP1998/05686 (87) 국제공개번호 WO 1999/19419  
 (86) 국제출원출원일자 1998년09월08일 (87) 국제공개일자 1999년04월22일  
 (81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크  
 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크  
 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴

국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국

(30) 우선권주장 19744792.9 1997년10월10일 독일(DE)  
 (71) 출원인 악시파 개엠베하 크레머, 포프  
 독일 데-65926 프랑크푸르트 암 마인  
 (72) 발명자 살백요제프  
 독일데-65779켈크하임암플라슬란트56  
 벡커하인리히  
 독일데-61479글라슈텐僮탈블릭30  
 크로이더빌리  
 독일데-55126마인쯔세르토리우스링13  
 바인푸르트너칼하인쯔  
 독일데-65934프랑크푸르트암마인소이어슈트라쎄20  
 (74) 대리인 이병호

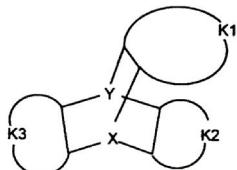
**심사청구 : 없음**

**(54) 트립티센 유도체, 및 광전자 장치에서의, 특히 전기발광재료로서의 이의 용도**

**요약**

본 발명은 화학식 I에 상응하는 트립티센 유도체에 관한 것이다.

화학식 I



상기식에서,

$K^1$ ,  $K^2$  및  $K^3$ 은 동일하거나 상이하며, 임의로 헤테로원자, 바람직하게는 N, S, O를 함유하는, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 시스템을 나타내고,

X 및 Y는 동일하거나 상이하며, CR<sup>1</sup>, N, P, As, SiR<sup>2</sup>[여기서, 다양한 R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, 수도-할로겐 또는 임의로 헤테로원자, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 함유하는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼을 나타내고; 다양한 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 함유하는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼을 나타낸다]를 나타낸다. 당해 유도체는 전기발광 장치에 사용할 수 있다.

**색인어**

전기발광 장치, 형광체, 트립티센 유도체, 광 방출 층, 광전자 장치

## 영세서

주로 디스플레이 소자, 디스플레이 스크린 기술 및 조명 기술 영역에서 다수로 적용하기 위한 광역 고체 상태 광원에 대한 공업분야에서의 상당한 요구가 존재한다. 이러한 광원으로는 현재 어떠한 존재하는 기술에 의해서도 요건을 완전히 만족스럽게 충족시킬 수 없다.

통상적인 디스플레이 소자(예: 백열등, 방전등 및 비자기조명 액정 디스플레이 소자)에 대한 대체품으로서, 전기발광(EL) 재료 및 장치[예: 광방출 다이오드(LED)]가 이미 꽤 오랫 동안 공지되어 왔다.

전기발광 재료는 전기장을 걸면 광을 방출할 수 있는 물질이다. 이러한 효과를 설명하는 물리적 모델은 광을 방출하는, 전자와 전자 흘의 재조합을 기본으로 한다. 광 방출 다이오드에서, 전하 운반체는 음전극 또는 양전극을 통하여 전기발광 물질로 주입시킨다.

전기발광 장치는 광 방출 층으로서 형광 물질을 함유한다.

전기발광 재료 및 장치는 일반적인 용어로, 예를 들면 문헌(참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A9, 5th Ed., VCH Verlag, 1987)에 기재되어 있으며, 당해 문헌은 본원에서 인용된다.

무기 물질(예: ZnS/Mn 또는 GaAs) 외에도, 유기 화합물이 EL 재료로서 기재되어 있다.

저분자량 유기 EL 재료를 함유하는 EL 장치는 예를 들면, US 제4,539,507호에 기재되어 있다.

이러한 재료를 사용하여 우수한 결과가 달성된다 하더라도, 이러한 화합물의 특성 프로파일은 다수의 개선할 여지를 남긴다.

추가로, 전기발광 재료의 개발은 전혀 완전한 것으로 여겨지지 않으므로, 조명 및 디스플레이 장치의 제조업자는 이러한 장치에 대한 매우 광범위한 전기발광 재료에 지속적으로 관심을 갖고 있다.

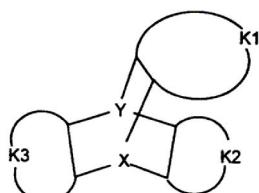
이에 대한 한가지 이유는 전기발광 물질과 장치의 다른 부품과의 상호작용만으로 전기발광 물질의 적합성 역시 저하시키는 결과에 이르게 한다는 것이다.

따라서 본 발명의 목적은 조명 또는 디스플레이 장치에 사용하는데 있어서 이들 장치의 특성 프로파일을 개선시키는데 적합한 신규한 전기발광 재료를 제공하는 것이다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러, 트립티센의 특정한 유도체가 전기발광 재료로서 사용하기에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

따라서 본 발명은 화학식 I의 트립티센 유도체의 전기발광 장치에서의 용도에 관한 것이다.

## 화학식 I



상기식에서,

$K^1$ ,  $K^2$  및  $K^3$ 은 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤테로원자, 바람직하게는 N, S 및/또는 O를 함유할 수 있고 치환되거나 치환되지 않는, 모노- 또는 폴리사이클릭 시스템이고,

X 및 Y는 동일하거나 상이하며, CR<sup>1</sup>, N, P, As 또는 SiR<sup>2</sup>이고,

R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, 수도할로겐 또는 필요한 경우 헤테로원자, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이며,

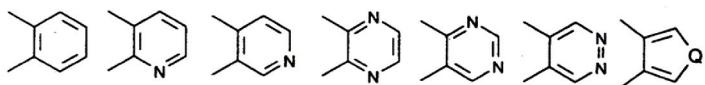
R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤테로원자, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이다.

화학식 I의 화합물은 통상적인 유기 용매중에서의 우수한 용해도, 우수한 필름 형성 특성 및 결정화에 대한 감소된 경향성으로 구별된다. 따라서 전기발광 장치의 제조를 단순화시키고, 이의 수명을 연장시킨다. 본 발명에 따라 사용되는 화합물의 방출 특성은 적합한 대체물의 선택을 통하여 가시 스펙트럼의 전체 범위에 걸쳐 조절될 수 있다. 추가로, 트립티센 화합물의 다양한 부분의 공유 결합된 재배열로 특정한 특성이 분자의 상이한 부분에서 독립적으로 설정되도록 하는 분자 구조를 가능하게 한다. 따라서, 하나의 부분은 예를 들면 전하 운반 또는 전하 주입 특성을 가질 수 있는 반면, 다른 부분은 광 방출 특성을 갖는다.

시스템 K<sup>1-3</sup> 중의 하나 이상은 바람직하게는 형광체이다. 본 발명을 달성하기 위하여, 발광체는 트립티센

유도체에 형광성을 제공하는 원자 그룹, 예를 들면 연장된 방향족 시스템이다.

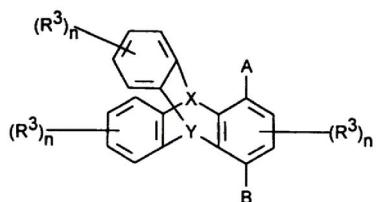
추가로 모든 세개의 시스템 K<sup>1-3</sup>은 공액되는 것이 바람직하다. 바람직한, 치환되거나 치환되지 않고/않거나 비사이클릭 또는 폴리사이클릭 공액된 시스템은 다음과 같다:



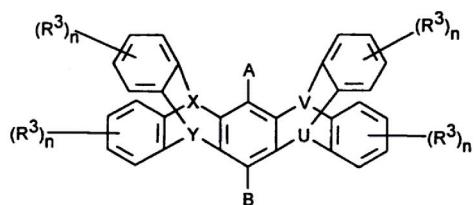
(여기서, Q는 S, O 또는 NR<sup>2</sup>이다)

특히 바람직한 화학식 I의 화합물은 화학식 II 및 화학식 III의 트립티센 유도체이다.

### 화학식 II



### 화학식 III



상기식에서,

X, Y, U 및 V는 동일하거나 상이하며, CR<sup>1</sup>, N, P, As 또는 SiR<sup>2</sup>이고,

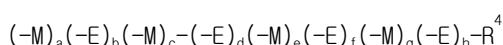
R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, 수도할로겐 또는 필요한 경우 헤테로원자, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이고,

R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤테로원자, 바람직하게는 -O-, -N- 및/또는 -S-를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이고,

R<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹[여기서, 하나 이상의 -CH<sub>2</sub>- 그룹은 -O-, -S-, -SO<sub>3</sub>-, -O-CO-, -CO-O-, 아릴 또는 헤테로아릴(각각의 경우 탄소수는 4 내지 10이다)에 의해 치환될 수 있으며, 단 2개의 산소원자는 서로 직접 결합될 수 없고, 하나 이상 또는 모든 H 원자는 F에 의해 치환될 수 있고, 동일한 환의 2개의 치환체 R<sup>2</sup>는 서로 결합하여 환 또는 추가의 축합 환 시스템을 형성할 수 있거나, 필요한 경우 부분적으로는, 수소화될 수 있고, 치환체, 바람직하게는 R<sup>1</sup> 형의 치환체를 포함할 수 있으며, 단 치환체의 수는 총 탄소수 이하이다]이고,

n은 동일하거나 상이하며, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

A 및 B는 동일하거나 상이하며, 다음 화학식의 그룹이다.



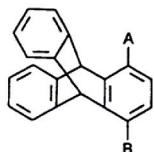
[여기서, M은 동일하거나 상이하며, -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>, -C≡C-, -CR<sup>7</sup>=N- 또는 -N=CR<sup>7</sup>-이고; E는 동일하거나 상이하며, 피라진-2,5-디일, 피리다진-3,6-디일, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 1,3,4-티아디아졸-2,5-디일, 1,3-티아졸-2,4-디일, 1,3-티아졸-2,5-디일, 티오펜-2,4-디일, 티오펜-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 나프탈렌-1,4-디일 또는 나프탈렌-1,5-디일(여기서, 1개 또는 2개의 CH 그룹은 N에 의해 치환될 수 있다), 1,3-옥사졸-2,4-디일, 1,3-옥사졸-2,5-디일, 1,3,4-옥사디아졸-2,5-디일, 4,4'-비페닐렌, 안트라센디일, 카바졸디일, 벤즈옥사졸디일, 인덴-2,5-디일 또는 인덴-2,6-디일(여기서, 환 시스템의 하나 이상의 H 원자는 라디칼 R<sup>8</sup>에 의해 치환될 수 있다)이고; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 동일하거나 상이하며, a) 수소, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN 또는 NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않

는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 하나 이상의 비근접, 비말단  $\text{CH}_2$  그룹은  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-0-$ ,  $-0-CO-$ ,  $-0-CO-0-$  또는  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 에 의해 치환될 수 있고/있거나, b2) 하나 이상의  $\text{CH}_2$  그룹은  $\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , 사이클로프로판-1,2-디일, 1,4-페닐렌, 1,4-사이클로헥실렌 또는 1,3-사이클로펜틸렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있다}이고; <sup>8</sup>R은 동일하거나 상이하며, a)  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CN}$  또는  $\text{NO}_2$ , b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 하나 이상의 비근접, 비말단  $\text{CH}_2$  그룹은  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-0-$ ,  $-0-CO-$ ,  $-0-CO-0-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $\text{N}(\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{-알킬})$ ,  $-\text{N-페닐-}$ ,  $-\text{N-톨릴-}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5-$   
 $\text{OCH}_3)-$  또는  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 에 의해 치환될 수 있고/있거나, b) 하나 이상의  $\text{CH}_2$  그룹은  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , 1,4-페닐렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있다}이고; <sup>9</sup>R 및 <sup>10</sup>R은 동일하거나 상이하며, a) 수소, b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 서로 또는 질소에 근접하지 않은 하나 이상의  $\text{CH}_2$  그룹은  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-0-$ ,  $-0-CO-$ ,  $-0-CO-0-$  또는  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 에 의해 치환될 수 있고/있거나, b2) 하나 이상의  $\text{CH}_2$  그룹은  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , 사이클로프로판-1,2-디일, 1,4-페닐렌, 1,4-사이클로헥실렌 또는 1,3-사이클로펜틸렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있고, b4) <sup>8</sup>R과 <sup>9</sup>R는 함께 환을 추가로 형성할 수 있다}이며; a, b, c, d, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 0 또는 1이다].

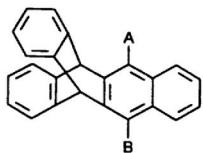
지수의 합은 바람직하게는 1 이상, 특히 바람직하게는 2 이상이고, b+d+f+h는 특히 바람직하게는 1 이상, 매우 특히 바람직하게는 2 이상이다.

화학식 1의 특히 바람직한 화합물은 화학식 IV, V 및 VI의 화합물이다.

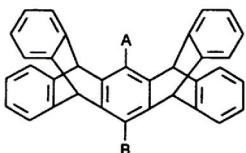
#### 화학식 IV



#### 화학식 V



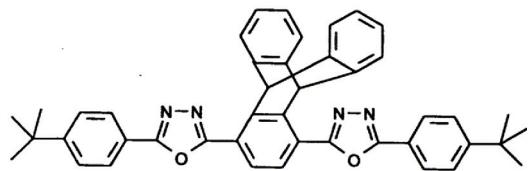
#### 화학식 VI



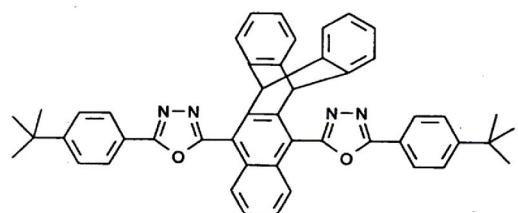
상기식에서, 그룹 A와 B는 위에서 정의한 바와 같다.

