(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 12 월 12 일 (12.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/253479 A1

(51) 국제특허분류:
H10K 85/60 (2023.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H10K 50/11 (2023.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007838

(22) 국제출원일: 2024 년 6 월 10 일 (10.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0073838 2023 년 6 월 8 일 (08.06.2023) KR
10-2024-0074506 2024 년 6 월 7 일 (07.06.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김민준 (**KIM, Minjun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍성길 (**HONG, Sung Kil**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 차용범 (**CHA, Yongbum**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서상덕 (**SHU, Sang Duk**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영석 (**KIM, Young Seok**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

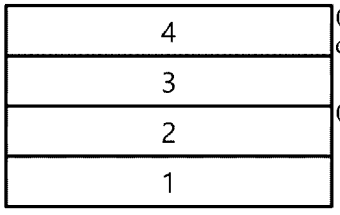
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2024/253479 A1

(54) **Title:** ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 발명의 명칭: 유기 발광 소자



(57) **Abstract:** The present invention provides an organic light-emitting device having improved driving voltage, efficiency, and lifespan.

(57) 요약서: 본 발명은 구동 전압, 효율 및 수명이 개선된 유기발광 소자를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 유기 발광 소자

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2023년 6월 8일자 한국 특허 출원 제10-2023-0073838호 및 2024년 6월 7일자 한국 특허 출원 제10-2024-0074506호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 구동 전압, 효율 및 수명이 개선된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[7]

[8] 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물 층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[9]

[10] 상기와 같은 유기 발광 소자에서, 구동 전압, 효율 및 수명이 개선된 유기 발광 소자의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[11]

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] (특허문헌 1) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명은 구동 전압, 효율 및 수명이 개선된 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[16]

과제 해결 수단

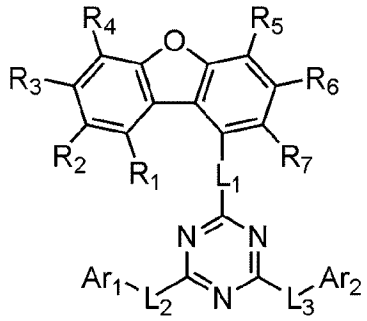
[17] 본 발명은 하기의 유기 발광 소자를 제공한다:

[18] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이의 발광층을 포함하고,

[19] 상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는,

[20] 유기 발광 소자:

[21] [화학식 1]

[22] 

[23] 상기 화학식 1에서,

[24] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

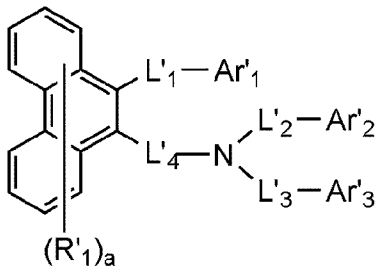
[25] L_1은 단일결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

[26] L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴렌이고,

[27] R_1 내지 R_7 중 하나는 치환기 $-Ar_3$와 연결되고, 나머지는 각각 독립적으로, 수소 또는 중수소이고,

[28] Ar_3는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[29] [화학식 2]

[30] 

[31] 상기 화학식 2에서,

[32] Ar'_1은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[33] Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[34] L'_1 내지 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴렌이고,

[35] L'_4는 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

[36] R'_1은 수소 또는 중수소이고,

[37] a는 1 내지 8의 정수이되,

[38] $-L'_1-Ar'_1$과 R'_1 중 적어도 하나는 중수소이고,

[39] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 중수소 치환율은 50% 이상이다.

[40]

발명의 효과

[41] 상술한 유기 발광 소자는 발광층에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[42]

도면의 간단한 설명

[43] 도 1은, 기판(1), 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

[44] 도 2는, 기판(1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자차단층(7), 발광층(3), 정공저지층(8), 전자 주입 및 수송층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[45] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

[46]

[47] 본 명세서에서,  또는 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.

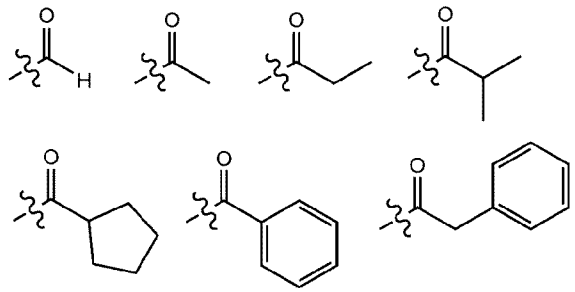
[48]

[49] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된" 이라는 용어는 중수소; 할로겐기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폭시기; 아릴술폭시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을

의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

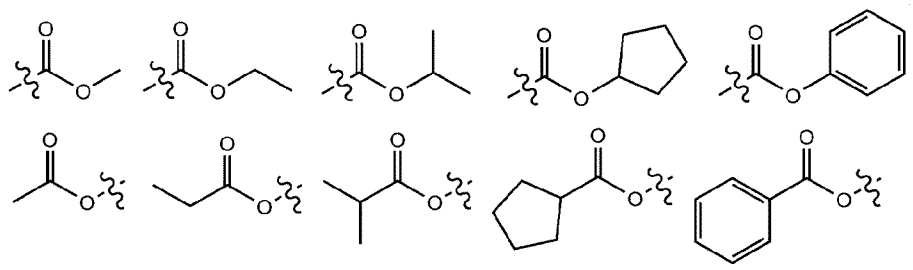
[50]

[51] 본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

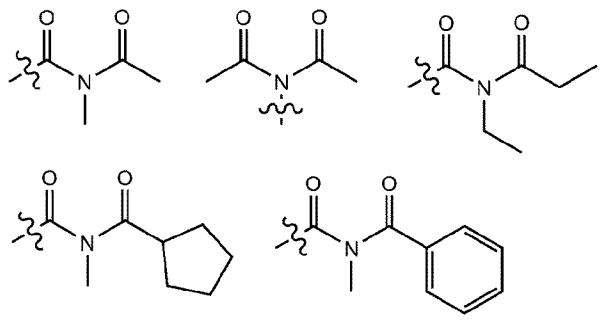
[52] 

[53]

[54] 본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[55] 

[56] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[57] 

[58]

[59] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[60]

[61] 본 명세서에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[62]

[63] 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[64]

[65] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로펜틸메틸, 사이클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[66]

[67] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[68]

[69] 본 명세서에 있어서, 사이클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-

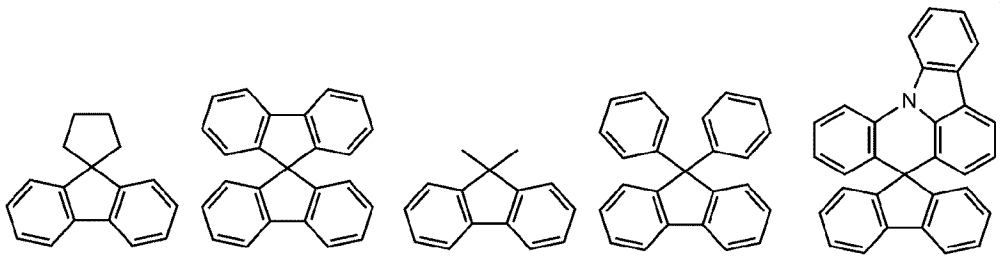
메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[70]

[71] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[72]

[73] 본 명세서에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다. 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우, 등이 될



수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[74]

[75] 본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 이종 원소로 O, N, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[76]

[77] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐

기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[78]

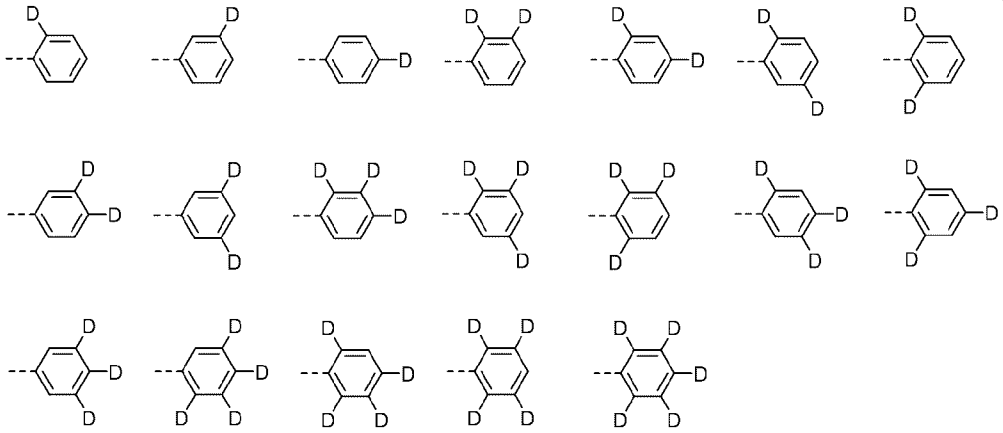
[79] 본 명세서에 있어서, "중수소화된 또는 중수소로 치환된"이라는 의미는 화합물, 2가의 연결기 또는 1가의 치환기 내 치환 가능한 수소 중 적어도 하나가 중수소로 치환됨을 의미한다.

[80]

[81] 또한, "비치환되거나 또는 중수소로 치환된" 또는 "중수소로 치환 또는 비치환된" 이라는 의미는 "비치환되거나 또는 치환 가능한 수소 중 1개 내지 최대 개수가 중수소로 치환된"을 의미한다. 일례로, "비치환되거나 또는 중수소로 치환된 페난트릴"이라는 용어는 페난트릴 구조 내 중수소로 치환 가능한 수소의 최대 개수가 9개라는 점 고려할 때, "비치환되거나 또는 1개 내지 9개의 중수소로 치환된 페난트릴"이라는 의미로 이해될 수 있다.

[82]

[83] 또한, "중수소화된 구조"라는 의미는 적어도 하나의 수소가 중수소로 치환된 모든 구조의 화합물, 2가의 연결기 또는 1가의 치환기를 포괄하는 것을 의미한다. 일례로, 페닐의 중수소화된 구조는 하기와 같이 페닐기 내 치환가능한 적어도 하나의 수소가 중수소로 치환된 모든 구조의 1가의 치환기들을 일컫는 것으로 이해될 수 있다.

[84] 

[85]

[86] 본 명세서에 있어서, 화합물의 중수소 치환율은 화합물 내 존재할 수 있는 수소의 총 개수(화합물 내 중수소로 치환 가능한 수소의 개수 및 치환된 중수소의 개

수의 총 합) 대비 치환된 중수소의 개수의 비율을 백분율로 계산한 것으로, 따라서 화합물의 중수소 치환율이 "K%"라고 함은, 화합물 내 중수소로 치환 가능한 수소 중 K%가 중수소로 치환된 것을 의미한다.

[87]

[88] 이 때, 상기 "중수소 치환율" 또는 "중수소화도"는 MALDI-TOF MS(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer), 핵자기 공명 분광법(1H NMR), TLC/MS(Thin-Layer Chromatography/Mass Spectrometry), 또는 GC/MS(Gas Chromatography/Mass Spectrometry) 등을 이용하여 통상적으로 알려진 방법에 따라 측정할 수 있다.

[89]

[90] 보다 구체적으로, MALDI-TOF MS를 이용하는 경우, 상기 "중수소 치환율" 또는 "중수소화도"는 MALDI-TOF MS 분석을 통해 화합물 내에 치환된 중수소 개수를 구한 다음, 화합물 내 존재할 수 있는 수소의 총 개수 대비 치환된 중수소의 개수의 비율을 백분율로 계산하여 구할 수 있다. 따라서 화합물의 중수소 치환율이 "K%"라고 함은, 화합물 내 중수소로 치환 가능한 수소 중 K%가 중수소로 치환된 것을 의미한다.

[91]

[92] 또한, TLC/MS를 이용하는 경우, 상기 "중수소 치환율" 또는 "중수소화도"는 반응의 종결시점에 분자량들이 이루는 분포의 최대값(max.값)을 기준으로 치환율을 계산하여 구할 수 있다.

[93]

[94] 또한, 핵자기 공명 분광법(1H NMR)을 이용하는 경우, 상기 "중수소 치환율" 또는 "중수소화도"는 1H NMR 상의 integration 비율을 이용하여 총 peak의 적분량으로부터 계산하여 구할 수 있다.

[95]

[96] 한편, 본 명세서에서 "특정 위치에서 중수소가 존재하지 않는다"는 것은 그 위치에서의 중수소 치환율이 10% 이하라는 것을 의미하며, 중수소 치환율이 0%라는 것을 의미하는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에서 "특정 위치에서 중수소가 존재한다"는 것은 그 위치에서의 중수소 치환율이 1% 초과라는 것을 의미하는 것으로, 그 위치에서의 중수소 치환율이 100%라는 것을 의미하는 것은 아니다. 이와 같이 "특정 위치에서의 중수소 치환율"은 중수소가 치환되지 않은 화합물의 1H NMR 스펙트럼과 중수소가 치환된 화합물의 1H NMR 스펙트럼을 비교하여, 각 수소(proton) 위치 별 peak의 적분량이 감소되는 비율을 확인하여 계산할 수 있다.

[97]

[98] 이하, 각 구성 별로 본 발명을 상세히 설명한다.

[99]

[100] **양극 및 음극**

[101] 본 발명에서 사용되는 양극 및 음극은, 유기 발광 소자에서 사용되는 전극을 의미한다.

[102]

[103] 상기 양극 물질로는 통상 유기물 층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO_2:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[104]

[105] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO_2/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[106]

[107] **정공주입층**

[108] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 필요에 따라 상기 양극 상에 정공주입층을 추가로 포함할 수 있다.

[109]

[110] 상기 정공주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 또한, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물 층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다.

[111]

[112] 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[113]

[114] **정공수송층**

[115] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 필요에 따라 상기 양극 상에(또는 정공주입층이 존재하는 경우 정공주입층 상에) 정공수송층을 포함할 수 있다.

[116]

[117] 상기 정공수송층은 양극 또는 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다.

[118]

[119] 상기 정공 수송 물질의 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[120]

[121] **전자차단층**

[122] 상기 전자차단층은 음극에서 주입된 전자가 발광층에서 재결합되지 않고 정공수송층으로 넘어가는 것을 방지하기 위해 정공수송층과 발광층의 사이에 두는 층으로, 전자억제층, 전자저지층으로 불리기도 한다. 전자차단층에는 전자수송층보다 전자 친화력이 작은 물질이 바람직하다.

[123]

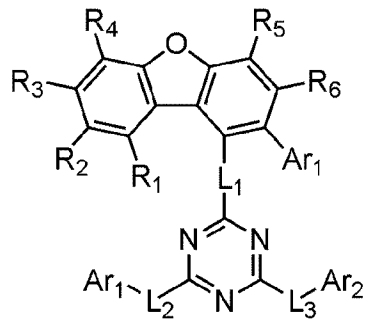
[124] **발광층**

[125] 본 발명에서 사용되는 발광층은, 양극과 음극으로부터 전달받은 정공과 전자를 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 층을 의미한다. 일반적으로, 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함하며, 본 발명에는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 호스트로 포함한다.

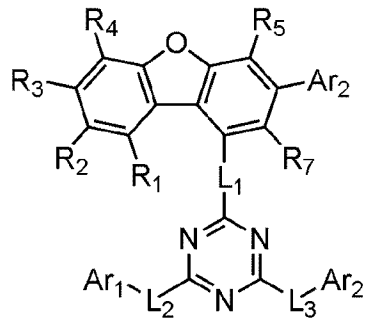
[126]

[127] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

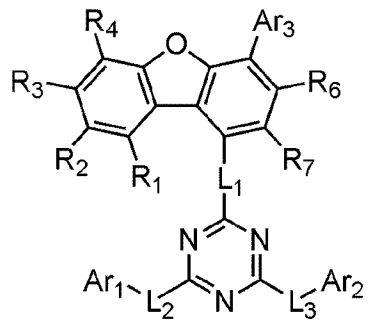
[128] [화학식 1-1]

[129] 

[130] [화학식 1-2]

[131] 

[132] [화학식 1-3]

[133] 

[134] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서,

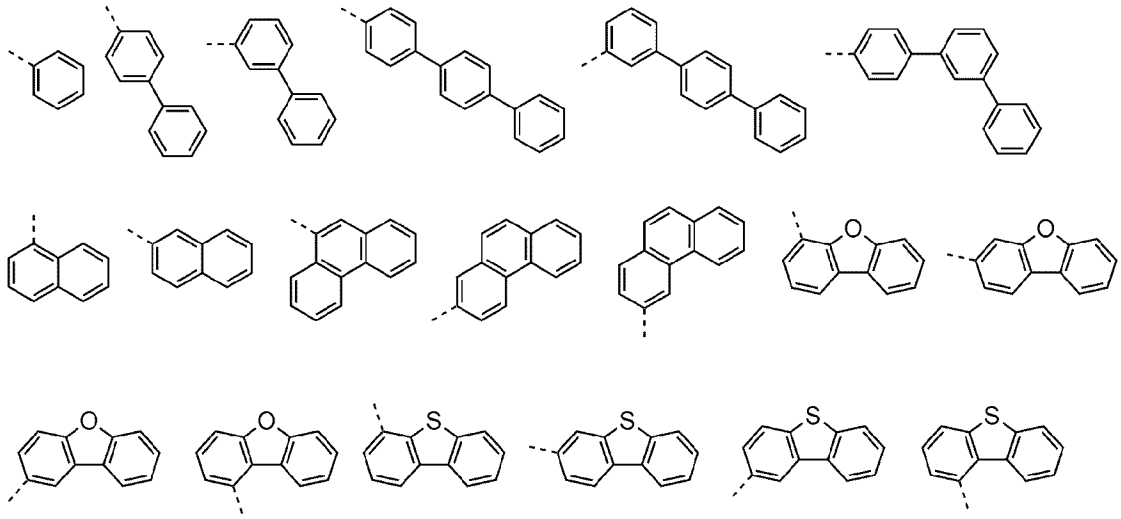
[135] Ar_1 내지 Ar_3, L_1 내지 L_3 및 R_1 내지 R_7은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[136]

[137] 바람직하게는, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴일 수 있고,

[138] 보다 바람직하게는, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 트리페닐실릴 페닐, 나프틸, 페난트레닐, 디벤조퓨라닐, 또는 디벤조티오페닐일 수 있고, 상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 트리페닐실릴 페닐, 나프틸, 페난트레닐, 디벤조퓨라닐, 및 디벤조티오페닐은 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[139] 보다 바람직하게는, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있되, 상기 Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다:

[140] 

[141]

[142] 바람직하게는, L_1은 단일결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴렌일 수 있고,

[143] 보다 바람직하게는, L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 또는 치환 또는 비치환된 나프탈렌디일일 수 있고,

[144] 가장 바람직하게는, L_1은 단일결합, 페닐렌, 또는 나프탈렌디일일 수 있고, 상기 페닐렌 및 나프탈렌디일은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

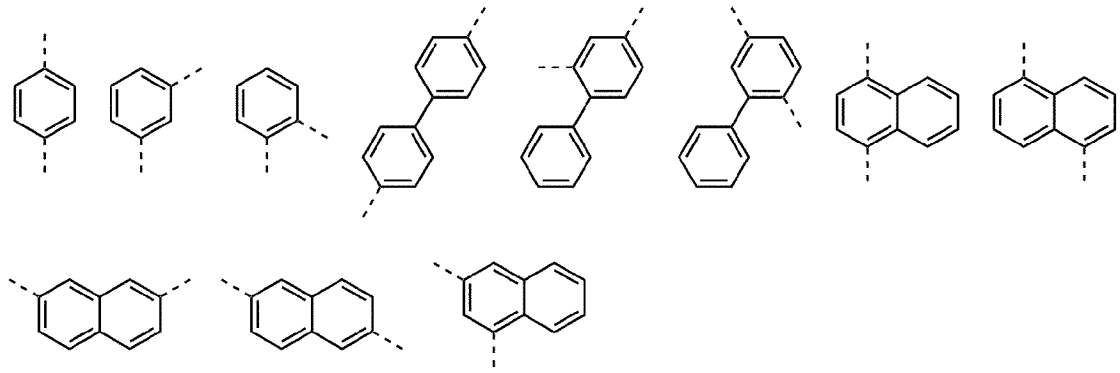
[145]

[146] 바람직하게는, L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴렌일 수 있고,

[147] 보다 바람직하게는, L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 비페닐디일, 또는 치환 또는 비치환된 나프탈렌디일일 수 있고,

[148] 보다 바람직하게는, L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 페닐렌, 비페닐디일, 또는 나프탈렌디일일 수 있고, 상기 페닐렌, 비페닐디일 및 나프탈렌디일은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[149] 보다 바람직하게는, L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합이거나 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있되, L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다:

[150] 

[151]

[152] 바람직하게는, Ar_3는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴일 수 있고,

[153] 보다 바람직하게는, Ar_3는 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 나프틸 페닐, 페닐 나프틸, 플루오란테닐, 디하이드로인데닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 또는 벤조나프토티오페닐일 수 있고, 상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 나프틸 페닐, 페닐 나프틸, 플루오란테닐, 디하이드로인데닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 및 벤조나프토티오페닐은 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[154]

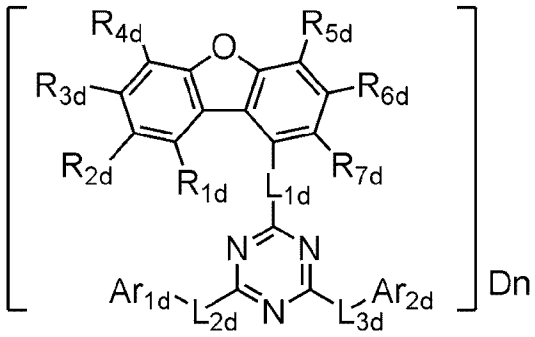
[155] 바람직하게는, Ar_1 내지 Ar_3 중 적어도 하나는 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 페난트레닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 또는 벤조나프토티오페닐일 수 있고, 상기 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 페난트레닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 및 벤조나프토티오페닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[156] 보다 바람직하게는, Ar_1 내지 Ar_3 중 적어도 하나는 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 벤조나프토퓨라닐, 또는 벤조나프토티오페닐일 수 있고, 상기 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 벤조나프토퓨라닐 및 벤조나프토티오페닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[157]

[158] 한편, 상기 화합물의 중수소 치환 개수를 표시하고자 하는 경우, 하기 화학식 1D 로 표시할 수 있다:

[159] [화학식 1D]

[160] 

[161] 상기 화학식 1D에서,

[162] Dn은 n개의 수소가 중수소로 대체된 것을 의미하고,

[163] 여기서, n는 13 이상의 정수이고,

[164] Ar_1 내지 Ar_{3d}, L_{1d} 내지 L_{3d} 및 R_{1d} 내지 R_{7d}은 각각 중수소로 치환되지 않은 Ar_1 내지 Ar_3, L_1 내지 L_3 및 R_1 내지 R_7 치환기를 의미한다.

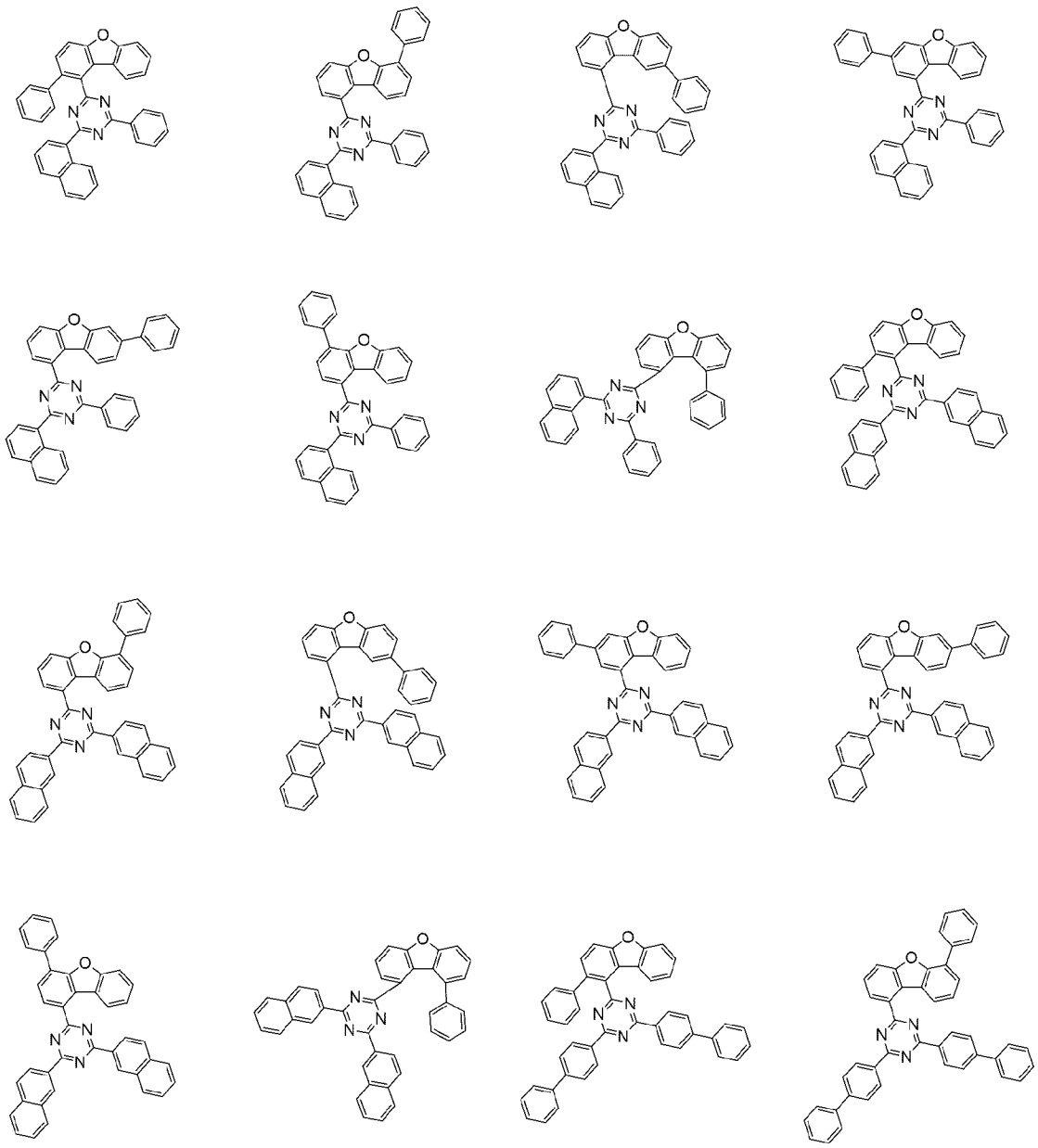
[165]

[166] 일 예로, 상기 화학식 1D에서, Dn의 n는 13 이상, 14 이상, 15 이상, 16 이상, 17 이상, 18 이상, 또는 19 이상이면서, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 38 이하, 36 이하, 34 이하, 32 이하, 30 이하, 28 이하, 26 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 또는 20 이하 일 수 있다.

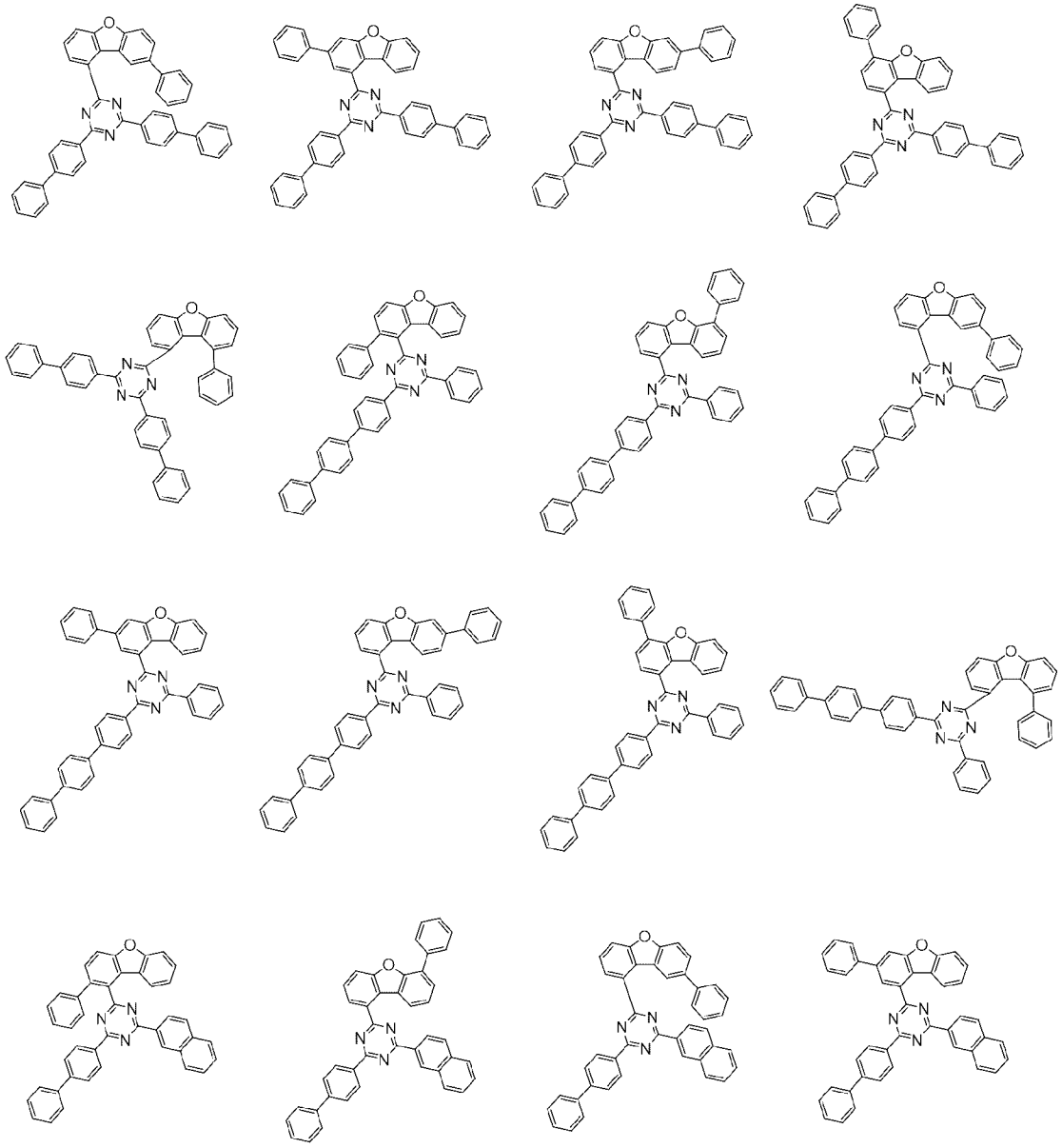
[167]

[168] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 하기와 같다:

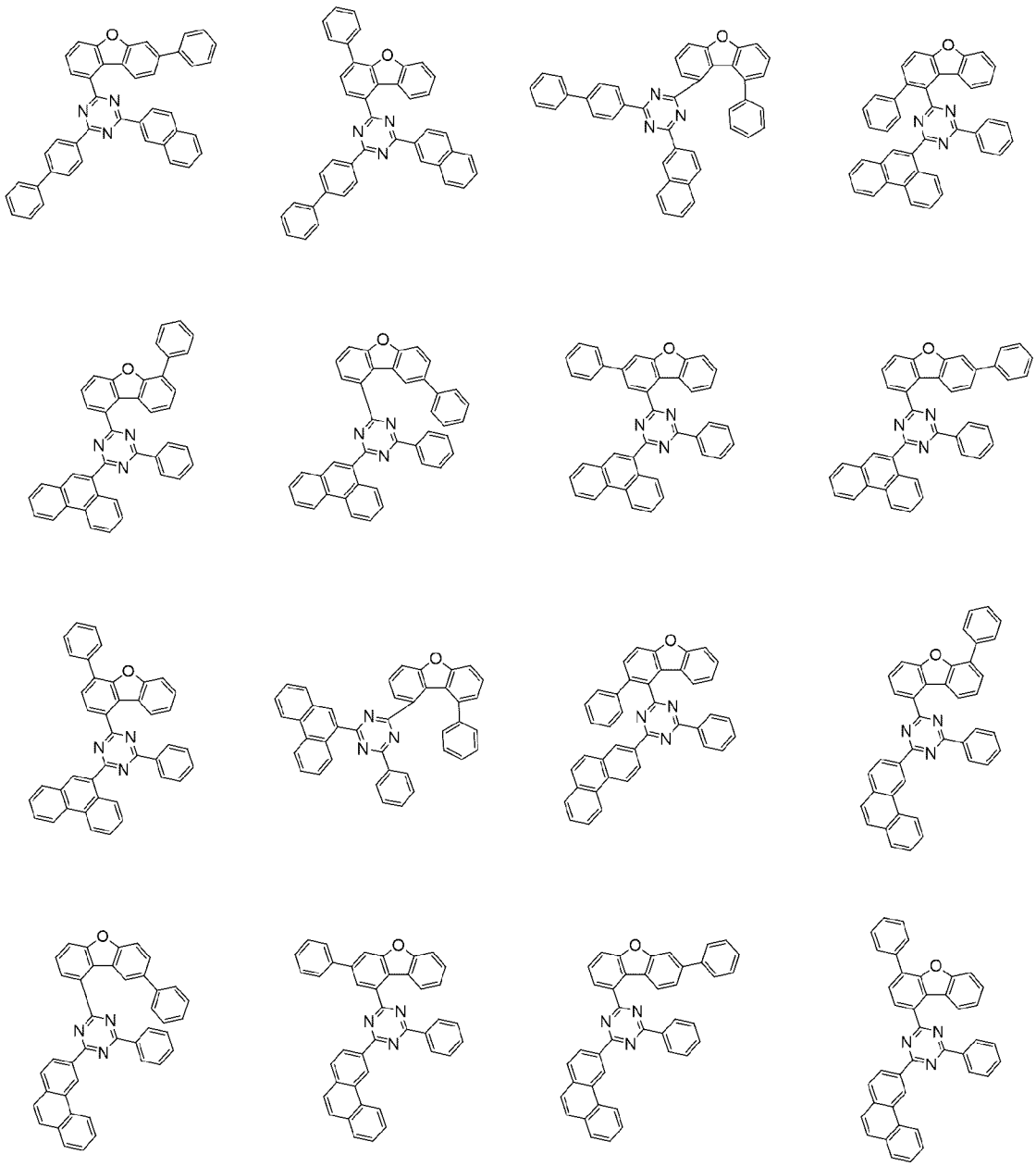
[169]



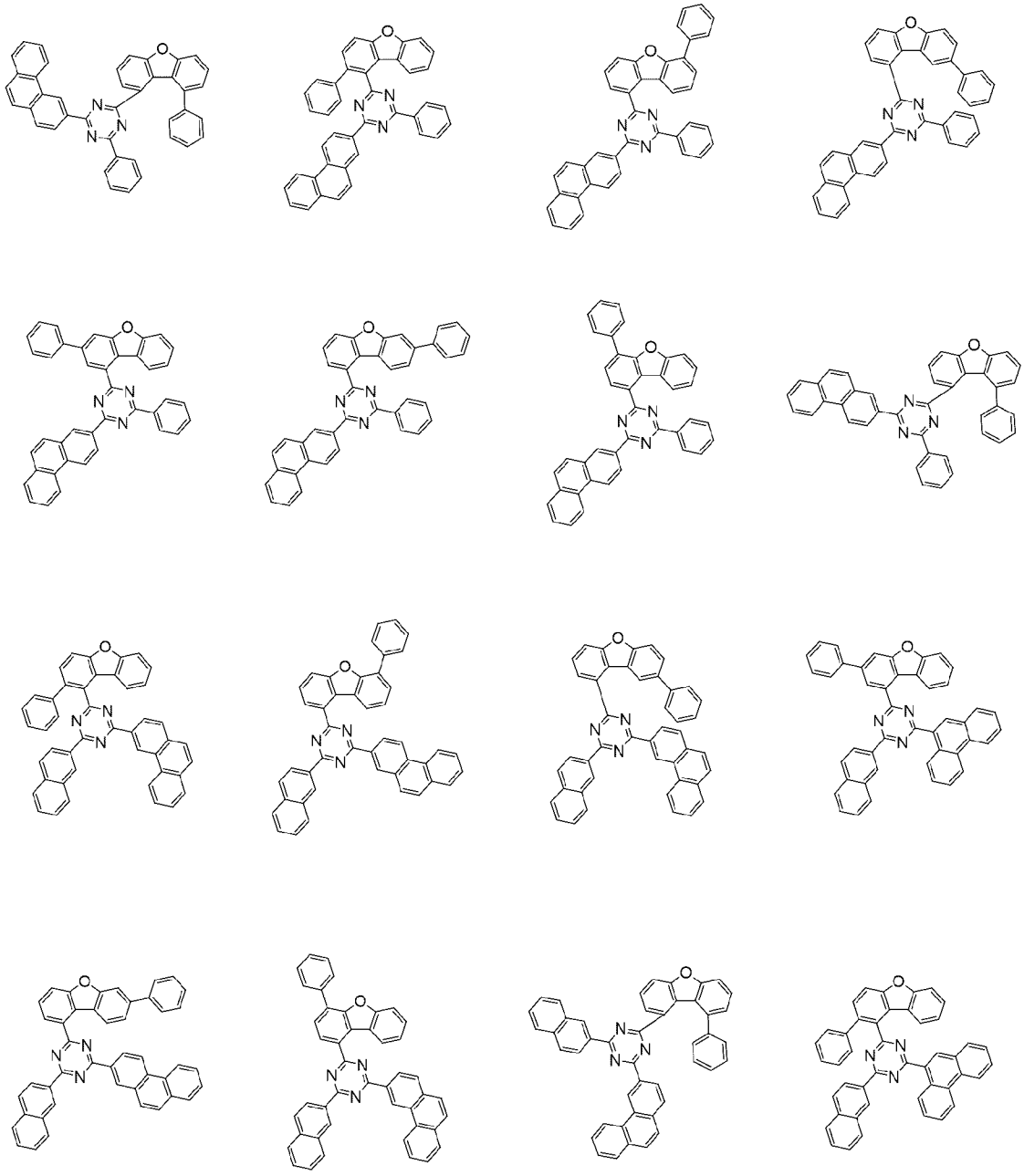
[170]



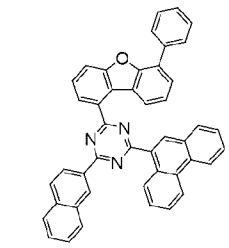
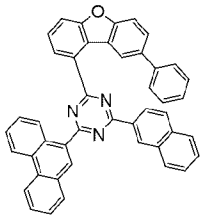
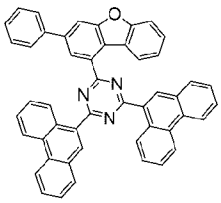
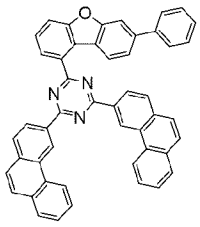
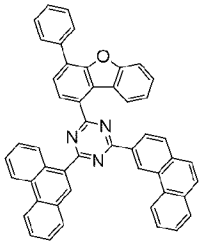
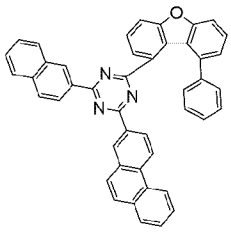
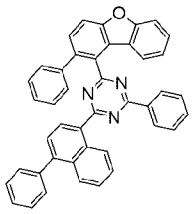
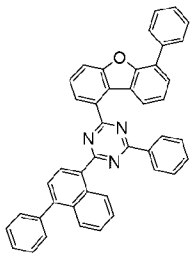
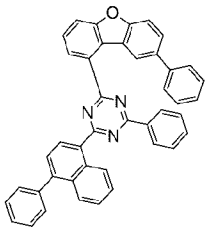
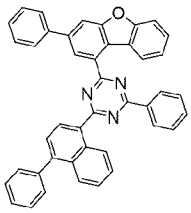
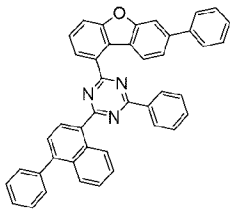
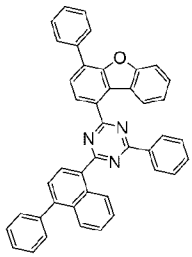
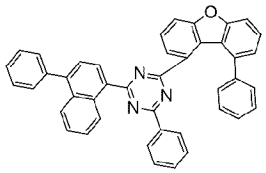
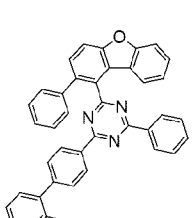
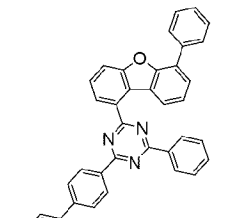
[171]

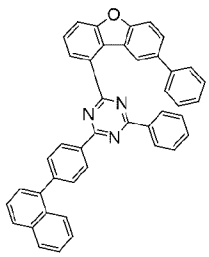


[172]

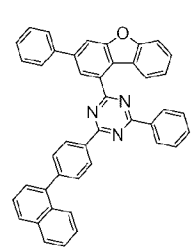
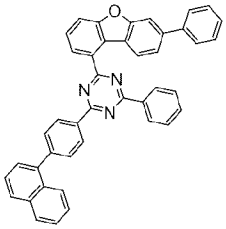
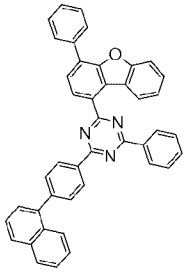
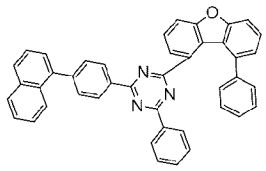
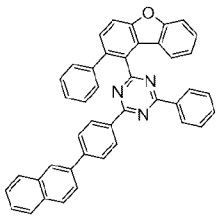
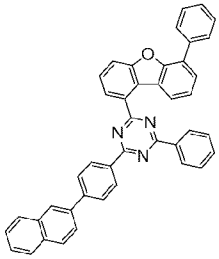
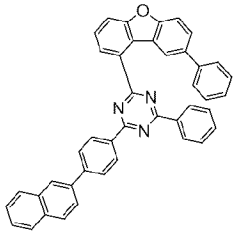
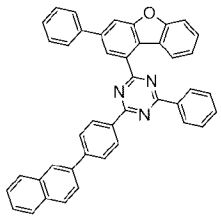
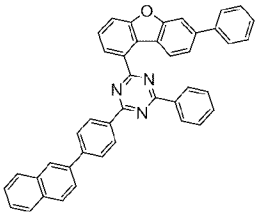
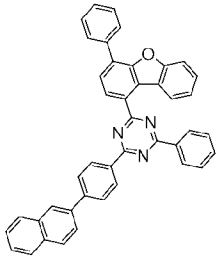
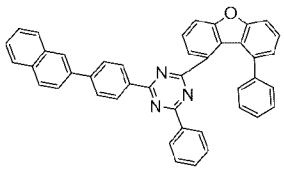
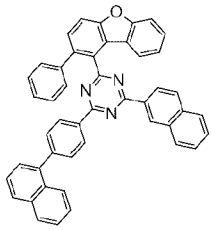
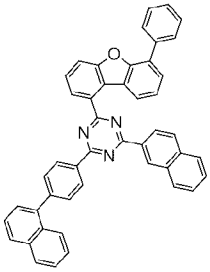
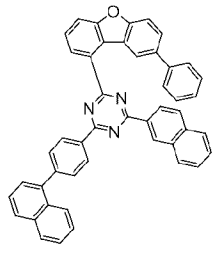
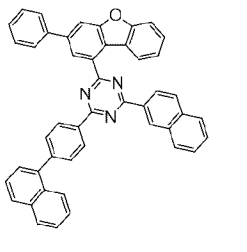
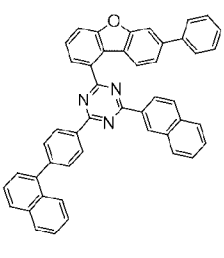


[173]

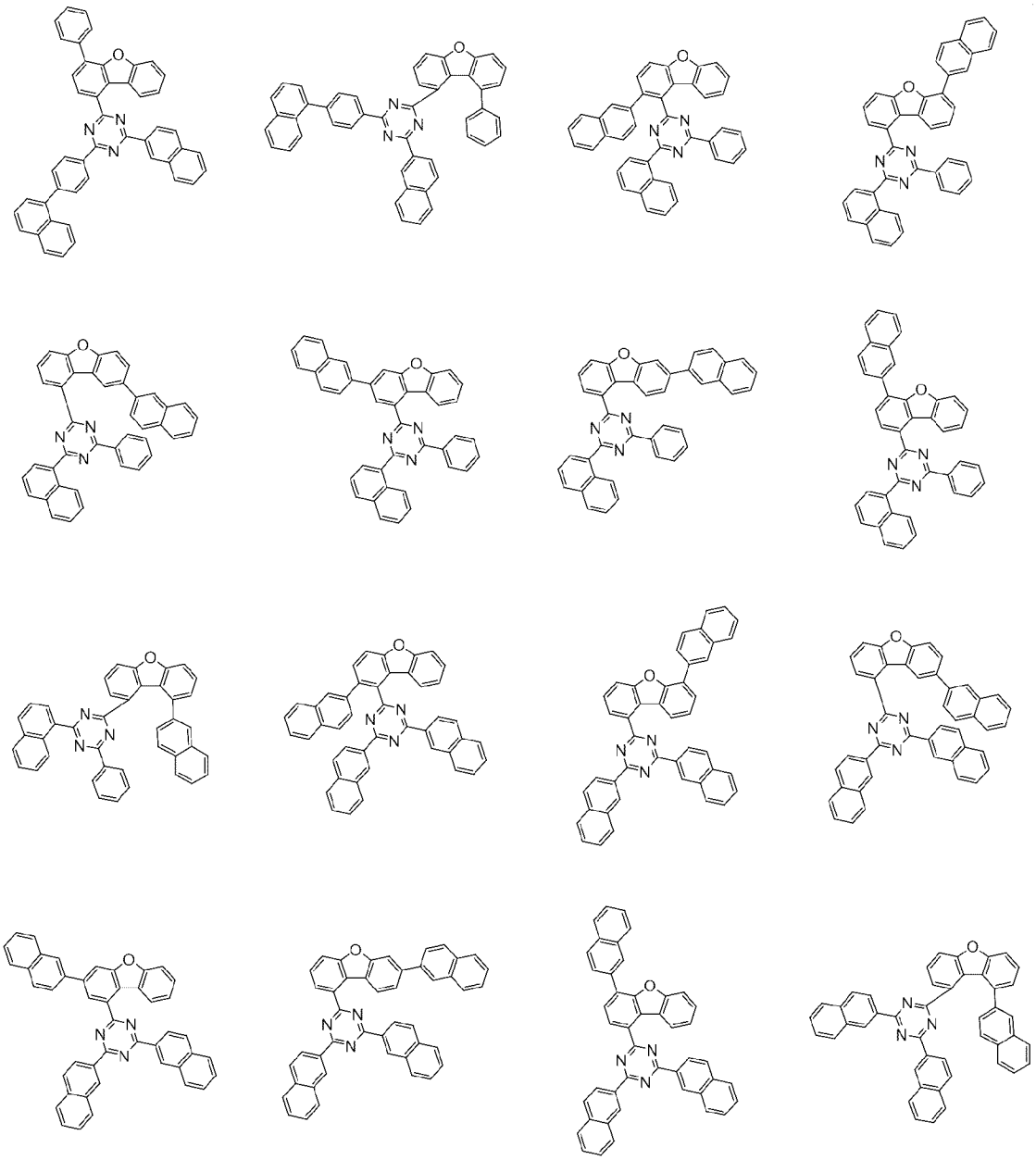


















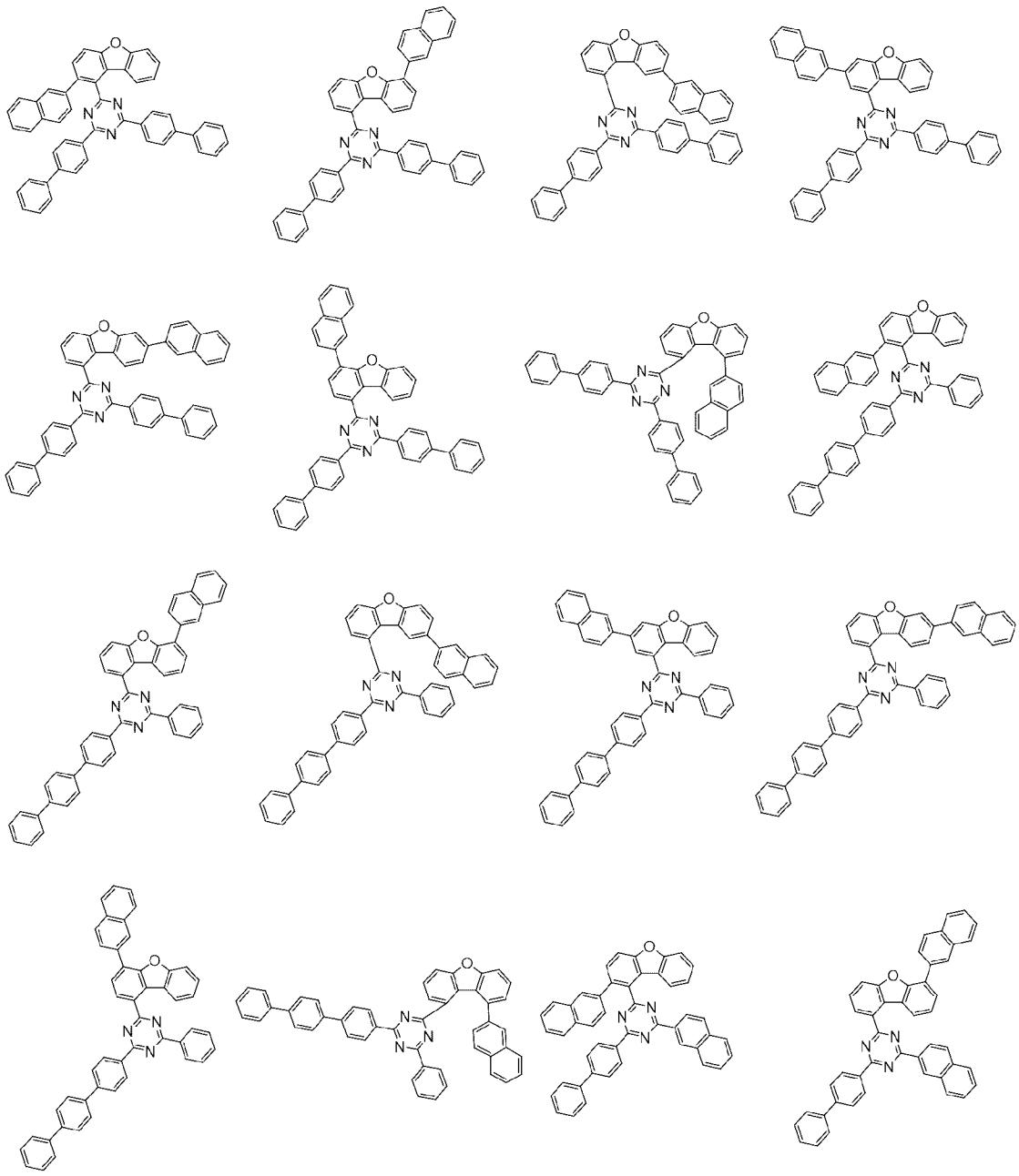
[174]

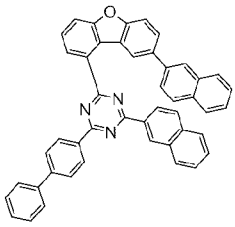
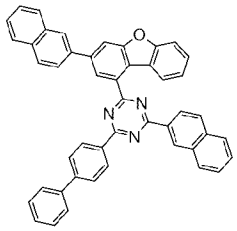
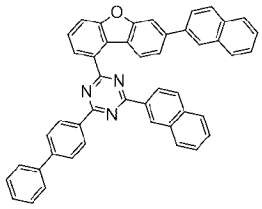
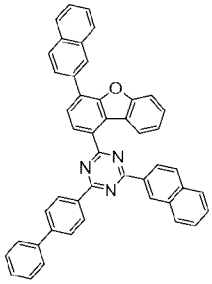
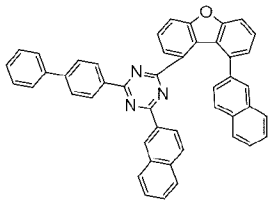
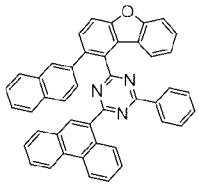
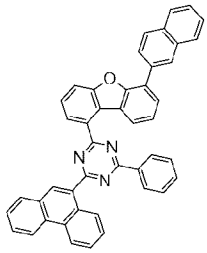
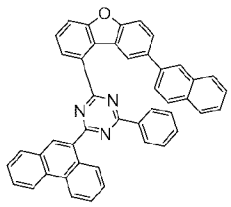
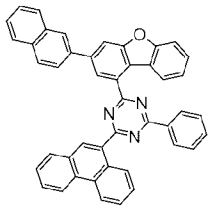
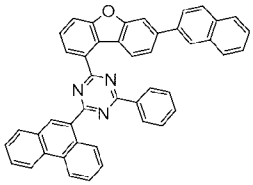
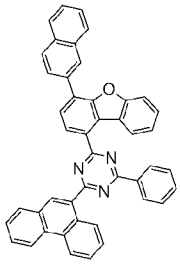
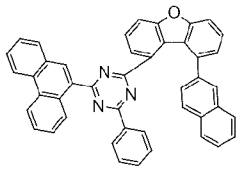
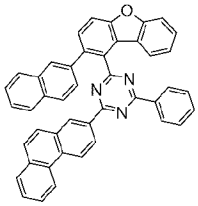
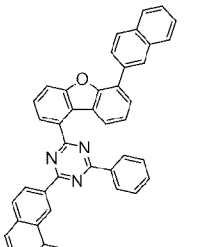
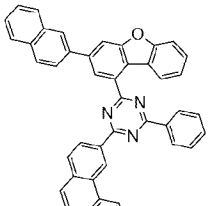
[175]

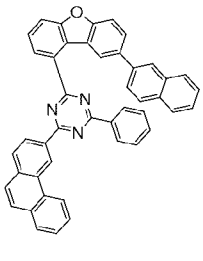


[176]

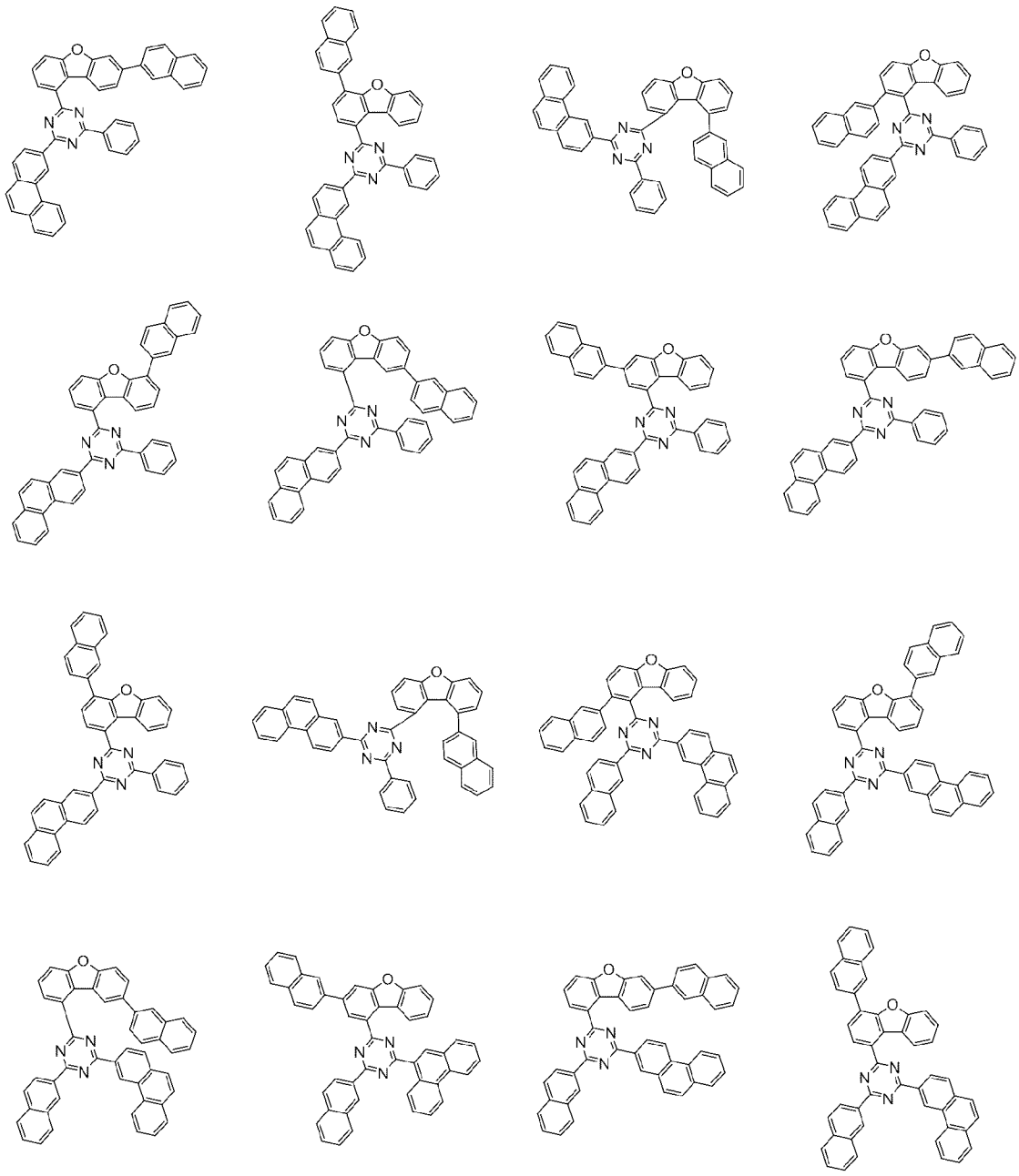


[177]

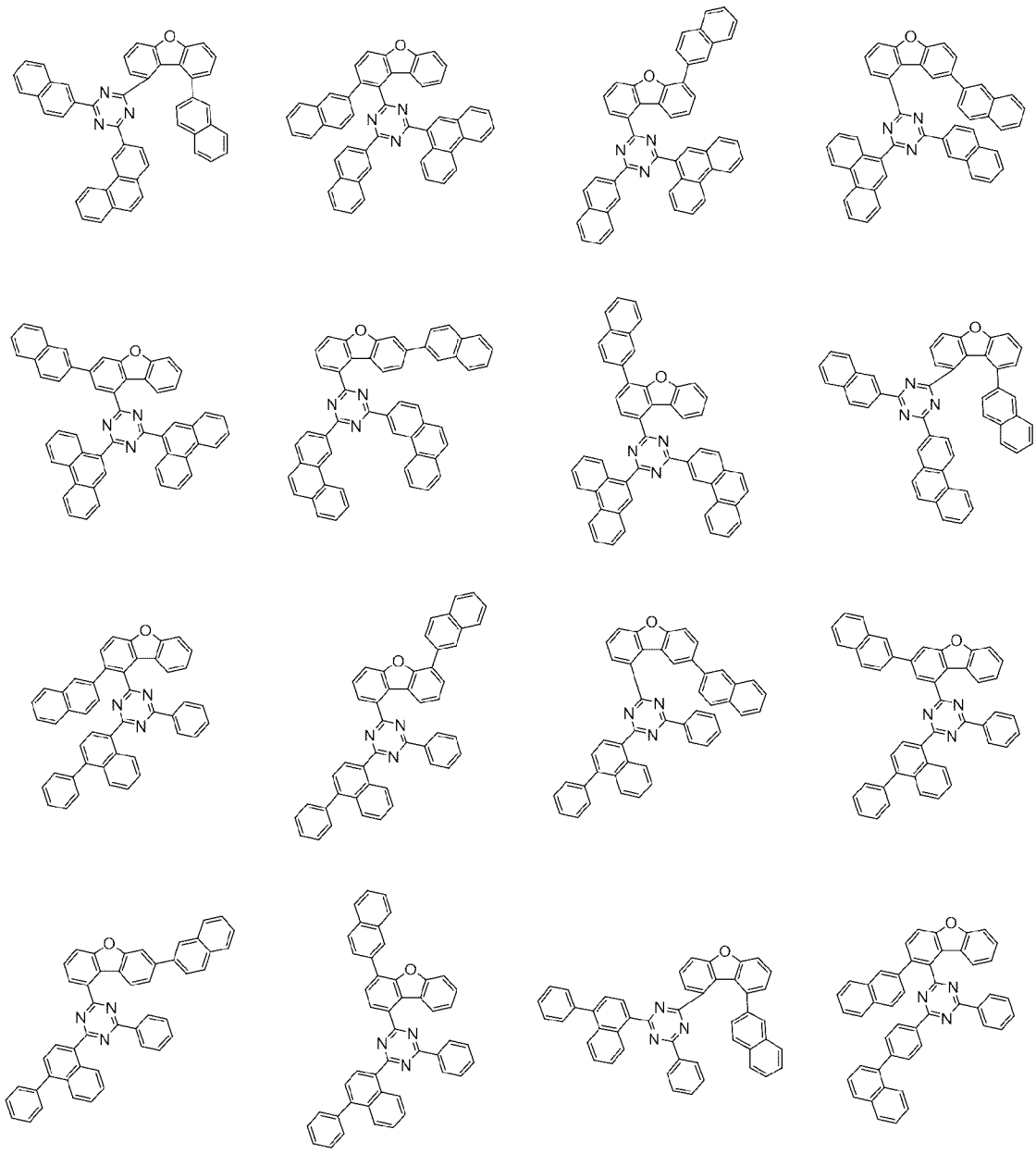


















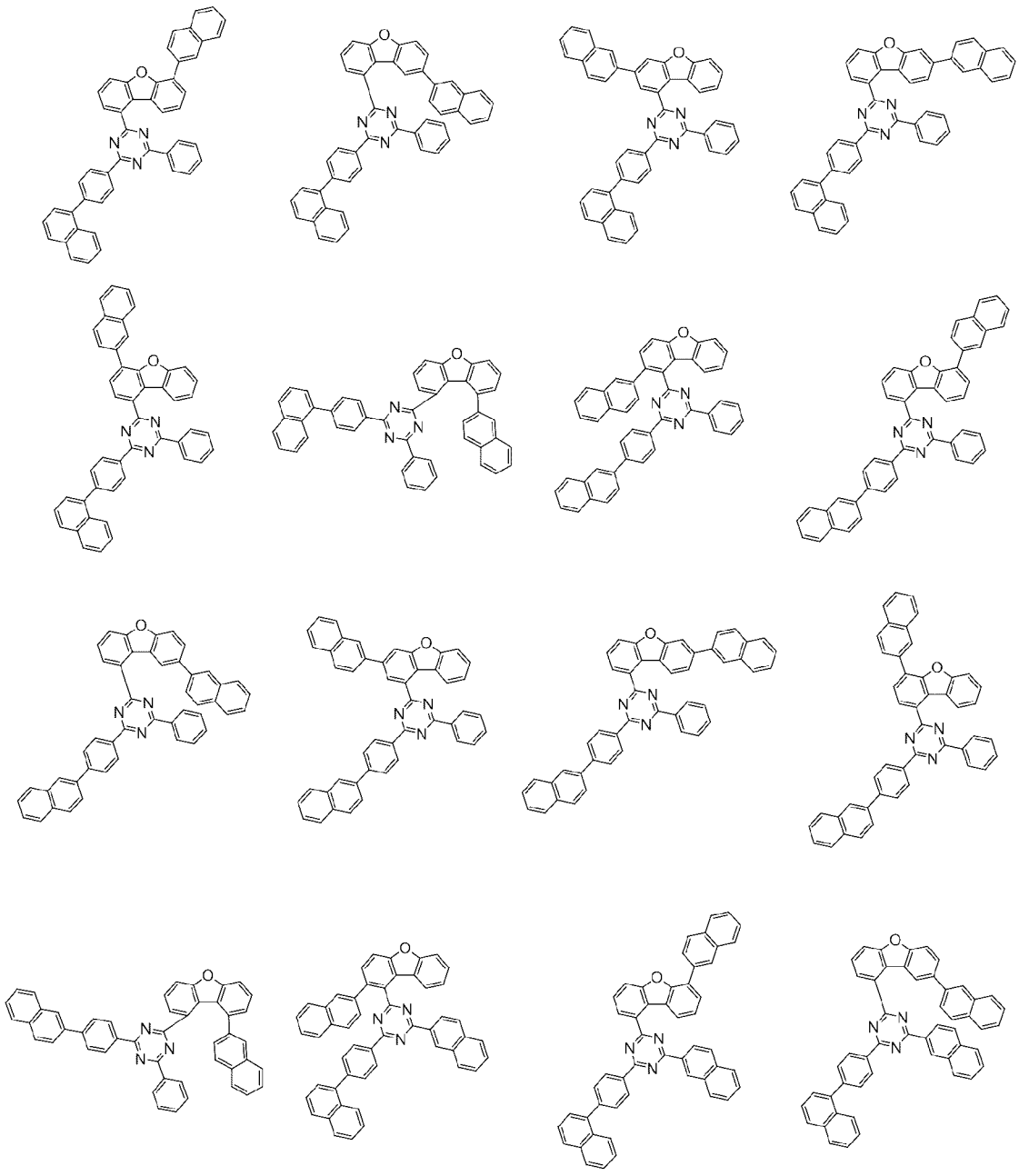
[178]



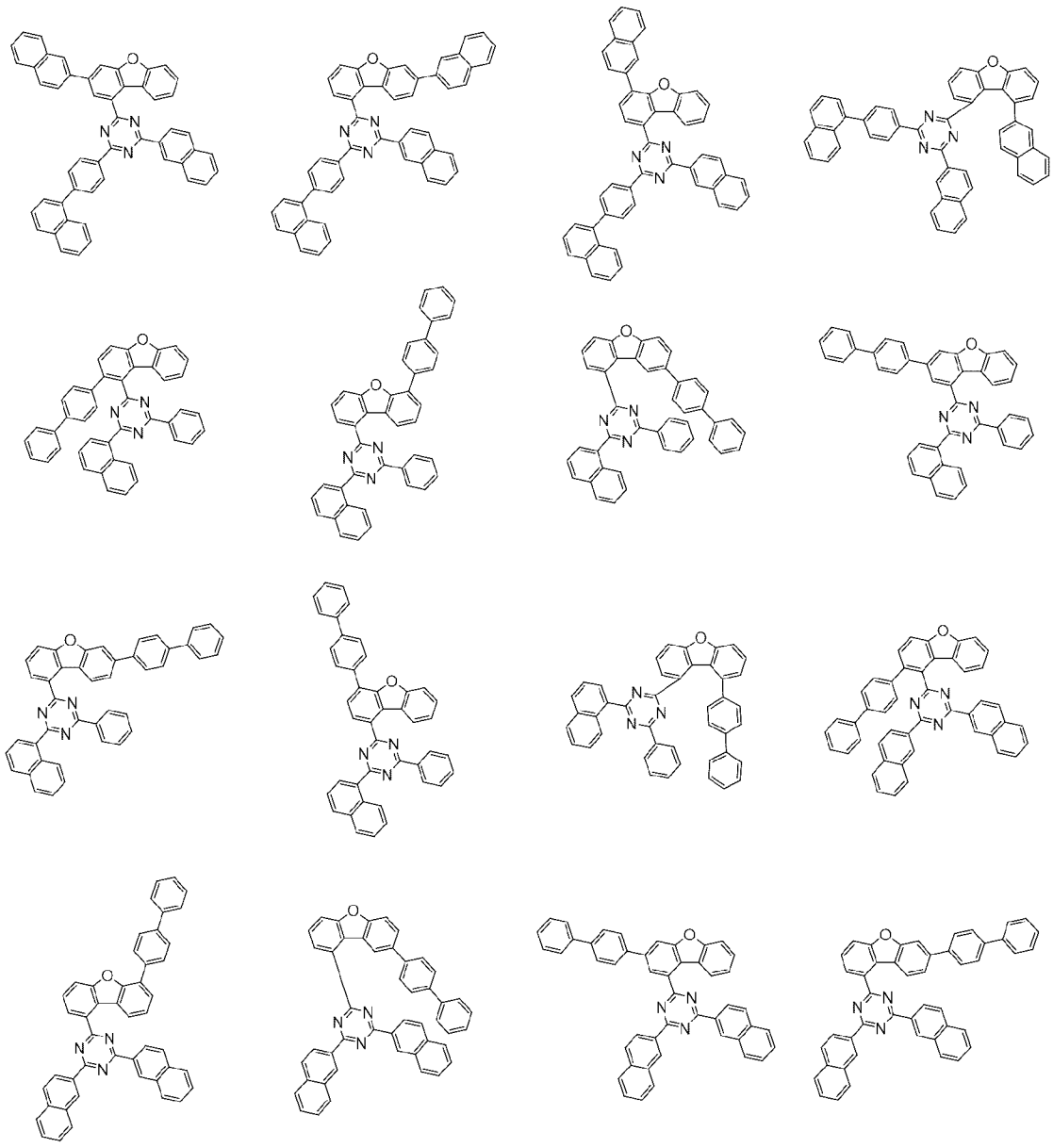
[179]



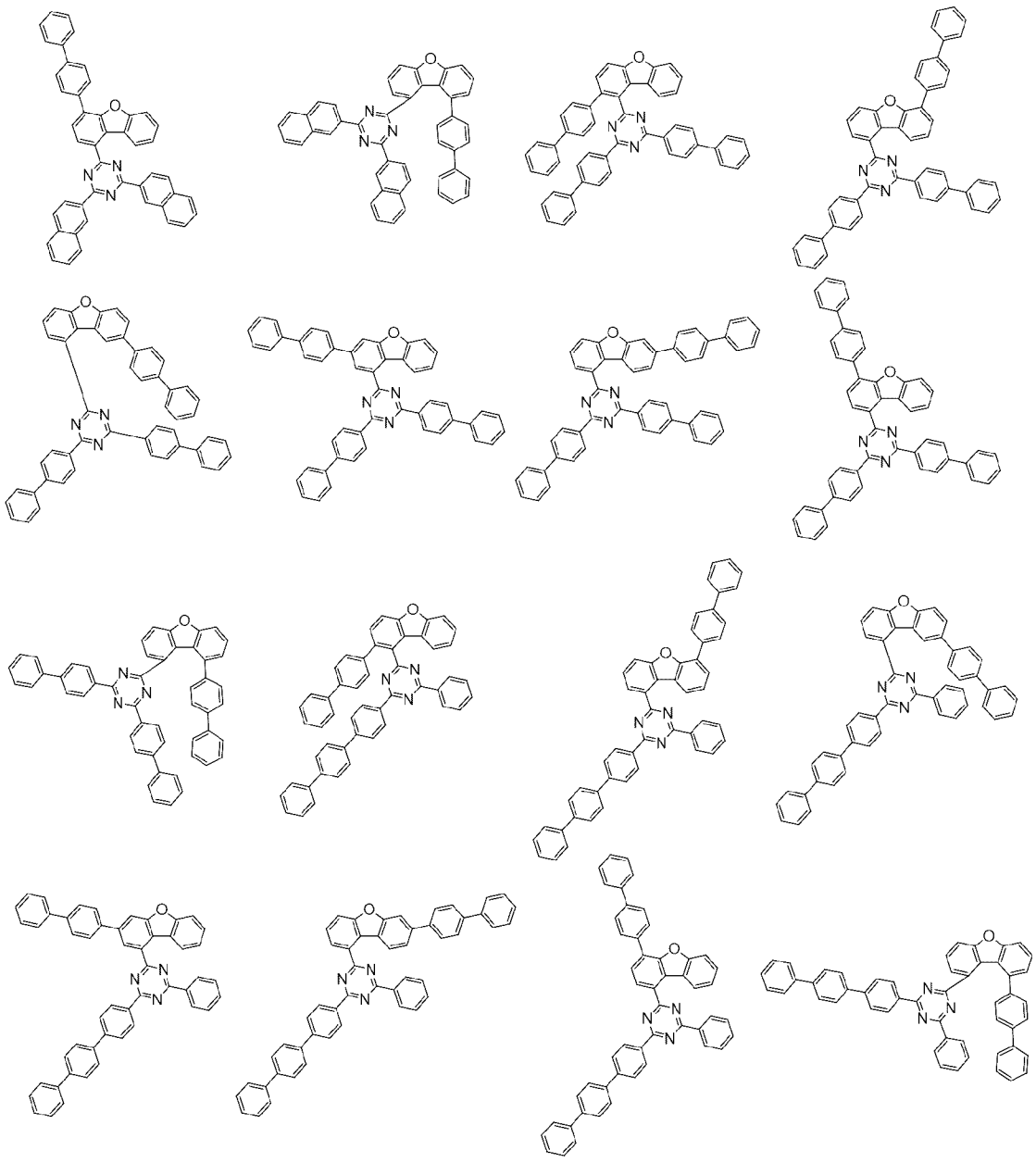
[180]



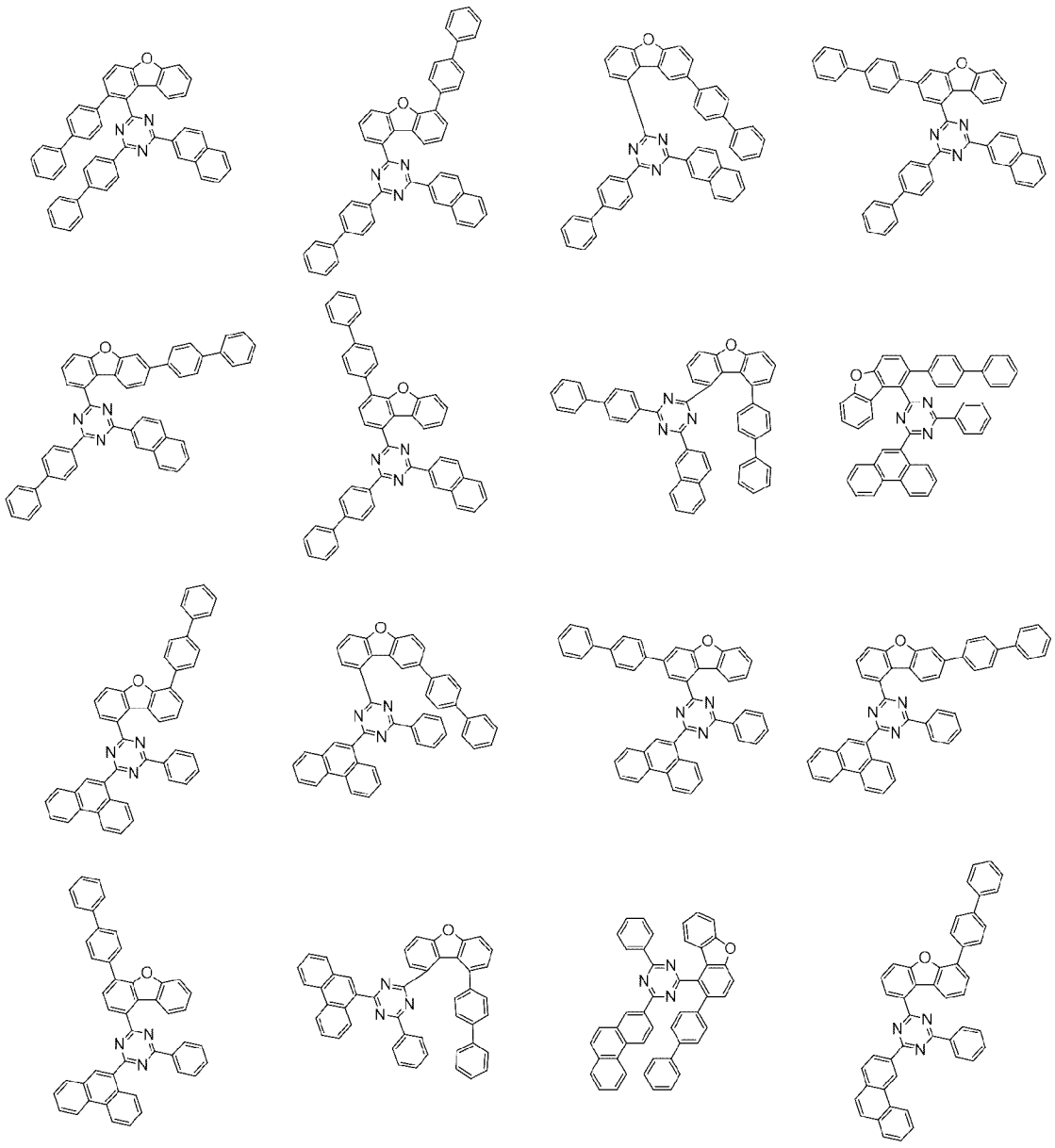
[181]



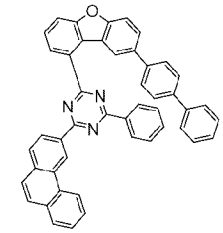
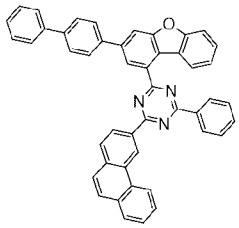
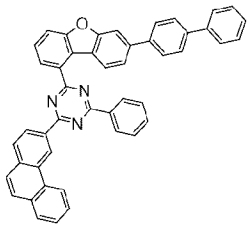
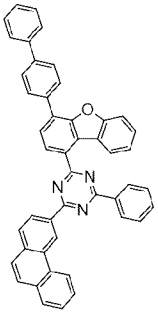
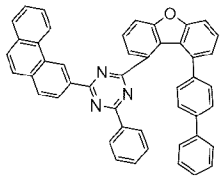
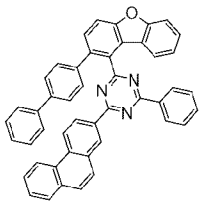
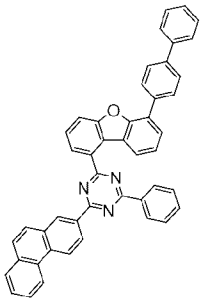
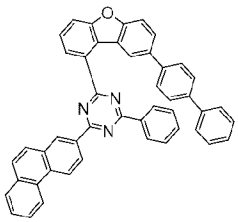
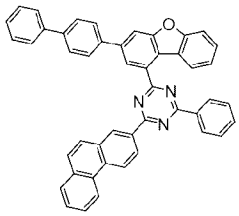
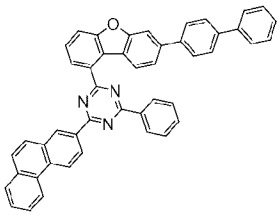
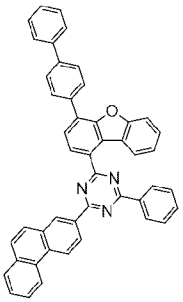
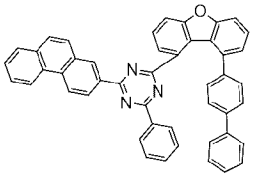
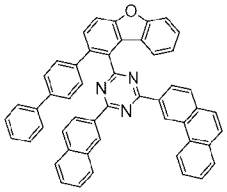
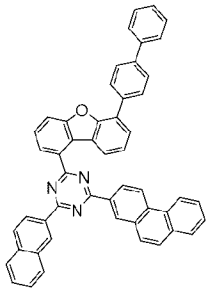
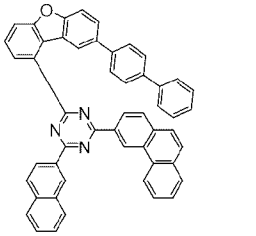
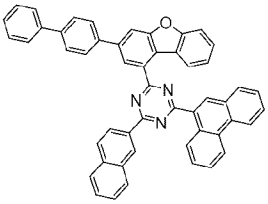
[182]



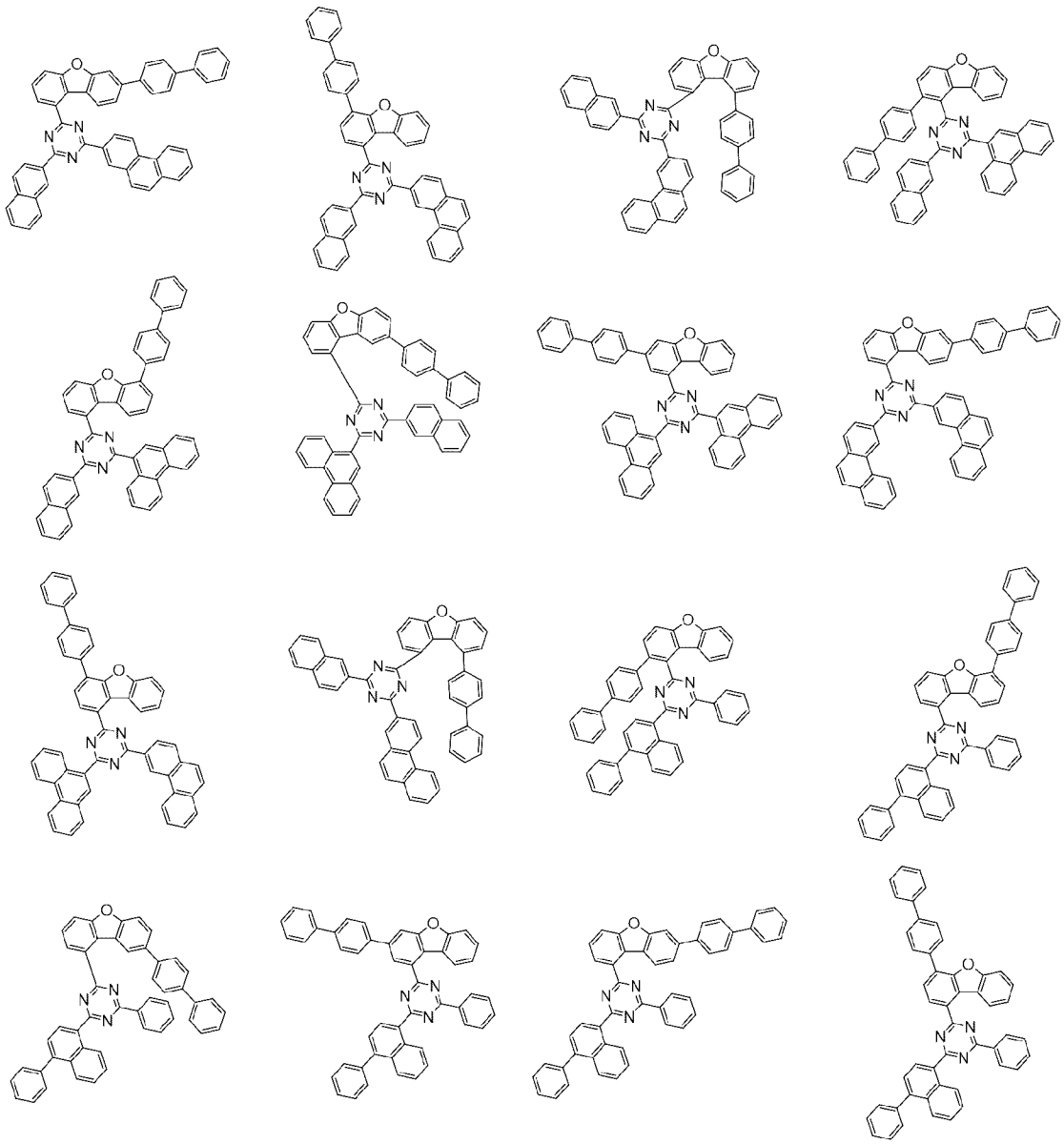
[183]



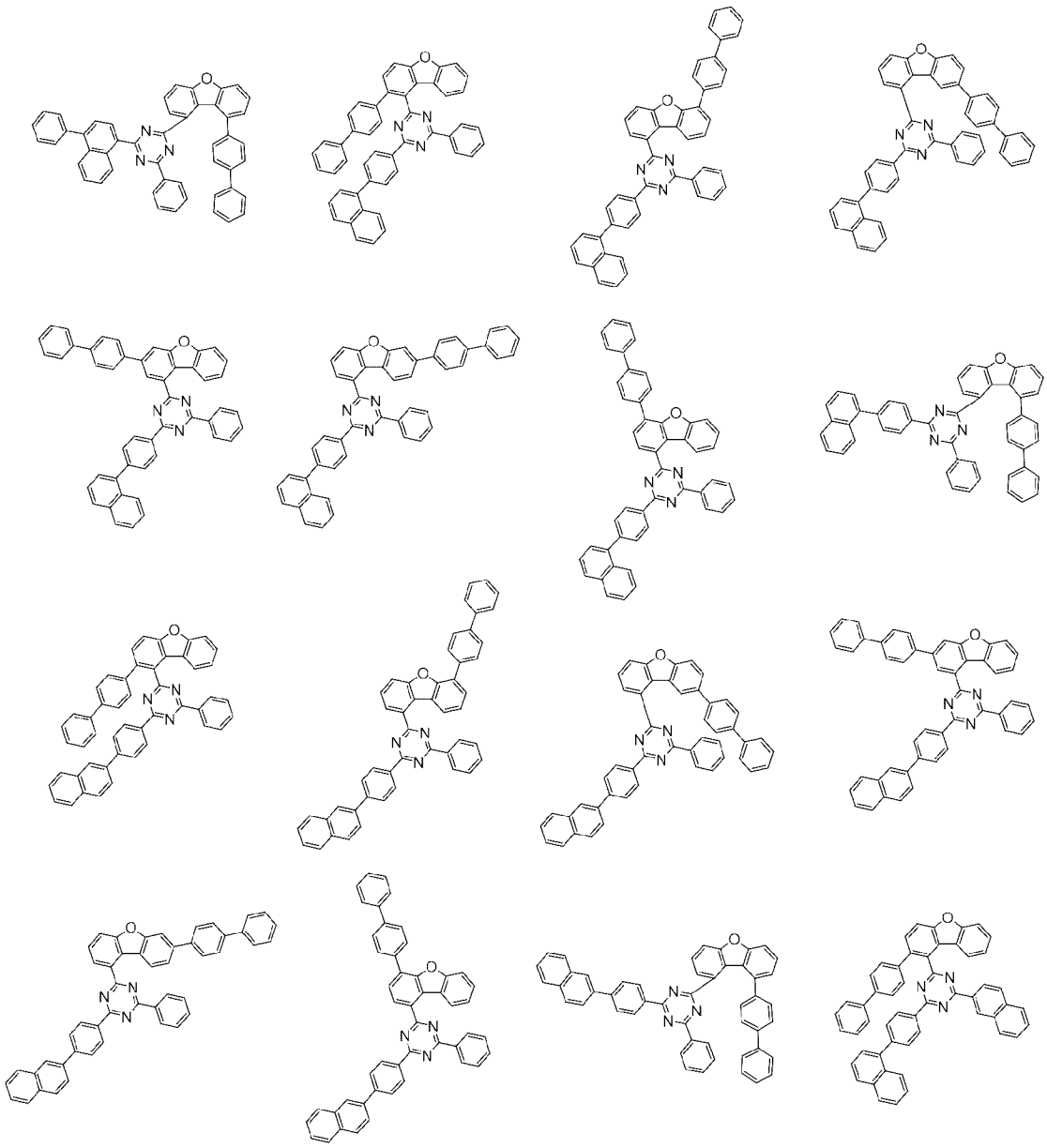
[184]

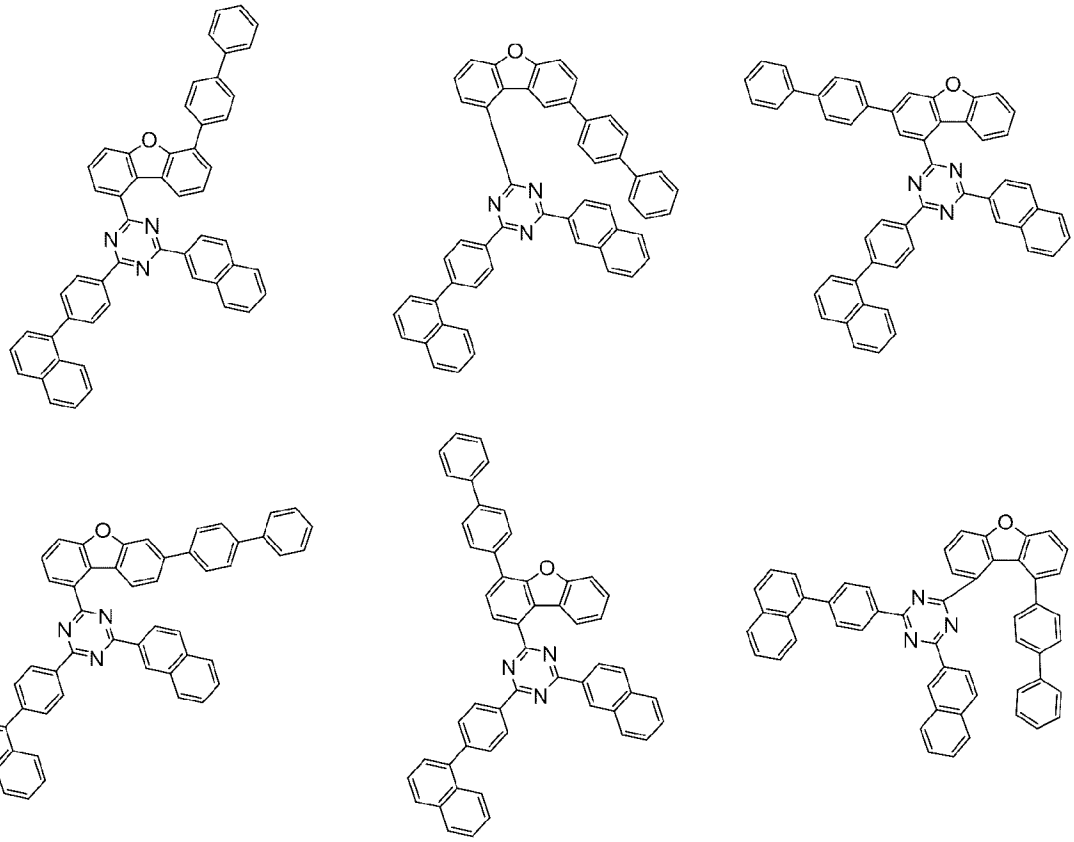
[185]



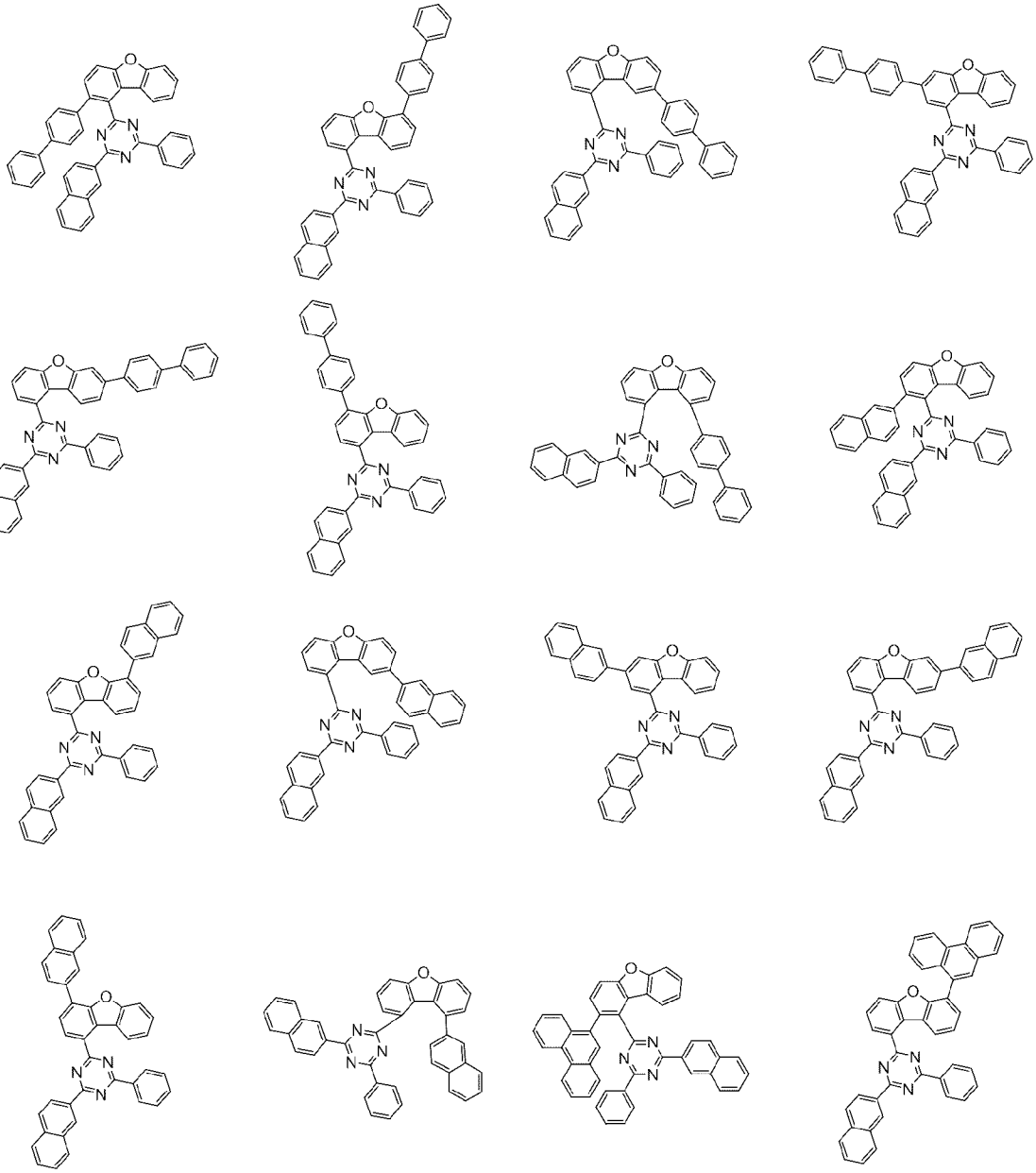
[186]



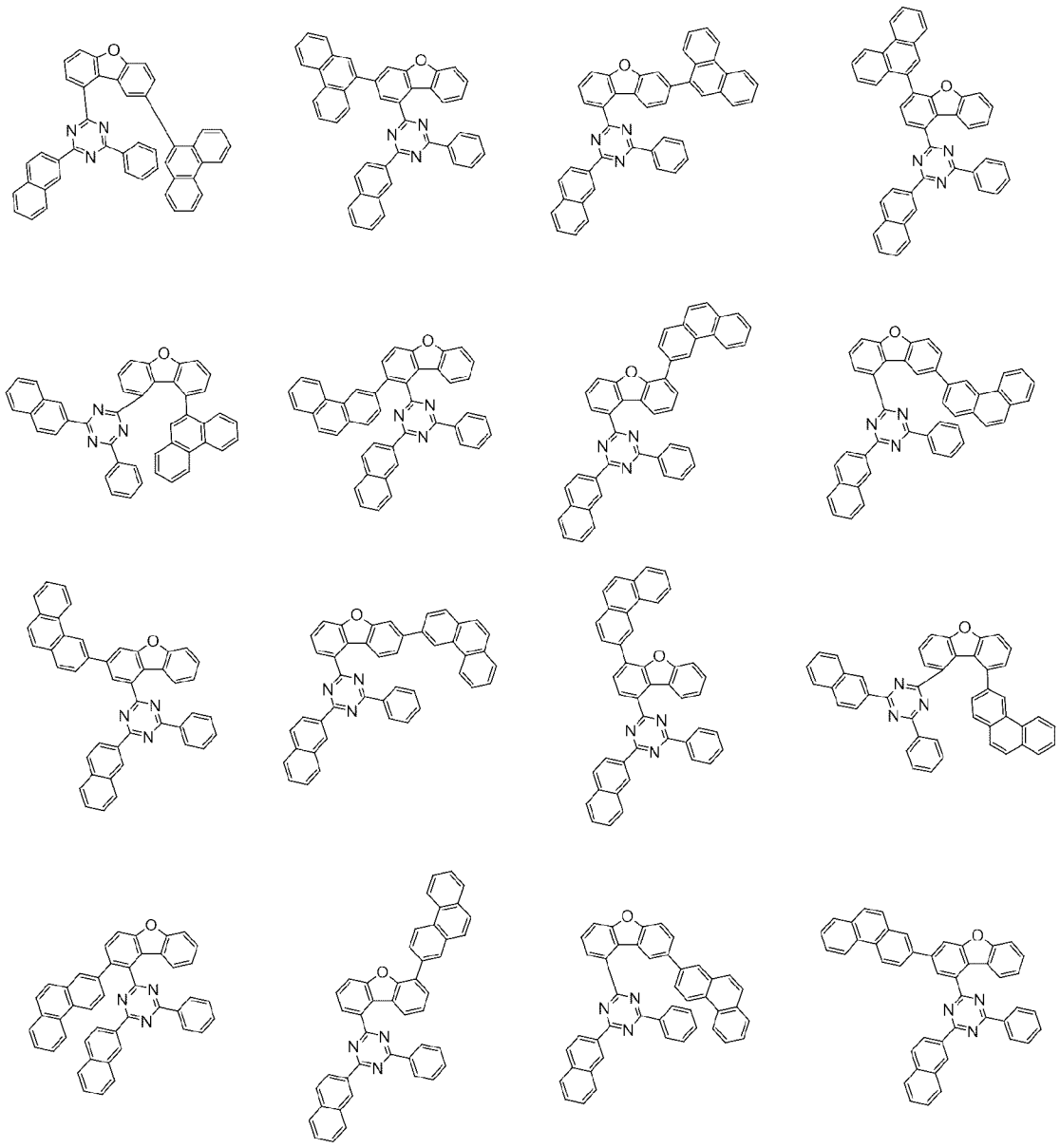
[187]



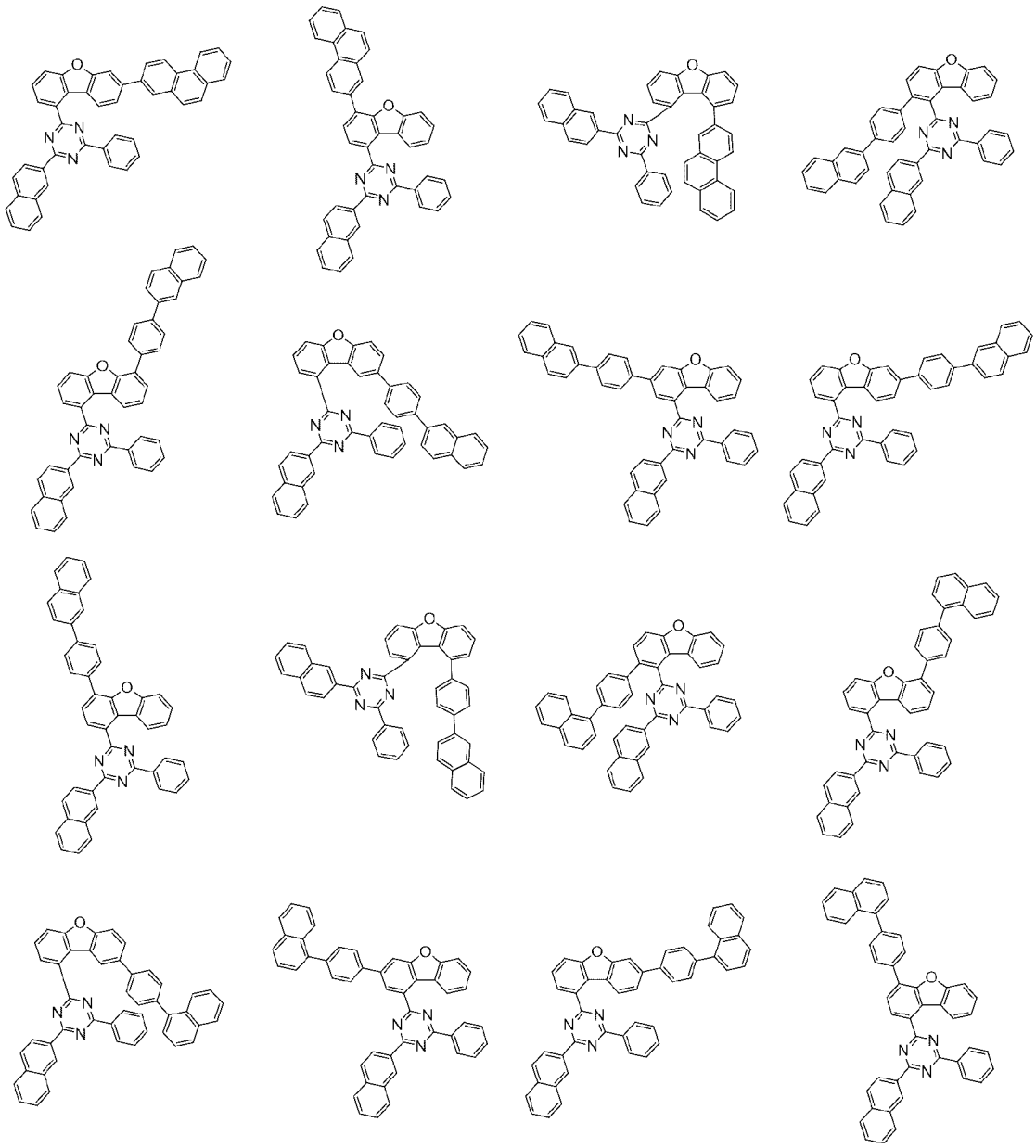
[188]