화학식 IV, V 및 VI의 특히 바람직한 화합물은 화학식 IVa 내지 화학식 IVi, 화학식 Va 내지 화학식 Vi 및 화학식 VIa 내지 VIi의 화합물이다.

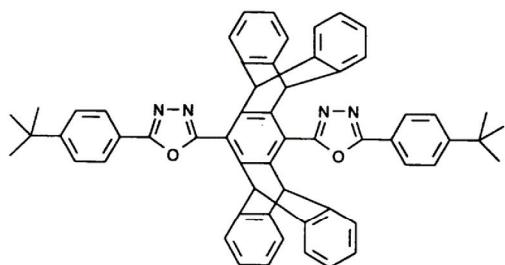
화학식 IVa



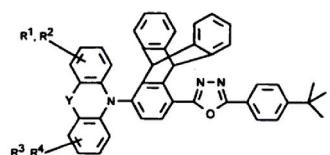
화학식 Va



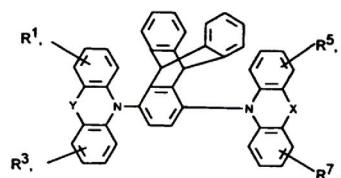
화학식 VIa



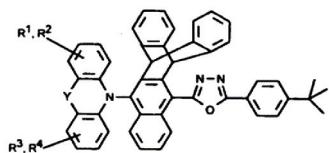
화학식 IVb



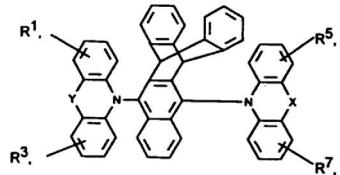
화학식 IVc



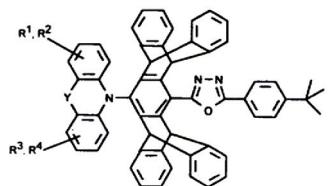
## 화학식 *Vb*



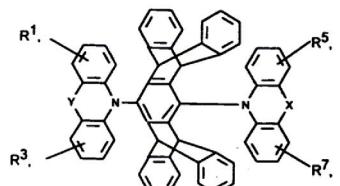
## 화학식 $Vc$



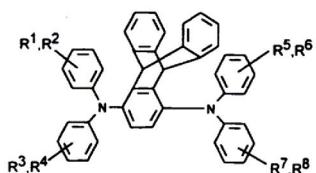
## 화학식 *VIb*



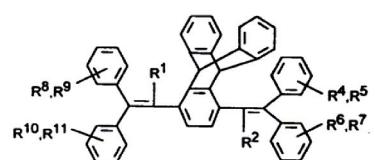
## 화학식 *VIc*



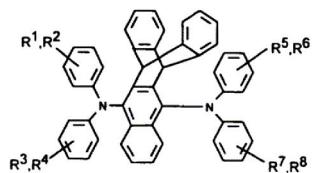
## 화학식 $IVd$



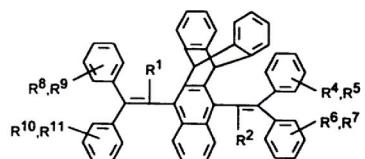
화학식 /Ve



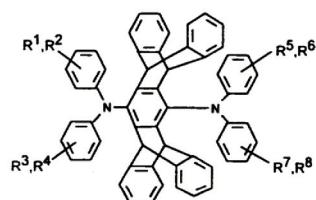
## 화학식 Vd



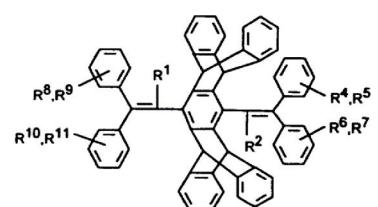
## 화학식 Ve



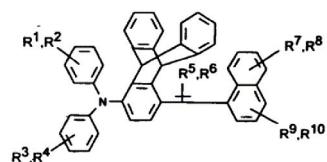
## 화학식 VI d



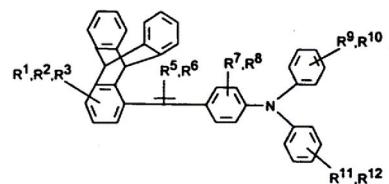
## 화학식 VI e



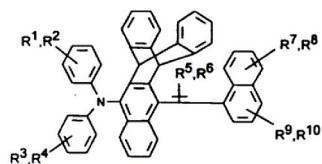
## 화학식 IV f



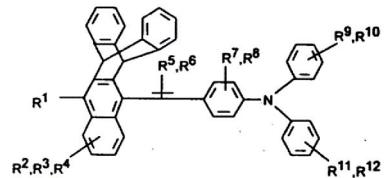
## 화학식 IV g



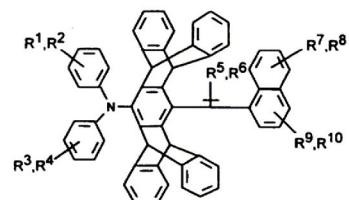
## 화학식 Vf



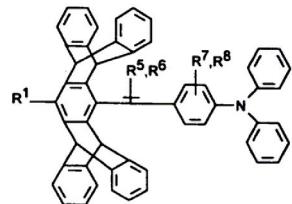
## 화학식 Vg



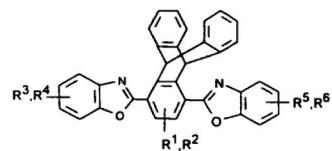
## 화학식 VI f



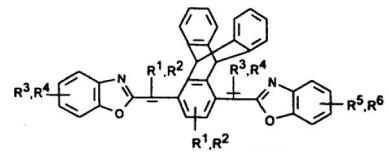
## 화학식 VI g



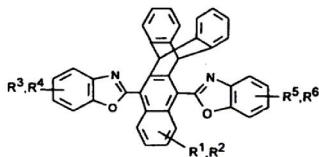
## 화학식 IVh



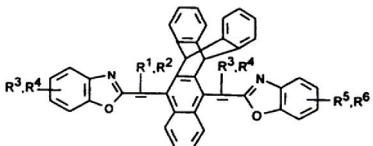
## 화학식 IVi



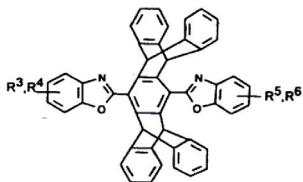
## 화학식 Vh



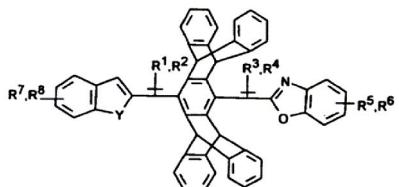
## 화학식 Vi



## 화학식 Vih



## 화학식 VII



상기식에서,

$R^{1-11}$ 은 화학식 2 및 3에서  $R^3$ 에 대하여 정의한 바와 같고,

$Y$ 는 0, S,  $NR^{11}$  또는  $CR^{10}R^{11}$ 이다.

본 발명은 또한 그룹 K<sup>1-3</sup> 중의 하나 이상이 형광체인 트립티센 유도체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 지수 a 내지 g의 합이 1 이상, 바람직하게는 2 이상인 화학식 II 및 III의 트립티센 유도체에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 트립티센 화합물은 유기 합성의 표준 작업, 예를 들면 문헌[참조: Houben -Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart] 및 문헌[참조: the series "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" by A. Weissberger and E.C. Taylor (editors)]의 상응하는 권에 기재된 바와 같이, 문헌에 자체 공지된 방법에 의해 제조한다.

당해 제조공정은 상기 반응에 대해 공지되고 적합한 반응 조건하에서 수행된다. 자체 공지된 변형도 본원에서 사용할 수 있지만, 본원에서 더욱 상세히 언급하지는 않는다.

화학식 II의 화합물은 예를 들면, 다양한 합성 경로에 의해 차례로 수득할 수 있는 치환된 트립티센 또는 해테로트립티센 친화합물(parent compound)로부터 출발하여 합성할 수 있다. 다음을 예로써 언급할 수 있지만, 제한적인 것은 아니다:

1. 예를 들면, 다음으로부터 출발하여, 치환된 안트라센(또는 치환된 아크리дин 또는 치환된 페나진)과

디하이드로방향족 화합물으로부터 합성함:

- 예를 들면, 문헌[참조: G. Wittig, Org. Synth. IV 1963, 964]과 유사하게, 반응성 금속(예: 마그네슘)으로 치환된 o-플루오로브로모벤젠;
- 예를 들면, 문헌[참조: H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, J. Org. Chem. 46(1981)4427]과 유사하게, 치환된 o-디할로벤젠 및 금속 할라이드를 제거한 부틸리튬;
- 예를 들면, 문헌[참조: P.G. Sammes, D.J. Dodsworth, J. C. S. Chem. Commun. 1979, 33]과 유사하게, 치환된 모노할로벤젠 및 수소 할라이드를 제거한 강염기;
- 예를 들면, 문헌[참조: C.W. Jefford, R. McCreadie, P. Muller, B. Siegfried, J. Chem. Educ. 48 (1971) 708]과 유사하게, 치환된 안트라닐 산 유도체 및 이소아밀 니트릴;
- 일련의 치환된 디하이드로방향족 화합물의 제조방법은 문헌[참조: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 4th Edition 1981, Volume V/2b, pp. 615, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart.]에 기재되어 있다.

2. 예를 들면, 문헌[참조: L.J. Kricka, J.M. Vernon, J. C. S. Perkin I, 1973, 766]과 유사하게, 치환된 안트라센 9,10-이민을 탈아민화시켜 합성함.

3. 예를 들면, 문헌[참조: E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931) 1676; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K.H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658; P.D. Bartlett, M.J. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2649; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436. V.R. Skvarchenko, V.K. Shalaev, E.I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951]과 유사하게, 치환된 1,4-퀴논을 치환된 안트라센 유도체로 사이클로부가시킴으로써 합성함.

치환된 트립티센의 추가의 합성법은 예를 들면, 문헌[참조: C.F. Wilcox, F.D. Roberts, J. Org. Chem. 30 (1965) 1959; T.H. Regan, J.B. Miller, J. Org. Chem. 32 (1967) 2798]에 기재되어 있다.

헤테로트립티센의 추가의 합성법은 예를 들면 문헌[참조: D. Hellwinkel, W. Schenk, W. Blaicher, Chem. Ber. 111 (1978) 1798; or D. Hellwinkel, W. Schenk, Angew. Chem. 24 (1969) 1049; N. P. McCleland, J. B. Withworth, J. Am. Chem. Soc. (1927) 2753; N.A.A. Al-Jabar, A.G. Massey, J. Organomet. Chem. 287 (1985) 57]에 기재되어 있다.

화학식 III의 화합물은 예를 들면, 다양한 합성 경로를 통하여 차례로 수득할 수 있는, 치환된 비스트립티센 친화합물 또는 헤테로비스트립센 친화합물로부터 출발하여 합성할 수 있다. 다음을 예로써 언급할 수 있지만, 제한적인 것은 아니다:

1) 예를 들면, 문헌[참조: H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira J. Org. Chem. 46 (1981) 4427]과 유사하게, 치환된 안트라센(또는 치환된 아크리딘 또는 치환된 페나진) 및 치환된 디데하이드로벤젠으로부터 합성함;

2) 예를 들면, 문헌[참조: E. Clar, Chem. Ber. 64 (1931) 1676; P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436; W. Theilacker, U. Berger-Brose, K. H. Beyer, Chem. Ber. 93 (1960) 1658]과 유사하게, 치환된 안트라센 유도체를 1,4-벤조퀴논으로 사이클로부가함으로써 합성함.

추가의 합성법은 예를 들면, 문헌[참조: H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M.A. Meador, Tetrahedron 42 (1986) 1641; V.R. Skvarchenko, V.K. Shalev, E.I. Klabunovskii, Russ. Chem. Rev. 43 (1974) 951; V.R. Skvarchenko, A.G. Shil'nikova, N.N. Konrat'eva, R.Ya. Levina, J. Org. Chem. USSR (Engl. trans.) 3(1967)1477]에 기재되어 있다.

상기 기술된 친화합물의 추가의 관능화는 예를 들면, 상응하는 1,4-디알킬 또는 1,4-디메틸 유도체로부터 출발하여 수행할 수 있으며, 화학식 II 및 III의 화합물의 그룹 A 및 B의 합성에 대해 상응하는 그룹은 알데하이드 또는 카복실산으로 할로겐화 또는 산화시켜 형성한다. 다음 합성법이 예로써 언급될 수 있다: 문헌[참조: Zaug, Rapalla, Org. Synth. 27 (1947) 84; Trahanovsky, Young, J. Org. Chem. 31 (1996) 2033; San Filippo, J. Org. Chem. 42 (1977) 2182; Etard, Ann., Chim. Phys. 22 (1881) 218; Sharpless J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5927].

화학식 II 및 III의 화합물의 그룹 A 및 B의 합성에 대한 그룹의 도입은 또한 트립티센- 또는 비스트립티센퀴논으로부터 출발하여 달성될 수 있다. 따라서, 퀴논과 오가노금속 시약의 반응 후 디데하이드록실화시키면 다양한 그룹(예: 알킬, 아릴 또는 알키닐)을 도입시킬 수 있다. 다음을 상응하게 유사한 반응의 예로써 언급할 수 있다: 문헌[참조: T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 4392; A. Fischer, G.N. Henderson, Tetrahedron Lett. 24 (1983) 131; H.M. Crawford, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1081; C.T. Wigal, J. D. McKinley, J. Coyle, D.J. Porter, D.E. Lehman, J. Org. Chem. 60 (1995) 8421; 또는 문헌[참조: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie {Methods of Organic Chemistry}, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart]의 상응하는 장. 저가 티탄 또는 주석 또는 페닐하이드라진을 매우 효과적으로 사용하여 수행할 수 있는 디데하이드록실화에 대해서는, 예를 들면, 다음을 참조할 수 있다: 문헌[참조: G. Solladie, A. Girardin, J. Org. Chem. 54 (1989) 2620 or M. Iyoda, T. Yamauchi, M. Oda, J. C. S. Chem. Commun., 1986, 303; K.J. Clark, J. Chem. Soc. (1956) 1511]

트립티센- 또는 비스트립티센하이드로퀴논으로부터 출발하여, 상응하는 트리플레이트, 메실레이트 또는 노나플레이트로 전환시킨 후에, 팔라듐 촉매된 커플링 또는 종합시키는 공정은 둘 다 예를 들면, 문헌[참조: Z. Bao, W.K. Chan, L. Yu, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12426; A.M. Echavarren, J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc 109 (1987) 5478. K. Ritter, Synthesis (1993) 735]과 유사하게 유기주석 화합물을 사용하여 수행할 수 있다. 추가로, 하이드로퀴논으로부터 쉽게 수득할 수 있는 트리플레이트 또는 메실

레이트는 예를 들면 문헌[참조: T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* (1990) 221; A.R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* 47 (1993) 221; J.M. Fu, V. Sniekus, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1665; V. Percec, S. Okita, *J. Polym. Sci. A* 31 (1993) 877]과 유사하게 유기보론산과 커플링시킬 수 있다. 또한, 트리플레이트 및 메실레이트는 예를 들면 문헌[참조: V. Percec, J.Y. Bae, M. Zhao, D.H. Hill, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 176; V. Percec, C. Pugh, E. Cramer, S. Okita, R. Weiss, *Macromol. Symp.* 54/55 (1992) 113. V. Percec, S. Okita, R. Weiss, *Macromolecules* 25 (1992) 1816; Y. Yamashita, Y. Inoue, T. Kondo, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* (1986) 407]과 유사하게, 니켈 촉매된 C-C 커플링에 대한 출발 물질이다.

그룹 A 및 B의 합성에 대하여, 예를 들면 문헌[참조: J.S. Schumm, D.L. Pearson, J.M. Tour, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1445] 또는 1,4-페닐렌 그룹을 함유하는 화합물에 대해서는 DE-A 제23 44 732호, 제24 50 088호, 제24 29 093호, 제25 02 904호, 제26 36 684호, 제27 01 591호 및 제27 52 975호; 피리미딘-2,5-디일 그룹을 함유하는 화합물에 대해서는 DE-A 제26 41 724호; 피리딘-2,5-디일 그룹을 함유하는 화합물에 대해서는 DE-A 제40 26 223호 및 EP-A 제0 391 203호; 피리다진-3,6-디일 그룹을 함유하는 화합물에 대해서는 DE-A 제32 31 462호; 문헌[참조: N. Miyaura, T. Yanagi and A. Suzuki in *Synthetic Communications* 11 (1981) 513 to 519, DE-C-3 930 663, M.J. Sharp, W. Cheng, V. Sniekus in *Tetrahedron Letters* 28 (1987), 5093]; 문헌[참조: G.W. Gray in *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, (1989) 2041 and *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 172 (1989) 165, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 204 (1991) 43 and 91]; EP-A 제0 449 015호; WO 제89/12039호; WO 제89/03821호; 방향족 및 헤테로방향족의 직접 결합에 대해서는 EP-A 제0 354 434호를 추가로 참조할 수 있다.

이치환된 피리딘, 이치환된 피라진, 이치환된 피리미딘 및 이치환된 피리다진의 제조공정은 예를 들면, 문헌[참조: the series "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" by A. Weissberger and E.C. Taylor (editors)]의 상응하는 권에 기재되어 있다.

본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물은 전기발광 재료로서 사용하기에 적합하다.

본 발명에 대하여, 용어 "전기발광 재료"는 전기발광 장치의 활성 층으로서 또는 활성 층에 사용되는 재료를 의미한다. 용어 "활성 층"은 층이 전기 장(광 방출 층)을 적용하면 광을 방출할 수 있고/있거나 양전하 및/또는 음전하의 주입 및/또는 운송(전하 주입 또는 전하 운송 층)을 개선시킴을 의미한다. 또한, 전자 차단 층 또는 흘 차단 층으로서의 용도 또한 본 발명에 따라 적용된다.

따라서 본 발명은 또한 전기발광 재료로서의 화학식 I의 트립티센 유도체의 용도에 관한 것이다.

전기발광 재료로서 사용되기 위하여, 화학식 I의 트립티센 유도체는 일반적으로 당해 기술분야의 숙련가에게 친숙한 공지된 방법, 예를 들면 침지, 스피 코팅, 증착 또는 감압하의 완충에 의한 필름의 형태로 기재에 도포시킨다.

따라서 본 발명은 또한 이러한 활성 층 하나 이상이 화학식 I의 하나 이상의 트립티센 유도체를 함유하는, 하나 이상의 활성 층을 갖는 전기발광 장치에 관한 것이다. 활성 층은 예를 들면, 광 방출 층 및/또는 전하 운송 층 및/또는 전하 주입 층일 수 있다. 이러한 유형의 전기발광 장치의 일반적인 제조는 예를 들면 US 제4,539,507호 및 제5,151,629호에 기재되어 있다.

이는 일반적으로 전극의 하나 이상이 가시광선 스펙트럼의 적어도 일부에 투과성인, 양 전극 및 음 전극 사이의 전기발광 층을 함유한다. 또한, 하나 이상의 전자 주입 및/또는 전자 운송 층이 전기발광 층과 음 전극 사이에 도입될 수 있고/있거나, 하나 이상의 흘 주입 및/또는 흘 운송 층이 전기발광 층과 양 전극 사이에 도입될 수 있다. 적합한 음 전극은 바람직하게는 금속 또는 금속 합금, 예를 들면 Ca, Mg, Al, In 또는 Mg/Ag이다. 양 전극은 예를 들면 유리 또는 투명 중합체로 제조된 투명한 기재 상의 금속(예: Au) 또는 금속 전도 물질(예: 옥사이드), 예를 들면 ITO(인듐/산화주석)일 수 있다.

작동시, 음 전극은 양 전극과 비교하여 음 포텐셜로 설정된다. 전자는 음 전극에 의해 전자 주입 층/전자 운송 층으로 또는 광 방출 층으로 직접 주입한다. 동시에, 흘은 양 전극에 의해 흘 주입 층/흘 운송 층으로 또는 광 방출 층으로 직접 주입한다.

주입 전하 운반체는 인가 전압의 작용하에 서로에 대하여 활성 층을 통하여 이동한다. 이로부터 전하 운송 층과 광 방출 층 사이의 계면에서 또는 광이 방출하는 광 방출 층 내에서 재조합하는 전자/흘 쌍이 생성된다. 방출 광의 색상은 광 방출 층으로서 사용되는 재료에 의해 변화시킬 수 있다.

전기발광 장치는 예를 들면, 자체 조명 디스플레이 소자(예: 제어등, 문자 숫자 디스플레이, 싸인 및 광 전자 커플러에서)로서 사용한다.

화학식 I의 화합물은 추가로 예를 들면 본원에서 참조로 인용되는 WO-A 제97/10 617호 및 DE-A 제197 11 713호에 기재된 바와 같이, 광학 저장 매체에서, 광굴절 재료, 비선형 광학(NLO) 기구, 광학 증백제 및 방사선 전환기, 및 바람직하게는 광볼타 전지에서의 흘 운송 재료로서 사용하기에 적합하다.

본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하며, 이는 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

실시예 1: 디하이드로트립티센-1,4-퀴논의 합성

안트라센 17.8g(100mmol)과 p-벤조퀴논(새로이 승화시킴) 10.8g(100mmol)을 질소 블랭킷(blanket)하에 135°C에서 p-크실렌 200mℓ에 용해시킨다. 수분 후에, 황색의 결정성 침전물이 현 적색 용액으로부터 침착되기 시작한다. 4시간 후에, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 흡인여과한다. 황색 고체를 p-크실렌으로 헹구고, 감압하에 건조시킨다. 생성물 26.0g(91mmol, 91%)을 N<sub>2</sub>하에 p-크실렌 100mℓ 중에서 130°C에서 0.5시간 동안 가열하고, 실온으로 냉각시키고, 흡인여과하고, 메탄올로 헹구고 건조시켜, 담황색 결정으로서 디하이드로트립티센-1,4-퀴논 23.5g(82mmol, 82%)을 수득한다.

융점: 232°C

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.15(t, 2H, tert. H), 4.86(s, 2H, 에닐-H), 6.30(s, 2H, 브릿지헤드-H) 7.07 및 7.39(4H, m, J = 5.3Hz, 2.3Hz-페닐-H), 7.17-7.20 ppm, m, 4H, 페닐-H).

#### 실시예 2: 1,4-트립티센-1,4-퀴논의 합성

디하이드로트립티센-1,4-퀴논 37.0g(129mmol)을 빙초산 350mℓ에 혼탁시키고, HBr(수중 48%) 1.5mℓ를 비점에서 가한다. 혼합물을 2시간 동안 환류시킨다. 이어서, KI0<sub>3</sub>(60mmol) 13.0g의 용액을 비점에서 5분 동안 적가한다. 혼탁액의 황색 색상이 즉시 분명해진다. 혼합물을 냉각시키고, 물 200mℓ를 50°C에서 가하고, 고체를 흡인여과하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액으로 다수회에 이어서 물로 수회 세척하고 감압하에 건조시킨다. 조 생성물(35.2g, 96%)을 매번 이소프로판을 150mℓ와 함께 1시간 동안 2회 분쇄(triturating)하여, 형광성 황색의 분말 물질로서 1,4-트립티센-1,4-퀴논 30.9g(108.7mmol, 84%)을 수득한다.

융점: 273 내지 275°C

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.79(s, 2H, 브릿지헤드-H), 6.59(s, 2H, 에닐-H), 7.03 및 7.42(m, 8H, J = 2.3Hz, AB 시스템 페닐-H)

#### 실시예 3: 1,4-디하이드록시-1,4-디메틸트립티센의 합성

디에틸 에테르 중의 메틸리튬 1.6M 용액 148mℓ(237mmol, 2.7당량)를 THF(나/벤조페논으로부터 증류시킴) 300mℓ와 함께 1ℓ 4구 플라스크로 도입하고, 혼합물을 -78°C로 냉각시킨다(아세톤/드라이아이스). 동시에, THF 600mℓ 중의 1,4-트립티센-1,4-퀴논 25.0g(87.9mmol)의 용액을 동일한 온도로 냉각시킨다. 1,4-트립티센-1,4-퀴논의 용액을 드라이아이스에 의해 추가로 냉각시킨 적가 깔때기로 옮긴다. 출발 물질 용액을 격렬하게 교반하면서 서서히 적가하면(1시간), 용액은 청/청녹색으로 즉시 색상 변화한다. 첨가를 완료하면, 온도를 추가로 1시간 동안 유지한 다음 냉각제를 제거한다. 혼합물을 실온으로 가온시키고 밤새도록 교반한다.

현탁액을 감압하에 약 200mℓ로 증발시킨 다음 냉수 1.4ℓ 와 NH<sub>4</sub>Cl 10g의 혼합물을 붓는다. 붓는 동안에, 열이 방출되고 열은 베이지색 침전물이 침착하며; 이는 실온에서 가온하면 액화된다. 수득한 오일을 분리하고, 수상을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 500mℓ로 3× 추출한다. 합한 유기 상을 매번 물 200mℓ로 2회 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 건조시키고, 회전식 증발기에서 가능한 한 완전히 증발시킨다.

모든 오일이 용해되고 백색 침전물이 형성될때까지, 디에틸 에테르/헥산 2:1 30mℓ로 처리한 갈색의, 점성 물질이 초음파 욕에 잔류한다. 침전물을 흡인여과하고, 모액을 회전식 증발기에서 재증발시키고, Et<sub>2</sub>O/헥산 혼합물의 용적을 언제나 다소 소량으로 선택하여, 동일한 방법으로 처리한다. 유사한 공정을 침전물이 더이상 침착되지 않을때까지 실시한다. 추가의 정제에 대하여, 반응 혼합물을 디에틸 에테르 중에서 환류시키고, 20°C로 냉각시키고, 흡인여과하여, 백색 분말로서 1,4-디하이드록시-1,4-디메틸트립티센 14.9g(47.1mmol, 54%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.09(s, 6H, 메틸-H); 4.84(s, 2H, 하이드록시-H); 5.34(s, 2H, 퀴논-H); 5.63(s, 2H, 브릿지헤드-H); 6.90, 6.92, 7.28, 7.33(m, 각각 2H, J = 5.3Hz 및 2.3Hz, 페닐-H).