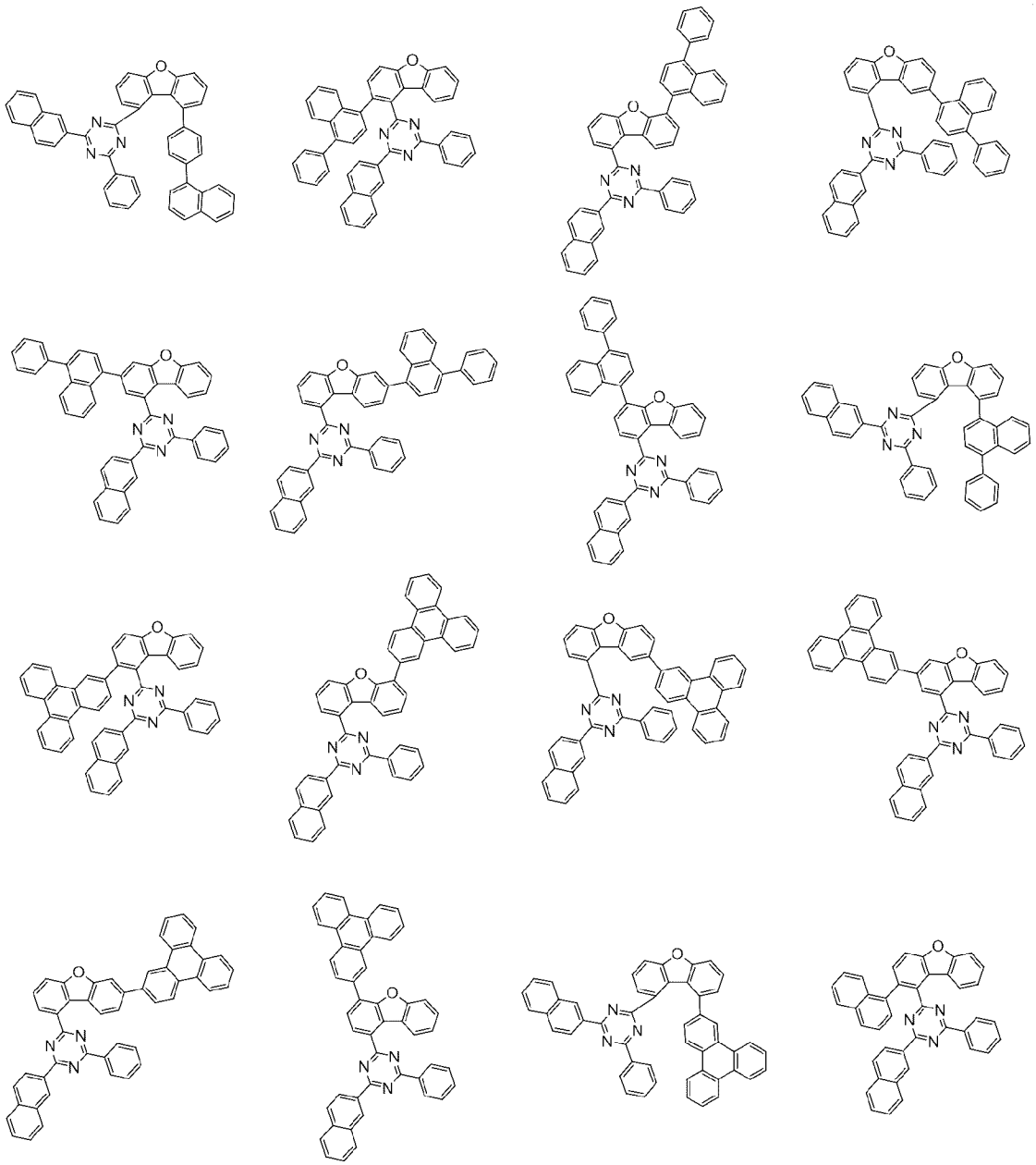
[189]



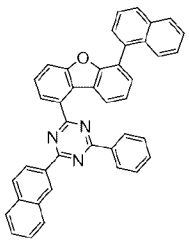
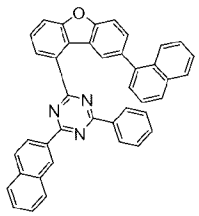
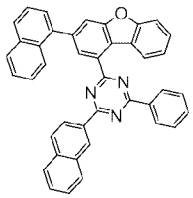
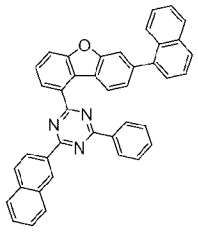
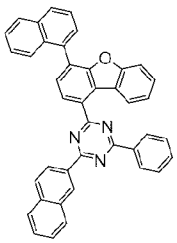
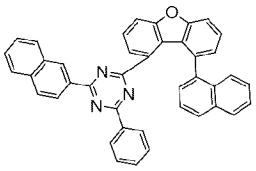
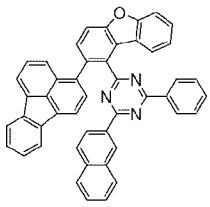
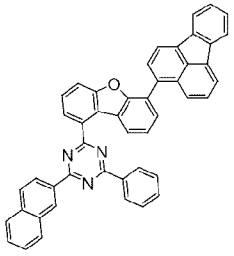
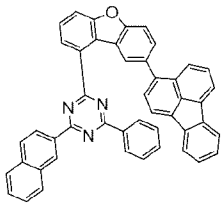
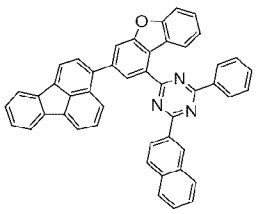
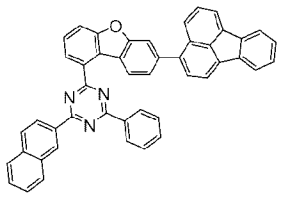
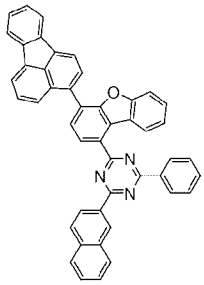
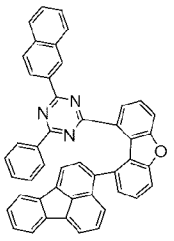
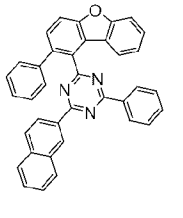
[190]



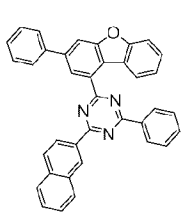
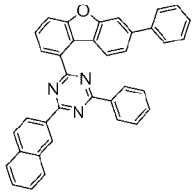
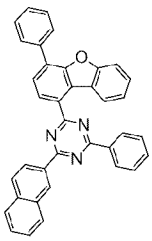
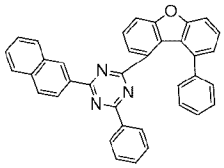
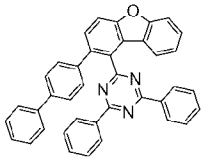
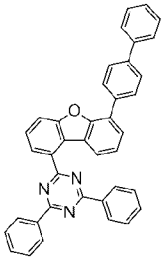
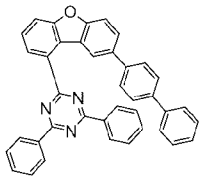
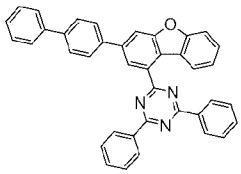
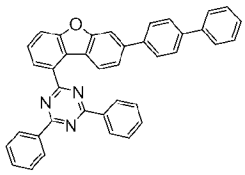
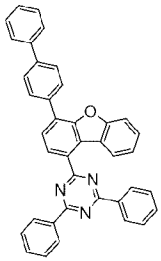
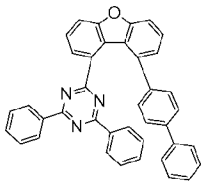
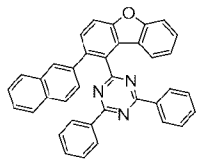
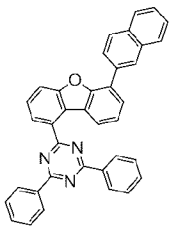
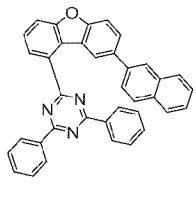
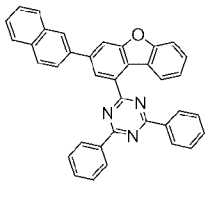
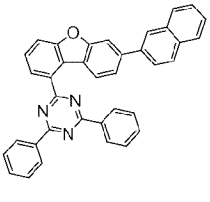
[191]



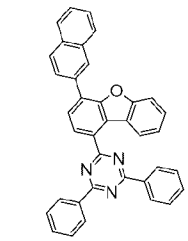
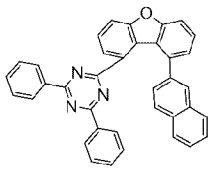
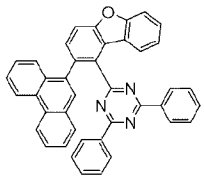
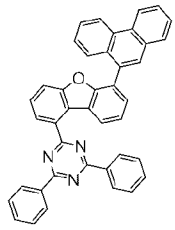
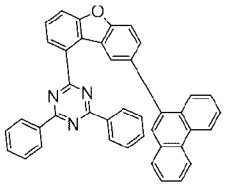
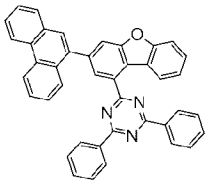
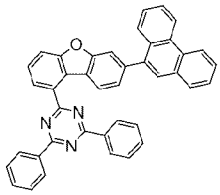
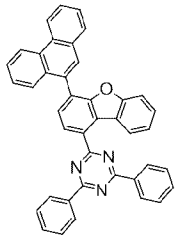
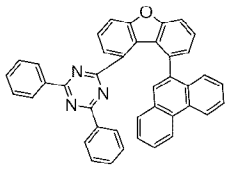
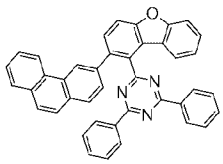
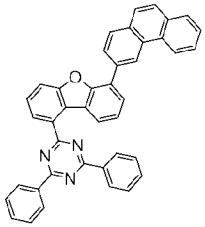
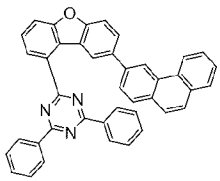
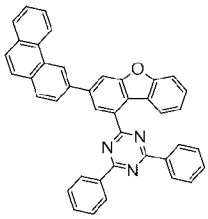
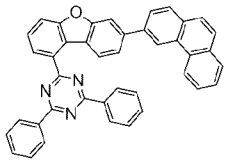
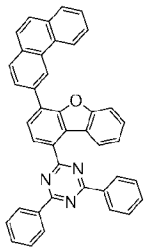
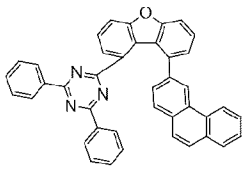
[192]

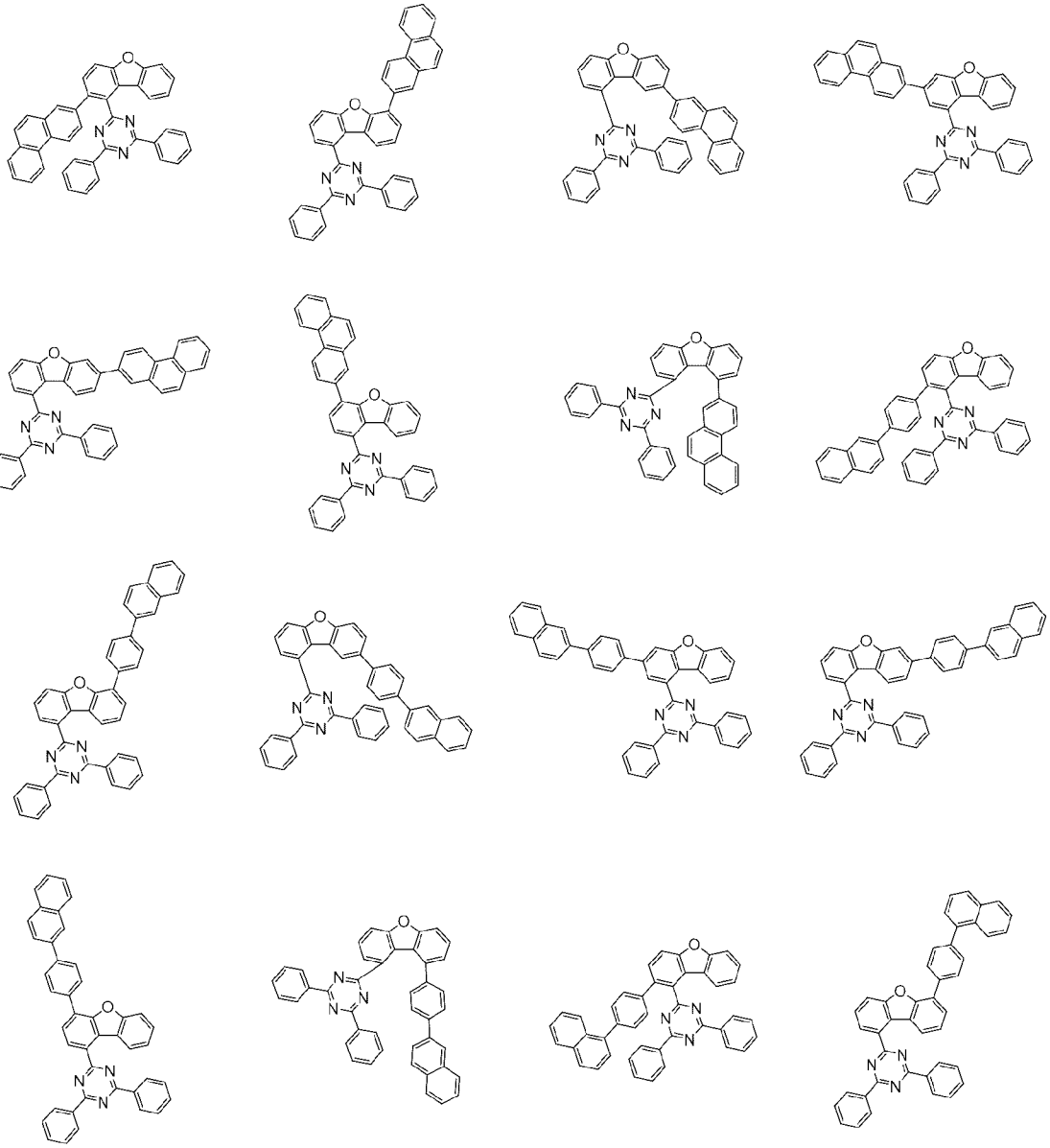
[193]

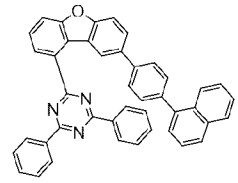
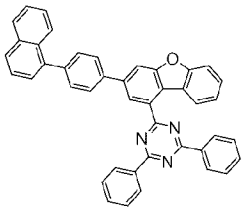
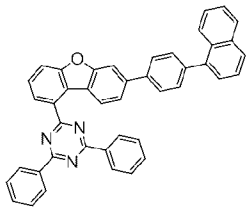
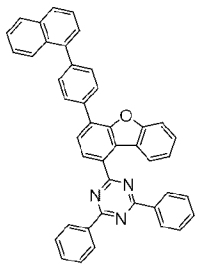
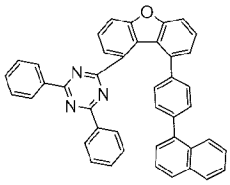
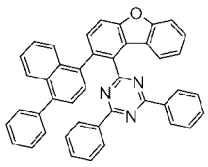
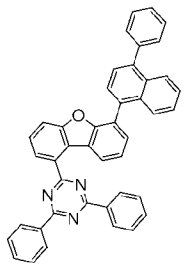
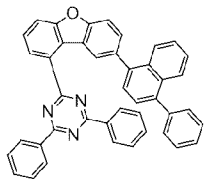
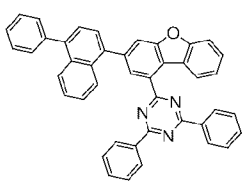
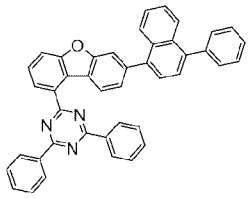
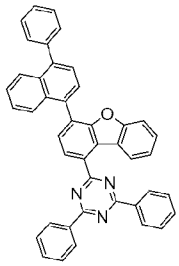
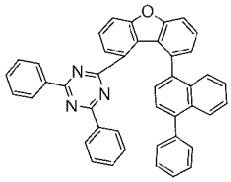
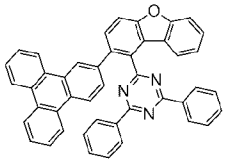
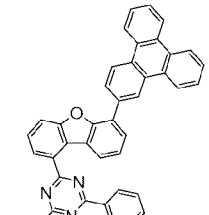
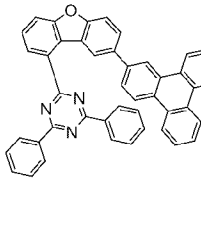
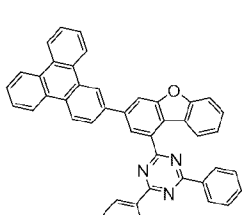
[194]

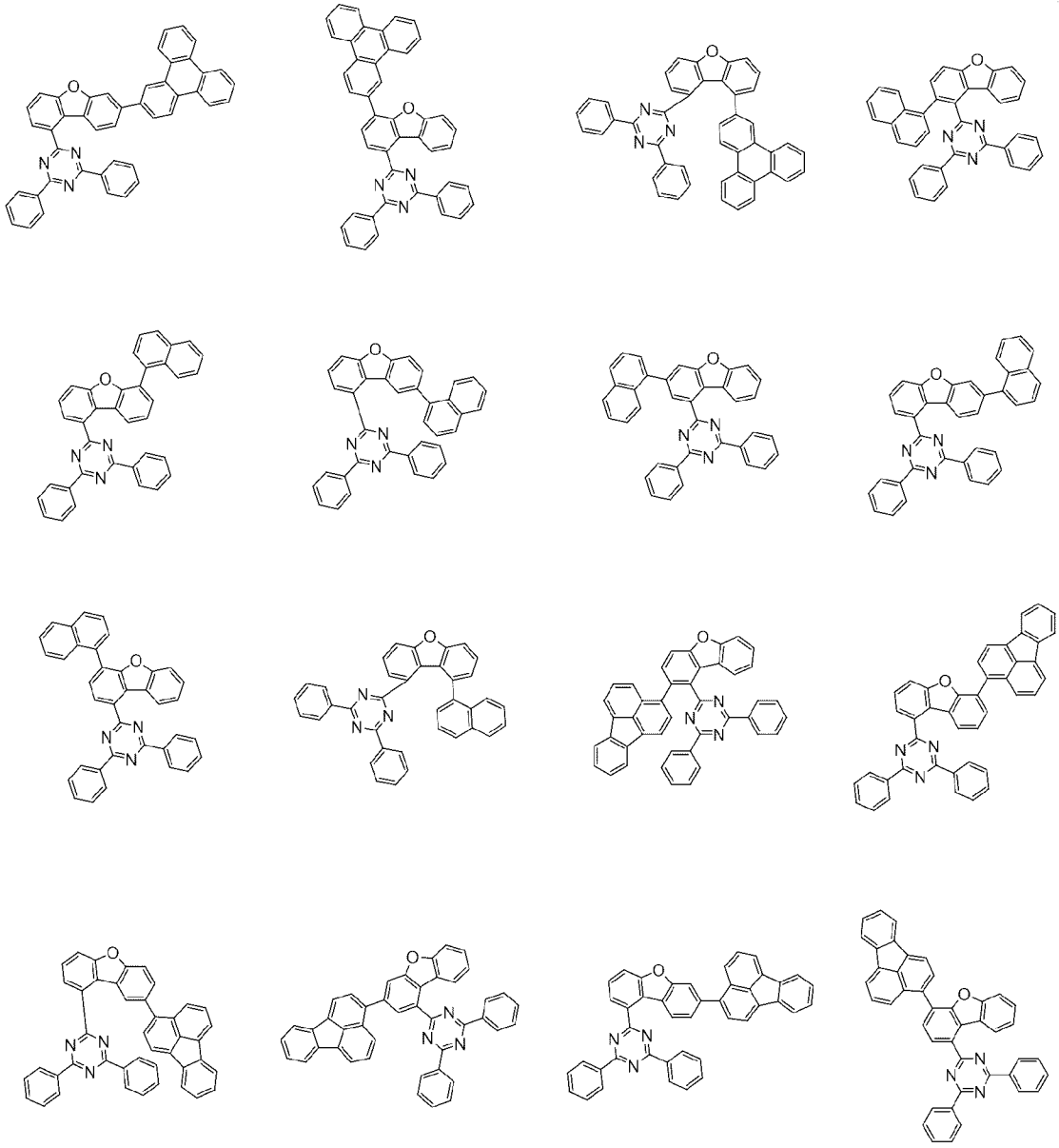
[195]



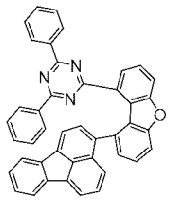
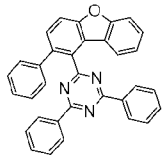
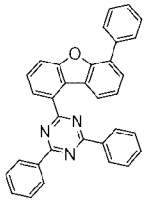
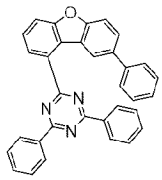
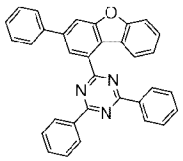
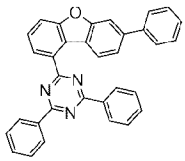
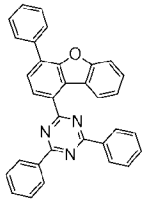
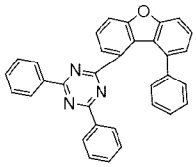
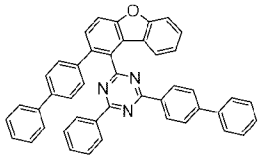
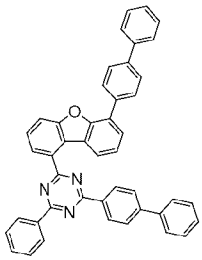
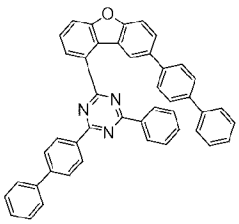
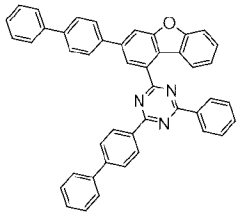
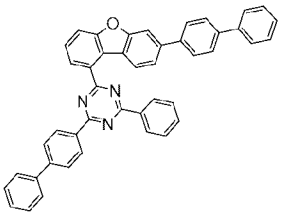
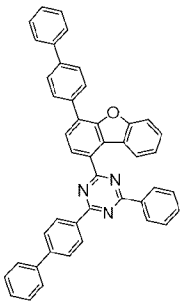
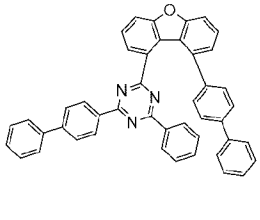
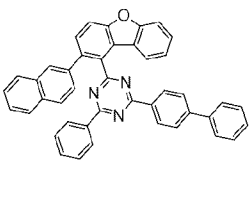
[196]

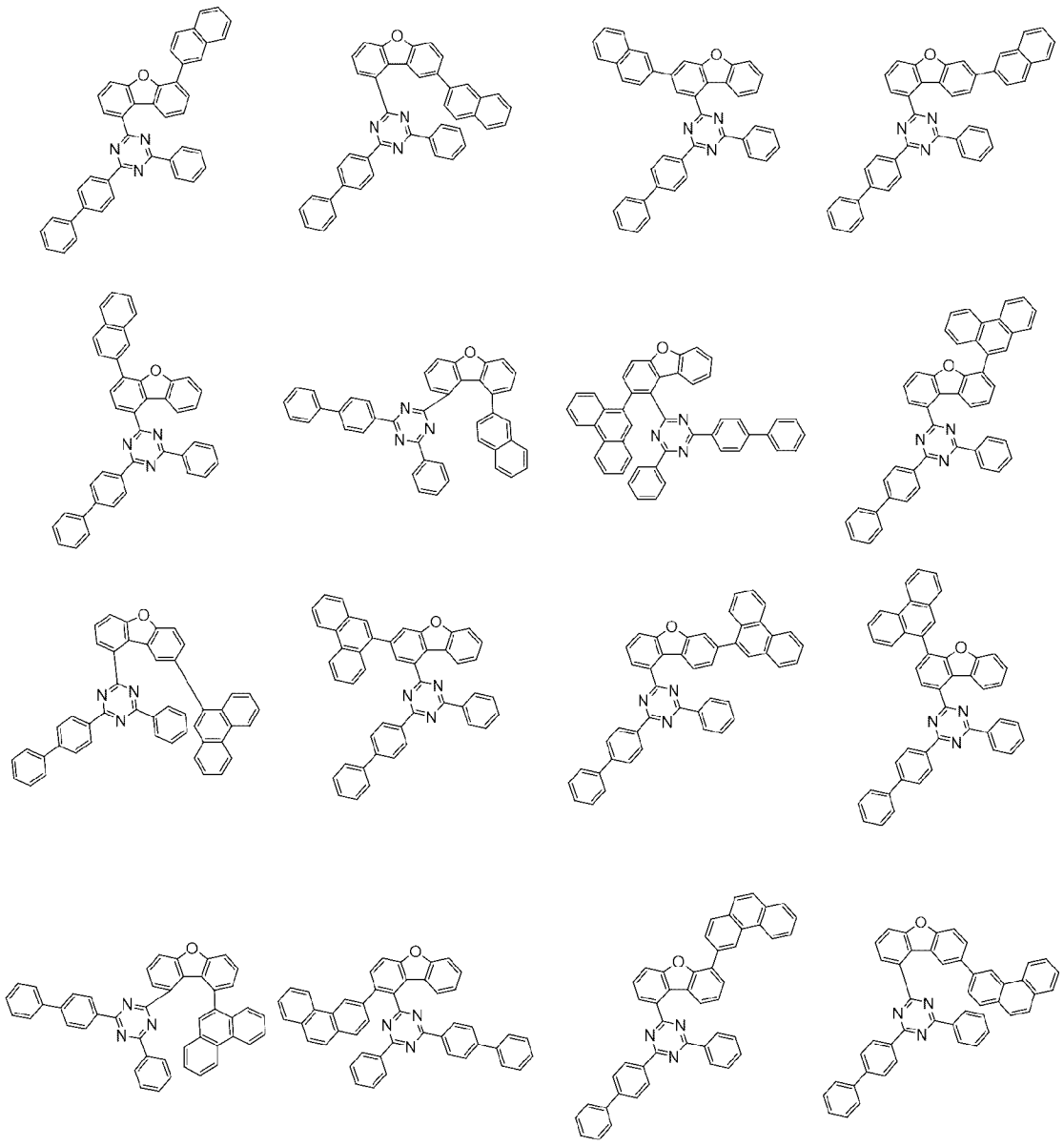
[197]



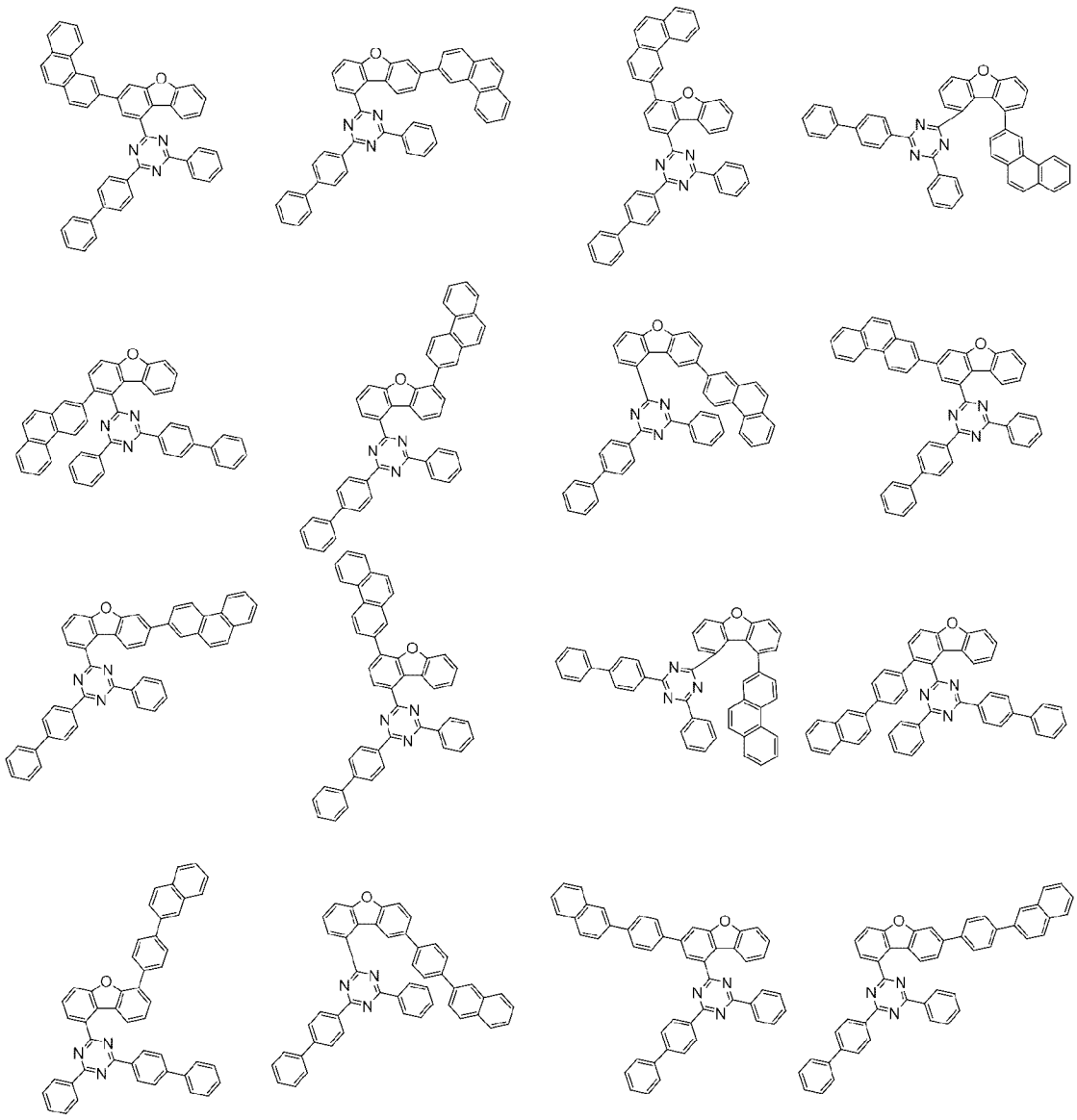
[198]

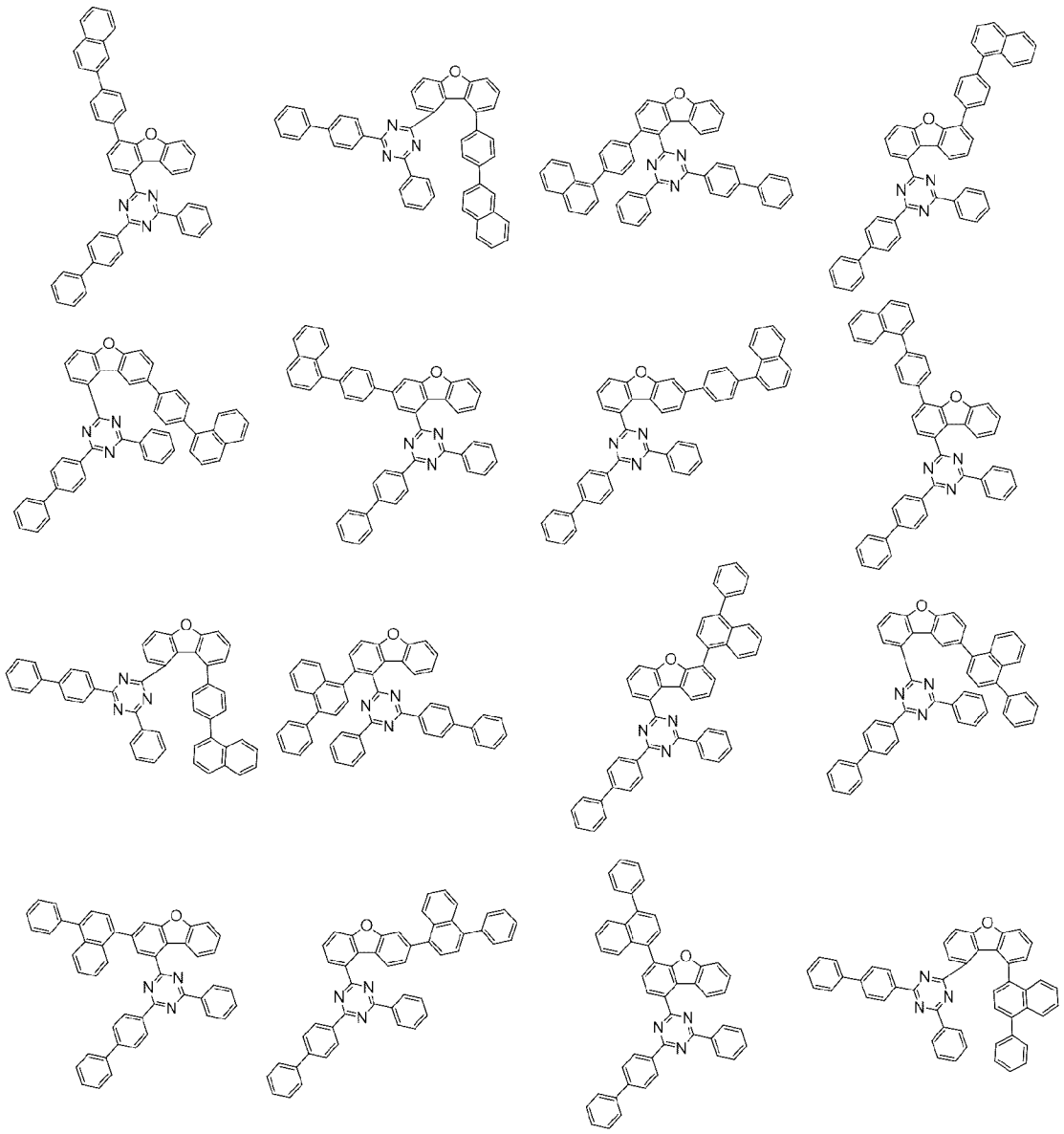
[199]



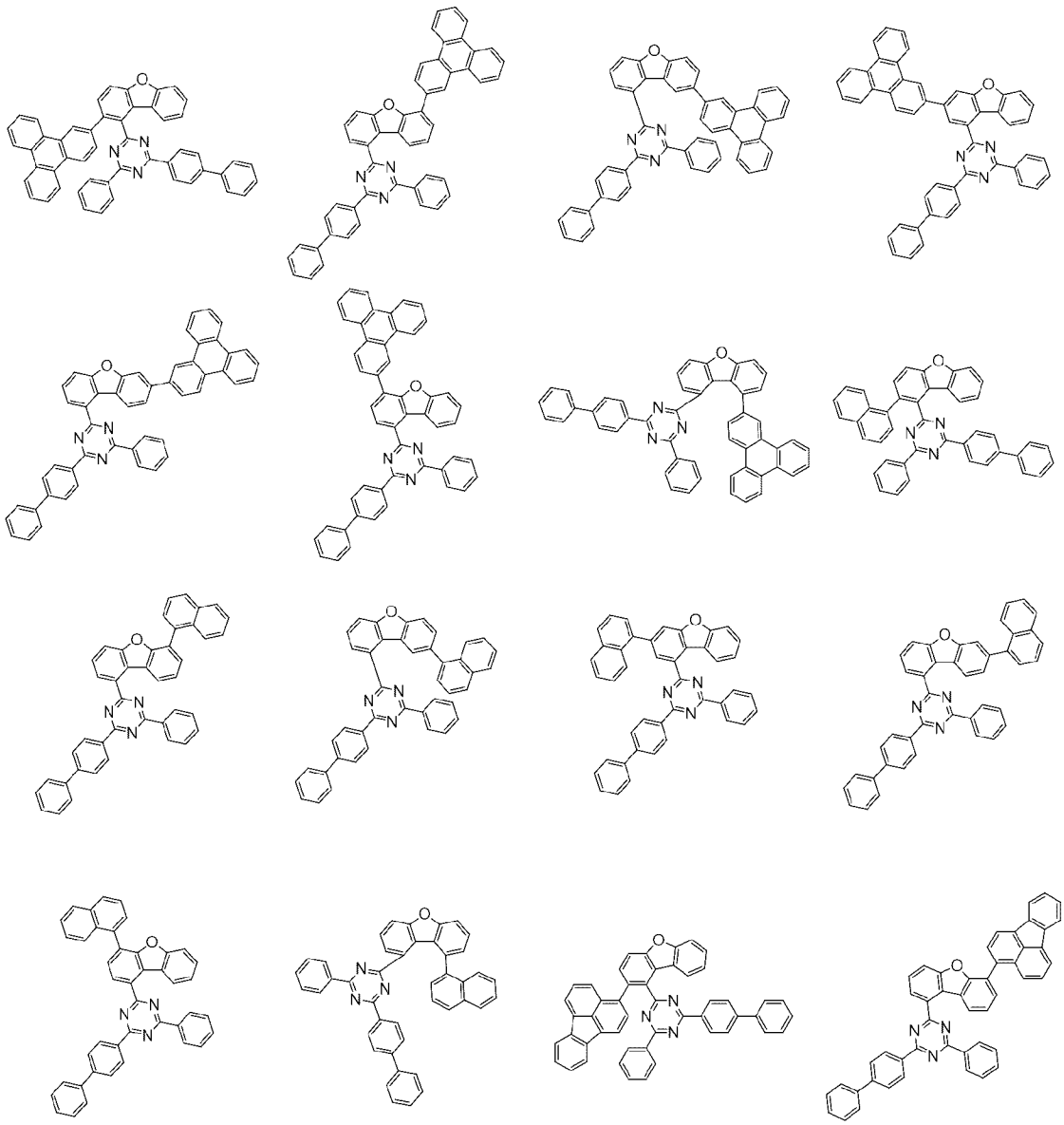
[200]



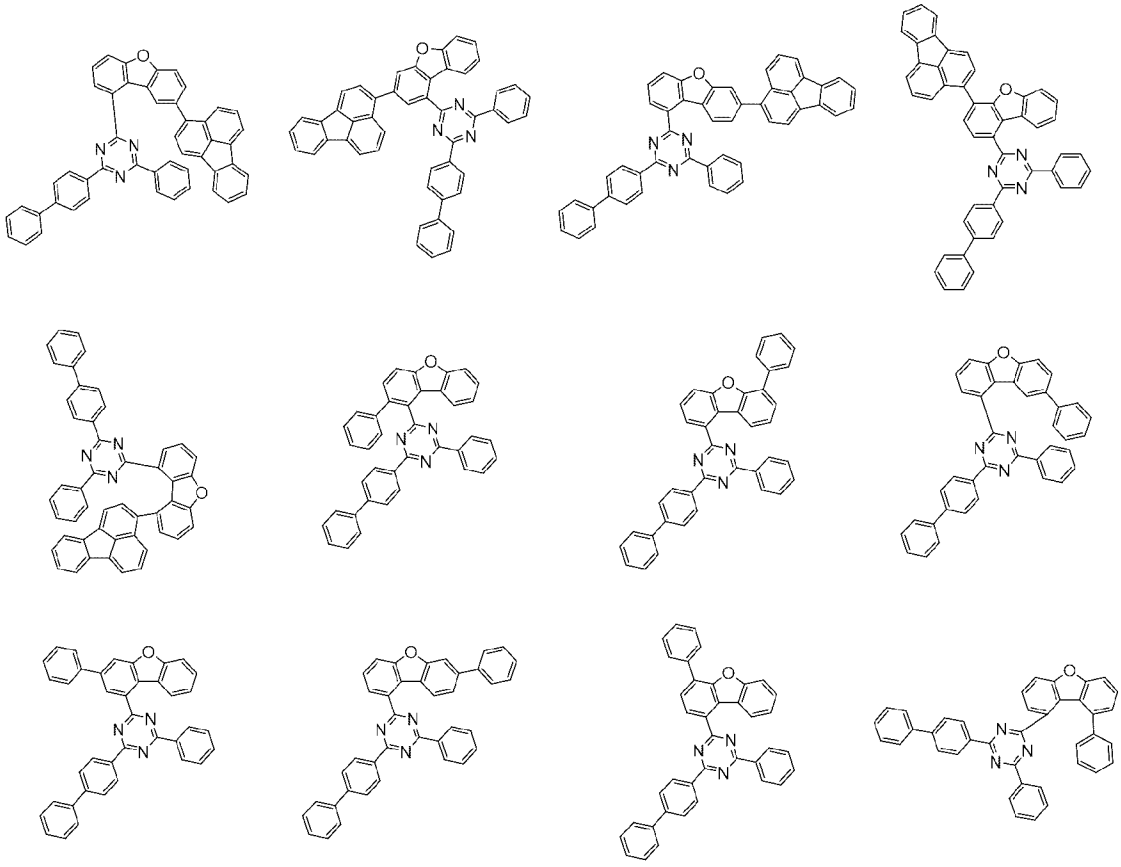
[201]



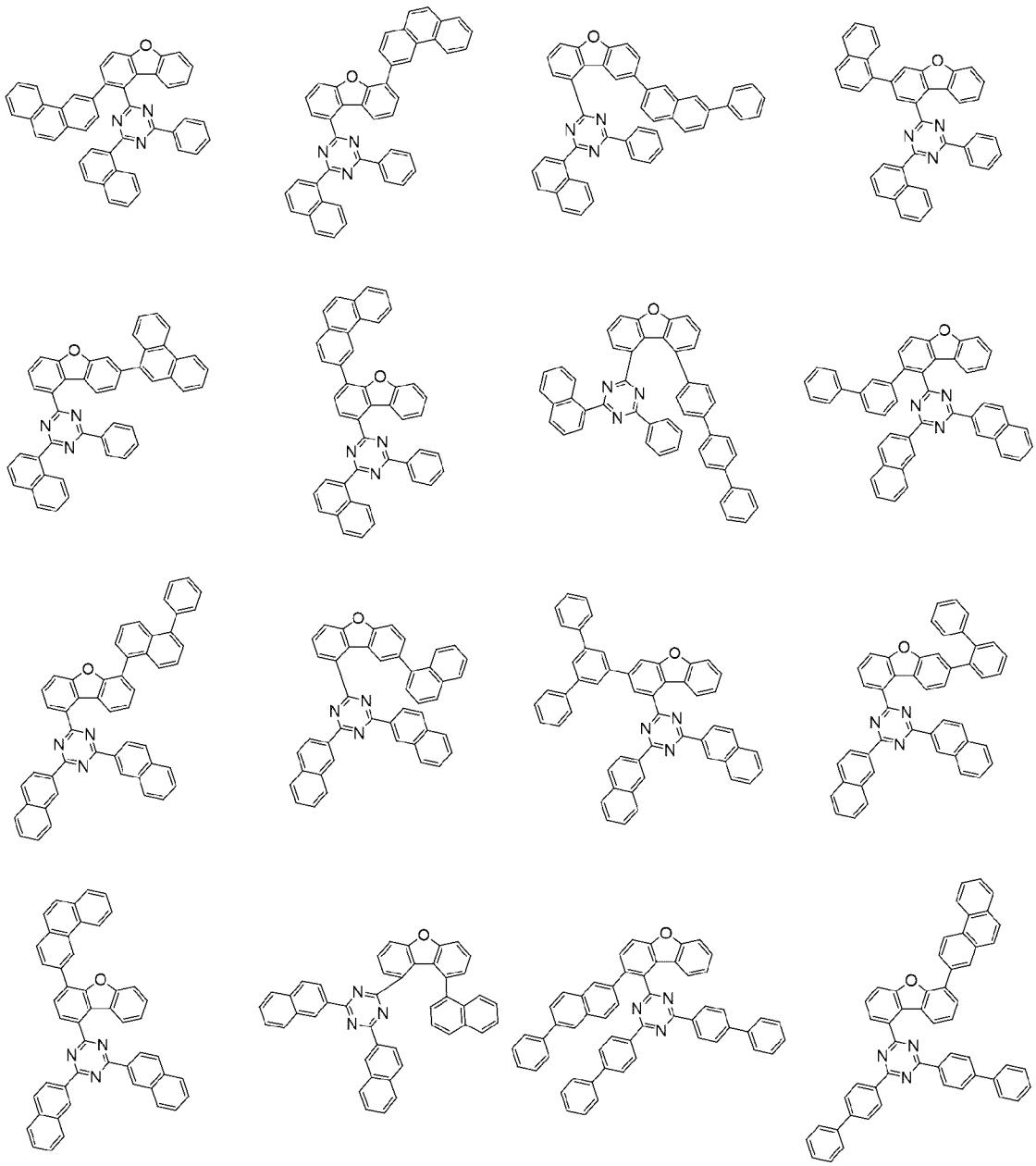
[202]



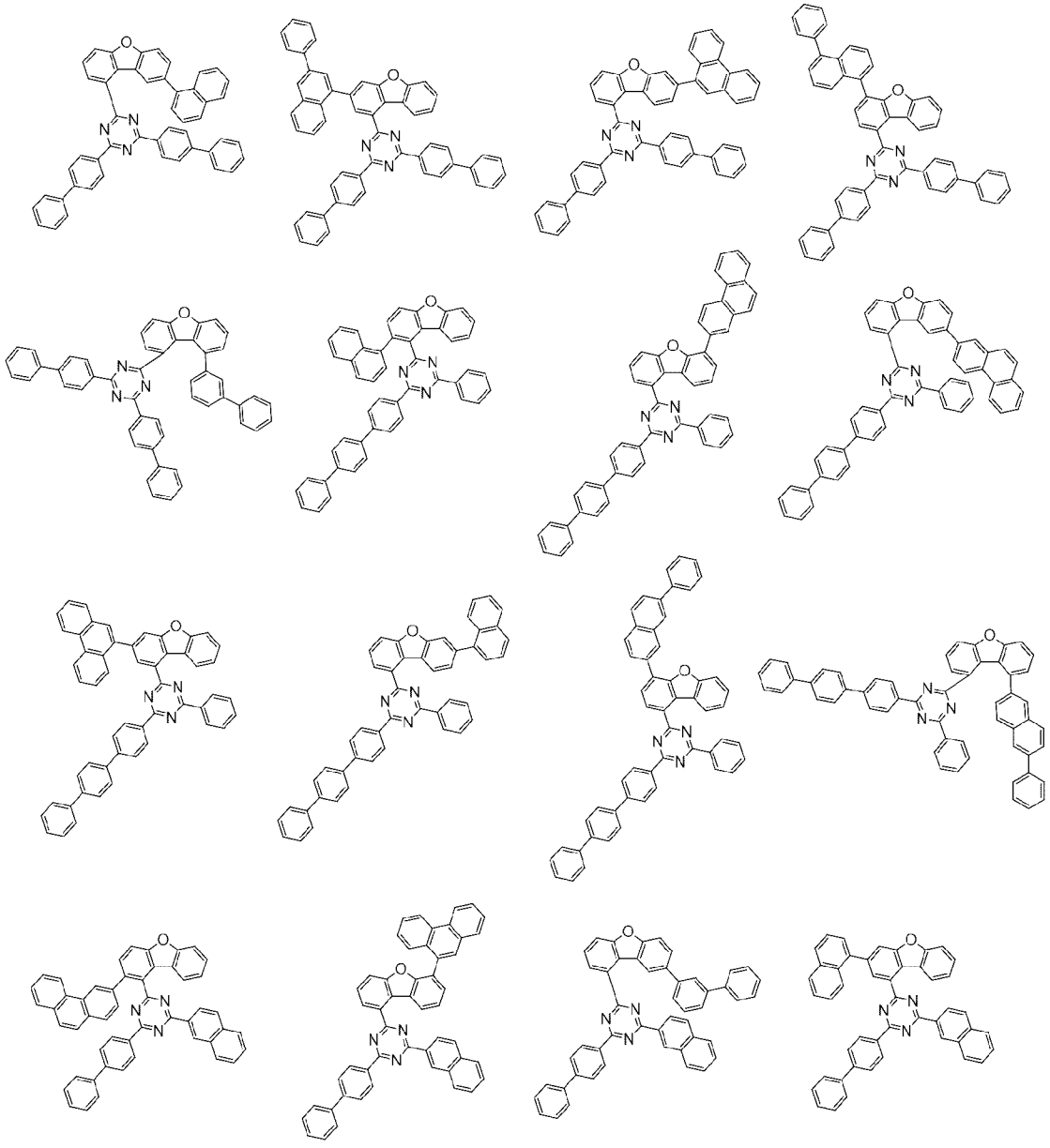
[203]



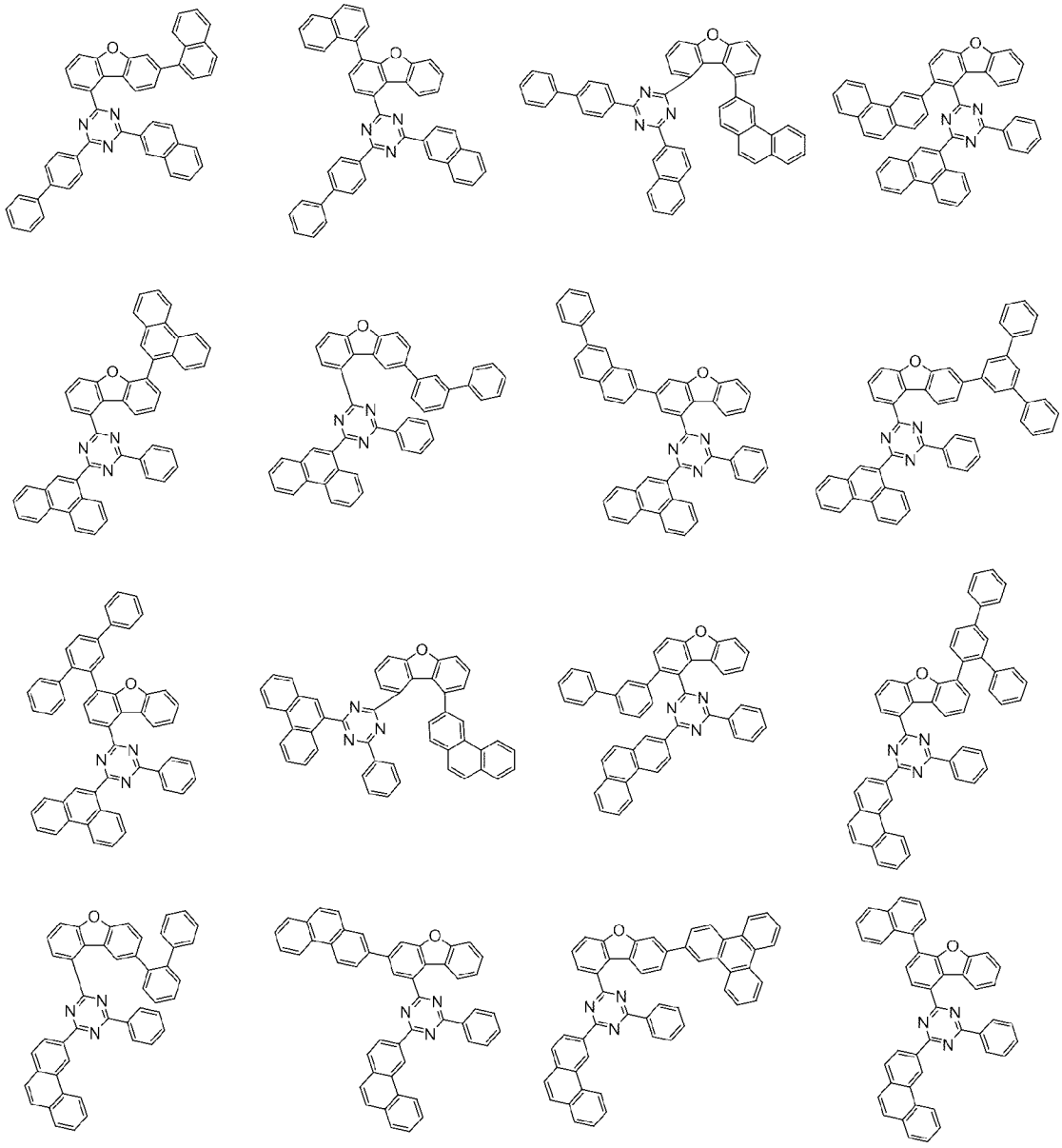
[204]



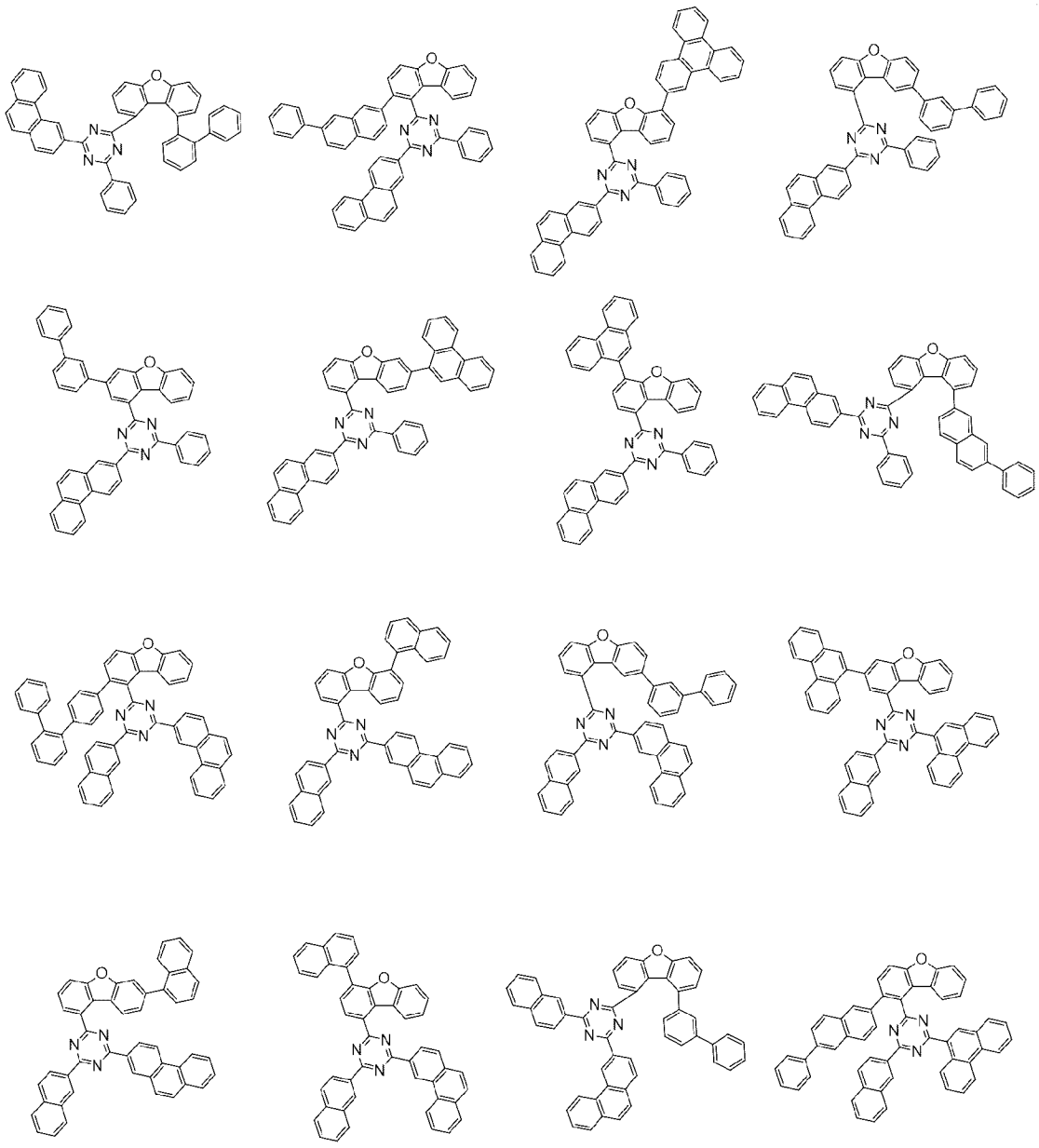
[205]



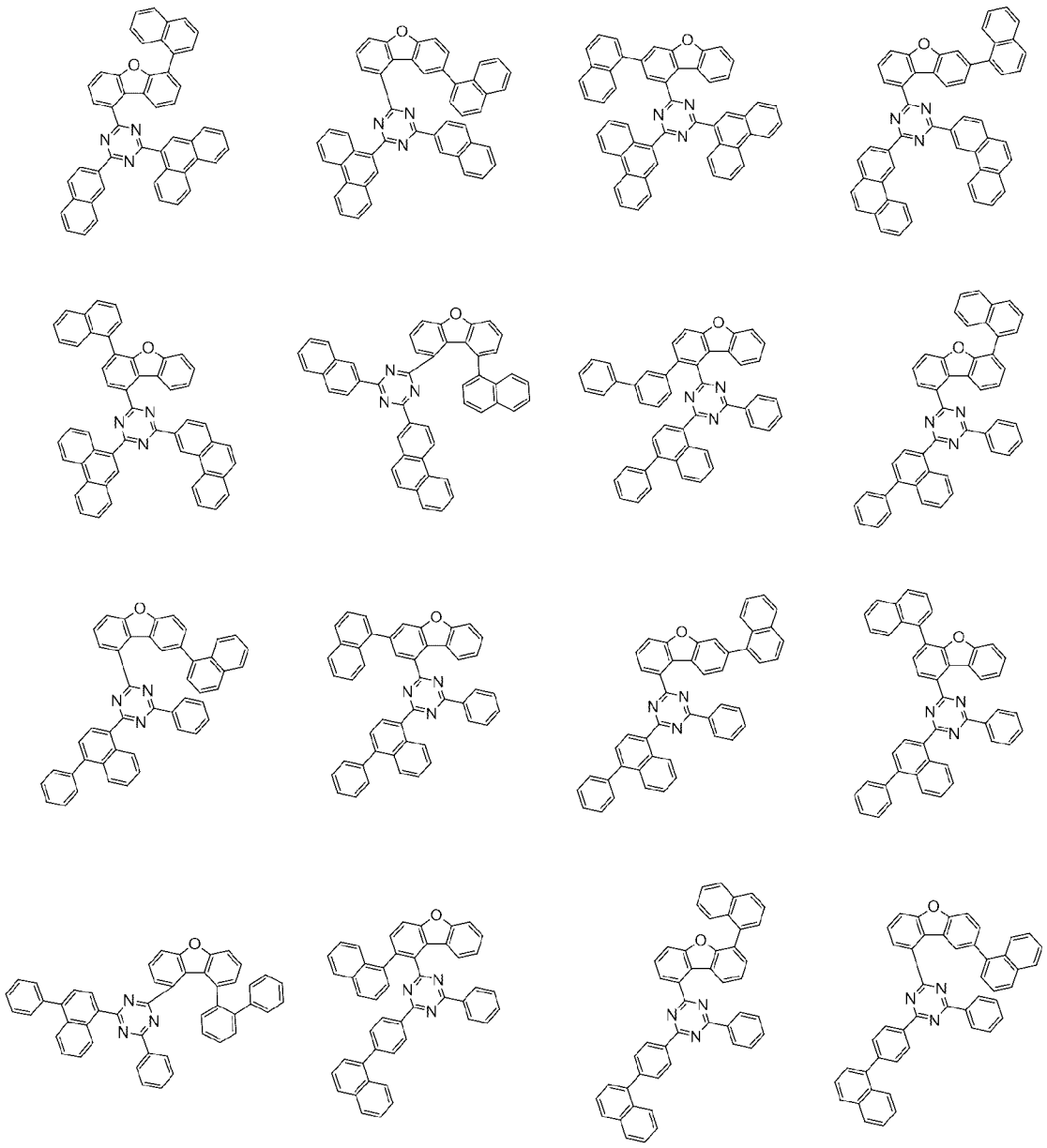
[206]



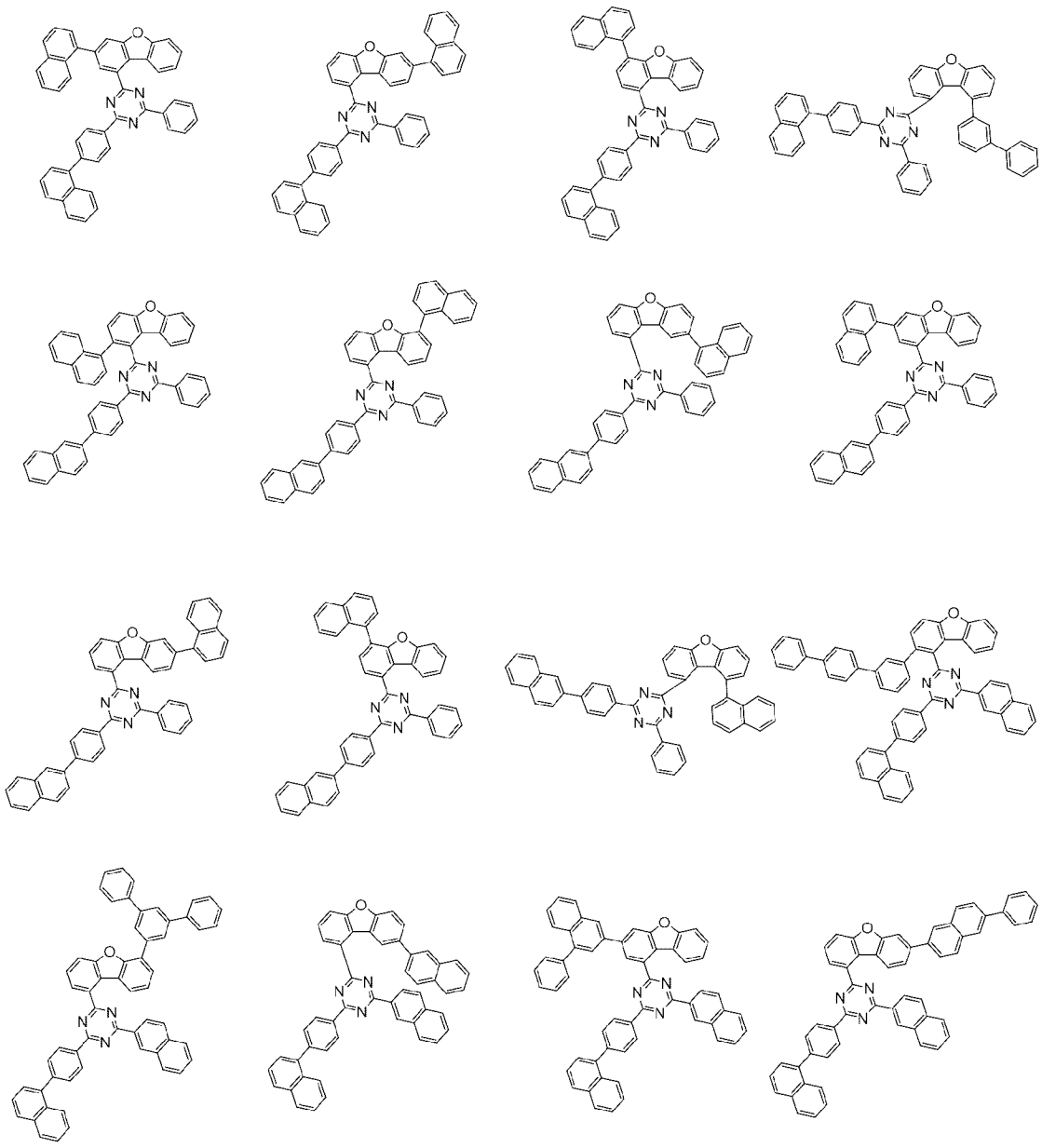
[207]



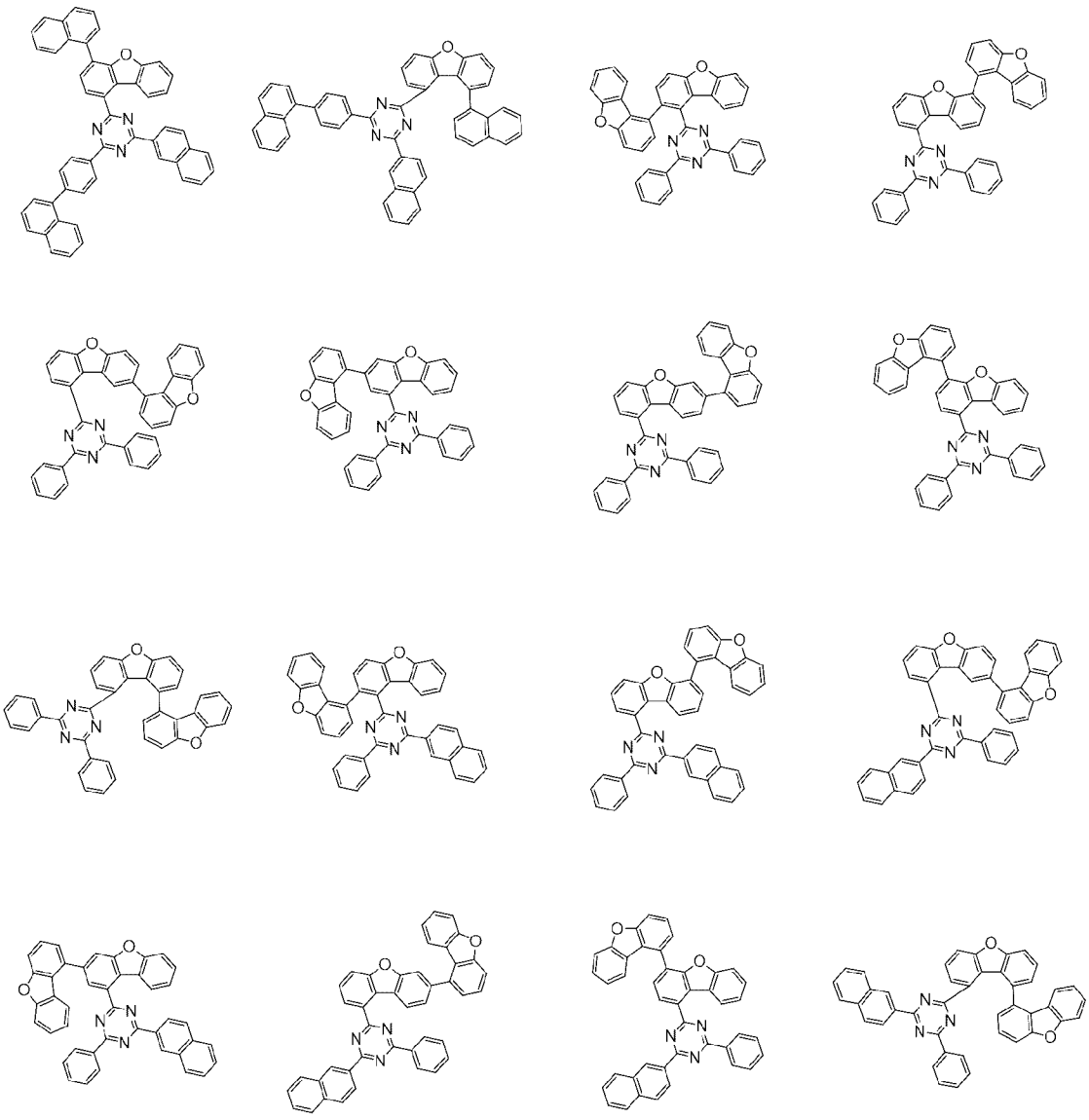
[208]



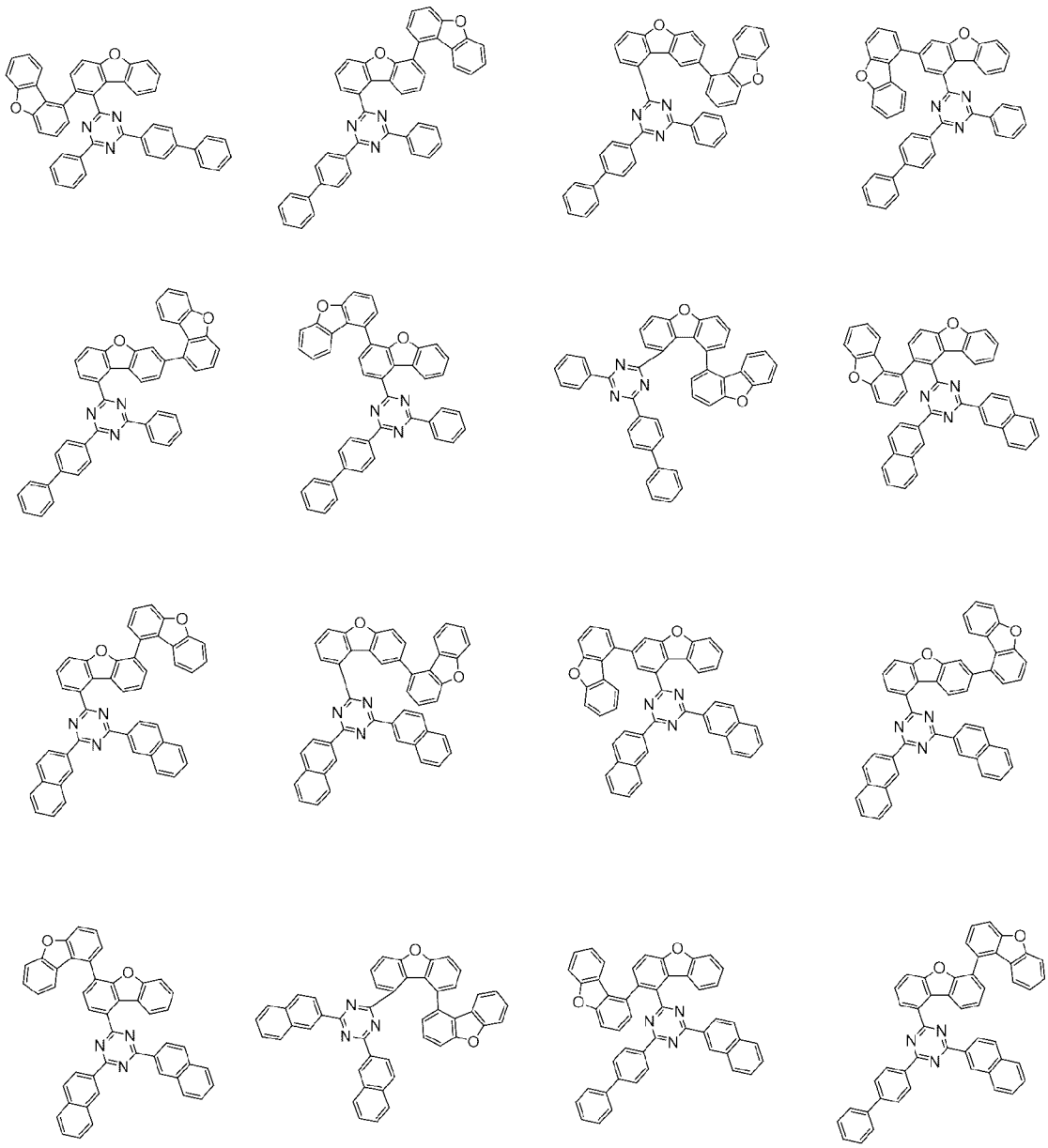
[209]



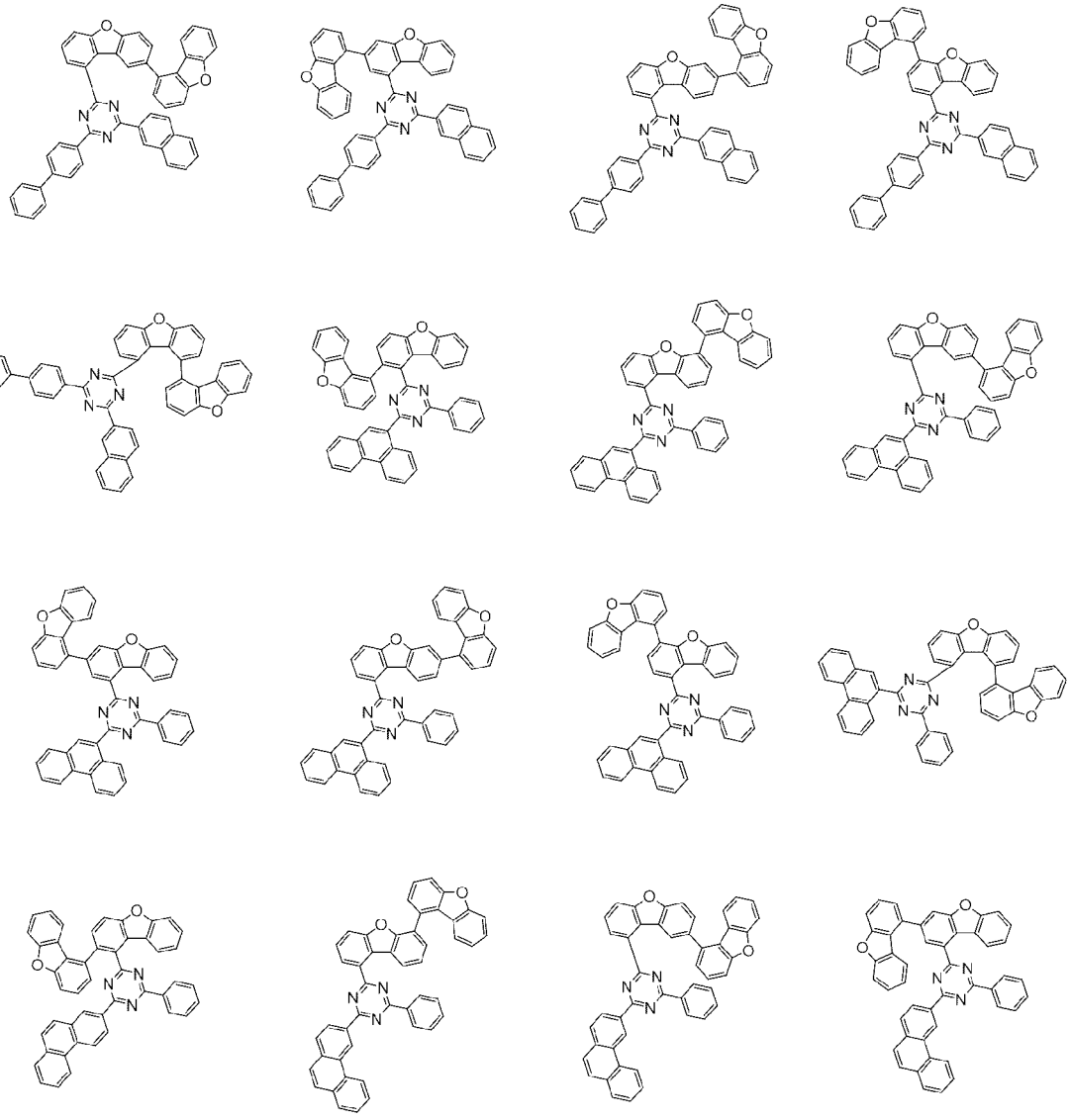
[210]



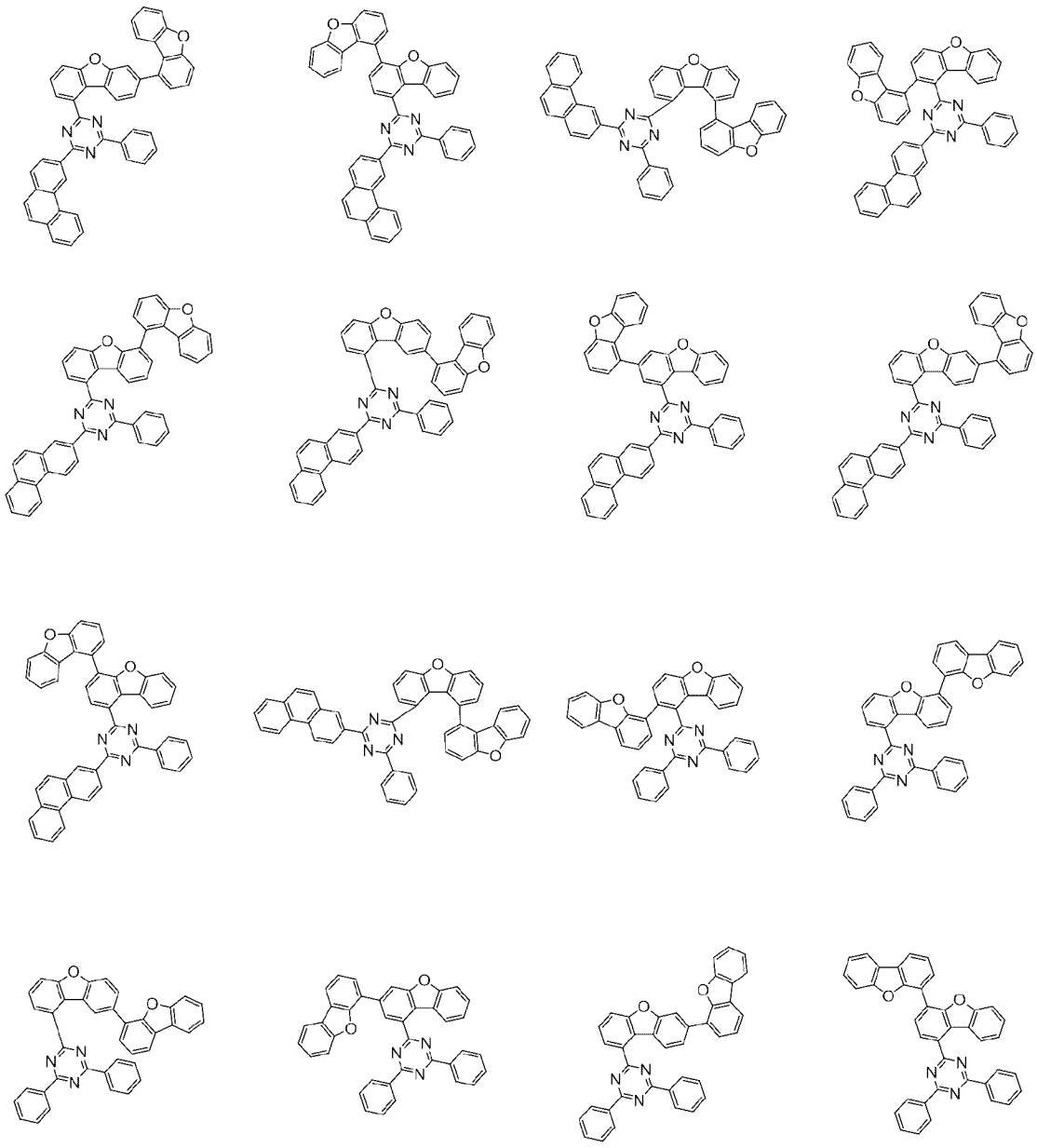
[211]



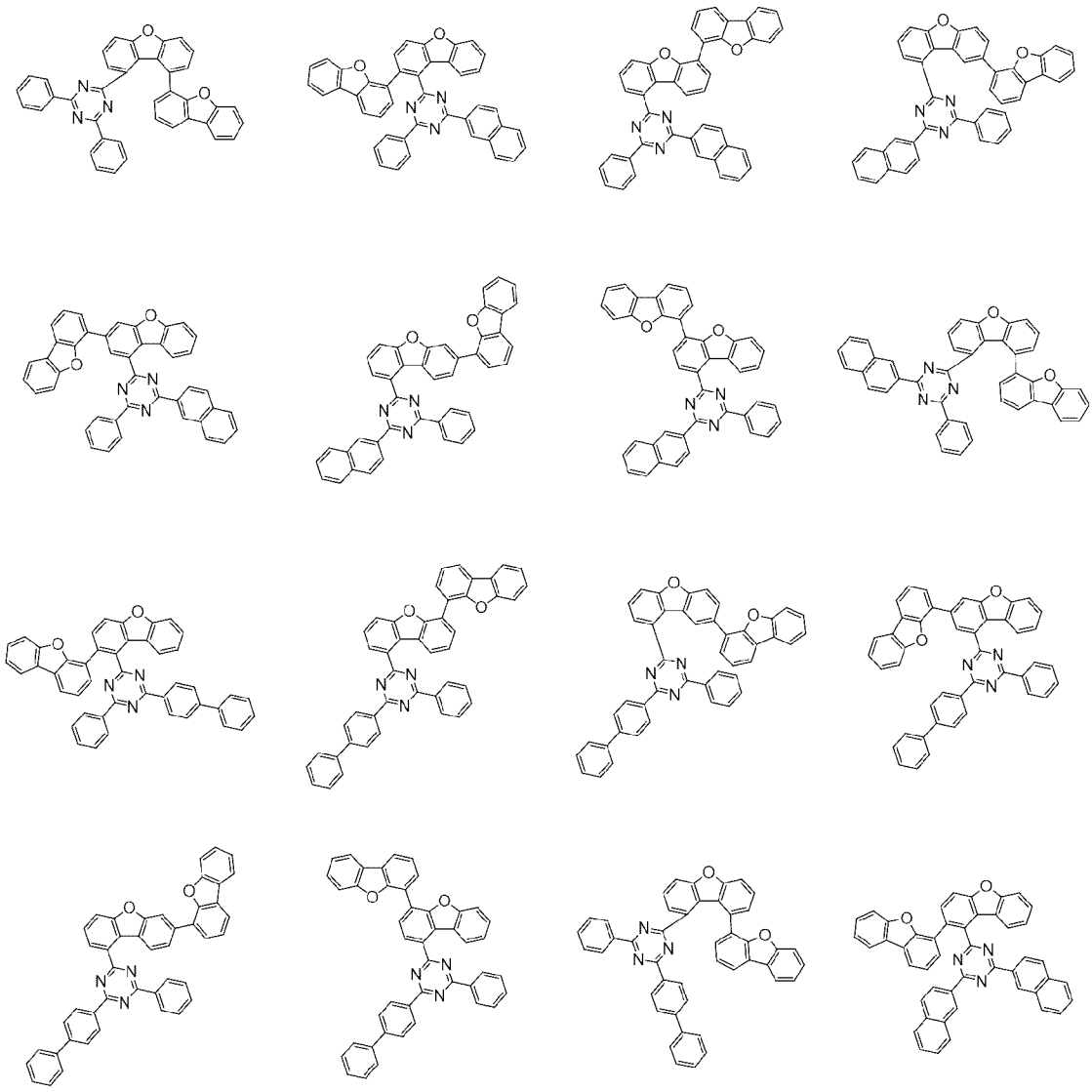
[212]



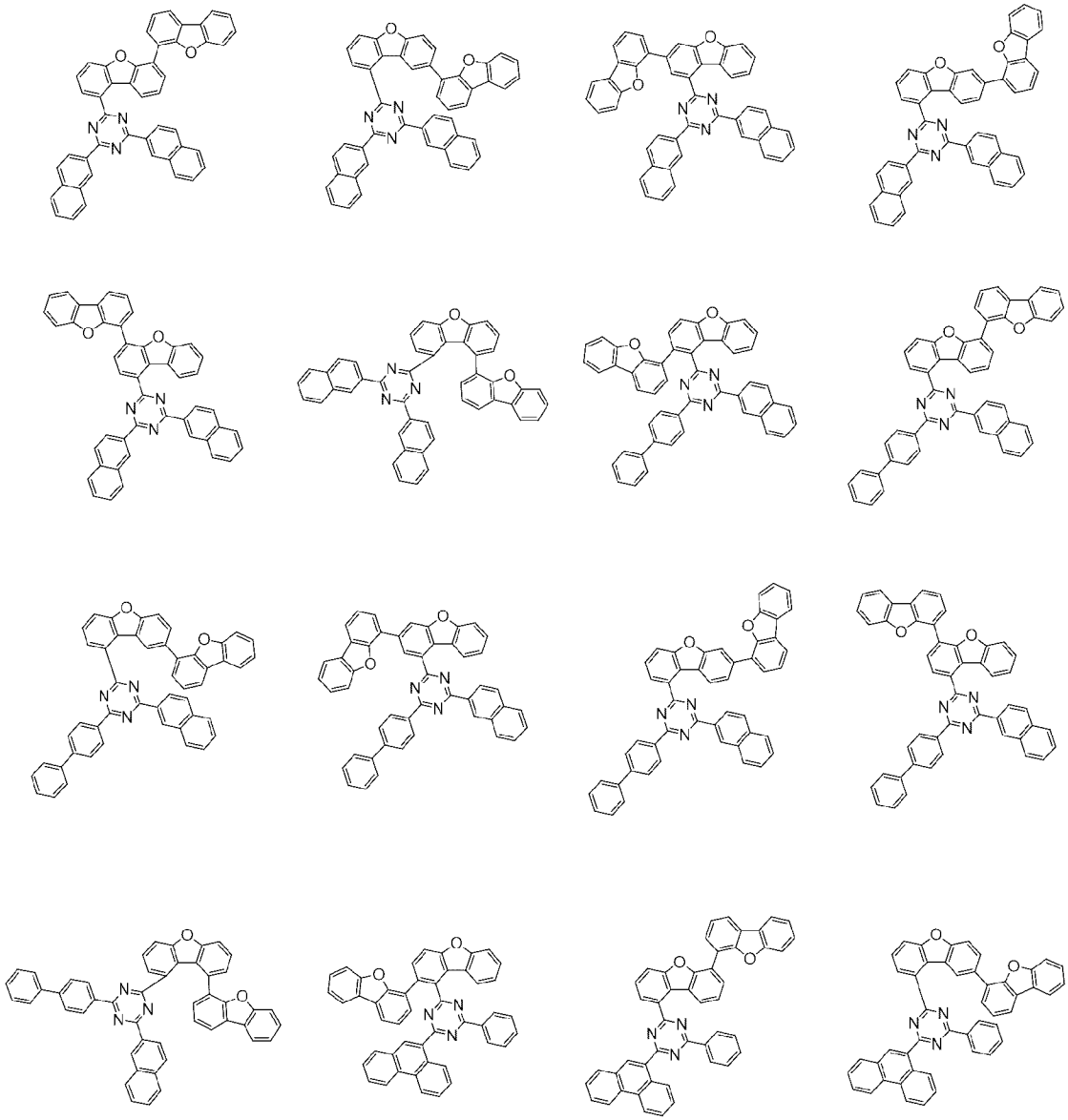
[213]



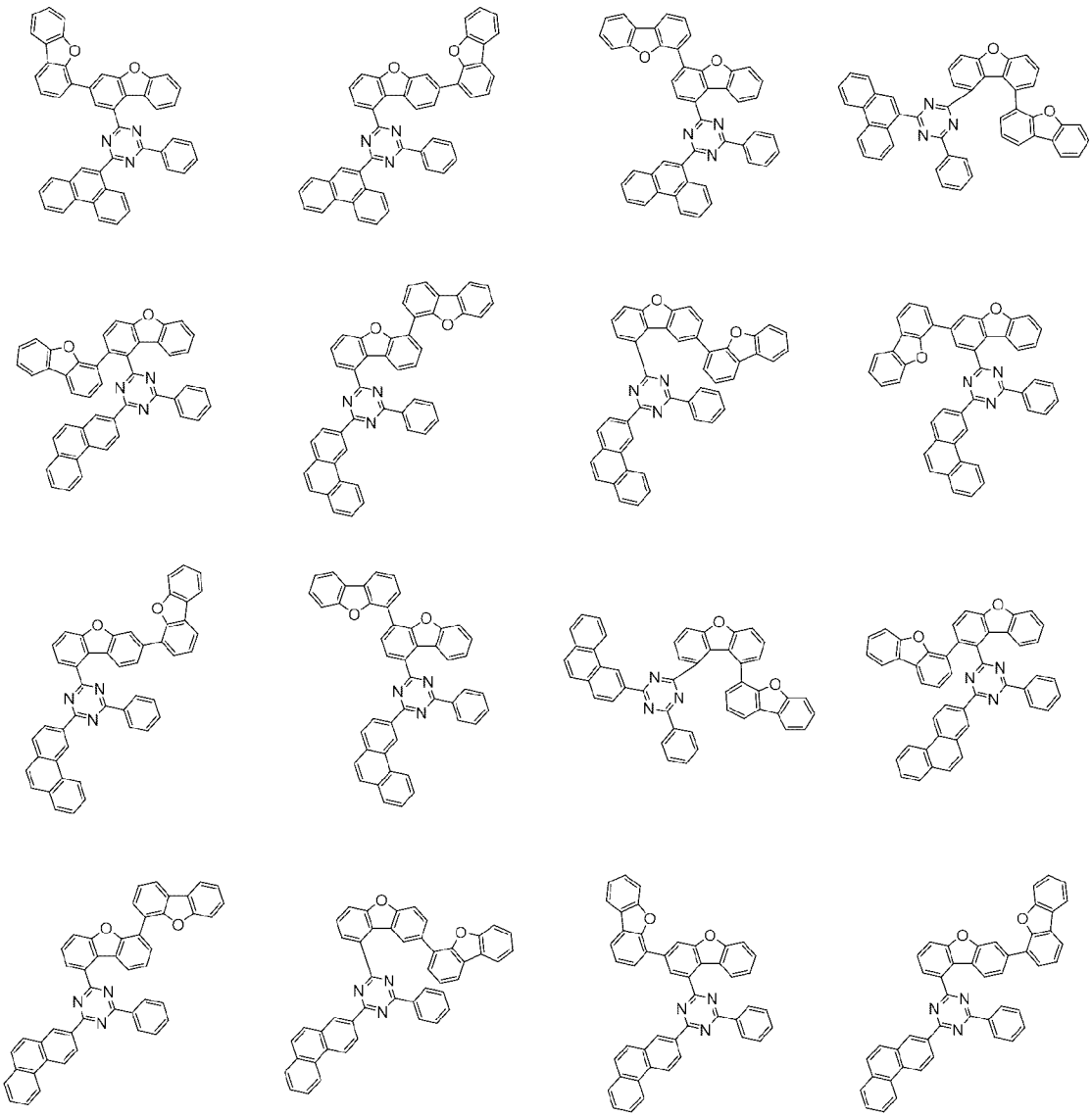
[214]



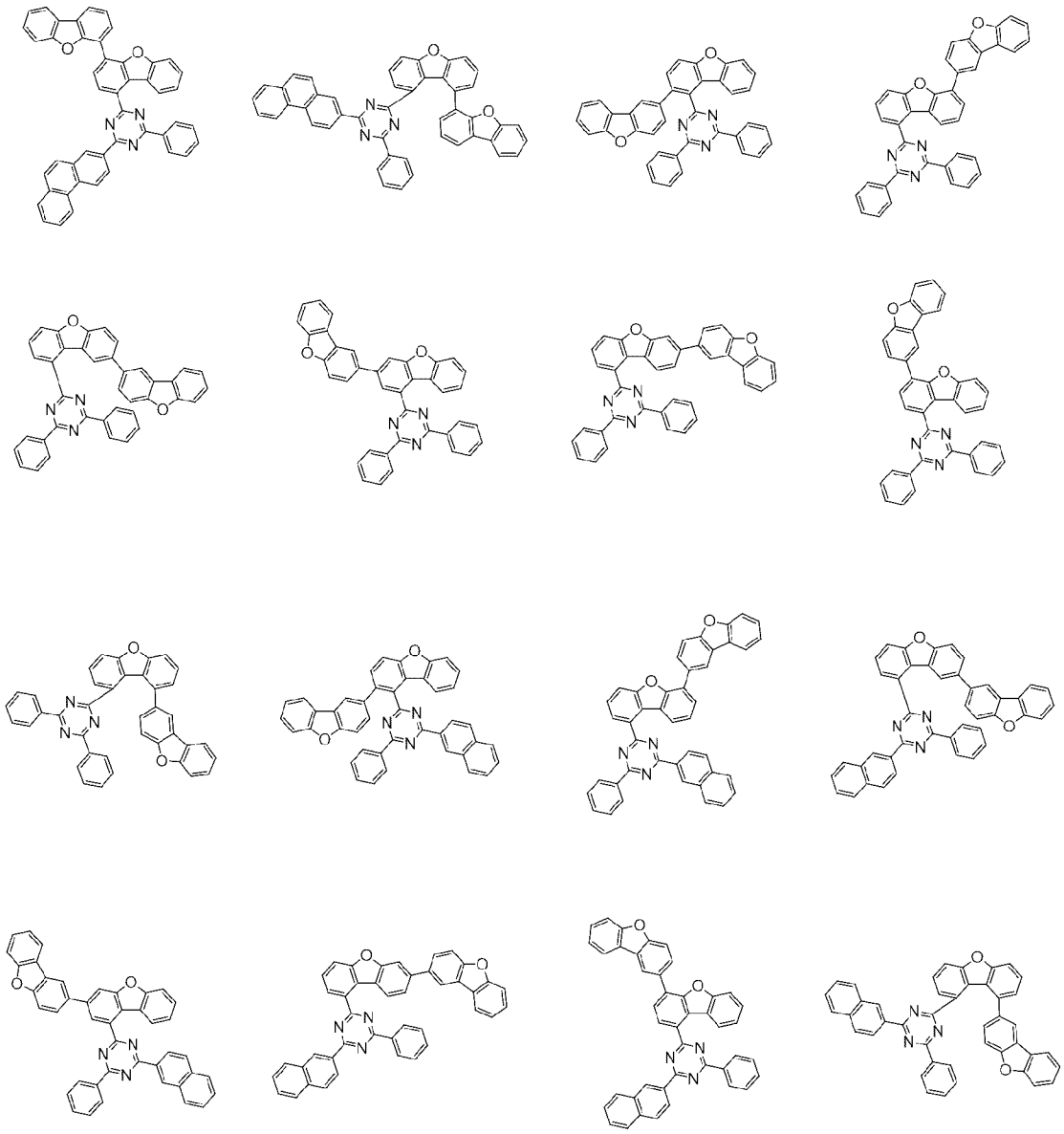
[215]



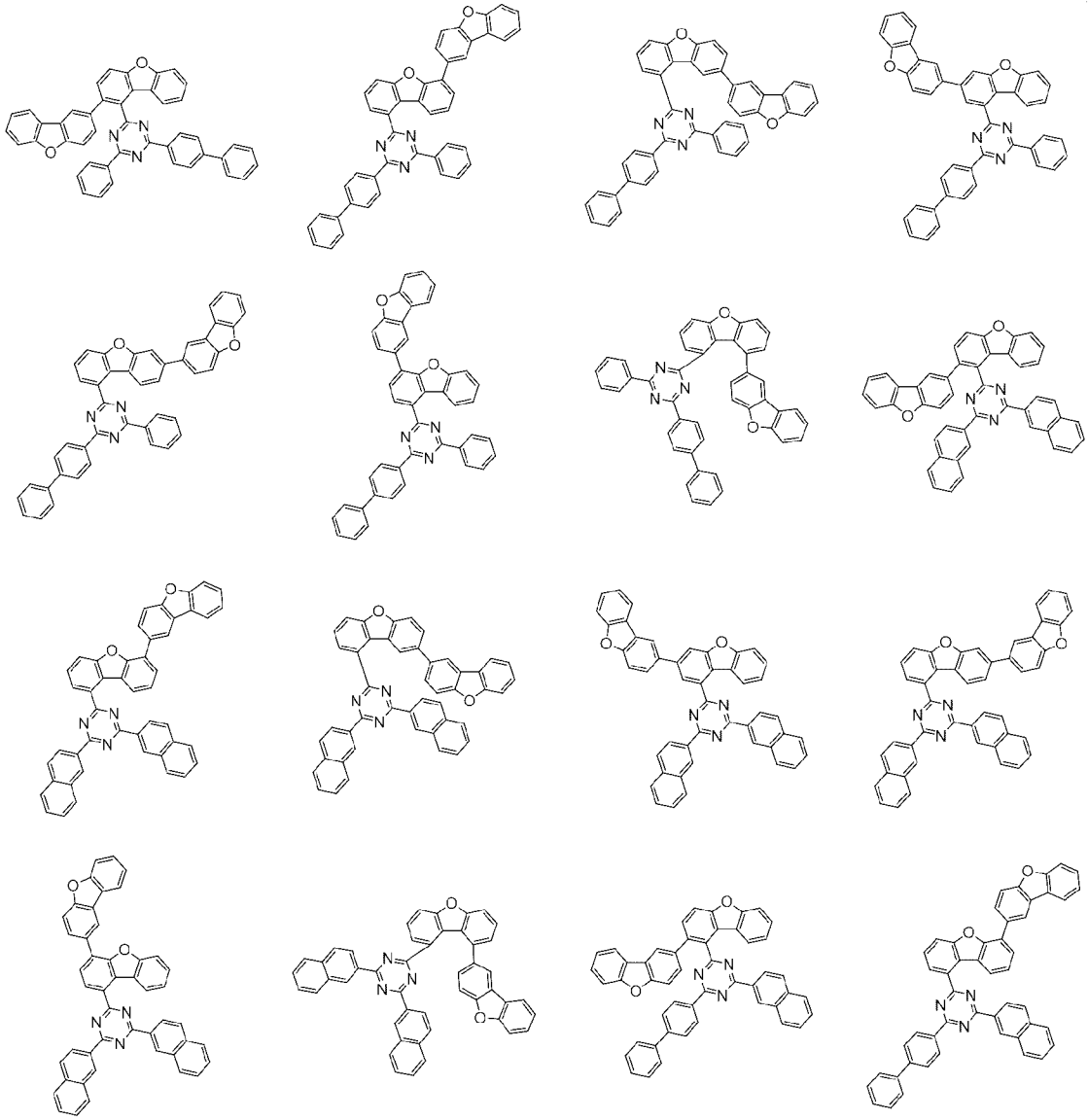
[216]



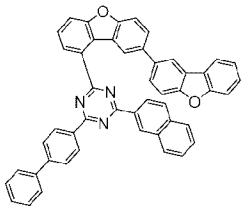
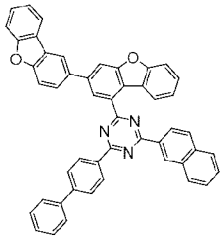
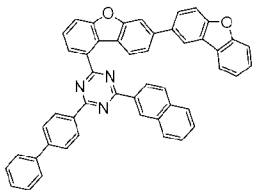
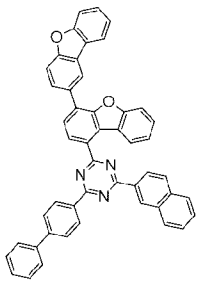
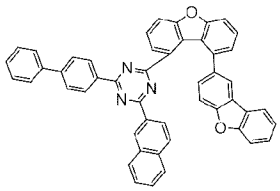
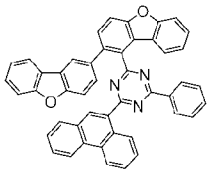
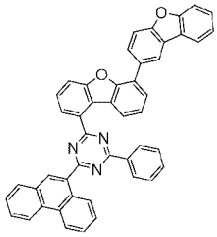
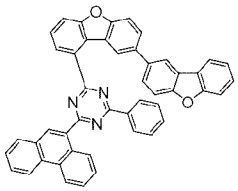
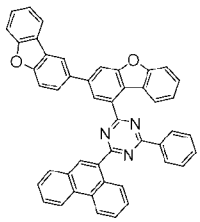
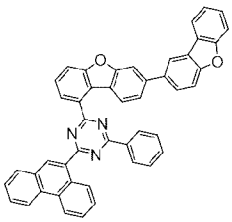
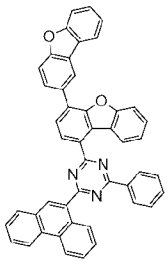
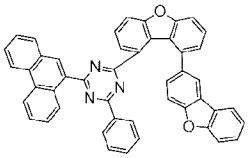
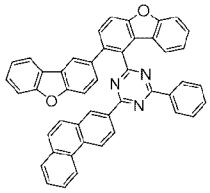
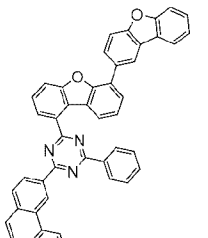
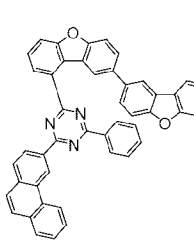
[217]