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27(s, 6H, 메틸-H); 1.63(s, 2H, 하이드록시-H); 5.39(s, 2H, 퀴논-H); 5.54(s, 2H, 브릿지헤드-H); 6.91(m, 2H, J = 5.5Hz 및 2.3Hz, 페닐-H); 6.95(m, 2H, J = 5.3Hz 및 2.0Hz, 페닐-H); 7.32(m, 4H, J = 5.3Hz 및 2.0Hz, 페닐-H)

#### 실시예 4: 1,4-디메틸트립티센의 합성

SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 6.70g(53.3mmol, 2.1당량)을 50% 아세트산 200mℓ에 용해시킨다. 1,4-디하이드록시-1,4-디메틸트립티센 8.44g(25.7mmol)의 메탄올 용액을 온도가 최대 45°C 초과로 상승하지 않을 정도로 서서히 적가한다. 반응 용액은 황색을 띠게되고, 백색 침전물이 침착된다. 첨가가 완료되면, 혼합물을 실온에서 추가로 2시간 동안 교반한 다음 -18°C로 냉각시키고, 생성된 침전물을 흡인여과하고, 물 약 1ℓ로 산을 함유하지 않도록 세척하고, 감압하에 건조시킨다. 이어서 수득된 모액을 얼마간 회전식 증발기에서 증발시키고, 재냉각시킨 후 수득된 침전물을 다시 흡인여과하여, 조 생성물 7.0g을 수득한다. 화합물을 비등 아세톤 약 300mℓ에 용해시키고, 후속적으로 물 50mℓ를 사용하여 침전시킨다. 용액을 아이스박스에서 냉각시키고, 침전물을 흡인여과한다. 당해 공정을 반복하여 백색 결정성 플레이크로서 1,4-디메틸트립티센 5.20g(18.4mmol, 72%)을 수득한다.

융점: 246 내지 249°C

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.43(s, 6H, 메틸-H); 5.80(s, 2H, 브릿지헤드-H); 6.71(s, 2H, 페닐-H); 6.98 및 7.45(m, 8H, J = 2.3Hz, 5.3Hz, AB 시스템, 페닐-H).

<sup>1</sup>H NMR: (400MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.46(s, 6H, 메틸-H); 5.64(s, 2H, 브릿지헤드-H); 6.70(s, 2H, 페닐-H); 6.97 및 7.36(m, 8H, J = 2.3Hz, 5.3Hz, AB 시스템, 페닐-H).

#### 실시예 5: 1,4-비스(브로모메틸)트립티센의 합성

디메틸트립티센 4.9g(17.5mmol)을 건조 테트라클로로메탄 150mℓ에 용해시키고, NBS 7.2g(40mmol) 및 AZIBN 1mol%를 첨가한다. 혼탁액을 Hg 등에 의해 조사시키면서 약하게 환류시킨 다음 냉각시키고, 석신

이미드를 분리한다. 테트라클로로메탄 용액을 회전식 증발기에서 증발시키고, 잔사를 아세토니트릴로부터 2회 재결정하여, 융점이 198 내지 204°C인 무색의 1,4-비스(브로모메틸)트립티센 7.7g(96%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$  /ppm = 4.67(s, 4H), 5.4(s, 2H), 6.9(s, 2H), 7.02 및 7.47(각각 m, 각각 4H);

IR(KBr):  $\nu$  /cm<sup>-1</sup> : 3034, 2987, 1460, 1444, 1403, 1202, 822, 716, 616;

MS: (FD, 8kV); m/e: 439.9(100%), [M<sup>+</sup>].

실시예 6: 6,11-디옥소-5,5a, 11a, 12-테트라하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

안트라센 45.0g(250mmol)과 예비 정제된 (Et<sub>2</sub>O/활성탄) 1,4-나프토퀴논 40.0g(250mmol)을 2000mℓ 2구 플라스크 속의 건조 CHCl<sub>3</sub> 700mℓ에 혼탁시키고 얼음을 사용하여 0°C로 냉각시킨다. 무수 염화알루미늄 34.7g(260mmol)을 후속적으로 한번에 혼탁액에 첨가하며, 이 동안 반응 용액은 처음에는 불그스름한 색상에서 짙은 청색으로 색상 변화한다. 첨가를 완료하면, 빙욕을 제거한다. 옅은 베이지색에서 녹색으로의 색상 변화가 즉시 검출된다. 혼합물을 실온에서 추가로 2시간 동안 교반시킨다. 이어서 CHCl<sub>3</sub> 500mℓ를 첨가하고, 반응 용액을 얼음/물 700mℓ로 봇는다.

이러한 작업 동안에 침착된 황토색 침전물을 실온에서 가능한 한 소량의 클로로포름을 가하여 재용해시킨다. 상을 분리 깔때기에서 분리하고, 수상을 매번 CHCl<sub>3</sub> 200mℓ로 2회 추출하고, 세척하고, 포화 탄산수소나트륨 용액 100mℓ로 2x 및 염화나트륨 용액 100mℓ로 1x 세척하고, 합한 추출물을 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 통하여 건조시킨다. 용매를 증발시키는 동안, MeOH 400mℓ를 결정화가 시작되는 점에서 가하여, 그 후에 생성물이 결정화된다. 클로로포름 중에 재용해하고 메탄올을 사용하여 침전시켜 융점이 207 내지 208°C인 무색의 결정성 6,11-디옥소-5,5a,11a,12-테트라하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 84.0g(96%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$  = 3.37(t, 2H), 5.00(s, 2H), 7.10-7.12, 7.18-7.20, 7.42-7.45, 7.54-7.56, 7.83-7.86(각각 m, 2H);

IR(KBr):  $\nu$  /cm<sup>-1</sup> : 3063, 3020, 2963, 1676, 1589, 1467, 1270, 1005, 758, 727, 574.

실시예 7: 6,11-디옥소-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센(나프토트립티센-6,11-퀴논)의 합성

디하이드로나프토트립티센-6,11-퀴논 16.0g(47.5mmol)을 1ℓ 플라스크 속의 비등하는 빙초산 500mℓ에 용해시키고, 수중의 48% 농도의 HBr 1.5mℓ를 첨가한다. 혼합물을 100°C에서 약 25분 동안 유지시킨 후, 물 120mℓ 중의 브롬산칼륨 2.65g(15.8mmol)의 용액을 서서히 적가한다. 적가하는 동안, 황색으로의 색상 변화가 발생하지만, 이는 반응 혼합물을 증점시키면서 생성된 혼탁액을 흐화시키는 현상을 동반한다. 모든 KBrO<sub>3</sub>를 첨가하면, 혼합물을 100°C에서 추가로 5시간 동안 유지시킨다. 색상은 황색으로 변화한다. 이어서 뜨거운 혼합물을 물을 사용하여 1000mℓ의 용적으로 보충하고, 가열 옥을 제거한다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 생성물을 흡인여과시키고, 중성이 될때까지 물로 세척하고, 건조시켜, 형광성 황색 미세결정으로서 나프토트립티센-6,11-퀴논 15.0g(94%)을 수득한다.

융점: 295 내지 300°C

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): d = 6.00(s, 2H, 브릿지헤드); 7.03-7.05(m, 4H, 페닐-H); 7.45-7.47(m, 4H, 페닐-H); 7.64-7.67(m, 2H, 페닐-H); 8.03-8.06(m, 2H, 페닐-H).

실시예 8: 6,11-디하이드록시-6,11-디메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

메틸리튬(에테르/헥산 중의 2.2M) 210mℓ(470mmol)를 THF 50mℓ와 함께 2ℓ 4구 플라스크로 도입하고, 혼합물을 아세톤/드라이아이스를 사용하여 -78°C로 냉각시킨다. THF 700mℓ 중의 6,11-디옥소-5,5a,11a,12-테트라하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 60.0g(180mmol)을 격렬하게 교반하면서 당해 혼합물에 서서히 적가한다. 첨가한 후에, 혼합물을 저온에서 3시간 동안 유지한 다음, 3시간에 걸쳐 실온으로 가온시키고 추가로 2시간 동안 실온에서 교반한다. THF 약 400mℓ를 감압하에서 증류시키고, 혼탁액을 NH<sub>4</sub>Cl 30g을 용해시킨 물/얼음(2:1) 2.5ℓ로 부어서, pH 약 8을 유지한다. 침전된 조 생성물을 흡인여과시키고 건조한다.

아세톤/물로부터 2회 재결정화하여 융점이 255 내지 260°C(분해)인 무색 6,11-디하이드록시-6,11-디메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 60.4g(79%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$  = 1.40(s, 6H), 1.82(s, 2H), 5.55(s, 2H), 6.92-6.94(m, 2H), 6.97-6.99(m, 2H), 7.25-7.28(m, 2H), 7.34-7.38(m, 4H), 7.58-7.60(m, 2H);

IR:  $\nu$  /cm<sup>-1</sup> : 3582, 3400-3200, 3066, 3016, 2973, 2920, 1456, 1228, 918, 761, 652.

실시예 9: 6-하이드록시메틸-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센(6-메틸-11-하이드록시메틸나프토트립티센) 및 6-클로로메틸-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센(6-메틸-11-클로로메

## 틸나프토트립티센)의 합성

$TiCl_3$  용액(2N HCl 중의 1.9M) 76m $\ell$ (145mmol)를  $N_2$ 하에 500m $\ell$  3구 플라스크 속으로 도입하고, 아세톤/얼음 혼합물(-10°C) 중에서 교반한다. DME 200m $\ell$  중의 나프토트립티센-6,11-디메틸-6,11-디올 13.3g(36.3mmol)의 용액을 적가 깔때기로 통하여 적가한다. 약 5분 후에, 백색 침전물이 용액으로부터 침착되기 시작하여 반응 혼합물 위에 부유한다. 실온에서 5시간 후, TLC는 하이드록시메틸 및 클로로메틸 화합물에 상응하는 두 점을 나타낸다. 침전된 6-메틸-11-클로로메틸-나프토트립티센을 흡인여과하여, 조 생성물 9.3g(70%)을 수득한다.

여액의 상을 분리하고, 유기 상을 2N HCl로 세척하고, 건조시키고( $Na_2SO_4$ ), 회전식 증발기에서 증발시킨다. 잔류하는 잔사를 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고 2N HCl과 함께 다시 진탕시킨다. 이러한 공정을 존재하는 어떠한 흐림도 사라질때까지 수행한다(6회). 건조( $Na_2SO_4$ )시킨 후, 단지 모든 것이 비점에서 용액에 잔류할때까지 충분한 메틸렌 클로라이드를 제거한다. 6-메틸-11-하이드록시메틸나프토트립티센과 6-메틸-11-클로로메틸나프토트립티센의 추가의 혼합물 1.7g(13%)을 수득한다.

당해 혼합물을 디옥산 중의 4N HCl 용액중에서 4시간 동안 환류시킴으로써 6-메틸-11-클로로메틸나프토트립티센으로 전환시킨 다음 차가운 2N HCl을 사용하여 냉각된 용액을 침전시킨다. 화합물을 메틸렌 클로라이드/헥산으로부터 재결정화시킨다.

순수한 6-메틸-11-하이드록시메틸나프토트립티센을 90°C에서 N-메틸피롤리돈/물(2:1)중에서 수시간 동안 교반함으로써 수득한다.

## 6-메틸-11-클로로메틸나프토트립티센:

융점: 308 내지 312°C.

$^1H$  NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz): d = 2.83(s, 3H, 메틸-H), 5.60(s, 2H, 메틸렌-H), 6.18, 6.26(s, 각각 1H, 브릿지헤드), 7.03-7.07(m, 4H, 페닐-H), 750-7.58(m, 6H, 페닐-H), 8.00-8.03(m, 1H, 나프틸-H), 8.08-8.11(m, 1H, 나프틸-H).

$^1H$  NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): d = 2.83(s, 3H, 메틸-H), 5.31(s, 2H, 메틸렌-H), 5.91, 5.93(s, 각각 1H, 브릿지헤드), 7.03-7.06(m, 4H, 페닐-1H), 7.41-7.48(m, 6H, 페닐-H), 7.94-7.96(m, 1H, 나프틸-H), 7.99-8.01(m, 1H, 나프틸-H).

질량: m/e: 365.9(M<sup>+</sup>).

## 6-메틸-11-하이드록시메틸나프토트립티센:

융점: 316°C.

$^1H$  NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): d = 2.80(s, 3H, 메틸-H), 5.17(s, 2H, 메틸렌-H), 5.18(s, 1H, 하이드록시-H), 6.14, 6.17(s, 각각 1H, 브릿지헤드), 7.02-7.04(m, 4H, 페닐-H), 7.45-7.47(m, 2H, 페닐-H), 7.51-7.53(m, 4H, 페닐-H), 7.95, 7.98(m, 1H, 나프틸-H), 8.15-8.17(m, 1H, 나프틸-H).

IR:  $\nu/cm^{-1}$  = 3700-3300, 3000-3100, 2980, 1450, 760.

## 실시예 9a: 6-클로로메틸-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

실시예 9에서의 반응과 유사하지만, 반응 시간이 실온에서 48시간이고 후속적으로 환류하에 추가로 5시간 동안 더 반응시킨다는 것을 상이하게 하여 수행한다. 이어서 무색 고체를 여과하고, 디에틸 에테르로 행구고 염산으로 반농축시키고, 클로로포름에 용해시키고 보라색이 제거될때까지 5N HCl로 세척하고, 유기 상을 분리하고, 회전식 증발기에서 건조시키고 증발시켜, 무색 조 생성물 12g(83%)을 수득한다. 고체를 비등  $CH_2Cl_2$  중에서 재용해시키고, 헥산을 사용하여 결정화시켜, 융점이 308 내지 312°C인 순수한 무색의 6-클로로메틸-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 10g(76%)을 수득한다.

## 실시예 10: 6-포르밀-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센(6-카복시-11-나프토트립티센)의 합성

물 60m $\ell$ 와 황산 30m $\ell$ (약 3mol) 중의 나트륨 디크로메이트 이수화물 2.85g(7.0mmol)의 용액을 0°C에서 교반시키면서  $CH_2Cl_2$  350m $\ell$  중의 6-하이드록시메틸-11-메틸-5,12-디하이드로-6,11-o-벤제노나프타센 10g(28.7mmol)과 테트라부틸암모늄 하이드로겐설페이트 2.85g(7.0mmol)의 용액에 서서히 적가한다. 침가를 완료하면, 혼합물을 실온에서 추가의 시간 동안 교반한다.

혼합물을 분리 깔때기로 옮기고, 상을 분리한다. 수상을 메틸렌 클로라이드(50m $\ell$ )로 3회 추출한다. 합한 유기 상을  $NaCl$  수용액 50m $\ell$ 로 2회, 순수한 물로 1회 세척하고 황산나트륨을 통하여 후속적으로 건조시킨다. 회전식 증발기에서 증발시킨 후, 조 생성물 10g(100%)을 분리한다.

조 생성물을 디메톡시에탄에 용해시키고 물을 사용하여 비점에서 침전시켜, 융점이 246 내지 248°C인, 사실상 무색인 6-포르밀-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 9.0g(90%)을 수득한다.

 $^1H$  NMR: 400MHz/DMSO:

$\delta$  = 2.91(s, 3H, 메틸-H) 6.3/6.9(s, 각각 1H), 6.9-7.10(m, 4H), 7.55-7.59(m, 6H), 8.07-8.09(m, 2H), 8.92-8.94(m, 2H), 11.25(s, 1H);

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3068, 3020, 2870, 1676, 1571, 1463, 1160, 763, 637, 578.

실시예 11: 2,5-비스((6,11-디하이드로-6,11-o-벤제노-12-메틸나프타센)-5-일)-1,3,4-옥사디아졸(트립티센-BNP)의 합성

6-카복시-11-메틸나프토트립티센 0.70g(2.55mmol)을 수분을 배제시킨 100m $\ell$  2구 플라스크 속의 건조 N,N-디메틸포름아미드 0.5m $\ell$  중에 혼탁시키고, 새로이 증류시킨 티오닐 클로라이드 10m $\ell$ 를 첨가한다. 즉시 시작된 기체 방출은 15분 후에 가라앉고; 용액을 후속적으로 7시간 동안 환류시킨다. N,N-디메틸 포름아미드 및 과량의 티오닐 클로라이드를 감압하에서 증류시키고, 잔사를 각각의 경우 석유 에테르(90 °C) 30m $\ell$ 로 3회 교반시키고 다시 증류한다. 이어서 수득한 황색 산 클로라이드를 건조 1,4-디옥산 20m $\ell$ 에 용해시키고, 용액을 분배한다. 이 용액 10m $\ell$ 를 실온에서 디옥산 25m $\ell$  중의 하이드라진 하이드레이트(80%) 1.5m $\ell$  용액에 적가하고, 혼합물을 추가로 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 후속적으로 물 100m $\ell$ 에 끓고, 침전된 카보하이드라지드를 흡인여과하고 건조시킨다. 수율: 304mg(64%).

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  = 2.83(s, 3H, 메틸-H), 4.77(s, 2H, 말단 아민-H), 5.64 및 6.18(2xs, 각각 1H, 브릿지헤드-H), 6.98-7.10(m, 4H, 페닐-H), 7.40-7.60(m, 6H, 페닐-H), 7.66-7.68(m, 1H, 나프틸-H), 7.98-8.00(m, 1H, 나프틸-H), 9.58(s, 1H, 아민-H).

생성된 카보하이드라지드를 건조 피리딘 25m $\ell$ 에 용해시키고, 실온에서 격렬하게 교반시키면서 잔류하는 디옥산 중의 산 클로라이드 용액 10m $\ell$ 에 가하고, 혼합물을 2시간 동안 환류시킨다. 여전히 따뜻한 용액을 물 200m $\ell$ 로 끓고 짧게 교반한다. 메틸렌 클로라이드 200m $\ell$ 를 후속적으로 가하고, 수상을 18% HCl을 사용하여 산성화시킨다. 상을 분리하고, 수상을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30m $\ell$ 로 추가로 3회 추출한다. 합한 유기 상을 2N HCl 및 물로 세척하고, 황산나트륨으로 건조시킨다. 이어서 이러한 방법으로 수득된 조 디트립티센나프토일 하이드라진을 새로이 증류된 티오닐 클로라이드 30m $\ell$  중에서 4시간 동안 환류시킨다. 반응 용액을 후속적으로 열음 200m $\ell$ /물 50m $\ell$ 의 혼합물에 서서히 적가한다. 수득한 침전물을 흡인여과하고, 건조시키고, DME로부터 재결정화하여, 청 흉광성 물질로서 2,5-비스((6,11-디하이드로-6,11-o-벤제노-12-메틸나프타센)-5-일)-1,3,4-옥사디아졸 255mg을 수득한다.

융점 366°C; 냉각시, 유리상 방법으로 용융 고화시킨.

$^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 400MHz):  $\delta$  = 2.98(s, 6H, 메틸-H), 6.06 및 6.36(2 x s, 각각 2H, 브릿지헤드-H), 7.02-7.12(m, 8H, 페닐-1H), 7.40-7.60(m, 6H, 페닐-H), 7.48-7.50(d, 4H, 나프틸-H), 7.63-7.65(m, 6H, 페닐-H), 7.93-7.95(m, 2H, 나프틸-H), 8.16-8.17(m, 2H, 나프틸-H).

질량: FD,  $m/e$  = 701.9( $M^+$ ), 350.8( $M^{++}$ ).

UV-VIS: 흡수:  $\lambda_{\text{최대}}$  = 274nm.

방출: 408nm(용액 10<sup>-5</sup> mol/l), 410nm(필름).

사이클릭 전압전류분석:

환원: 0.1M TBAHFP/THF, ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ), 100mV/s:  $E_{1/2}^1$  = -2533mV,  $E_{1/2}^2$  = -2811mV.

실시예 12: 나프토트립티센-6,11-디카복실산의 합성

6-하이드록시메틸-11-메틸나프토트립티센(5.7mmol) 2.0g, 물 20m $\ell$  중의 NaOH 0.5g(12.5mmol)의 용액 및 테트라부틸암모늄 하이드로겐설페이트 0.1g(0.25mmol)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  130m $\ell$ 에 용해시키고, 물 50m $\ell$  중의 과망간산 칼륨 3.0g(19mmol)을 교반하면서 실온에서 적가한다. 용액의 색상이 청색으로 변화하고, 갈색 침전물이 침착된다. 첨가를 혼합물의 온도가 40°C를 초과하지 않는 속도로 1.5시간 동안에 걸쳐 수행한다. 이어서 혼합물을 추가로 24시간 동안 실온에서 교반한다.

이어서 수득한 이산화망간을 여과하고 소량의 2N NaOH 및 메틸렌 클로라이드 10m $\ell$ 로 2x 세척한다. 상을 분리하고, 유기 상을 2N NaOH 20m $\ell$ 로 3x 추출한다. 염기성 수상을 디에틸 에테르 20m $\ell$ 로 2x 세척한다. 이어서 반농축된 HCl을 pH가 약 2 내지 3에 이를때까지 적가한다. pH 6에서, 산이 용액으로부터 침전하기 시작한다. 이어서 수상을 에틸 아세테이트 30m $\ell$ 로 3x 추출하고, 유기 상을 건조시키고 약 30m $\ell$ 로 증발시킨다. 약 60°C로 가온한 후, 백색 침전물만이 서서히 용해될때까지 헥산을 가한다. 혼합물을 냉장고 속에서 냉각시키고, 수득한 결정성 침전물을 흡인여과하여, 나프토트립티센-6,11-디카복실산 300mg(14%)을 수득한다.

융점: 310 내지 316°C.

$^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 400MHz):  $\delta$  = 5.88(s, 2H, 브릿지헤드-H), 7.08-7.11(m, 4H, 페닐-H), 7.48-7.50(m, 4H, 4 페닐-H), 7.57-7.60(m, 2H, 나프틸-H), 7.88-7.91(m, 2H, 나프틸-H), 13.96(s, 2H, 카복실-H).

실시예 B8: 5,12-비스(5-p-3급-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-6,11-디하이드로-6,11-o-벤제노나프타센의 합성

나프토트립티센-6,11-디카복실산 1.0g(2.55mmol)을 실온에서 수분을 배제시킨 200m $\ell$  2구 플라스크 속의 건조 N,N-디메틸포름아미드 2m $\ell$ 에 혼탁시키고, 새로이 증류시킨 티오닐 클로라이드 10m $\ell$ 를 가한다. 즉시 시작된 기체의 방출은 15분 후에 가라앉는다. 이어서 용액을 추가로 3시간 동안 환류시킨다. N,N-디메틸포름아미드 및 과량의 티오닐 클로라이드를 감압하에서 증류시키고, 잔사를 각각의 경우 석유 에테르(90°C) 30m $\ell$ 로 추가로 3회 교반시키고 감압하에서 재증류시킨다. 이어서 생성된 황색의 산 클로라

이드를 피리딘(분자 씨브에서 건조시킴) 30mℓ 중에서 용해시키고, 피리딘 20mℓ 중의 p-3급-부틸페닐테트라졸 1.1g(5.3mmol)의 용액을 가하고, 혼합물을 후속적으로 2시간 동안 환류시킨다. 냉각된 용액을 물 300mℓ에 놓고, 생성된 침전물을 흡인여과하고 건조시킨다. 생성된 조 생성물을 클로로포름에 용해시키고 매번 2N HCl 100mℓ로 2회 추출하고, 물 100mℓ로 세척한다. 유기 상을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 통하여 건조시키고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 실리카 걸을 통하여 헥산/EE 1:1을 사용하여 크로마토그래피시켜 무색의, 강한 청 형광성 5,12-비스(5-p-3급-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸-2-일)-6,11-디하이드로-6,11-o-벤제노나프타센 600mg을 수득한다.

융점: 285 내지 288℃.

<sup>1</sup>H NMR(400MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.38(s, 18H, t-부틸-H), 6.15(s, 2H, 브릿지헤드-H), 7.13-7.15(m, 4H, 페닐-H), 7.55-7.58(m, 4H, 페닐-H), 7.63-7.65(m, 2H, 나프틸-H), 7.75-7.78(m, 4H, 페닐-H), 8.04-8.06(m, 2H, 나프틸-H), 8.15-8.18(m, 4H, 페닐-H).

실시예 13: 6-브로모메틸-11-클로로메틸나프토트립티센의 합성

6-메틸-11-클로로메틸나프토트립티센 1.0g(2.7mmol)을 건조 테트라클로로메탄 150mℓ에 혼탁시키고 500W 할로겐 등으로 조사시키면서 N-브로모석신이미드 0.5g(2.7mmol) 및 디아조이소부티로니트릴(AZIBN) 0.08g(0.5mmol)과 함께 약하게 환류시킨다. 3시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전된 석신이미드를 여과시켜 분리한다. 혼합물을 60mℓ로 증발시키고 헥산을 첨가하여 50℃에서 결정화시킨다. 아이스박스에서 냉각시킨 후, 침전물을 흡인여과하고 건조한다. CCl<sub>4</sub>/헥산으로부터 재결정화하여 무색 결정으로서 6-브로모메틸-11-클로로메틸나프토트립티센 440mg(44%)을 수득한다.

융점: 291 내지 295℃.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 5.19(s, 2H, 브로모메틸-H), 5.28(s, 2H, 클로로메틸-H), 5.95(d, 2H, 브릿지헤드-H), 7.06-7.10(m, 4H, 페닐-H), 7.49-7.47(m, 6H, 4 페닐-H, 2 페닐-H), 8.01-8.03(m, 2H, 나프틸-H).

실시예 14: 1-포르밀-4-메틸나프토트립티센의 합성

6-하이드록시메틸-11-메틸나프토트립티센 10g(28.7mmol)과 테트라부틸암모늄 하이드로겐설페이트 1.0g(2.9mmol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 200mℓ에 용해시키고, 물 60mℓ와 황산(=6M) 30mℓ의 혼합물 중의 나트륨 디크로메이트 이수화물 2.85g(7.0mmol)을 0℃에서 교반하면서 서서히 적가한다. 첨가를 완료하면, 혼합물을 추가로 3시간 동안 실온에서 교반한다.

상을 분리한 후, 수상을 매번 메틸 클로라이드(50mℓ)로 3회 추출한다. 합한 유기 상을 매번 물 50mℓ로 2× 세척하고 후속적으로 황산나트륨을 통하여 건조시킨다. 회전식 증발기에서 증발시키면 황녹색 고체 10.0g(100%)이 남는다.

조 생성물을 빙초산으로부터 재결정화시킨다. 건조시켜 황녹색 분말로서 1-포르밀-4-메틸나프토트립티센 9.7g(98%)을 수득한다.

융점: 246 내지 248℃.

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz): δ = 2.91(s, 3H, 메틸-H), 6.30 및 6.90(s, 각각 1H, 브릿지헤드-H), 6.90-7.10(m, 4H, 페닐-H), 7.55-7.59(m, 6H, 4 페닐-H, 2 나프틸-H), 8.07-8.09(m, 1H, 나프틸-H), 8.92-8.94(m, 1H, 나프틸-H), 11.25(s, 1H, 알데히드-H).