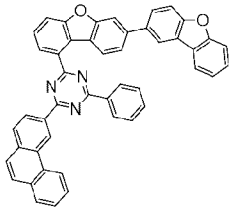
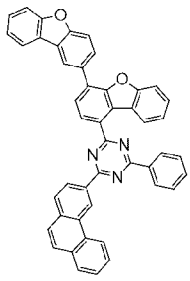
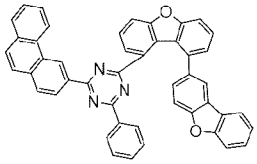
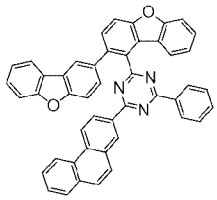
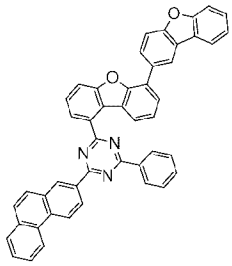
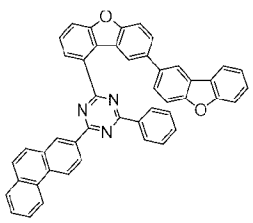
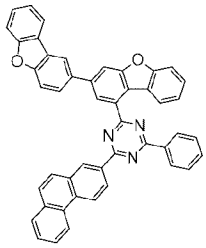
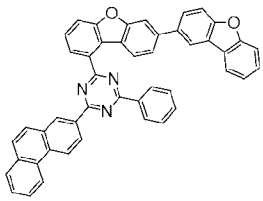
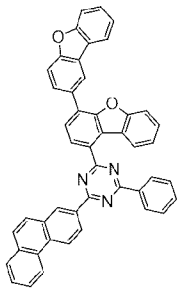
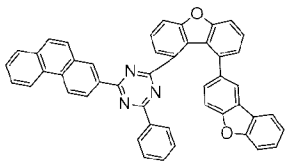
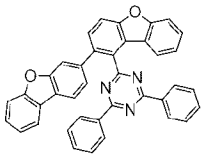
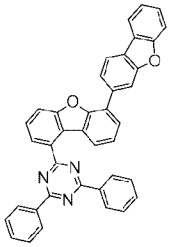
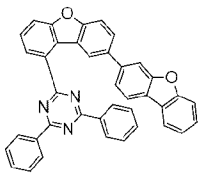
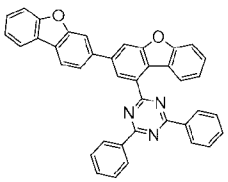
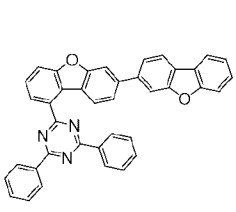
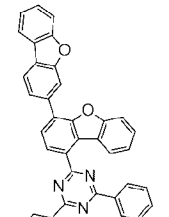
[218]



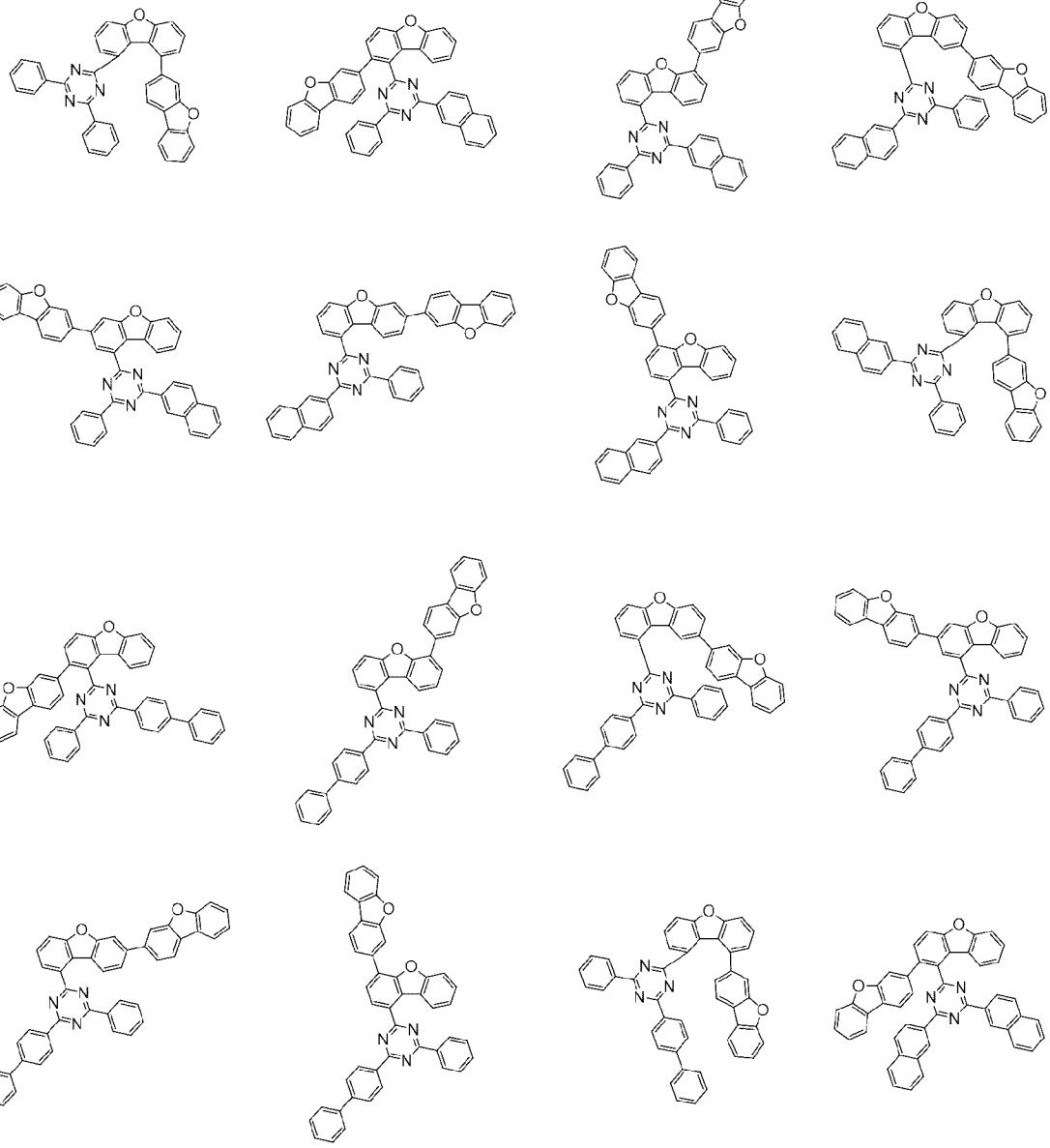
[219]

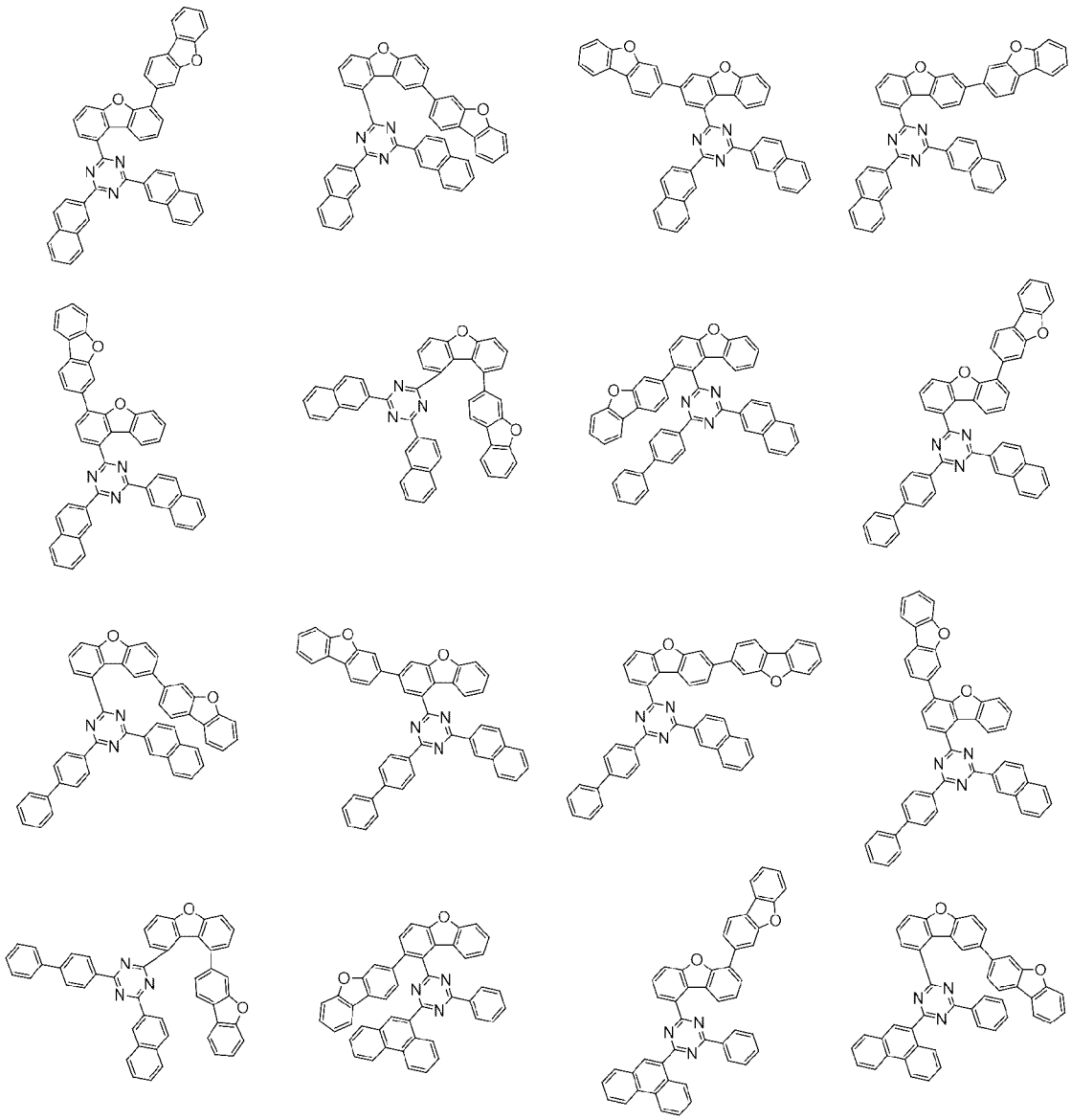
[220]

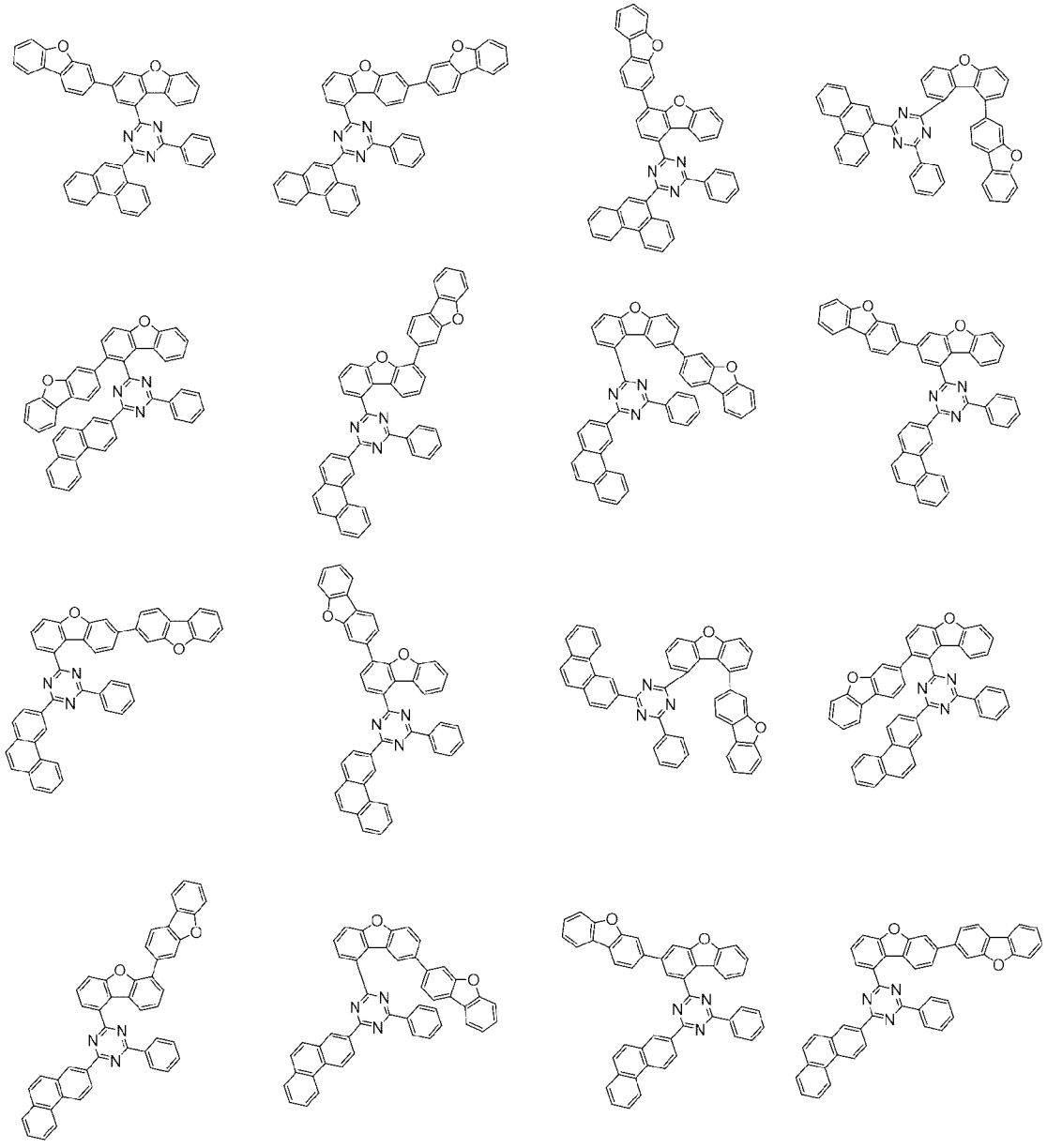
[221]



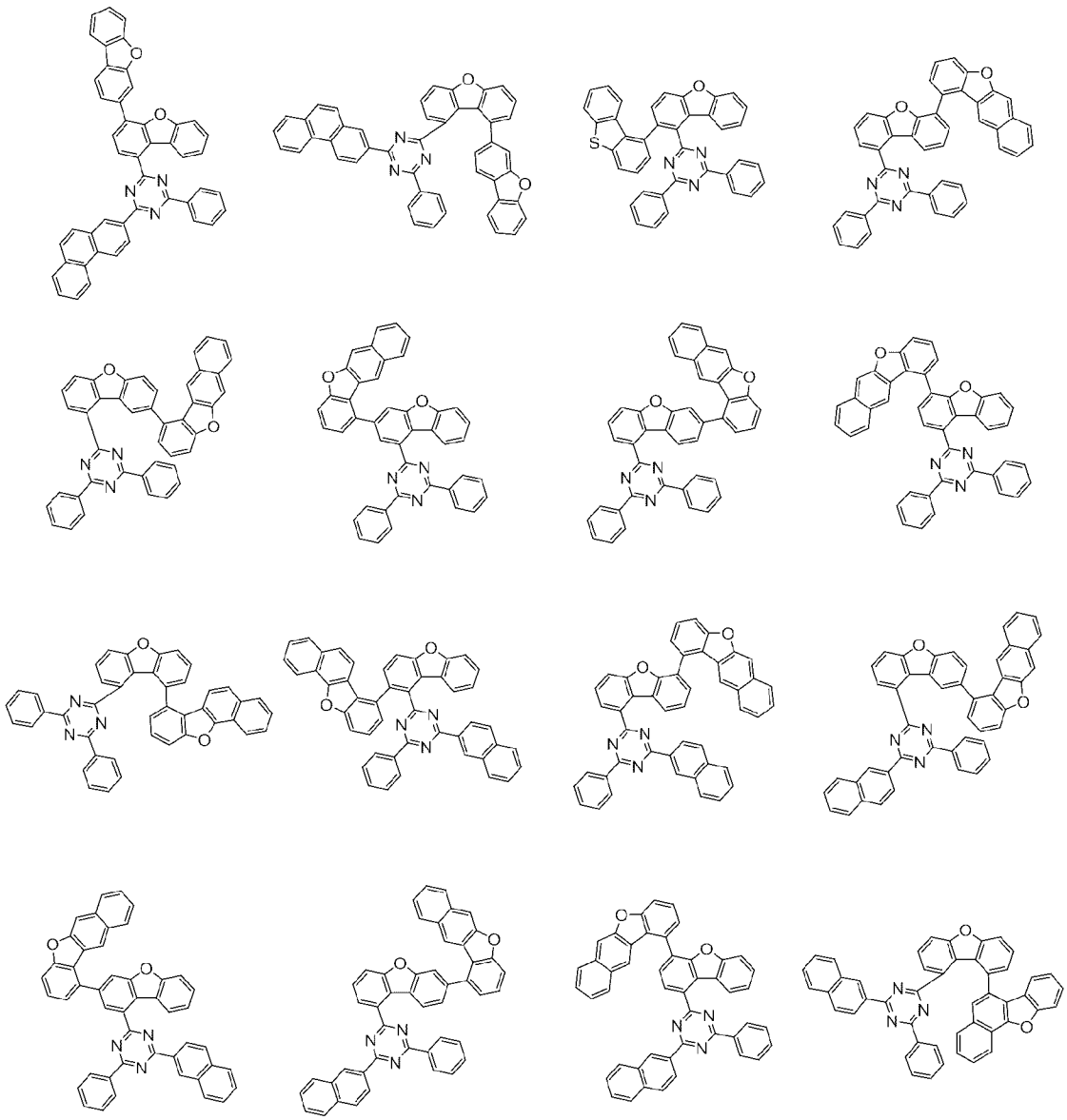
[222]



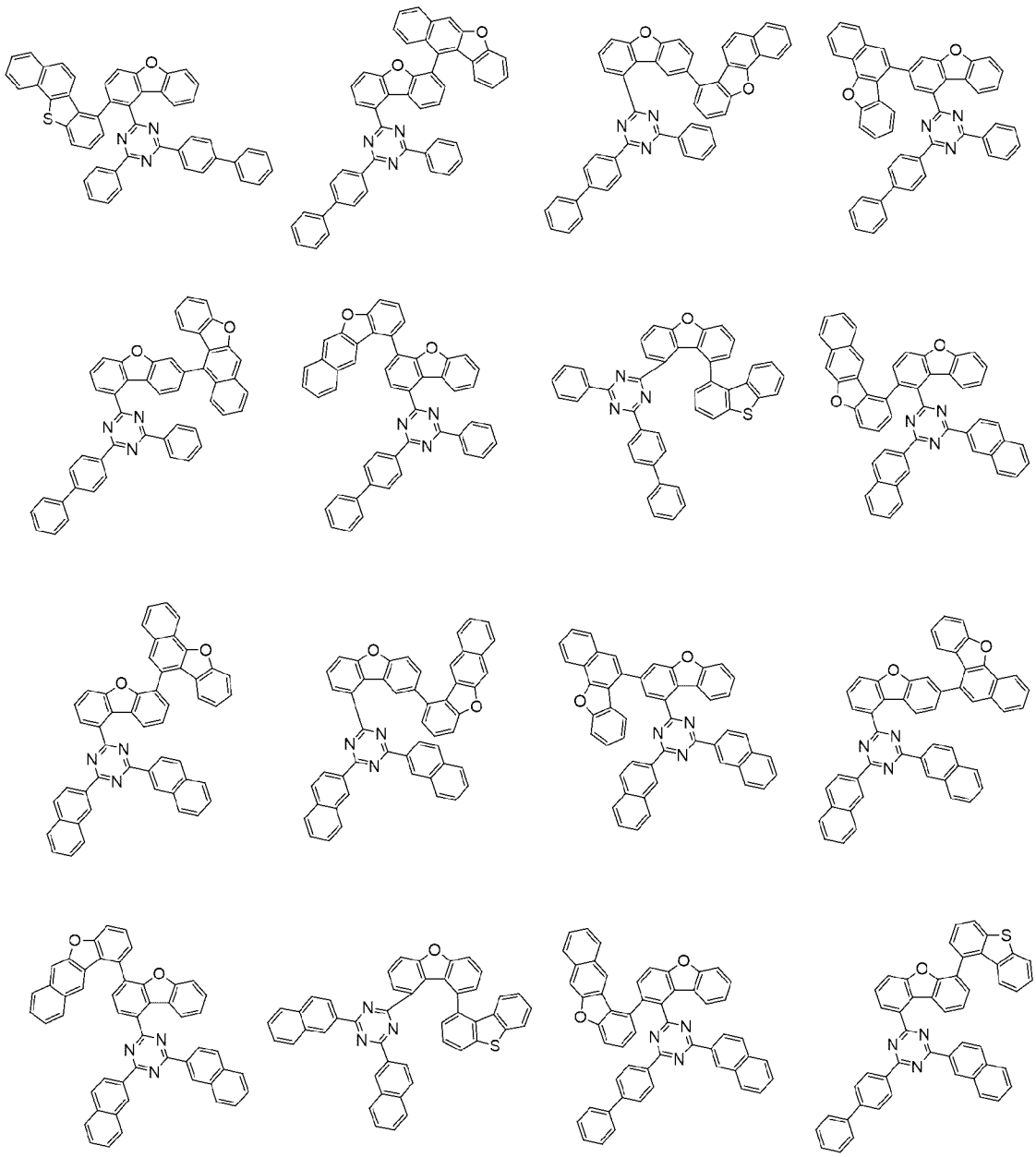
[223]



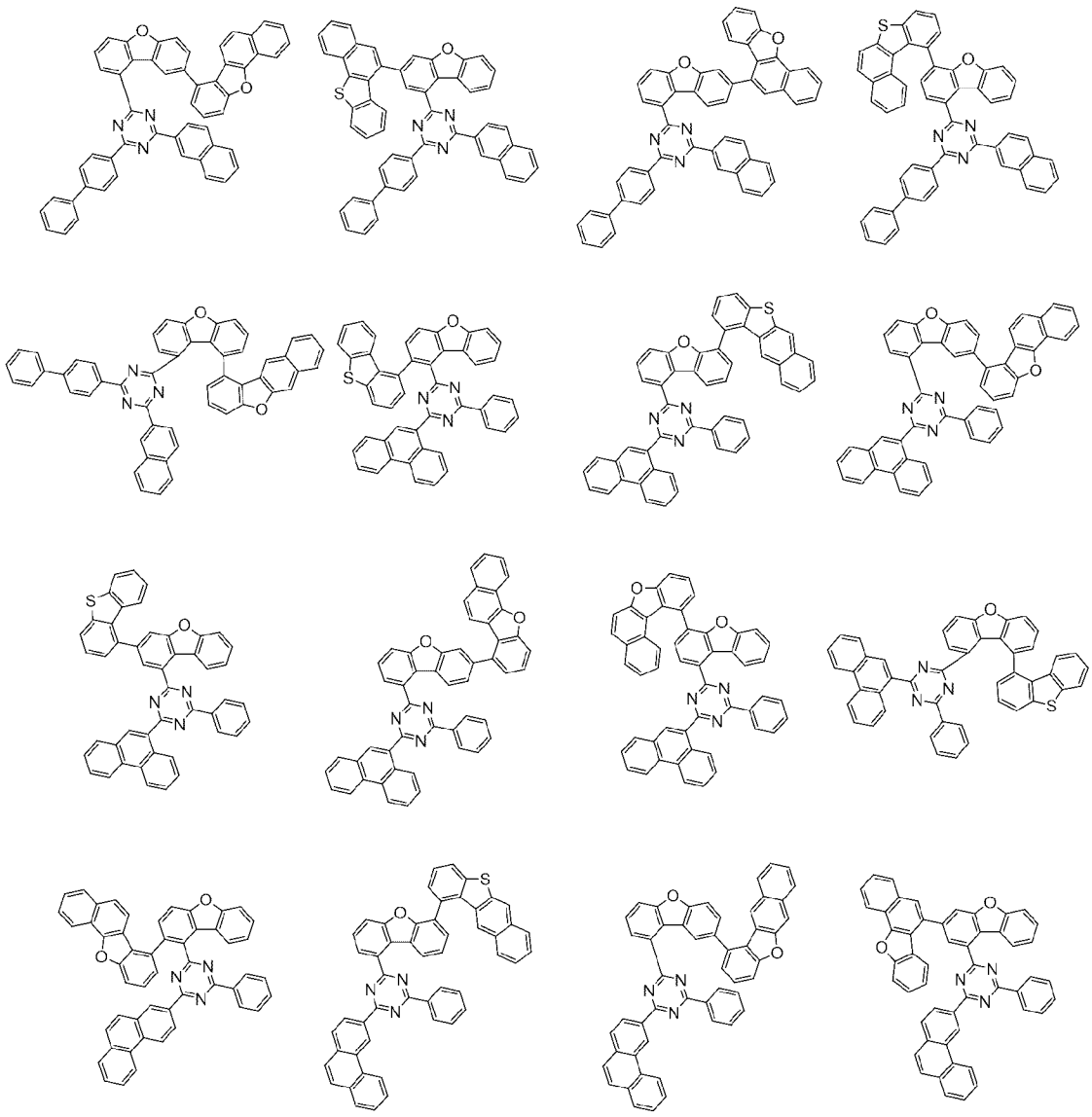
[224]



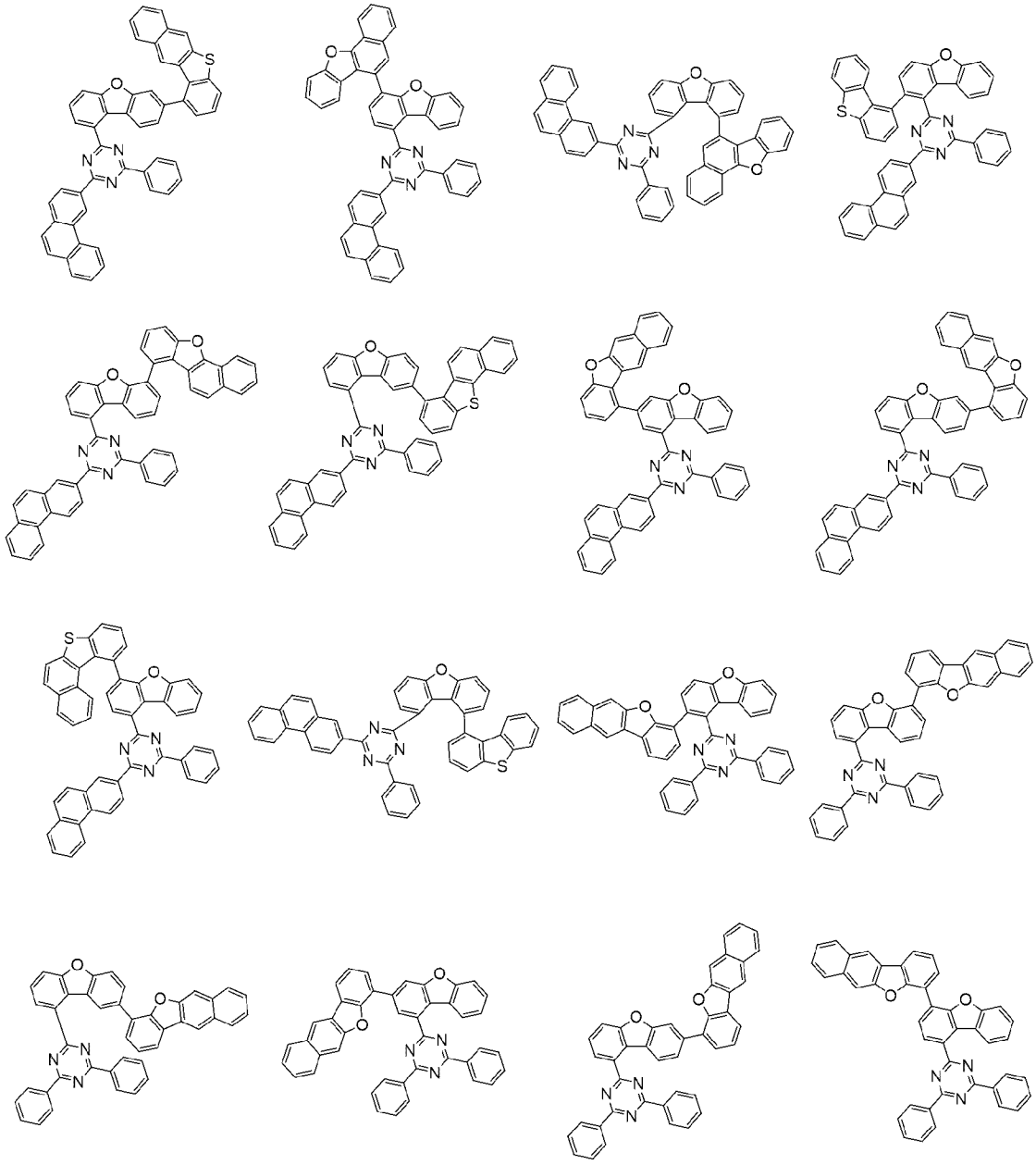
[225]



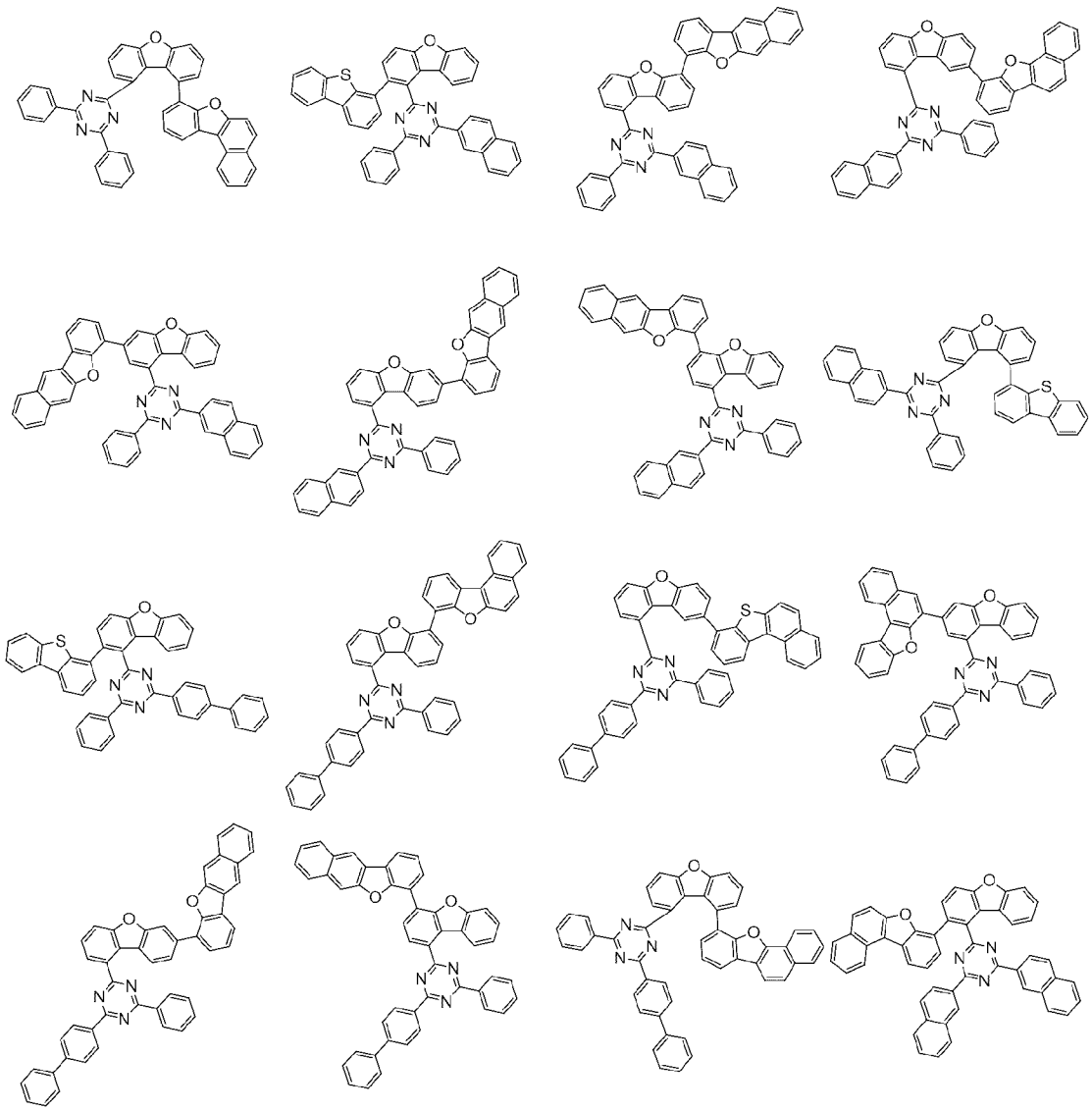
[226]



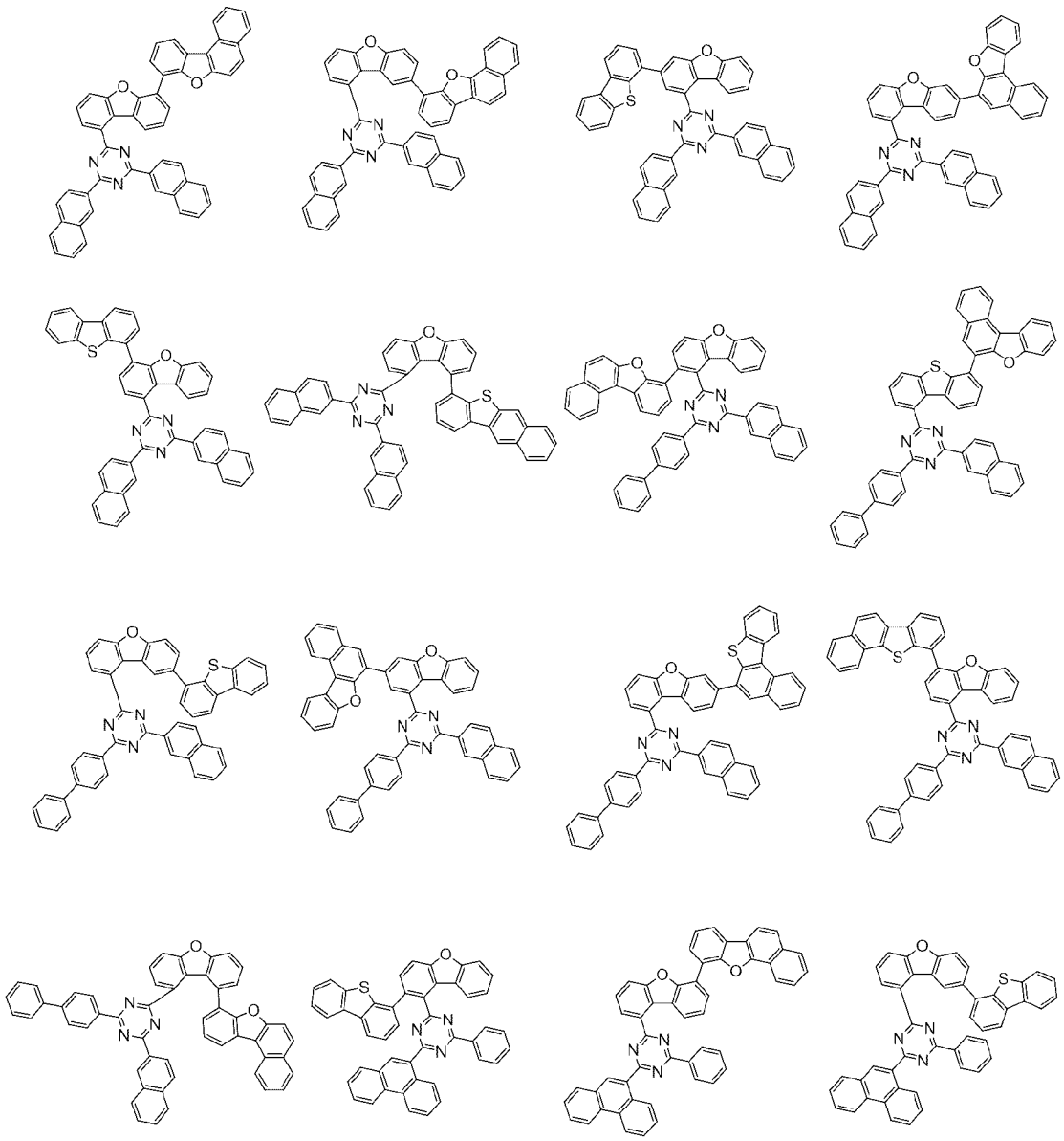
[227]



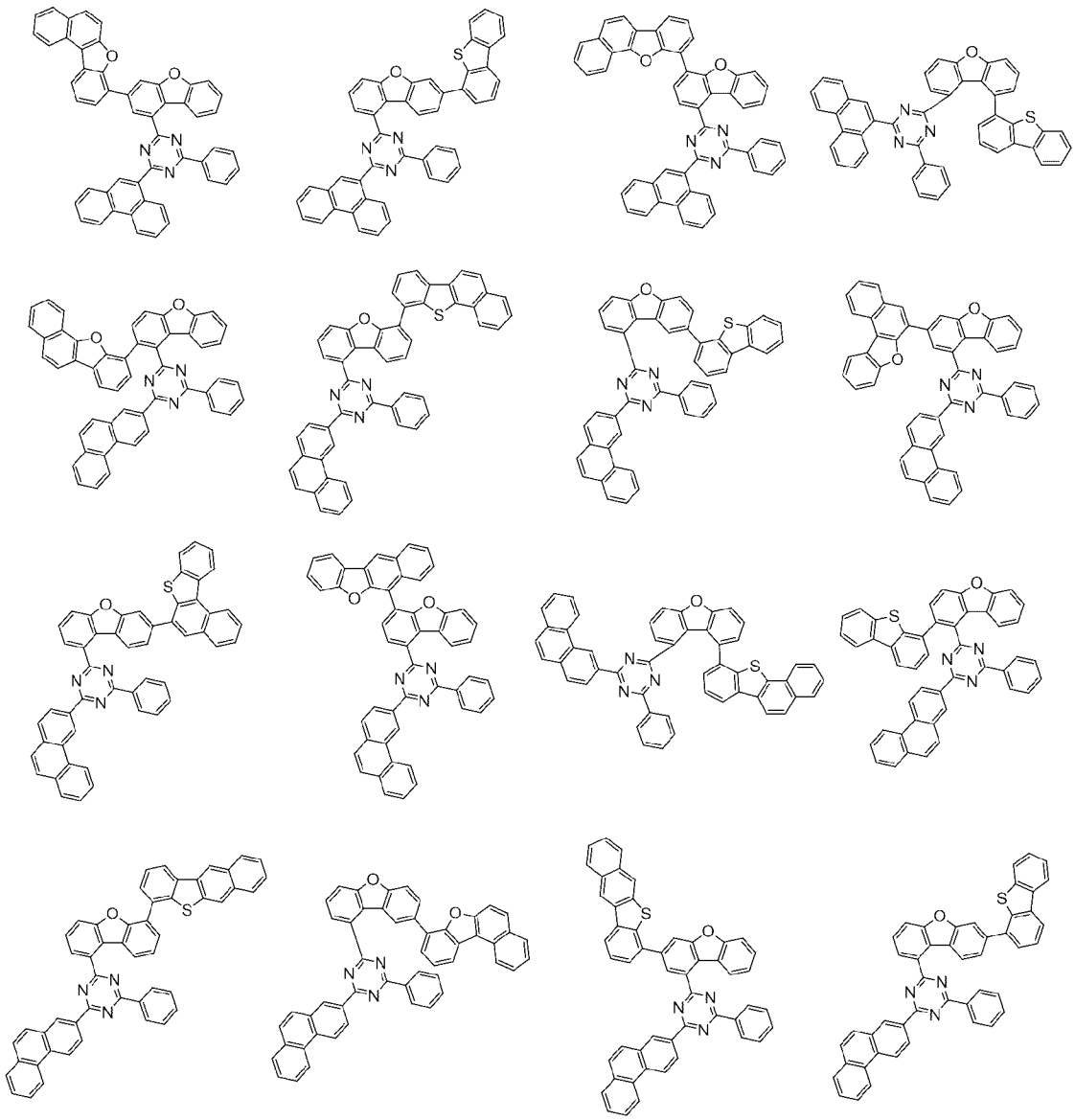
[228]



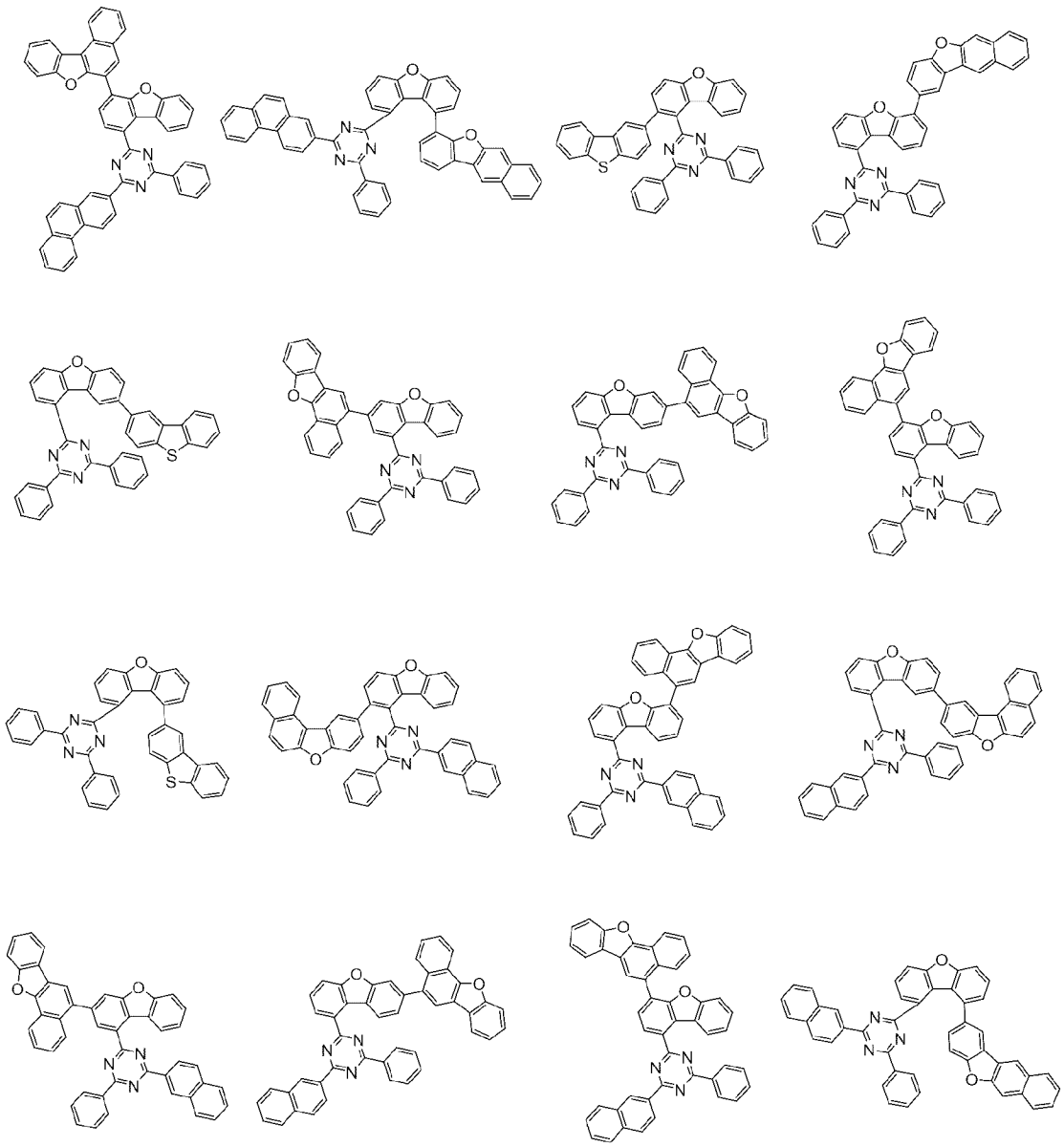
[229]



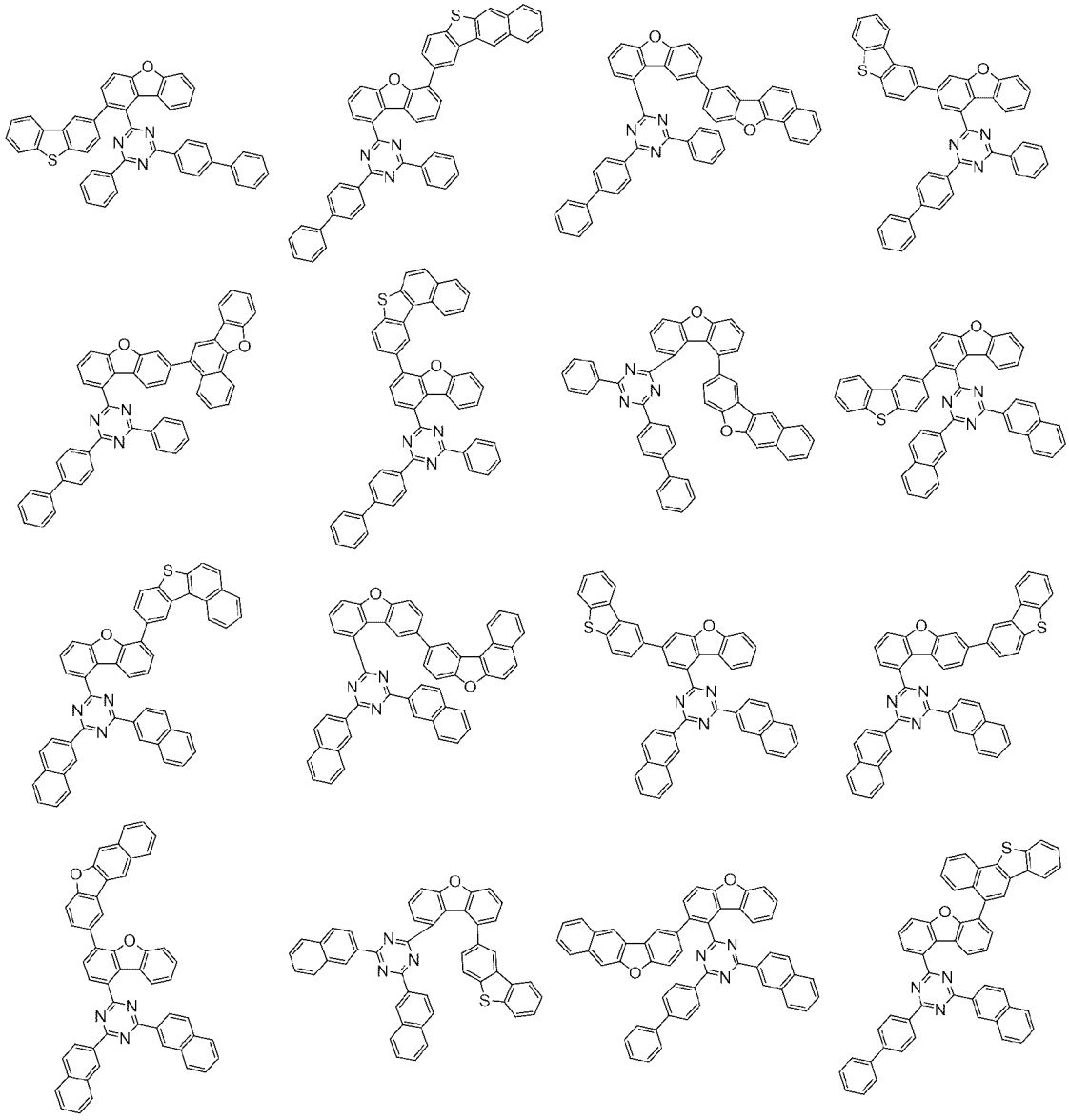
[230]



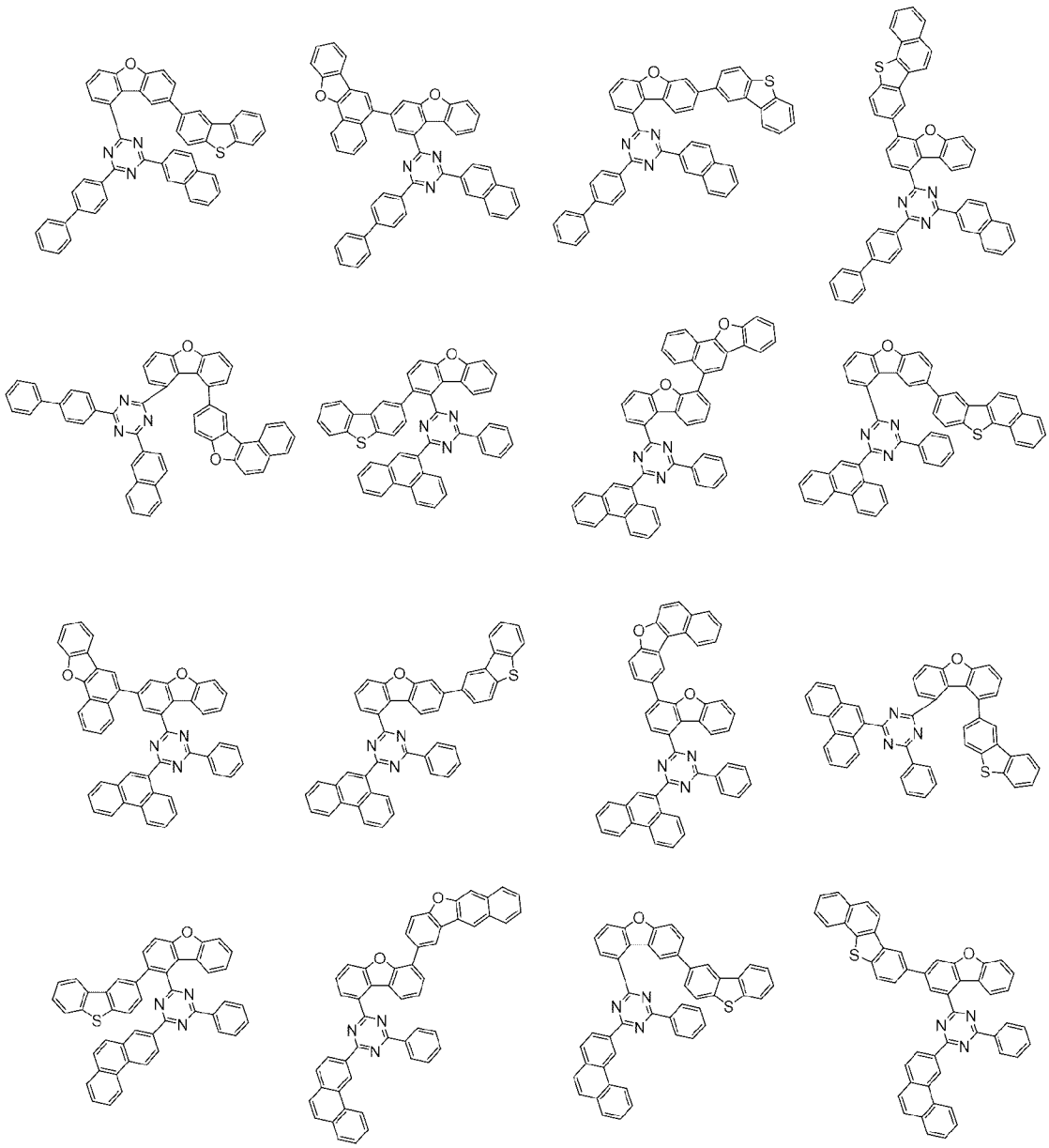
[231]



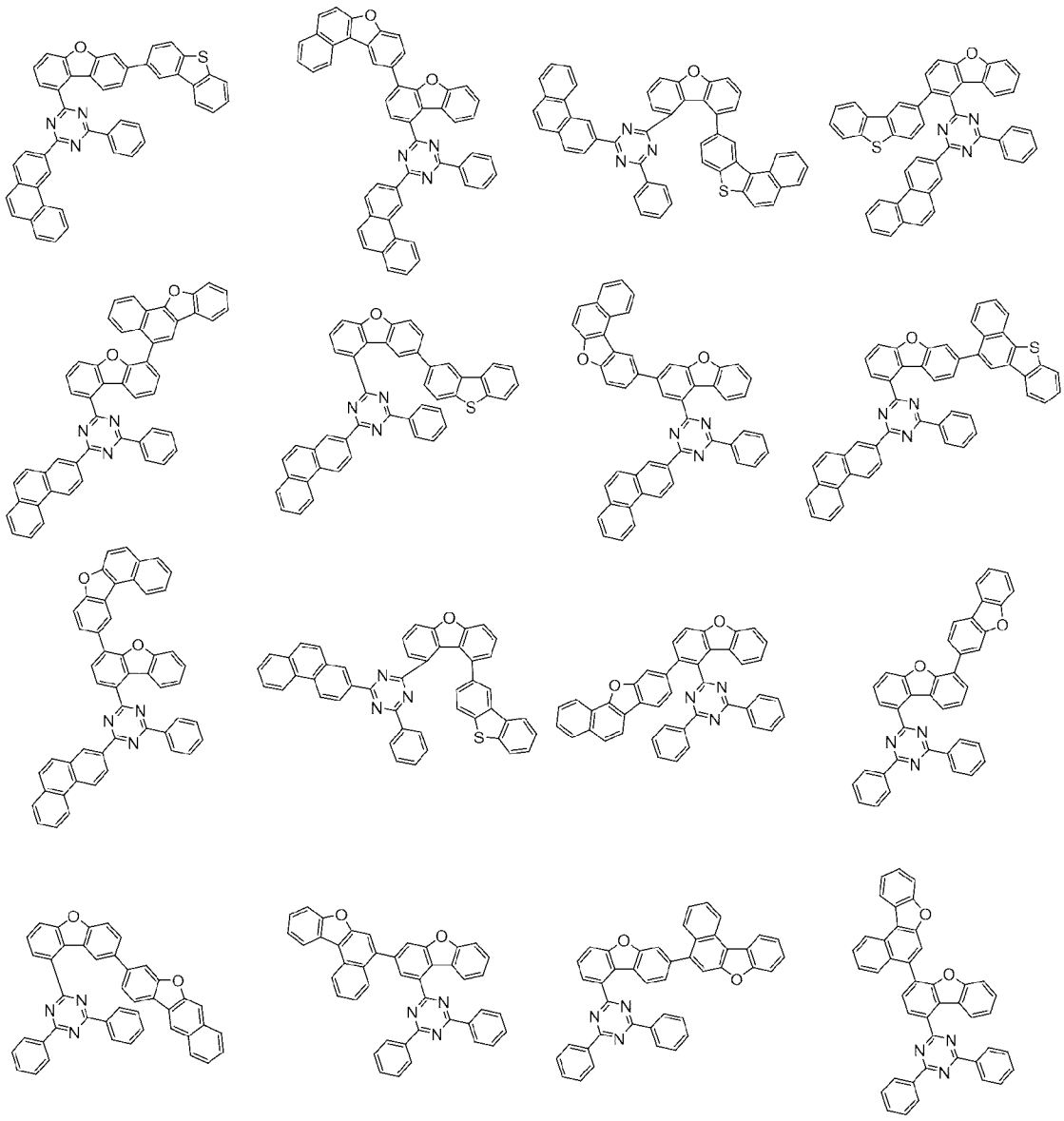
[232]



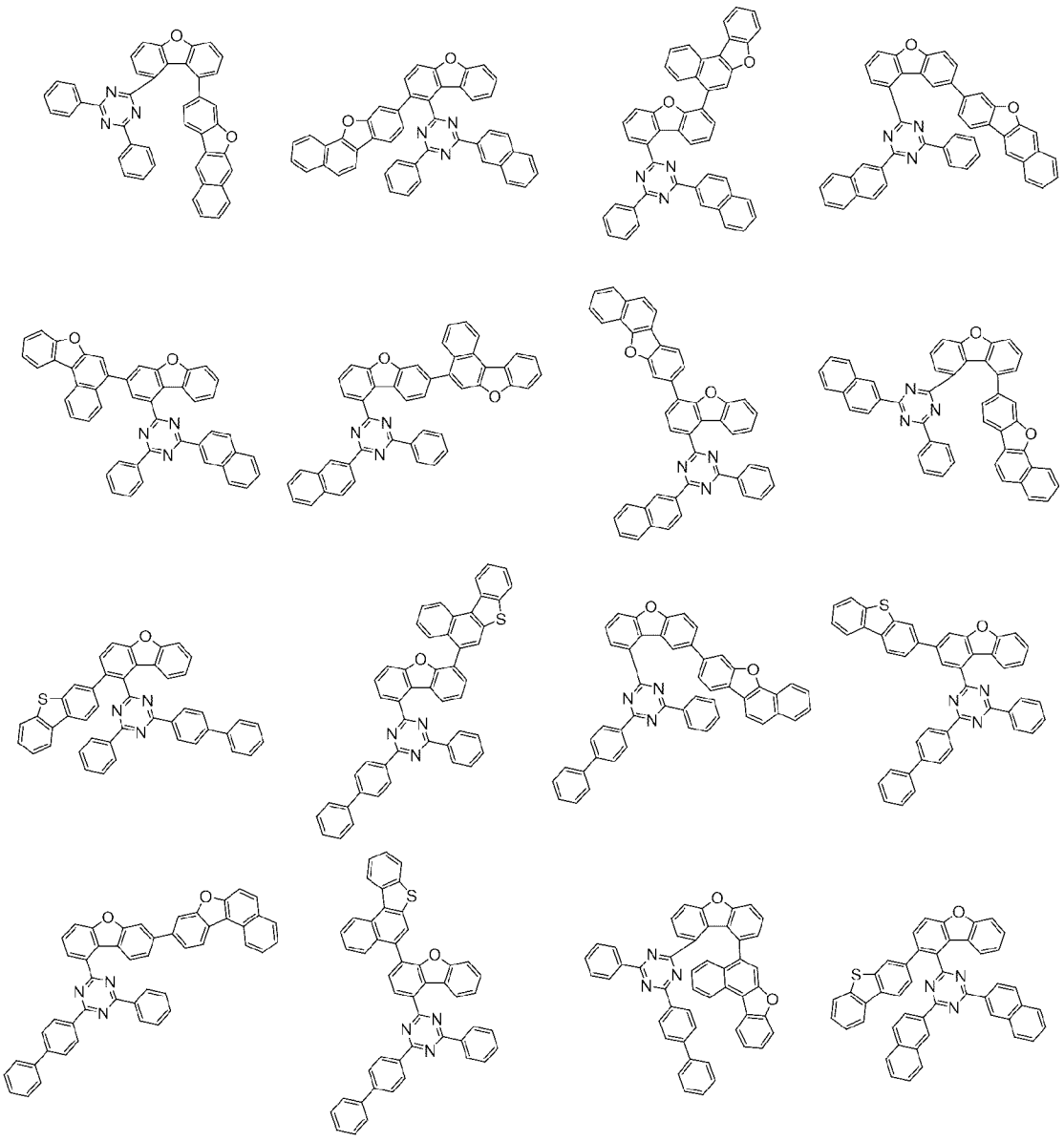
[233]



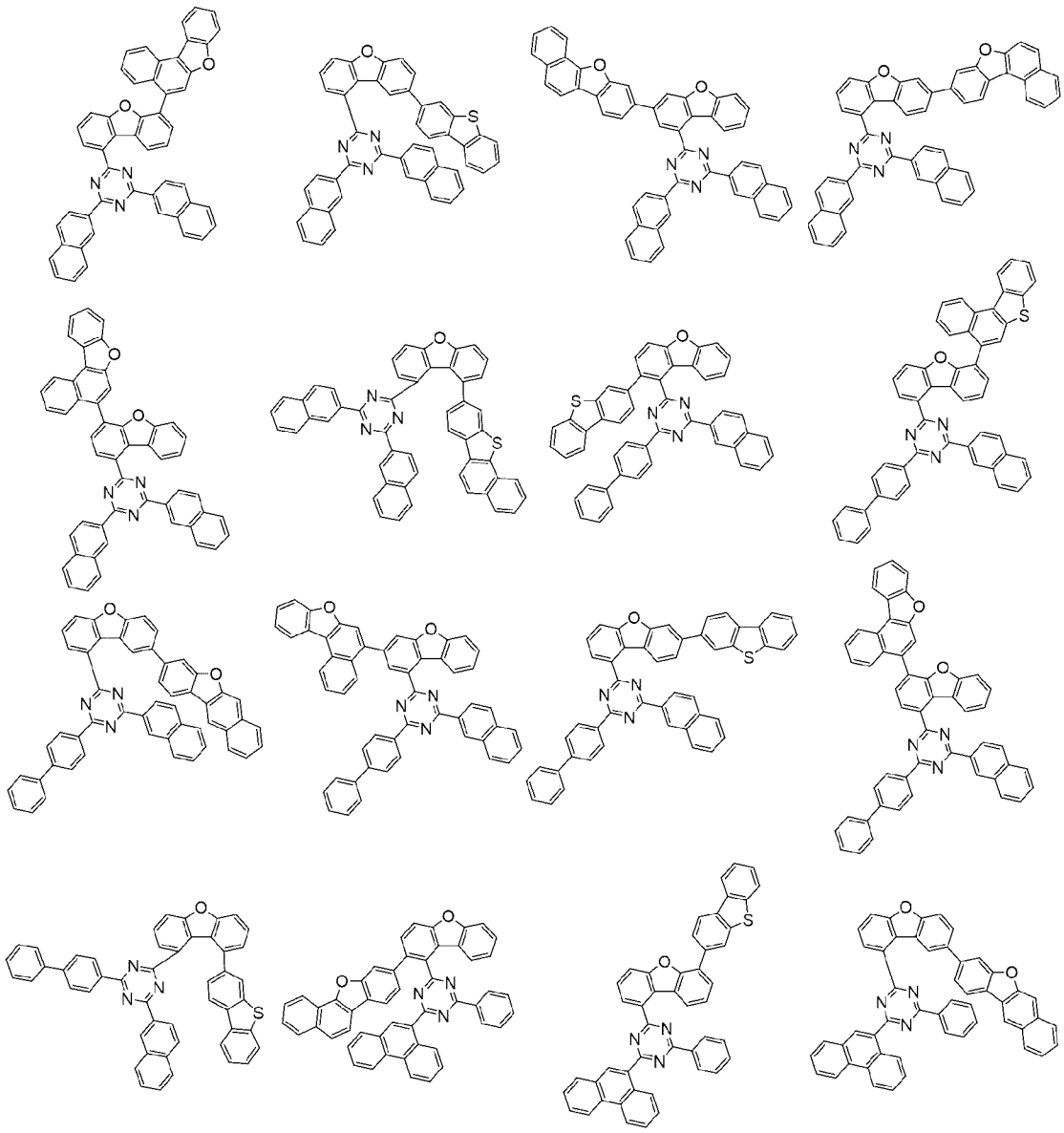
[234]



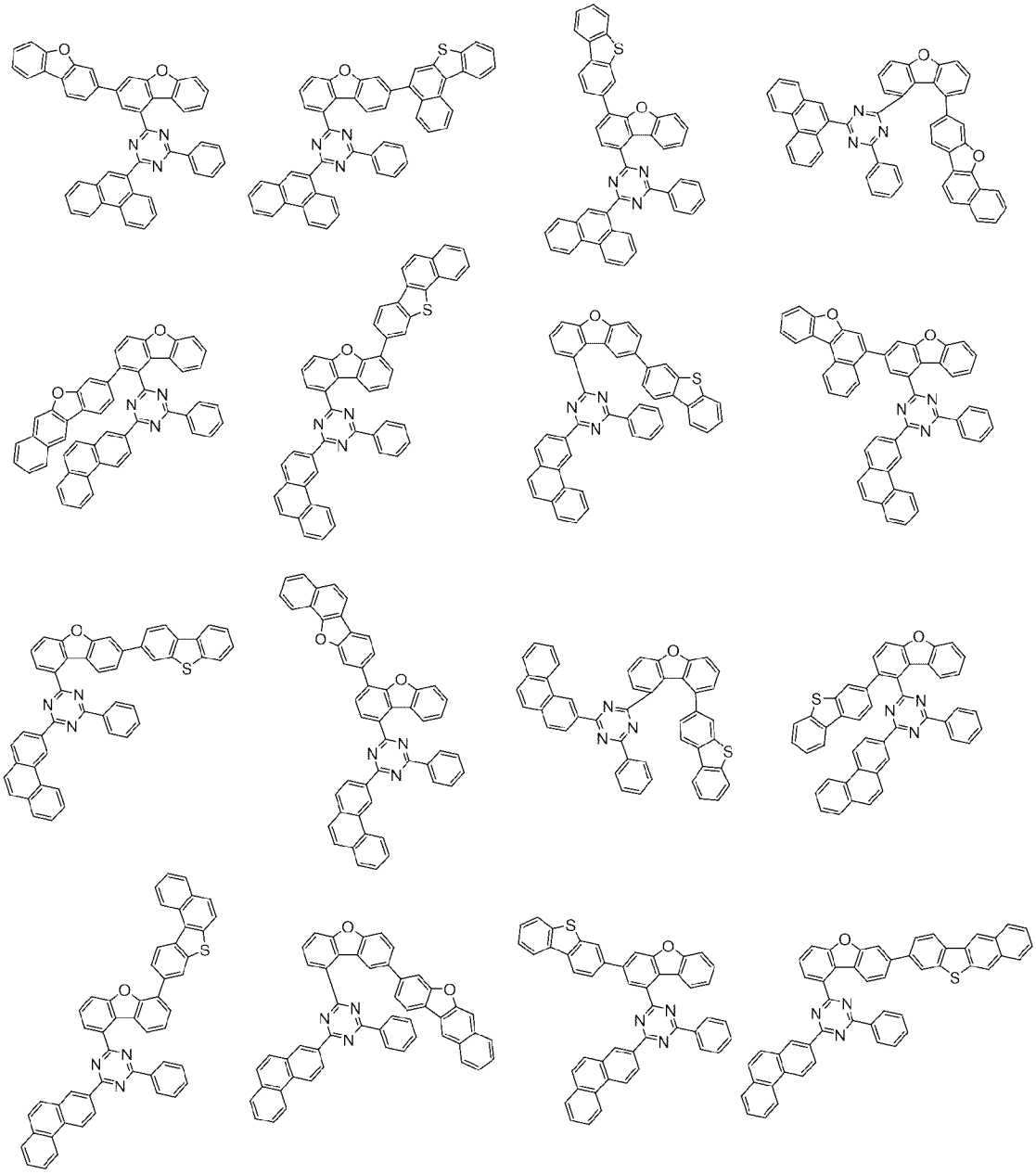
[235]



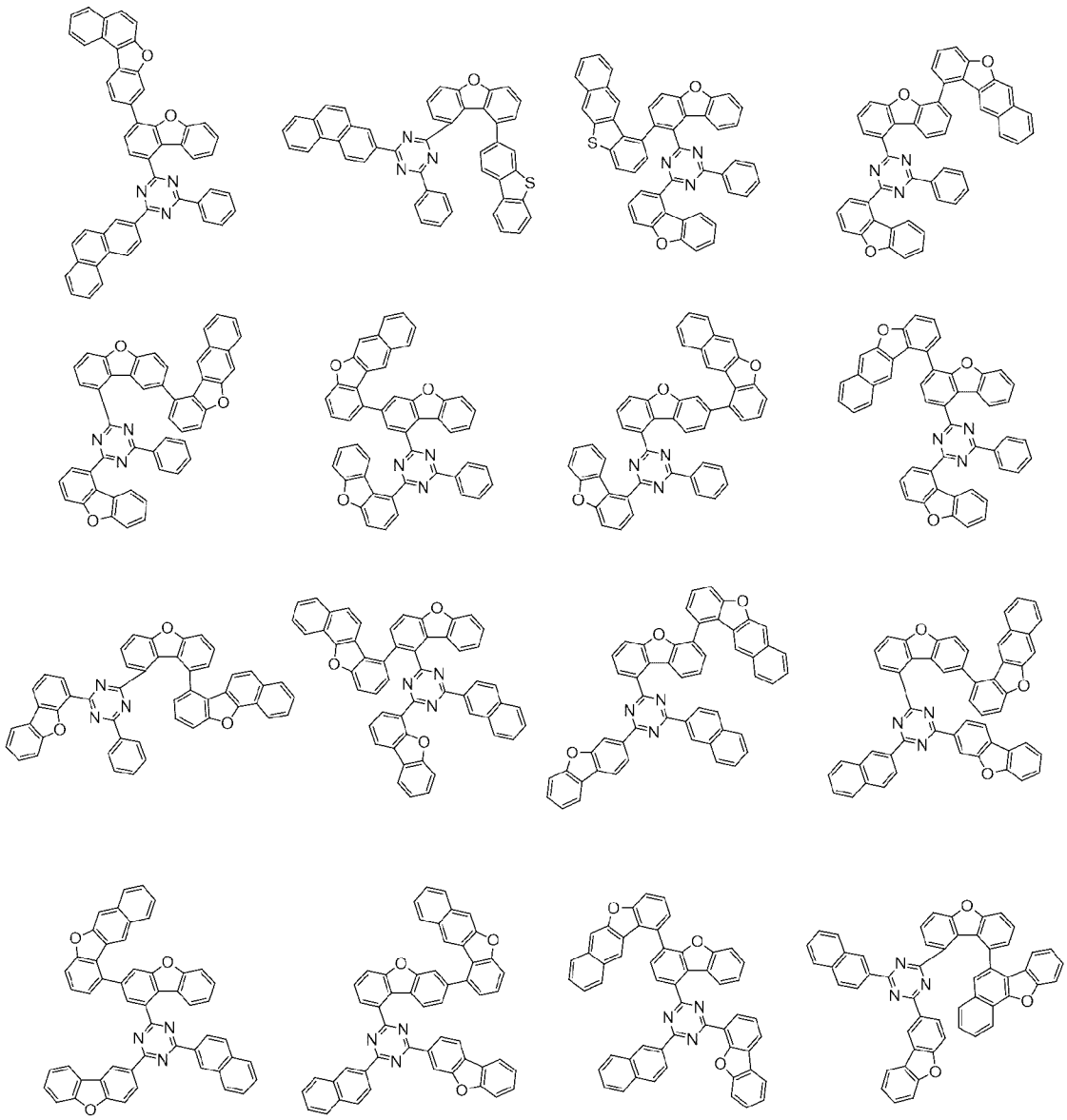
[236]



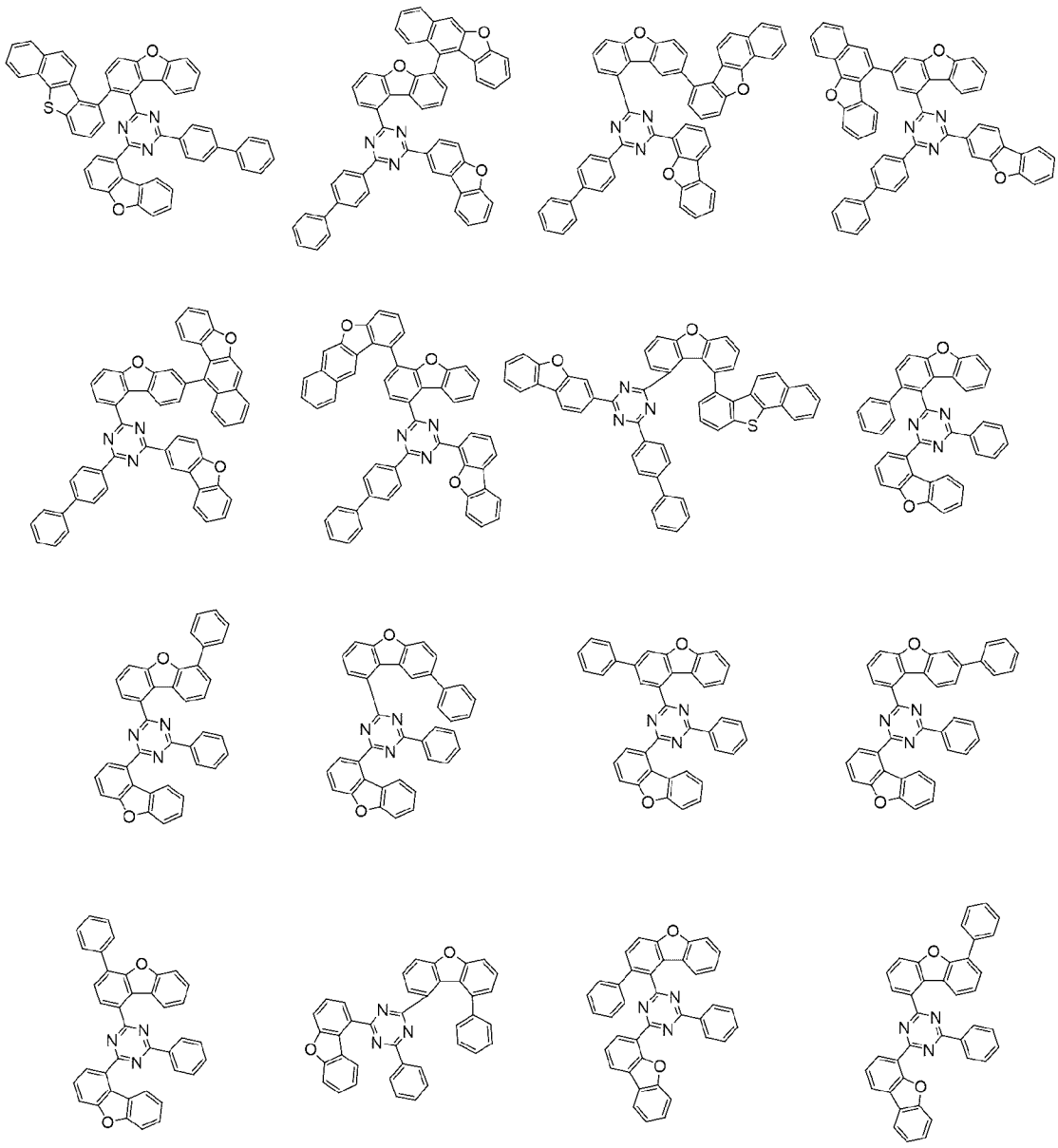
[237]



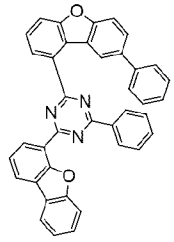
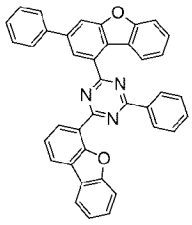
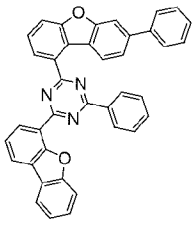
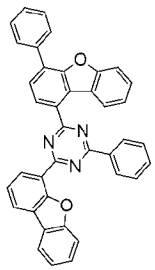
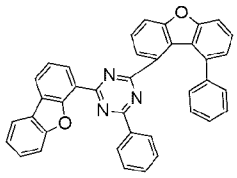
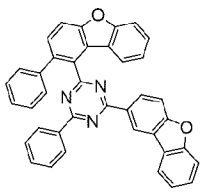
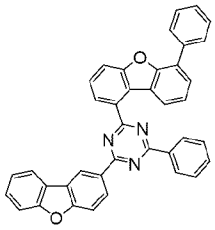
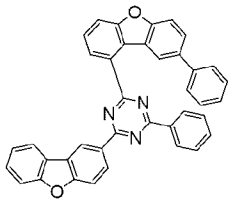
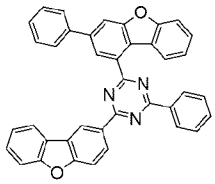
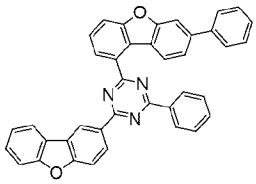
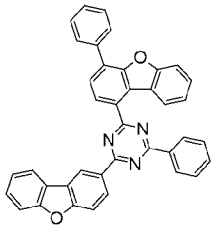
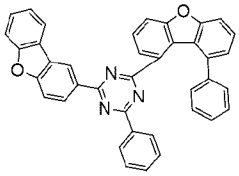
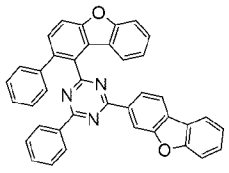
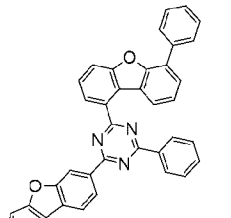
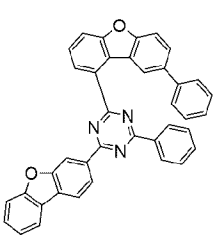
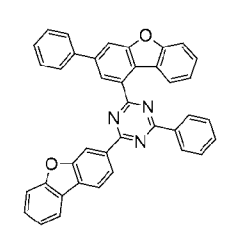
[238]



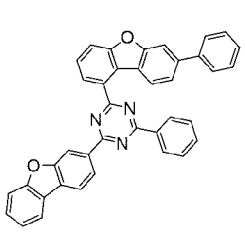
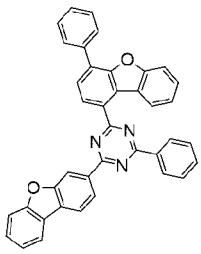
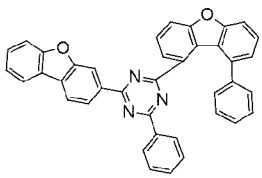
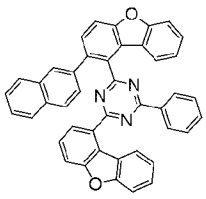
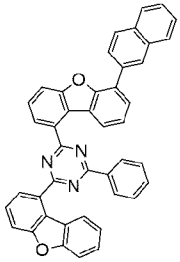
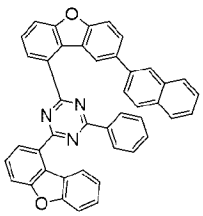
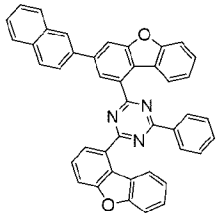
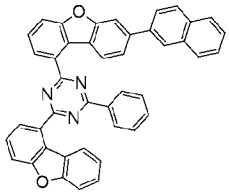
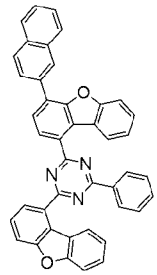
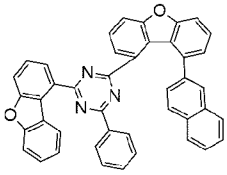
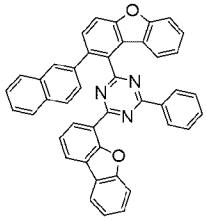
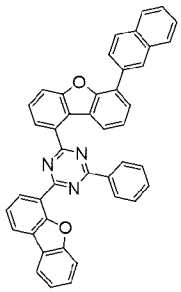
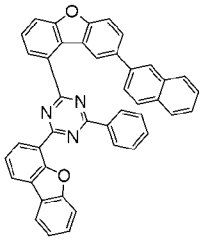
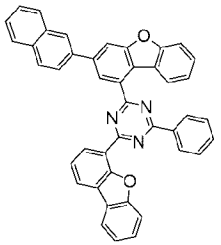
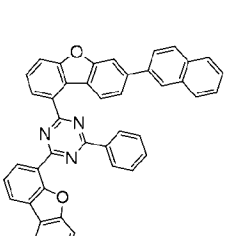
[239]

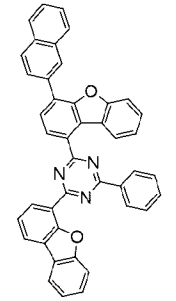


[240]

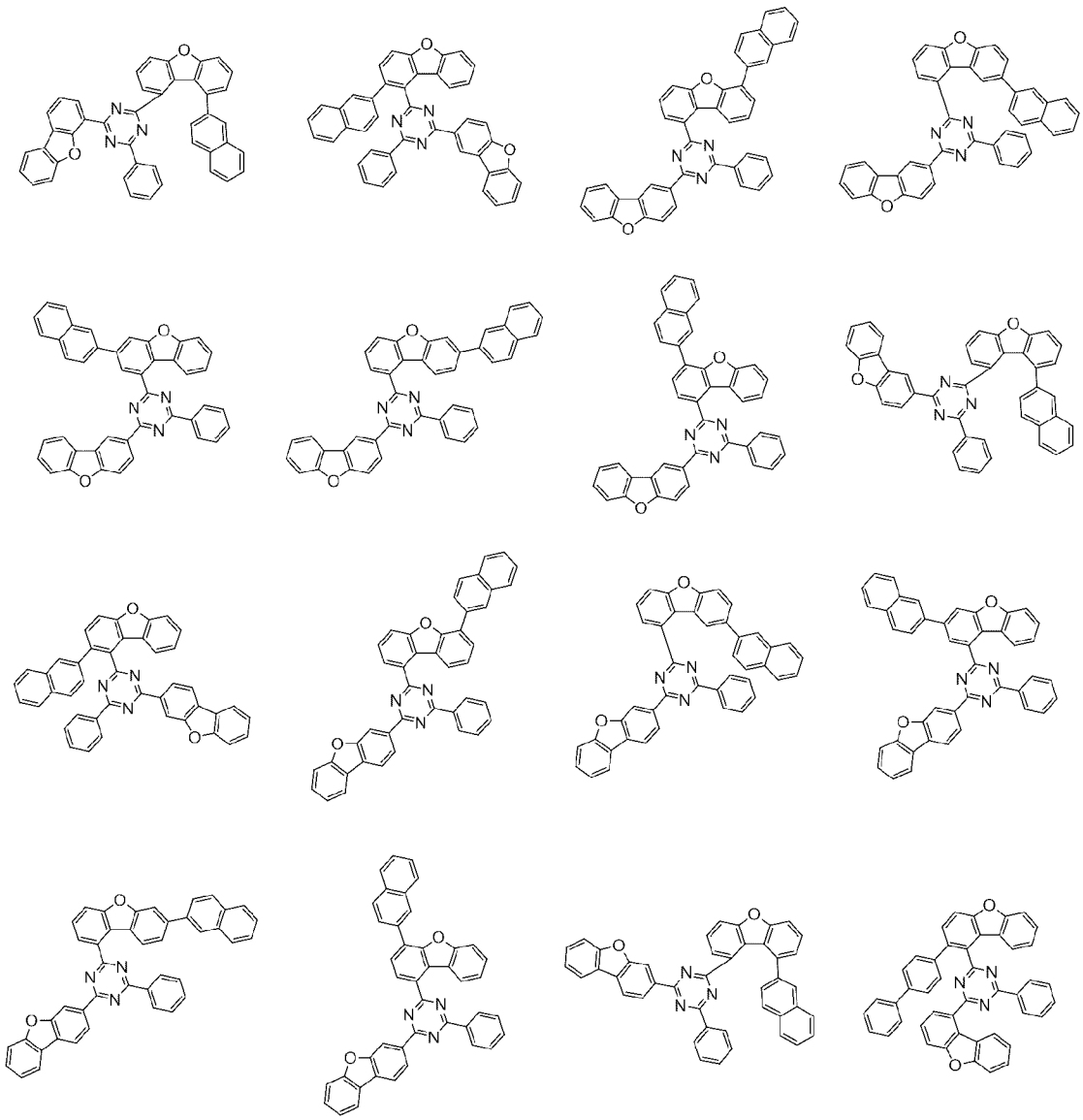

















[241]

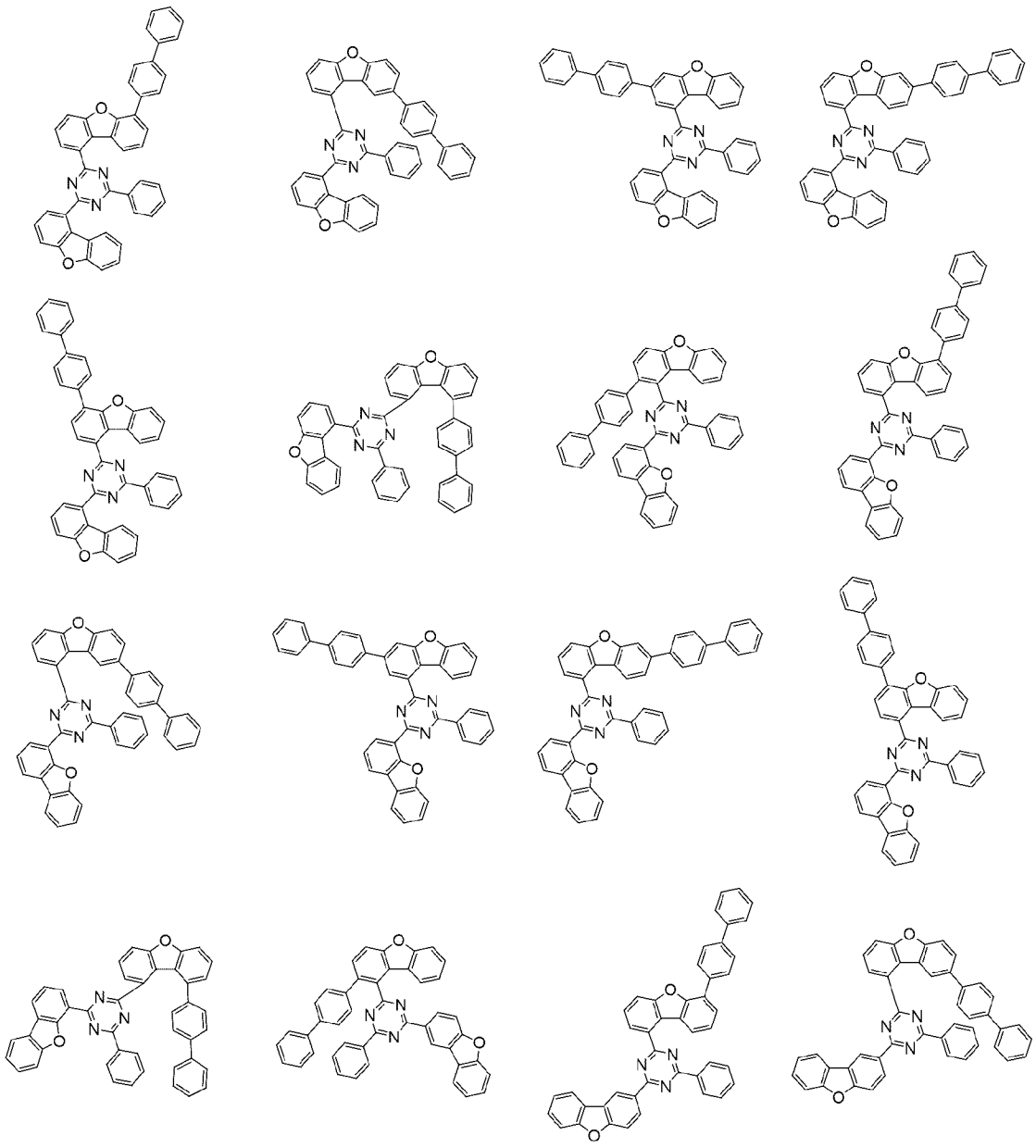


















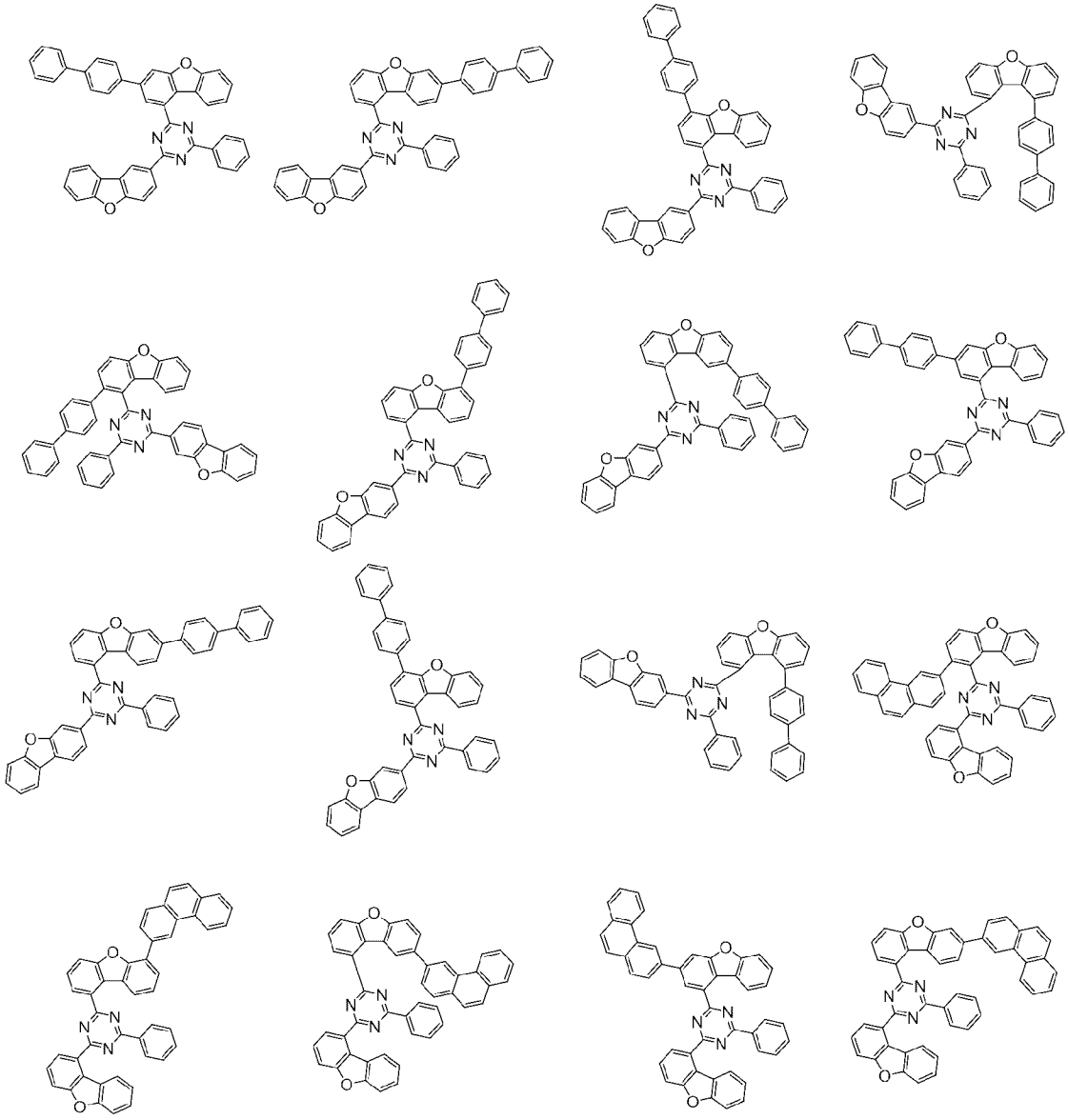
[242]



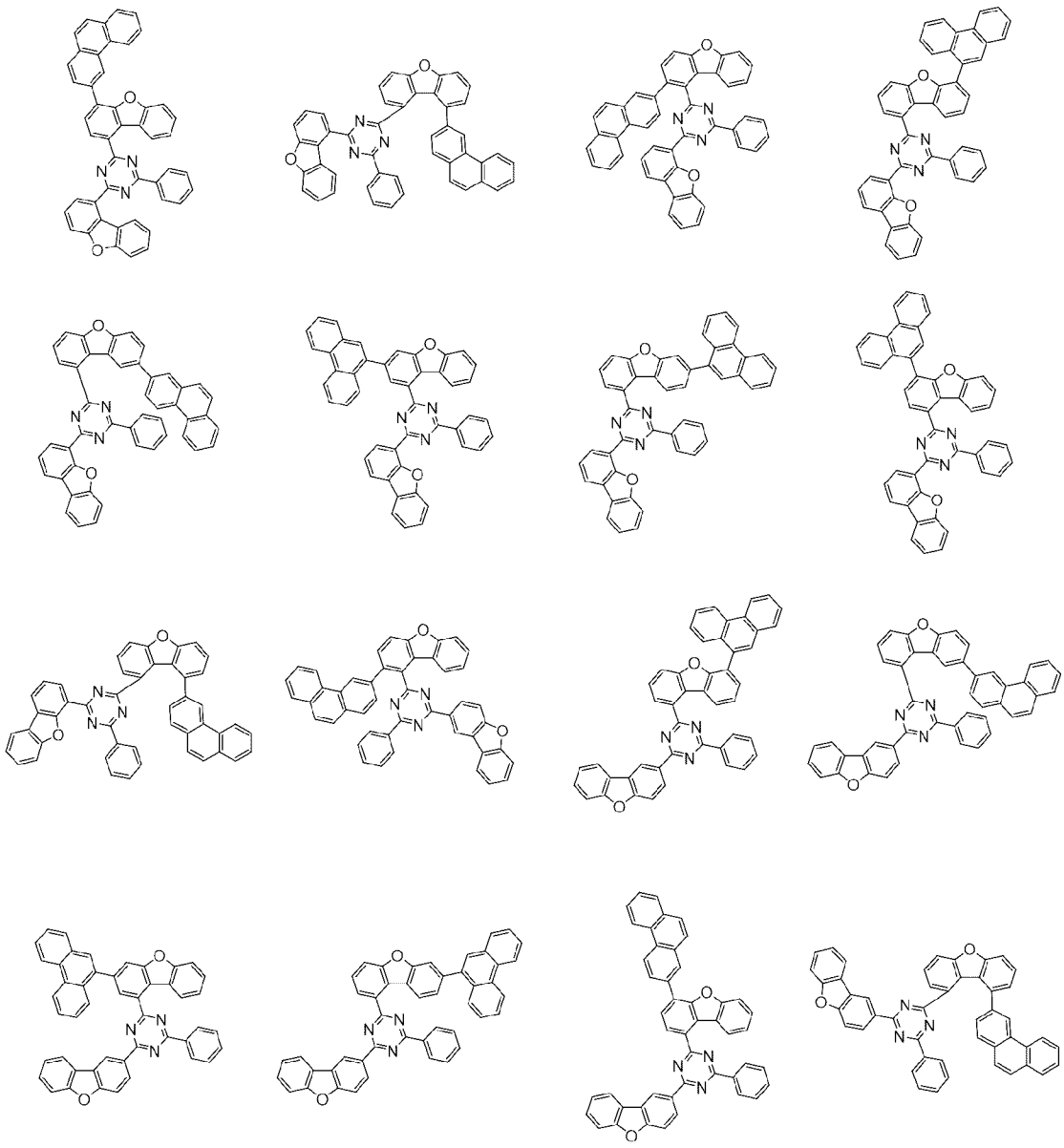
[243]



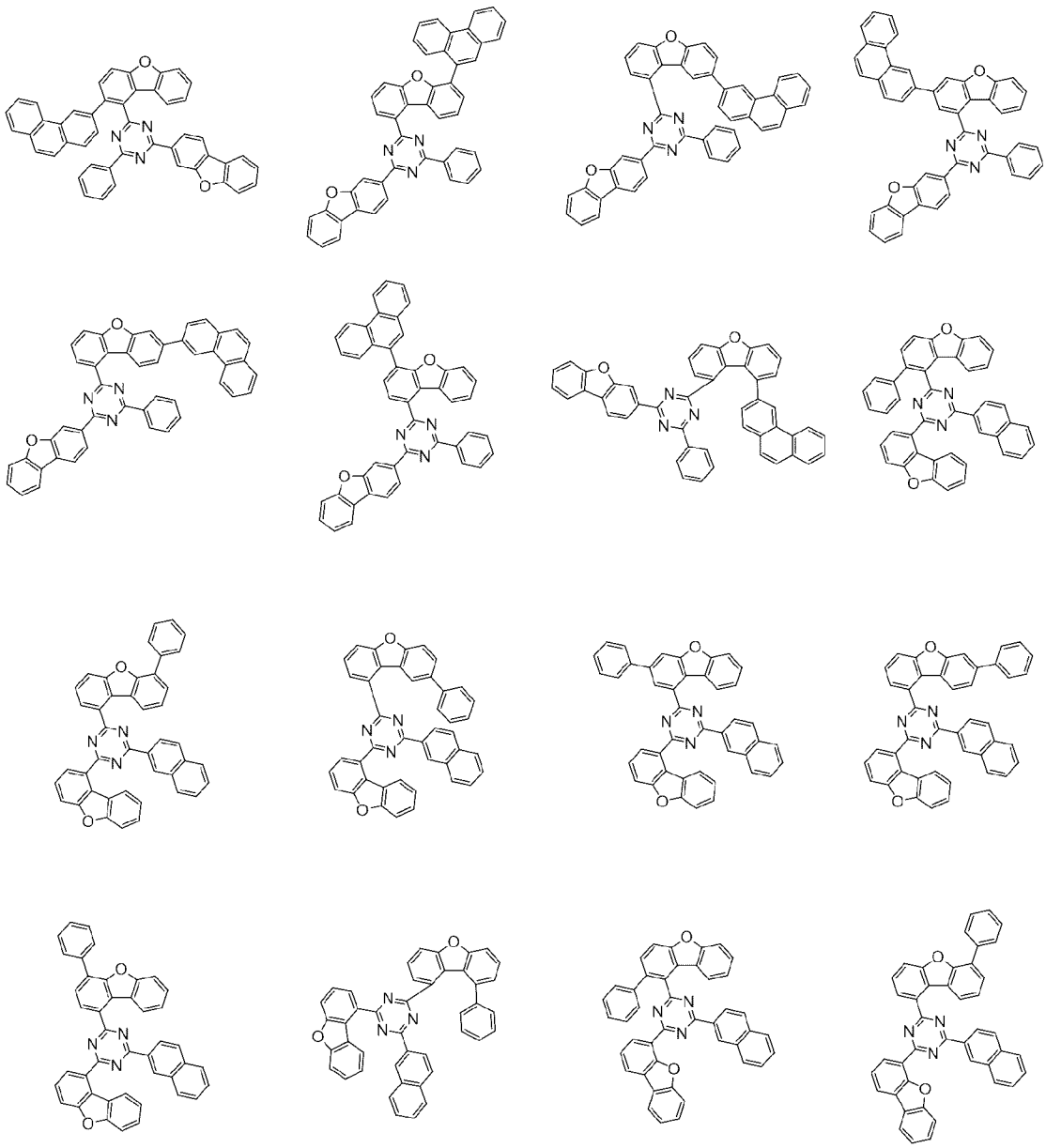
[244]