실시예 15: 6,11-디포르밀나프토트립티센의 합성

6-브로모메틸-11-클로로메틸나프토트립티센 2.0g(4.49mmol)을 탄산수소나트륨 3.0g과 함께 DMSO 30mℓ에 혼탁시키고, 혼합물을 75 내지 80℃의 온도에서 3시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 후속적으로 물로 놓고 생성된 베이지-황색 침전물을 흡인여과시킨다. 침전물을 건조시킨 후, 가능한 한 소량의 비등 빙초산에 용해시킨 다음 냉각시켜 서서히 결정화시킨다. 건조시켜 담황색 결정으로서 6,11-디포르밀나프토트립티센 0.60g(1.67mmol, 37%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz): δ = 6.80(s, 2H, 브릿지헤드-H), 7.11-7.13(m, 4H, 페닐-H), 7.59-7.61(m, 4H, 페닐-H) 7.65-7.67(m, 2H, 나프틸-H), 8.71-8.74(m, 2H, 나프틸-H), 11.26(s, 2H, 포르밀-H).

실시예 16: 2,3,5,6-비스(9,10-디하이드로-9,10-안트라세닐)-1,4-사이클로헥사디온의 합성

안트라센 10.0g(56mmol)과 p-벤조퀴논(새로이 승화됨) 3.02g(28mmol)을 500mℓ 3구 플라스크 중의 건조된 메틸렌 클로라이드 150mℓ에 혼탁시키고 N<sub>2</sub>하에서 빙 냉각시킨다. AlCl<sub>3</sub> 3.72g(28mmol)을 후속적으로 첨가한다. 첨가하는 동안, 반응 용액 색상이 초기의 흥색에서 진한 청색으로 변화한다. 첨가가 완료되면, 빙욕을 제거하고, 혼합물을 추가로 약 2.5시간 동안 실온에서 교반한다.

이후에, 추가로 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100mℓ를 가하고, 반응 용액을 얼음에 놓고, 이 동안 황토색 침전물을 침착시키며; 이를 실온에서 메틸렌 클로라이드에 재용해시킨다. 상을 분리 할때기에서 분리하고, 수상을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 25mℓ로 2회 추출하고, 합한 메틸렌 클로라이드 추출물을 건조시킨다. 용매를 제거하여 갈색-베이지 잔사로서 조 생성물 7.36g(56%)을 남긴다.

정제시키기 위하여, 생성물을 크릴렌 75mℓ 중에서 환류시킨다. 혼합물을 냉각시키고, 침전물을 흡인여

과시킨다.

디옥산으로부터 추가로 재결정화하여 백색 생성물 6.04g(46%)을 수득한다.

융점: 247°C.

#### 실시예 17: 디하이드로비스트립티센퀴논의 합성

트립티센퀴논 2.20g(7.7mmol)과 안트라센 1.38g(7.7mmol)을 보호 기체하에 250mℓ 플라스크 속의 p-크실렌 100mℓ에 혼탁시킨다. 비점으로 가열하여, 약 30분 후에 황색 결정이 침전하기 시작하면서 어두운 황색 용액이 형성된다. 약 4시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시킨다. 침전물을 흡인여과하고, 크실렌으로 헹구고 건조시켜 조 생성물 3.20g(90%)(융점: 298°C)을 수득한다.

물질을 p-크실렌 중에서 약 20분 동안 환류한다. 냉각시키고 흡인여과하여 황색 결정으로서 디하이드로비스트립티센퀴논 2.9g(82%)를 수득한다.

융점: > 345°C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 3.07(m, 2H, 알킬-H), 4.70(s, 2H, 브릿지헤드-H), 5.53(s, 2H, 브릿지헤드-H), 6.35–6.39 및 6.81–6.85(m, AB 시스템, add. 4H, 페닐-H), 6.91–6.97(m, 4H, 페닐-H), 7.13–7.19(m, 4H, 페닐-H), 7.32–7.38(m, 4H, 페닐-H).

#### 실시예 18: 비스트립티센하이드로퀴논의 합성

디하이드로비스트립티센퀴논 2.06g(4.5mmol)을 빙초산 50mℓ 중의 N<sub>2</sub>하에서 혼탁시키고 48% 수성 하이드로브롬산 1.5mℓ를 첨가하고, 혼합물을 환류 온도로 가온시킨다. 총 4시간 동안 환류시킨 후, 혼합물을 냉각시키고, 침전물을 흡인여과하여 중성이 될때까지 물로 세척한다. 비스트립티센하이드로퀴논을 건조시키고 산소 및 빛을 배제하여 저장하여; 조 생성물 1.74g(84%)을 수득한다.

수득된 물질을 N<sub>2</sub>하에서 이소프로판올로부터 재결정화하여, 무색 결정성 물질로서 비스트립티센하이드로퀴논 1.44g(70%)을 수득한다.

융점: 270°C(분해).

#### CN-Trp-BND의 합성

#### 실시예 19: 6-시아노-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

6-포르밀-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 3g(8.7mmol), p-톨루엔설포산 0.5g(2.6mmol), 하이드록실암모늄 클로라이드 0.7g(10.0mmol) 및 무수 황산마그네슘 5.0g(41.0mmol)을 p-크실렌 50mℓ에 용해시키고, 혼합물을 6시간 동안 130°C에서 가열한다. 이어서 반응 용액을 50°C로 냉각시키고, 클로로포름 30mℓ를 가하고, 혼합물을 약간 가온시키면서 흙이 파인 필터를 통하여 여과한다. 분리한 황산마그네슘을 클로로포름으로 헹구고 폐기한다. 여액을 회전식 증발기에서 증발시키고, 수득된 고체를 아세트산 무수물을 30mℓ 중에서 120°C에서 4시간 동안 유지한다. 이어서 혼합물을 냉각시키며, 이 동안 약간 갈색의, 청형광성 조 생성물이 서서히 결정화된다.

침전물을 흡인여과하고 소량의 빙초산으로 헹군다. 여액을 100°C로 다시 가열하고, 물 25mℓ를 아세트산 무수물의 부분 가수분해를 위하여 소량씩 매우 조심스럽게 가한다. 냉각하는 동안, 추가의 생성물이 침전되며 역시 흡인여과시킨다. 크실렌으로부터 합한 고체를 재결정화하여 융점이 370°C 초과인 무색의 6-시아노-11-메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 2.2g(76%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/DMSO:

δ /ppm = 2.91(s, 3H) 6.0 및 6.3(s, 각각 1H), 7.10–7.12(m, 4H), 7.59–7.68(m, 6H, 4-페닐-H, 2-나프틸-H), 7.93–7.96(m, 1H), 8.06–8.08(m, 1H);

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

δ /ppm = 2.68(s, 3H) 5.9 및 6.0(s, 각각 1H), 7.05–7.10(m, 4H), 7.41–7.56(m, 6H), 7.92–7.94(m, 1H), 8.06(m, 1H);

IR(KBr): ν/cm<sup>-1</sup>: 3042, 2950, 2212, 1580, 1462, 1197, 1158, 765, 578;

#### 실시예 20: 6-시아노-11-브로모메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

6-시아노-11-메틸-6,11-디하이드로-6,11-o-벤제노나프타센 2.1g(5.8mmol)을 수은등으로 조사시켜 90°C에서 질소 블랭킷하에 250mℓ 2구 플라스크 속의 건조 테트라클로로메탄 200mℓ 중에서 약한 환류로 가열한다. NBS 1.24g(7mmol)과 디아조이소부티로니트릴 50mg(0.3mmol)을 균질하게 혼합한다. 이 혼합물의 0.25g 부분을 30분 간격으로 반응 용액에 가한다. 첨가가 완료되면, 혼합물을 추가로 2시간 동안 환류시킨다.

이어서 혼합물을 우선 실온으로 냉각시키고, 불용성 석신이미드를 분리한다. 테트라클로로메탄 용액을 회전식 증발기에서 증발시키고, 생성된 고체를 가능한 한 소량의 클로로포름에 용해시키고 헥산 100mℓ를 사용하여 비점에서 침전시킨다. 혼합물을 아이스박스에서 냉각시킨 후, 침전물을 흡인여과하고 건조하여, 융점이 308 내지 315°C인 6-시아노-11-브로모메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 무색 분말 2.2g(90%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$ /ppm = 5.14(s, 2H), 5.93 및 6.0(각각 s, 각각 1H), 7.08-7.13(m, 4H), 7.51-7.57(m, 4H), 7.59-7.63(m, 2H), 8.00-8.02(m, 1H), 8.11-8.14(m, 1H);

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3069, 2970, 2850, 2216, 1512, 1462, 1207, 1158, 762, 575;

실시예 21: 6-시아노-11-토실메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

6-시아노-11-브로모메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 1.0g(2.4mmol)을 실온에서 250m $\ell$  3구 플라스크 속의 CH<sub>3</sub>CN 150m $\ell$ 에 혼탁시킨다. CH<sub>3</sub>CN 20m $\ell$  중의 은 토실레이트 0.73g(2.6mmol) 용액을 이 혼합물에 적가한다. 혼탁액을 2시간 동안 70°C에 둔 다음 냉각시키고, 황색의 브롬화은을 분리하고, 아세토니트릴을 회전식 증발기에서 증발시키고, 비교적 점성의 물질을 방지시켜, 이를 에테르 3m $\ell$ 를 첨가하여 결정화시키고, 흡인여과하고, 소량의 디에틸 에테르로 헹구고 건조시켜, 결정성 6-시아노-11-토실메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 1.0g(80%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR: 400MHz/CDCl<sub>3</sub>:

$\delta$ /ppm = 2.28, (s, 3H), 5.96, (s, 2H), 6.02 및 6.03(각각 s, 각각 1H), 6.73-6.75(m, 2H), 7.13-7.20(m, 6H), 7.52-7.61(m, 6H), 7.89-7.91(m, 1H), 8.01-8.03(m, 1H).

실시예 22: 6-시아노-11-포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

실시예 21에서의 반응으로부터 수득된 조 생성물을 DMSO 원액 20m $\ell$  중의 NaHCO<sub>3</sub> 2g과 함께 추가로 정제하지 않고 후속적으로 100°C(5분)로 가열한다. 이후에, 반응을 완료하고 물 200m $\ell$ 로 반응 혼합물을 부어서 종결시킨다. 이 작업 동안에 침전되는 알데하이드를 흡인여과하고 건조시켜, 사실상 무색인 6-시아노-11-포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 0.7g(65%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/DMSO:

$\delta$ /ppm = 6.16 및 6.89(각각 s, 각각 1H), 7.14-7.15(m, 4H), 7.63-7.68(m, 4H), 7.74-7.78(m, 2H), 8.06-8.08(m, 1H), 8.80-8.82(m, 1H), 11.25(s, 1H);

IR:  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3069, 3024, 2915, 2222, 1690, 1462, 1195, 1158, 1048, 762, 599.

실시예 23: 6-시아노-11-카복실-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

물 20m $\ell$  중의 나트륨 클로라이트 130mg의 용액을 실온에서 6-시아노-11-포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 1.0g(2.8mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5m $\ell$ , 완충 수용액 15m $\ell$  및 아세토니트릴 100m $\ell$ 의 혼탁액에 적가한다. 황색 색조가 반응 동안에 사라지는 황색 혼탁액이 형성된다. 혼탁액을 실온에서 4시간 동안 교반하고, 최종적으로 황색 용액을 수득한다.

물 30m $\ell$ 를 가하고, 아세토니트릴을 회전식 증발기에서 증발시켜, 산을 결정화시킨다. 여전히 축축한 상태에서, 카복실산을 흡인여과시키고 2N NaOH 100m $\ell$ 에 용해시킨다. 흐린 혼탁액을 흡이 파인 필터를 통하여 여과시키고, 투명한 염기성 용액을 농축 HCl을 사용하여 산성화하고, 그 후에 산을 담황색 색조로 침전시킨다.

산을 흡인여과시키고 희석된 2N 수산화나트륨 용액에 재용해시킨다. 염기성 용액을 에테르 30m $\ell$ 의 혼합물로 1회 추출하고 유기 상으로부터 분리하고, 농축 HCl을 pH 3으로 잔류할때까지 격렬하게 교반하면서 가한다. 냉각시키고 흡인여과시켜 융점이 346 내지 350°C인 6-시아노-11-카복실-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 700mg(68%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H-NMR: 400MHz/DMSO:

$\delta$ /ppm = 5.93 및 6.13(각각 s, 각각 1H), 7.11-7.16(m, 4H), 7.54-7.56(m, 2H), 7.66-7.77(m, 4H), 7.95-7.97(m, 1H) 8.05-8.07(m, 1H), 14.4(s, 1H);

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3400-2700, 2222, 1735, 1693, 1510, 1461, 1196, 763, 747.

실시예 24: 2,5-비스((11'-시아노-5',12'-디하이드로-5',12'-o-벤제노나프타센)-6'-일)-1,3,4-옥사디아졸의 합성

6-시아노-11-카복실-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 4.7g(12.6mmol)을 수분을 배제시킨 250m $\ell$  2구 플라스크 속의 디메틸포름아미드 원액 3m $\ell$ 에 혼탁시키고, 새로이 증류시킨 티오닐 클로라이드 60m $\ell$ 를 첨가한다. 즉시 시작된 SO<sub>2</sub> 및 HCl의 방출은 15분 후에 사실상 가라앉고, 용액을 4시간 동안 환류시킨다. DMF 및 과량의 티오닐 클로라이드를 감압하에서 후속적으로 증류시키고, 잔사를 석유 에테르(90°C) 50m $\ell$ 로 다시 교반하고 다시 재빨리 증류시킨다(감압). 석유 에테르 50m $\ell$ 를 추가로 첨가하고, 산 클로라이드를 N<sub>2</sub> 하에서 슬렌크(Schlenk) 장치에 의해 흡인여과시키고 약간만 건조시켜, 사실상 무색의 여전히 축축한 카복실산 클로라이드 7.4g(15%)을 수득한다.