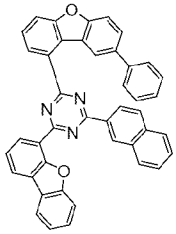
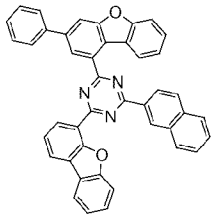
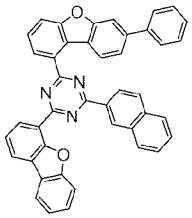
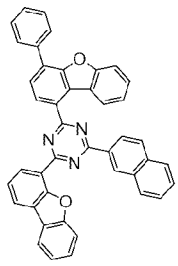
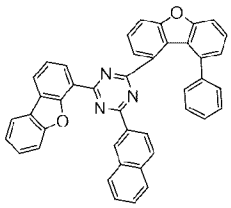
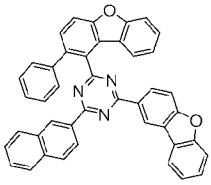
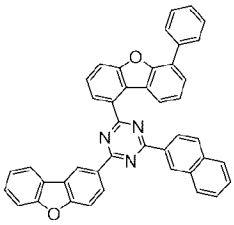
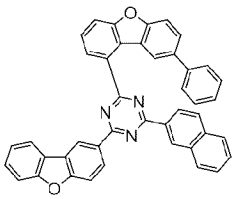
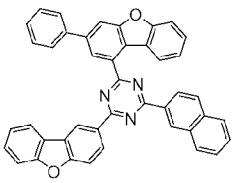
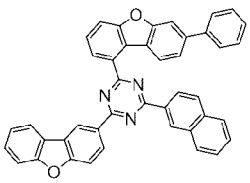
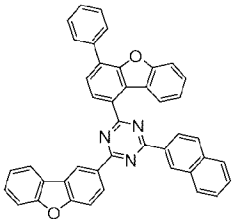
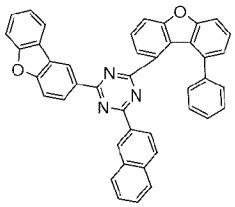
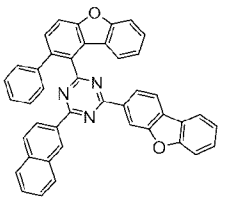
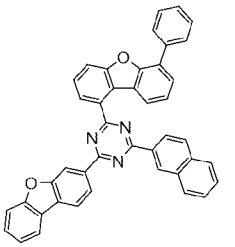
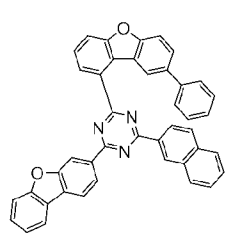
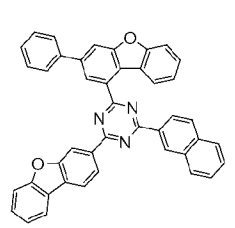
[245]



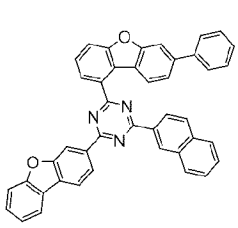
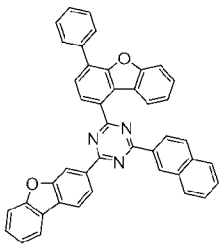
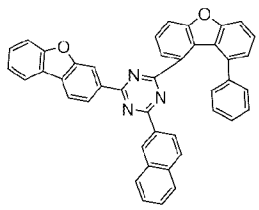
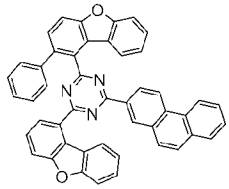
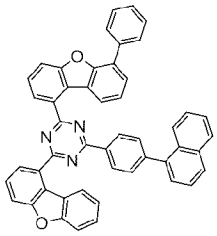
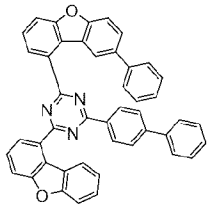
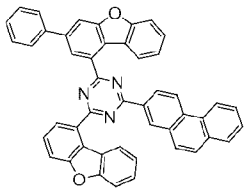
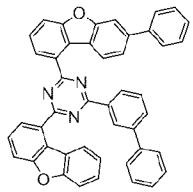
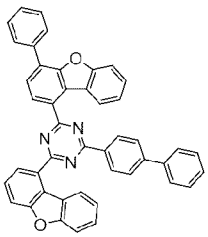
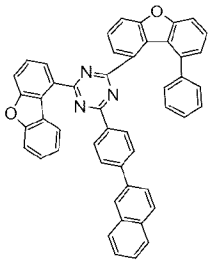
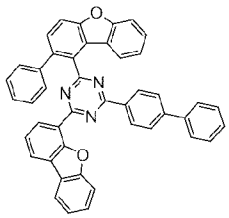
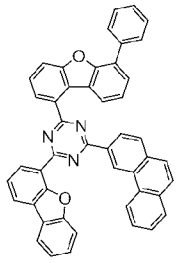
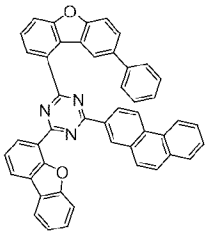
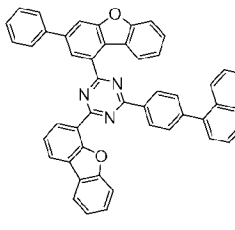
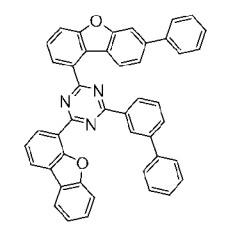
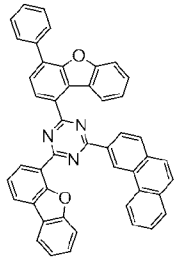
[246]



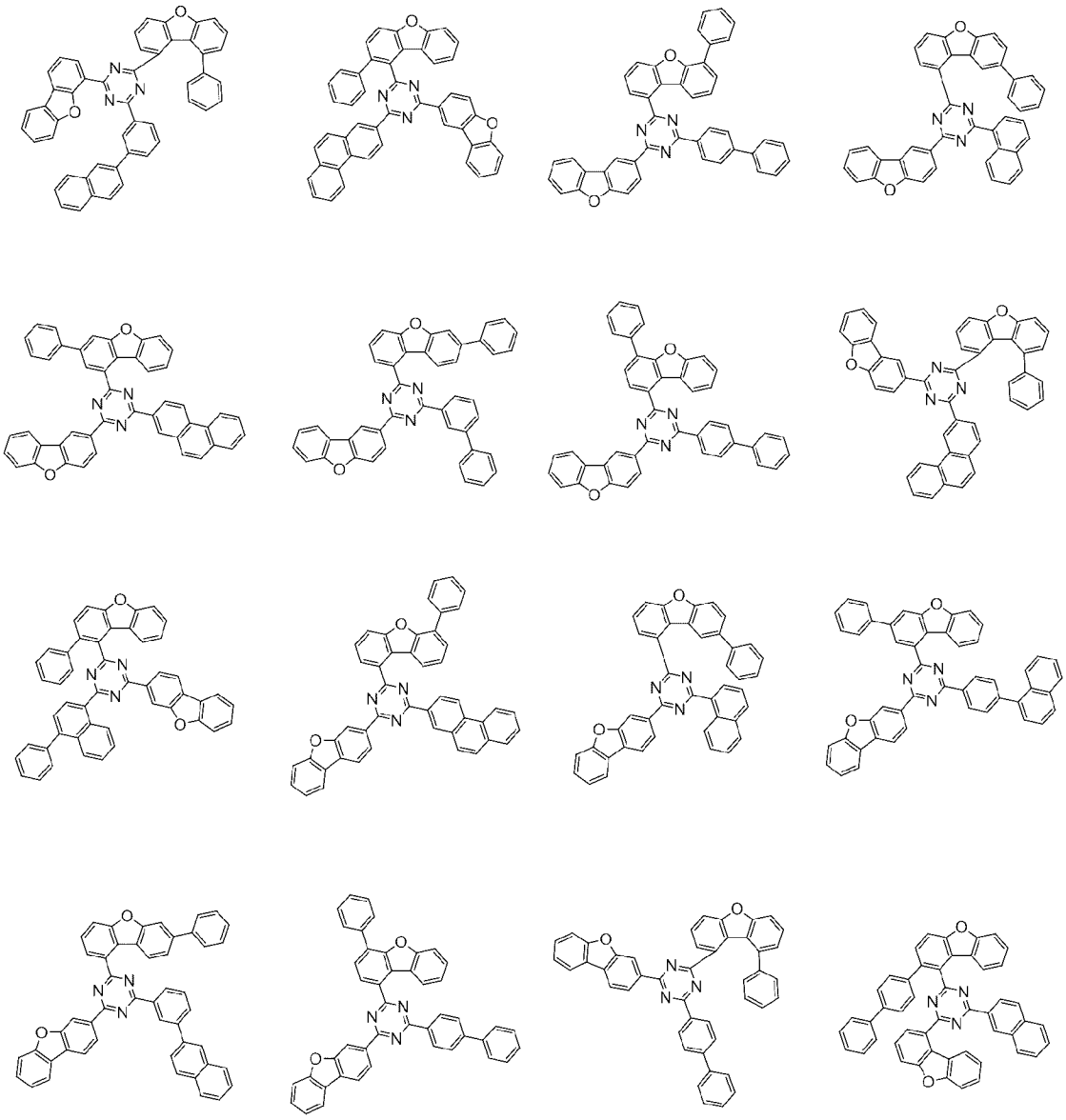
[247]

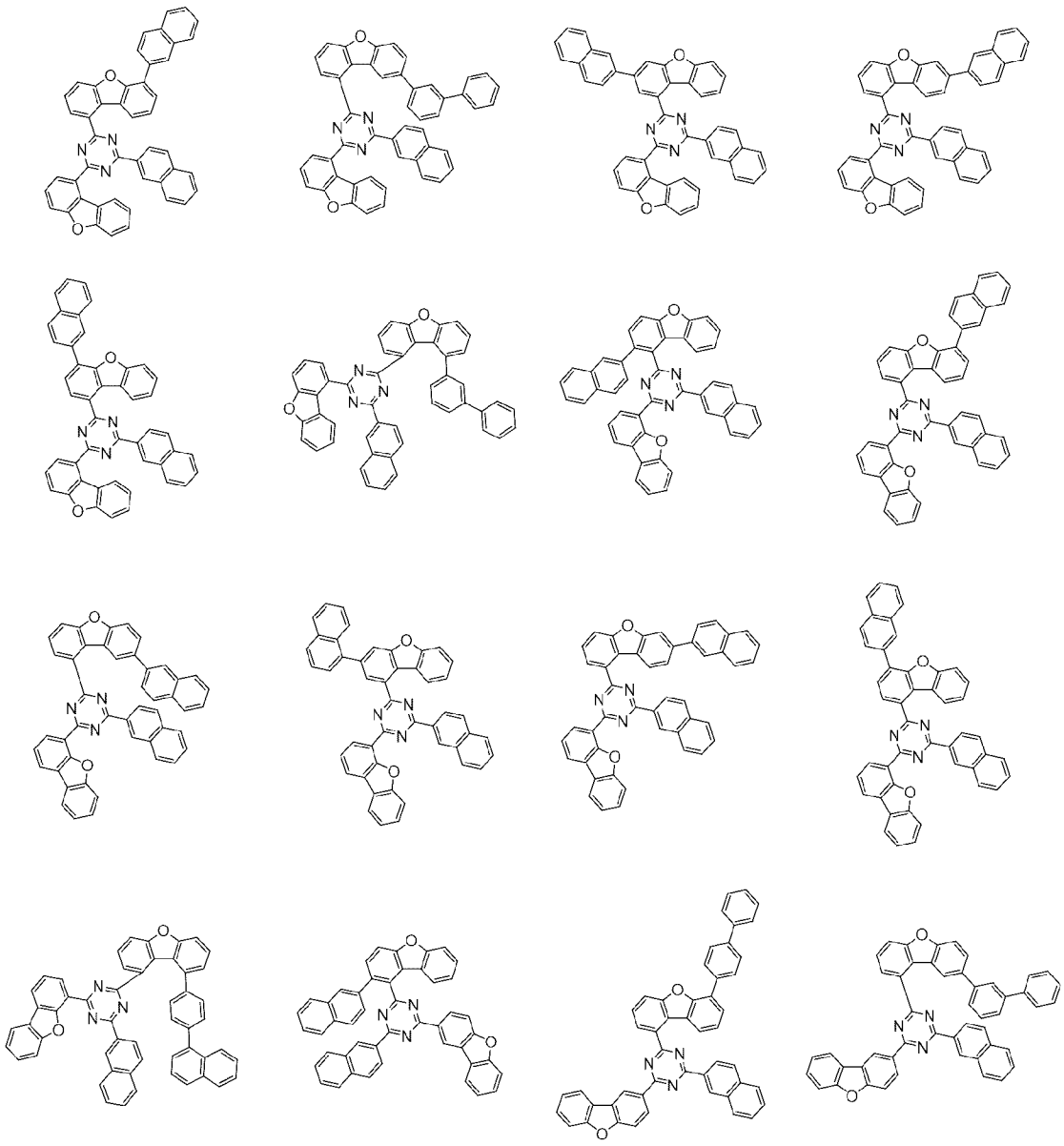
[248]

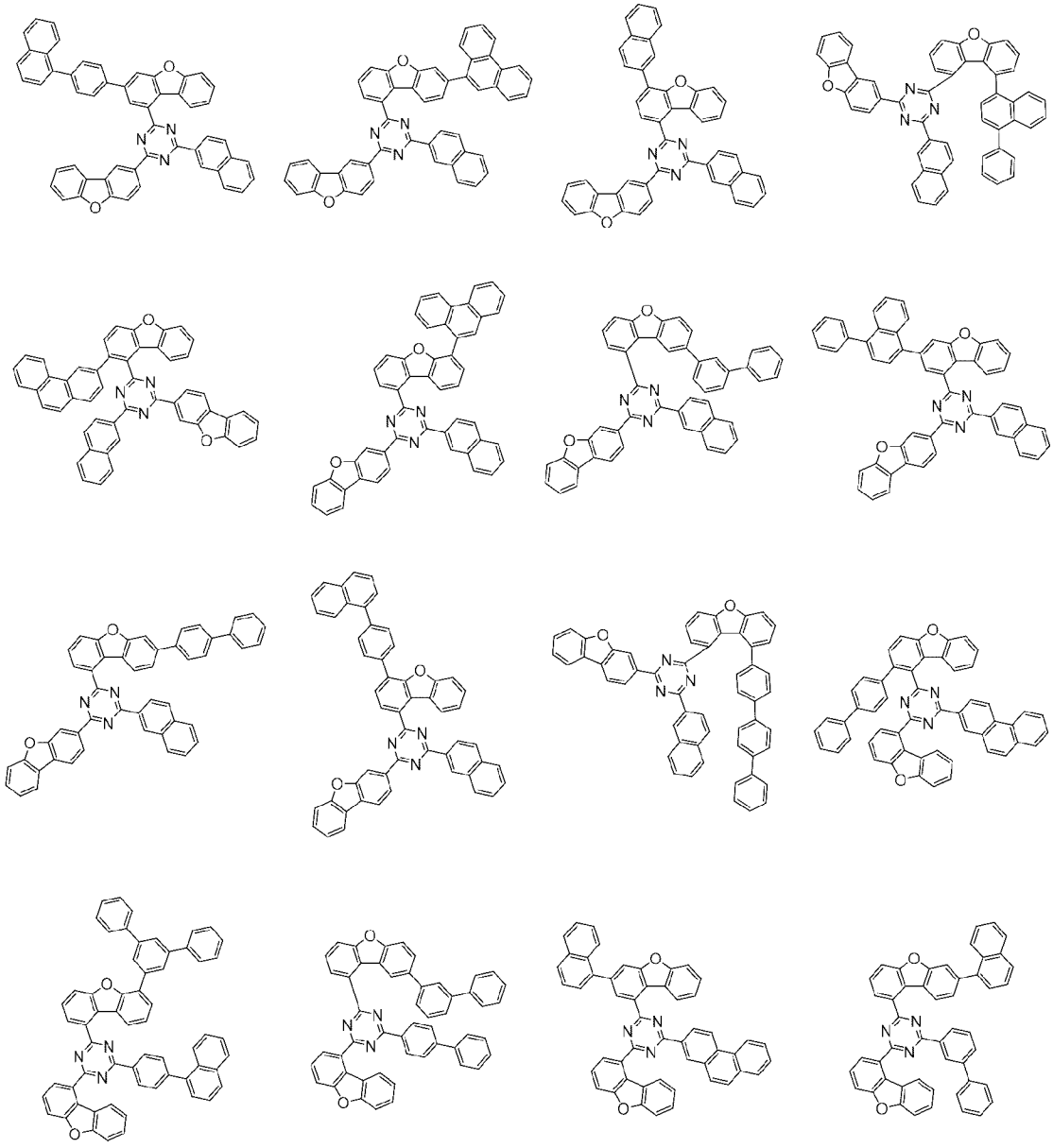
[249]



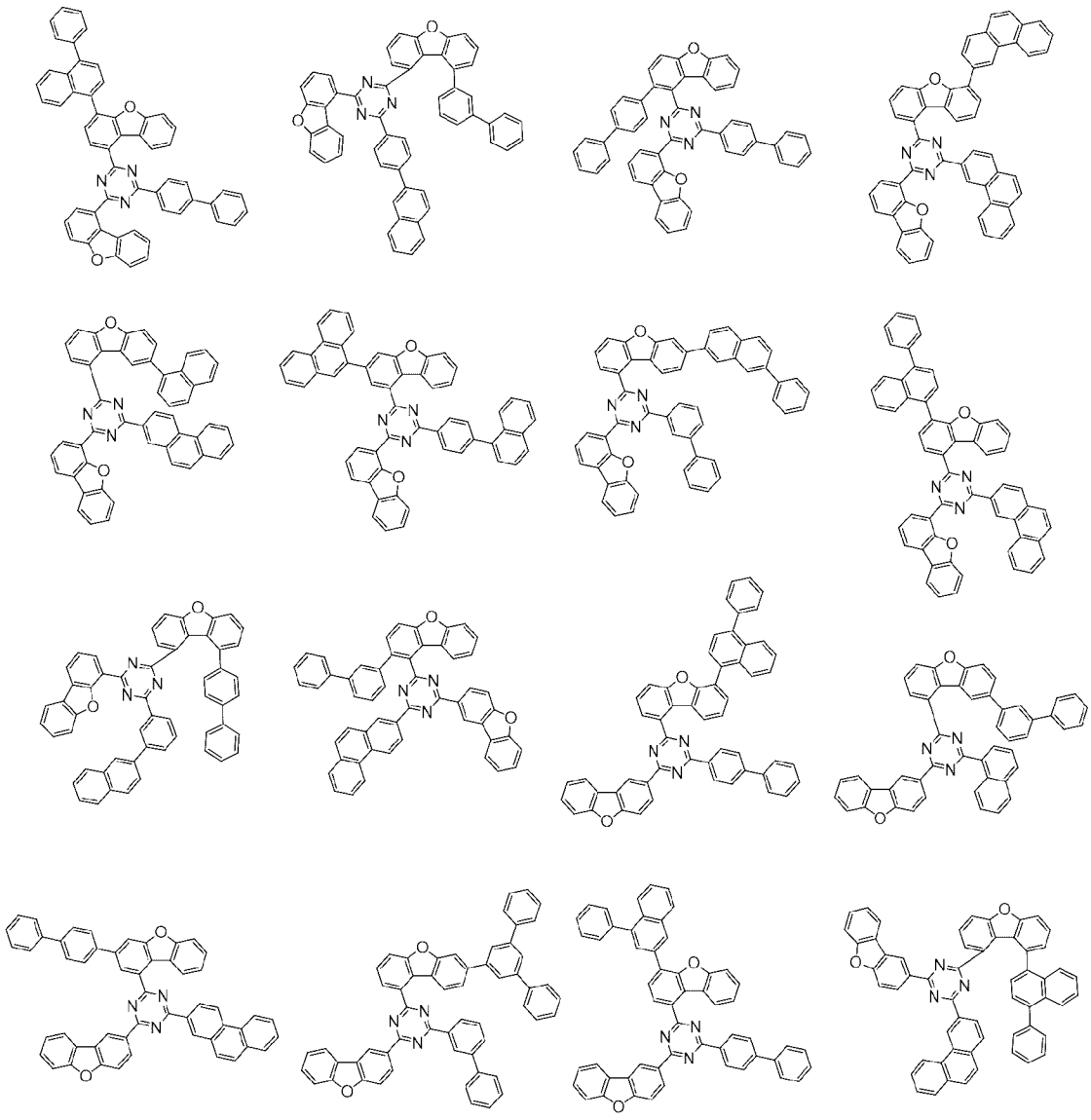
[250]



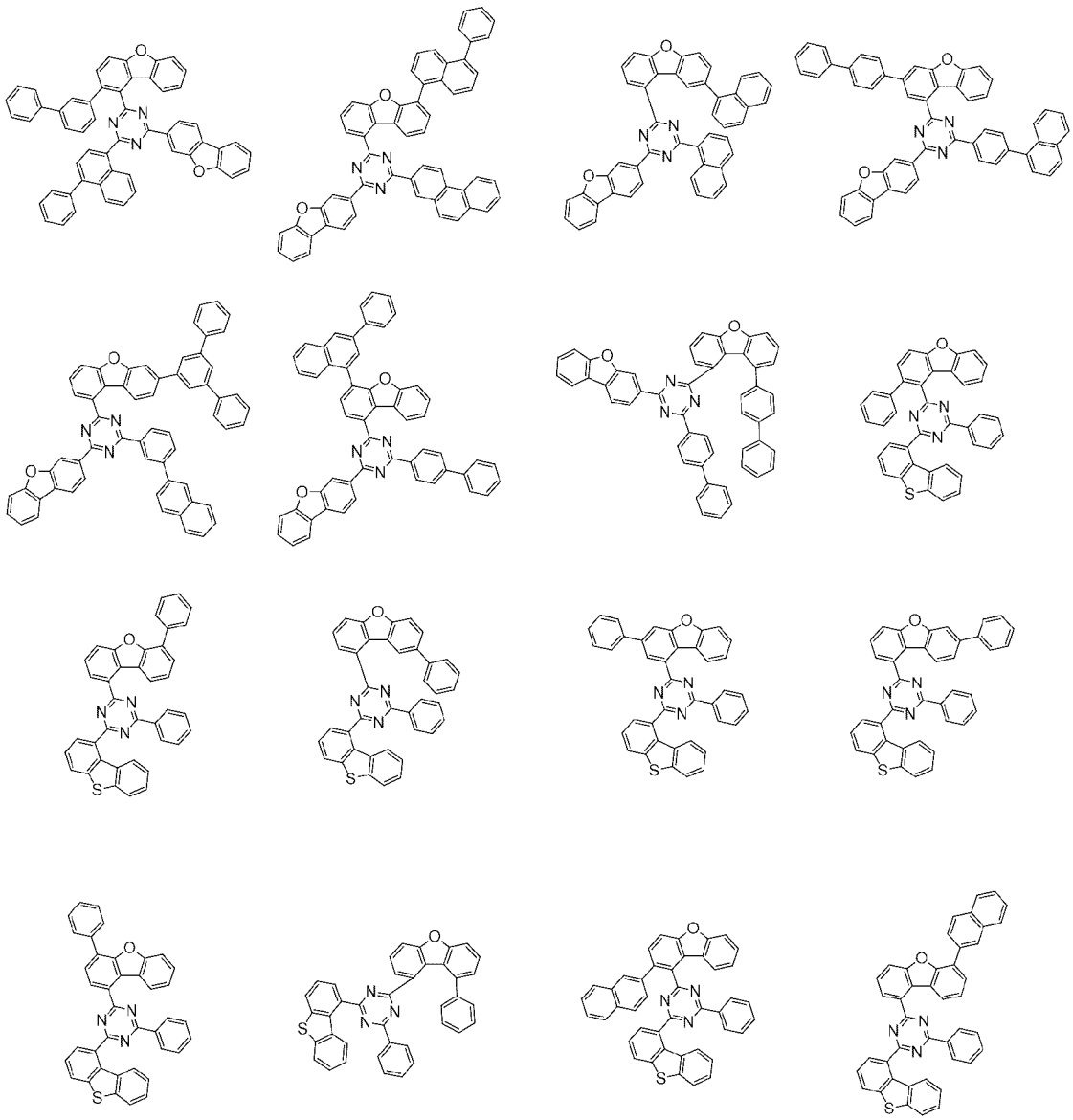
[251]



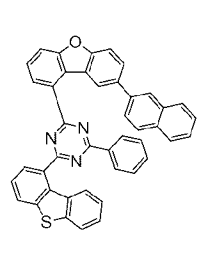
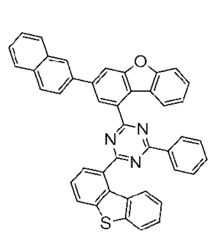
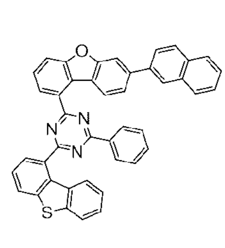
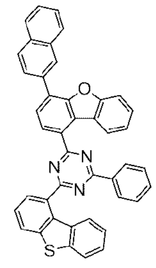
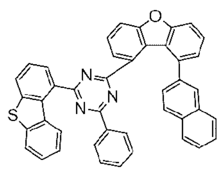
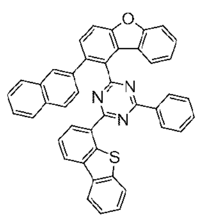
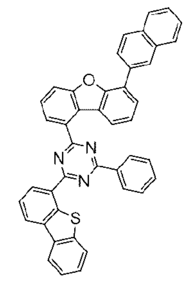
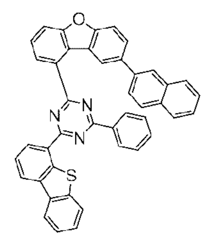
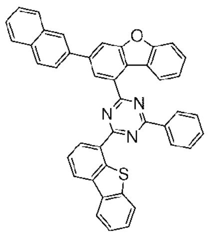
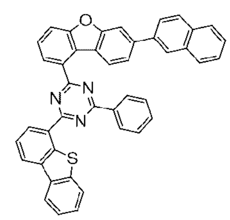
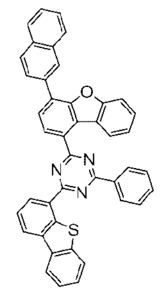
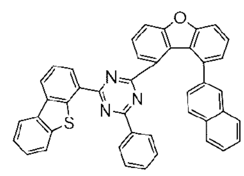
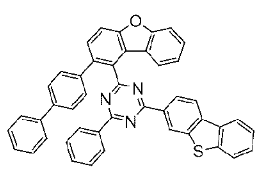
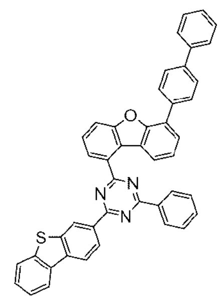
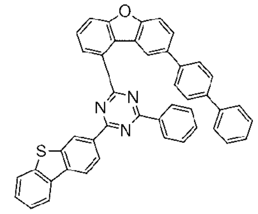
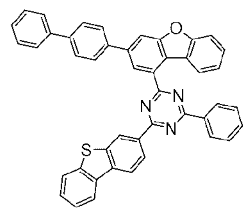
[252]



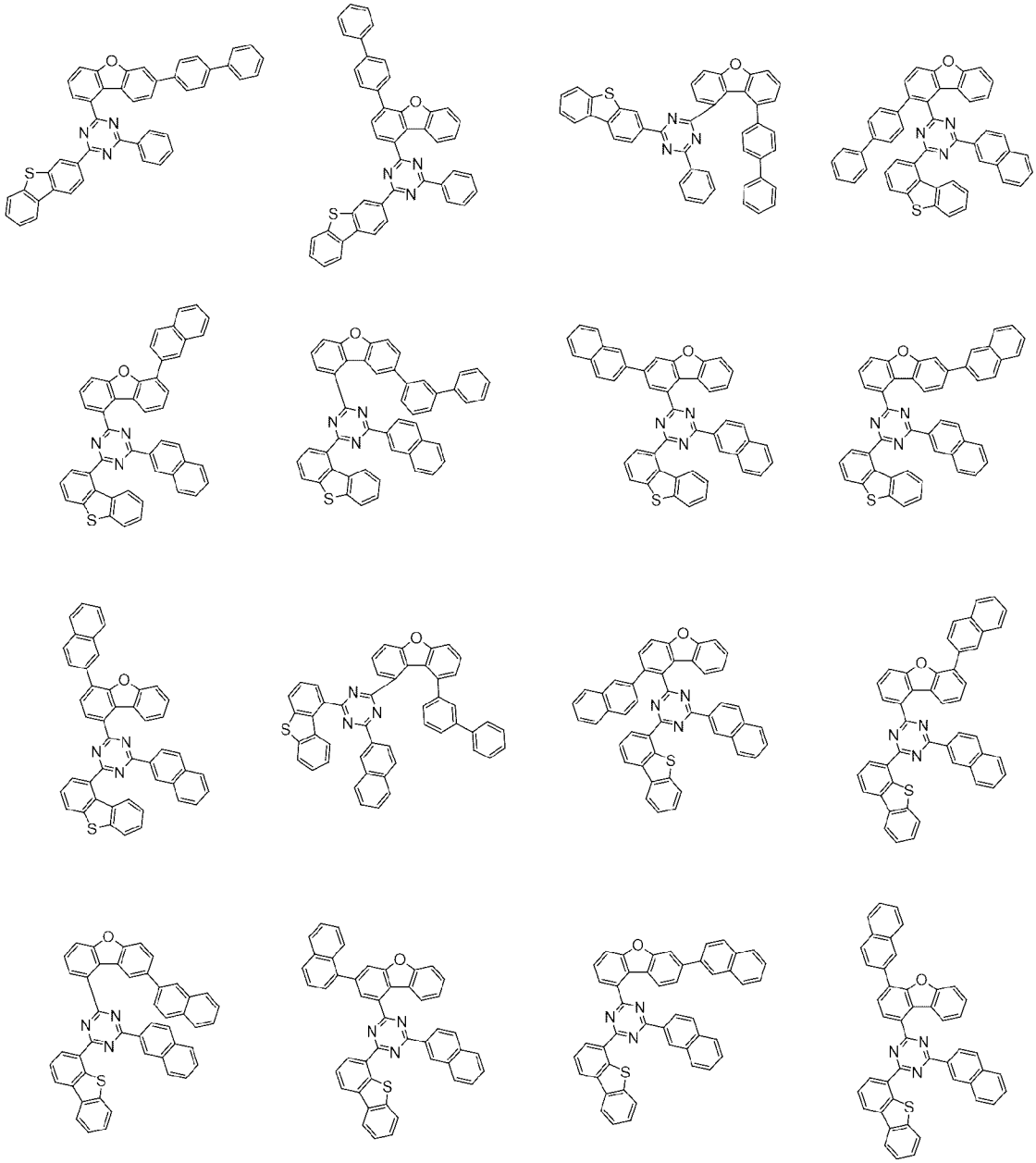
[253]



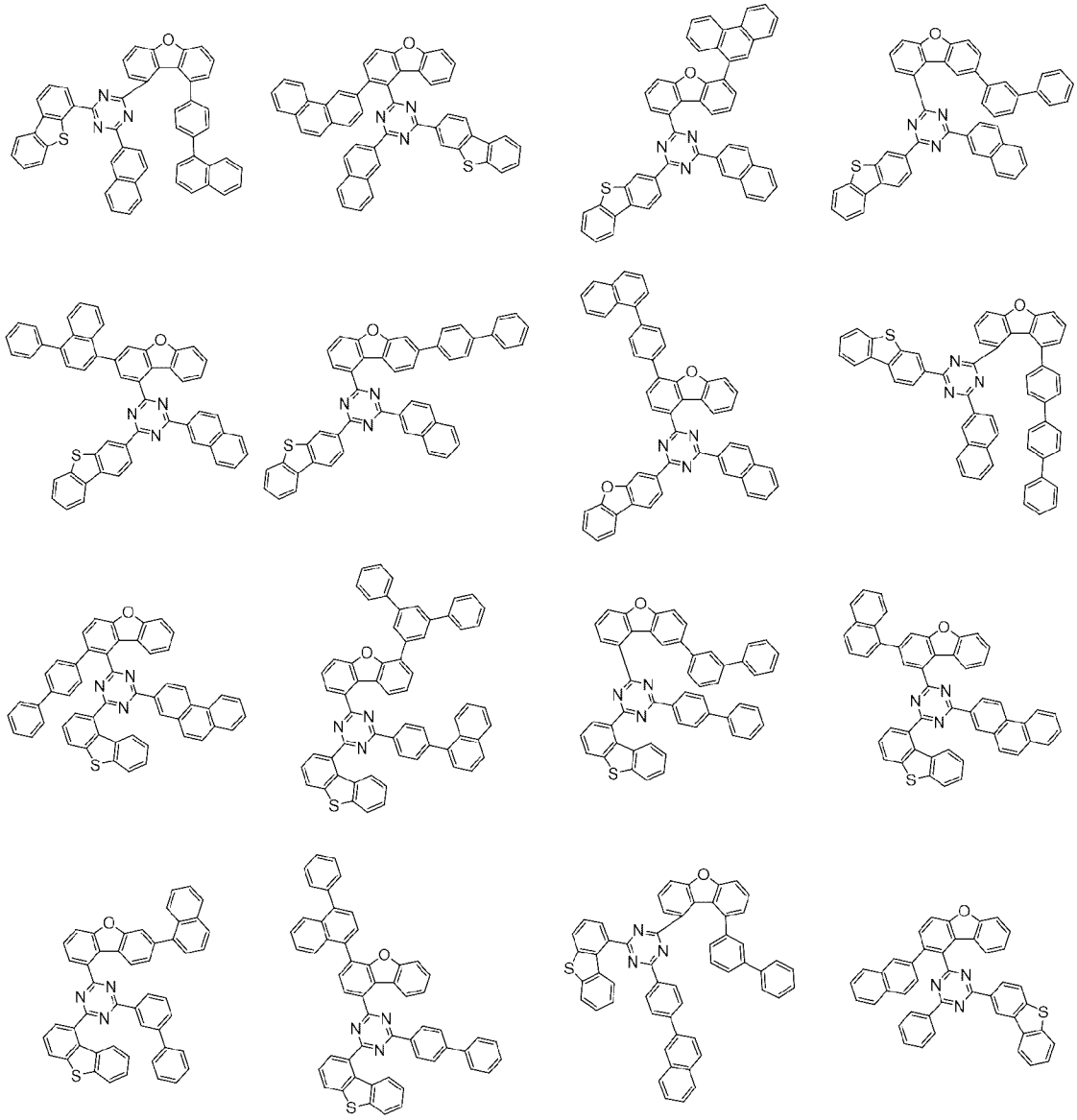
[254]

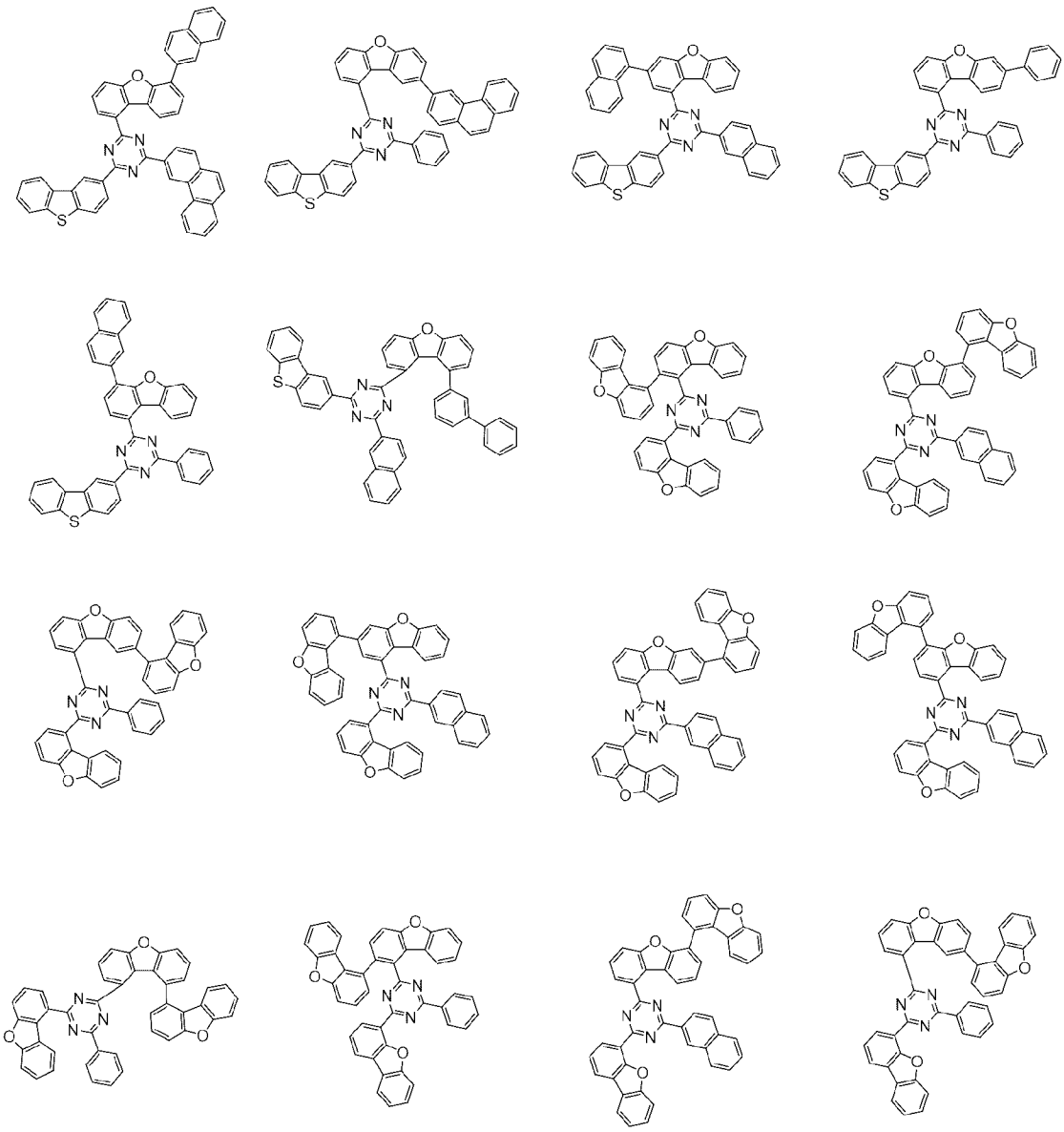
[255]



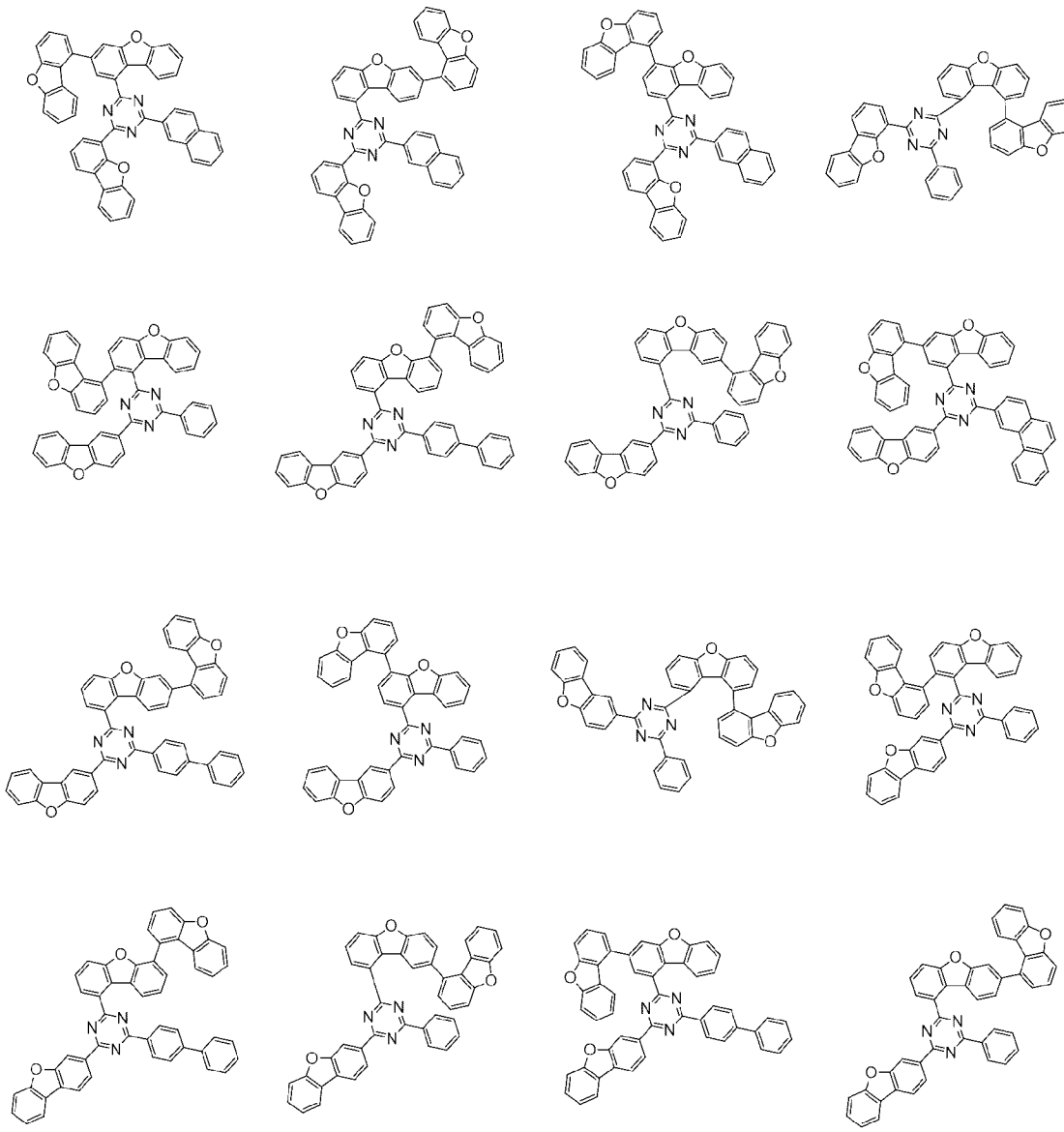
[256]



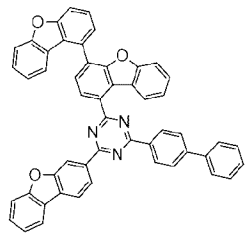
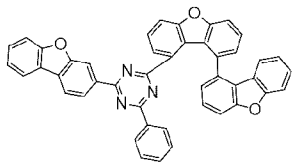
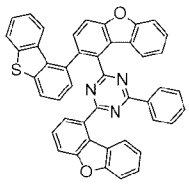
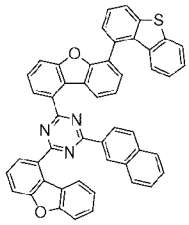
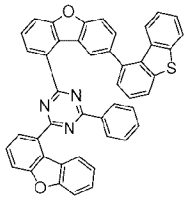
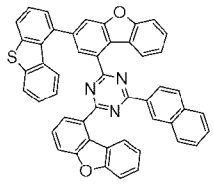
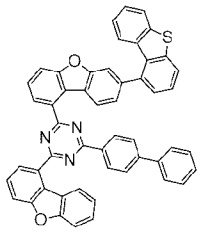
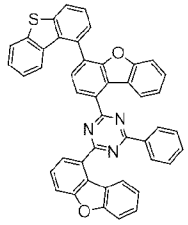
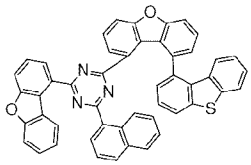
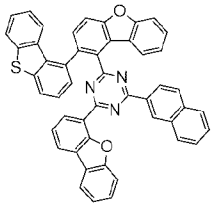
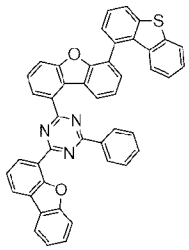
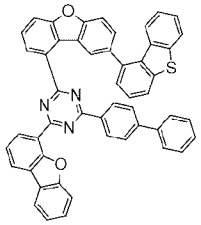
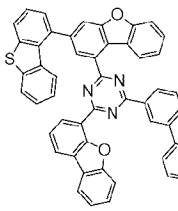
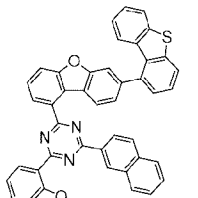
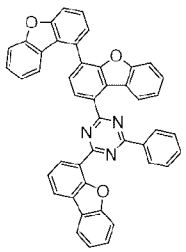
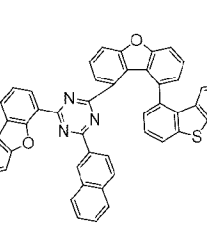
[257]



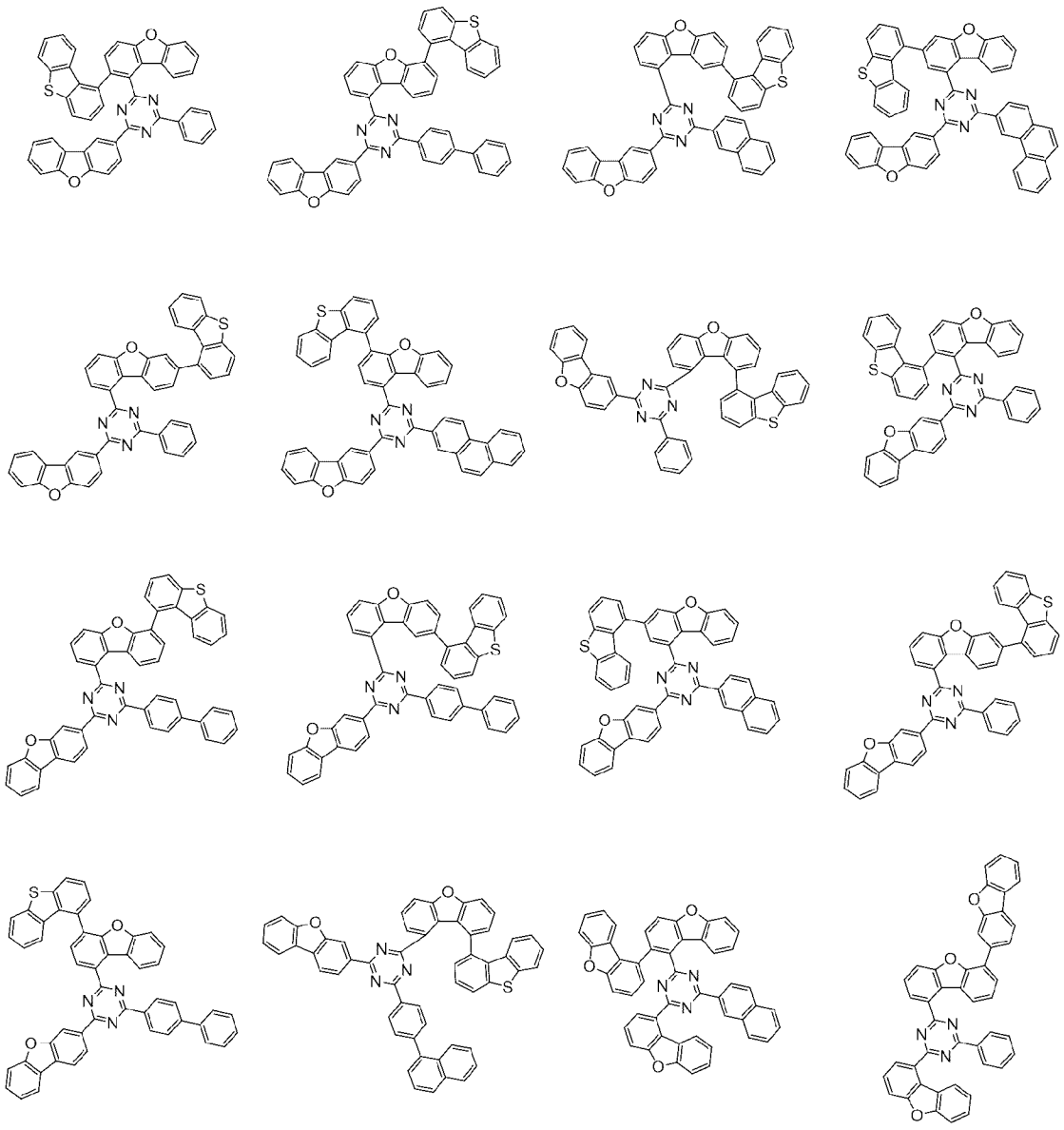
[258]



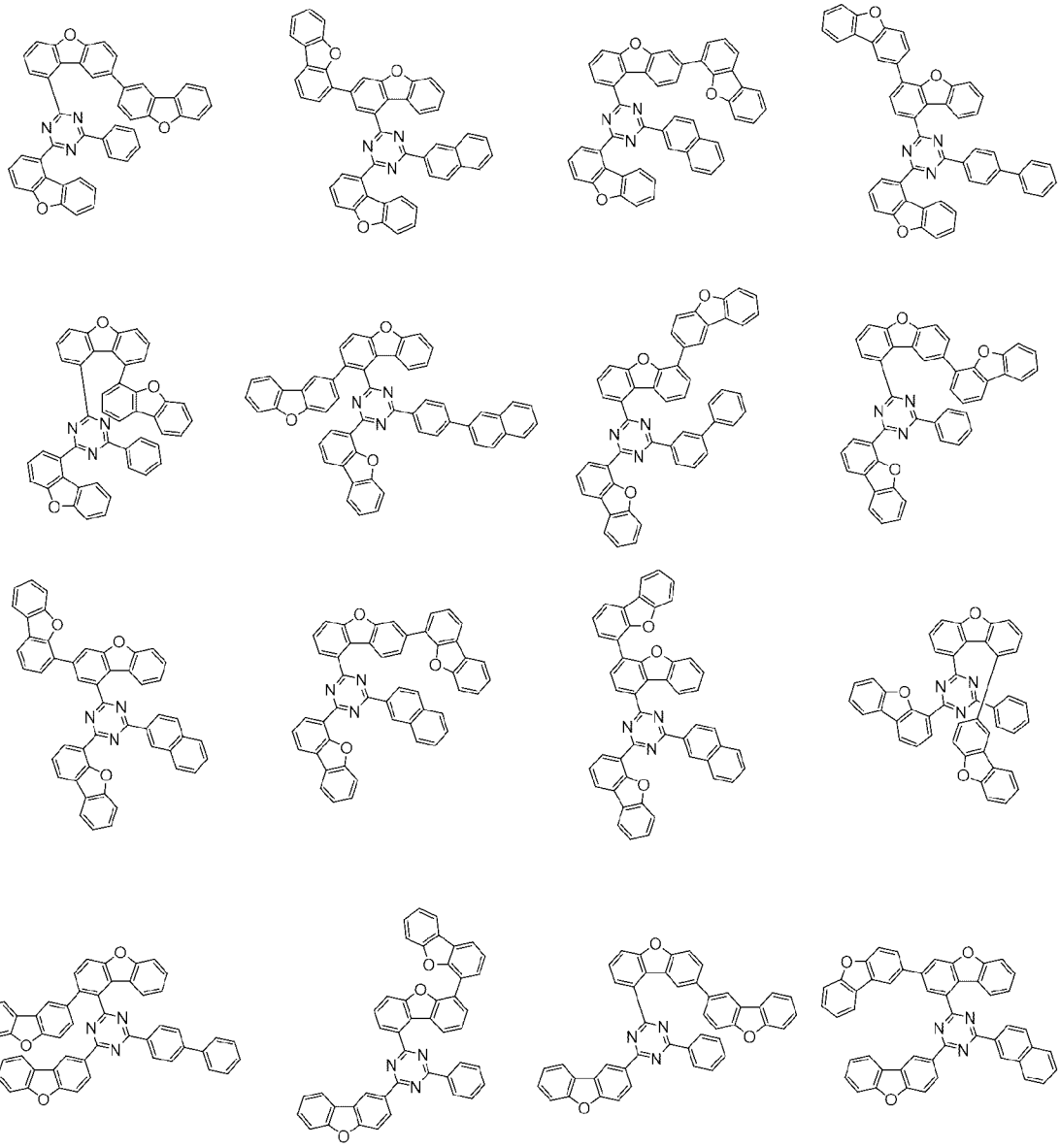
[259]

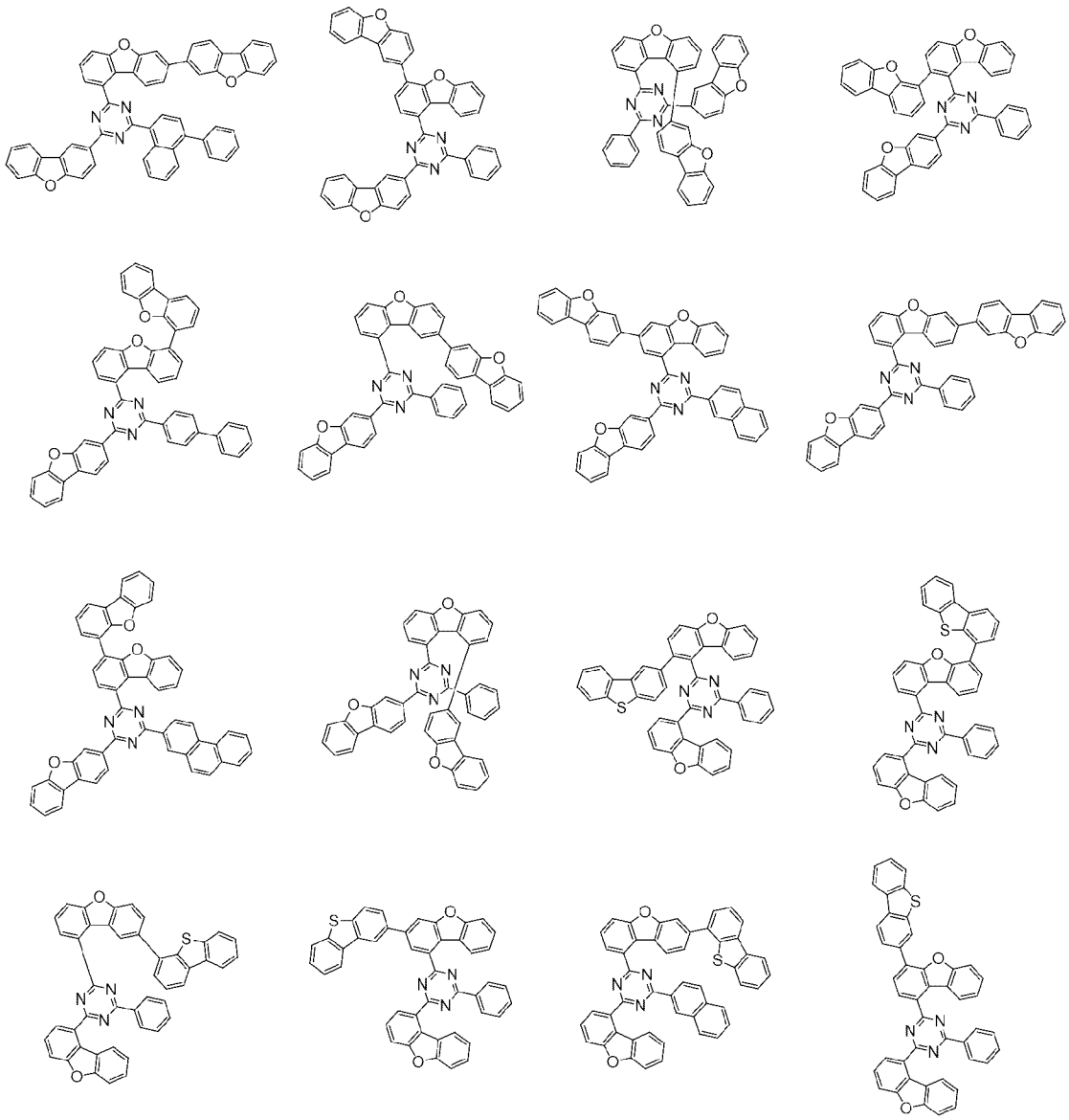
[260]



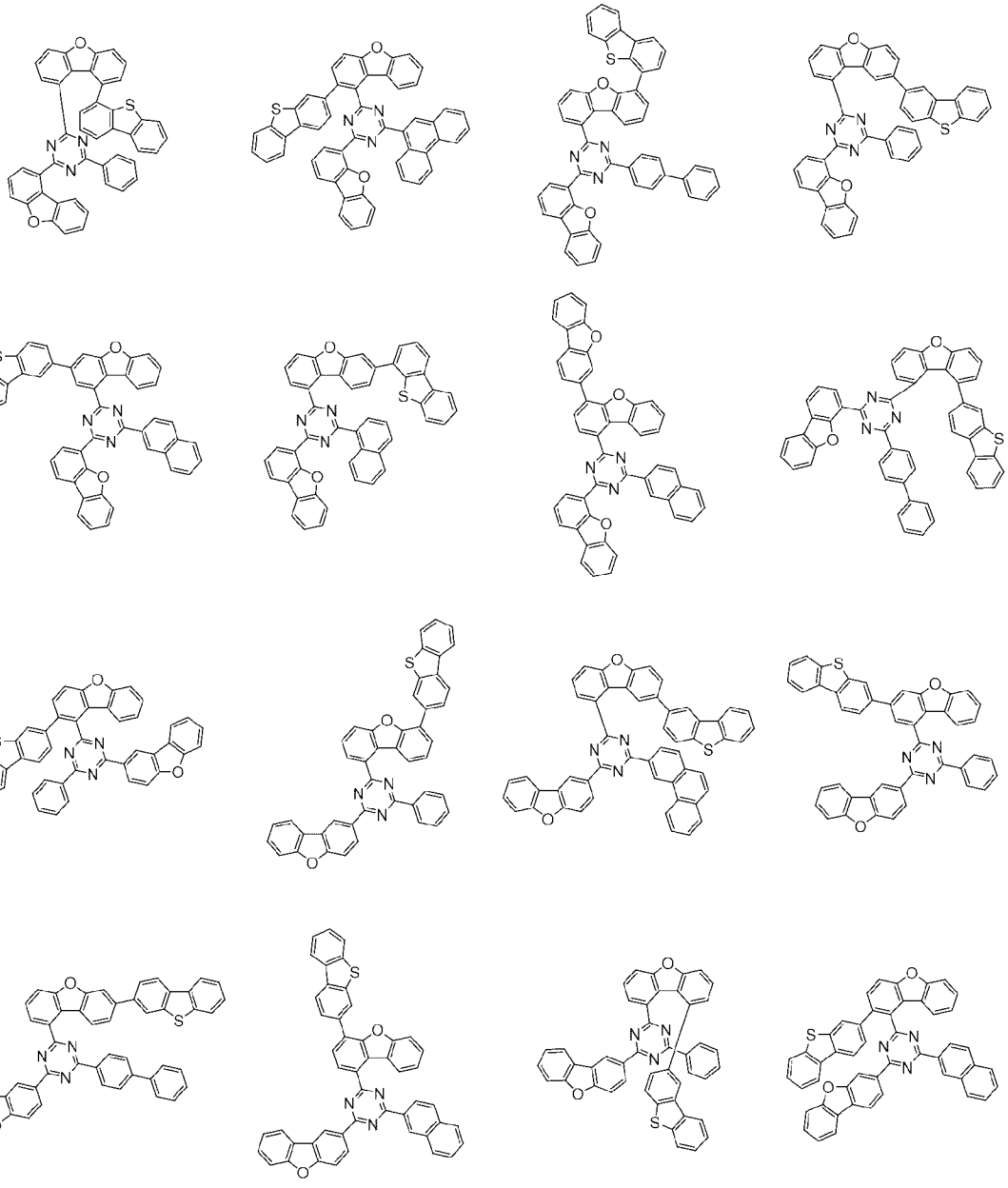
[261]



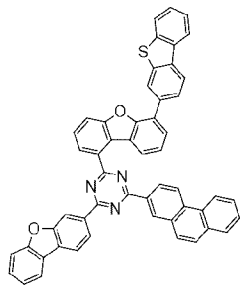
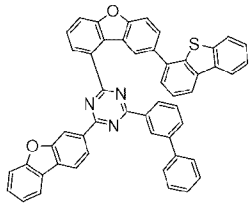
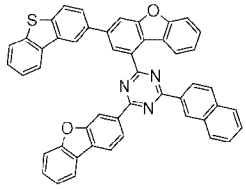
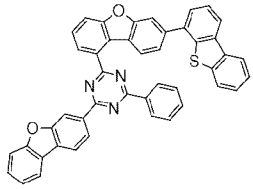
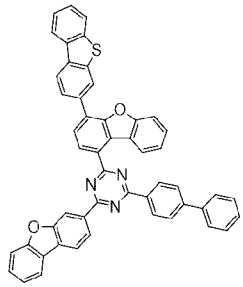
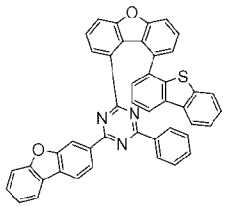
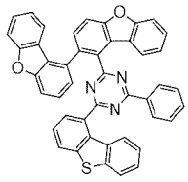
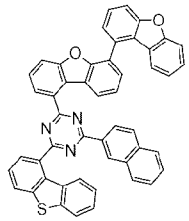
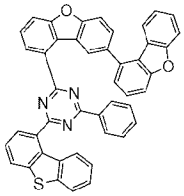
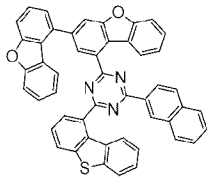
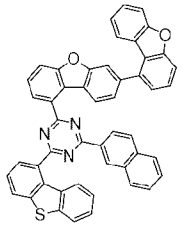
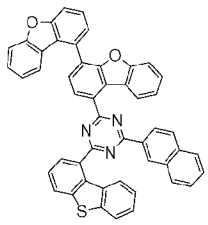
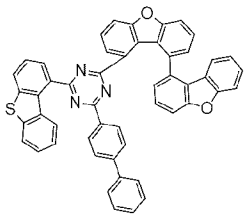
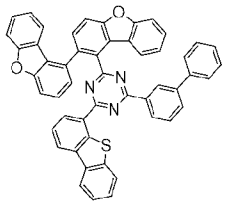
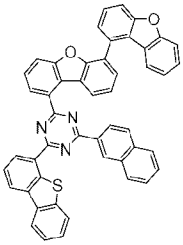
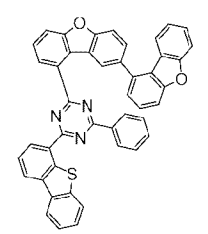
[262]



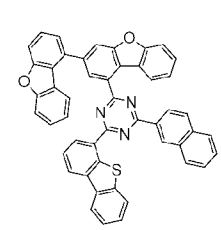
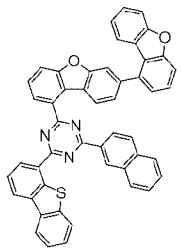
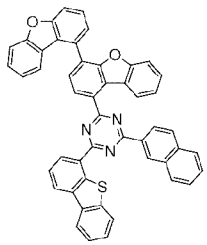
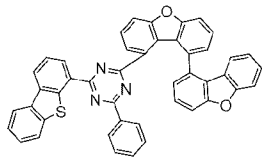
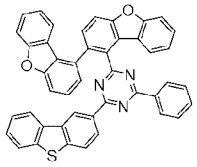
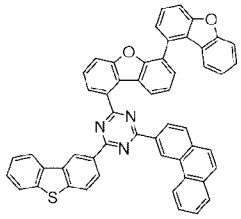
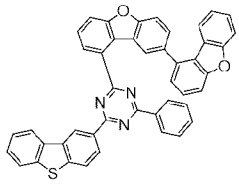
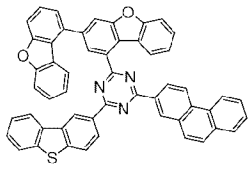
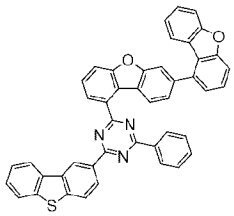
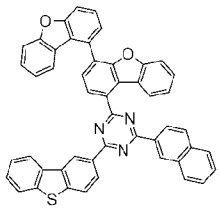
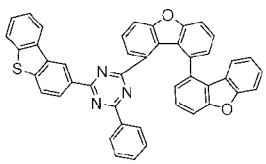
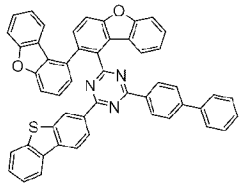
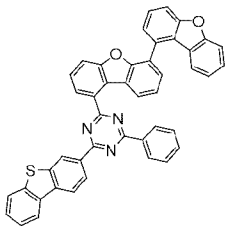
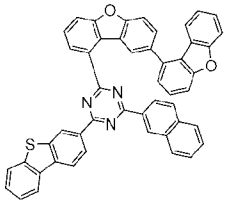
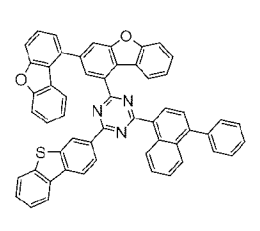
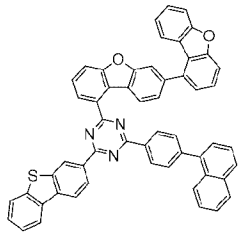
[263]



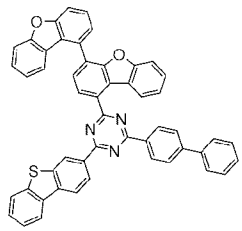
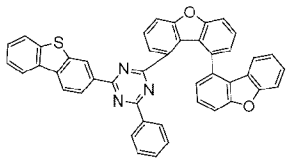
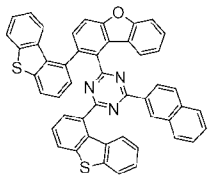
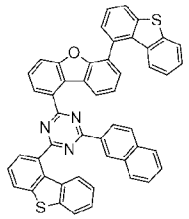
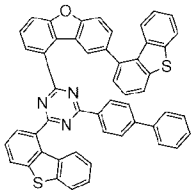
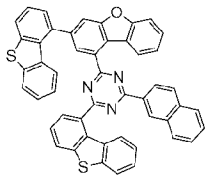
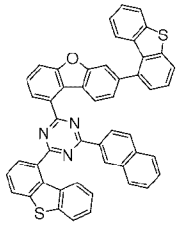
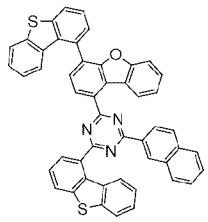
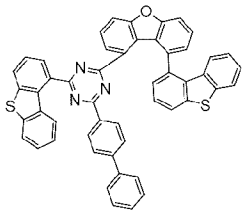
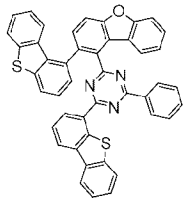
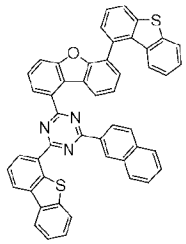
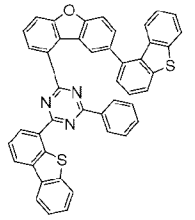
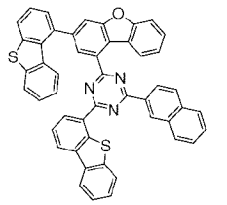
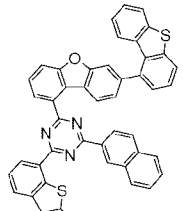
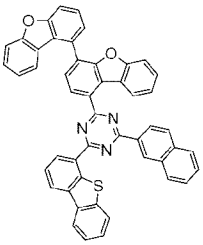
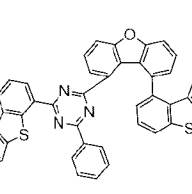
[264]

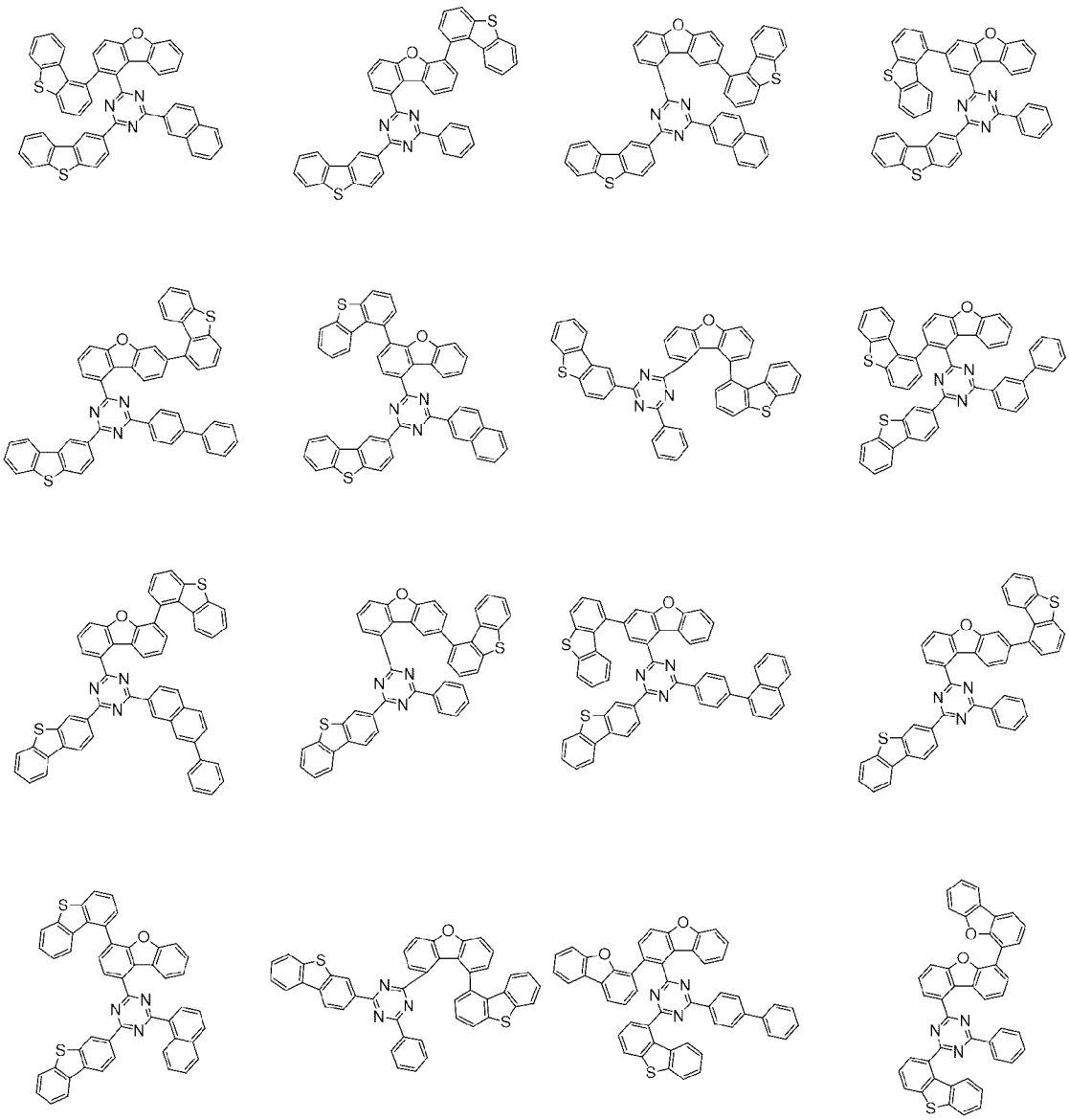
[265]

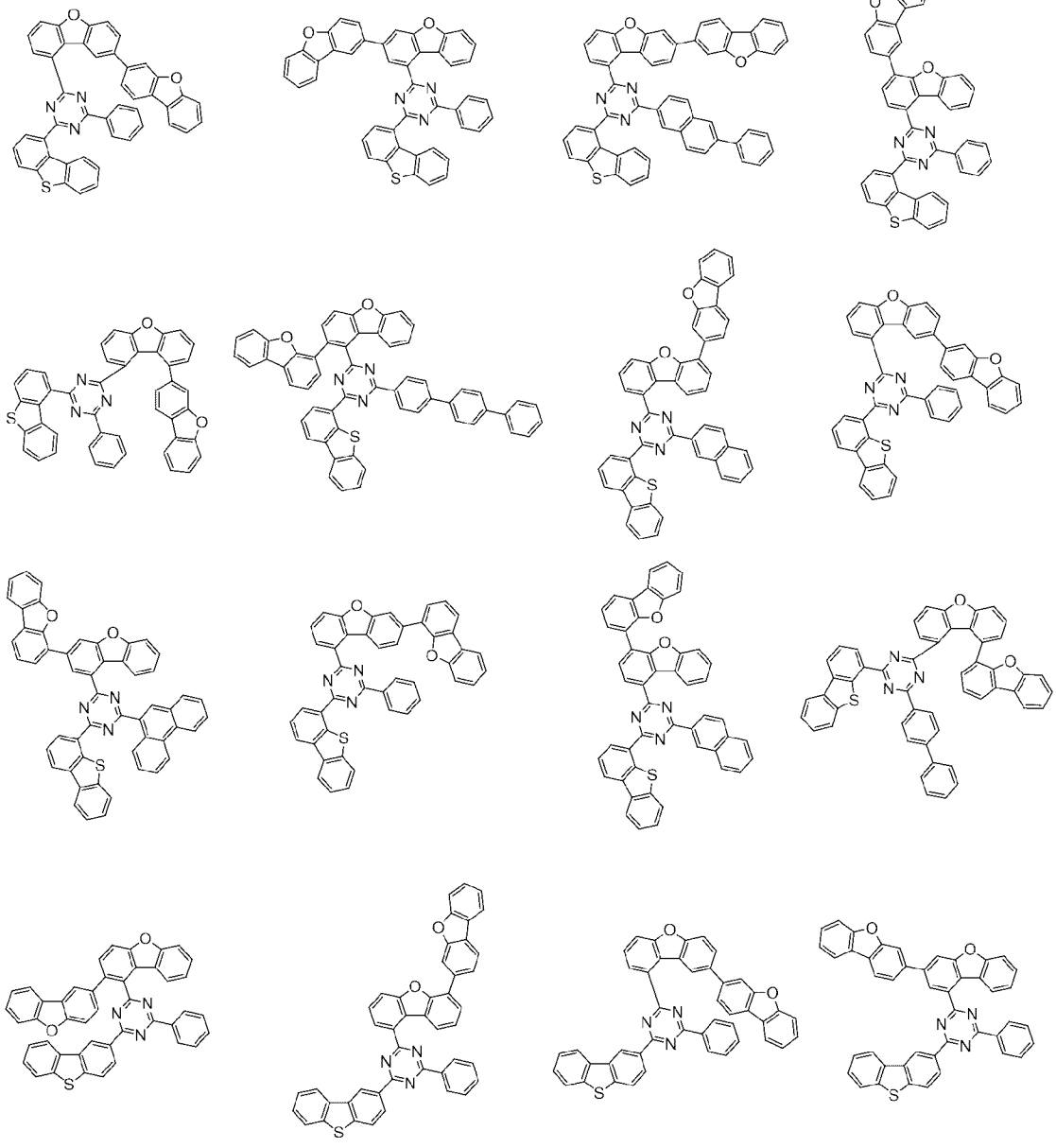
[266]

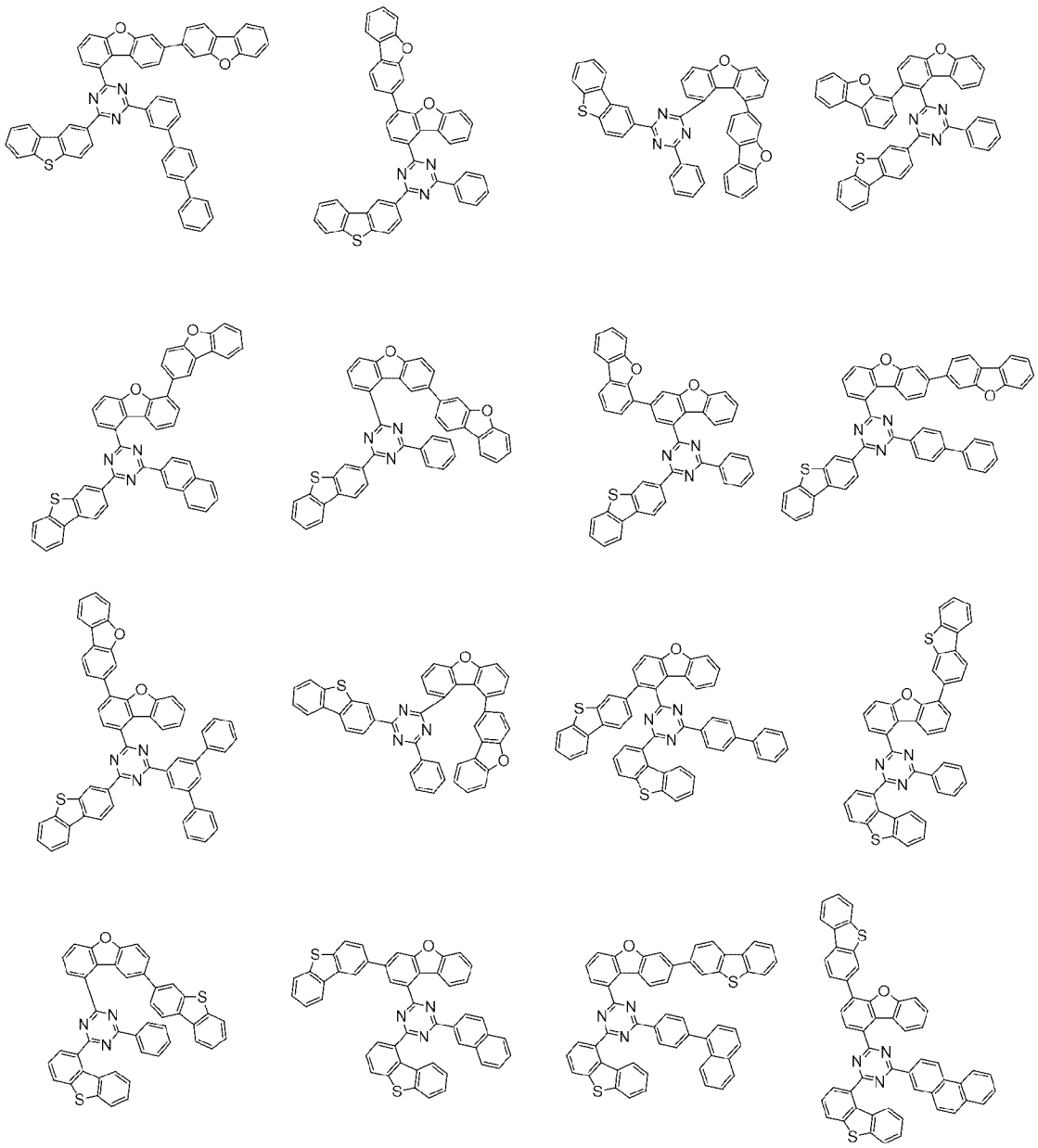
[267]



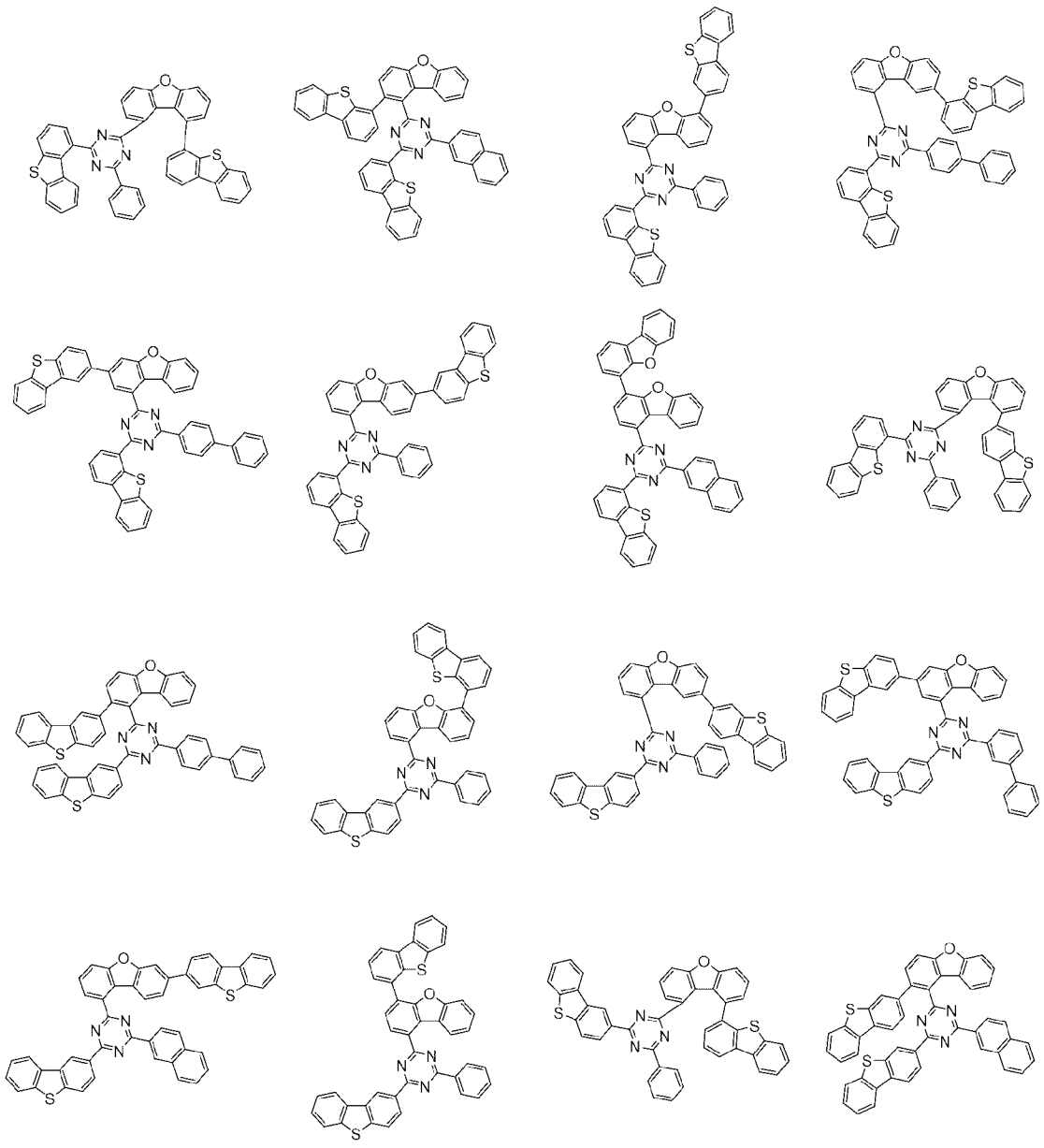
[268]



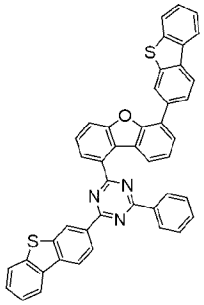
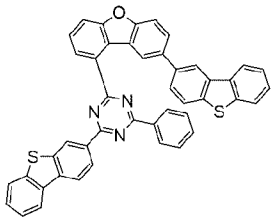
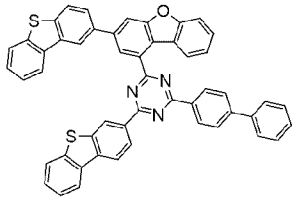
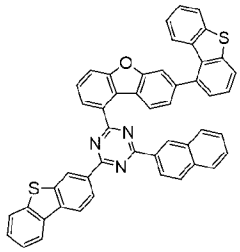
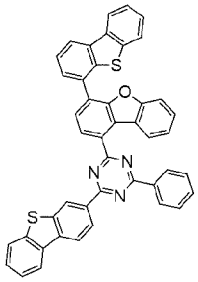
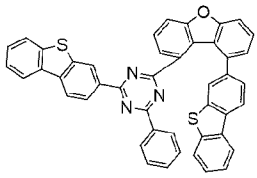
[269]



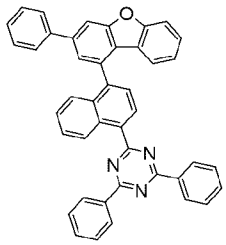
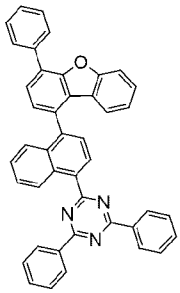
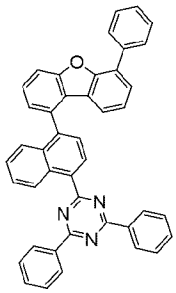
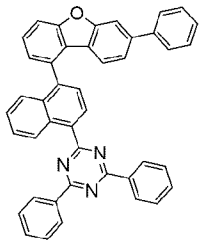
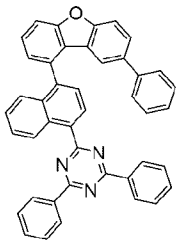
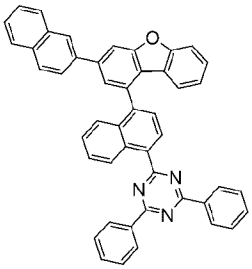
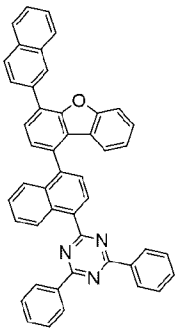
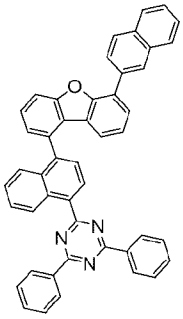
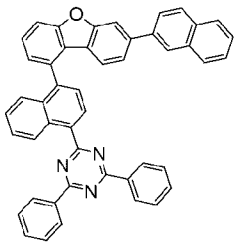
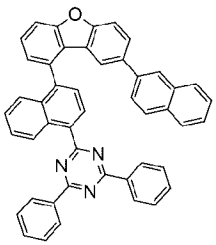
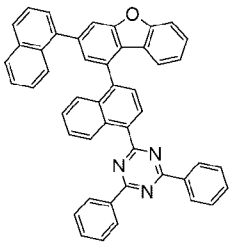
[270]



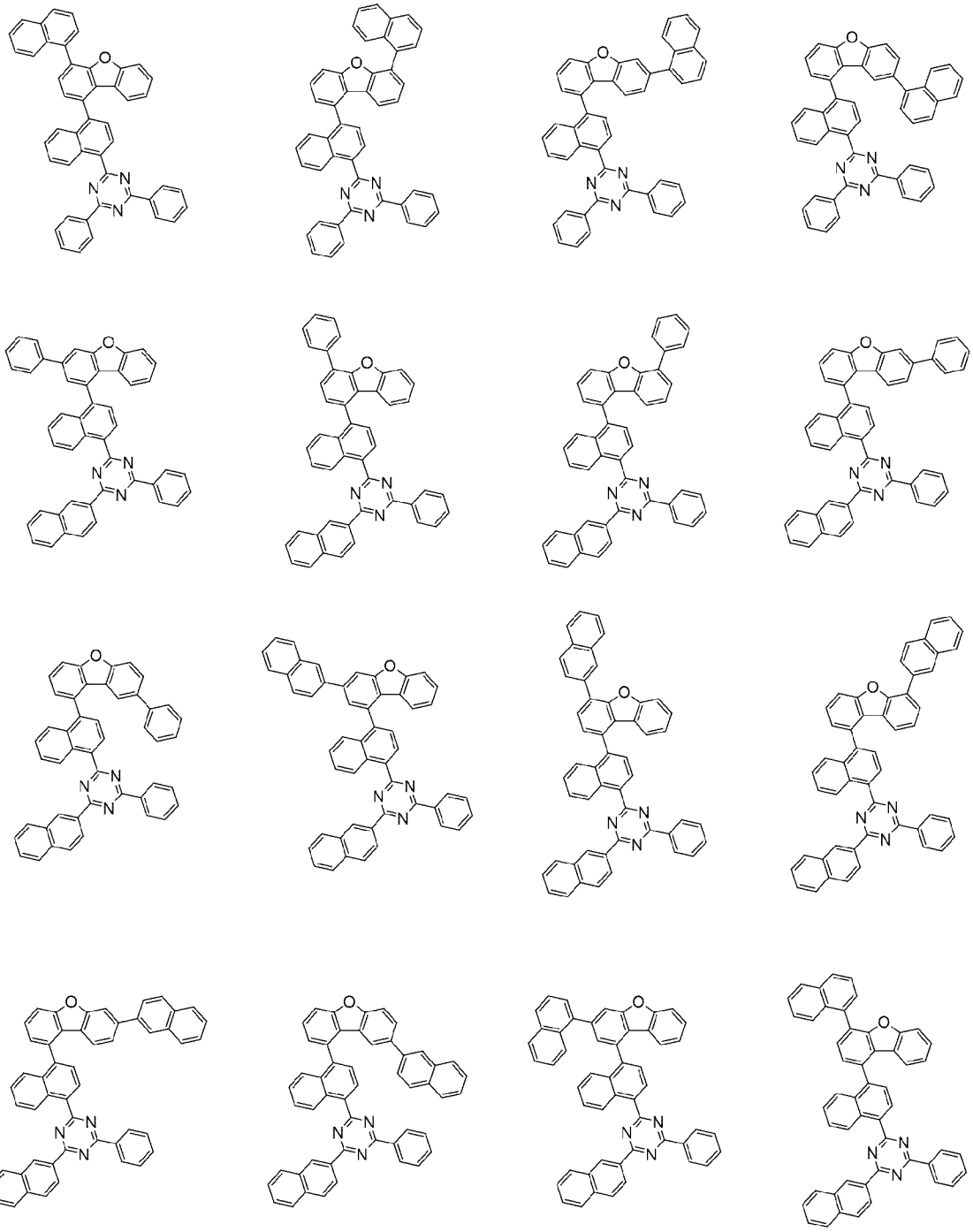
[271]

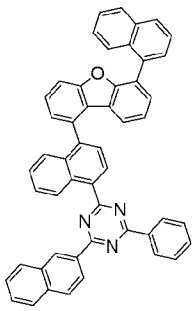
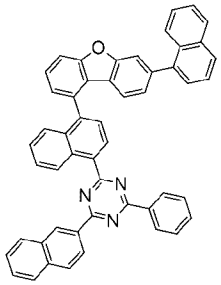
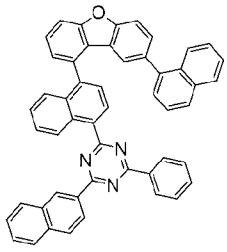
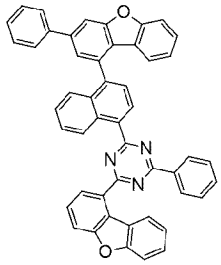
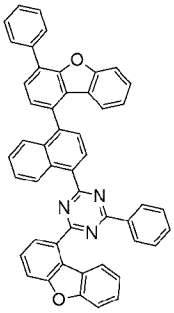
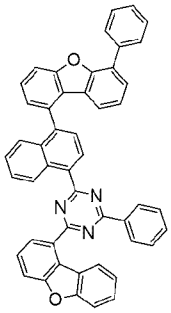
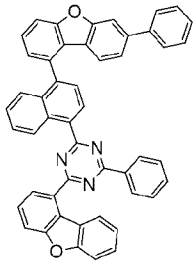
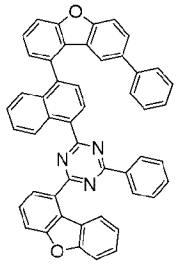
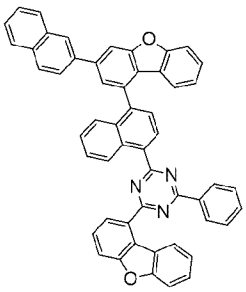
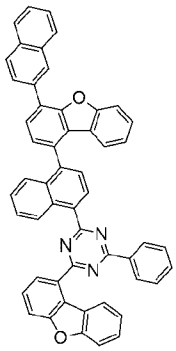
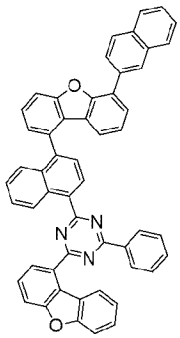
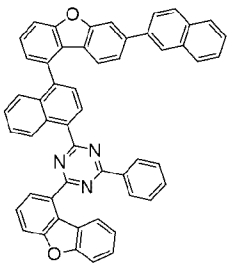
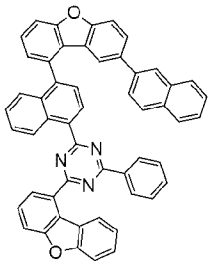
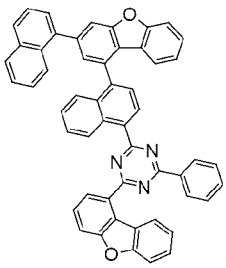
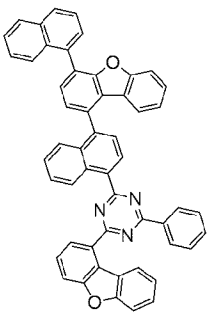
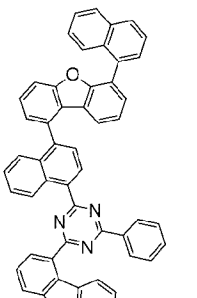
[272]

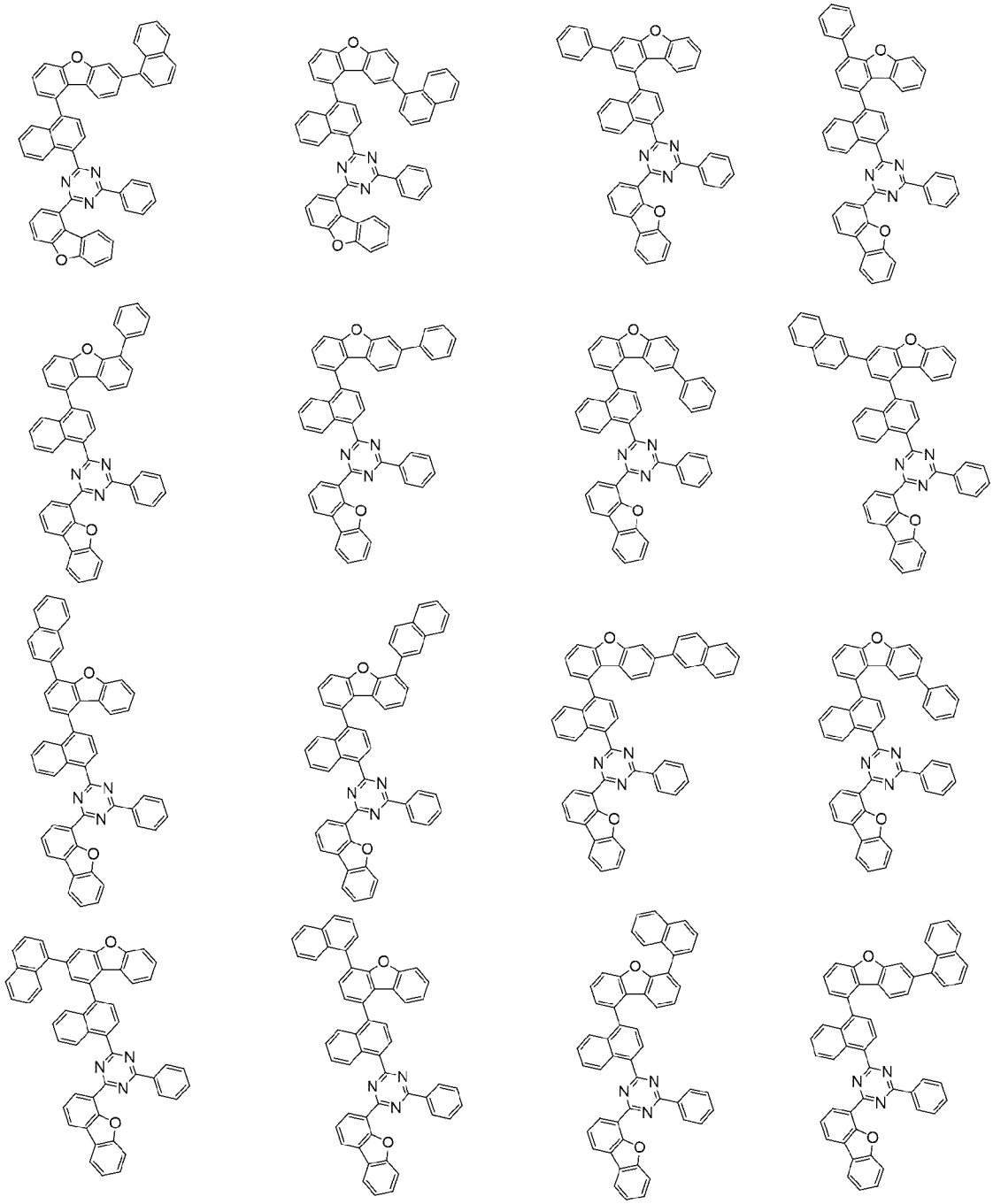
[273]



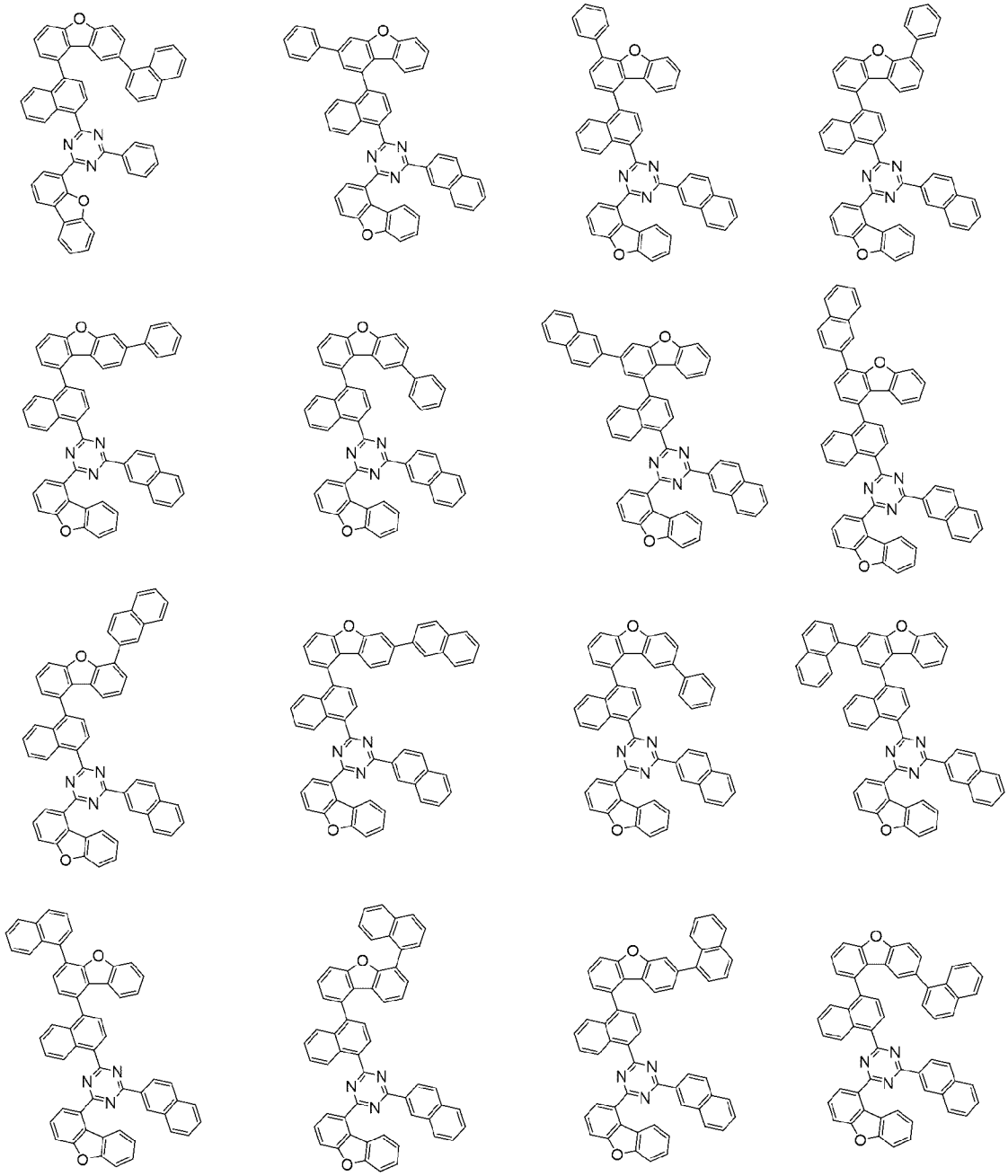
[274]

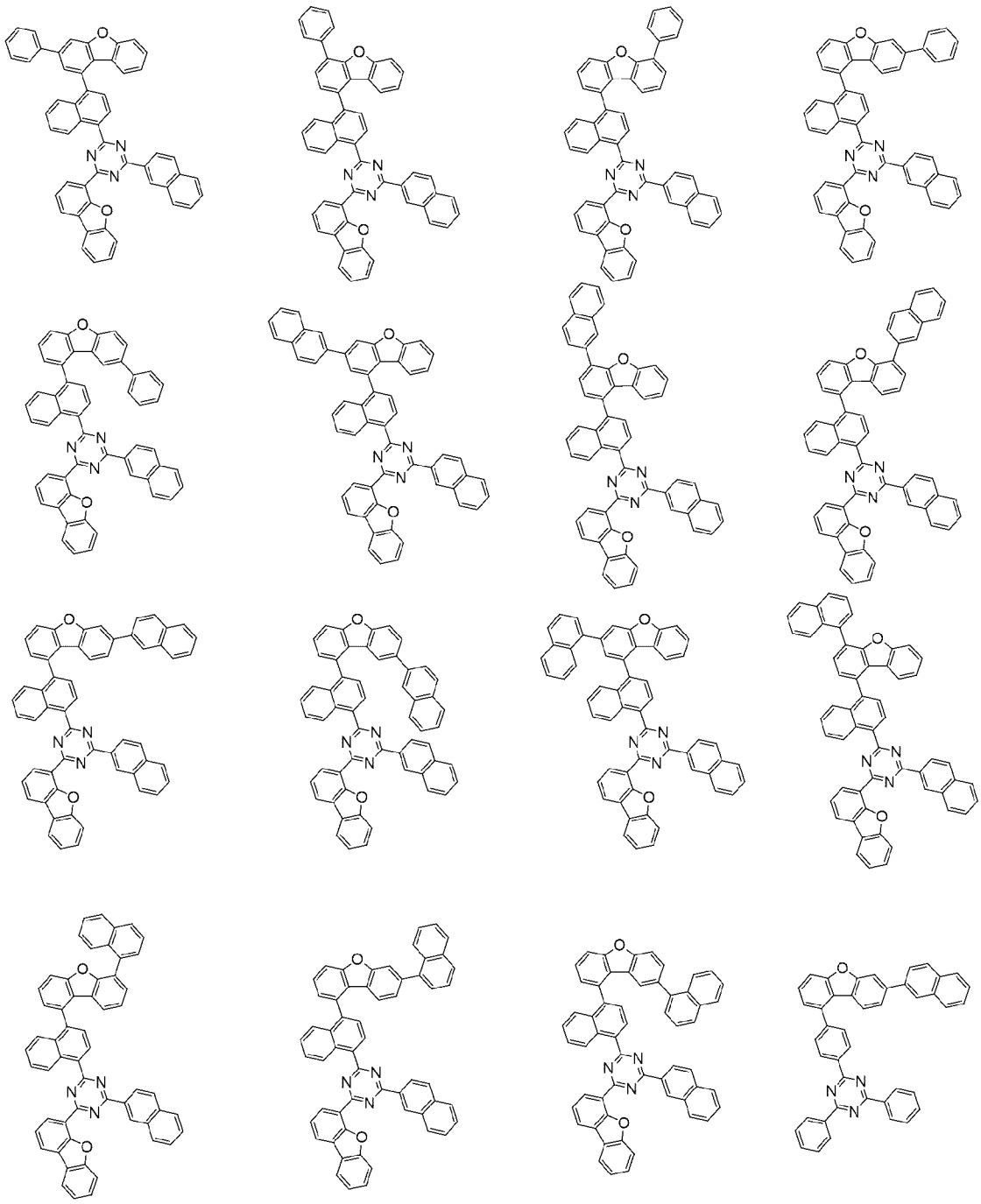
[275]



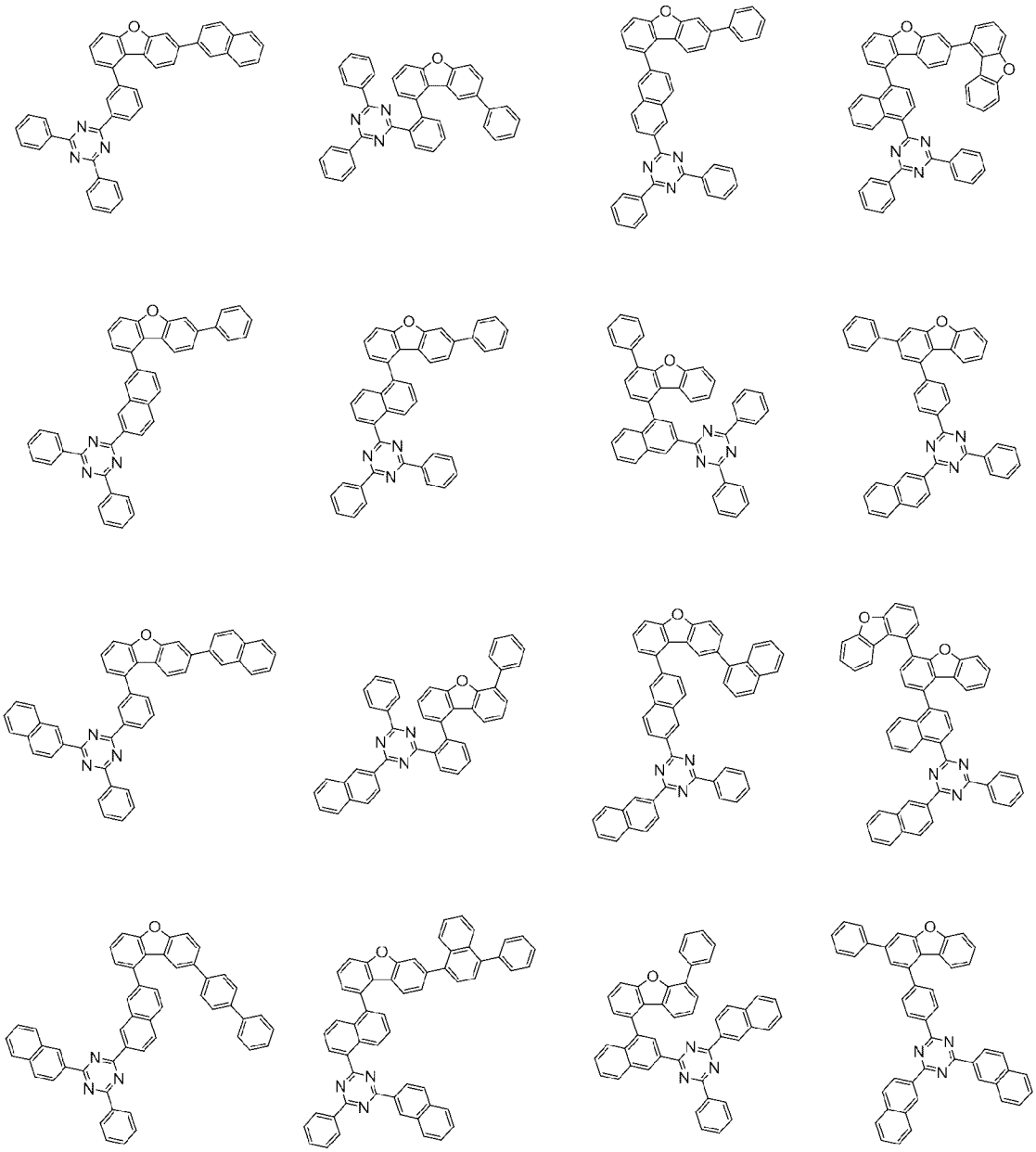
[276]



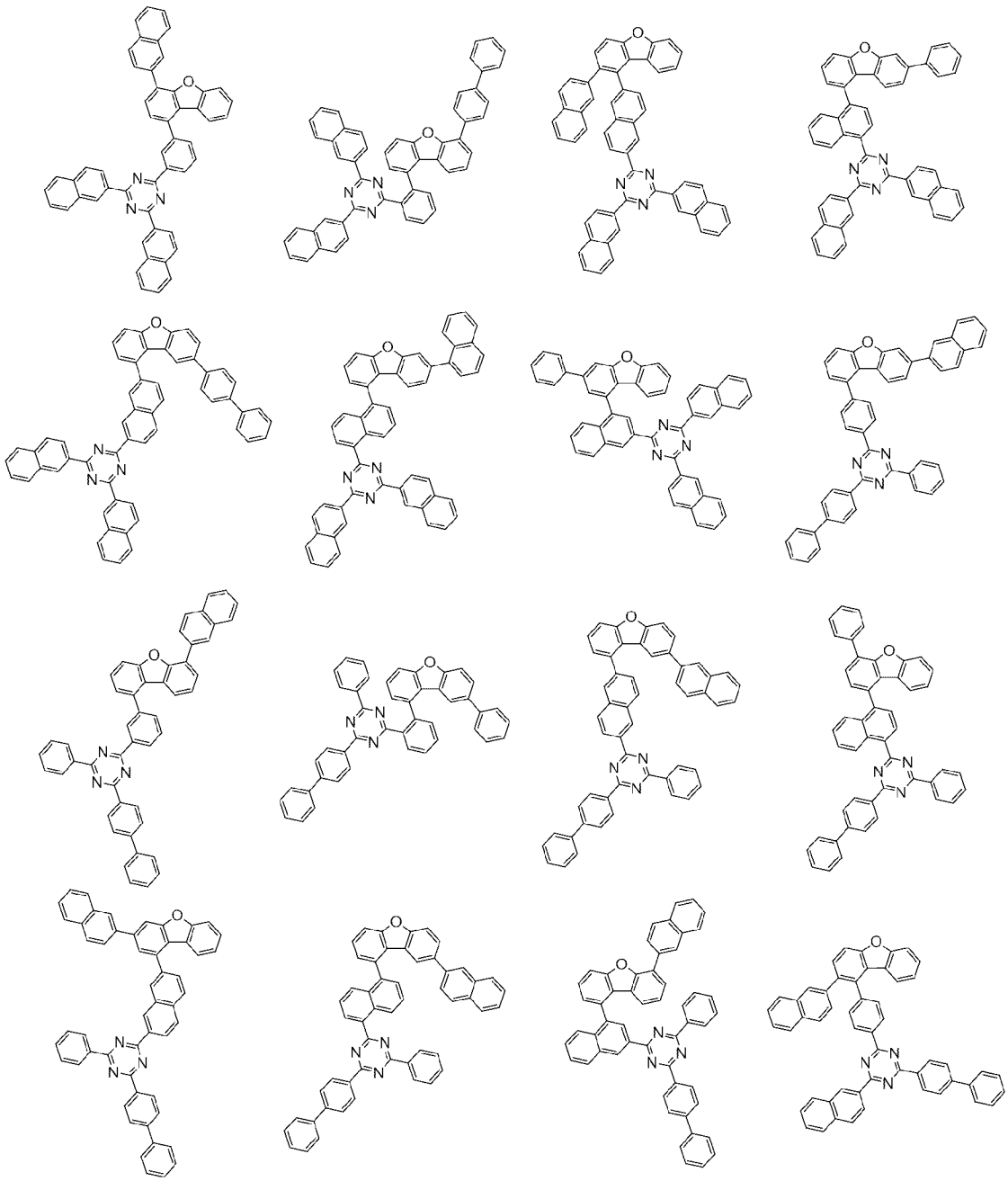
[277]



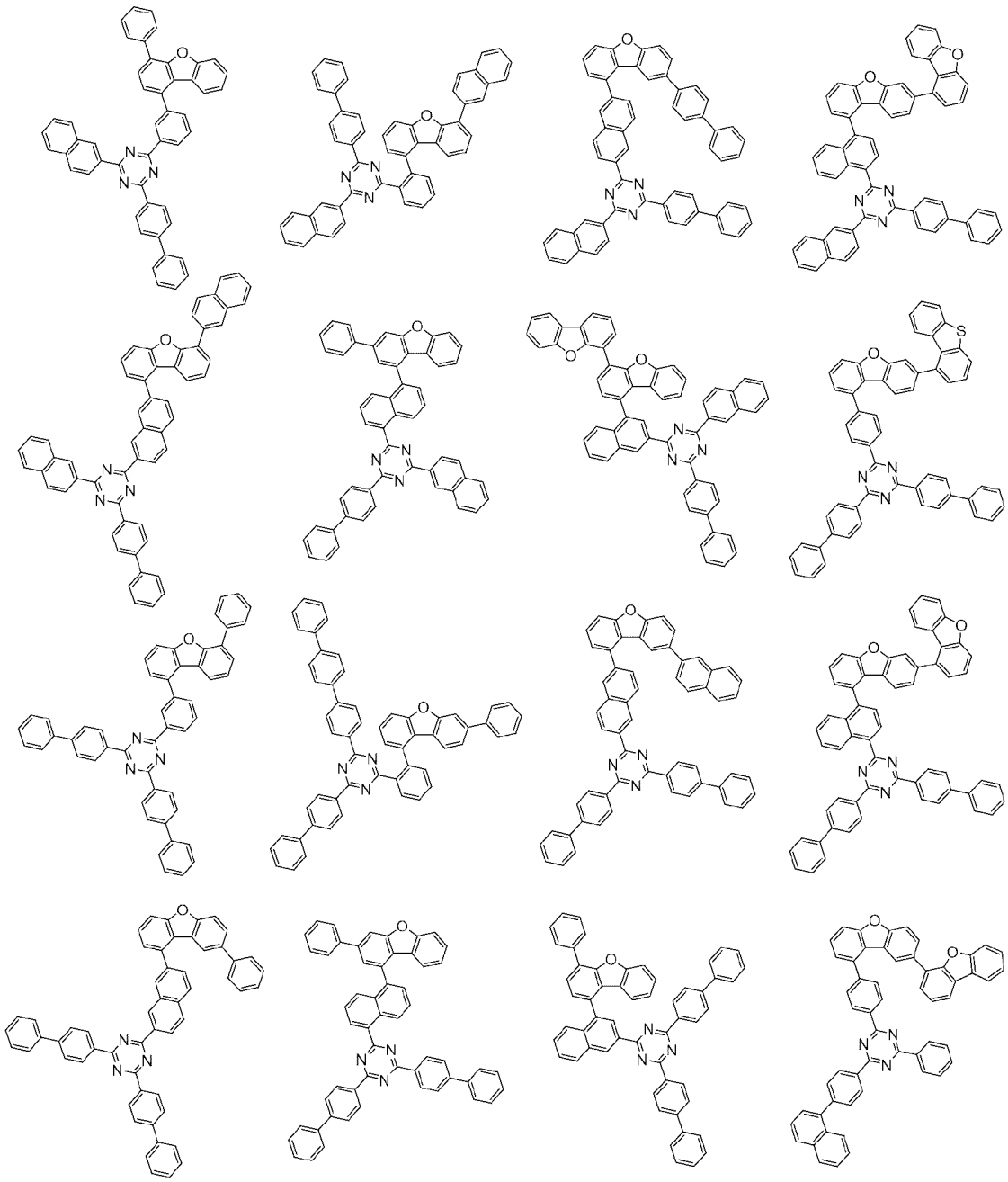
[278]



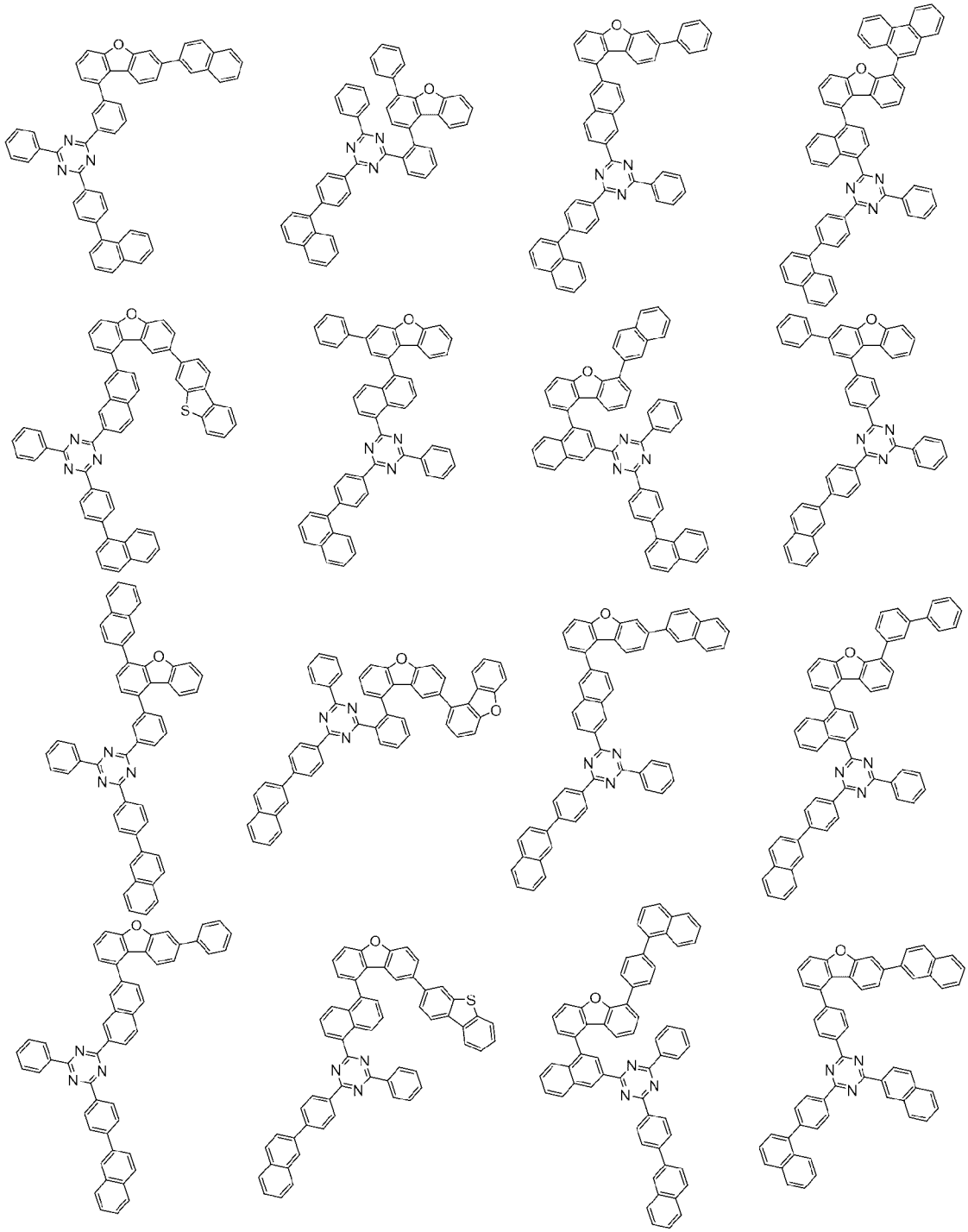
[279]



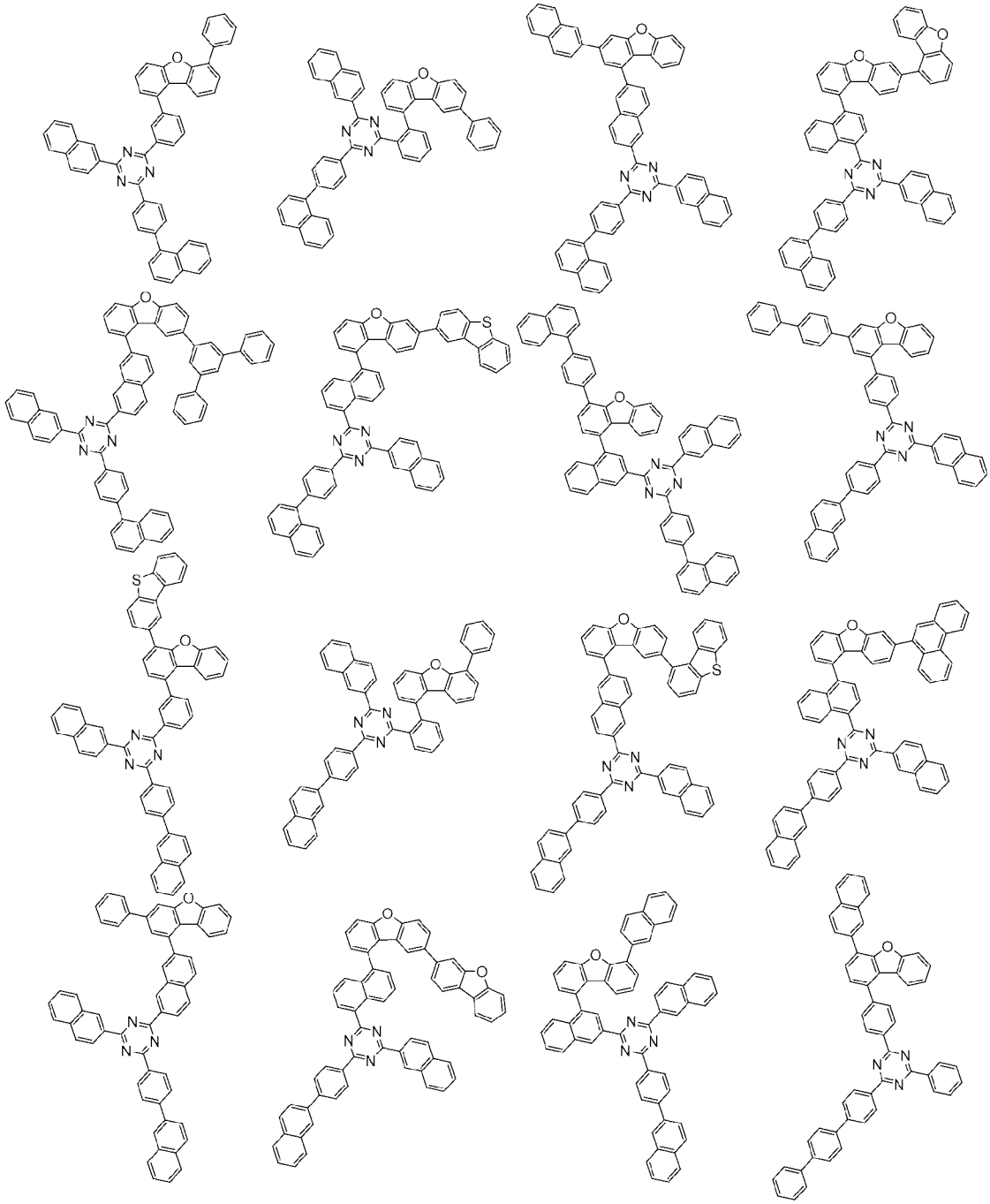
[280]



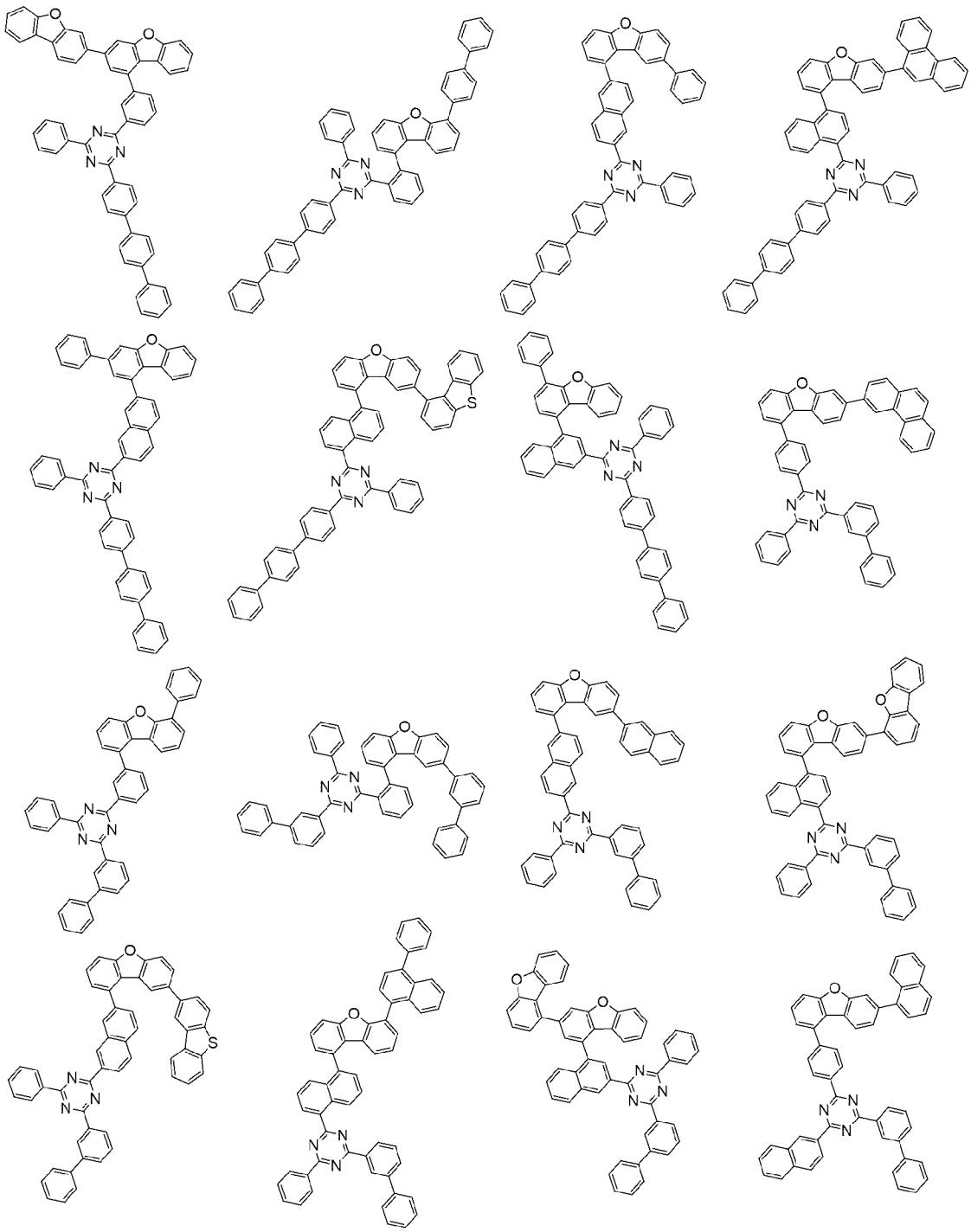
[281]



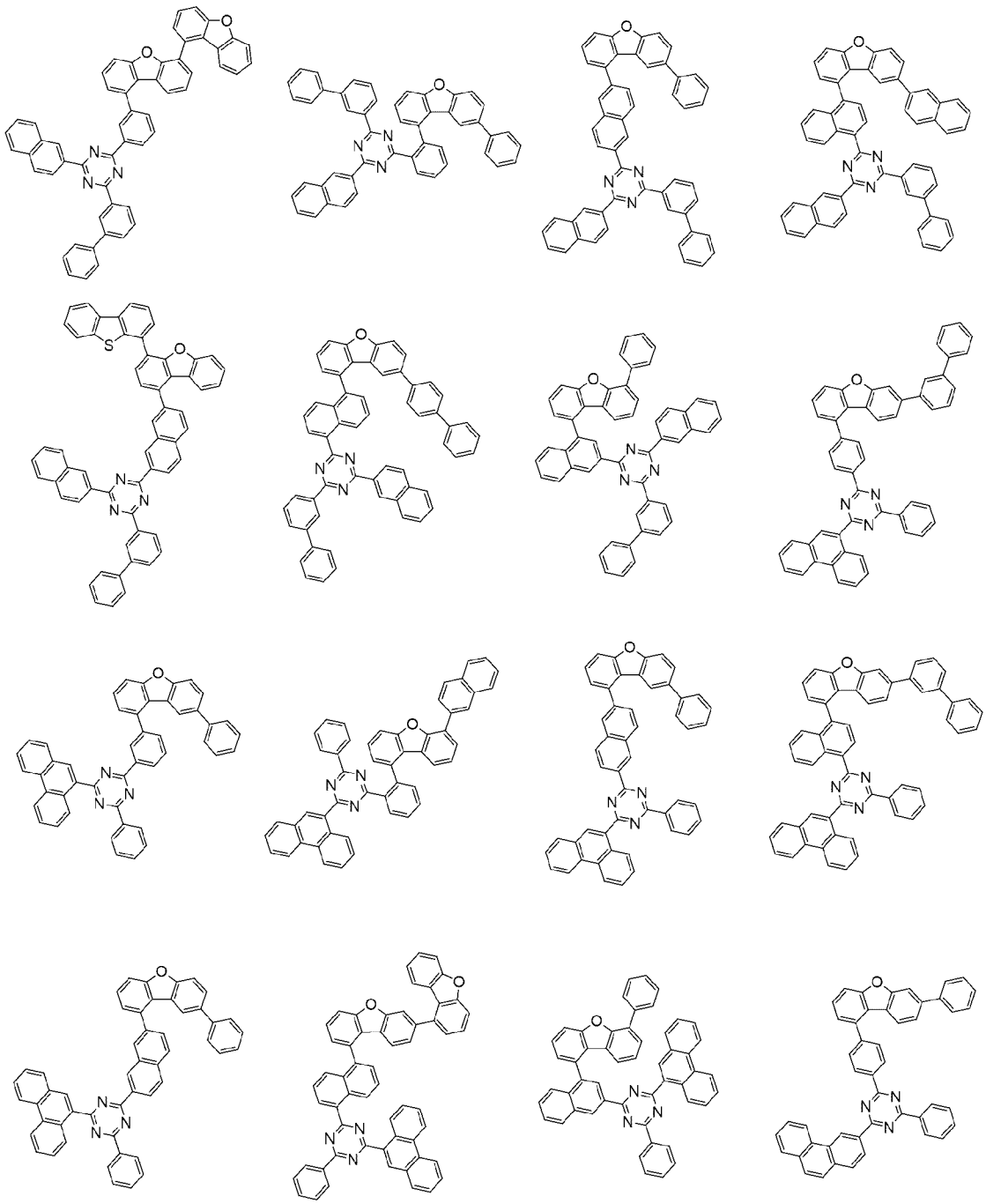
[282]



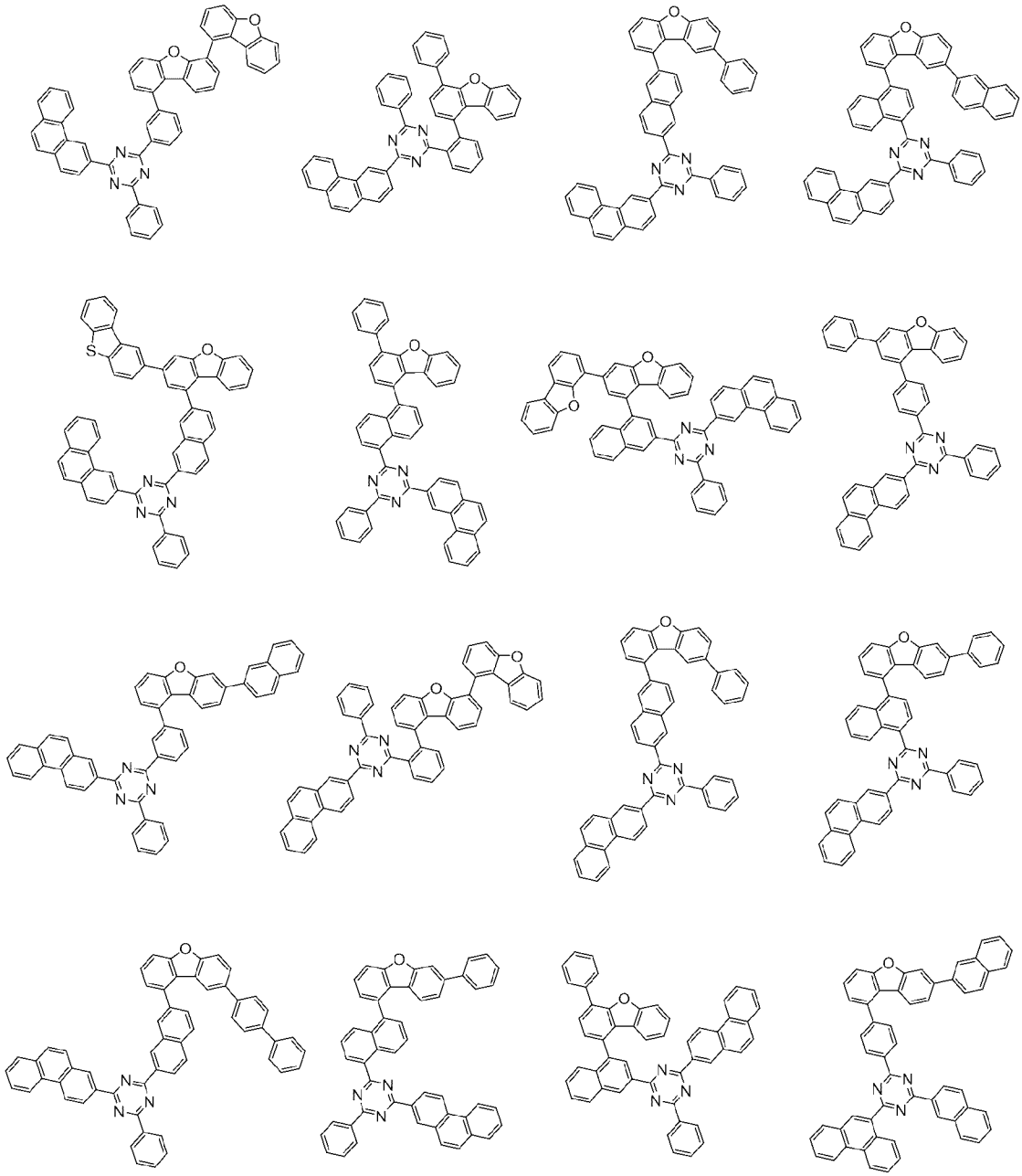
[283]



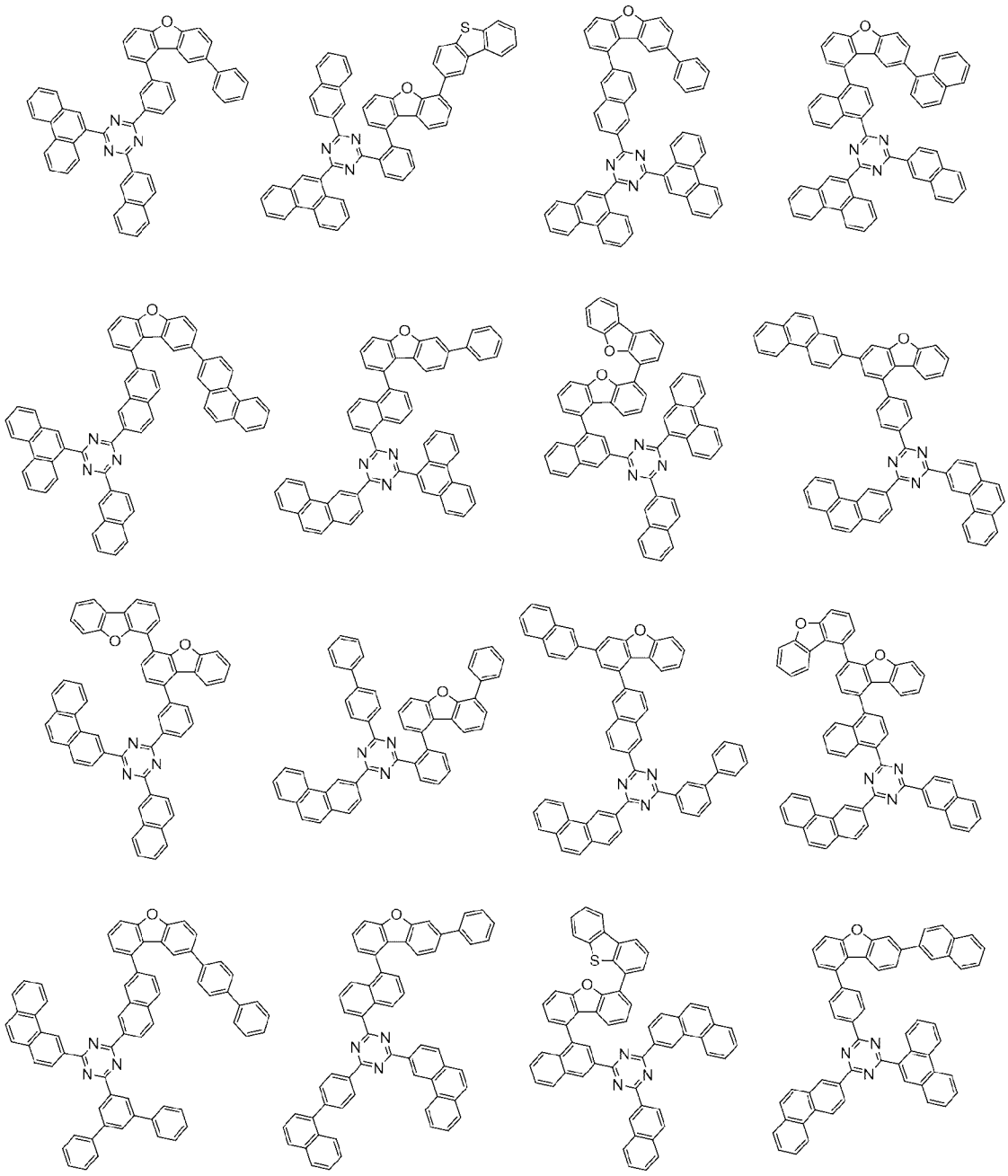
[284]



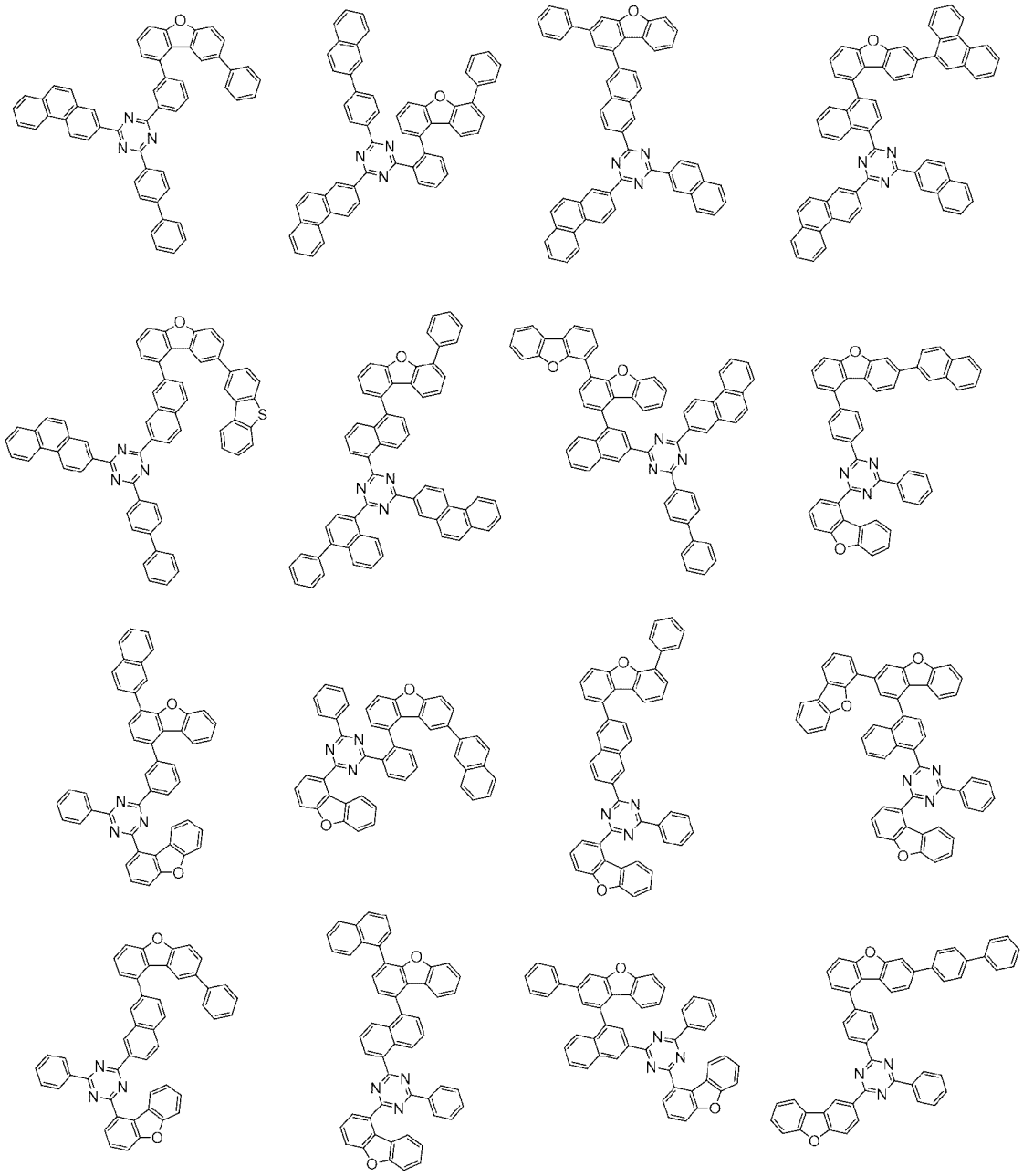
[285]



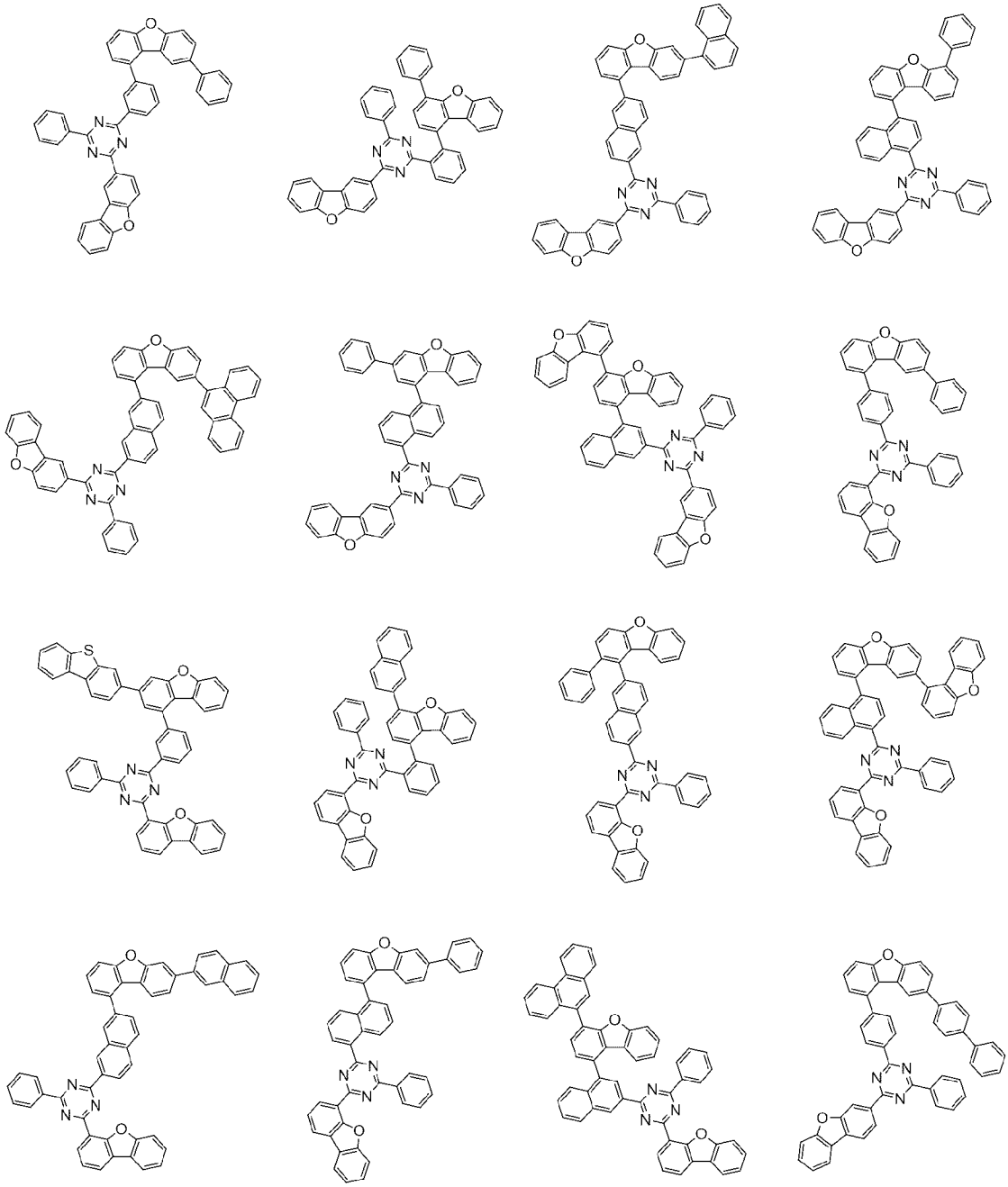
[286]



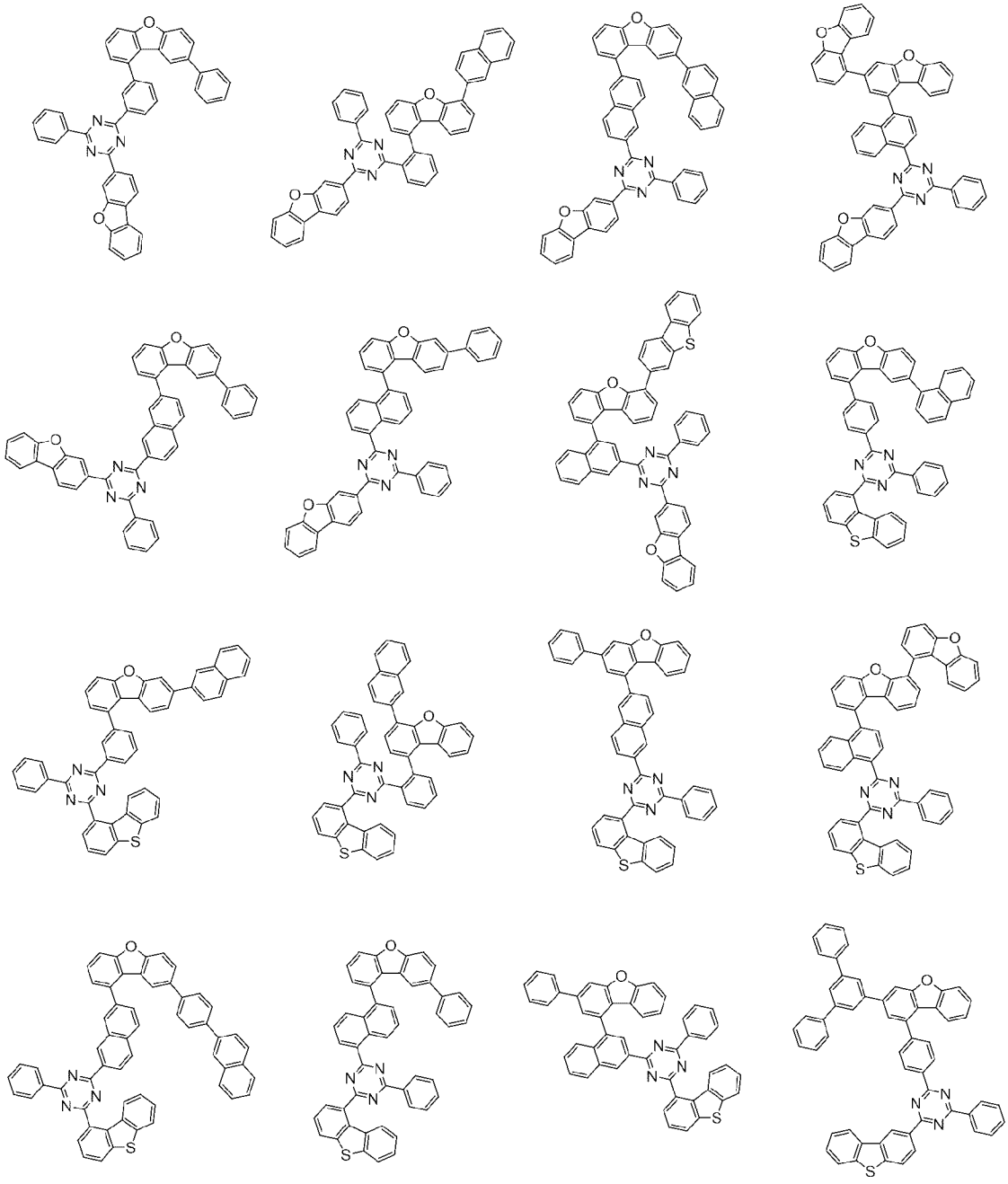
[287]



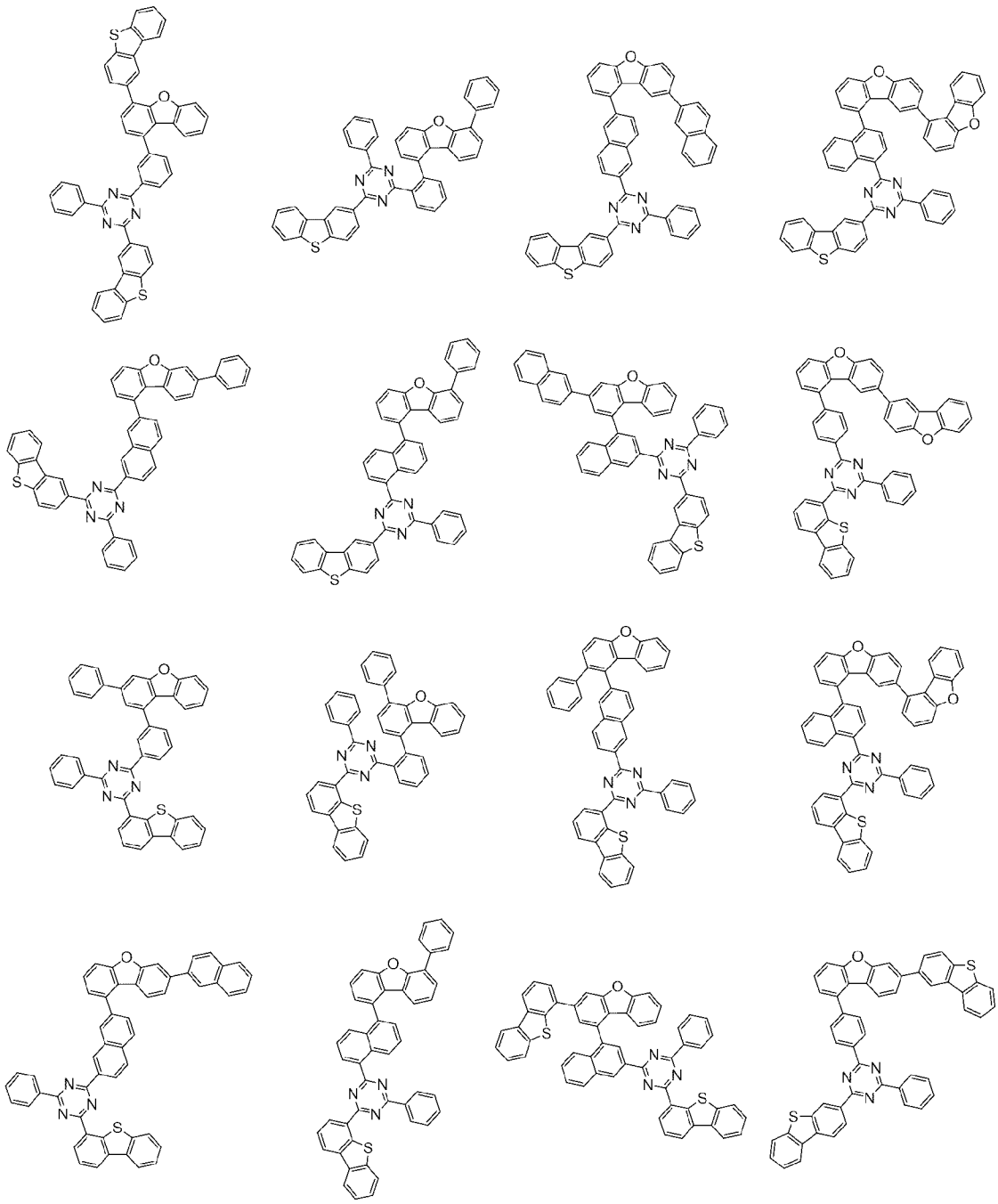
[288]



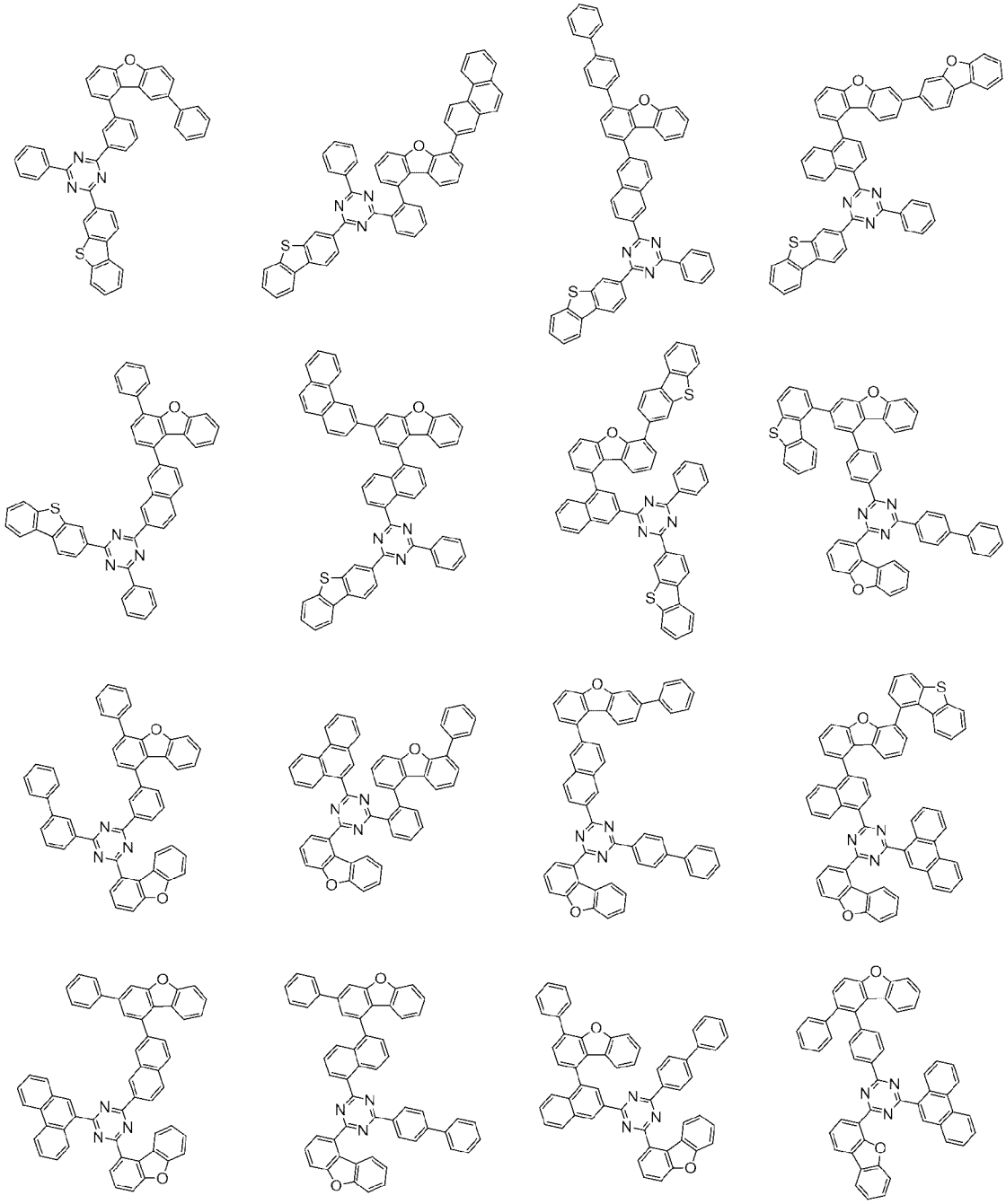
[289]



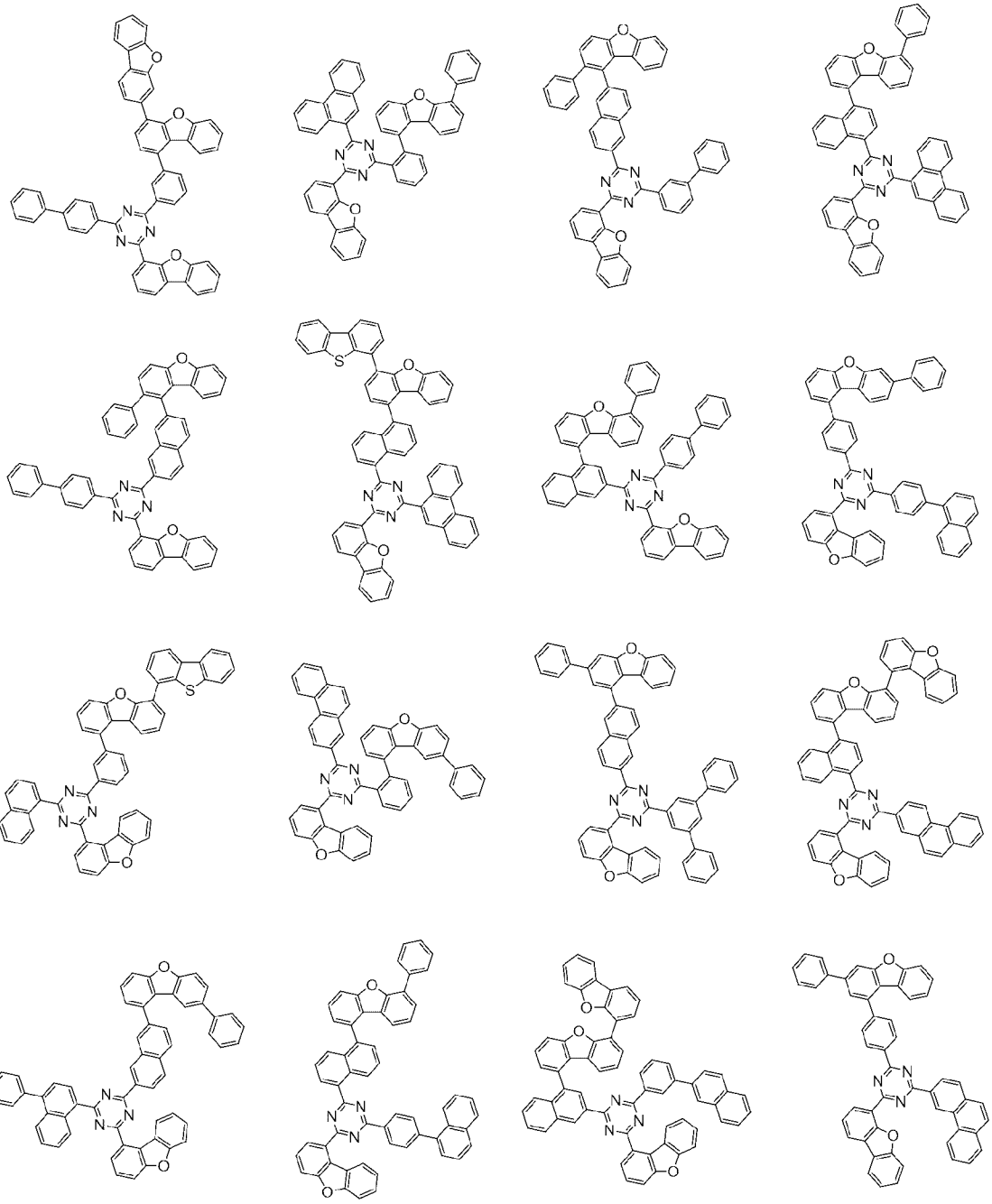
[290]



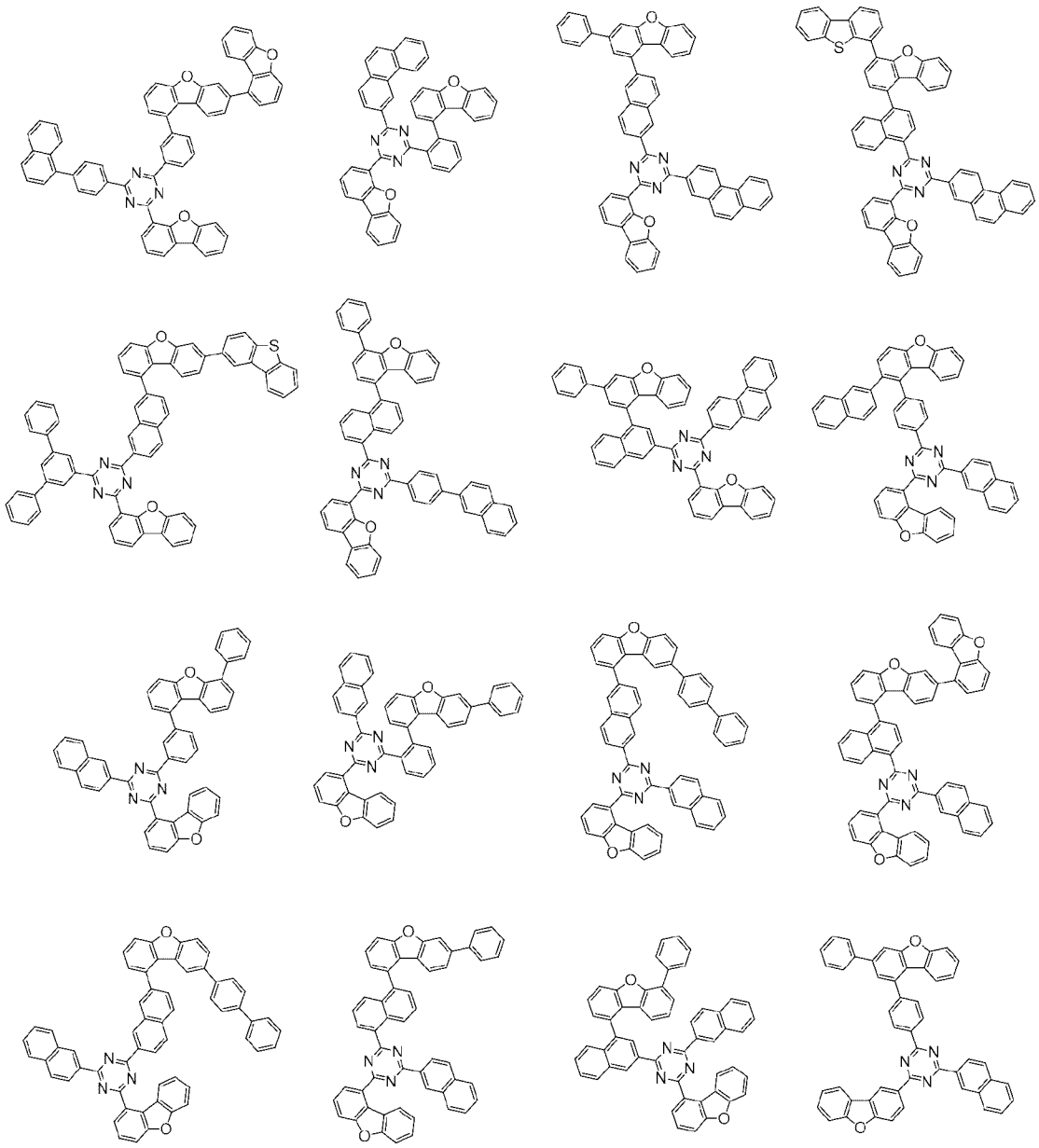
[291]



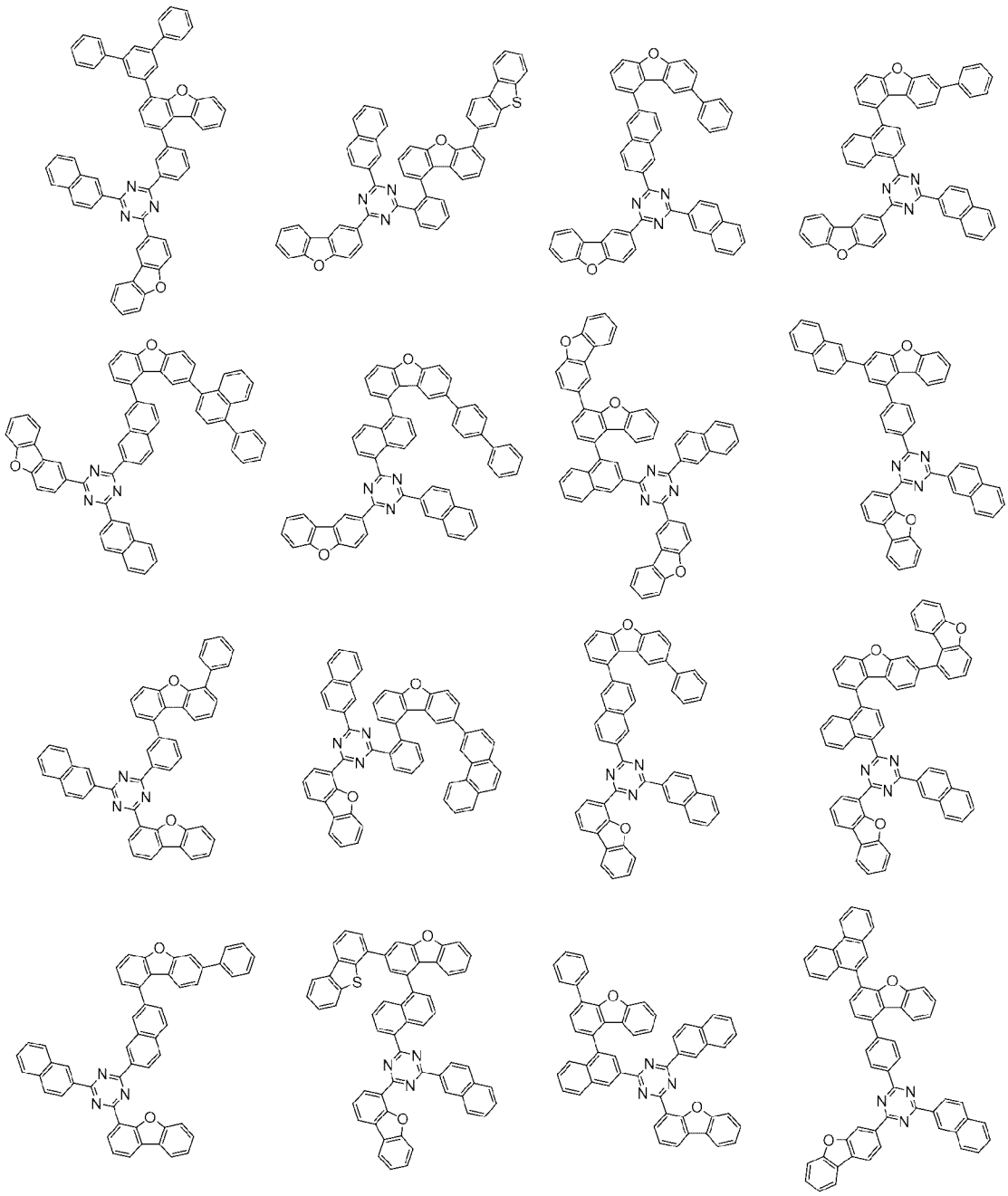
[292]



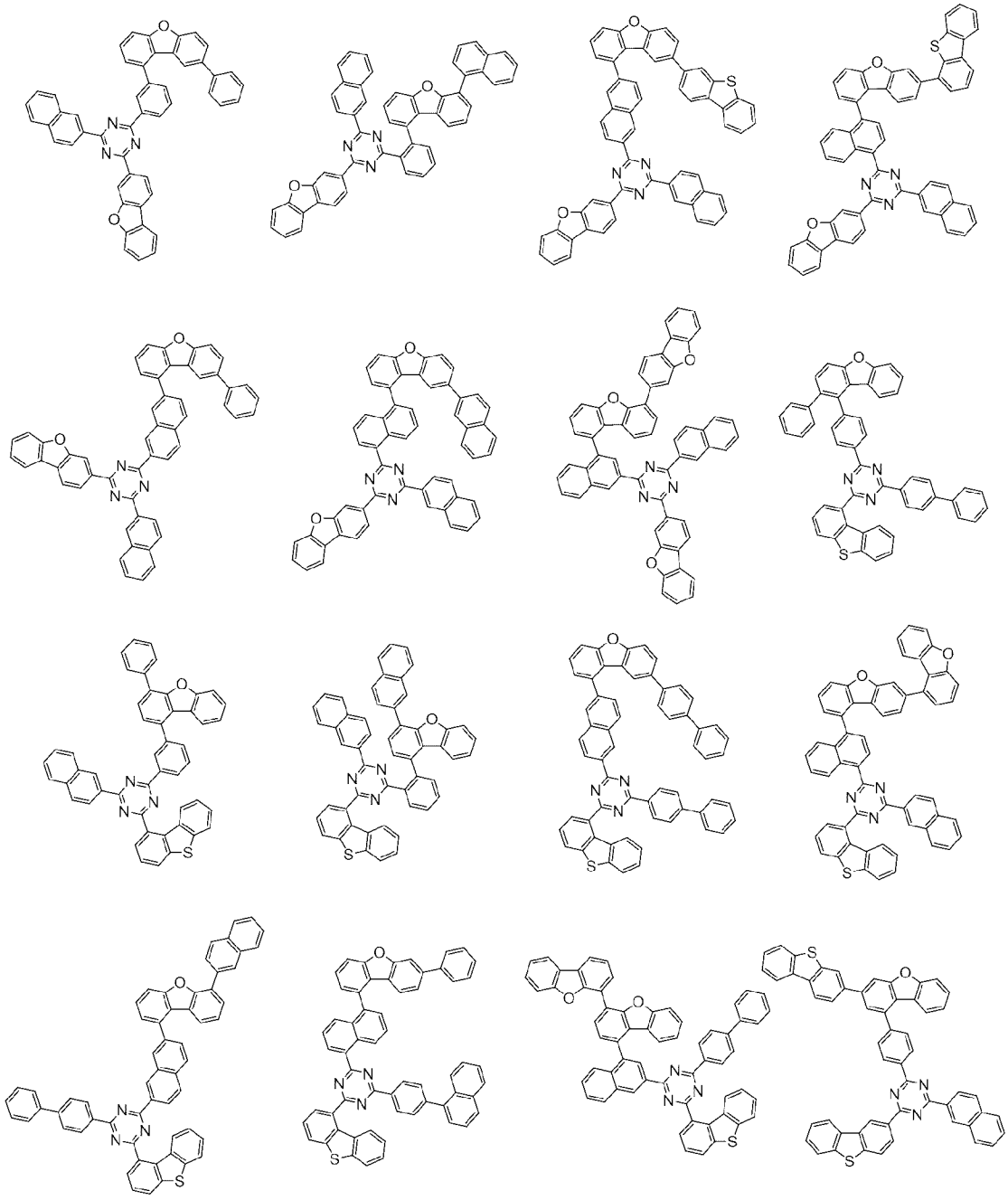
[293]



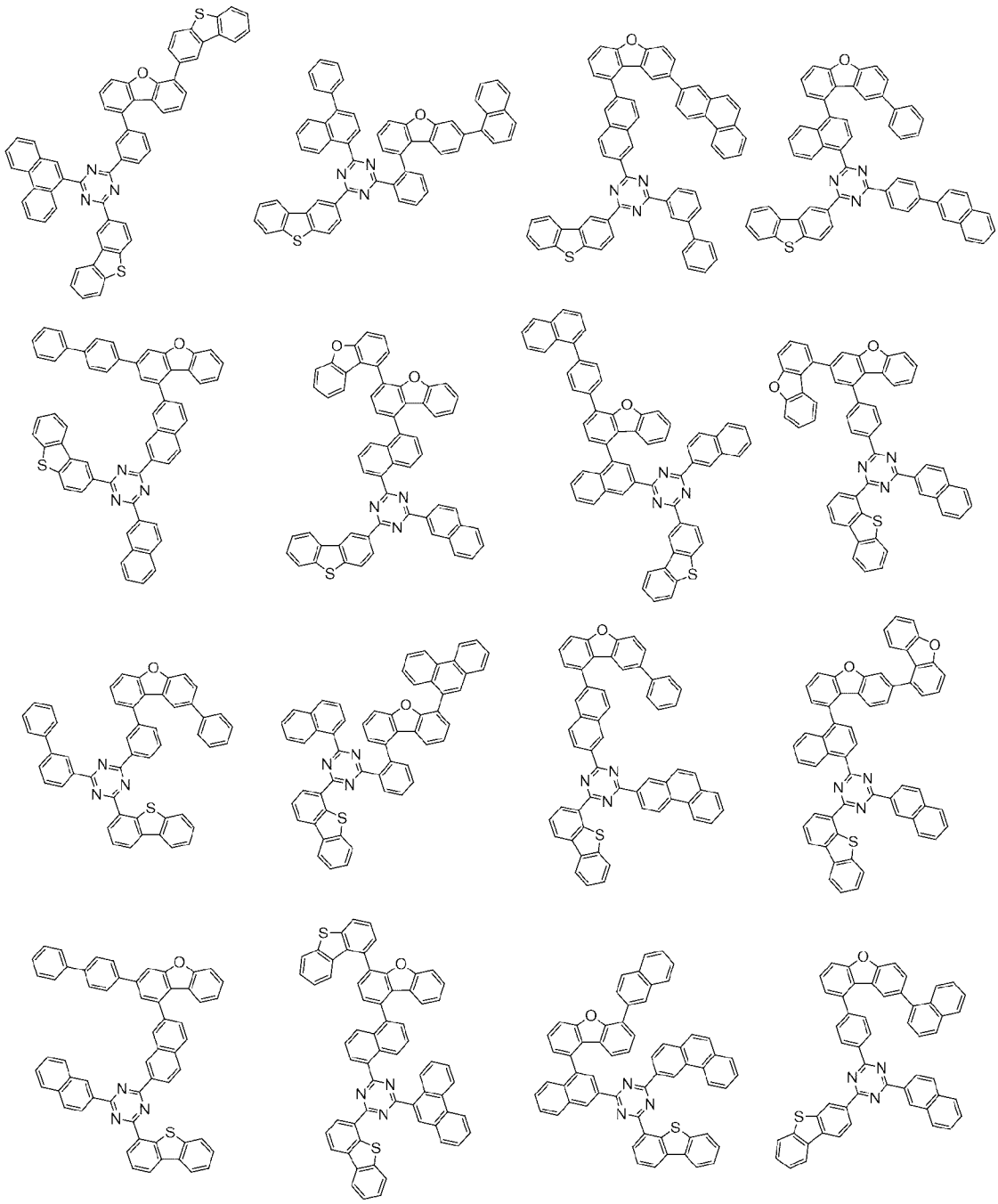
[294]



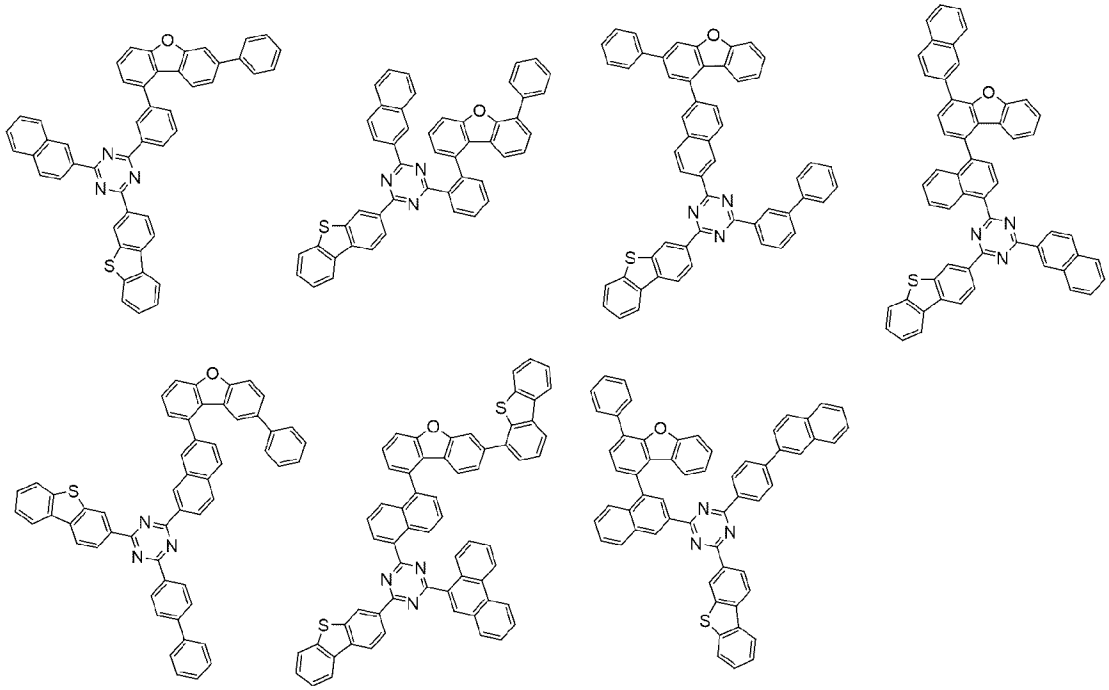
[295]



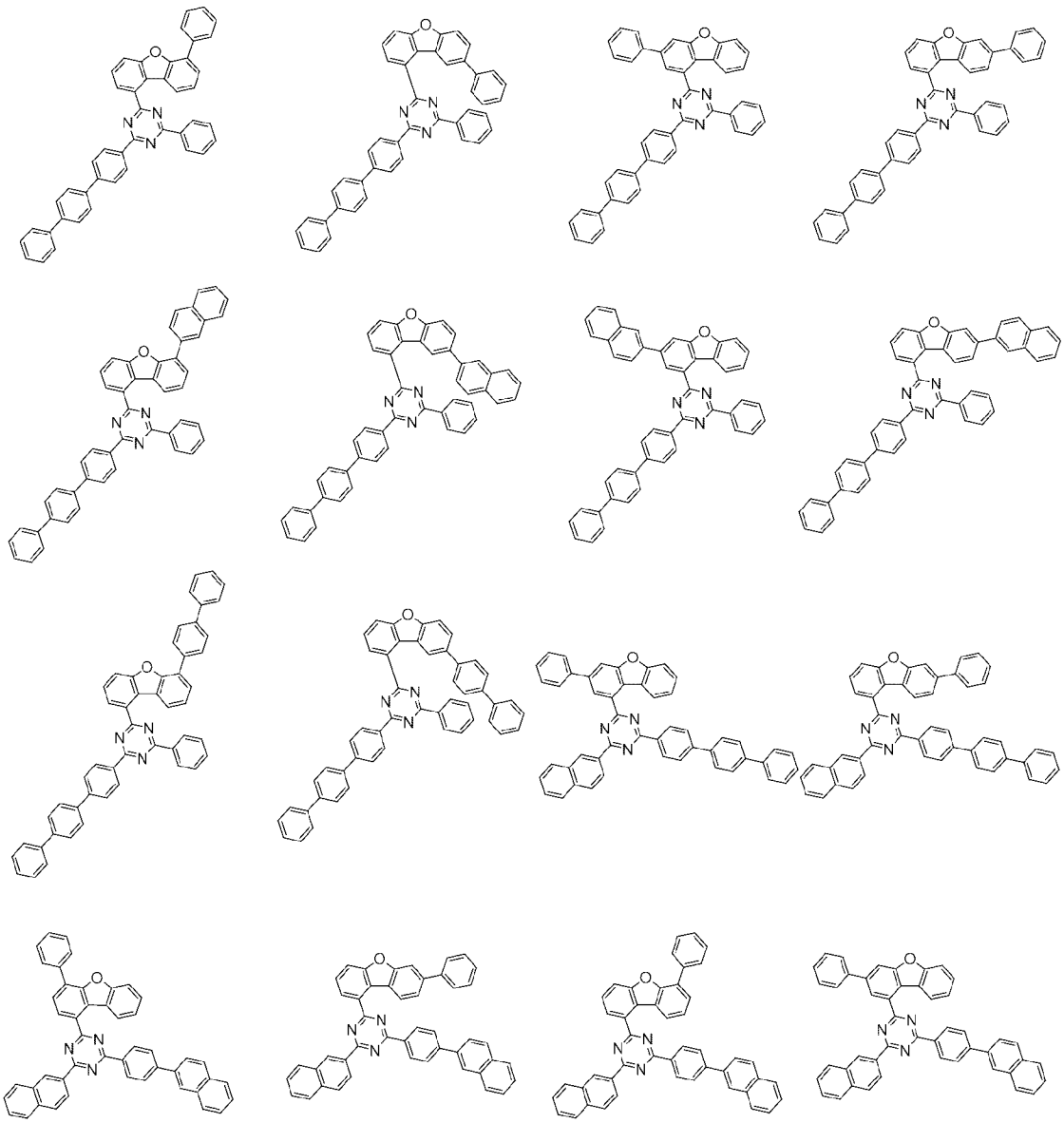
[296]



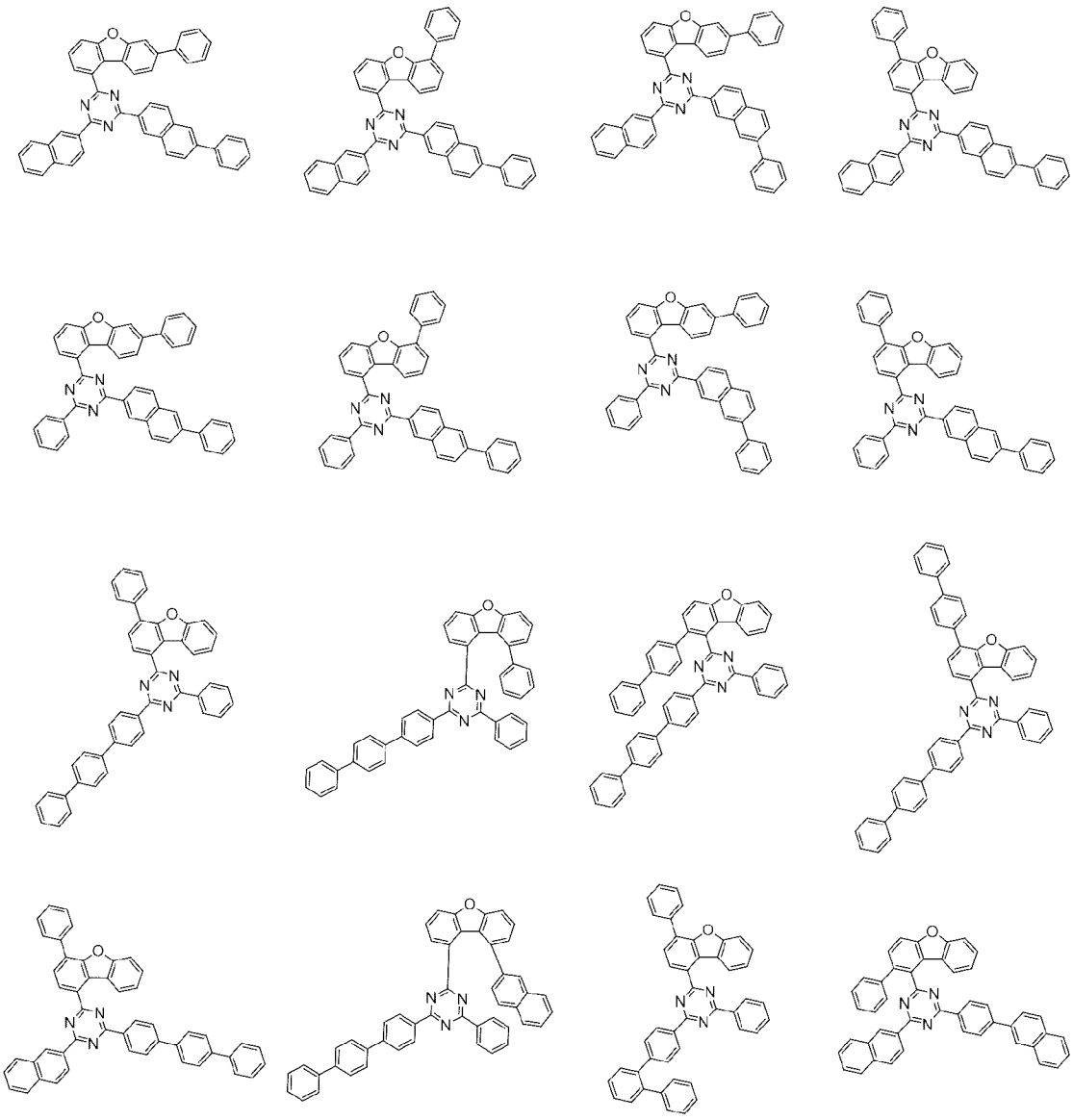
[297]



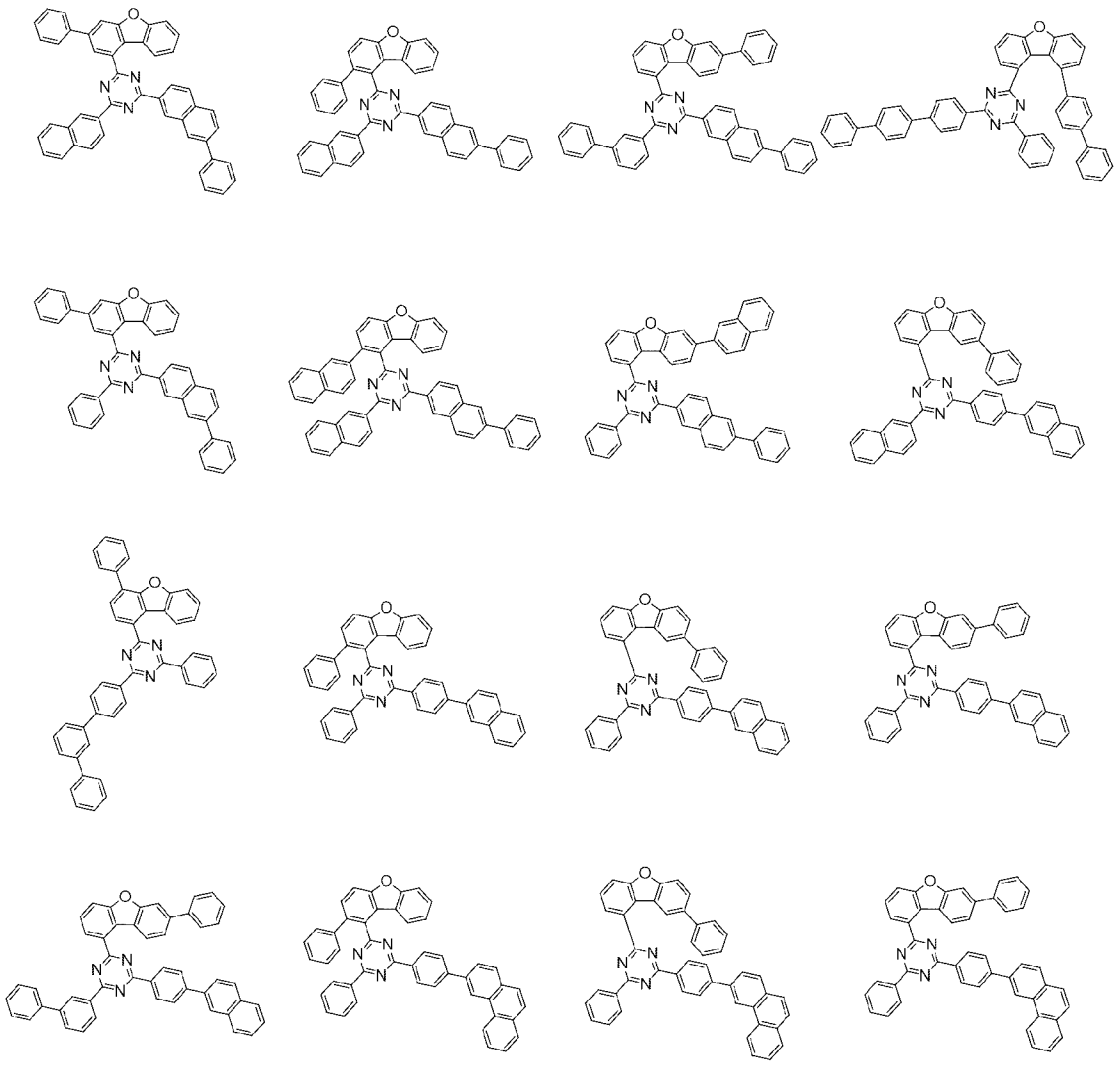
[298]



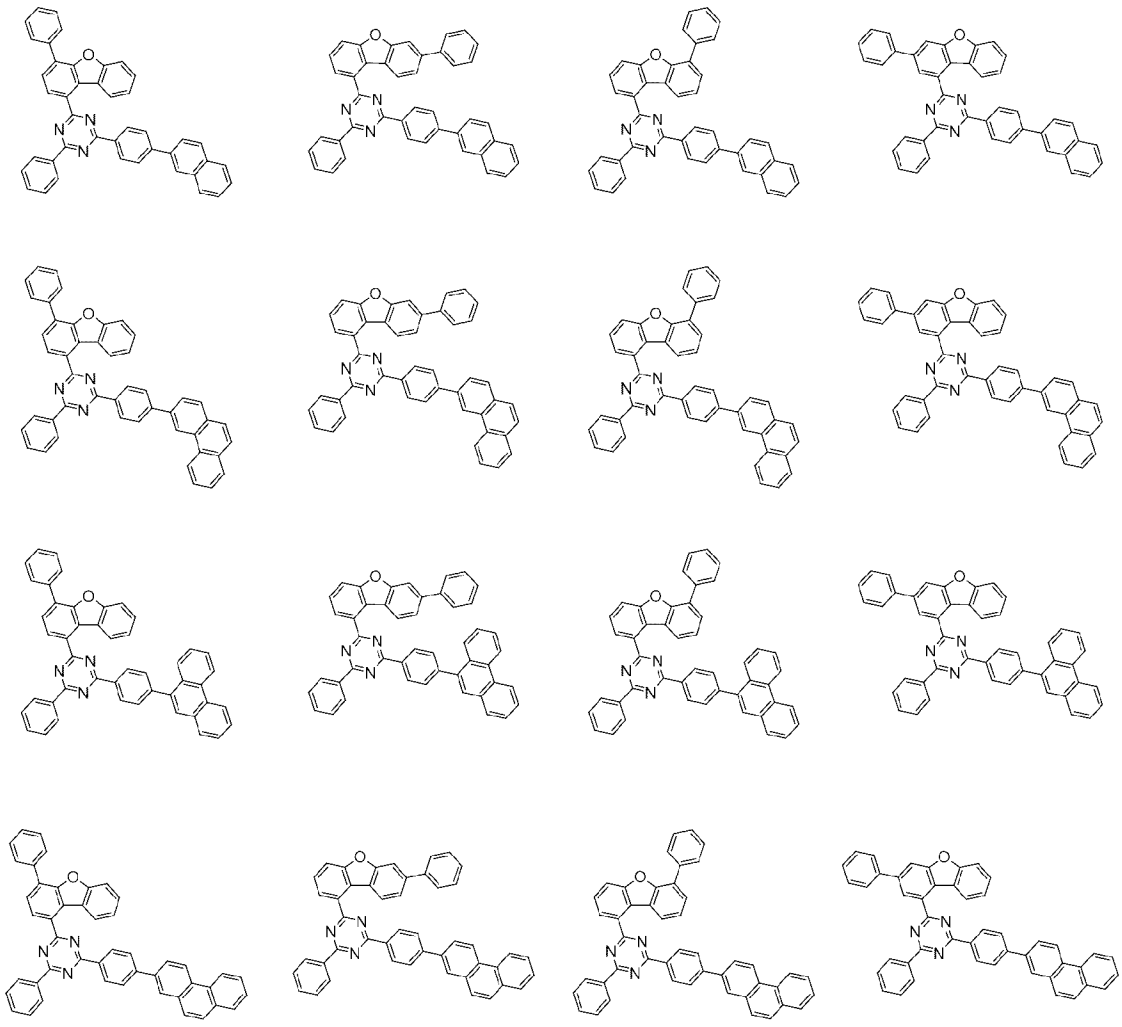
[299]



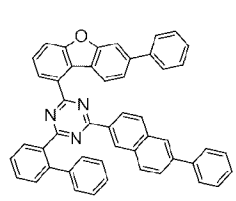
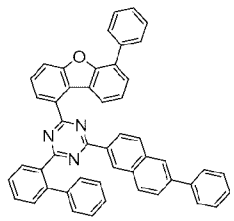
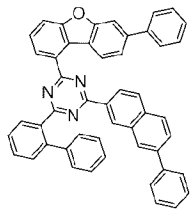
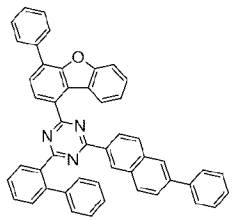
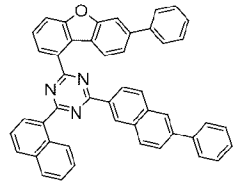
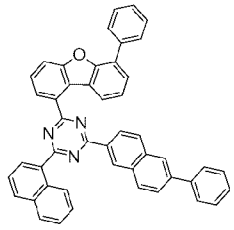
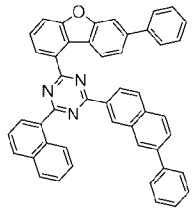
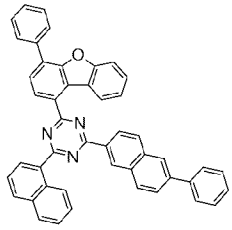
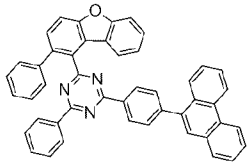
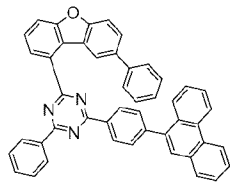
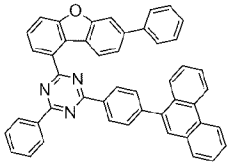
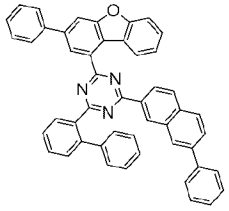
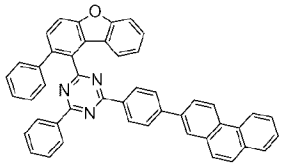
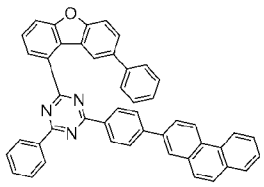
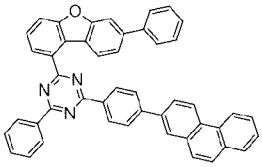
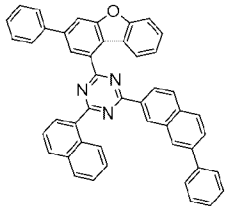
[300]



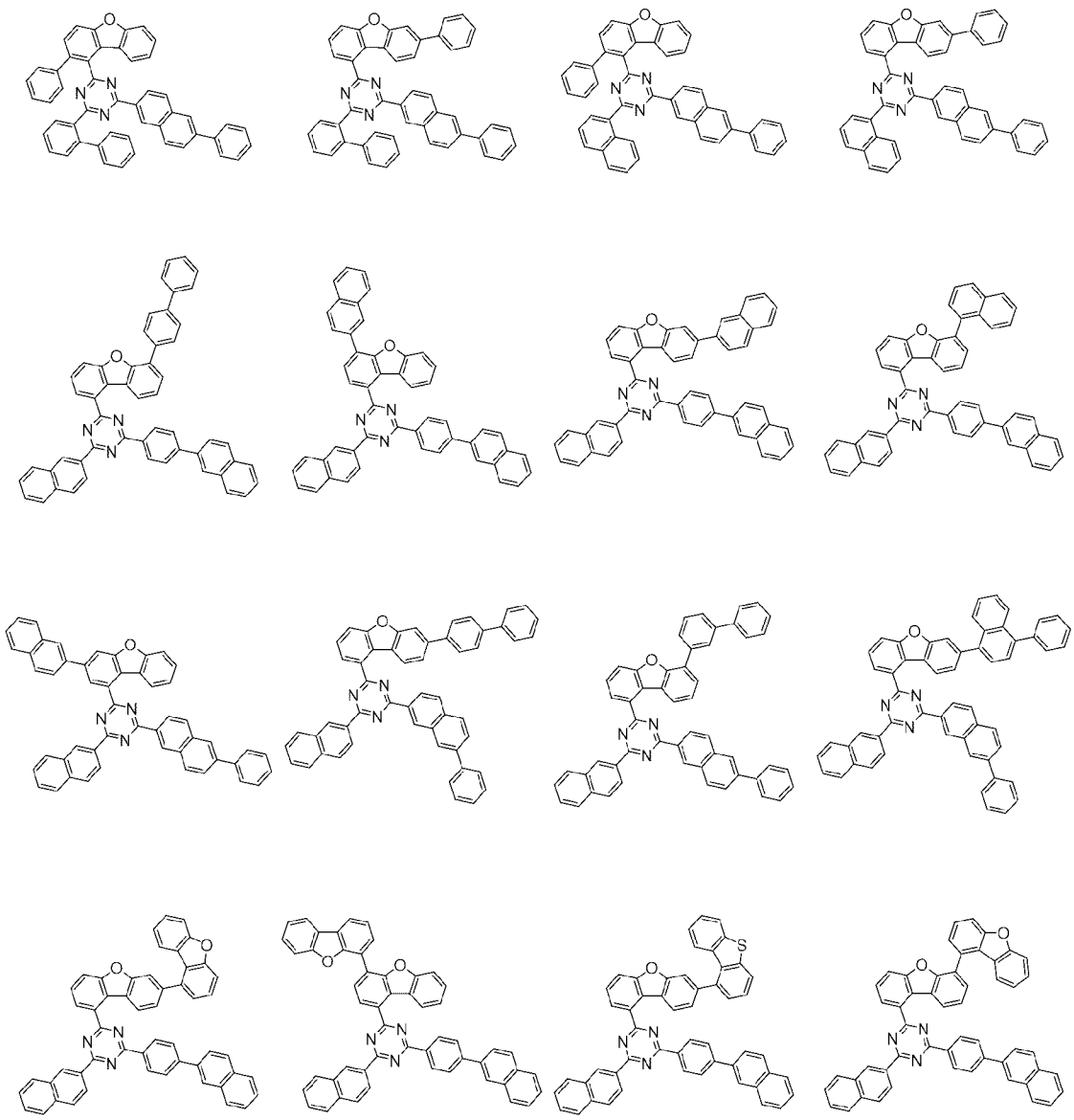
[301]



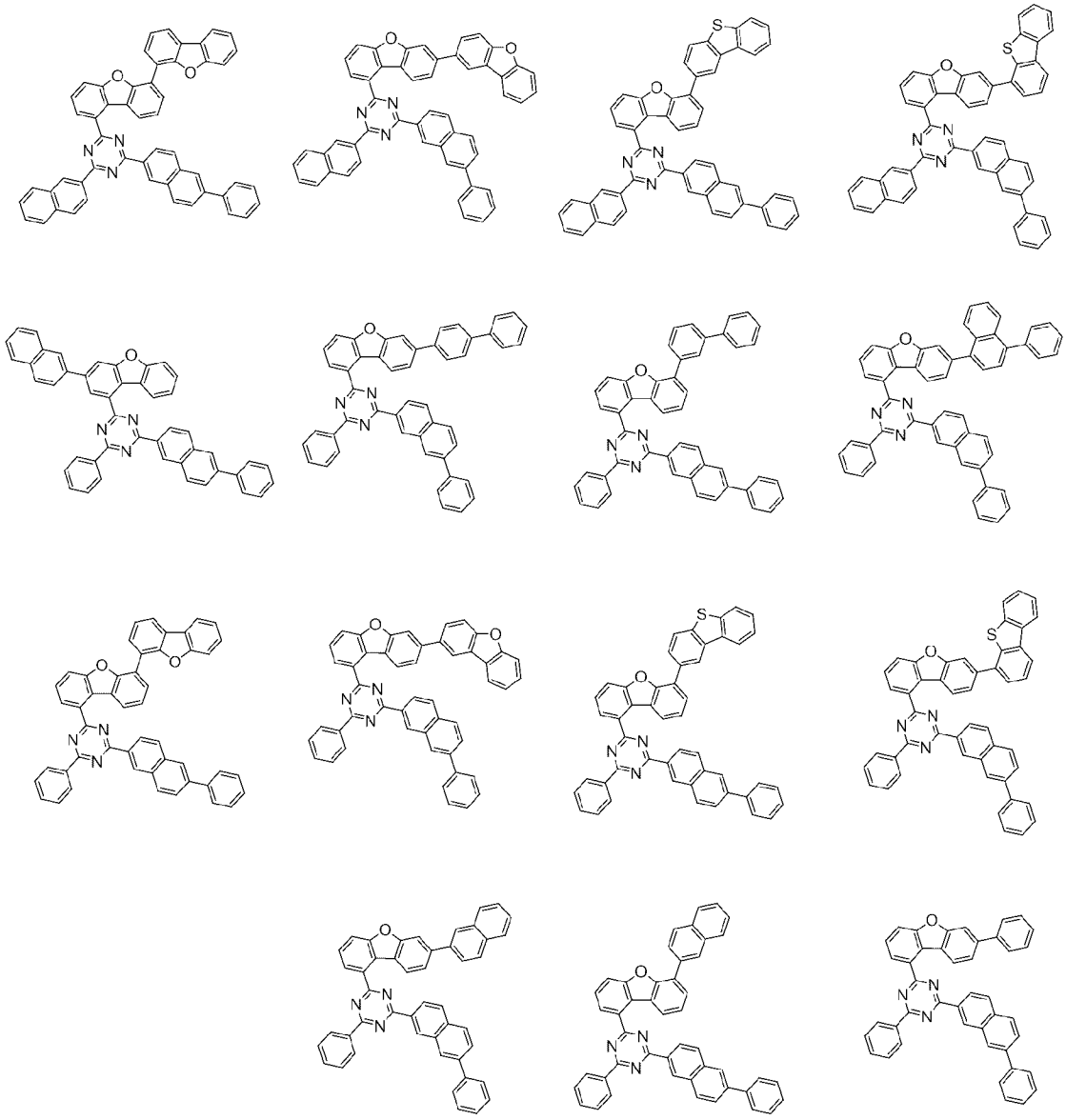
[302]