수득한 사실상 무색의 산 클로라이드의 반을 디옥산 원액 100m $\ell$ 에 용해시키고 디옥산 25m $\ell$  중의 하이드라진 수화물(80%) 2.0m $\ell$ 의 용액에 서서히 적가한다. 첨가가 완료되면, 혼합물을 추가로 1시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 후속적으로 물 500m $\ell$ 로 놓고, 침전된 생성물을 흡인여과하고 건조시켜, 무색의 카보하이드라자이드 2.02g(82%)을 수득하고, 이를 정제하지 않고 추가로 반응시킨다.

카보하이드라지드를 수분을 배제시킨  $\text{NEt}_3$  원액 50m $\ell$ 와 디옥산 50m $\ell$ 의 혼합물에 용해시키고 격렬하게 교반하면서 디옥산 원액 120m $\ell$  중의 산 클로라이드의 나머지 반 용액에 실온에서 적가한다. 침가가 완료되면, 혼합물을 2시간 동안 환류시키고, 이 동안 용액은 점차 더욱 어두운 색상이 된다. 여전히 따뜻한 용액을 물 200m $\ell$ 에붓고 끓게 교반한다. 수득한 침전물을 흡인여과하고, 다량의 물로 헹구고 건조시켜, 약간 갈색의 디아로일하이드라진을 수득하고, 이를 역시 추가로 정제하지 않고 추가로 반응시킨다.

조 N,N'-디나프토일트립티센하이드라진 4.5g를 새로이 증류된 옥시염화인 200m $\ell$  중에서 8시간 동안 환류시킨다. 이어서  $\text{POCl}_3$  약 150m $\ell$ 를 증류시키고, 잔류하는 용액을 2N  $\text{NaOH}$  300m $\ell$ 에 적가한다. pH를 2N  $\text{HCl}$ 을 사용하여 6 내지 7로 조절한다. 생성된 침전물을 흡인여과하고 건조시킨다(3.7g = 88%).

조 생성물을 DME 350m $\ell$ 에 용해시키고, 활성탄과 함께 30분 동안 환류시킨 다음 흡 있는 필터를 통하여 여과시킨다.

잔류 용액을 회전식 증발기에서 건조 상태로 증발시킨다.

약간 흰 배이지색 고체를 NMP에 흡수시키고  $\text{MeOH}$ 를 사용하여 70°C에서 결정화시킨다. 디옥산/ $\text{MeOH}$ 로부터 추가로 2회 결정화하여 무색의 2,5-비스((11'-시아노-5', 12'-디하이드로-5', 12'-o-벤제노나프타센)-6'-일)-1,3,4-옥사디아졸 450mg을 수득하며, 이는 용융하면 반드시 분해된다.

$T_g = 165^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR: 400MHz/ $\text{CDCl}_3$ :

$\delta/\text{ppm} = 6.16$  및 6.20(2×s, 각각 2H), 7.08-7.17(m, 8H), 7.43-7.44(m, 4H), 7.71-7.63(m, 4+2H) 7.69-7.73(m, 2H), 8.09-8.11(m, 2H), 8.226-8.28(m, 2H);

질량: FD, m/e(%): 701.9(100%),  $[\text{M}^+]$ ;

UV-VIS: 흡수:  $\lambda_{\text{최대}} = 340\text{nm}$ ;

형광성(용액): (용액 8E-6mol/l), 411nm( $\epsilon = 45000$ );

형광성(필름): 스핀 코팅, 클로로벤젠, 10mg/m $\ell$ , 1000rpm: 428nm;

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3069, 2959, 2850, 2223, 1550, 1506, 1460, 1156, 1121, 756, 577;

사이클릭 전압전류분석:

환원: 0.1M TBAHFP/THF,  $(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ , 100mV/s:  $E_{1/2}^1 = -1.939\text{mV}$ ,  $E_{1/2}^2 = -2108\text{mV}$ .

$(t\text{-BuPD})_2\text{NTrp}$ 의 합성

실시예 25: 6,11-디포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센의 합성

아세토니트릴 50m $\ell$  중의 온 p-톨루엔설포네이트 5.9g(23mmol)을 500m $\ell$  2구 플라스크 속의 아세토니트릴 300m $\ell$  중의 6-브로모메틸-11-클로로메틸-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 4.70g(10.6mmol)의 혼탁액에 적가하고, 혼합물을 빛을 배제시켜 실온에서 밤새도록 교반한다. 이어서 침전된 브롬화은을 분리하고, 아세토니트릴을 회전식 증발기에서 증발시킨다.  $\text{Et}_2\text{O}$  10m $\ell$ 를 최종 용액 10m $\ell$ 에 가하면, 그후 비스토실레이트의 결정화가 시작된다. 냉각한 후에, 결정을 흡인여과하여, 무색의 6,11-비스(토실메틸)-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 4.2g(70%)을 수득하고, 이를 건조 DMSO 70m $\ell$ 에 혼탁시키고  $\text{NaHCO}_3$  5g과 함께 15분 동안 100°C로 가열한다. 혼합물을 후속적으로 냉각시키고, 여전히 따뜻한 약 50°C의 용액을 물 300m $\ell$ 에붓는다. 수득한 침전물을 흡인여과하고 건조시켜, 황-베이지색 조 생성물 2.1g(70%)을 수득한다. 80% 농도의 아세트산으로부터 재결정화하여 융점이 272 내지 277°C인 황색 결정성 6,11-디포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 1.7g(65%)을 수득한다.

$^1\text{H-NMR}$ : (400MHz/ $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta/\text{ppm} = 2.39(\text{s}, 6\text{H}), 5.26(\text{s}, 4\text{H}), 5.66(\text{s}, 2\text{H}), 6.69(\text{s}, 2\text{H}), 6.98-7.00(\text{m}, 4\text{H}), 7.17-7.19(\text{m}, 4\text{H}), 7.33-7.35(\text{m}, 4\text{H}), 7.65-7.67(\text{m}, 4\text{H})$ ;

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3069, 3020, 2870, 1685, 1462, 1213, 1160, 981, 753, 633, 553.

실시예 26: 5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카복실산의 합성

6,11-디포르밀-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 2.41g(6.7mmol)을 실온에서 1ℓ 2구 플라스크 속의 아세토니트릴 200m $\ell$ , 30% 농도의 과산화수소 10m $\ell$  및 완충 용액(pH 3) 20m $\ell$ 의 혼합물에 혼탁시킨다. 물 10m $\ell$  중의 나트륨 클로라이트(80%) 1.70g(19mmol)을 적가 깔때기를 통하여 적가한다. 2시간 동안 반응시킨 후, 추가의 물 30m $\ell$ 를 생성된 황색 용액에첨가하고, 아세토니트릴을 회전식 증발기에서 제거한다. 형성된 침전물을 냉각 후 흡인여과하고 소량의 물로 헹군다.

여전히 축축한 산을 3N  $\text{NaOH}$  100m $\ell$ 에 용해시키고 디에틸 에테르 30m $\ell$ 로 1회 추출한다. 염기성 용액을 빙욕에서 냉각시킨 후, 농축  $\text{HCl}$ 을 pH 3으로 가하여 산을 완전히 침전시킨다. 침전물을 흡인여과하고 조심스럽게 건조시켜, 융점이 318 내지 323°C인 무색의 결정성 5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카복실산 2.5g(96%)을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR; (400MHz/DMSO):

$\delta$  = 5.88(s, 2H), 7.08–7.11(m, 4H), 7.48–7.50(m, 4H), 7.57–7.60(m, 2H), 7.88–7.91(m, 2H), 13.96(s, 2H);

IR:  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3424, 3400–2650, 2641, 1695, 1460, 1242, 1208, 766, 566.

실시예 27: 5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카보닐 디클로라이드의 합성

5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카복실산 2.4g(6mmol)을 수분을 배제시킨 100m $\ell$  환자 플라스크 속의 DMF 원액 1.5m $\ell$ 에 혼탁시키고, 티오닐 클로라이드 50m $\ell$ 를 실온에서 후속적으로 첨가한다. 즉시 시작된 기체의 방출은 15분 후에 사실상 가라앉고, 그후 혼합물을 8시간 동안 환류시킨다. 이어서 티오닐 클로라이드를 증류시키고, 석유 에테르  $3 \times 30\text{m}\ell$ 를 가하고 증류시킨다. 그다음 석유 에테르 50m $\ell$ 를 가하고, 생성물을 수분을 배제시켜 흡인여과하여, 사실상 무색의 5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카보닐 디클로라이드 2.3g(96%)을 수득한다.

실시예 28: 6,11-비스(5'-(p-3급-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸)-2'-일)-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센(tBuPO)<sub>2</sub>NTrp의 합성

5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센-6,11-디카복실산 1.0g(2.55mmol)을 실온에서 수분을 배제시킨 200m $\ell$  2구 플라스크 속의 디메틸포름아미드 원액 2m $\ell$ 에 혼탁시키고, 새로이 증류시킨 티오닐 클로라이드 10m $\ell$ 를 가한다. 즉시 시작되는  $\text{SO}_2$ 와 HCl의 방출은 15분 후에 사실상 가라앉고, 그후 용액을 3시간 동안 환류시킨다. DMF 및 과량의 티오닐 클로라이드를 감압하에 증류시키고, 잔사를 매번 석유 에테르(b.p. 90°C) 30m $\ell$ 와 함께 추가로 3회 교반하고 용매를 재증류시킨다. 수득된 황색의 산 클로라이드를 수분을 배제시켜 흡인여과시킨 다음 파리딘 원액 30m $\ell$ 에 용해시키고, 파리딘 20m $\ell$  중의 p-3급-부틸페닐테트라졸 1.1g(5.30mmol)의 용액을 가하고, 혼합물을 후속적으로 2시간 동안 환류시킨다. 냉각된 용액을 물 300m $\ell$ 에 놓고, 생성된 침전물을 흡인여과하고 건조시킨다. 생성된 조 생성물을 클로로포름에 용해시키고 매번 2N HCl 100m $\ell$ 로 2회 추출하고 물 100m $\ell$ 로 세척한다. 유기 상을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 통하여 건조시키고 회전식 증발기에서 증발시킨다. 실리카 젤을 통하여 헥산/EE 1:1을 사용하여 크로마토그래피하여 융점이 285 내지 288°C ( $T_g = 165^\circ\text{C}$ )인 무색의, 강한 청-형광성 6,11-비스(5'-(p-3급-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸)-2'-일)-5,12-디하이드로-5,12-o-벤제노나프타센 600mg을 수득한다.

<sup>1</sup>H NMR; 400MHz/DMSO:

$\delta$  = 1.38(s, 18H) 6.15(s, 2H), 7.13–7.15(m, 4H), 7.55–7.58(m, 4H), 7.63–7.65(m, 2H), 7.55–7.78(m, 4H), 8.04–8.06(m, 2H), 8.15–8.18(m, 4H);

IR(KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3070–3050, 2960–2868, 1614, 1548, 1495, 1192, 1188, 842, 763;

질량: FD, 8kV: m/e: 704.1(100%)[M<sup>+</sup>];

UV-VIS: 흡수:  $\lambda_{\text{최대}} = 318\text{nm}$  ( $\epsilon = 50000$ );

형광성(용액): ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $10^{-6}\text{ mol/l}$ ), 433nm;

형광성(필름): 스핀 코팅, 클로로벤젠, [1000rpm], 10mg/m $\ell$ ,

$\lambda_{\text{Em}} = 423\text{nm}$ ;

사이클릭 전압전류분석:

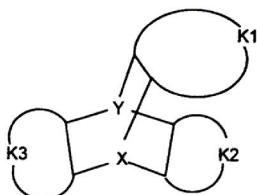
환원: 0.1M TBAHFP/THF, (Fc/Fc<sup>+</sup>), 100mV/s:  $E_{1/2}^1 = -2140\text{mV}$ ,  $E_{1/2}^2 = -2333\text{mV}$ (irrev.).

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

화학식 I의 트립티센 유도체의 전기발광 장치에서의 용도.

화학식 I



상기식에서,

$K^1$ ,  $K^2$  및  $K^3$ 은 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤테로원자를 함유할 수 있고 치환되거나 치환되지 않

는, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 시스템이고,

X 및 Y는 동일하거나 상이하며, CR<sup>1</sup>, N, P, As 또는 SiR<sup>2</sup>이고,

R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, 수도할로겐 또는 필요한 경우 헤테로원자를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이며,

R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤테로원자를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 I의 그룹 K<sup>1-3</sup> 중의 하나 이상이 형광체(fluorophore)인 용도.

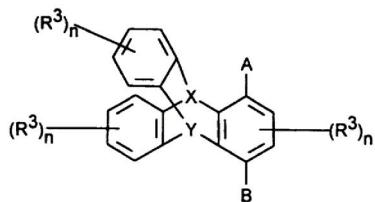
## 청구항 3

제1항에 있어서, 그룹 K<sup>1-3</sup>이 공액된 시스템인 용도.

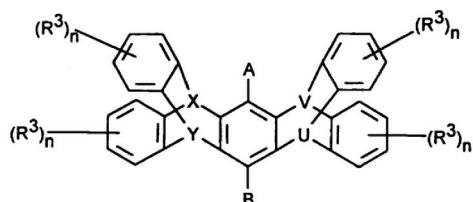
## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 트립티센 유도체가 화학식 II 또는 화학식 III의 화합물인 용도.