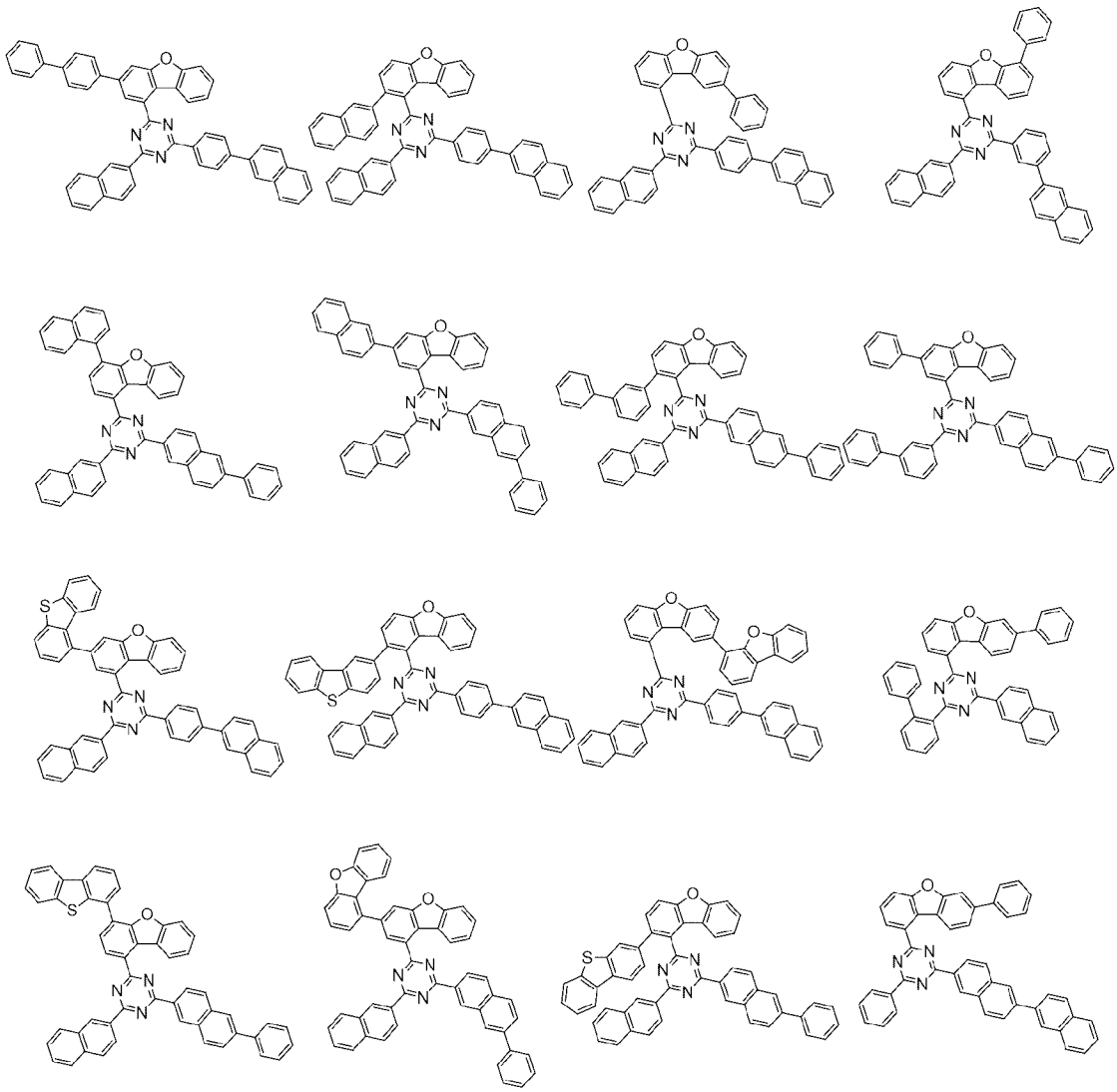
[303]



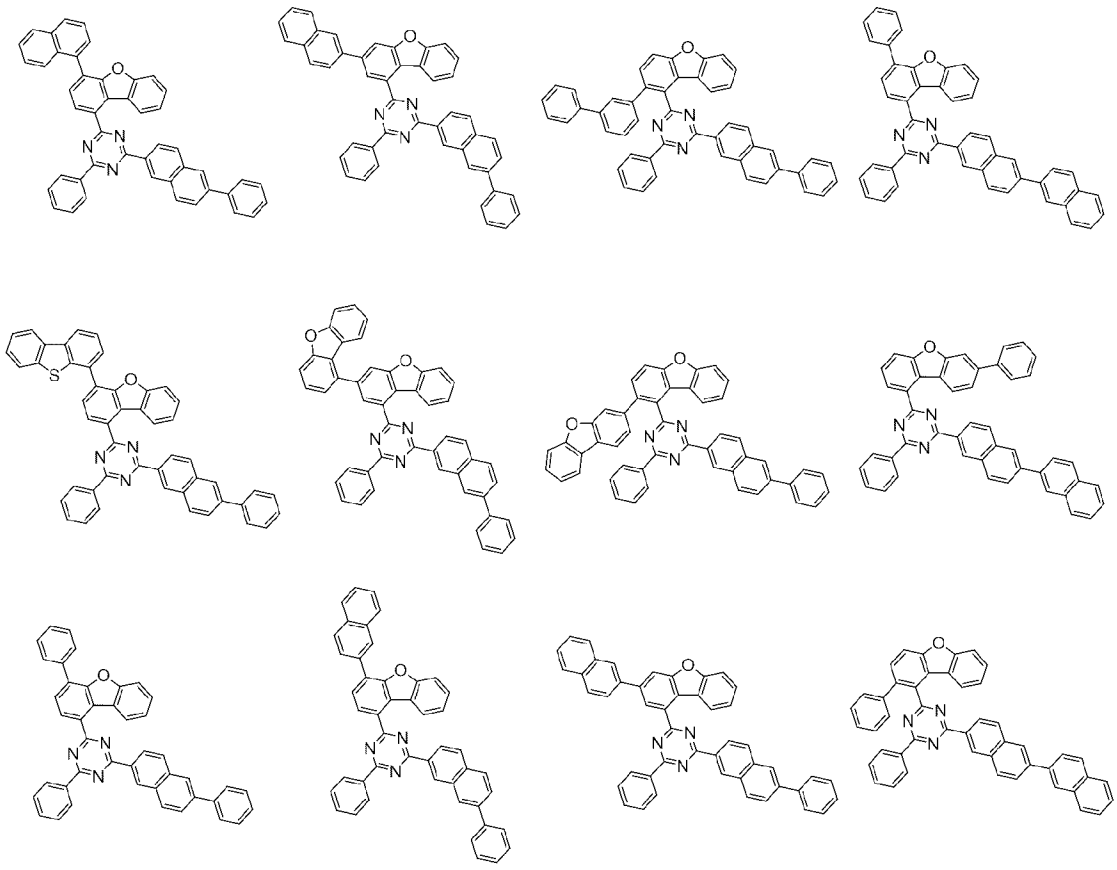
[304]



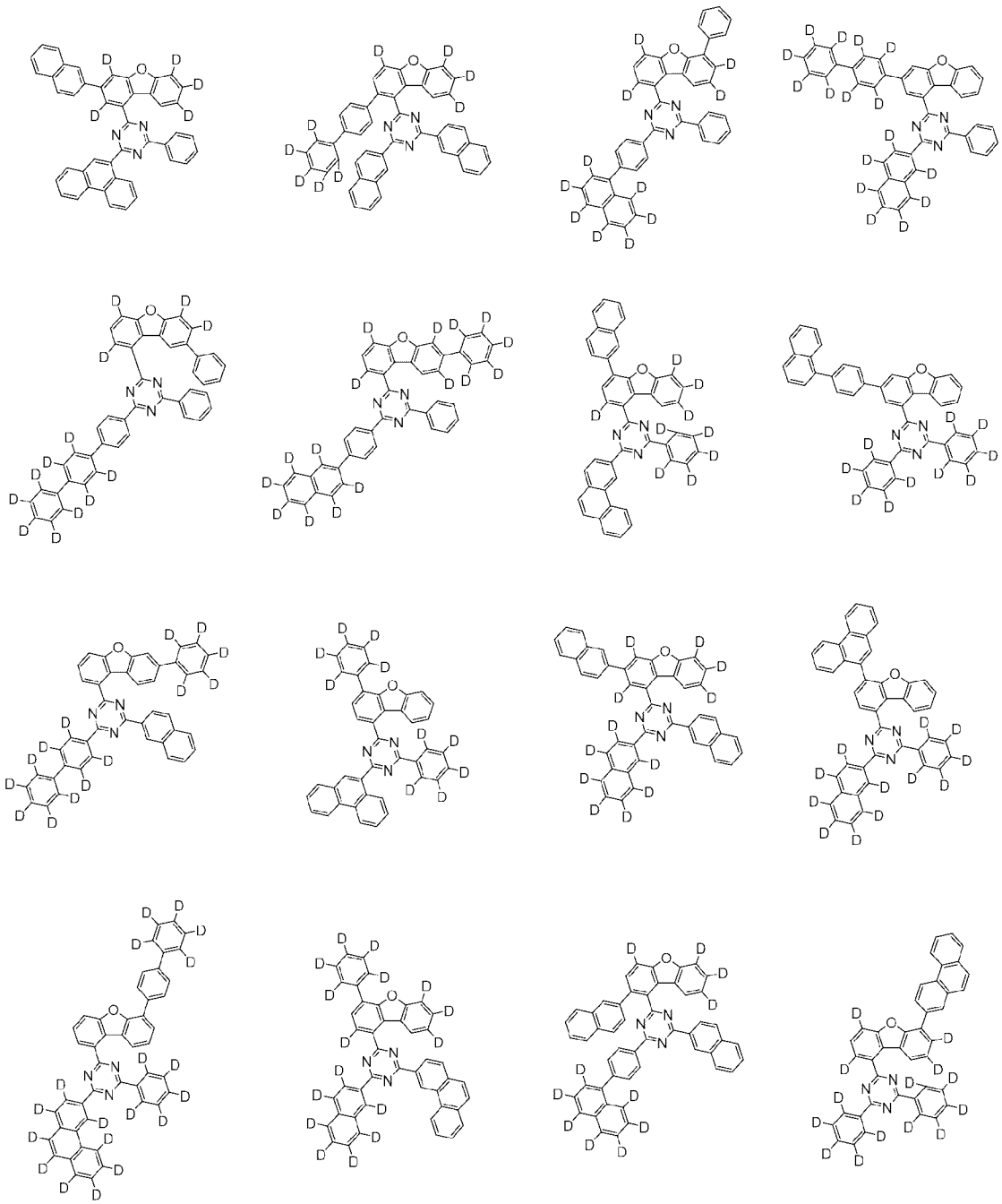
[305]



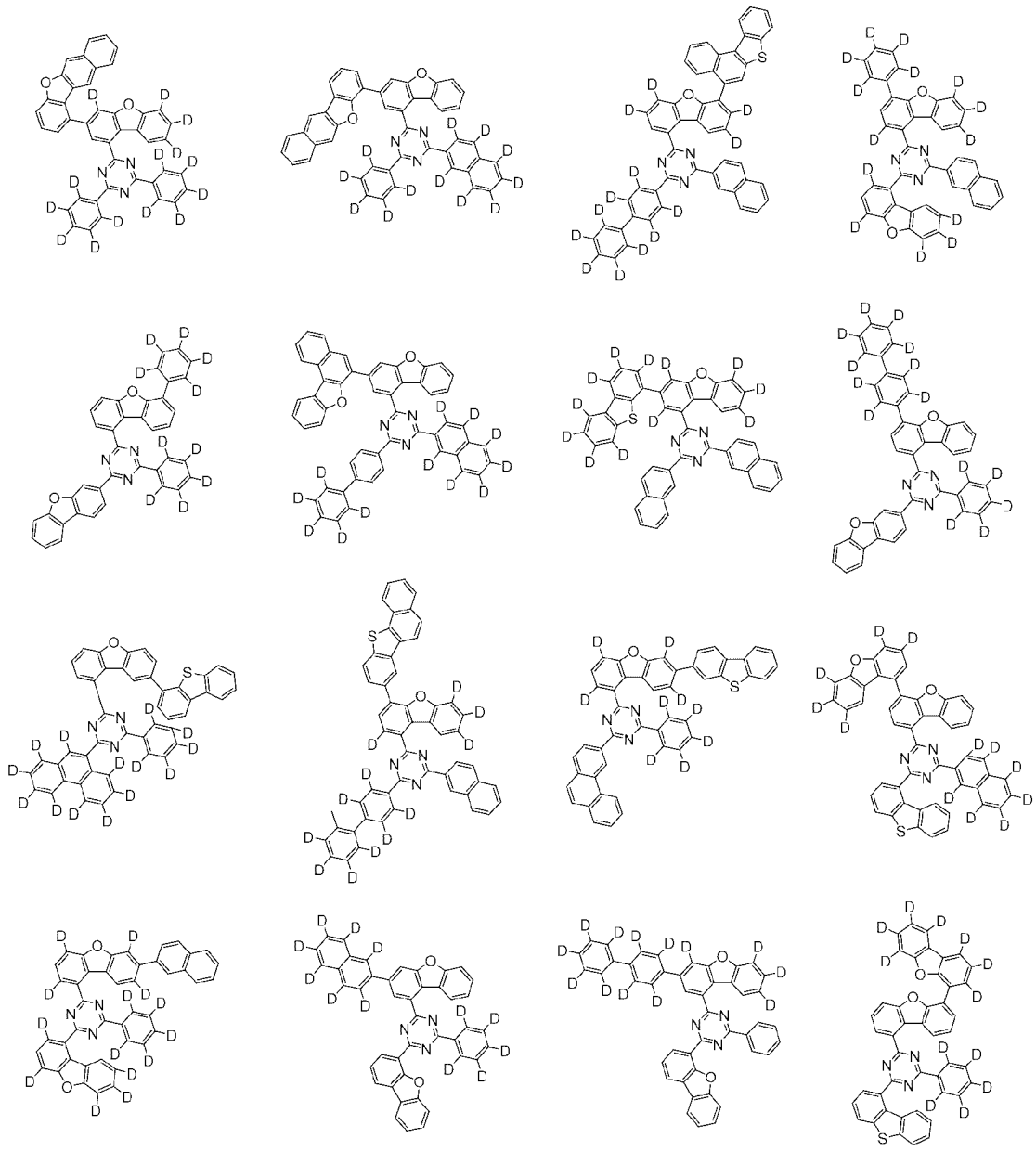
[306]



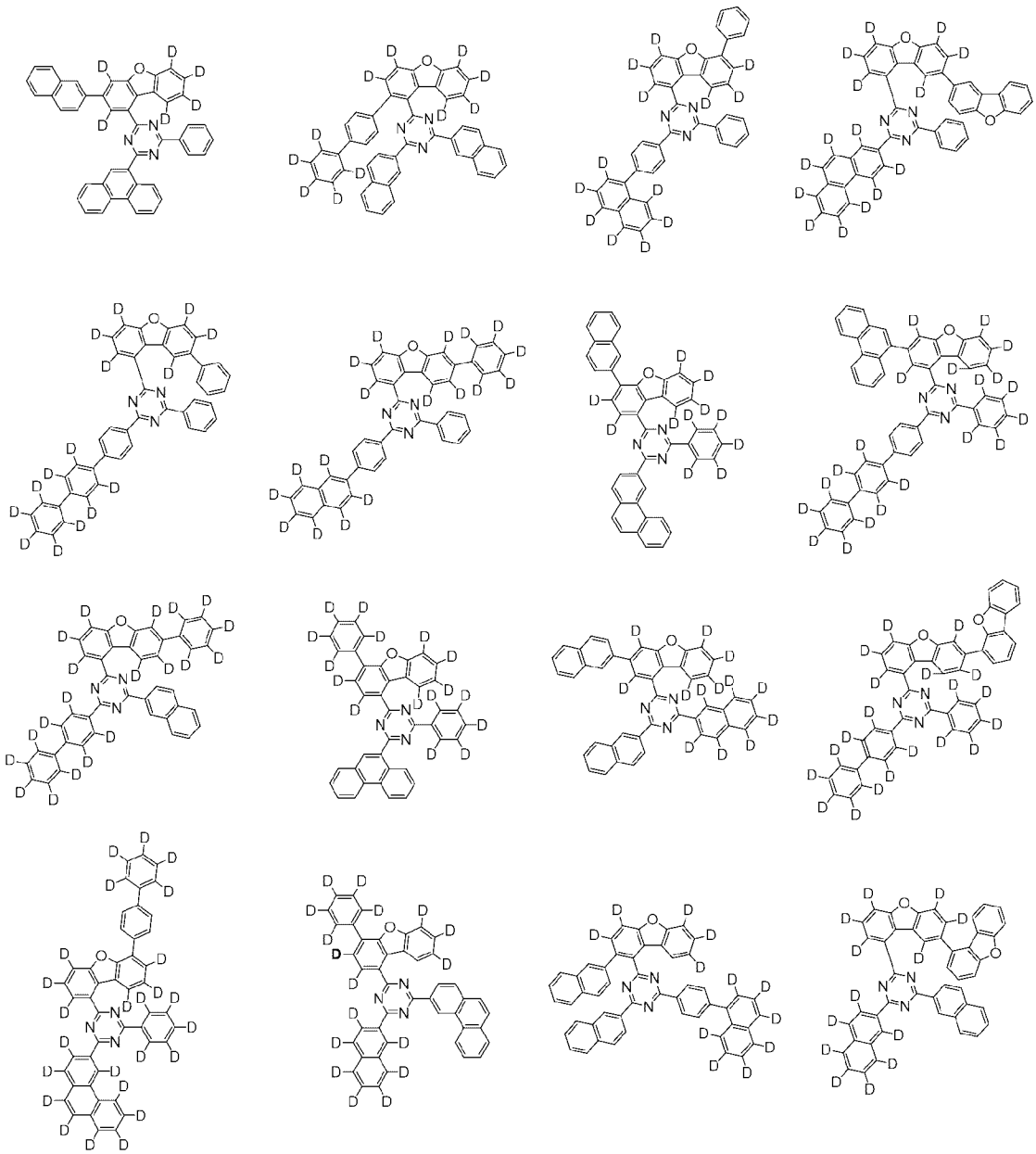
[307]



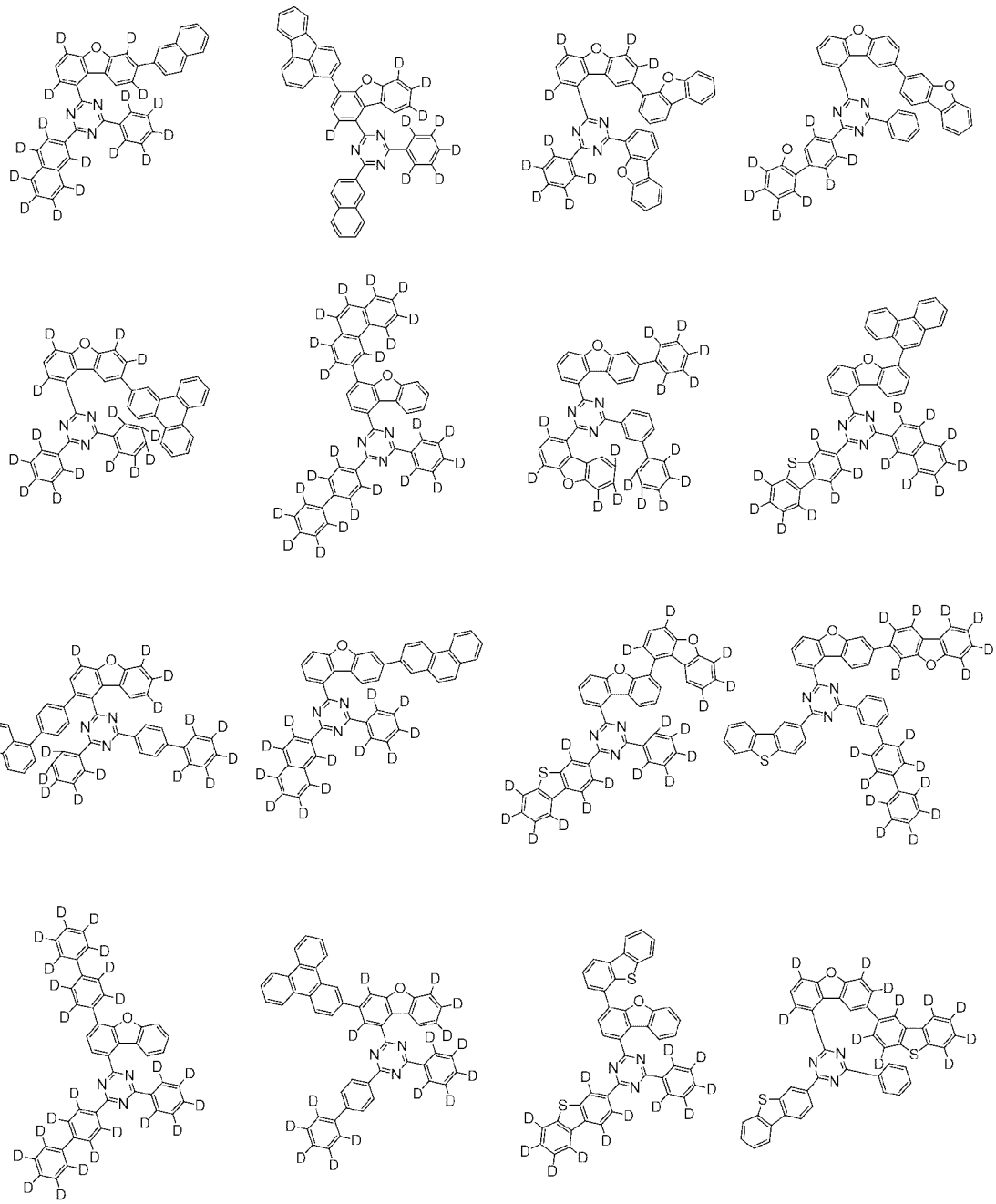
[308]



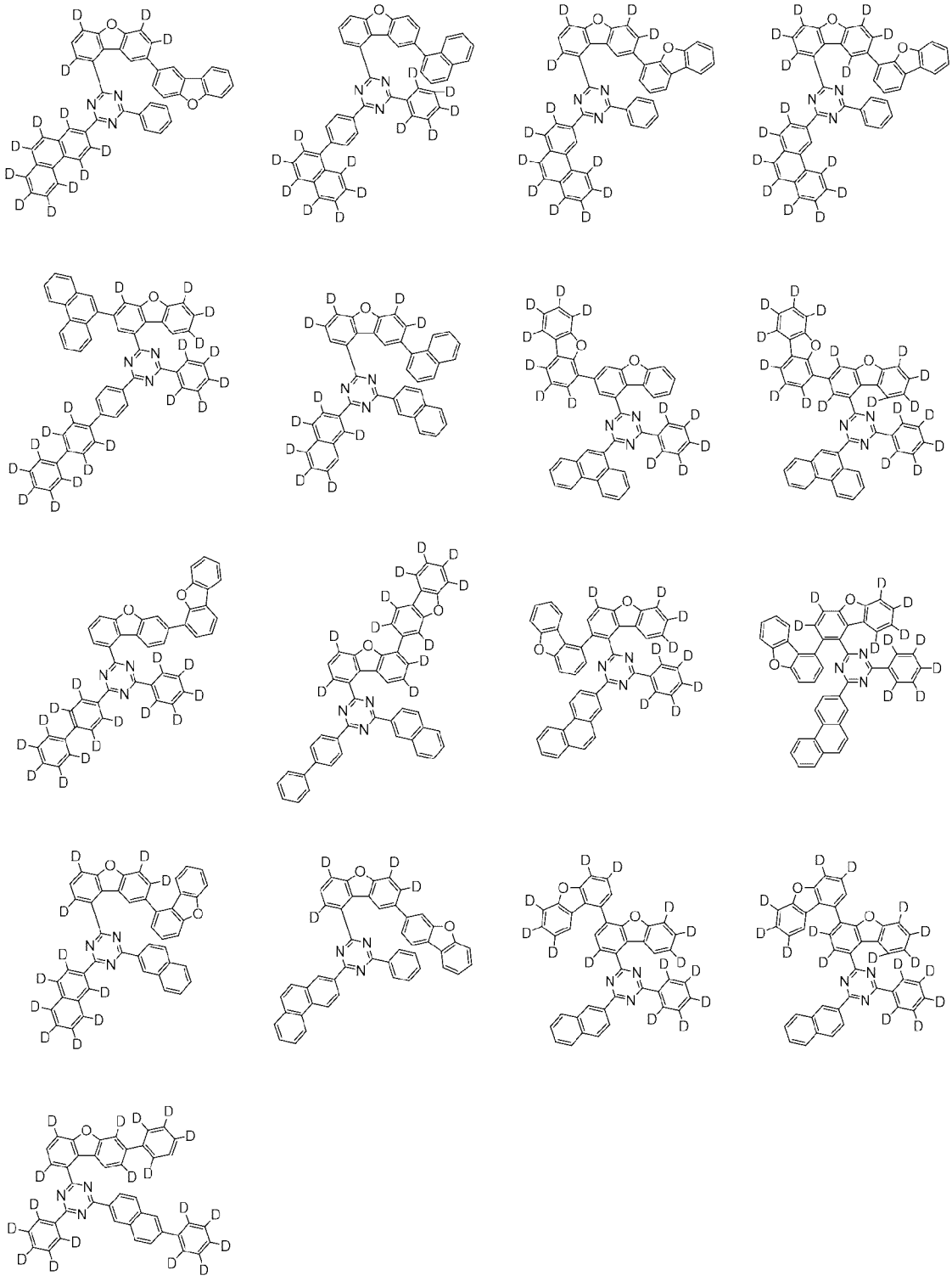
[309]



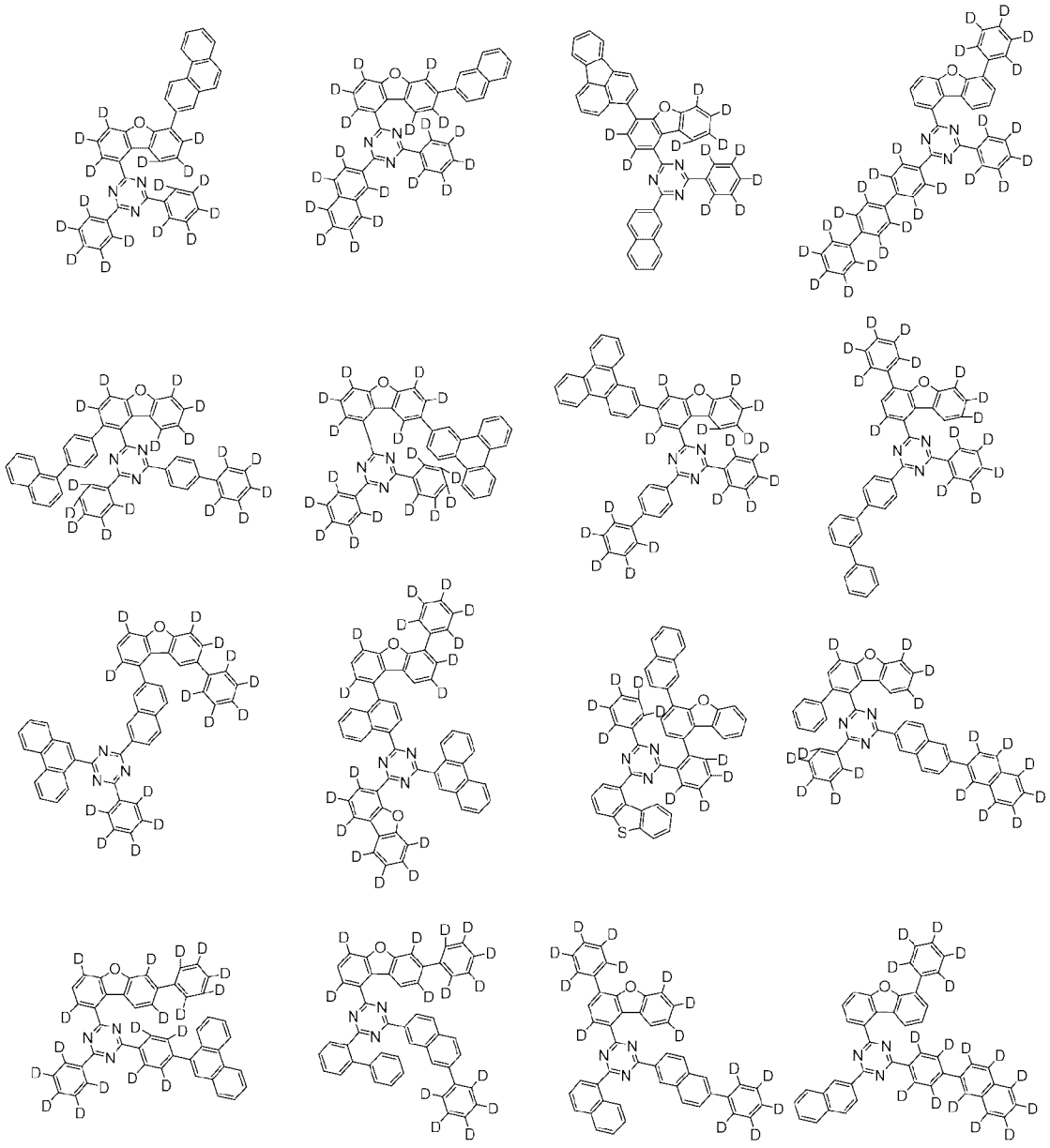
[310]



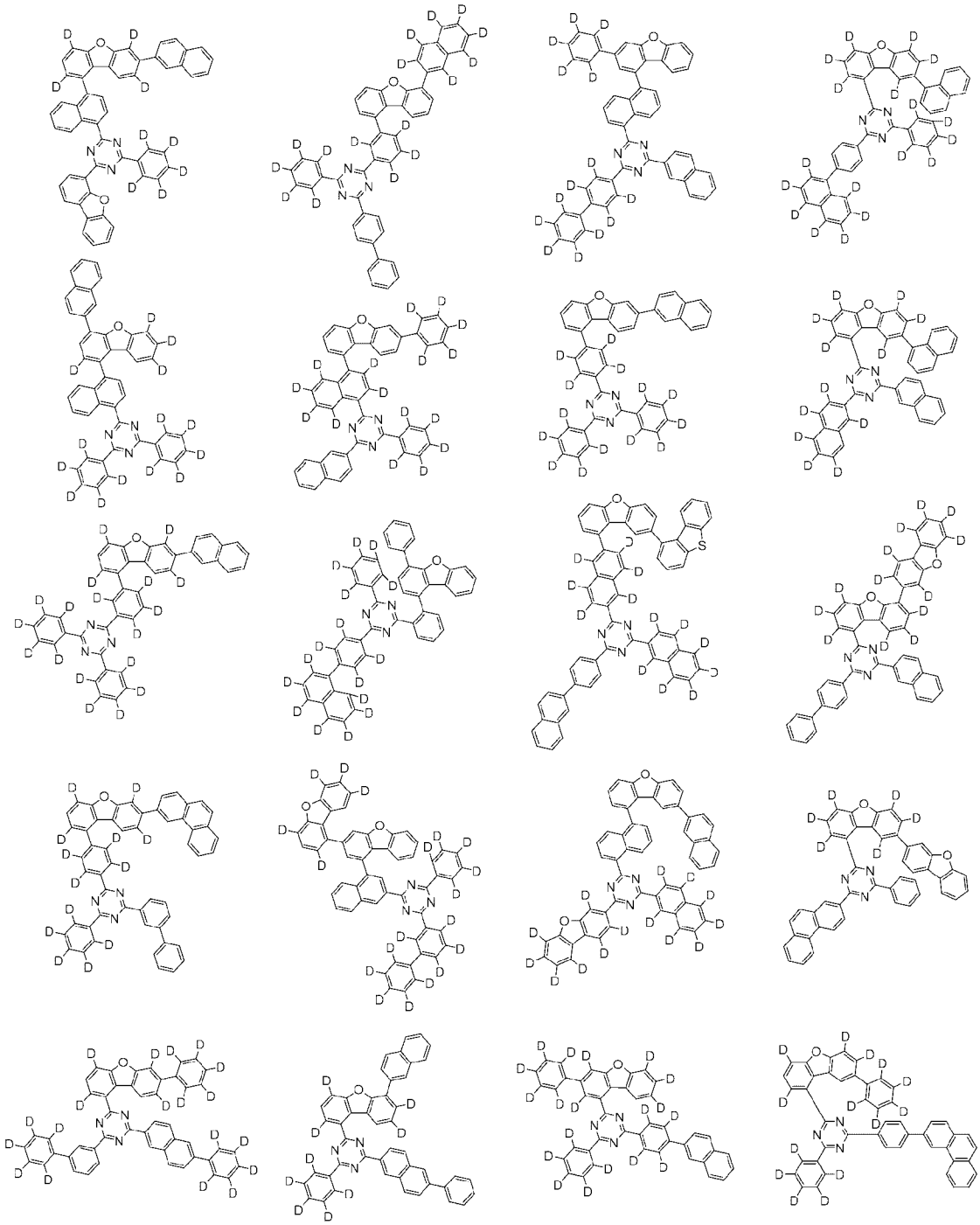
[311]



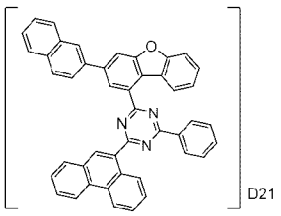
[312]

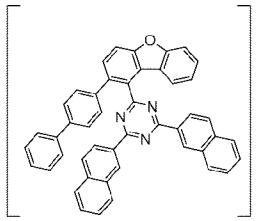


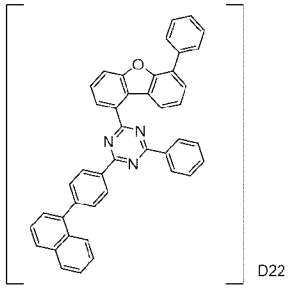
[313]

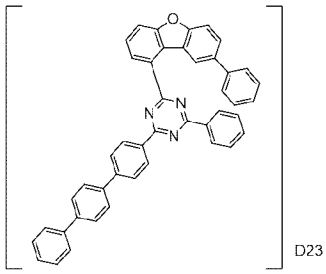


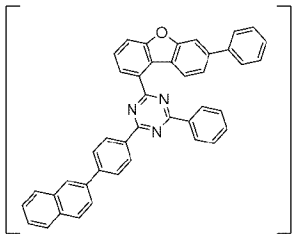
[314]

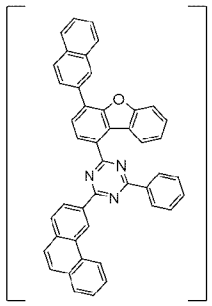

D21

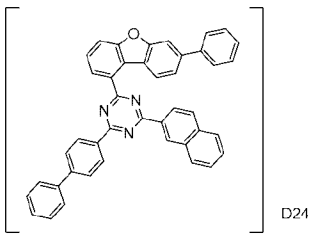

D25

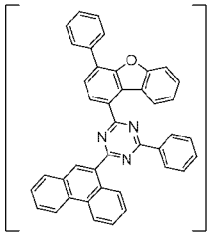

D22

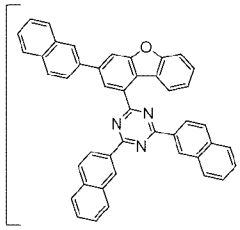

D23

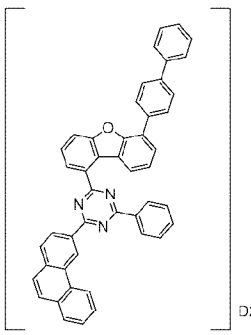

D23

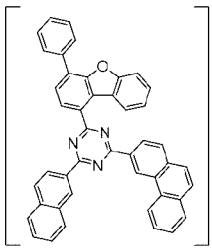

D22

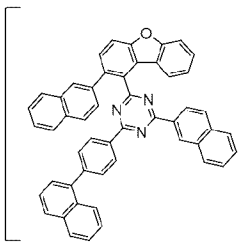

D24


D20

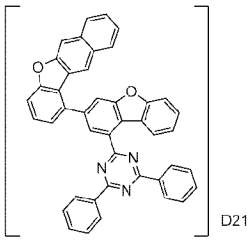

D23

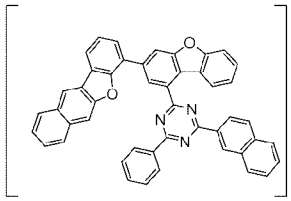

D24

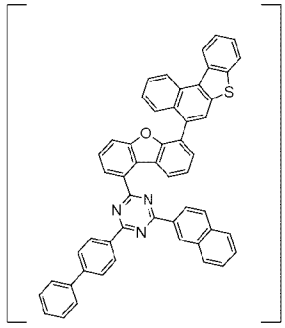

D24

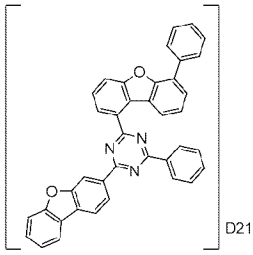

D27

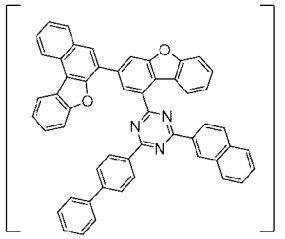
[315]

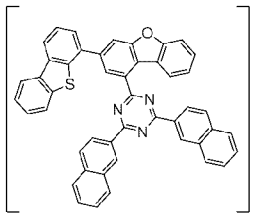

D21

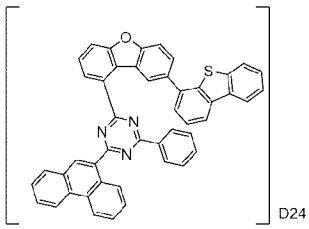

D23

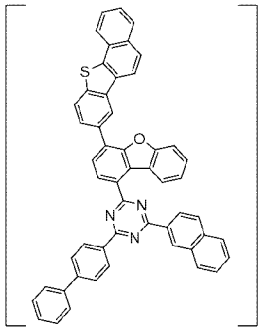

D26

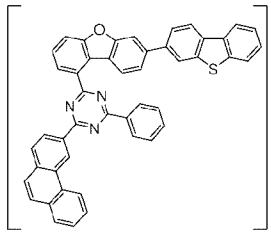

D21

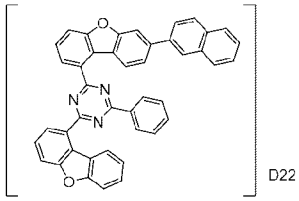

D27

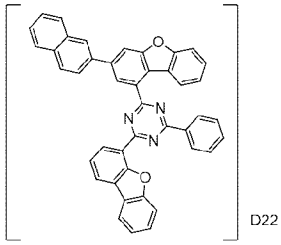

D23

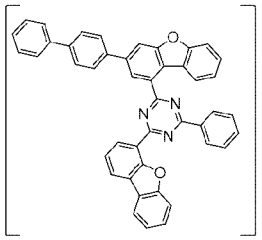

D24


D25

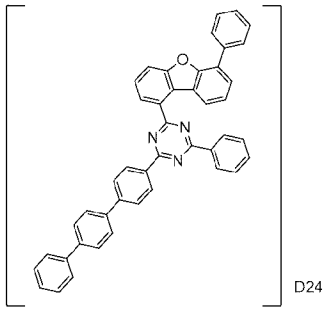

D22

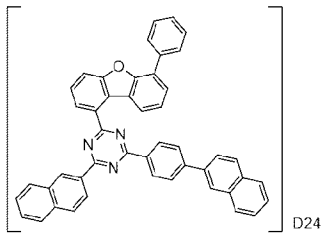

D22

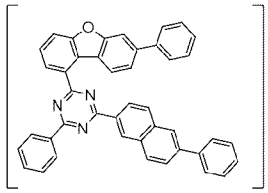

D22

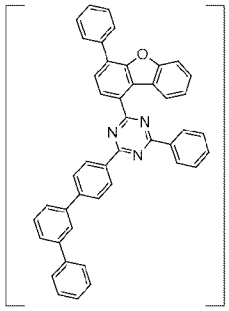

D24

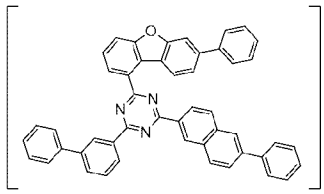
[316]

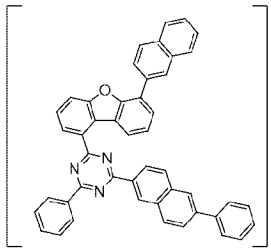

D24

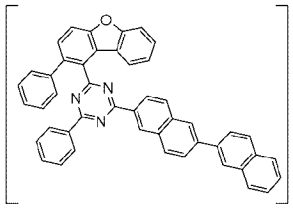

D24

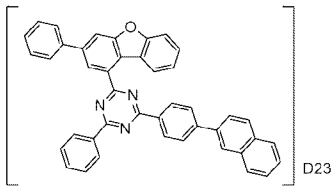

D23

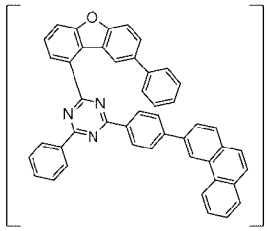

D25

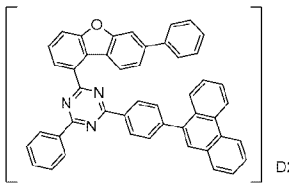

D27

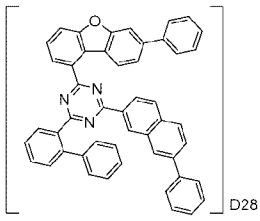

D24

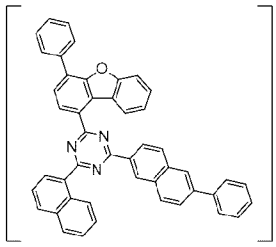

D24


D23

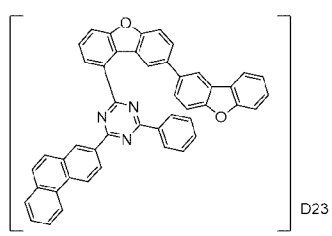

D25

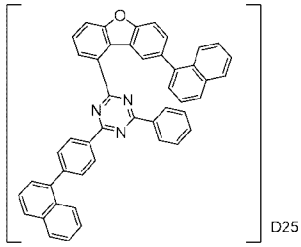

D24

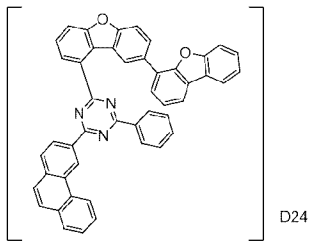

D28

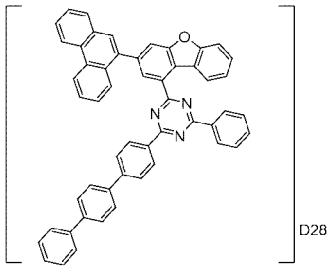

D23

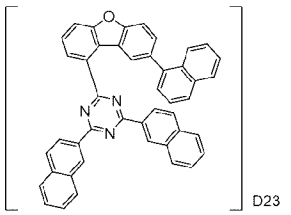
[317]

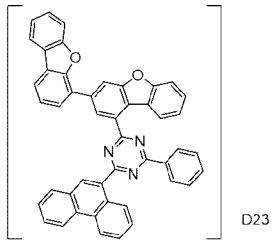

D23

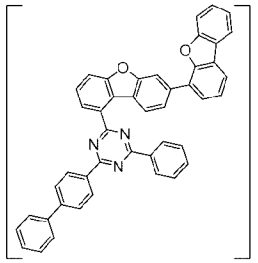

D25

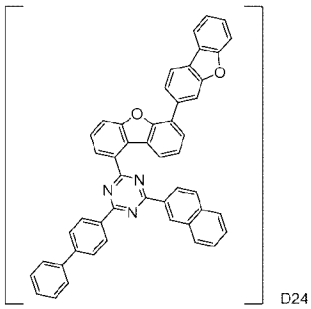

D24

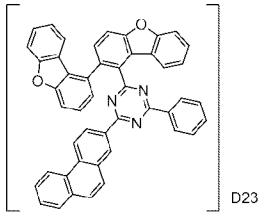

D28

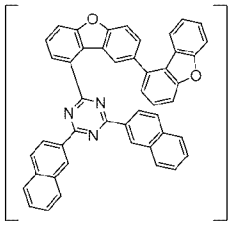

D23

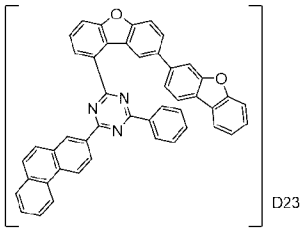

D23

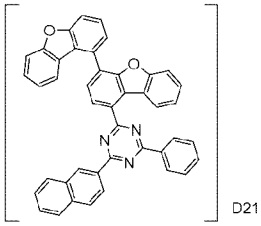

D24


D24

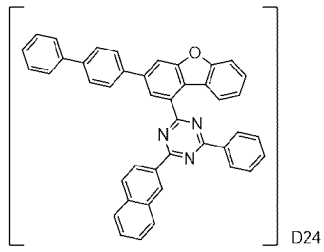

D23

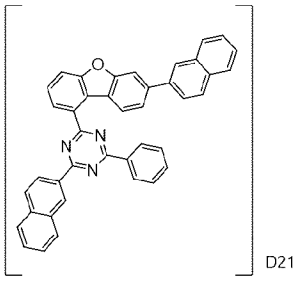

D24

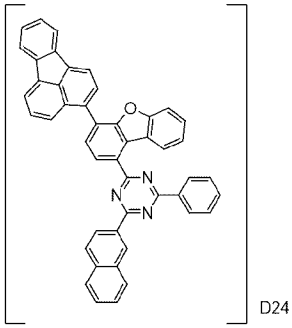

D23

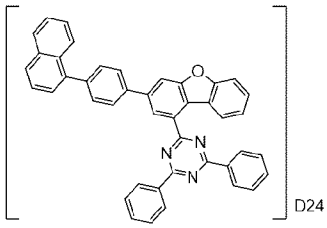

D21

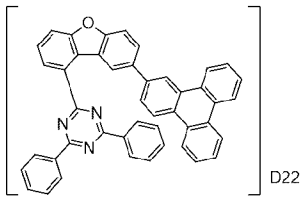
[318]

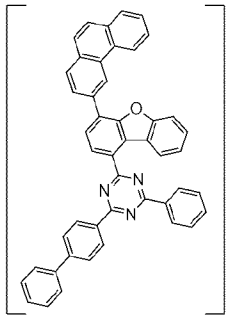

D24

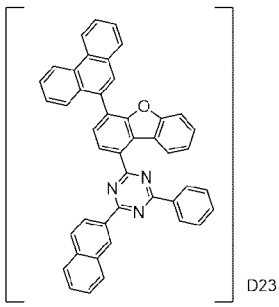

D21

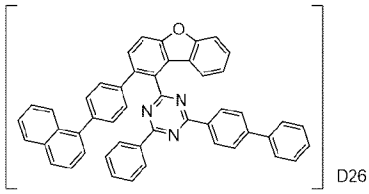

D24

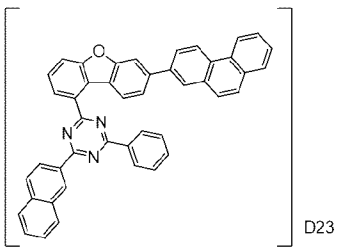

D24

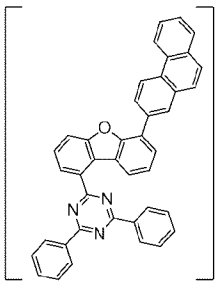

D22

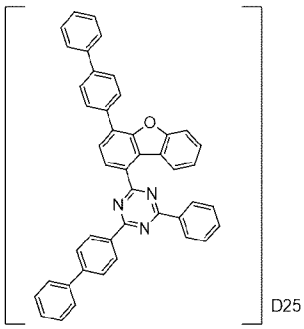

D24

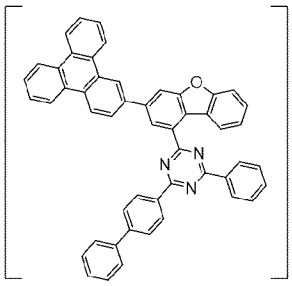

D23


D26

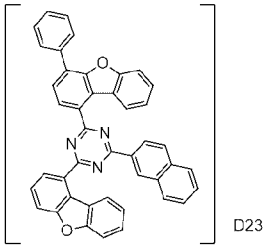

D23

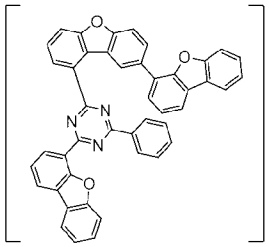

D21

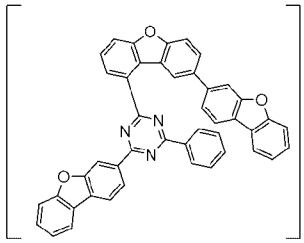

D25

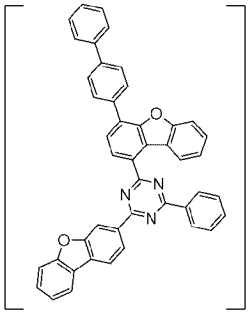

D26

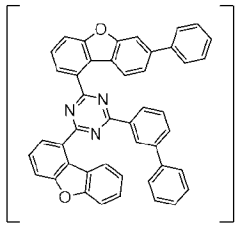
[319]

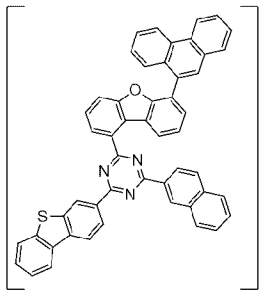

D23

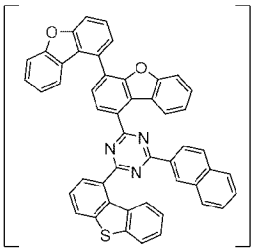

D21

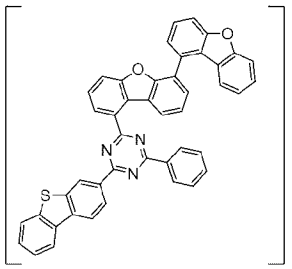

D21

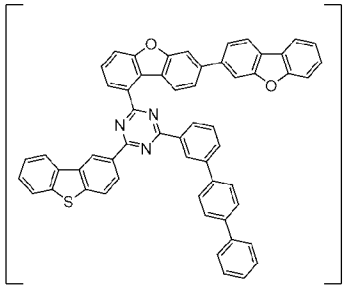

D24

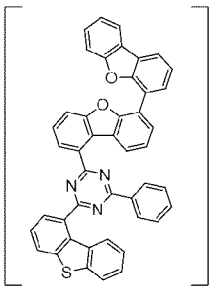

D24

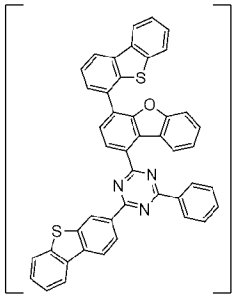

D23

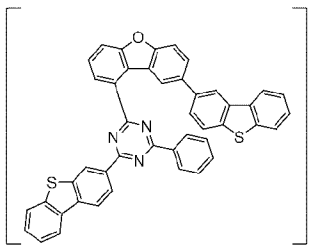

D23


D22

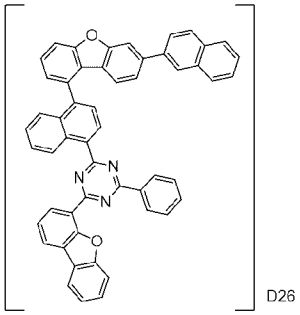

D28

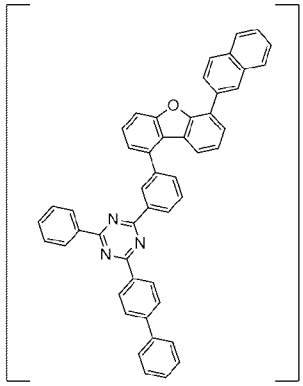

D21

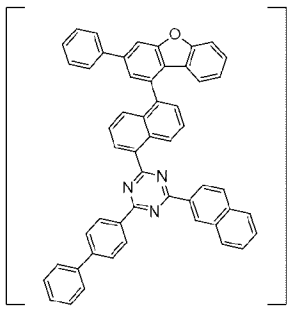

D22

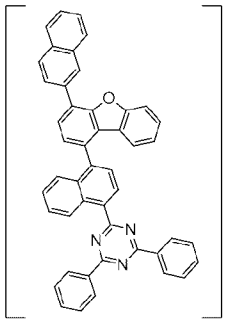

D22

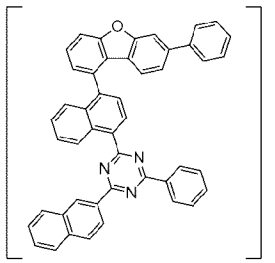
[320]

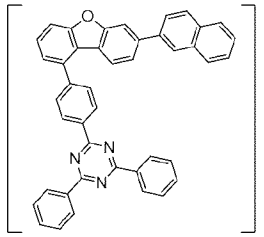

D26

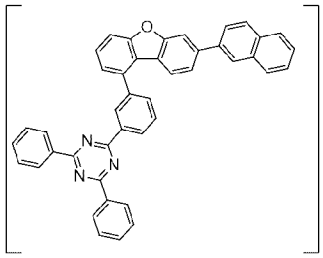

D27

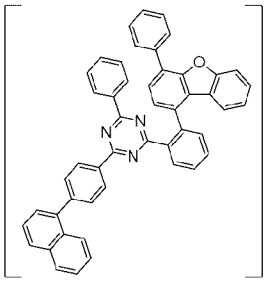

D26

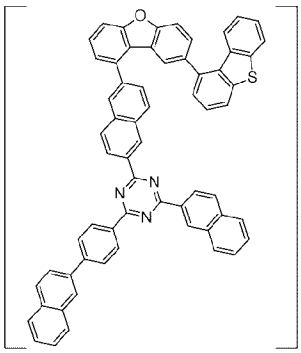

D26

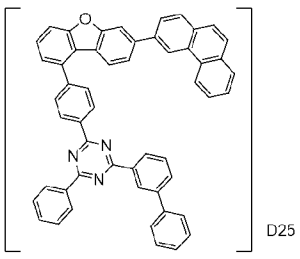

D25

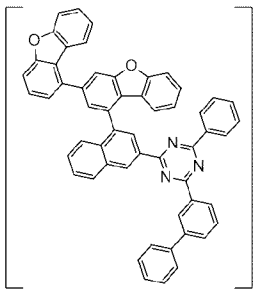

D23

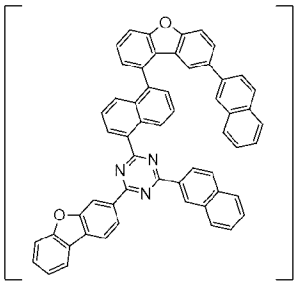

D23


D27

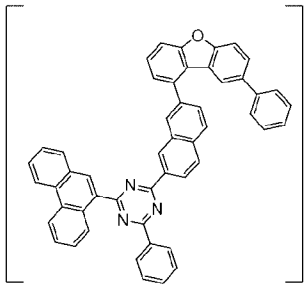

D31

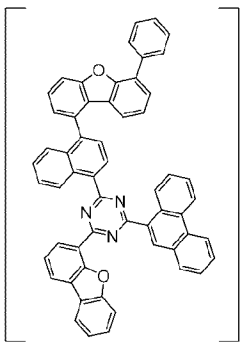

D25

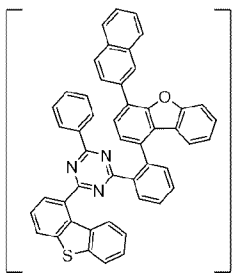

D26


D25

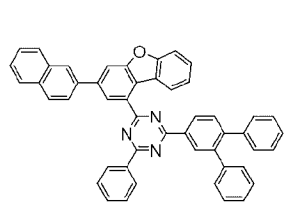
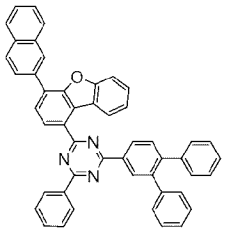
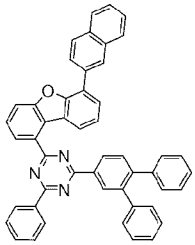
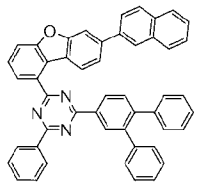
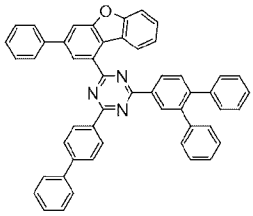
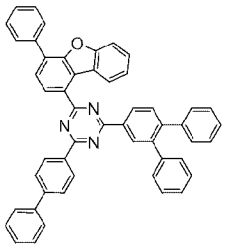
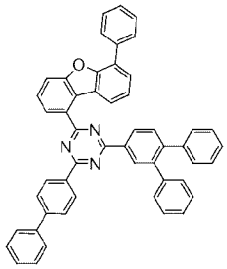
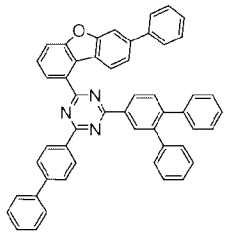
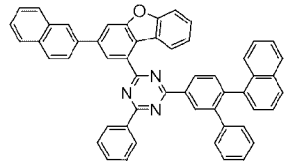
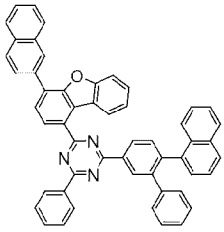
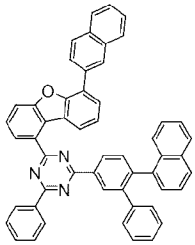
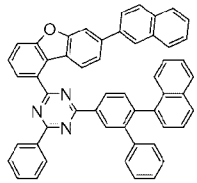
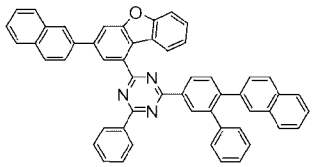
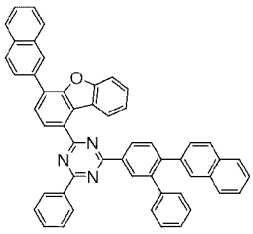
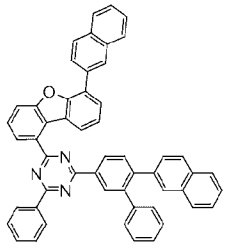
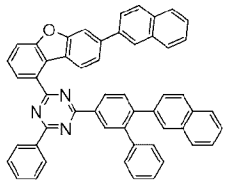
[321]


D26

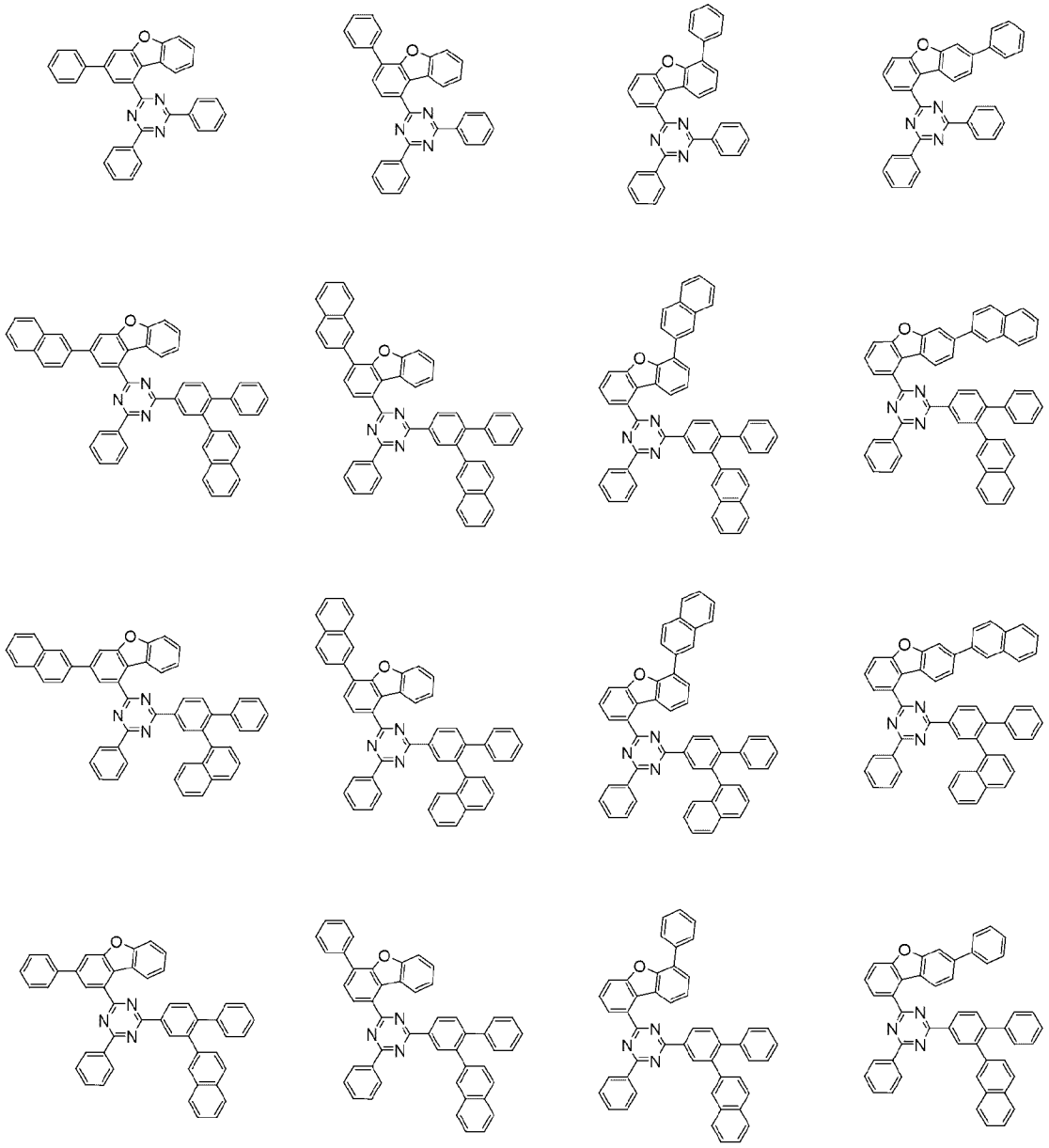

D26


D24

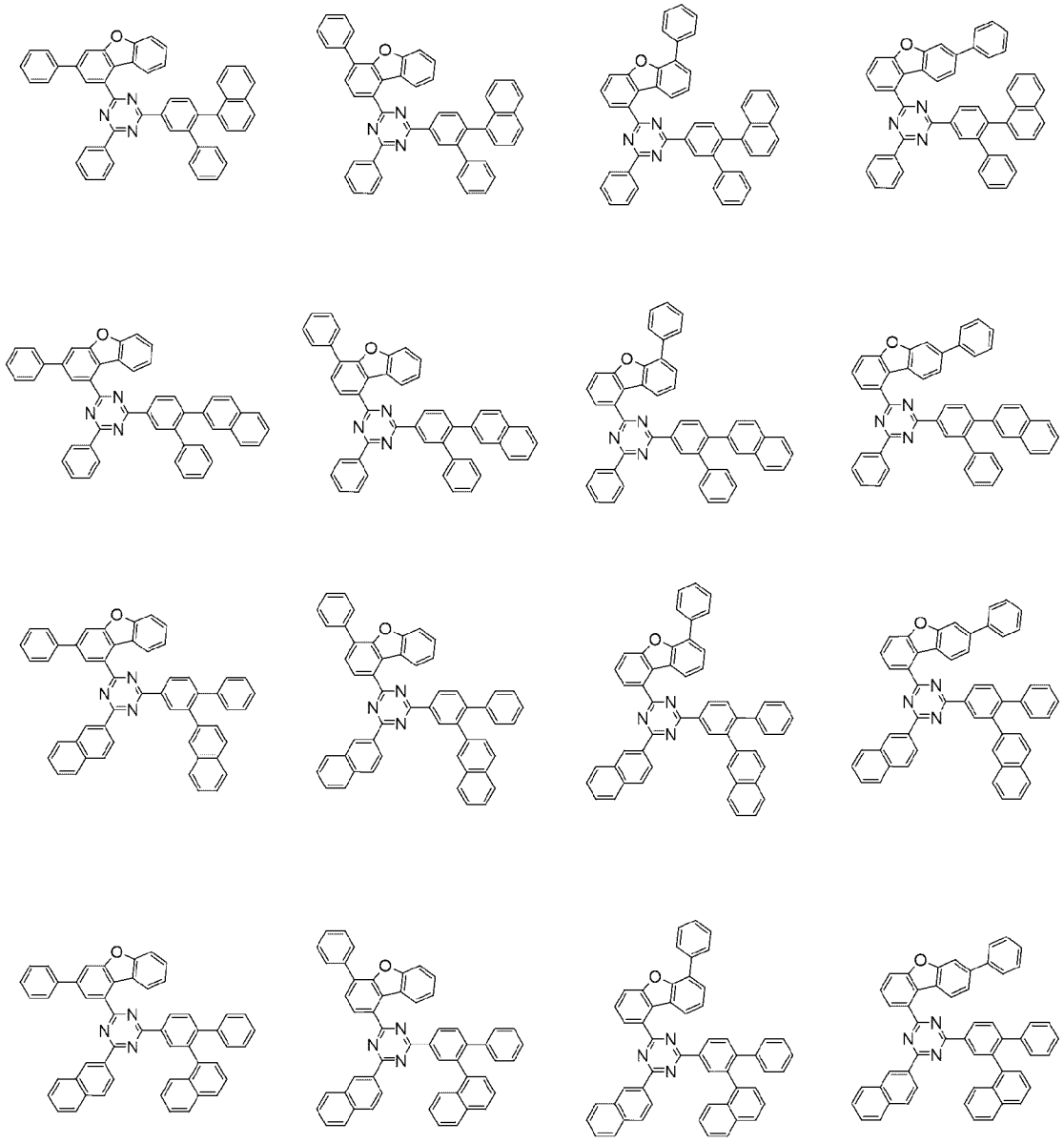
[322]

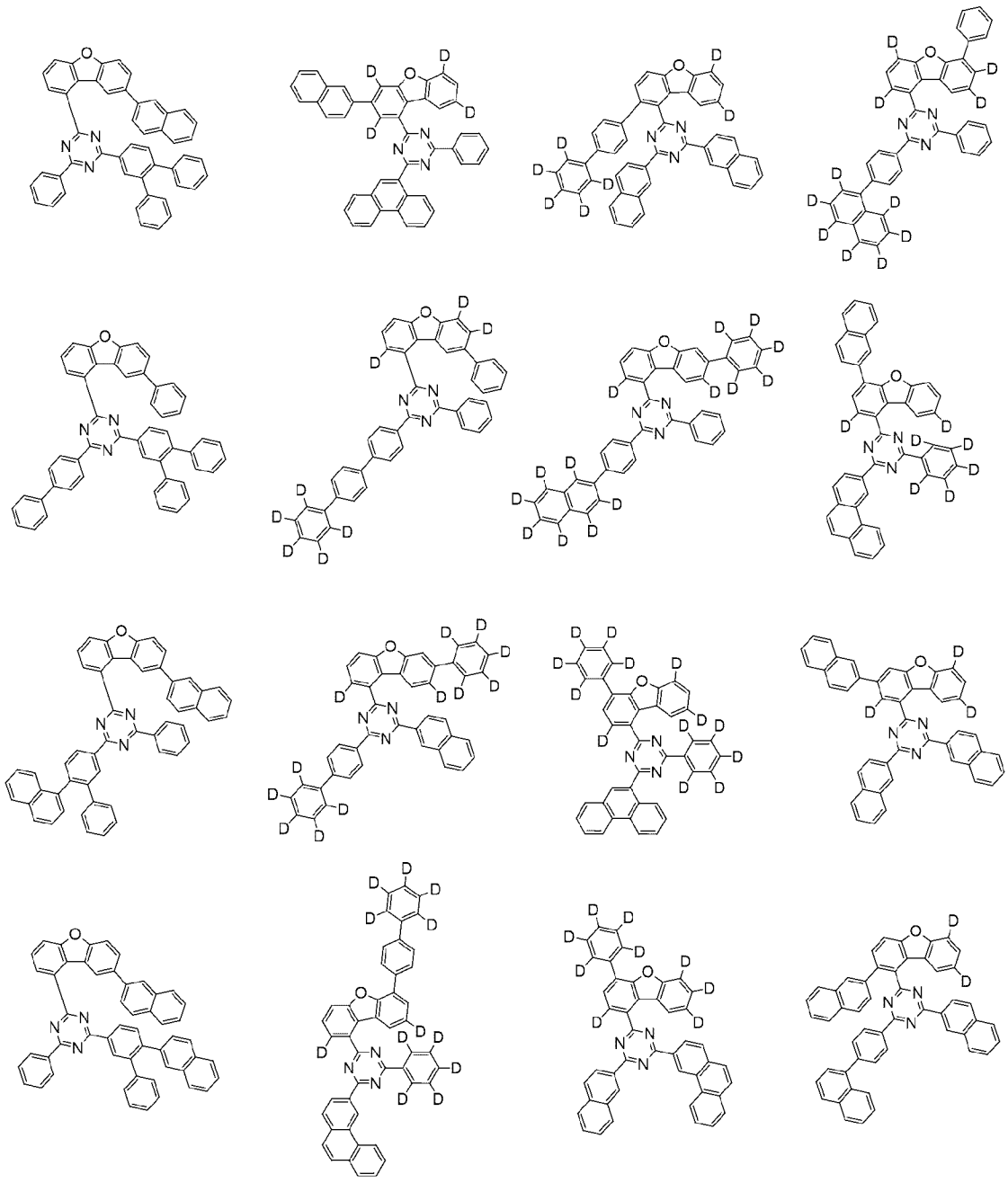
[323]



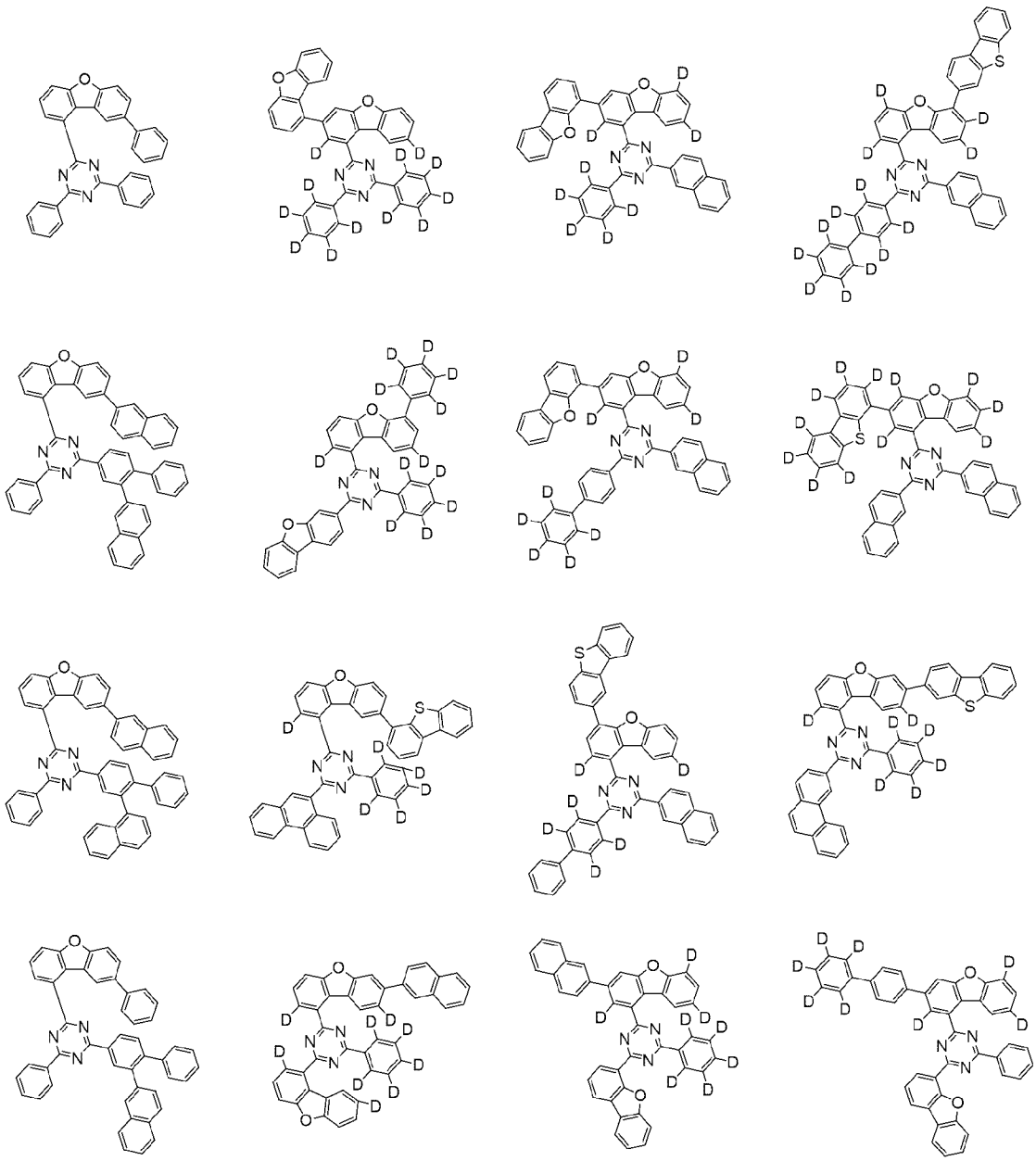
[324]



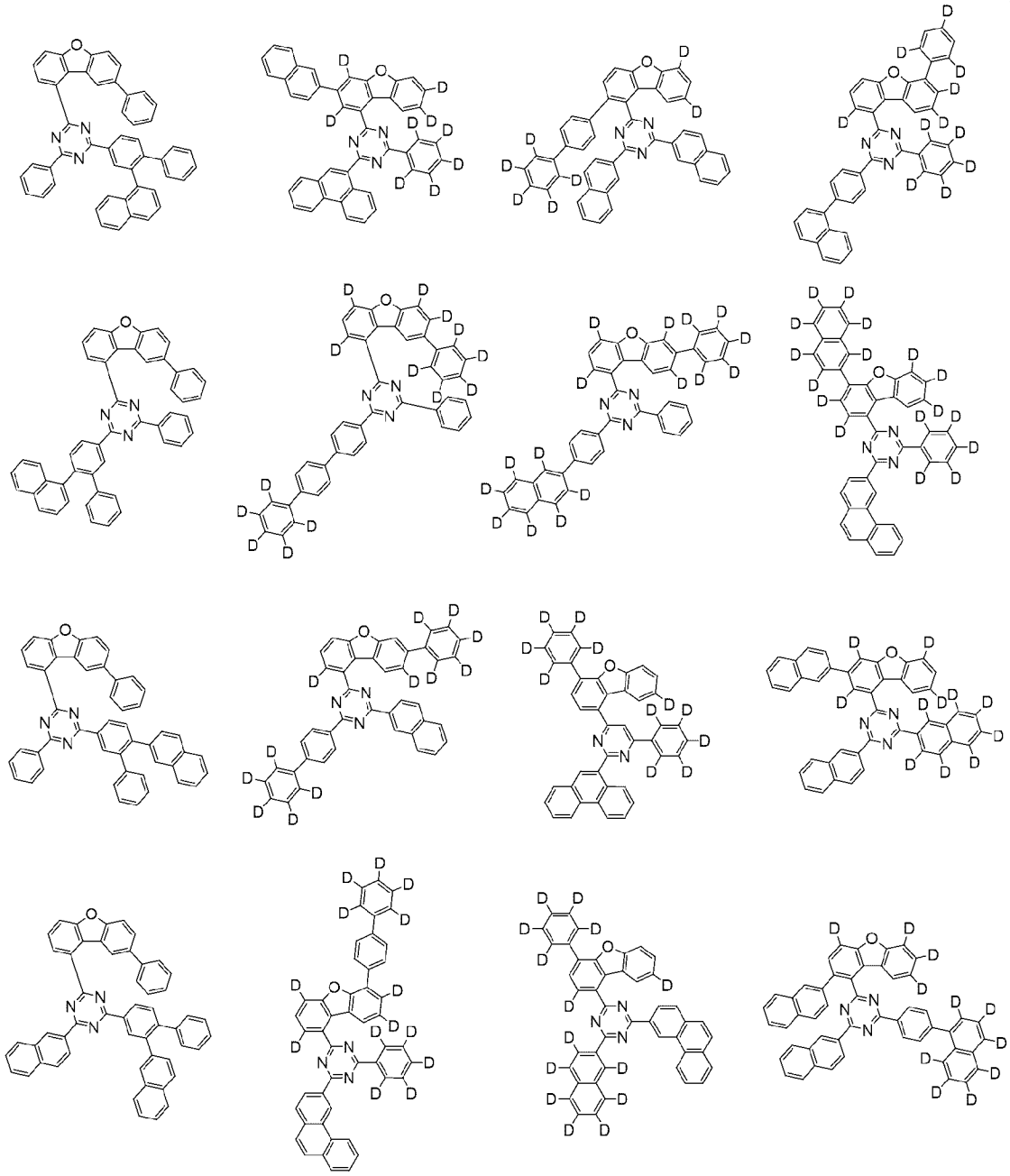
[325]



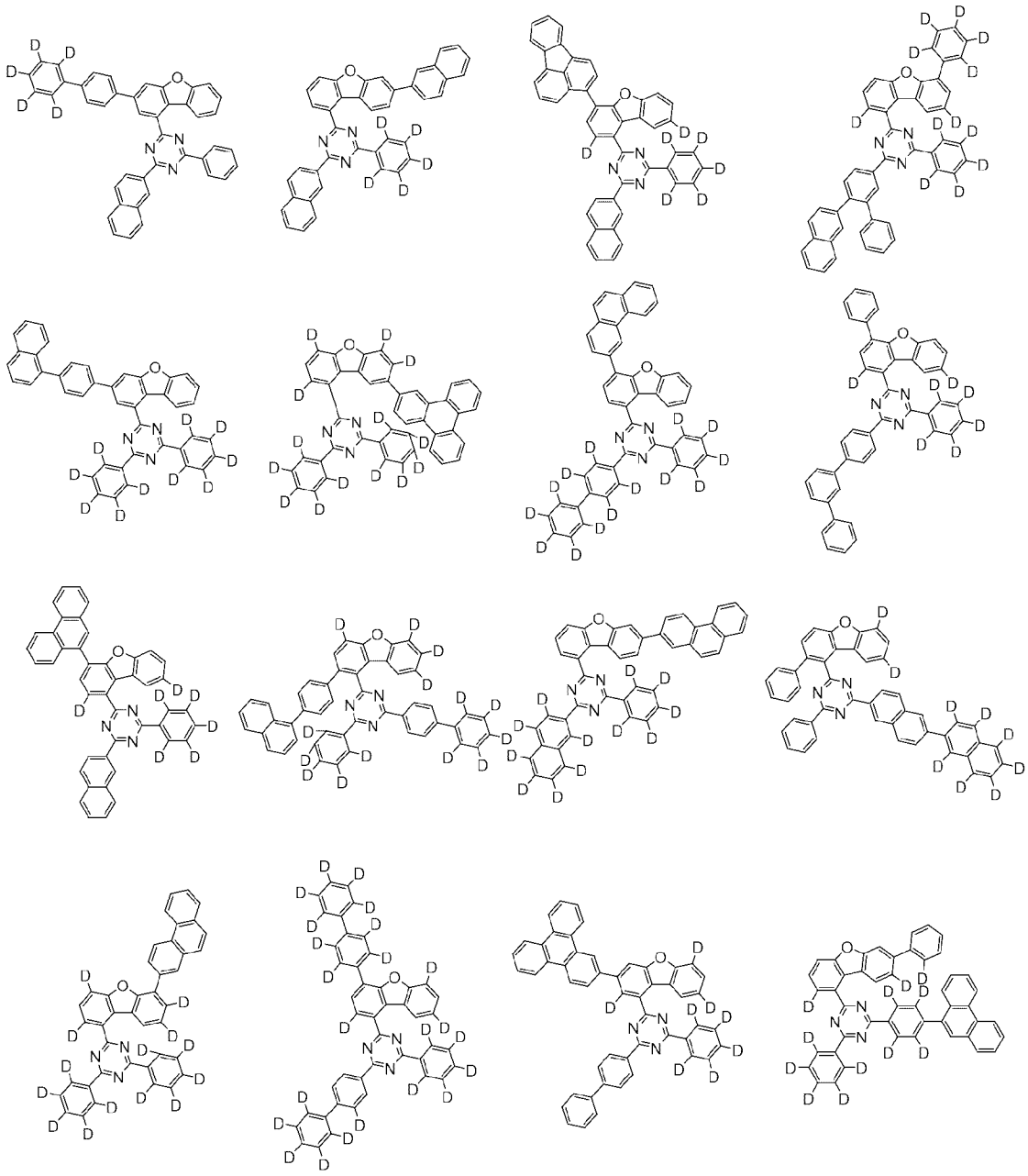
[326]



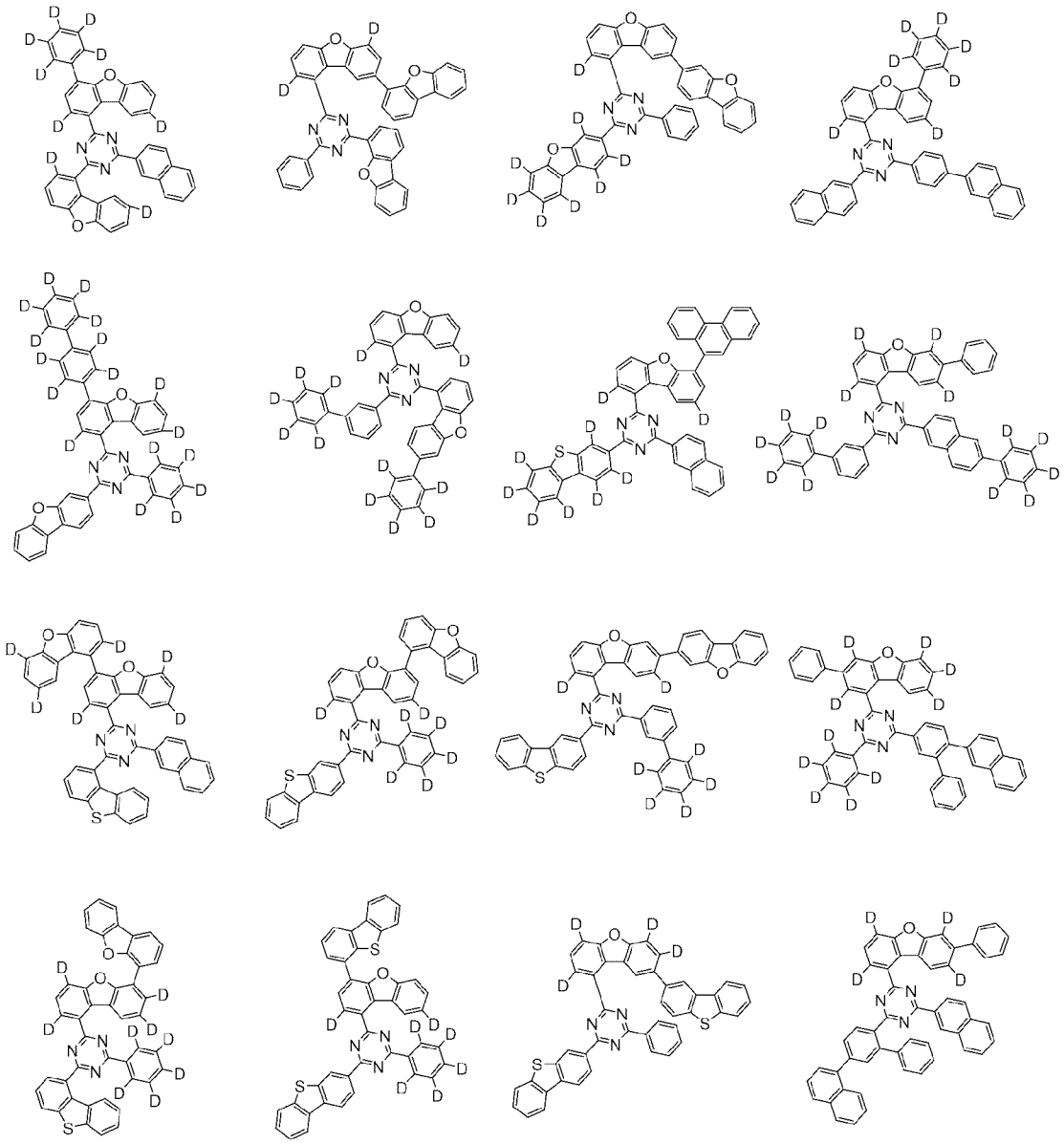
[327]



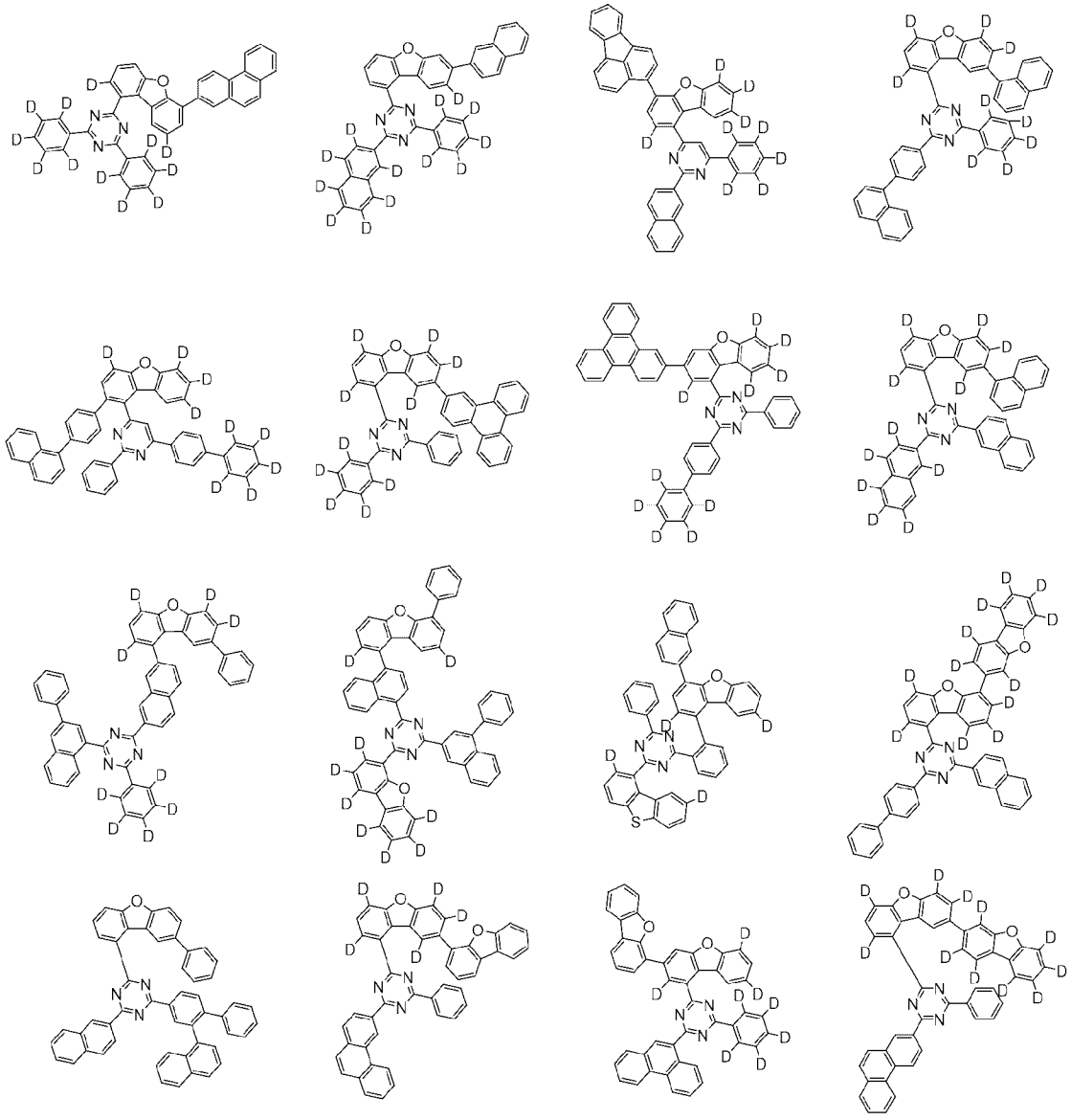
[328]



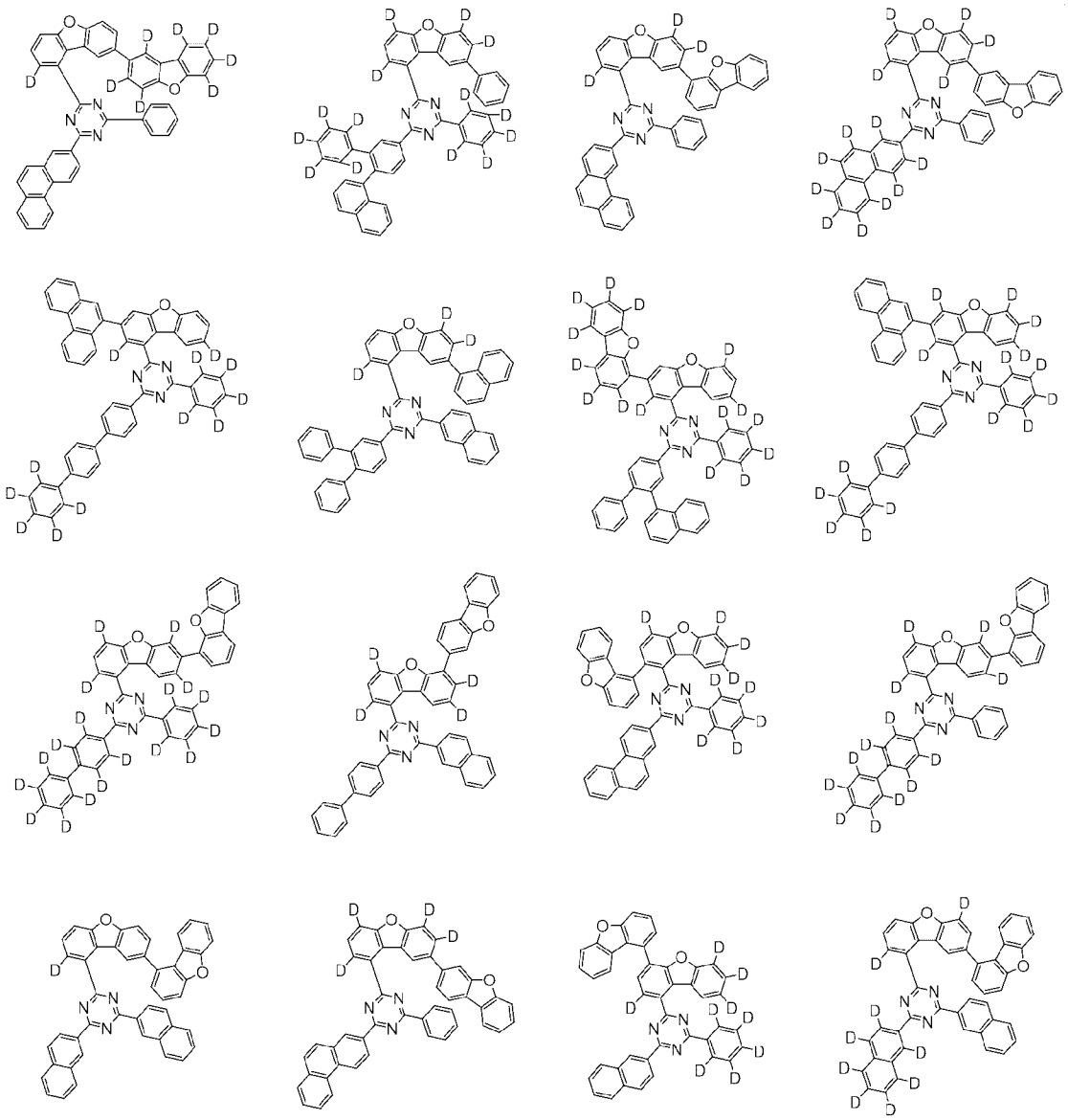
[329]



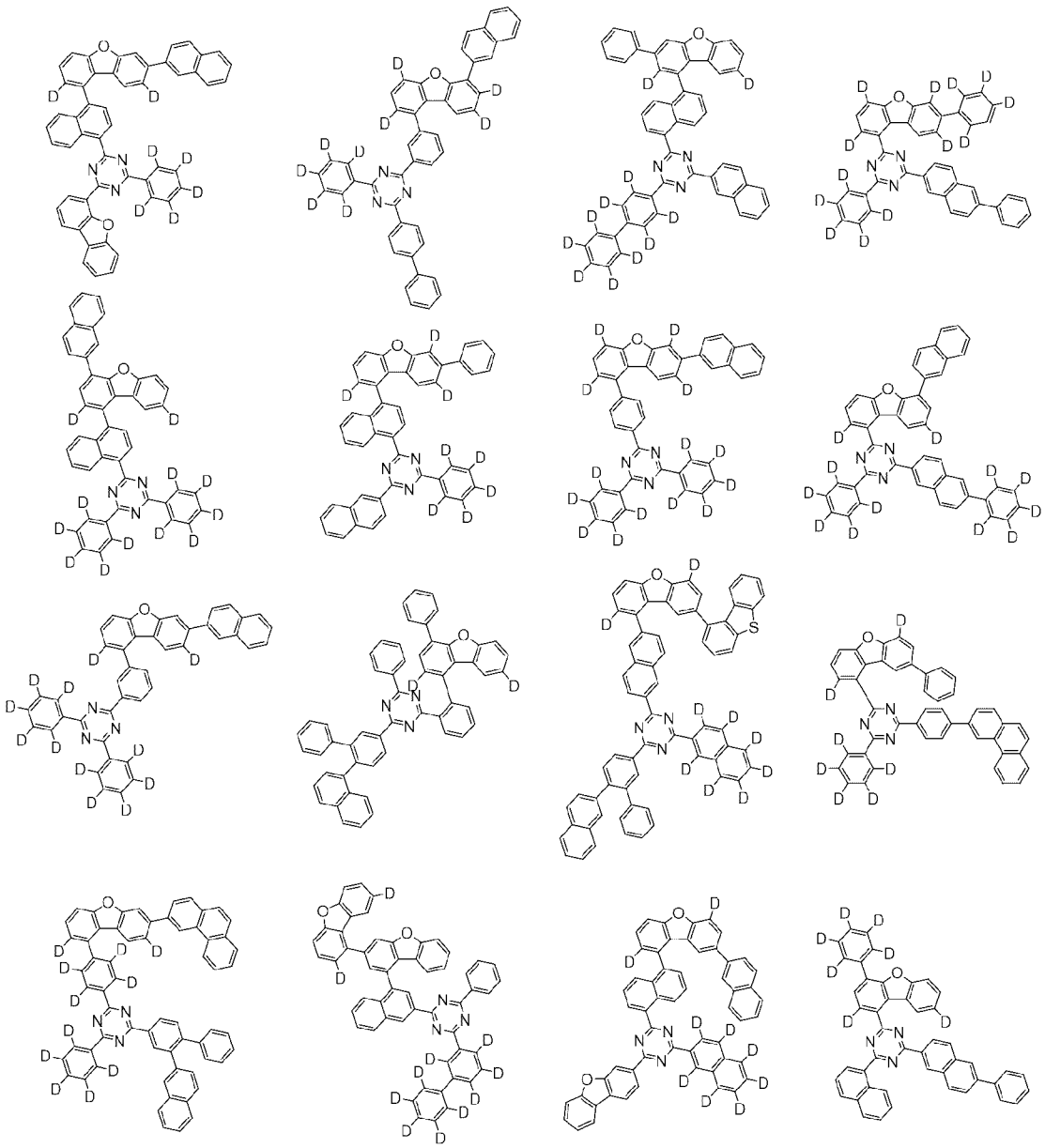
[330]



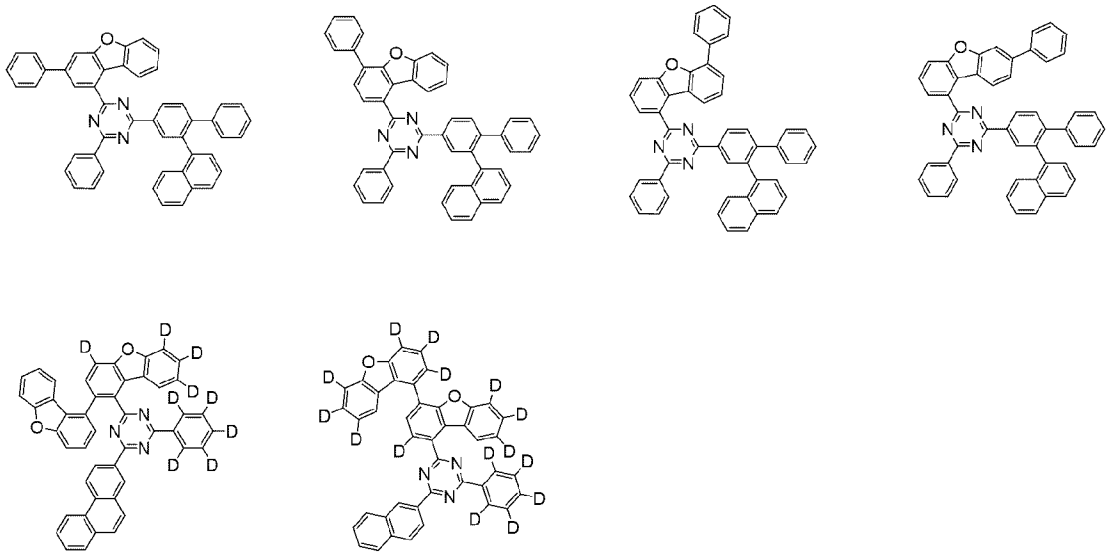
[331]



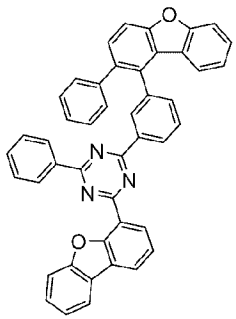
[332]

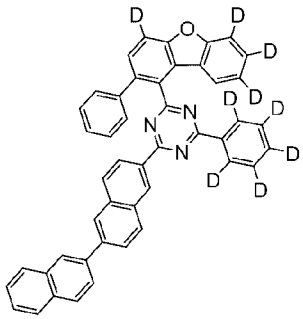


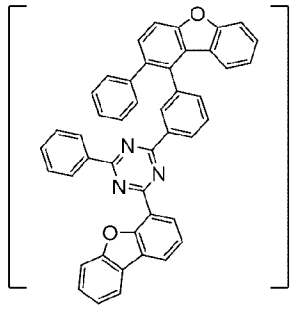
[333]



[334]

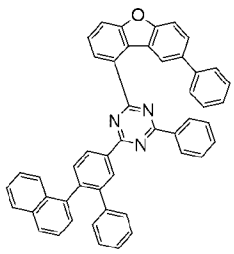


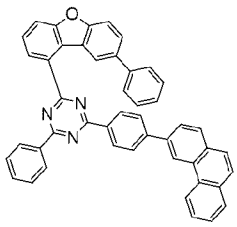


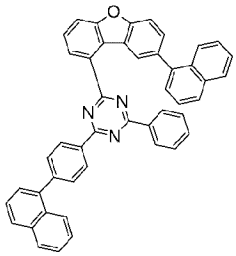


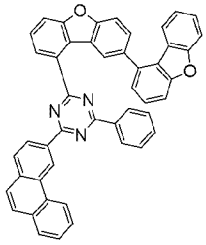
D22

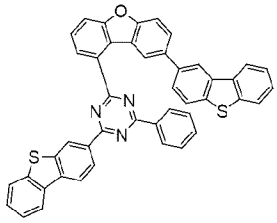
[335]

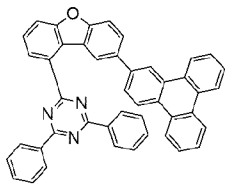


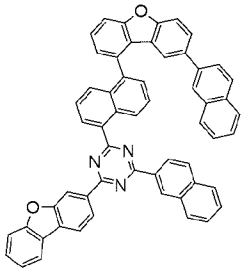


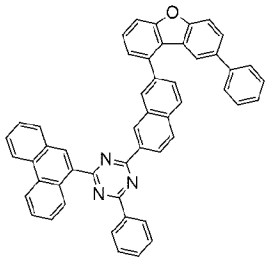


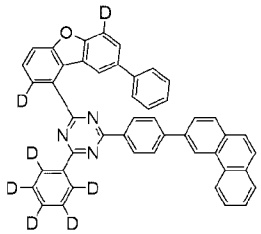


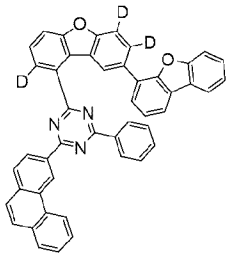


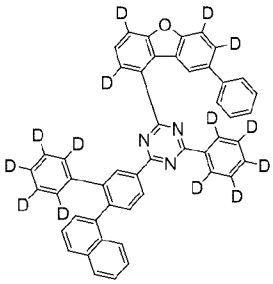


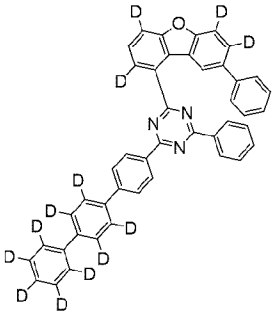


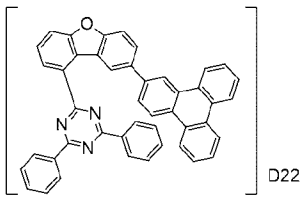




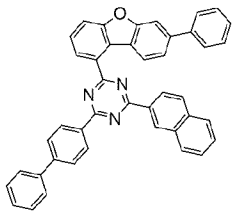


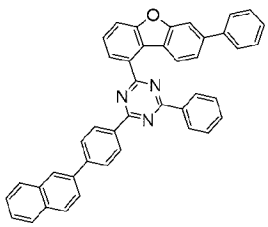


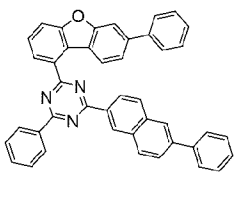




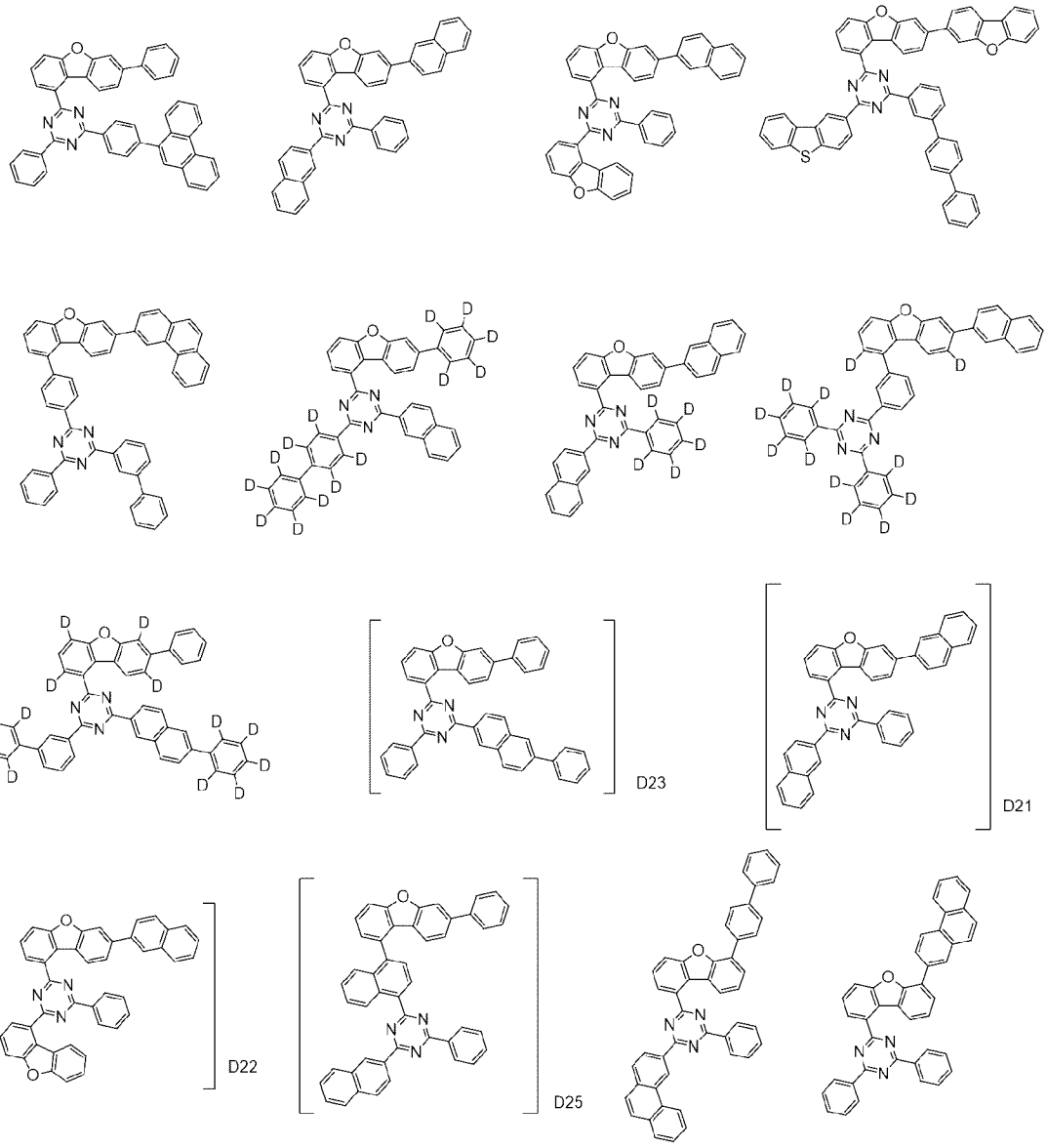
D22



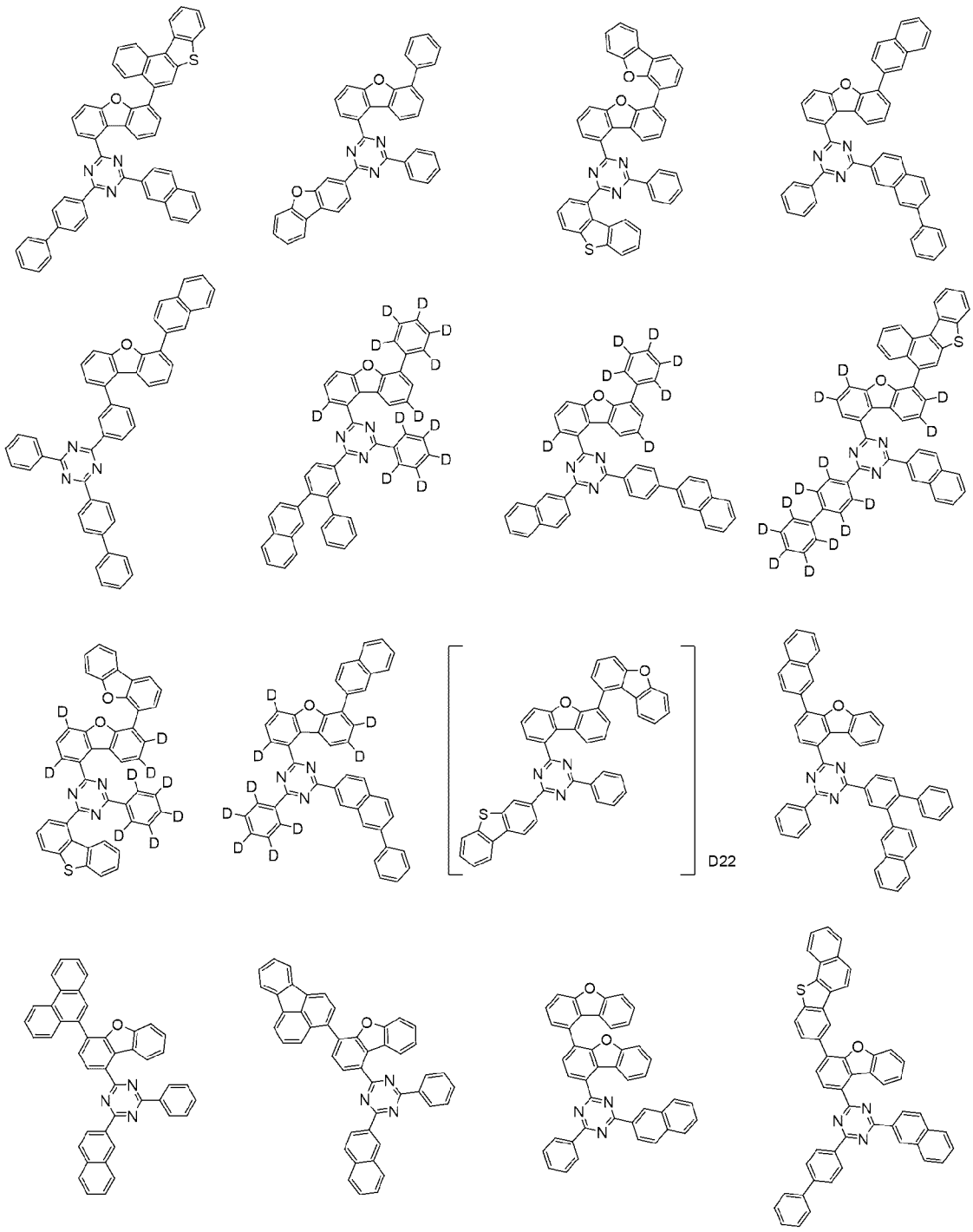




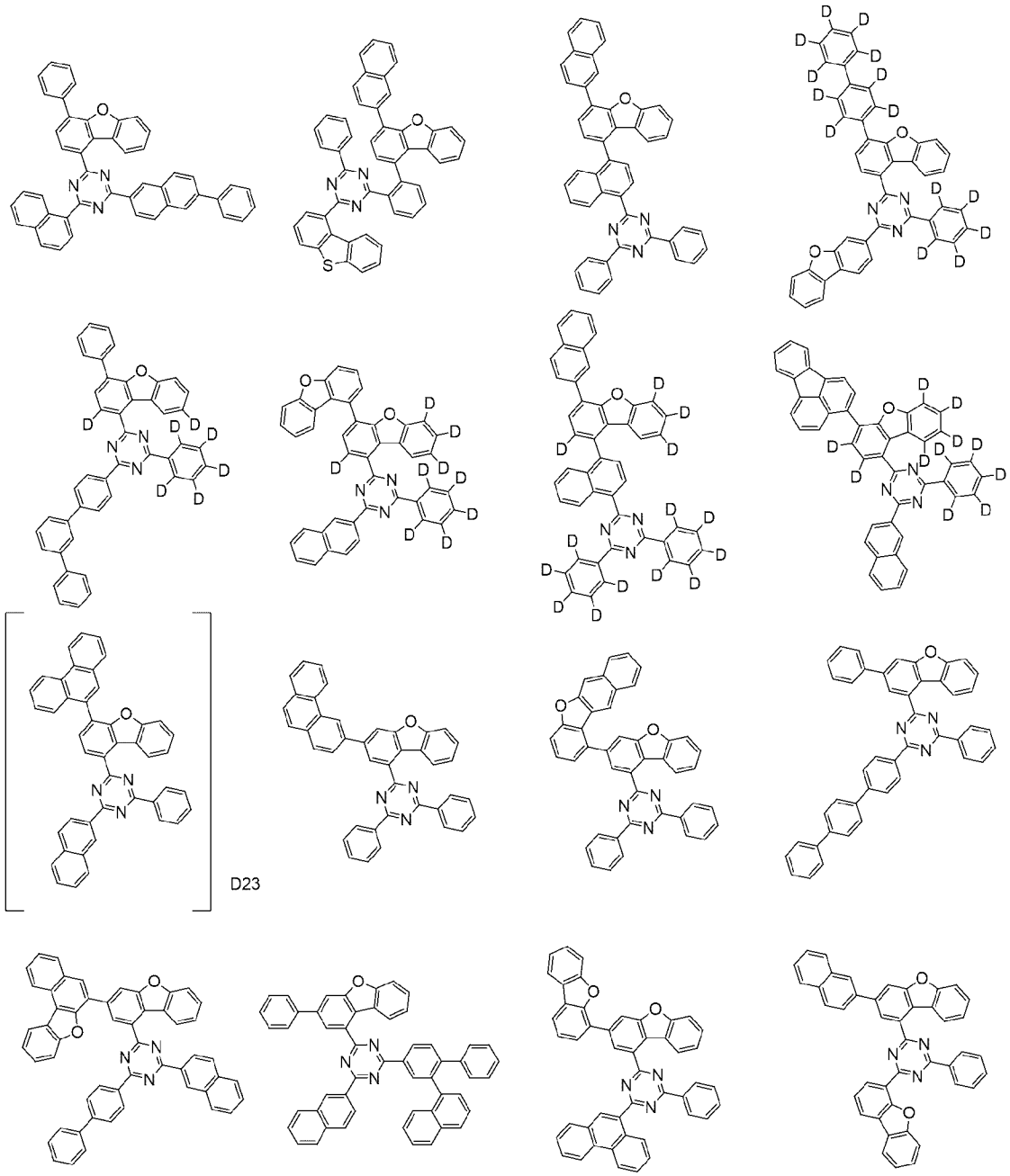
[336]



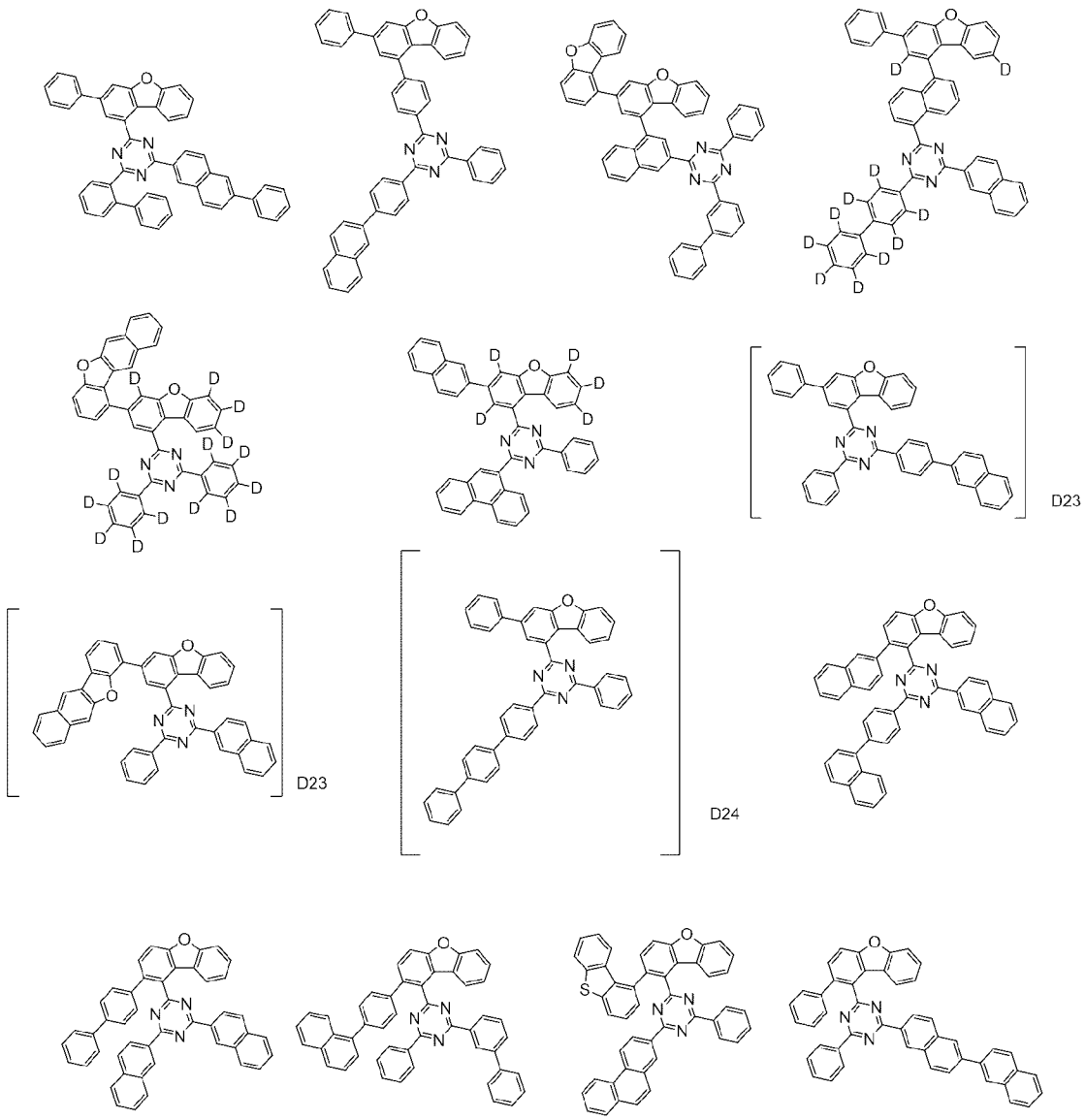
[337]



[338]



[339]

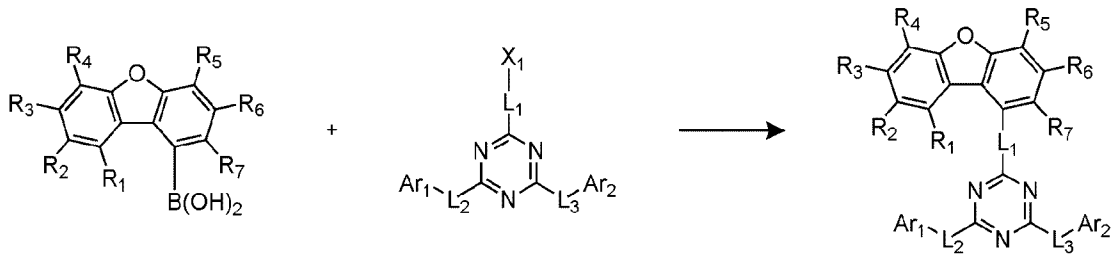


[340]

[341] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 일례로 하기 반응식 1과 같은 제조 방법으로 제조하거나, 반응식 1의 수행 이후 중수소 치환 반응을 추가적으로 진행하여 제조할 수 있으며, 그 외 나머지 화합물도 유사하게 제조할 수 있다.

[342] [반응식 1]

[343]



[344] 상기 반응식 1에서, Ar_1, Ar_2, L_1 내지 L_3 및 R_1 내지 R_7은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, X_1은 할로겐이고, 바람직하게는 X_1은 클로로 또는 브로모이다.

[345]

[346] 상기 반응식 1은 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐 촉매와 염기 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상술한 중수소 치환 반응은 D_2O 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 중수소 치환 반응을 위한 반응기, 촉매, 용매 등은 당업계에 알려진 바에 따라 목적하는 생성물에 적합하게 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

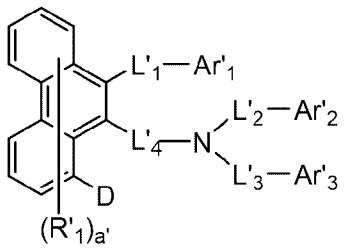
[347]

[348] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 $-L'_1-Ar'_1$과 R'_1 중 적어도 하나는 중수소인 바, 화학식 2의 페난트레닐이 적어도 하나의 수소로 치환되어 있다. 여기서, '페난트레닐이 적어도 하나의 중수소로 치환되었다'는 것의 의미는 '화학식 2의 페난트레닐의 중수소가 치환될 수 있는 9개의 탄소 중 적어도 하나에는 수소가 아닌 중수소가 위치한다'는 것을 의미한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 포함하는 페난트레닐의 각 탄소 중 하나의 탄소는 중수소로 치환되되, 나머지 8개 탄소에서의 중수소 치환율이 각각 1% 초과임을 의미한다. 상기 페난트레닐의 각 탄소에서의 중수소 치환율은 상술한 바와 같이 중수소가 치환되지 않은 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼과 중수소가 치환된 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하여 구할 수 있다.

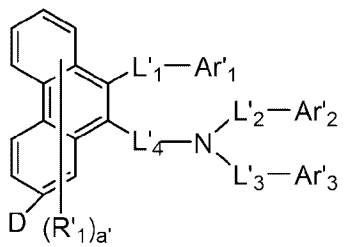
[349]

[350] 바람직하게는, 상기 화학식 2는 하기 화학식 2A 내지 화학식 2I 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

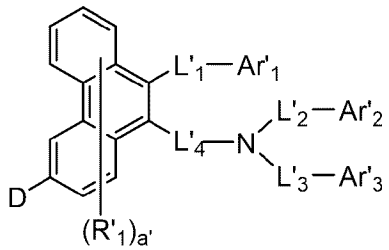
[351] [화학식 2A]

[352] 

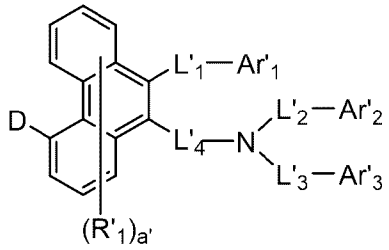
[353] [화학식 2B]

[354] 

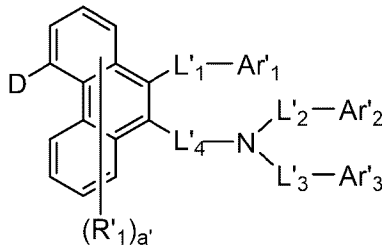
[355] [화학식 2C]

[356] 

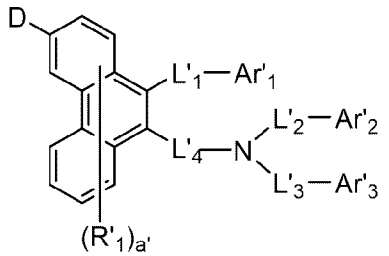
[357] [화학식 2D]

[358] 

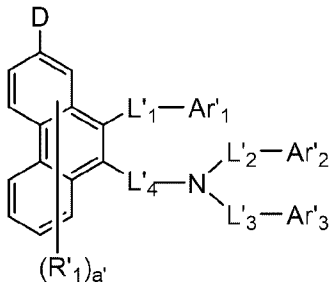
[359] [화학식 2E]

[360] 

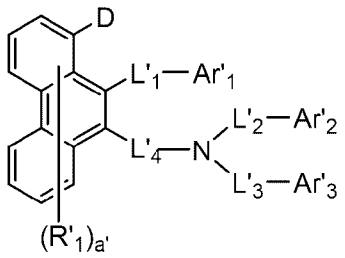
[361] [화학식 2F]

[362] 

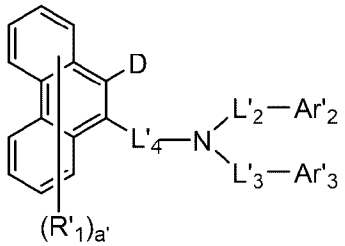
[363] [화학식 2G]

[364] 

[365] [화학식 2H]

[366] 

[367] [화학식 2I]

[368] 

[369] 상기 화학식 2A 내지 화학식 2I에서,

[370] D는 중수소이고,

[371] a'은 0 내지 7의 정수이고,

[372] Ar'_1 내지 Ar'_3, L'_1 내지 L'_4 및 R'_1은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[373]

[374] 바람직하게는, Ar'_1은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴일 수 있고,

[375] 보다 바람직하게는, Ar'_1은 수소; 중수소; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴일 수 있다.

[376] 보다 바람직하게는, Ar'_1는 수소; 중수소; 또는 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환된 페닐일 수 있다.

[377] 가장 바람직하게는, Ar'_1는 수소; 또는 중수소일 수 있다.

[378]

[379] 바람직하게는, Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴일 수 있고,

[380] 보다 바람직하게는, Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 또는 페닐 디벤조퓨라닐일 수 있고, 상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디

벤조티오페닐, 및 페닐 디벤조퓨라닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소, 또는 하나 이상의 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 알킬로 치환될 수 있다.

[381] 보다 바람직하게는, Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 페닐 디벤조퓨라닐, 테트라메틸 테트라히드로나프틸, 메틸 페닐, 이소프로필 페닐, 터트뷰틸 페닐, 디터트뷰틸 페닐, 메틸 비페닐릴, 이소프로필 비페닐릴, 터트뷰틸 비페닐릴, 디메틸 비페닐릴, 디이소프로필 비페닐릴, 디터트뷰틸 비페닐릴, 메틸 터페닐릴, 이소프로필 터페닐릴, 또는 터트뷰틸 터페닐릴이고, 상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 페닐 디벤조퓨라닐, 테트라메틸 테트라히드로나프틸, 메틸 페닐, 이소프로필 페닐, 터트뷰틸 페닐, 디터트뷰틸 페닐, 메틸 비페닐릴, 이소프로필 비페닐릴, 터트뷰틸 비페닐릴, 디메틸 비페닐릴, 디이소프로필 비페닐릴, 디터트뷰틸 비페닐릴, 메틸 터페닐릴, 이소프로필 터페닐릴, 및 터트뷰틸 터페닐릴은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[382] 가장 바람직하게는, Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 테트라하이드로나프틸, 테트라메틸테트라하이드로나프틸, 1개 또는 2개의 메틸로 치환된 페닐, 1개 또는 2개의 이소프로필로 치환된 페닐, 1개 또는 2개의 터트뷰틸로 치환된 페닐, 디벤조퓨라닐, 또는 디벤조티오페닐일 수 있되, 상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 테트라하이드로나프틸, 테트라메틸테트라하이드로나프틸, 1개 또는 2개의 메틸로 치환된 페닐, 1개 또는 2개의 이소프로필로 치환된 페닐, 1개 또는 2개의 터트뷰틸로 치환된 페닐, 디벤조퓨라닐 및 디벤조티오페닐은 각각 독립적으로 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[383]

[384] 바람직하게는, L'_1 내지 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴렌일 수 있고,

[385] 보다 바람직하게는, L'_1 내지 L'_3는 각각 독립적으로 단일결합, 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 또는 디메틸플루오레닐렌일 수 있고, 상기 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 및 디메틸플루오레닐렌은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[386]

[387] 바람직하게는, L'_1은 단일결합이고, L'_2 및 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴렌일 수 있고,

[388] 보다 바람직하게는, L'_1은 단일결합이고, L'_2 및 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 또는 디메틸플루오레닐렌일 수 있고, 상기 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 및 디메틸플루오레닐렌은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[389] 가장 바람직하게는, L'_1은 단일결합이고, L'_2 및 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 또는 페닐 나프틸렌일 수 있고, 상기 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌 및 페닐 나프틸렌은 각각 독립적으로 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[390]

[391] 바람직하게는, L'_4는 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴렌일 수 있고,

[392] 보다 바람직하게는, L'_4는 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 비페닐릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 나프틸렌일 수 있고,

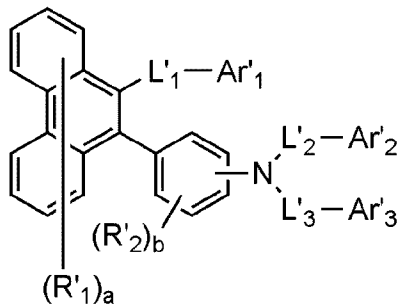
[393] 가장 바람직하게는, L'_4는 단일결합, 페닐렌, 비페닐릴렌 또는 나프틸렌일 수 있고, 상기 페닐렌, 비페닐릴렌, 및 나프틸렌은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환될 수 있다.

[394]

[395] 바람직하게는, 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다:

[396] [화학식 2-1]

[397]



[398] 상기 화학식 2-1에서,

[399] Ar'_1 내지 Ar'_3, L'_1 내지 L'_3, R'_1 및 a는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[400] R'_2는 수소; 중수소; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴이고,

[401] b는 0 내지 4의 정수이다.

[402]

[403] 바람직하게는, R'_2는 수소; 중수소; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴일 수 있고,

[404] 보다 바람직하게는, R'_2는 수소, 중수소, 또는 비치환되거나 중수소로 치환된 페닐일 수 있다.

[405]

[406] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 중수소 치환율은 50% 내지 100%일 수 있다. 구체적으로는, 상기 화합물의 중수소 치환율은 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 또는 90% 이상이면서, 100% 이하일 수 있다.

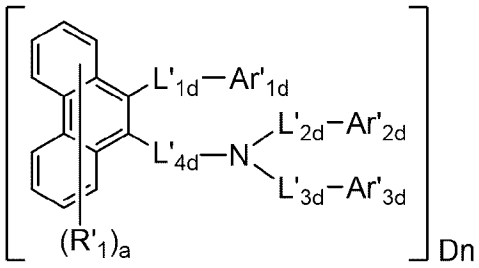
[407]

[408] 일 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 16 개 내지 50 개의 중수소를 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로는, 상기 화합물은 16개 이상, 17개 이상, 18개 이상, 또는 19개 이상이면서, 50개 이하, 45개 이하, 40개 이하, 38개 이하, 36개 이하, 34개 이하, 32개 이하, 30개 이하, 28개 이하, 26개 이하, 24개 이하, 23개 이하, 22개 이하, 21개 이하, 또는 20개 이하의 중수소를 포함할 수 있다.

[409]

[410] 이때, 상기 화합물의 중수소 치환 개수를 표시하고자 하는 경우, 하기 화학식 2-D로 표시할 수 있다:

[411] [화학식 2-D]

[412] 

[413] 상기 화학식 2-D에서,

[414] Dn은 화합물 전체에 치환된 중수소(D)의 총 개수가 n개인 것을 의미하고,

[415] R'_1 및 a에 대한 설명은 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[416] 상기 n은 a를 포함한 값이고,

[417] Ar'_{1d} 내지 Ar'_{3d} 및 L'_{1d} 내지 L'_{4d}는 각각 중수소로 치환되지 않은 Ar'_1 내지 Ar'_3 및 L'_1 내지 L'_4 치환기를 의미하되,

[418] $-L'_{1d}-Ar'_{1d}$와 R'_1 중 적어도 하나는 중수소이다.

[419]

[420] 즉, 상기 화학식 2-D에서 n은 화합물에 치환된 중수소의 총 개수로써 화합물의 중수소 치환율이 50% 이상이 되는 정수이고, 페난트레닐에 치환된 중수소 개수인 a 또는 a+1을 포함하는 값이다. 상기 화학식 2-D로 표시되는 화합물은 페난트레닐이 a 또는 a+1개의 중수소로 치환됨과 동시에 전체 화합물이 n개의 중수소로

치환된 화합물을 의미한다. 상기 페난트레닐에 치환된 중수소 개수가 a 또는 a+1인 이유는, $-L'_{1d}-Ar'_{1d}$가 중수소일 수 있기 때문이다.

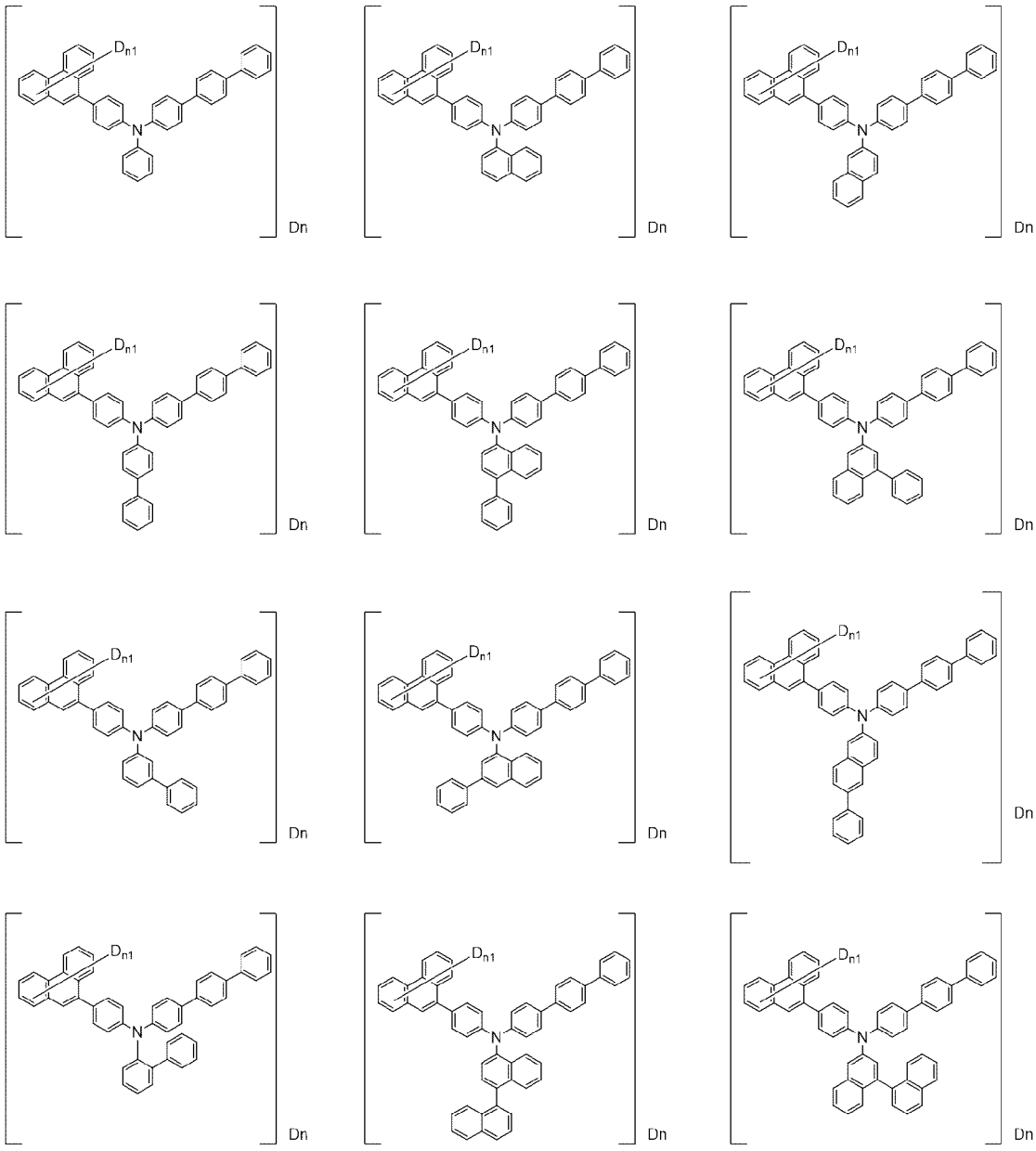
[421]

[422] 일 예로, 상기 화학식 2-D에서, Dn의 n은 16 이상, 17 이상, 18 이상, 또는 19 이상이면서, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 38 이하, 36 이하, 34 이하, 32 이하, 30 이하, 28 이하, 26 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 또는 20 이하 일 수 있다.

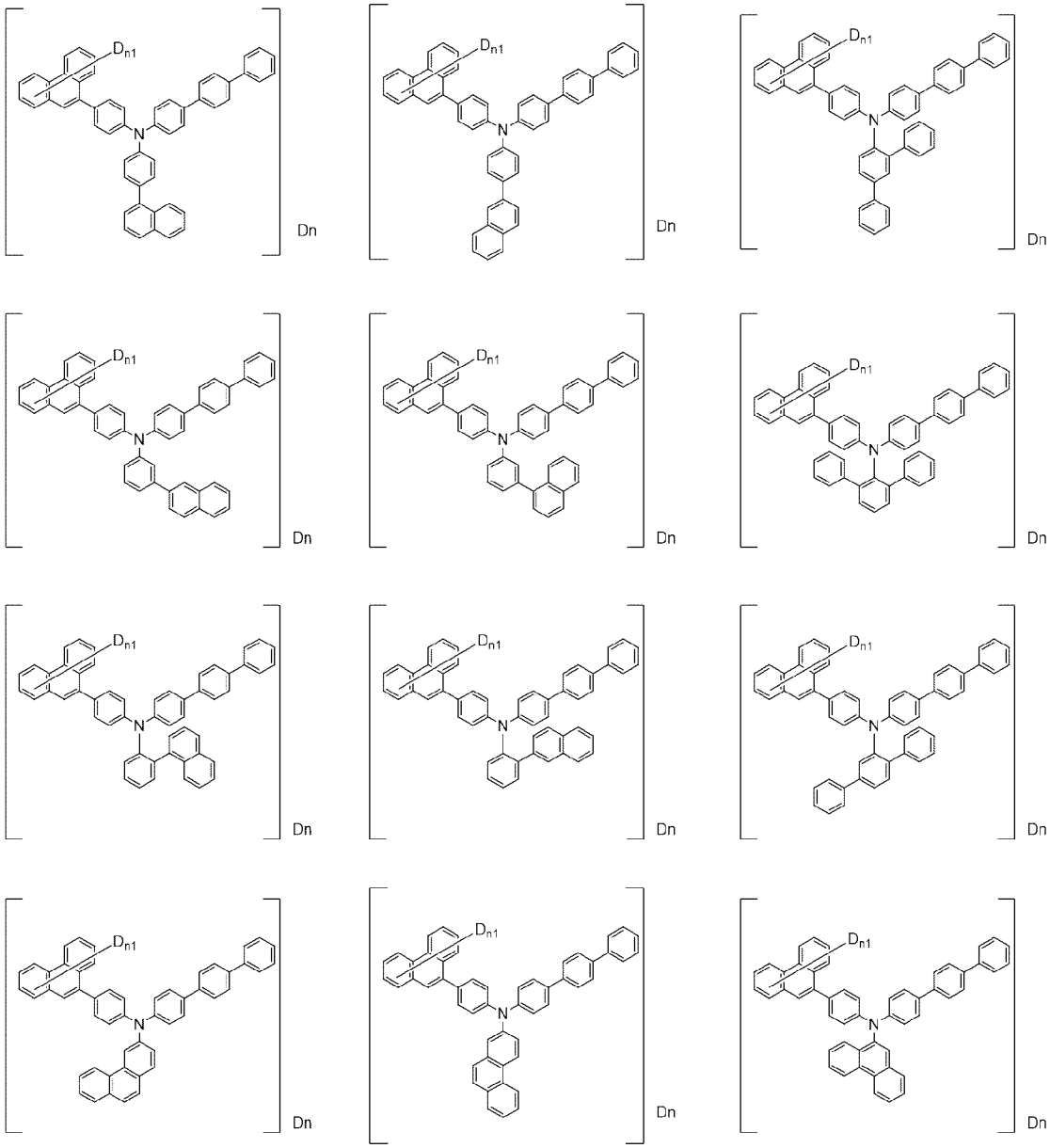
[423]

[424] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 하기와 같다:

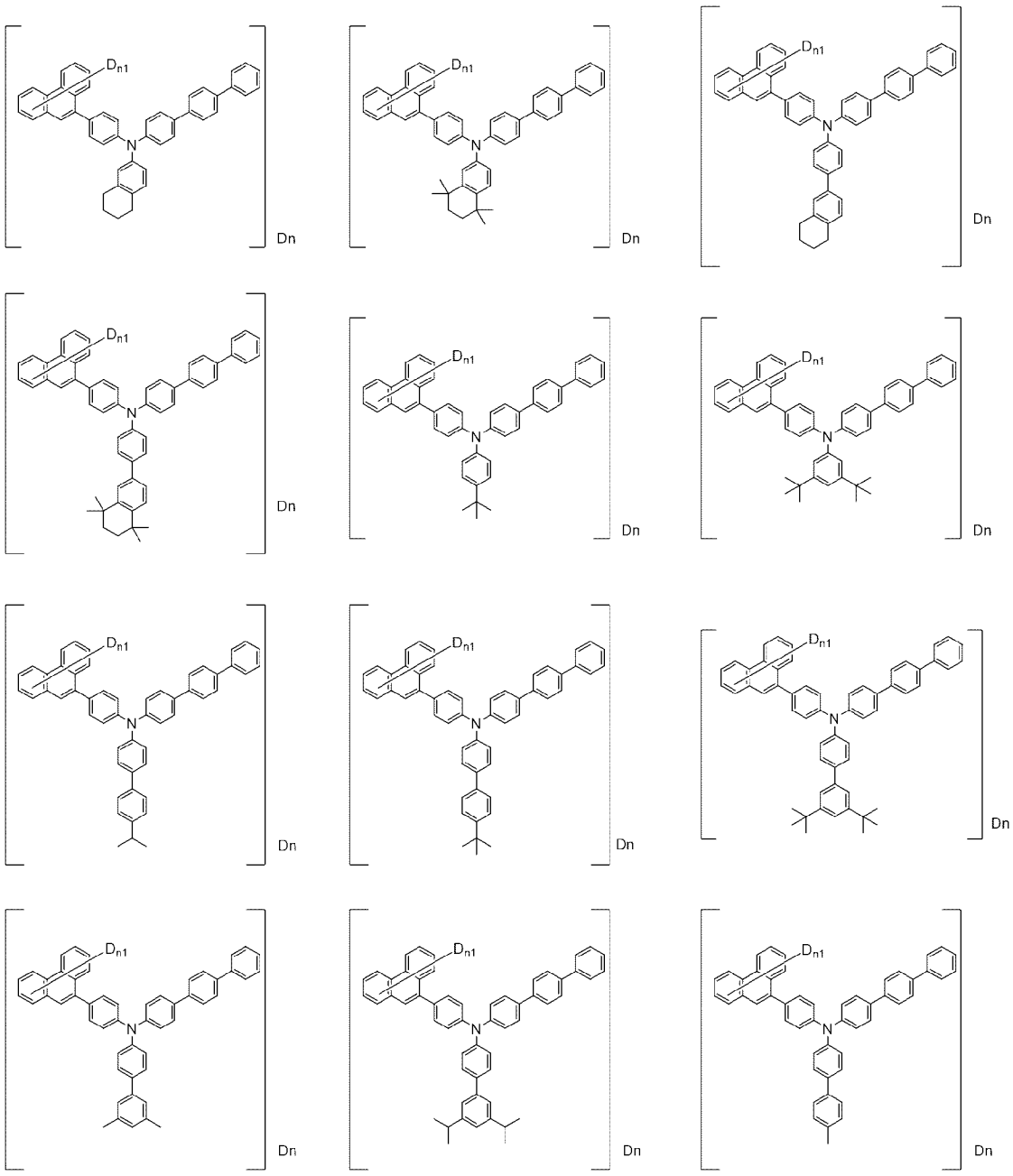
[425]



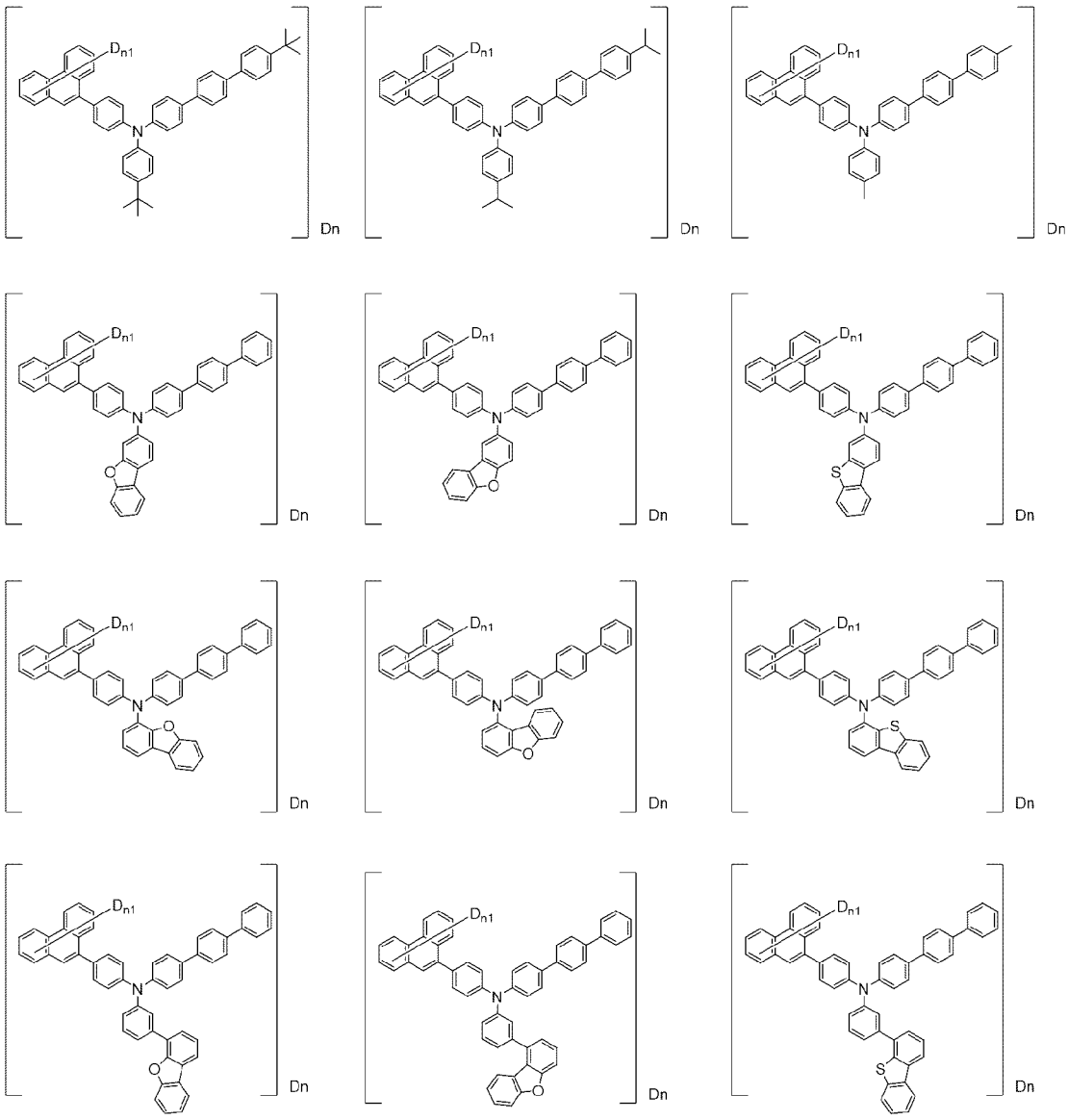
[426]



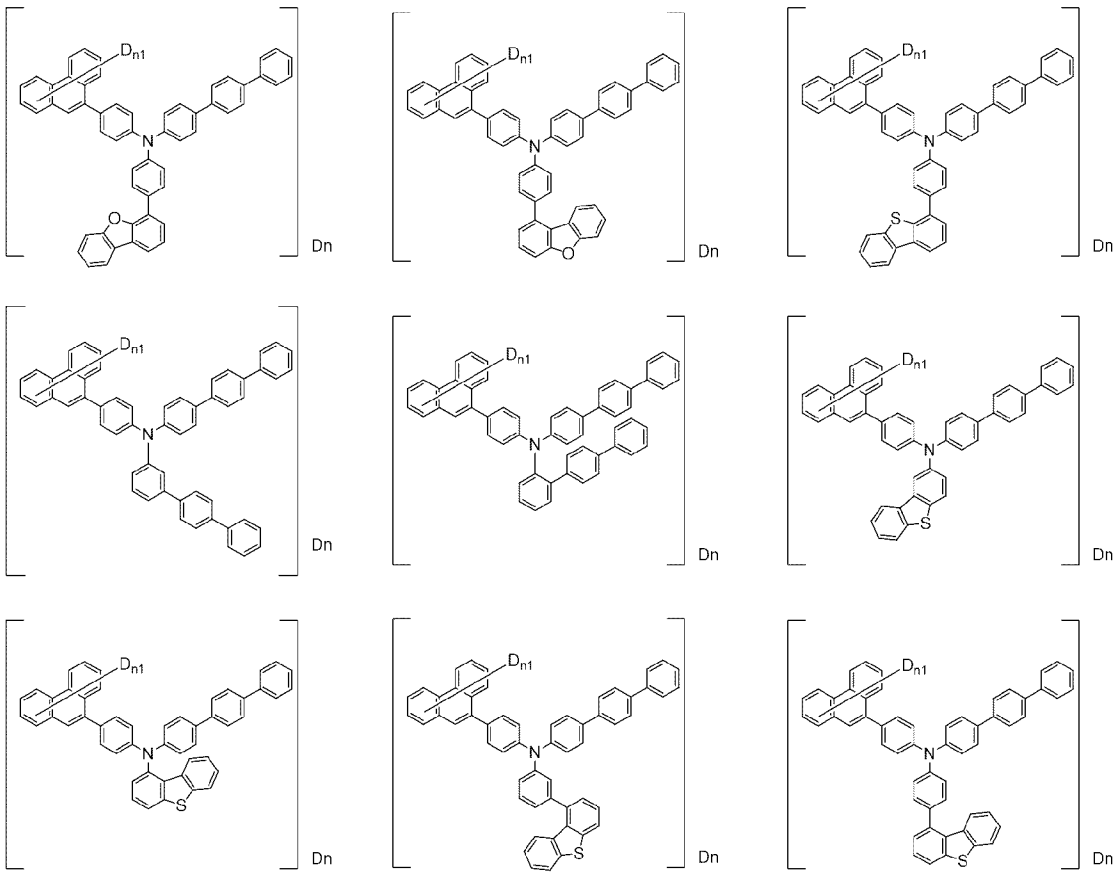
[427]



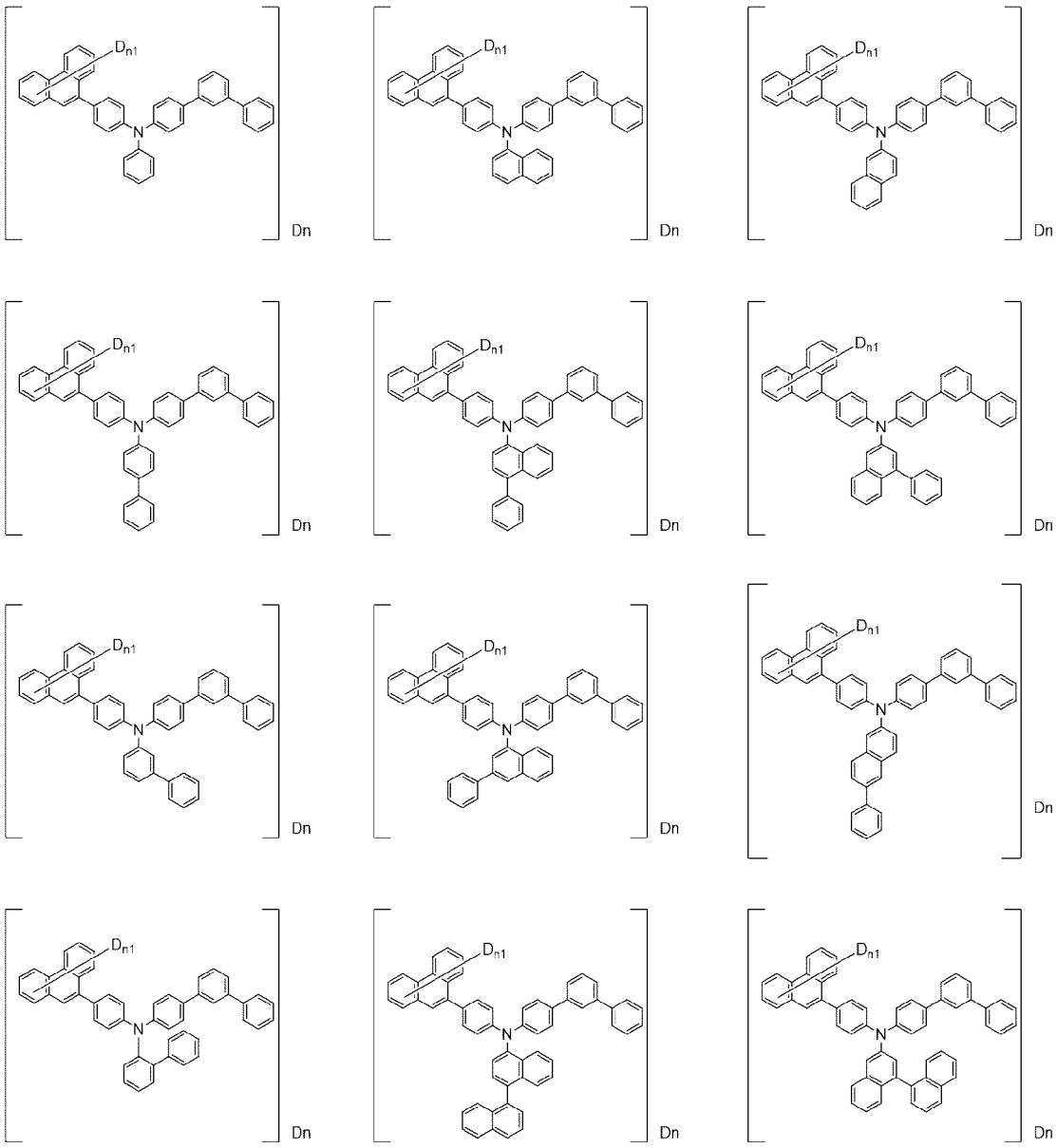
[428]



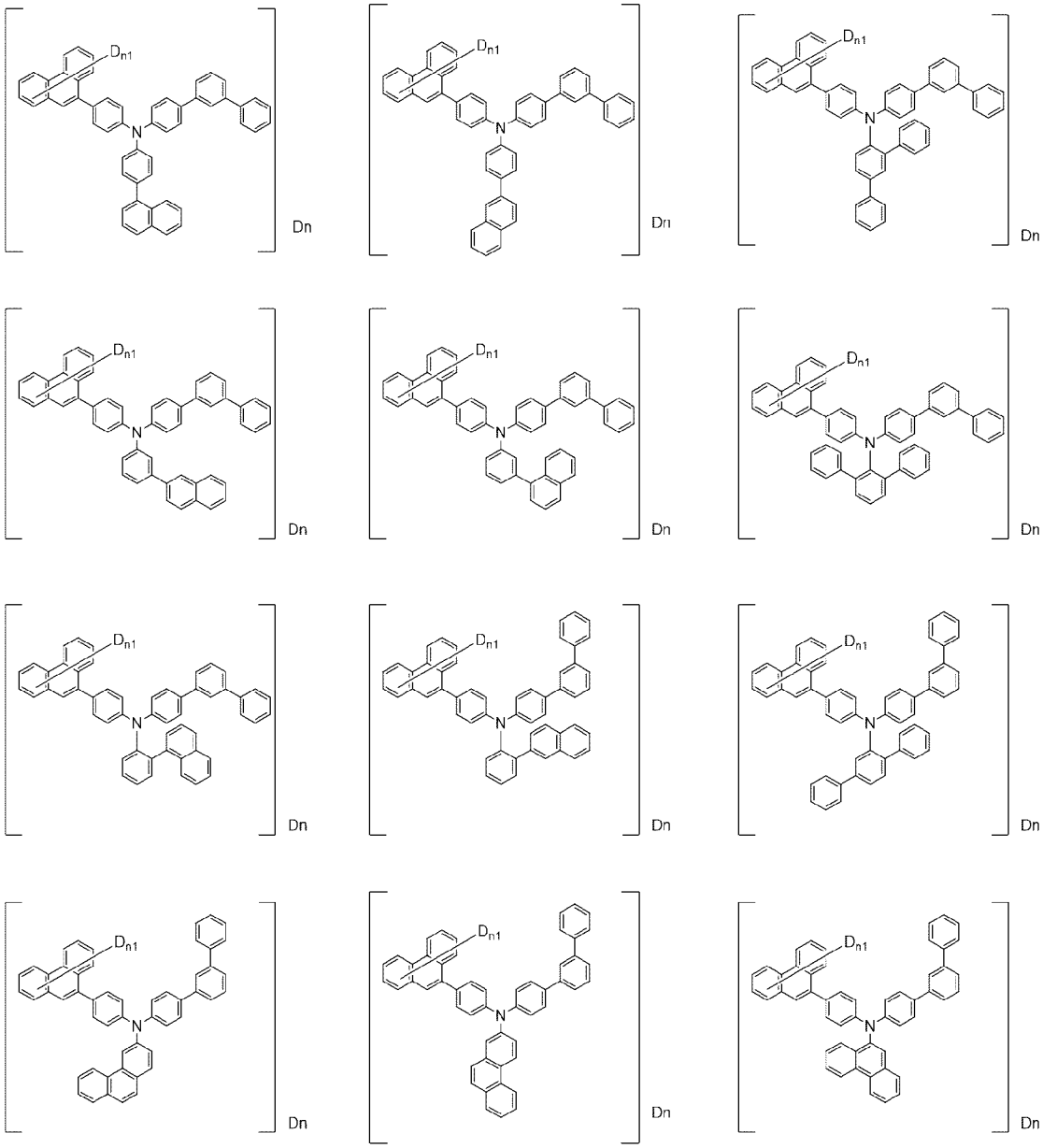
[429]



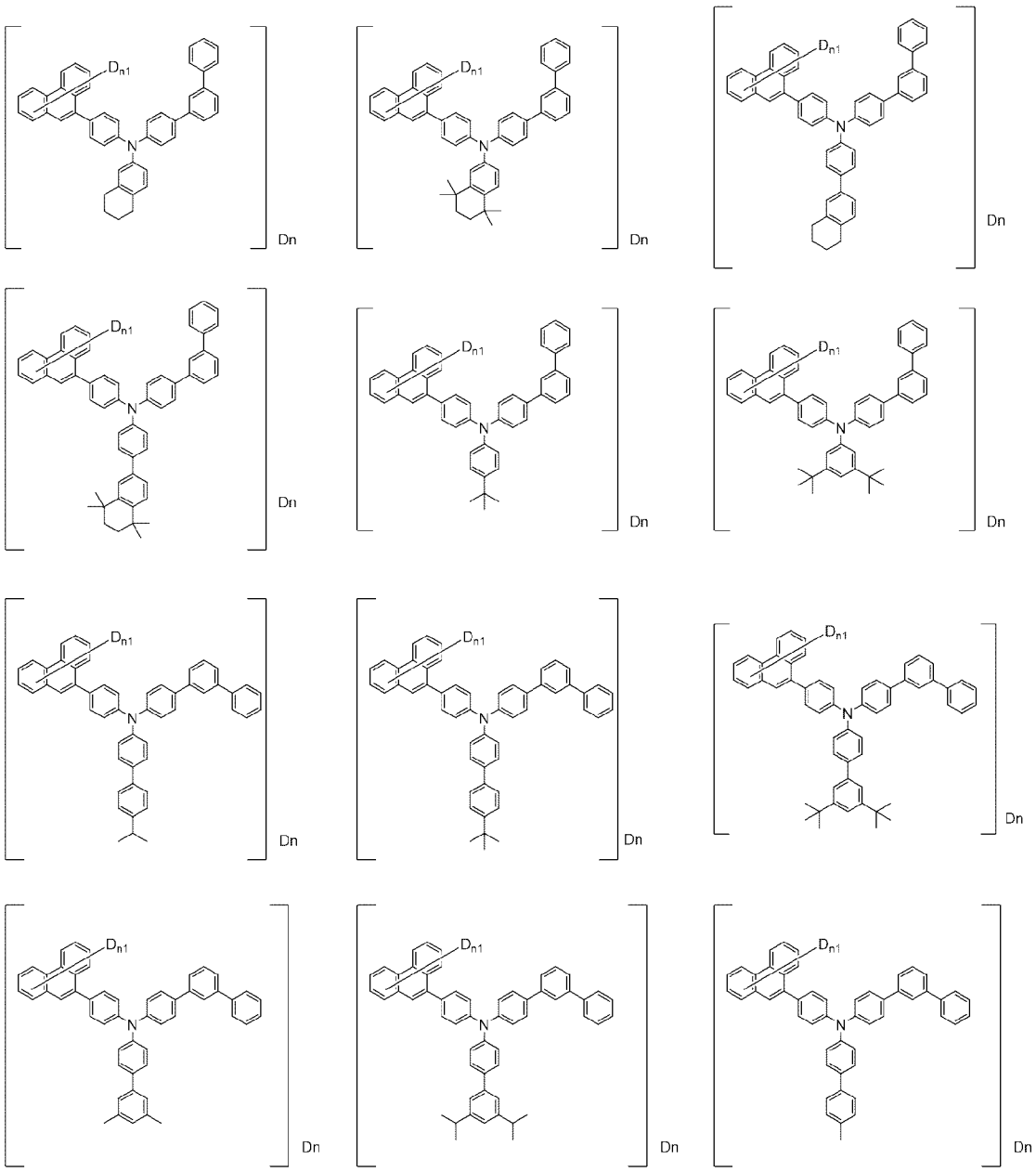
[430]



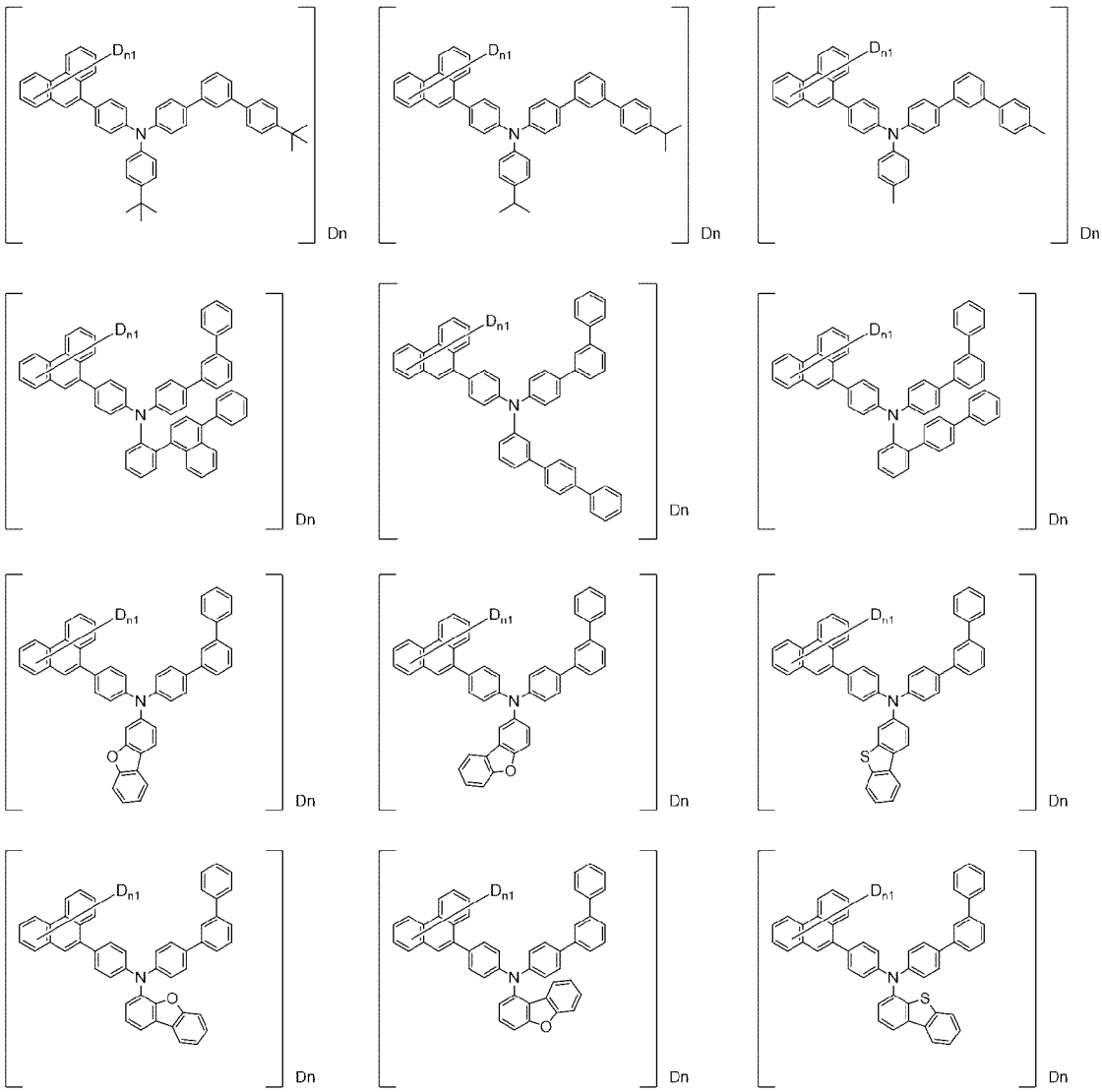
[431]



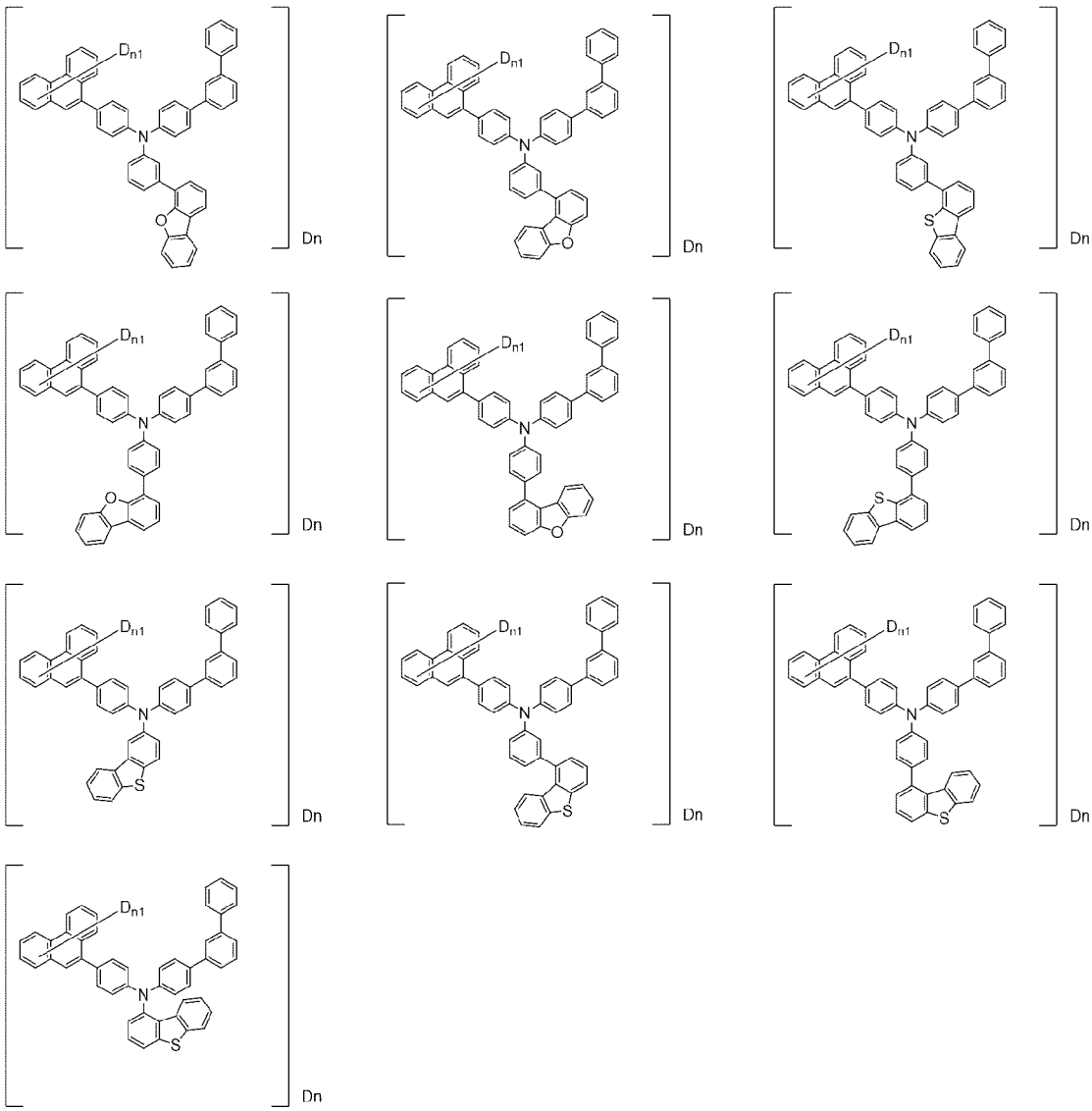
[432]



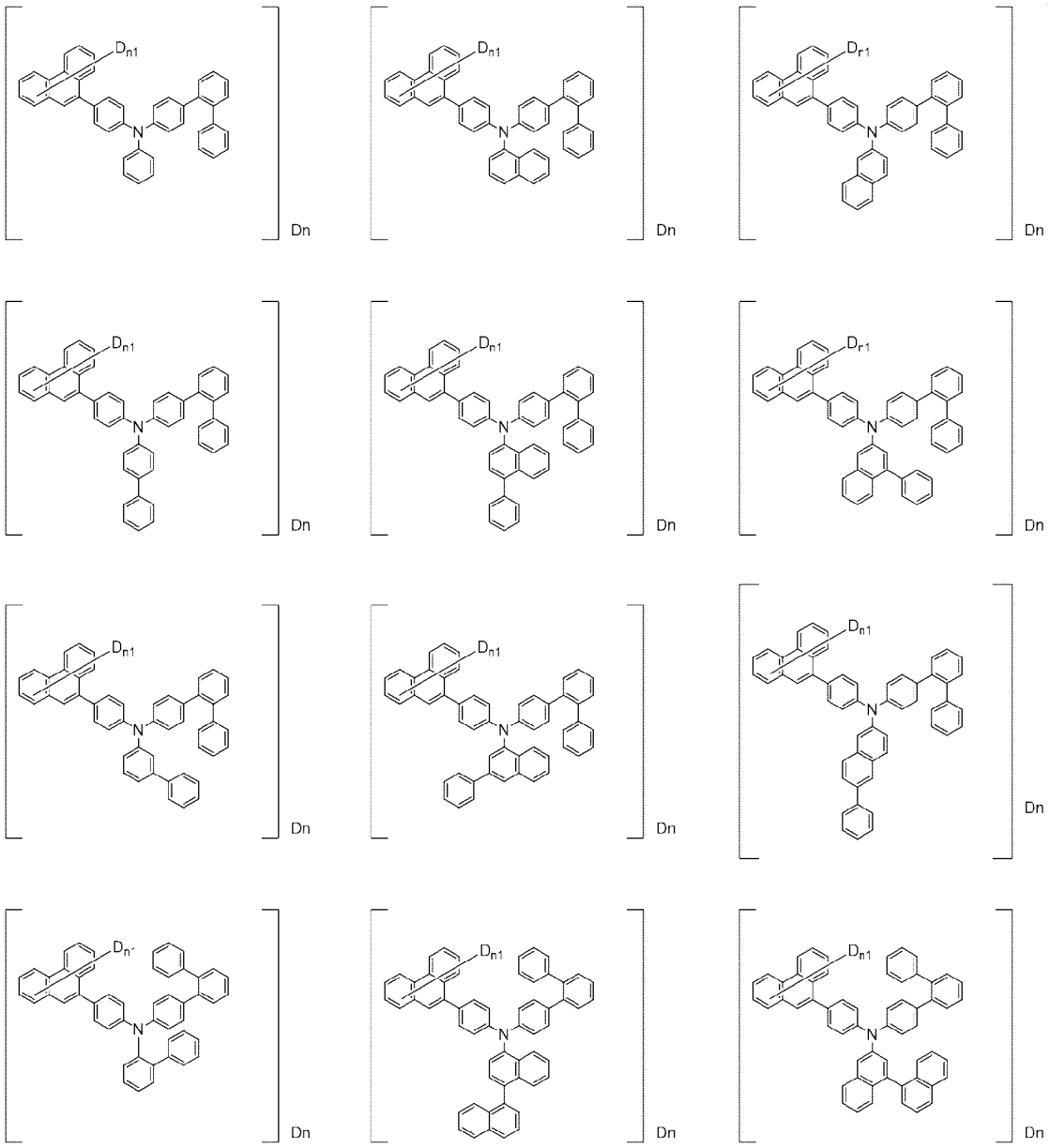
[433]



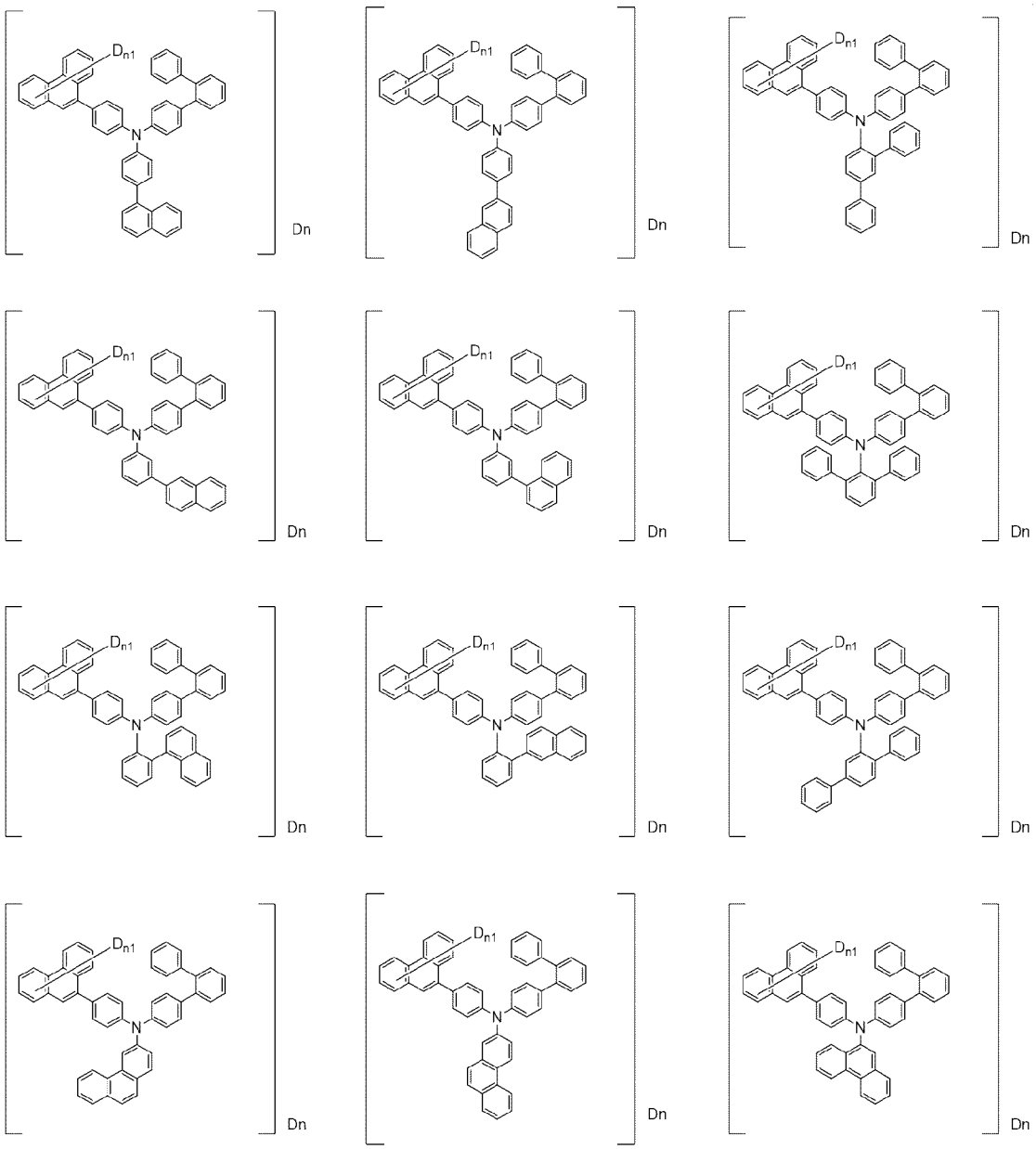
[434]



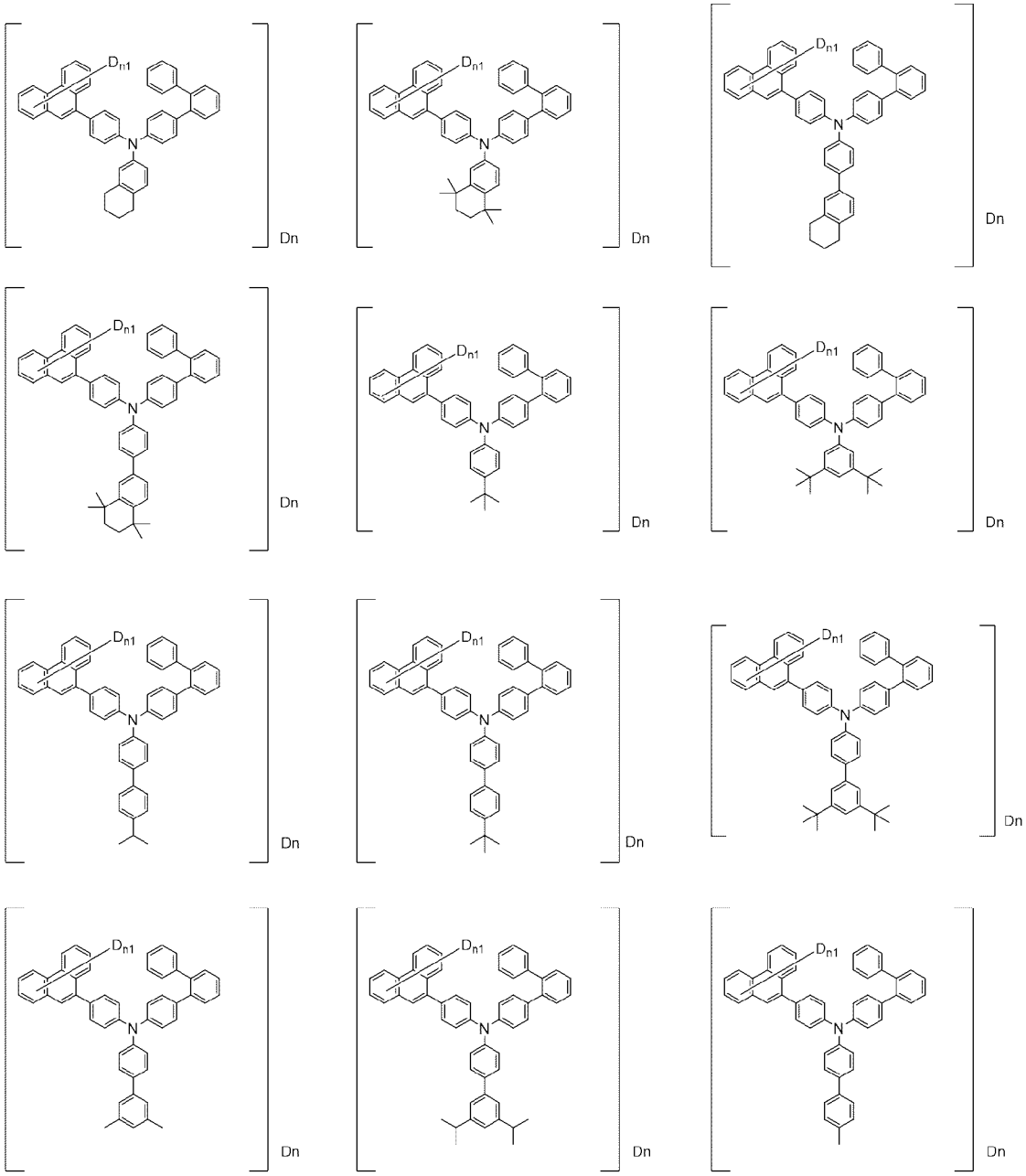
[435]



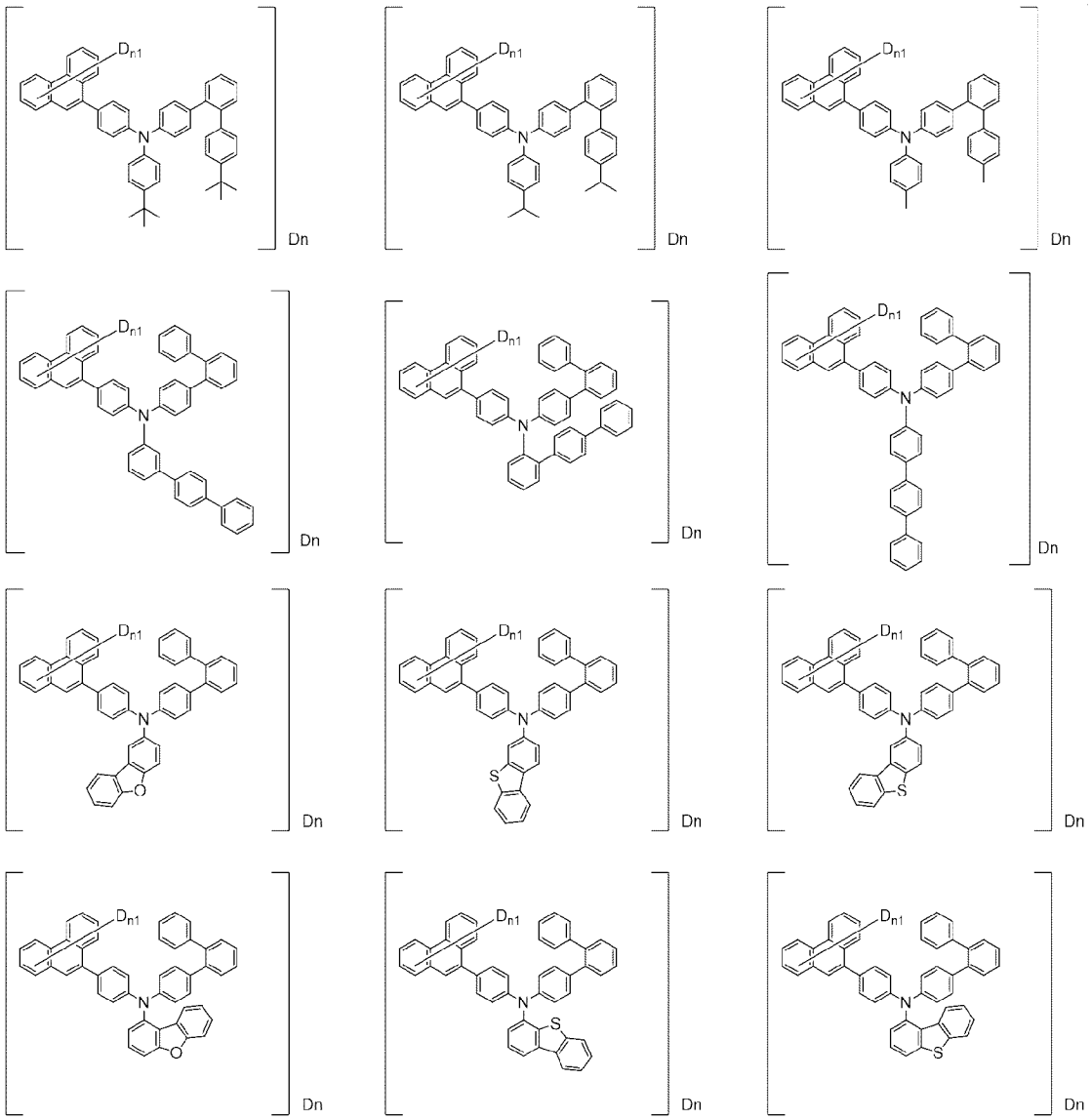
[436]



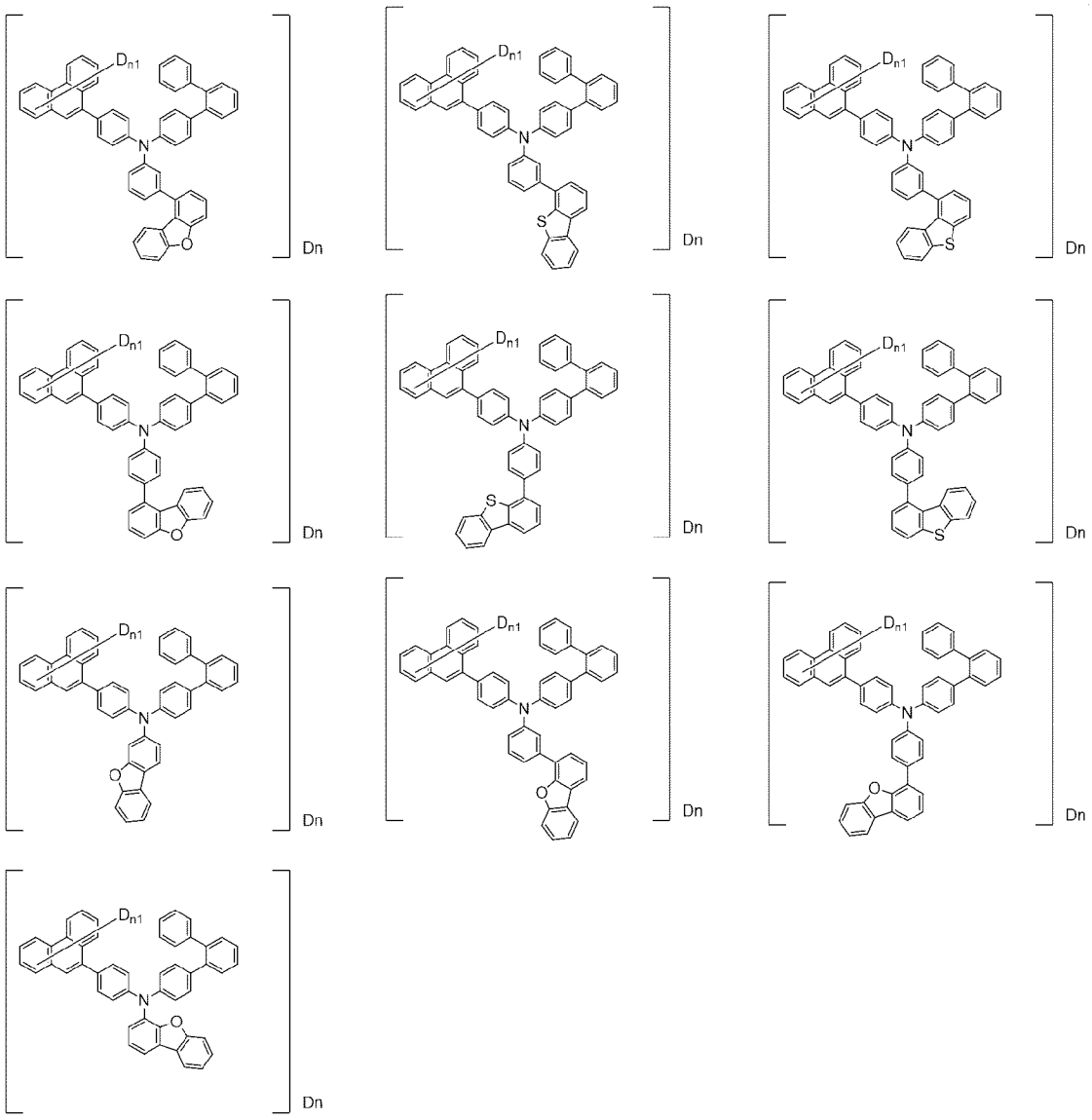
[437]



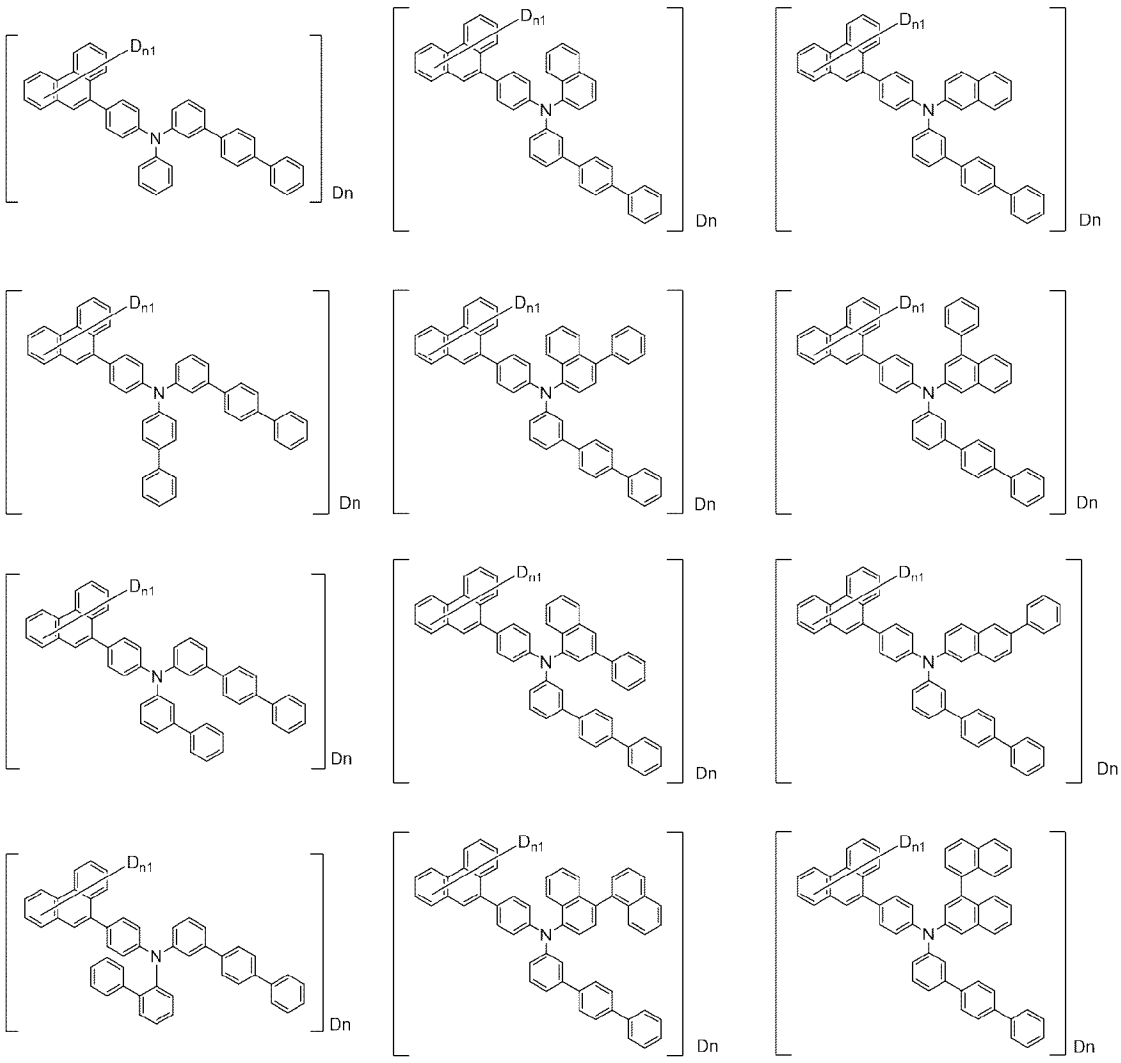
[438]



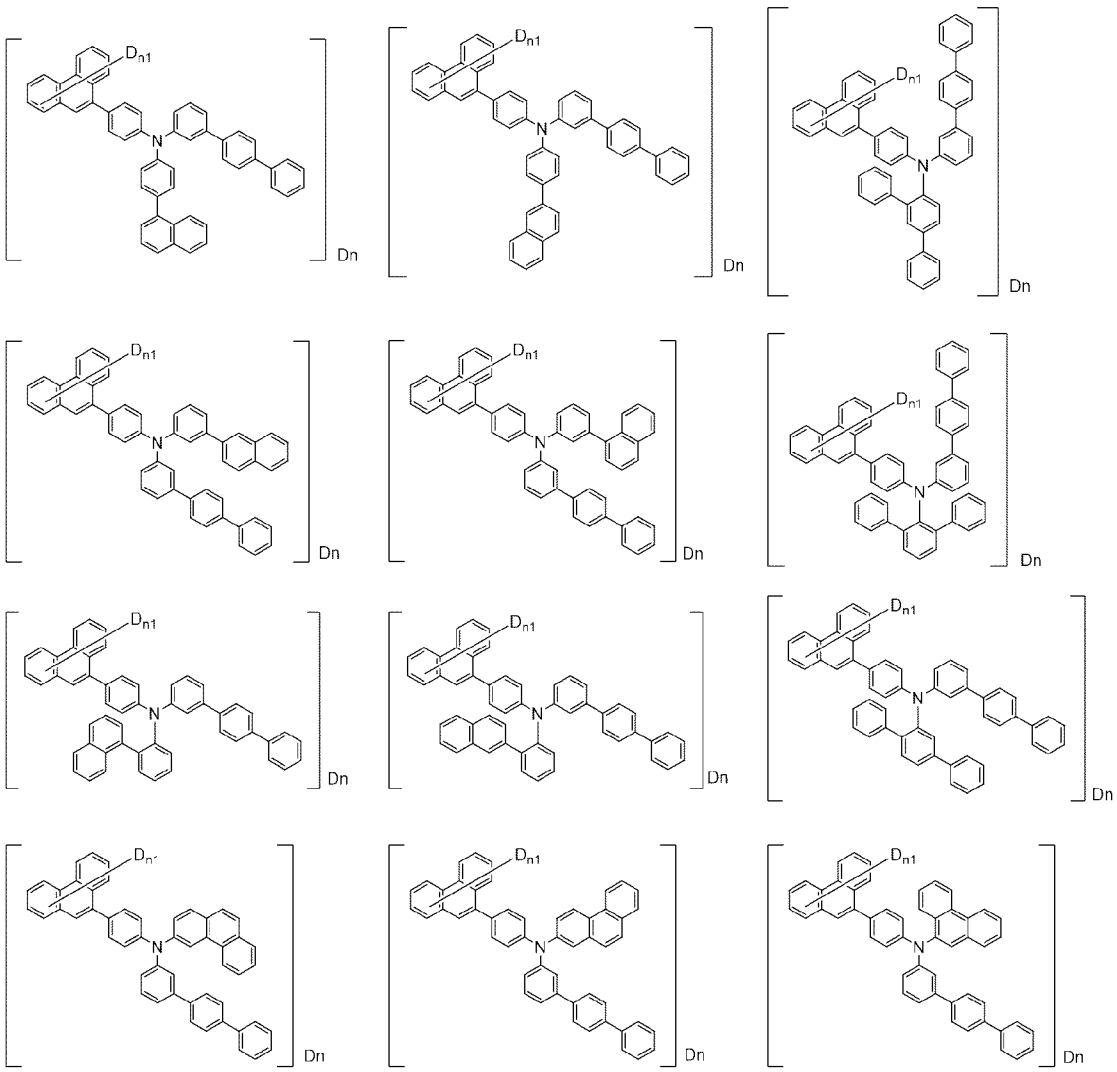
[439]



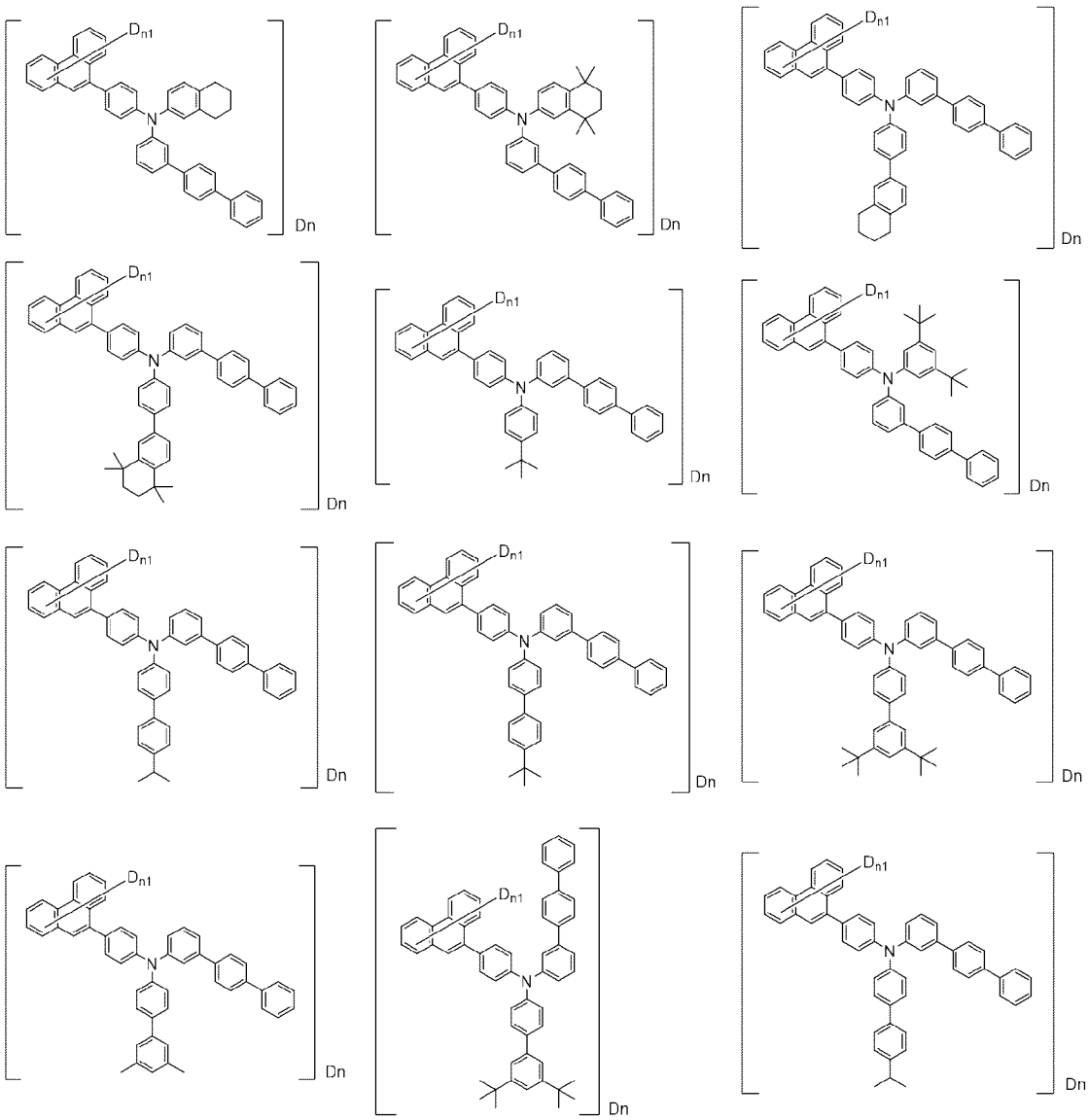
[440]