화학식 II



화학식 III



상기식에서,

X, Y, U 및 V는 동일하거나 상이하며, CR<sup>1</sup>, N, P, As 또는 SiR<sup>2</sup>이고,

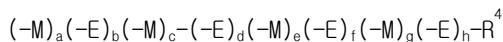
R<sup>1</sup>은 동일하거나 상이하며, H, 할로겐, 수도할로겐 또는 필요한 경우 헤테로원자를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이고,

R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이하며, 필요한 경우 헤�테로원자를 추가로 함유할 수 있는, 탄소수 1 내지 30의 탄화수소 라디칼이고,

R<sup>3</sup>은 동일하거나 상이하며, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹[여기서, 하나 이상의 -CH<sub>2</sub>- 그룹은 -O-, -S-, -SO<sub>3</sub>-, -O-CO-, -CO-O-, 아릴 또는 헤테로아릴(각각의 경우 탄소수는 4 내지 10이다)에 의해 치환될 수 있으며, 단 2개의 산소원자는 서로 직접 결합될 수 없고, 하나 이상 또는 모든 H 원자는 F에 의해 치환될 수 있고, 동일한 환의 2개의 치환체 R<sup>2</sup>는 서로 결합하여 환 또는 추가의 축합 환 시스템을 형성할 수 있거나, 필요한 경우 부분적으로는, 수소화될 수 있고, 치환체를 포함할 수 있으며, 단 치환체의 수는 총 탄소수 이하이다]이고,

n은 동일하거나 상이하며, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

A 및 B는 동일하거나 상이하며, 다음 화학식의 그룹이다.



[여기서, M은 동일하거나 상이하며, -CR<sup>5</sup>=CR<sup>6</sup>, -C≡C-, -CR<sup>7</sup>=N- 또는 -N=CR<sup>7</sup>-이고; E는 동일하거나 상이하며, 피라진-2,5-디일, 피리다진-3,6-디일, 피리딘-2,5-디일, 피리미딘-2,5-디일, 1,3,4-티아디아졸-2,5-디일, 1,3-티아졸-2,4-디일, 1,3-티아졸-2,5-디일, 티오펜-2,4-디일, 티오펜-2,5-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 나프탈렌-1,4-디일 또는 나프탈렌-1,5-디일(여기서, 1개 또는 2개의 CH 그룹은 N에 의해 치환될 수 있다), 1,3-옥사졸-2,4-디일, 1,3-옥사졸-2,5-디일, 1,3,4-옥사디아졸-2,5-디일, 4,4'-비페닐렌, 안트라센디일, 카바졸디일, 벤즈옥사졸디일, 인덴-2,5-디일 또는 인덴-2,6-디일(여기서, 환 시스템의 하나 이

상의 H 원자는 라디칼 R<sup>8</sup>에 의해 치환될 수 있다)이고; R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 동일하거나 상이하며, a) 수소, -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN 또는 NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 하나 이상의 비근접, 비말단 CH<sub>2</sub> 그룹은 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- 또는 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-에 의해 치환될 수 있고/있거나, b2) 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 그룹은 -CH=CH-, -C≡C-, 사이클로프로판-1,2-디일, 1,4-페닐렌, 1,4-사이클로헥실렌 또는 1,3-사이클로펜틸렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있다}이고; R<sup>8</sup>은 동일하거나 상이하며, a) -F, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -CN 또는 NO<sub>2</sub>, b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 하나 이상의 비근접, 비말단 CH<sub>2</sub> 그룹은 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- 또는 -NH-, N(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬), -N-페닐-, -N-톨릴-, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub>)- 또는 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-에 의해 치환될 수 있고/있거나, b) 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 그룹은 -CH=CH-, -C≡C-, 1,4-페닐렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있다}이고; R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>은 동일하거나 상이하며, a) 수소, b) 탄소수 1 내지 20의 (비대칭 탄소원자를 포함하거나 포함하지 않는) 직쇄 또는 측쇄 알킬 라디칼{여기서, b1) 서로 또는 질소에 근접하지 않은 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 그룹은 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- 또는 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-에 의해 치환될 수 있고/있거나, b2) 하나 이상의 CH<sub>2</sub> 그룹은 -CH=CH-, -C≡C-, 사이클로프로판-1,2-디일, 1,4-페닐렌, 1,4-사이클로헥실렌 또는 1,3-사이클로펜틸렌에 의해 치환될 수 있고/있거나, b3) 하나 이상의 H 원자는 F, CN 및/또는 Cl에 의해 치환될 수 있고, b4) R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>는 함께 환을 추가로 형성할 수 있다}이며; a, b, c, d, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 0 또는 1이다].

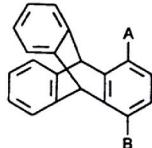
### 청구항 5

제4항에 있어서, 화학식 II 또는 화학식 III의 지수 a 내지 h의 합이 1 이상인 용도.

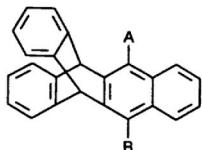
### 청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 IV, 화학식 V 또는 화학식 VI의 트립티센 유도체로 이루어지는 용도.

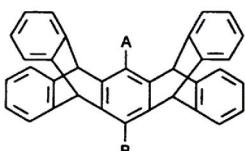
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



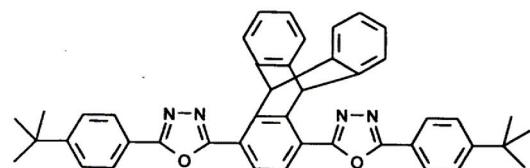
상기식에서,

그룹 A 및 B는 제4항의 화학식 II/화학식 III에서 정의된 바와 같다.

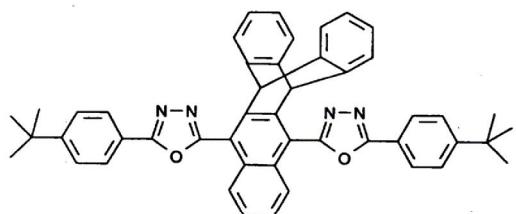
### 청구항 7

제6항에 있어서, 화학식 IVa 내지 화학식 IVi, 화학식 Va 내지 화학식 Vi 및 화학식 VIa 내지 화학식 VIIi로 이루어진 그룹으로부터의 트립티센 유도체로 이루어지는 용도.

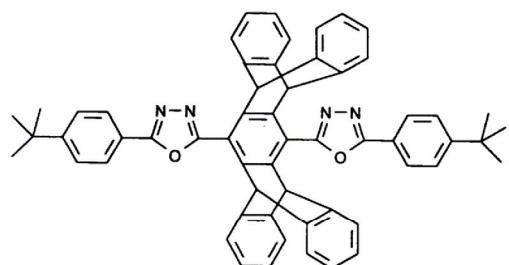
화학식 IVa



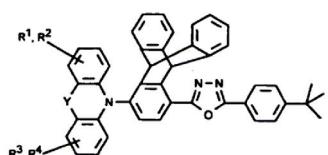
화학식 Va



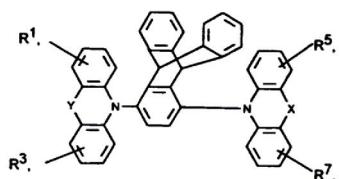
화학식 VIa



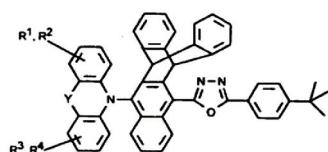
화학식 IVb



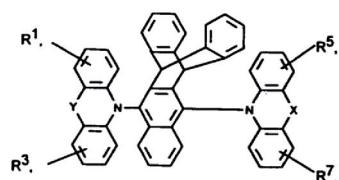
화학식 IVc



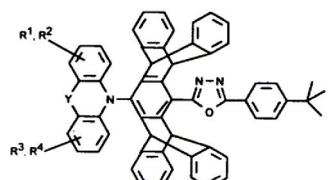
화학식 Vb



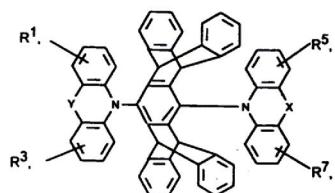
화학식 Vc



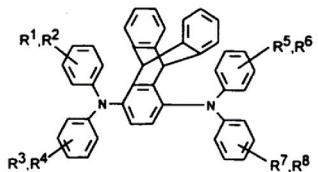
화학식 VIb



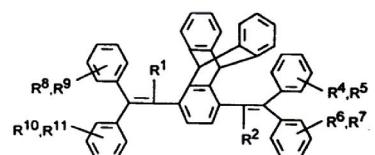
화학식 VIc



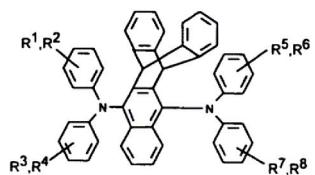
화학식 IVd



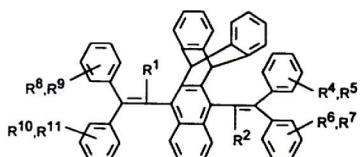
화학식 IVe



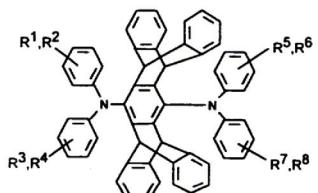
화학식 Vd



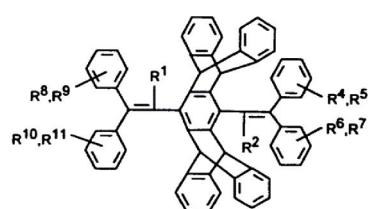
화학식 Ve



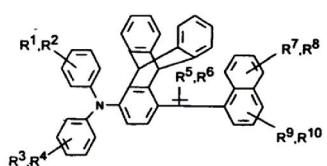
화학식 VId



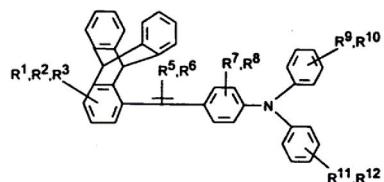
화학식 VIe



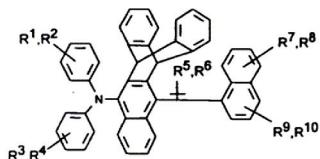
화학식 IVf



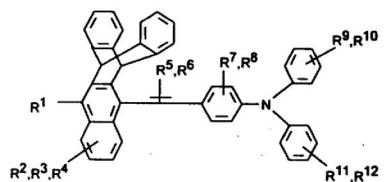
화학식 IVg



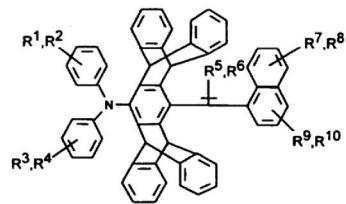
화학식 Vf



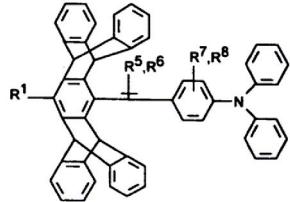
화학식 Vg



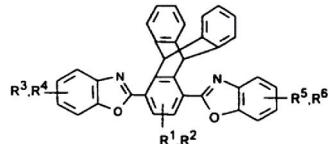
화학식 VI f



화학식 VIg



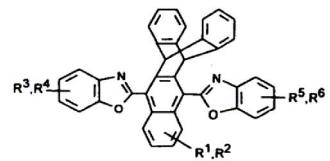
화학식 IVh



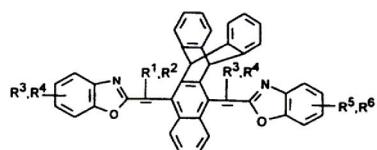
화학식 IVi



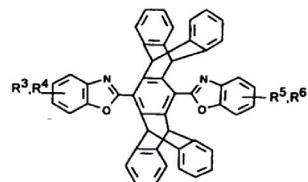
화학식 Vh



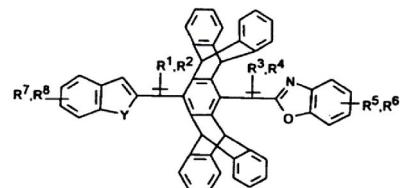
## 화학식 VI



## 화학식 VIIh



## 화학식 VIIi



상기식에서,

Y는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^{11}-$  또는  $-CR^{10}R^{11}-$ 이고,

$R^{1-11}$ 은 동일하거나 상이하며, F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$  또는 탄소수 1 내지 22의 측쇄 또는 직쇄 알킬 그룹[여기서, 하나 이상의  $-CH_2-$  그룹은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_3-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$ , 아릴, 헤테로아릴(각각의 경우 탄소수는 4 내지 10이다)이며, 단 2개의 산소원자는 서로 직접 결합할 수 없고, 하나 이상 또는 모든 H 원자는 F에 의해 치환될 수 있고, 동일한 환의 2개의 치환체  $R^2$ 는 서로 결합하여 환 또는 추가의 측환 환 시스템을 형성할 수 있거나, 필요한 경우 부분적으로는, 수소화될 수 있고, 치환체를 포함할 수 있으며, 단 치환체의 수는 총 탄소수 이하이다]이다.

## 청구항 8

그룹 K<sup>1-3</sup> 중의 하나 이상이 형광체인 제1항의 화학식 I의 트립티센 유도체.

## 청구항 9

제4항의 화학식 II 또는 화학식 III의 트립티센 유도체.

## 청구항 10

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에서 청구한 하나 이상의 트립티센 유도체를 함유하는 하나 이상의 활성 층을 함유하는 전기발광 장치.