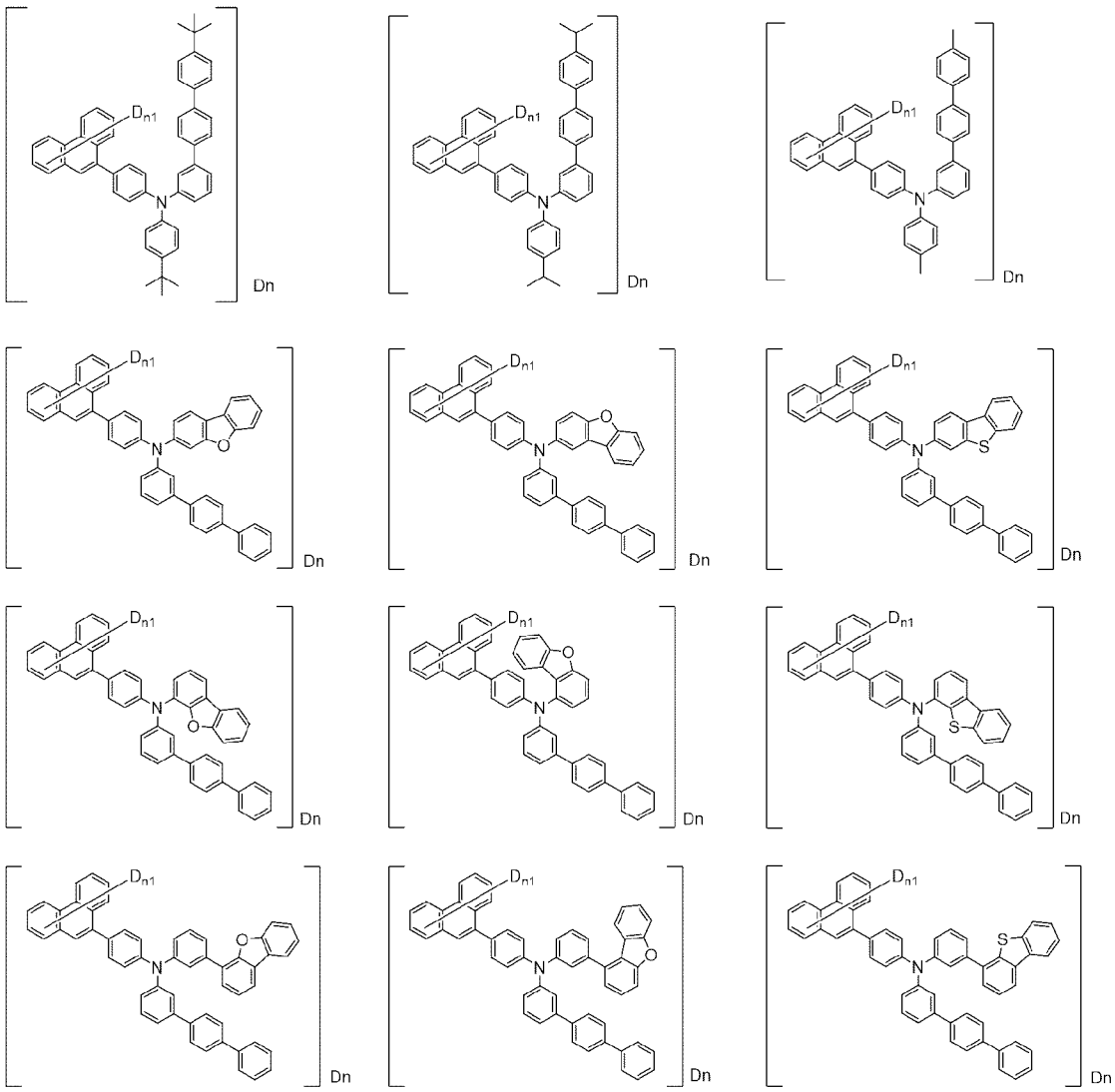
[441]



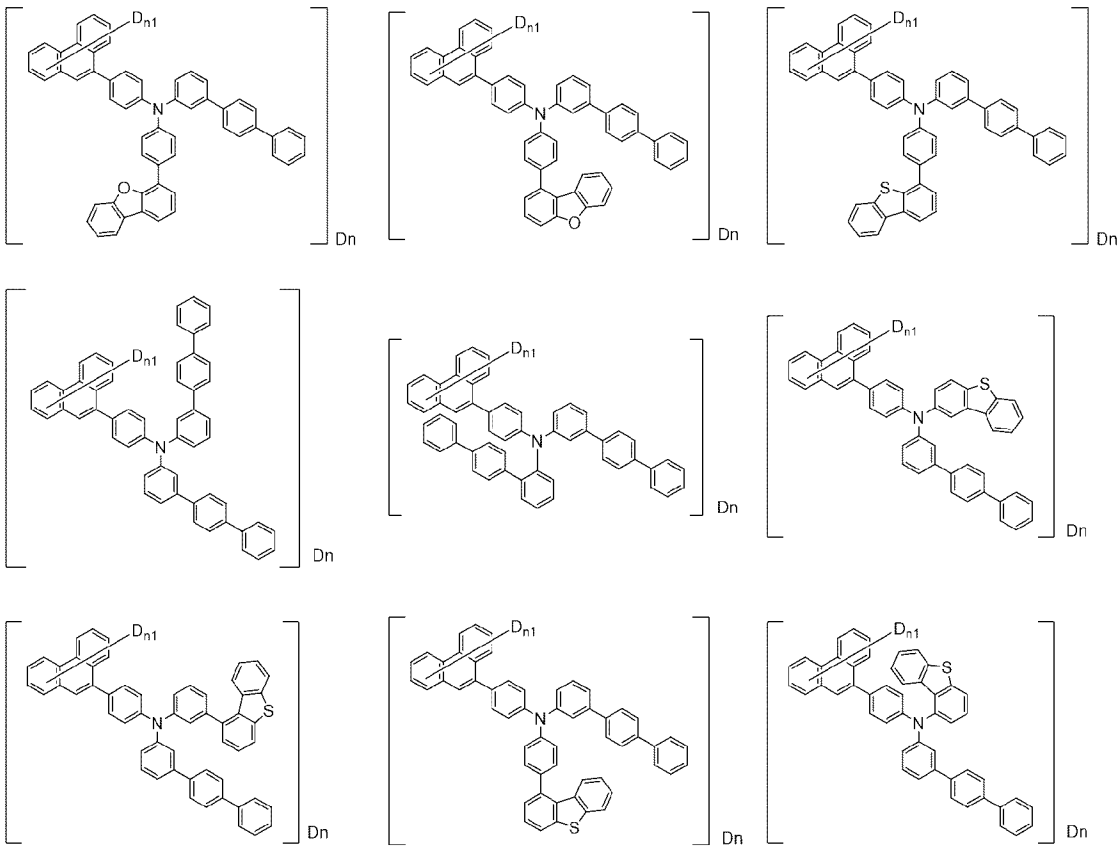
[442]



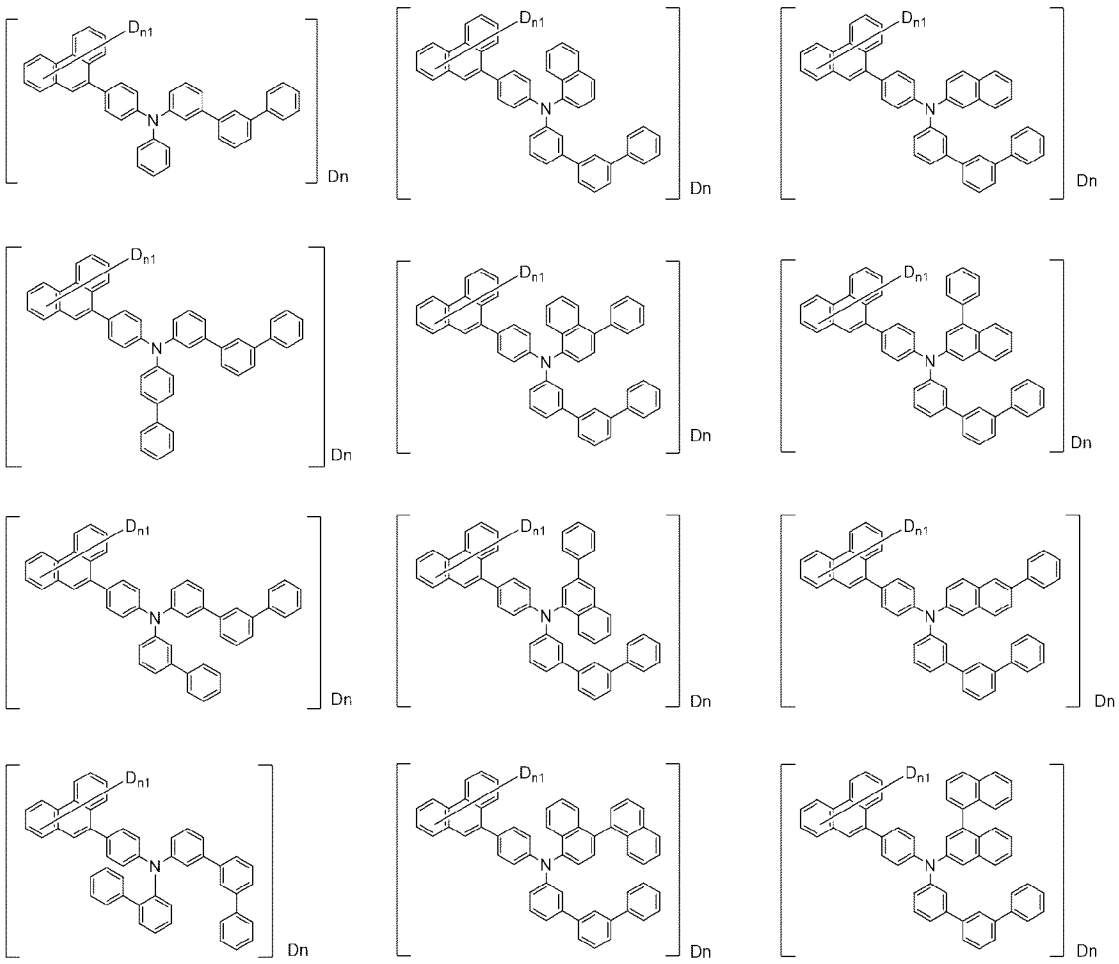
[443]



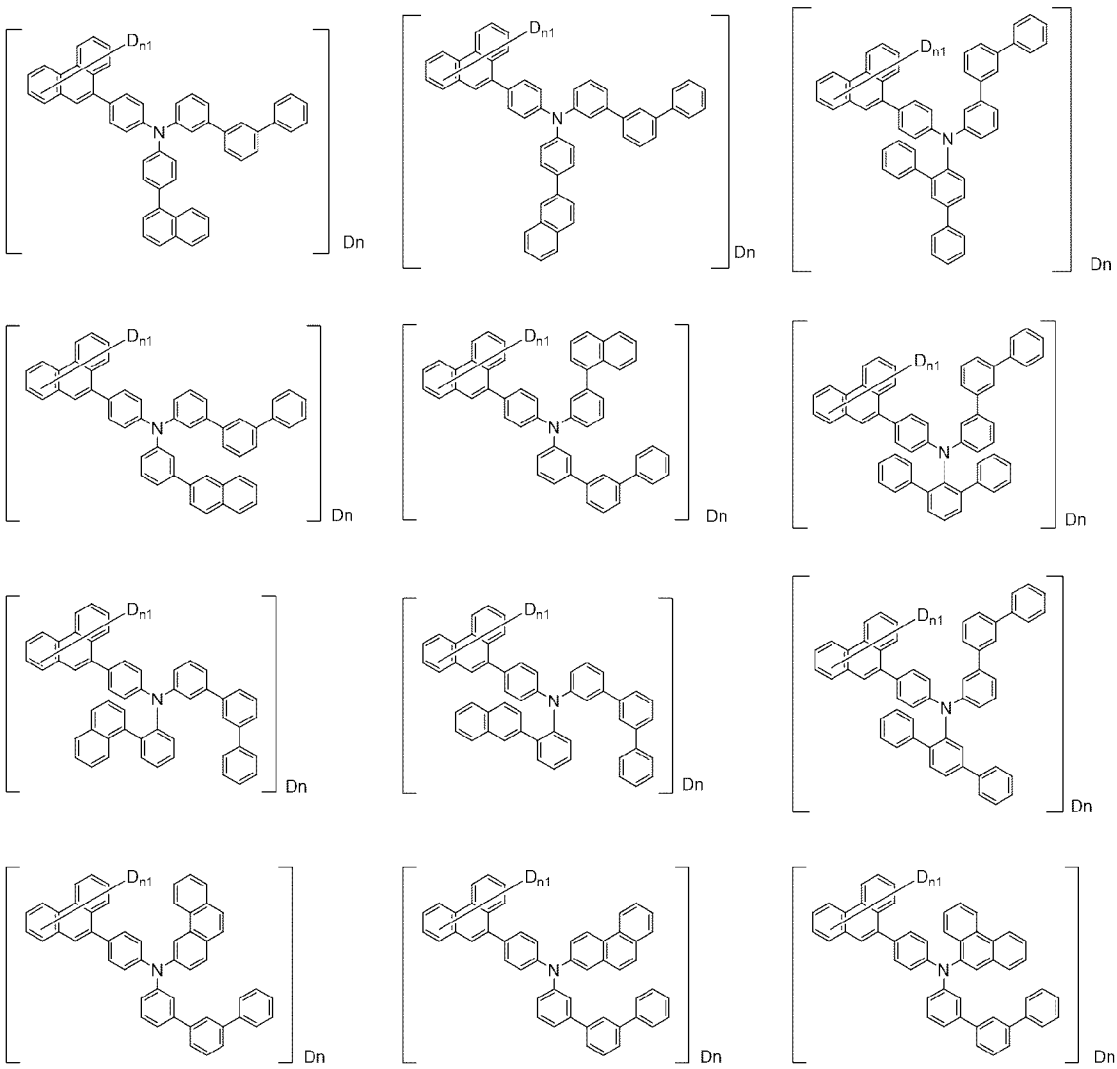
[444]



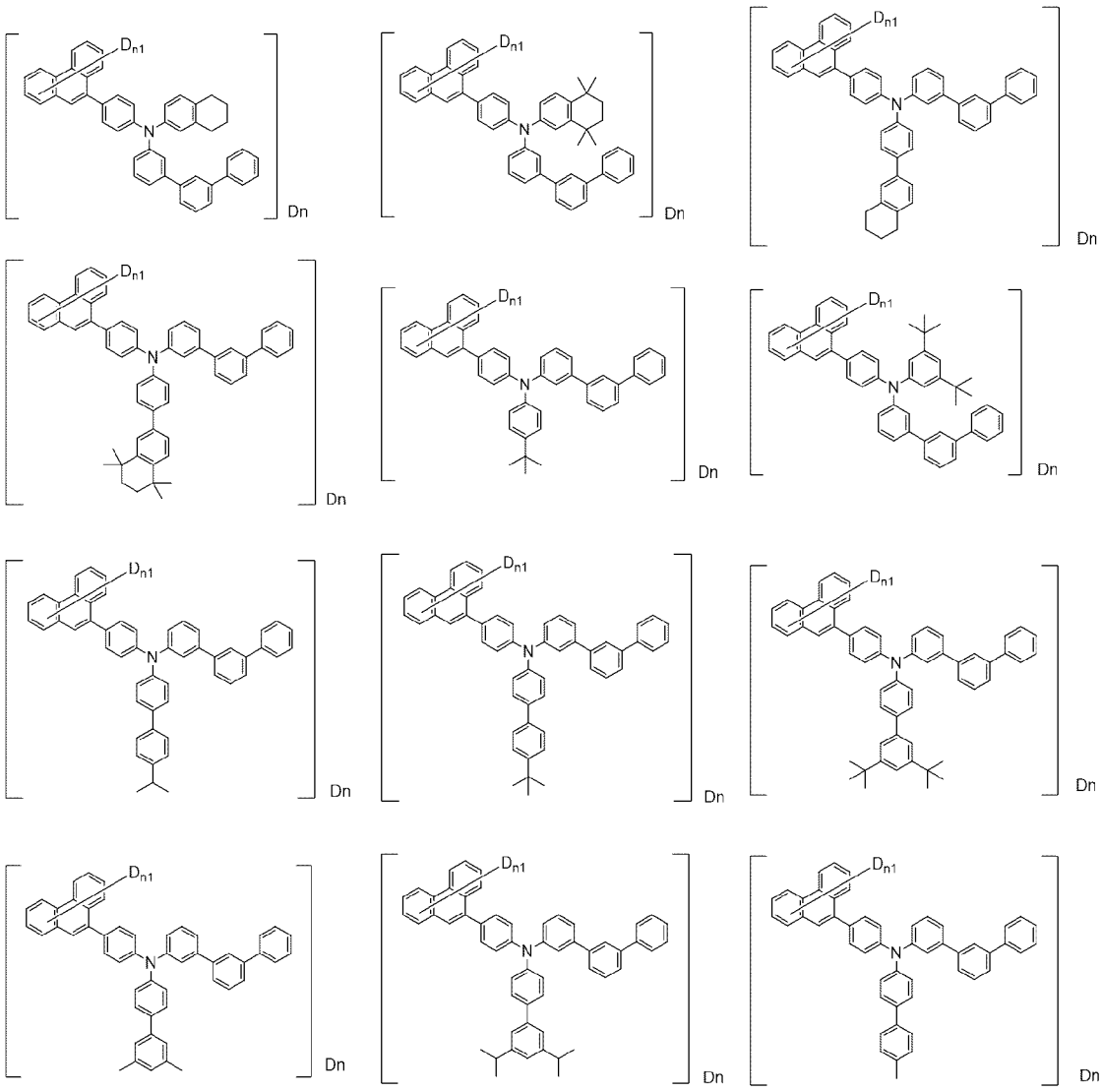
[445]



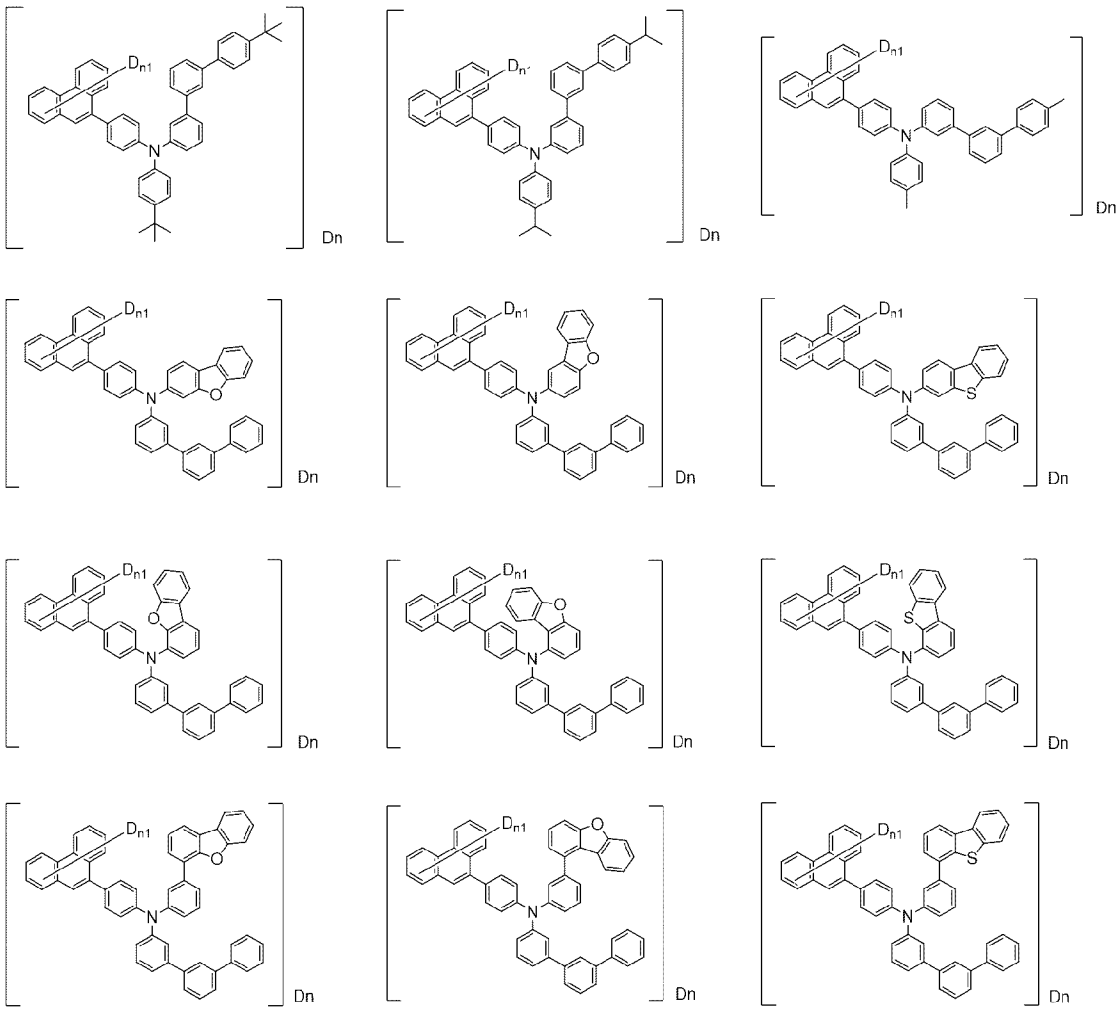
[446]



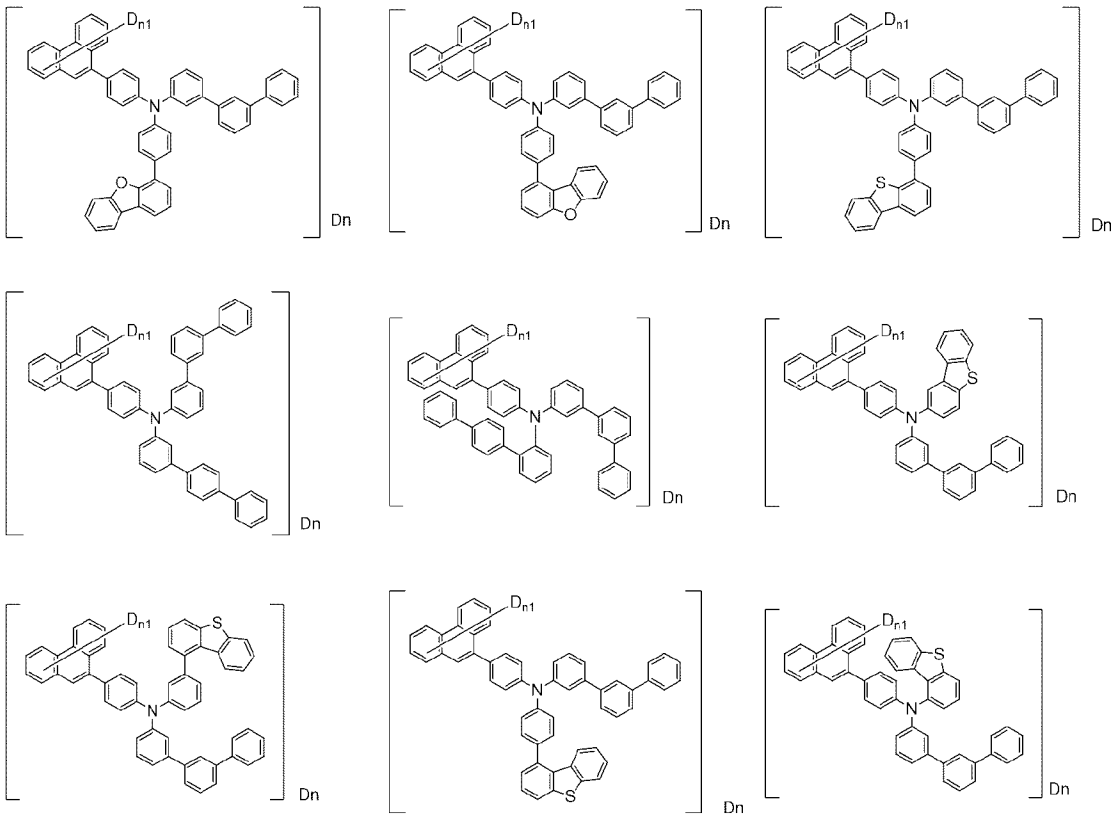
[447]



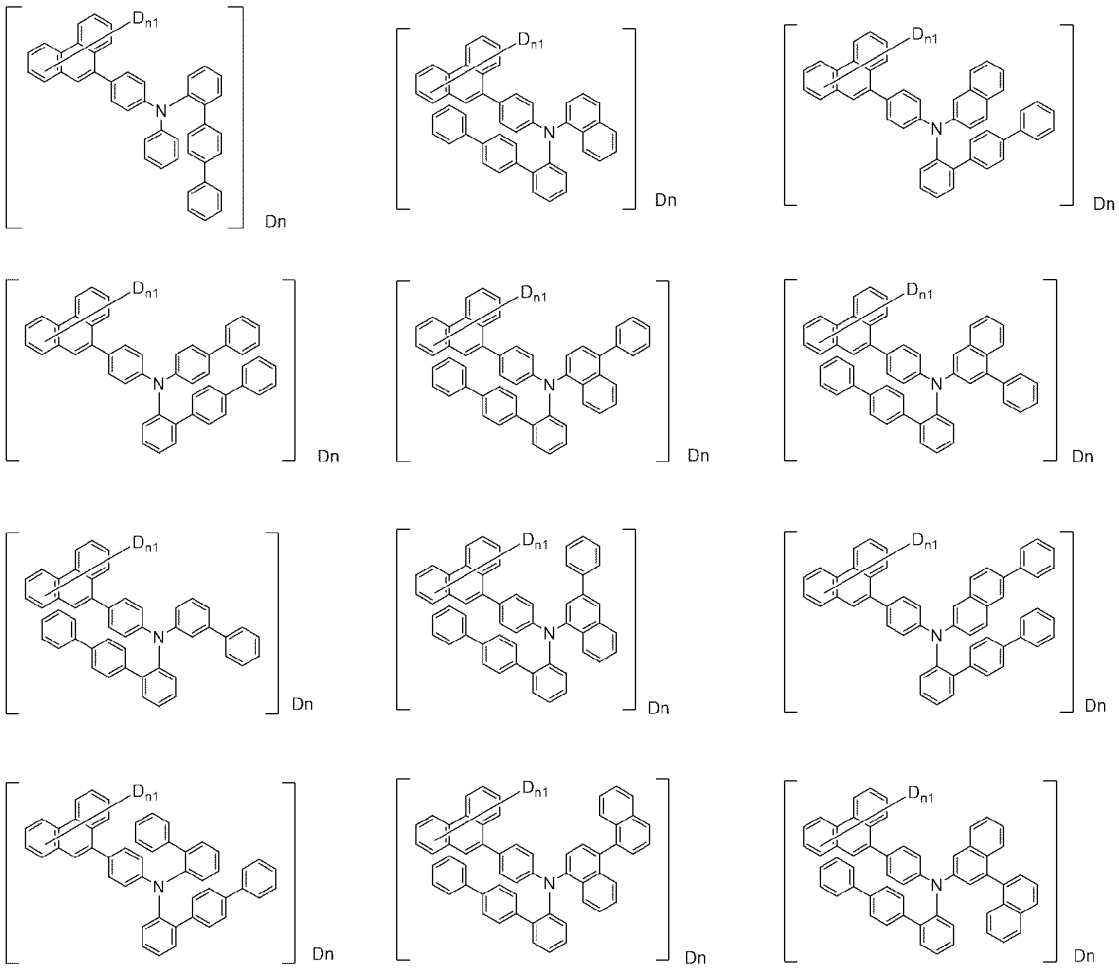
[448]



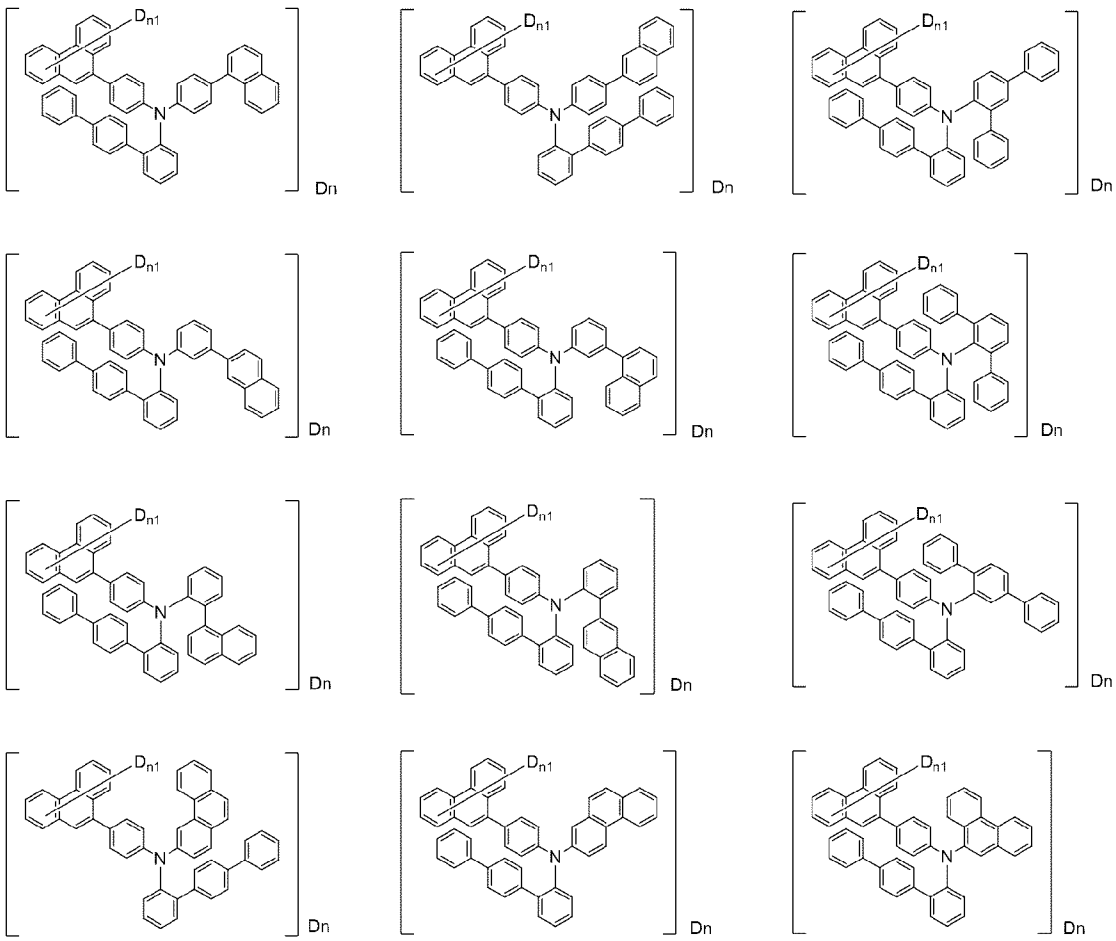
[449]



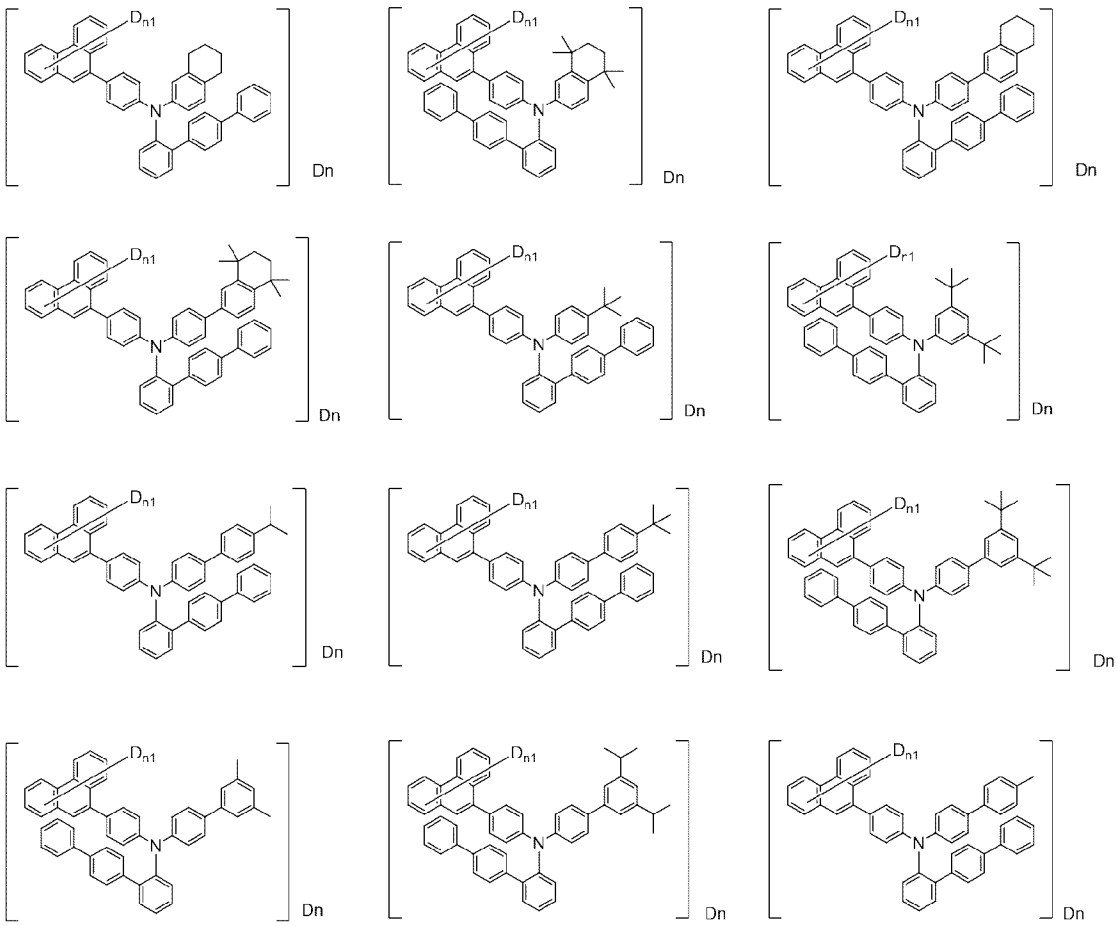
[450]



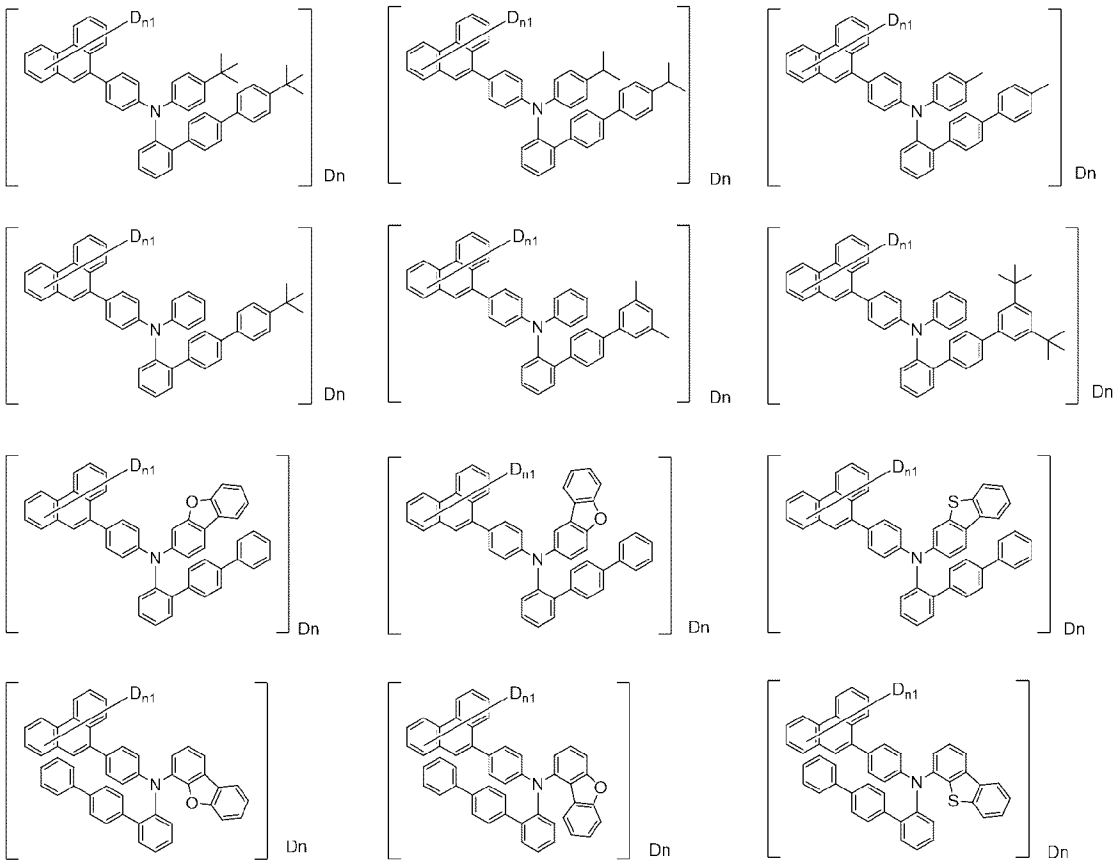
[451]



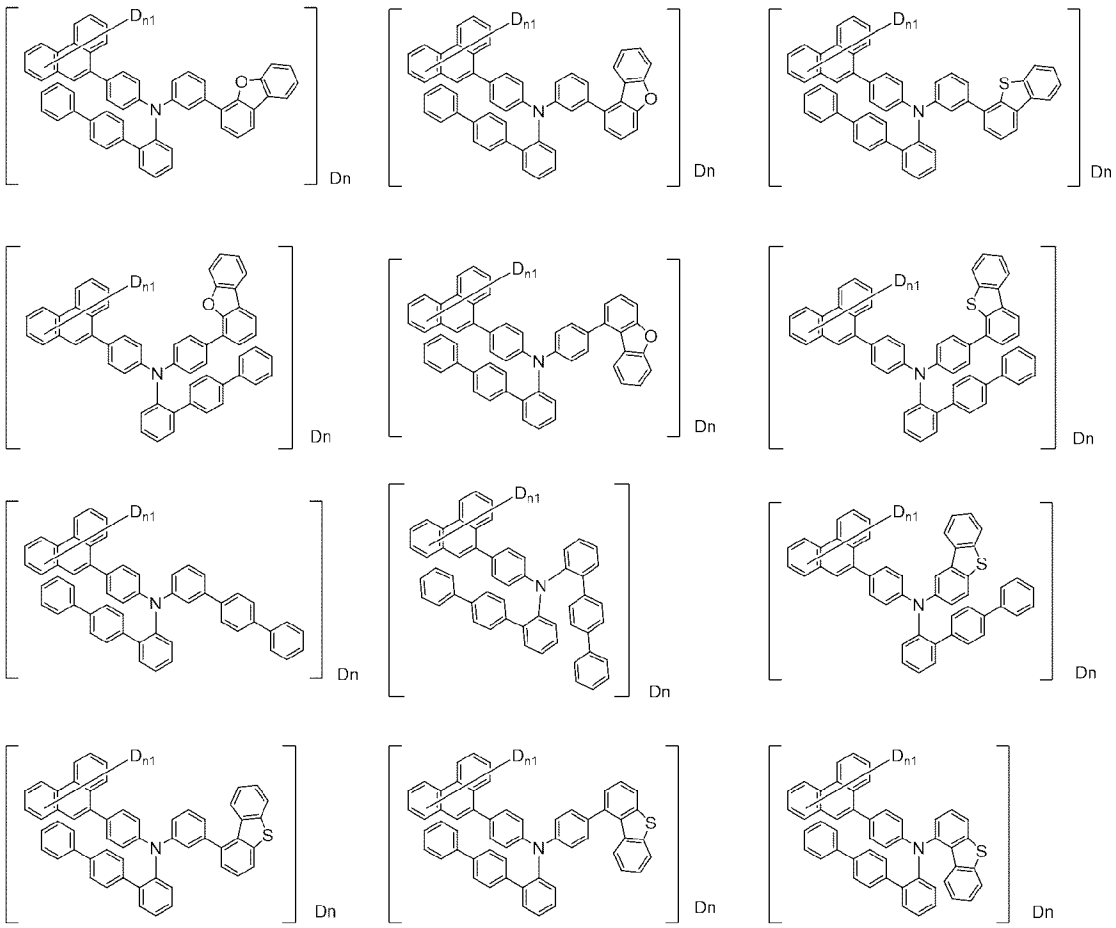
[452]



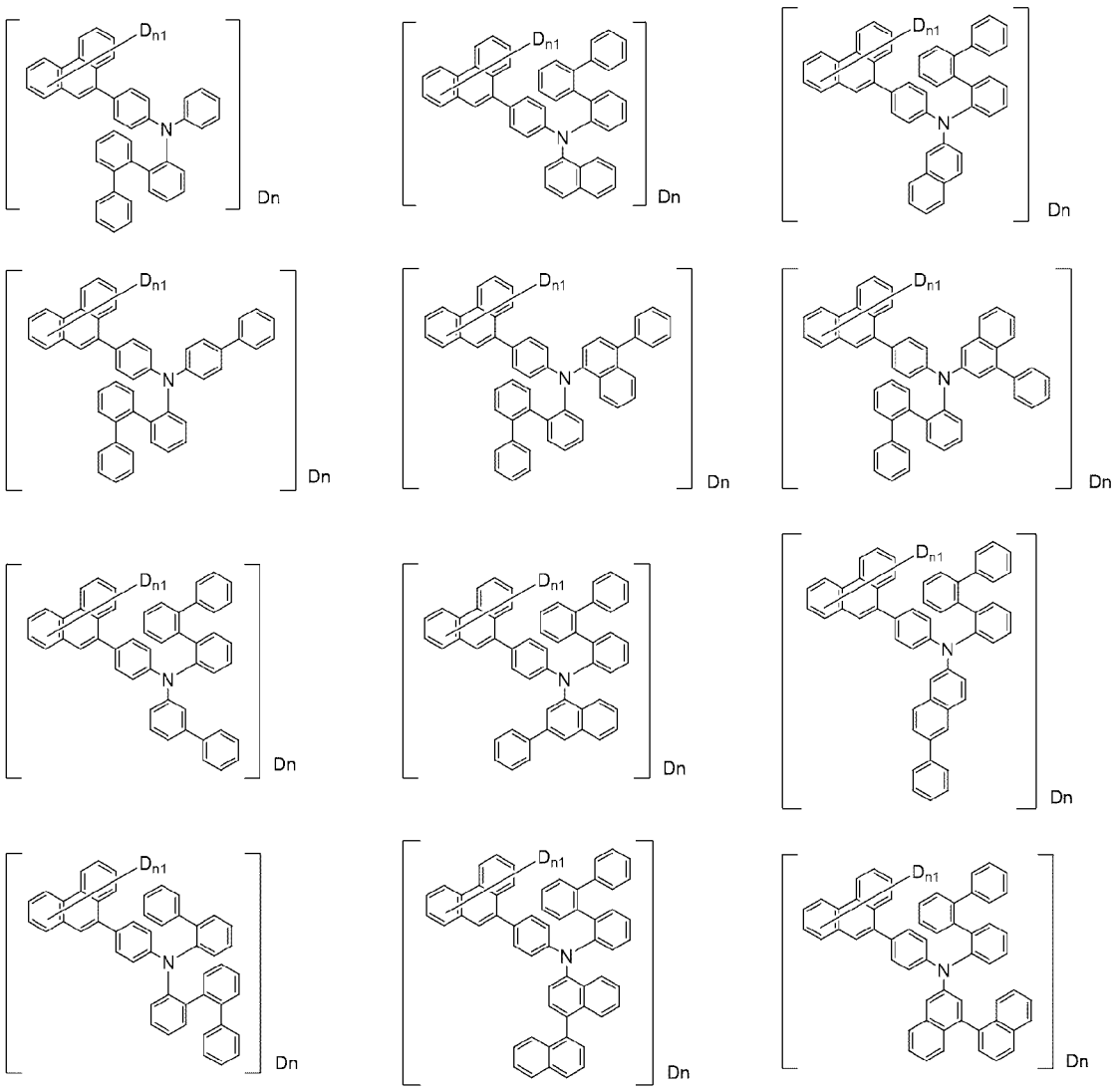
[453]



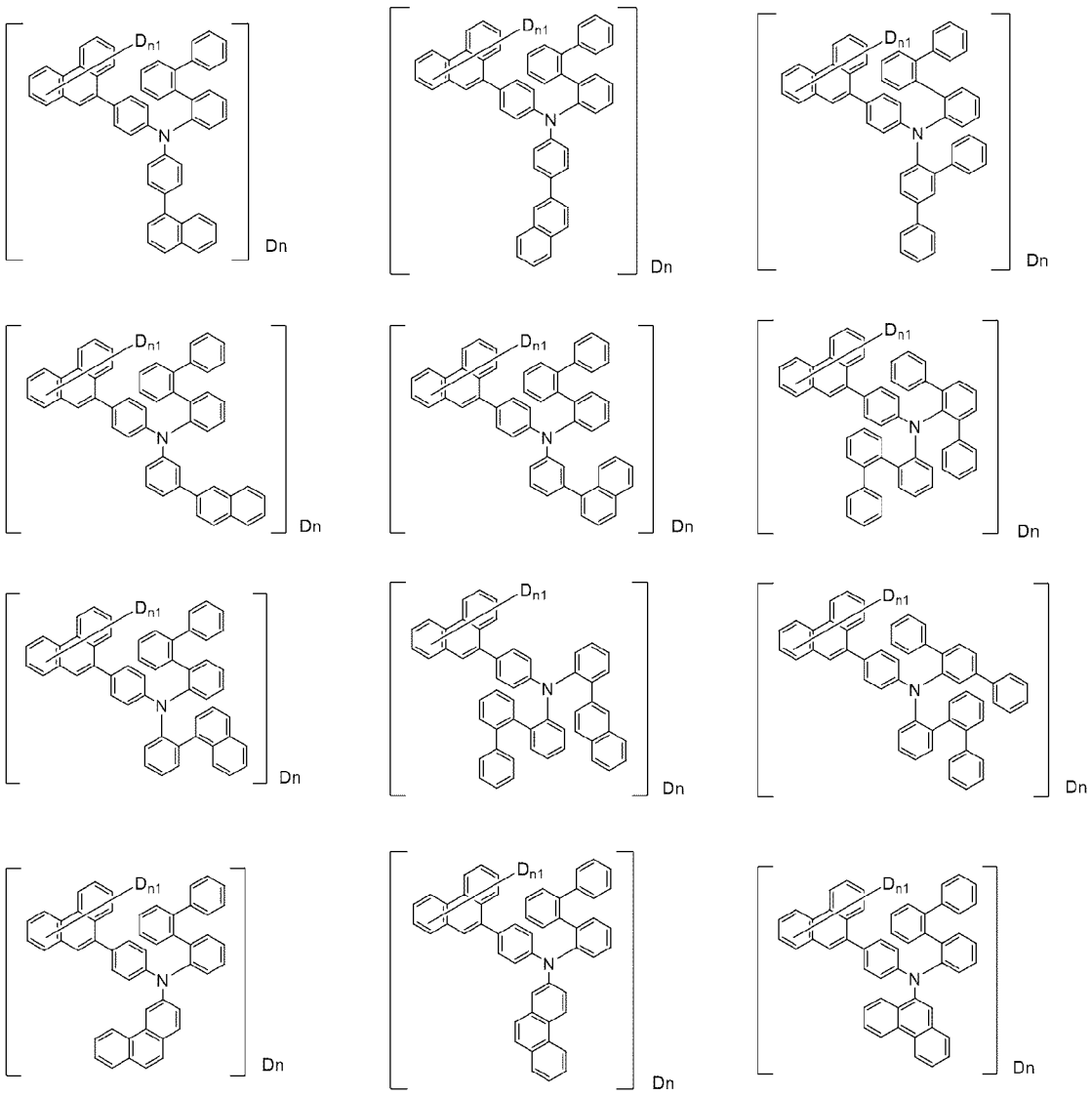
[454]



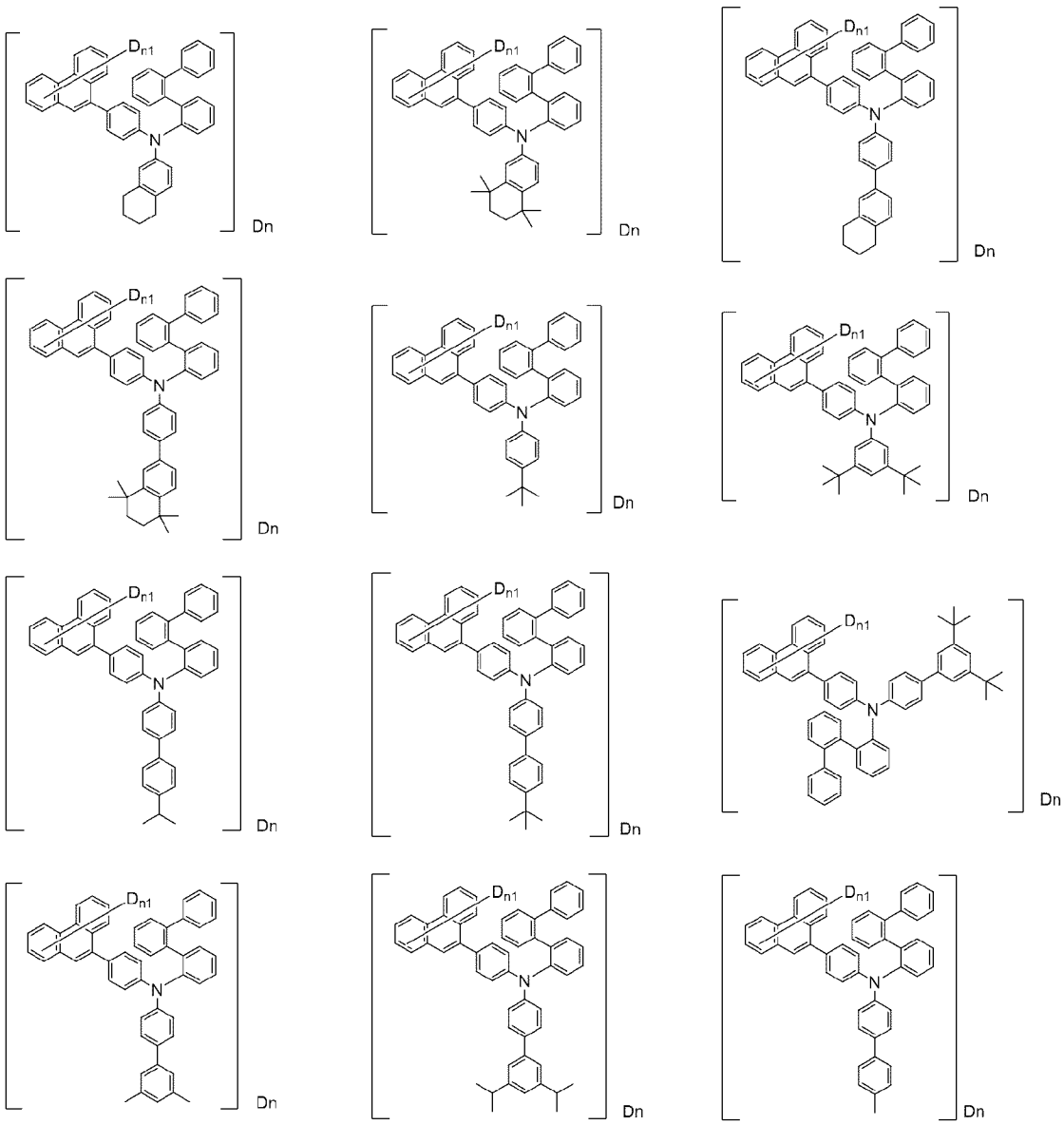
[455]



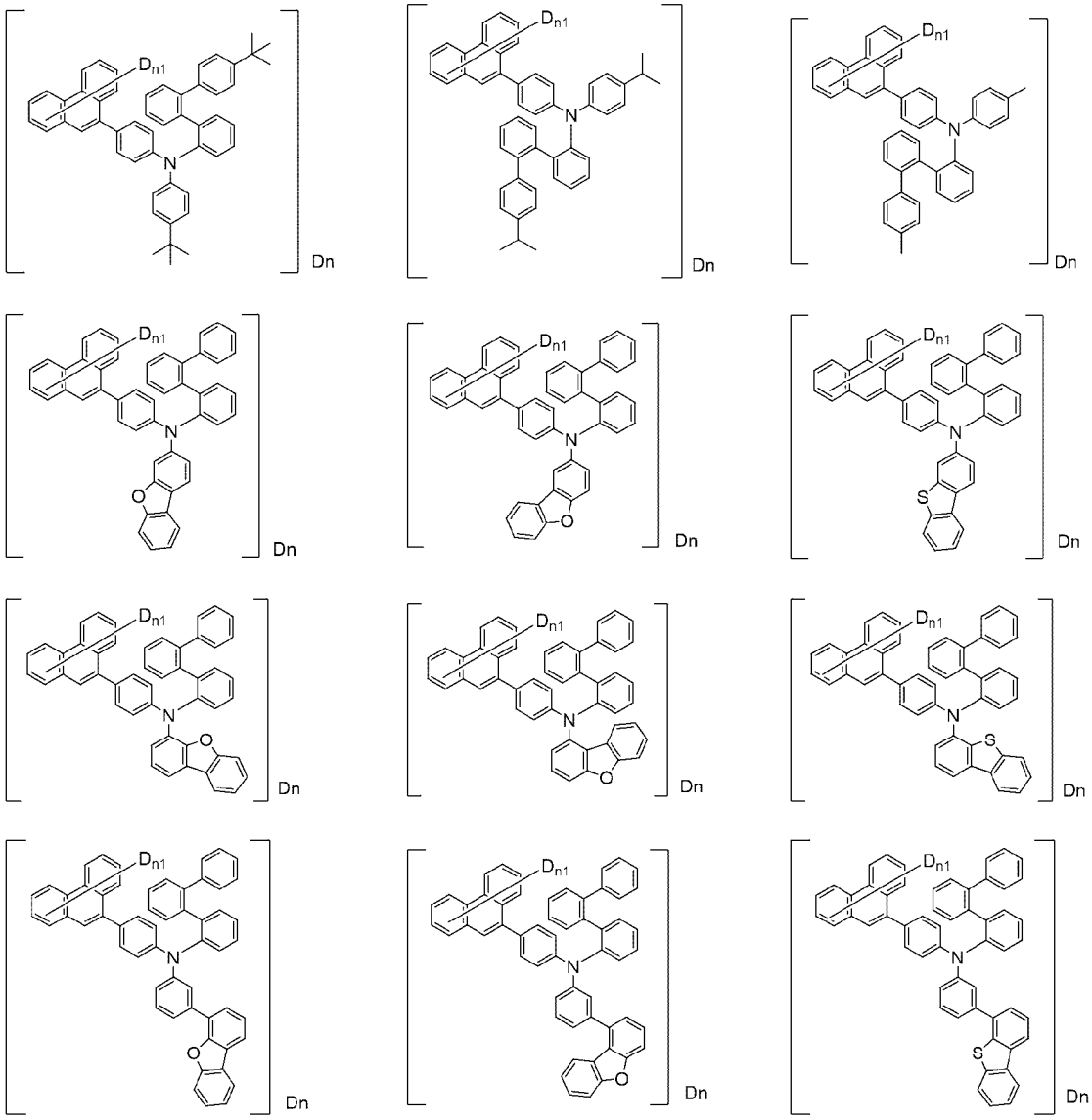
[456]



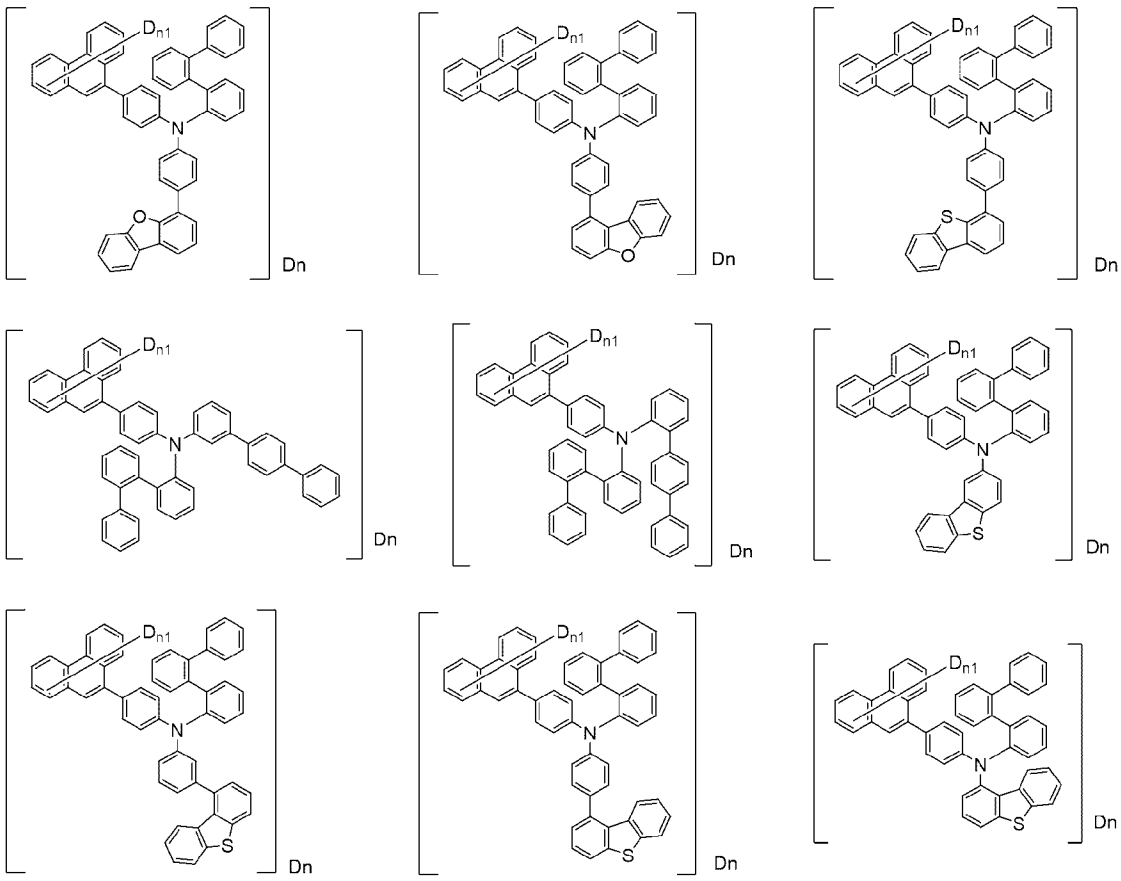
[457]



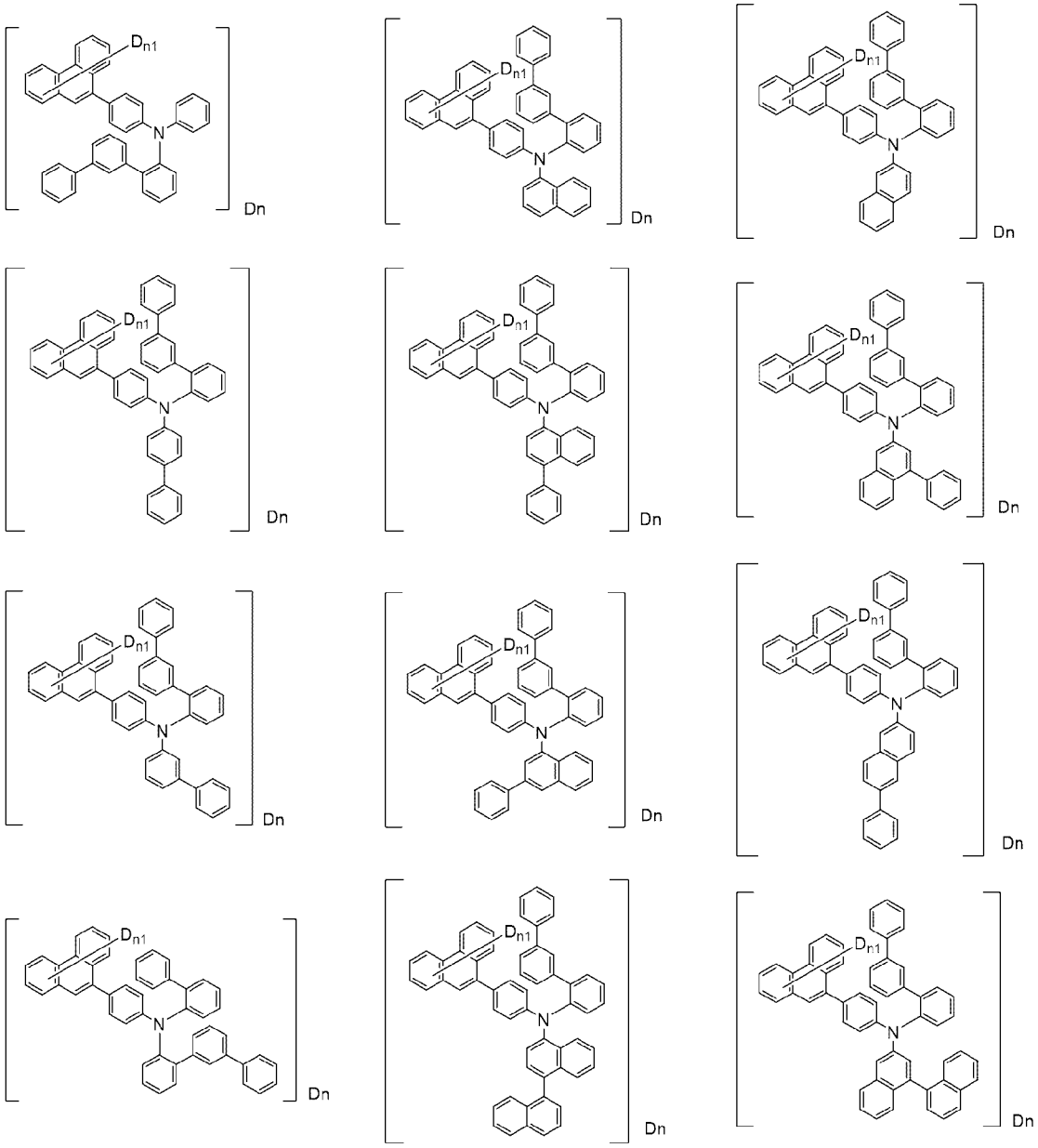
[458]



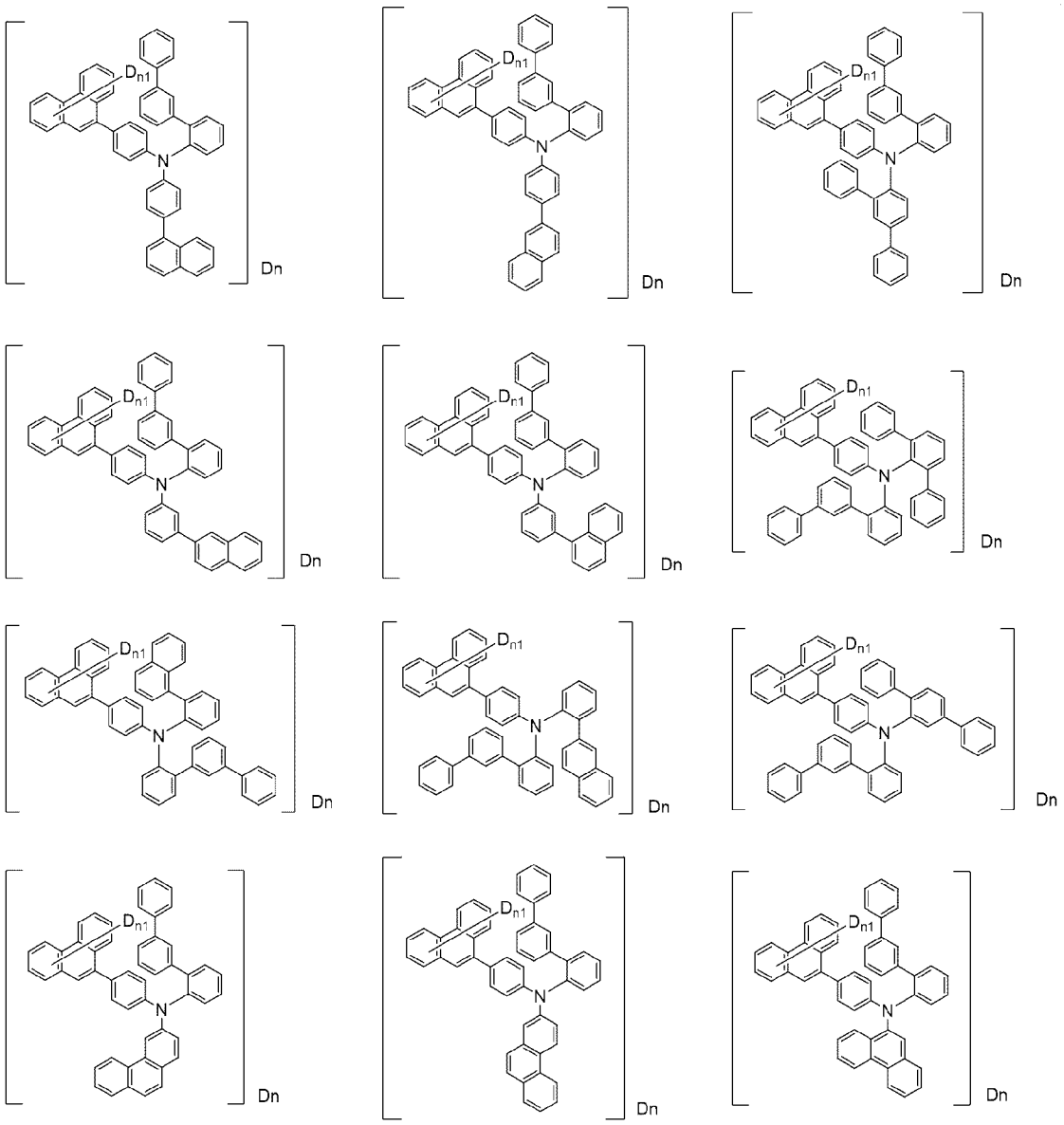
[459]



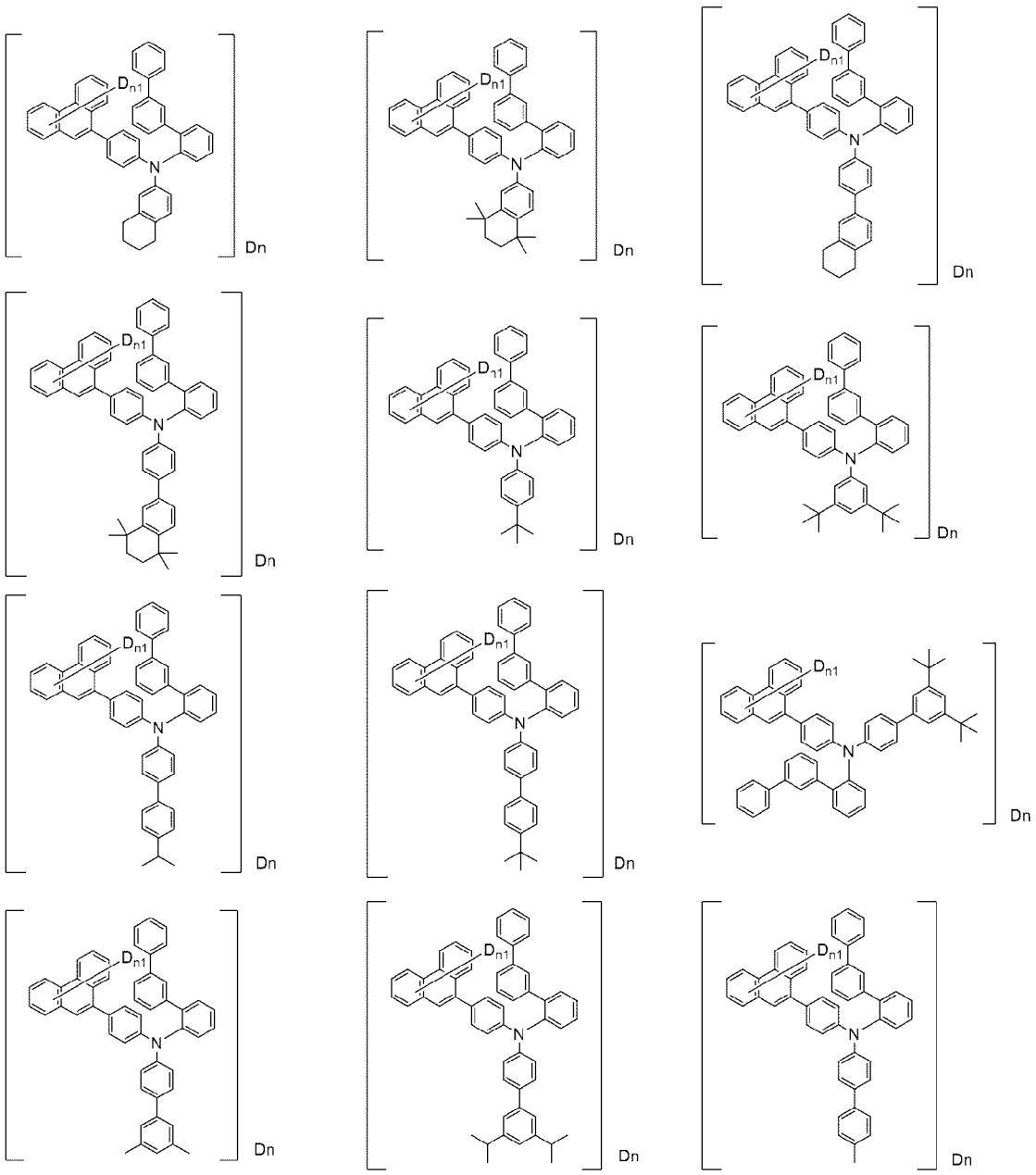
[460]



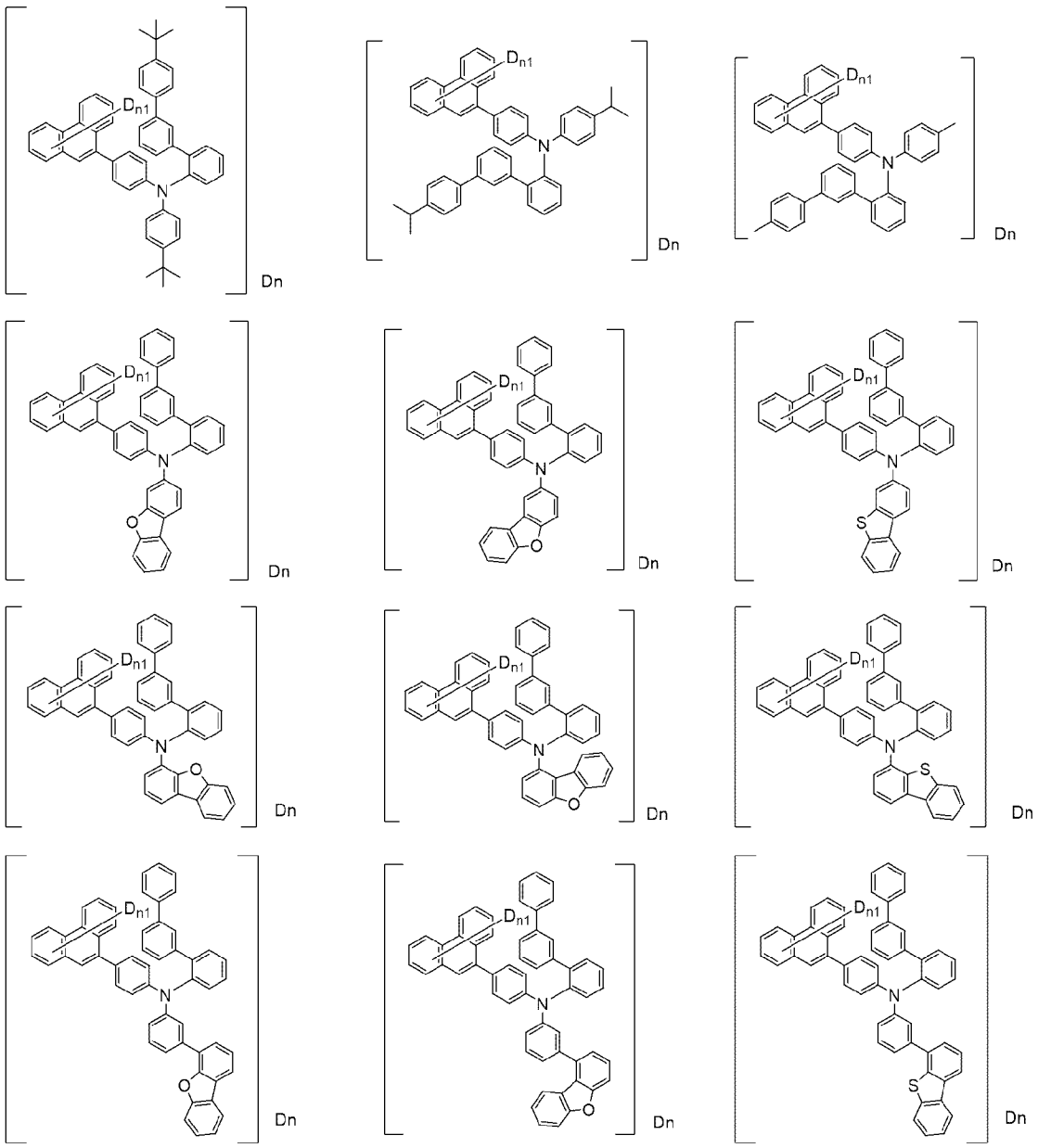
[461]



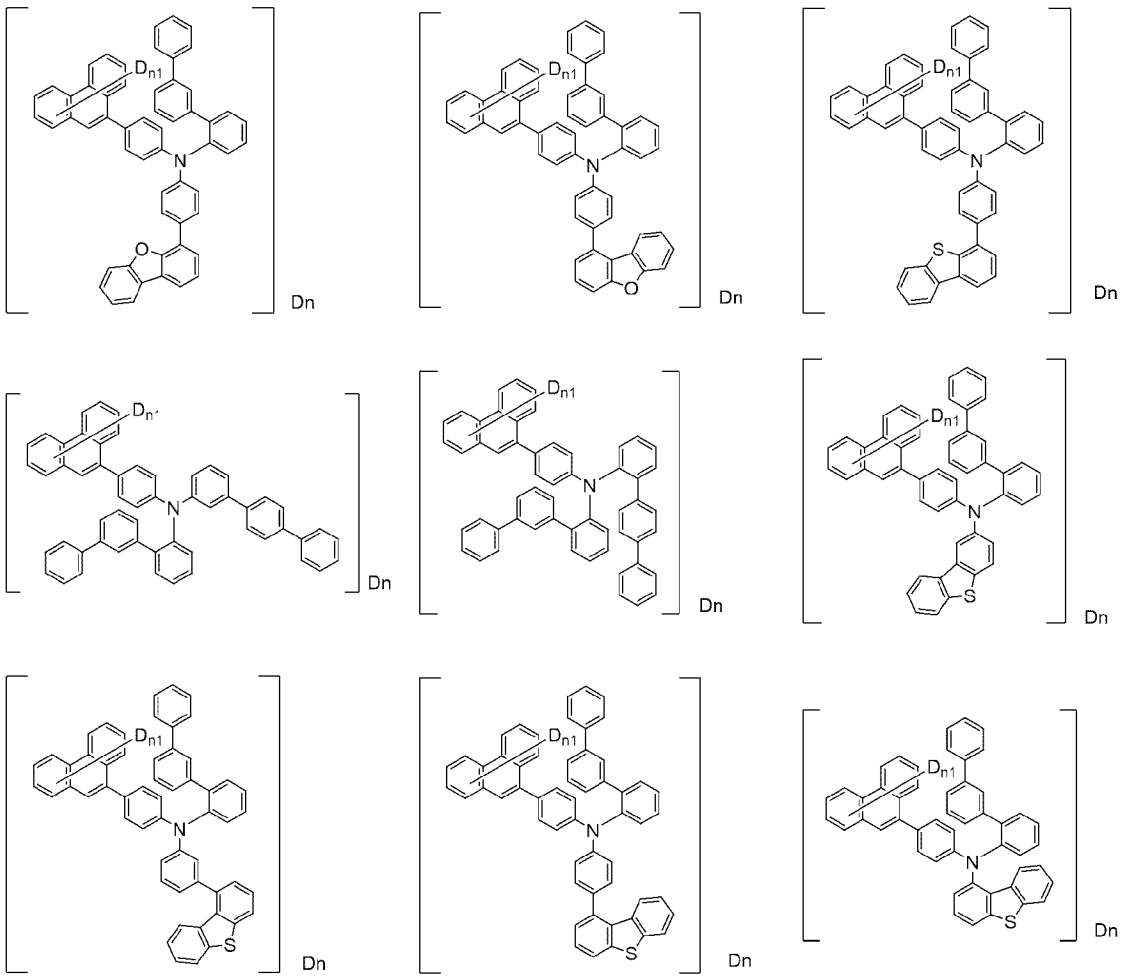
[462]



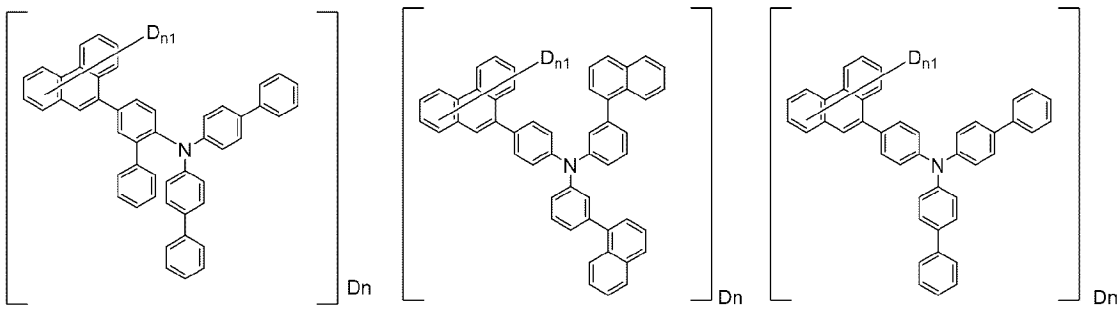
[463]

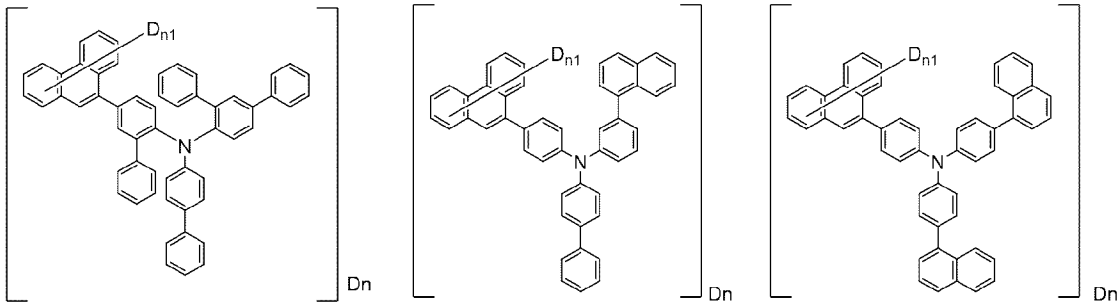


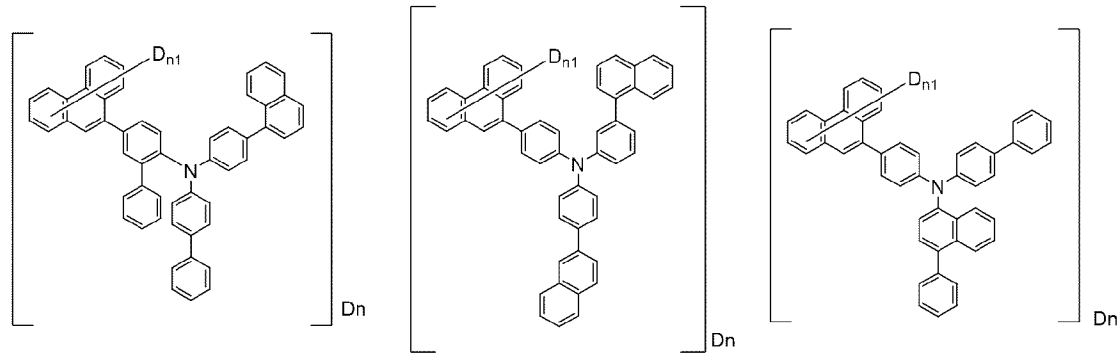
[464]



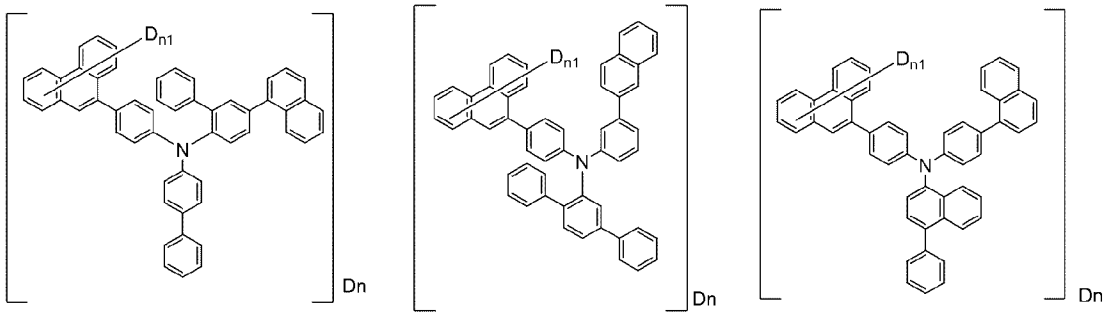
[465]

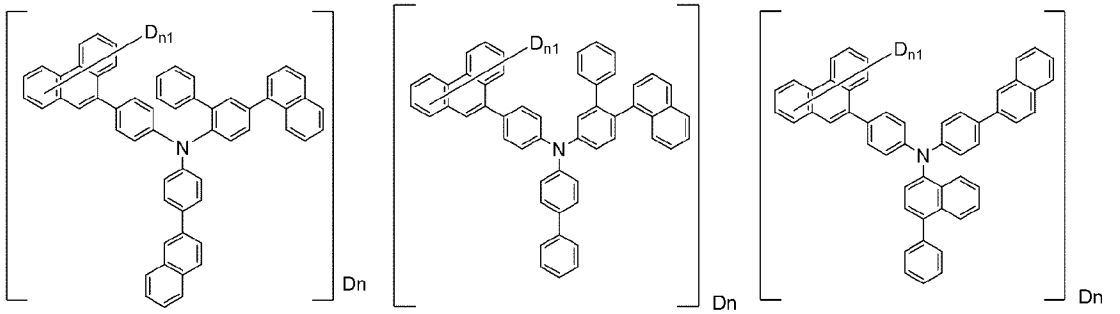






[466]





[467] 상기 군에서, D는 중수소이고,

[468] n1은 1 내지 9의 정수이고,

[469] n은 화합물에 치환된 중수소의 총 개수이고,

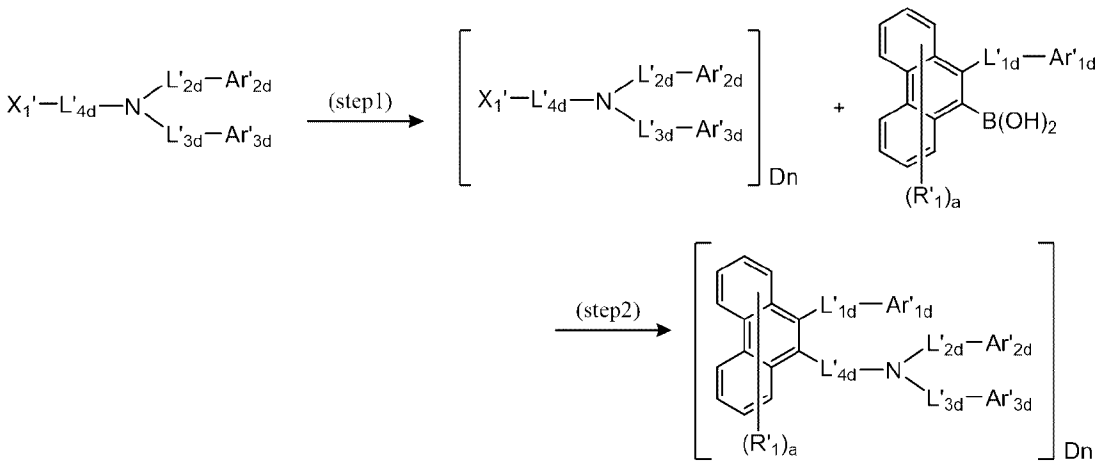
[470] 상기 각각의 화합물은 중수소 치환율이 50% 이상이다.

[471]

[472] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 일례로 상기 화학식 2-D와 같이 표시되는 화합물인 경우 하기 반응식 2와 같은 제조 방법으로 제조할 수 있으며, 그 외 나머지 화합물도 유사하게 제조할 수 있다.

[473] [반응식 2]

[474]



[475] 상기 반응식 2에서, Dn, Ar'_{1d} 내지 Ar'_{3d} 및 L'_{1d} 내지 L'_{4d}는 상기 화학식 2-D에서 정의한 바와 같으며, X_1'은 할로겐이고, 바람직하게는 X_1'은 클로로 또는 브로모이다.

[476]

[477] 상기 반응식 2에서 화학식 2로 표시되는 화합물은 중수소 치환된 각 반응물을 스즈키 커플링 반응시켜 제조되는 것으로, 반응식 2는 중수소 치환 반응(step 1) 후 스즈키 커플링 반응(step 2)으로 진행된다. 중수소 치환 반응은 D_2O 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 중수소 치환 반응을 위한 반응기, 촉매, 용매 등은 당업계에 알려진 바에 따라 목적하는 생성물에 적합하게 변경이 가능하다. 스즈키 커플링 반응은 팔라듐 촉매와 염기 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[478]

[479] 바람직하게는, 상기 발광층에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비는 10:90 내지 90:10이고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 30:70 내지 70:30 또는 40:60 내지 60:40이다.

[480]

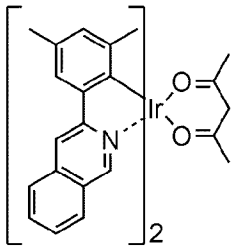
[481] 한편, 상기 발광층은 호스트 외에 도펀트를 추가로 포함할 수 있다. 상기 도펀트 재료로는 유기 발광 소자에 사용되는 물질이면 특별히 제한되지 않는다. 일례로, 방향족 아민 유도체, 스트릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아

미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

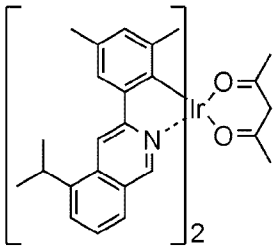
[482]

[483] 일례로, 상기 도펀트 재료로는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

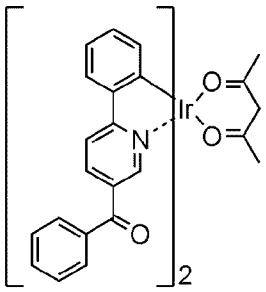
[484]



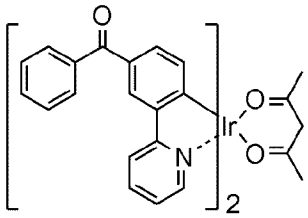
Dp-1



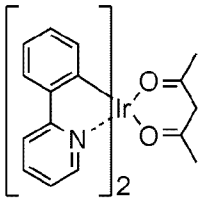
Dp-2



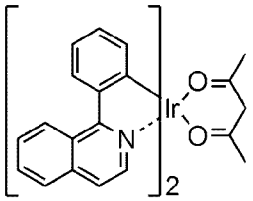
Dp-3



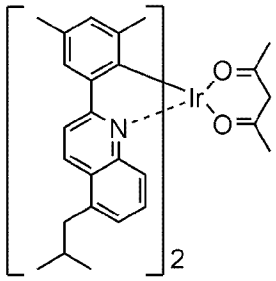
Dp-4



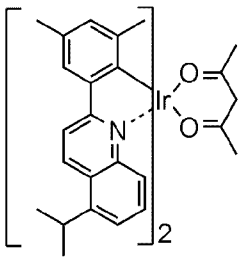
Dp-5



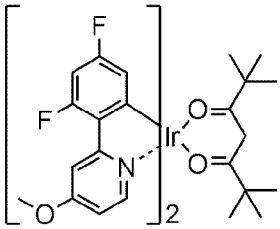
Dp-6



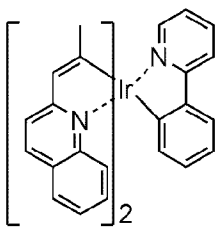
Dp-7



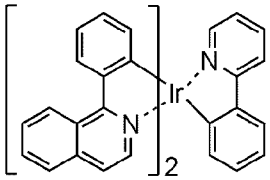
Dp-8



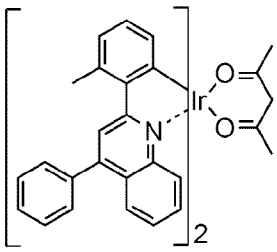
Dp-9



Dp-10

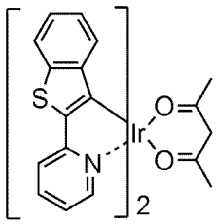


Dp-11

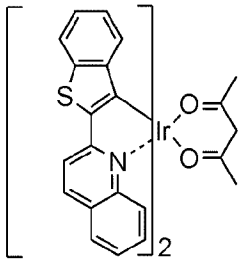


Dp-12

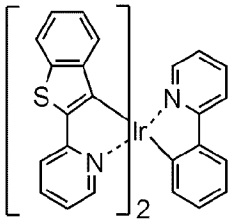
[485]



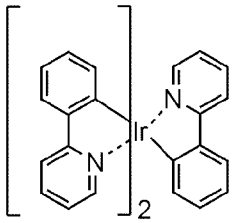
Dp-13



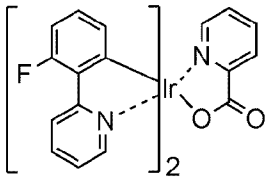
Dp-14



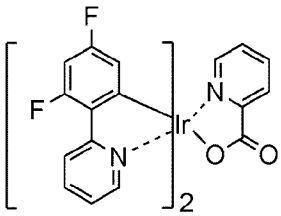
Dp-15



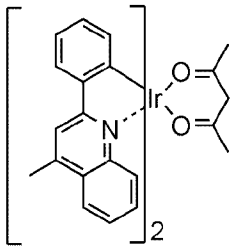
Dp-16



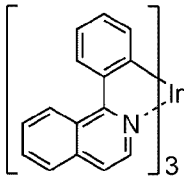
Dp-17



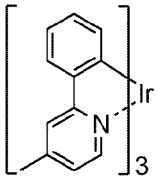
Dp-18



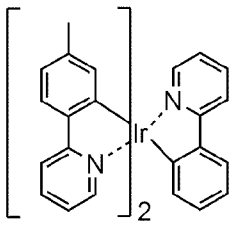
Dp-19



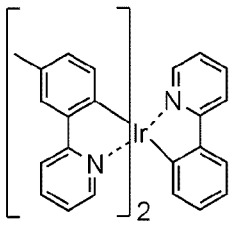
Dp-20



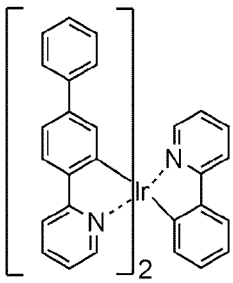
Dp-21



Dp-22

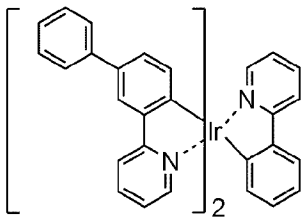


Dp-23

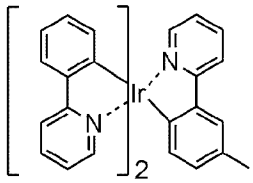


Dp-24

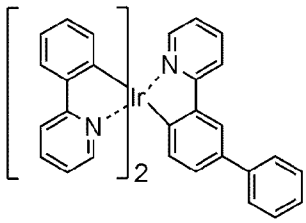
[486]



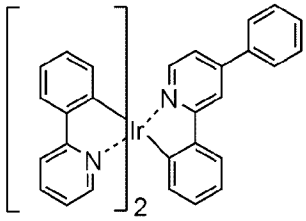
Dp-25



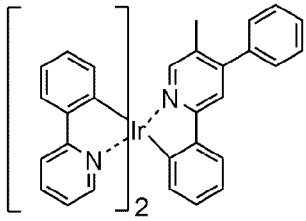
Dp-26



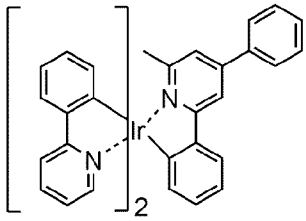
Dp-27



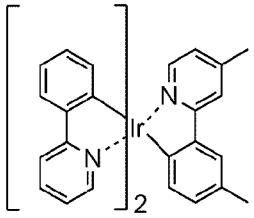
Dp-28



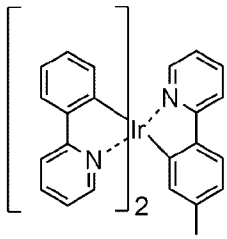
Dp-29



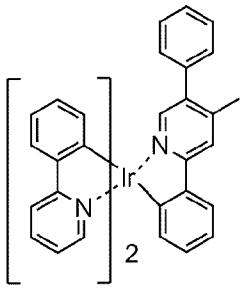
Dp-30



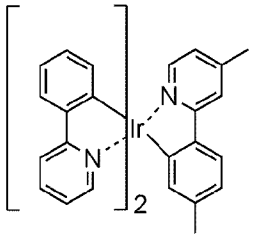
Dp-31



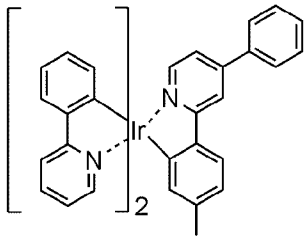
Dp-32



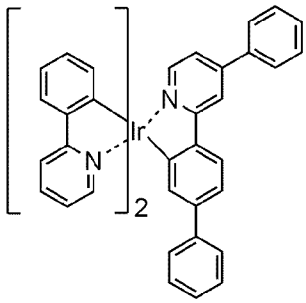
Dp-33



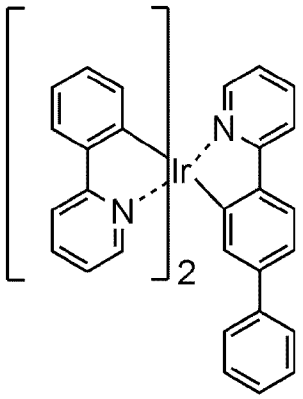
Dp-34



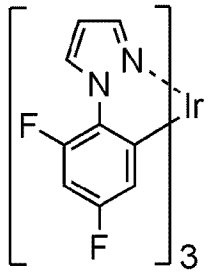
Dp-35



Dp-36

[487] 

Dp-37



Dp-38

[488]

[489] 정공저지층

[490] 상기 정공저지층은 양극에서 주입된 정공이 발광층에서 재결합되지 않고 전자수송층으로 넘어가는 것을 방지하기 위해 전자수송층과 발광층의 사이에 두는 층으로, 정공억제층, 정공차단층으로 불리기도 한다. 정공저지층에는 이온화에너지가 큰 물질이 바람직하다.

[491]

[492] 전자수송층

[493] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 필요에 따라 상기 발광층 상에 전자수송층을 포함할 수 있다.

[494]

[495] 상기 전자수송층은, 음극 또는 음극 상에 형성된 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하고, 또한 발광층에서 정공이 전달되는 것을 억제하는 층으로, 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다.

[496]

[497] 상기 전자 수송 물질의 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq_3를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따른다.

[498]

[499] 전자주입층

[500] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 필요에 따라 상기 발광층 상에(또는 전자주송층이 존재하는 경우 전자수송층 상에) 전자주입층을 추가로 포함할 수 있다.

[501]

[502] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[503]

[504] 상기 전자주입층으로 사용될 수 있는 물질의 구체적인 예로는, 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[505]

[506] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[507]

[508] 한편, 본 발명에 있어서 "전자 주입 및 수송층"은 상기 전자주입층과 상기 전자수송층의 역할을 모두 수행하는 층으로 상기 각 층의 역할을 하는 물질을 단독으로, 혹은 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[509]

[510] **유기 발광 소자**

[511] 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조를 도 1 및 도 2에 예시하였다. 도 1은, 기판(1), 양극(2), 발광층(3), 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 도 2는, 기판(1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자차단층(7), 발광층(3), 정공저지층(8), 전자 주입 및 수송층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

[512]

[513] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상술한 구성을 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 상술한 각 층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시

켜 제조할 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 상술한 구성의 역순으로 양극 물질까지 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다(WO 2003/012890). 또한, 발광층은 호스트 및 도펀트를 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[514]

[515] 한편, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

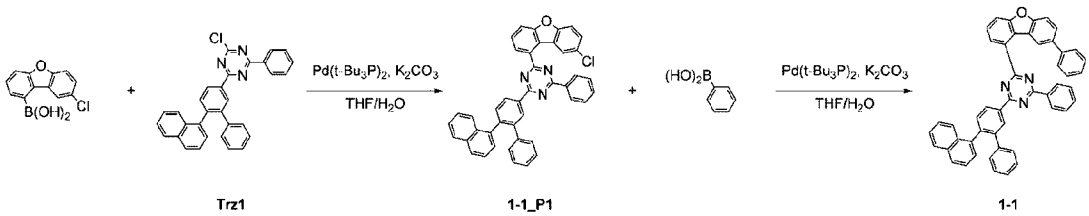
[516]

[517] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[518]

[519] **제조예 1-1**

[520]



Trz1 1-1_P1 1-1

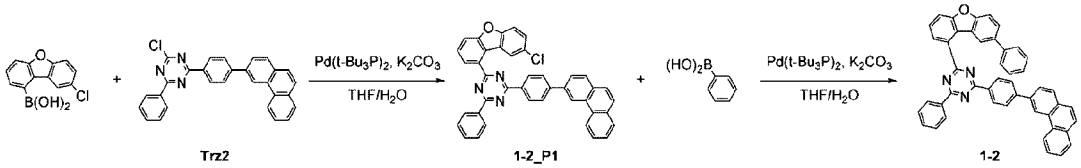
[521] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz1(30 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1_P1을 25.9 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 636)

[522] 화합물 1-1_P1(15 g, 23.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.0 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1을 11.5 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[523]

[524] 제조예 **1-2**

[525]



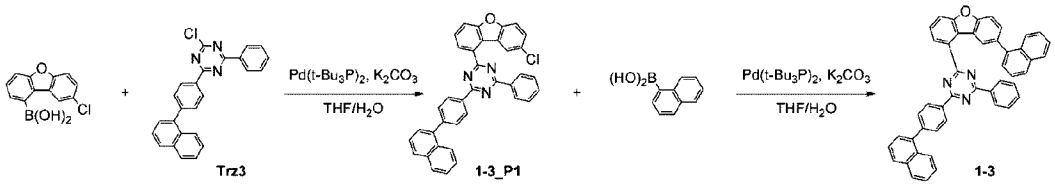
[526] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz2(28.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2_P1을 24.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

[527] 화합물 1-2_P1(15 g, 24.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2를 11.7 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[528]

[529] 제조예 **1-3**

[530]



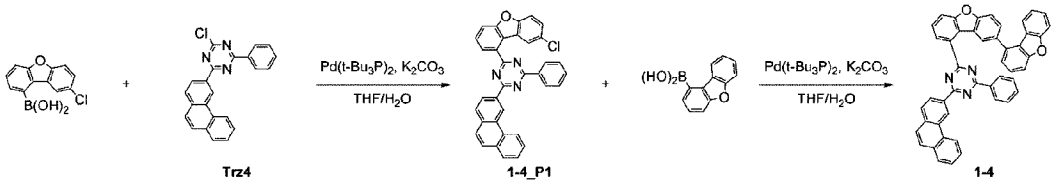
[531] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz3(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3_P1을 23.5 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[532] 화합물 1-3_P1(15 g, 26.8 mmol)와 naphthalen-1-ylboronic acid(4.8 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3을 12.7 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[533]

[534] **제조예 1-4**

[535]



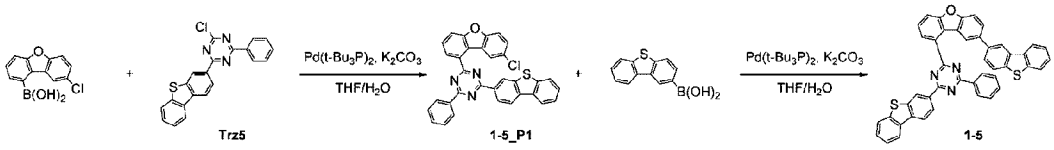
[536] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz4(23.5 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-4_P1을 24 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 534)

[537] 화합물 1-4_P1(15 g, 28.1 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-1-ylboronic acid(6.3 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.7 g, 84.4 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-4를 12.4 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 666)

[538]

[539] **제조예 1-5**

[540]



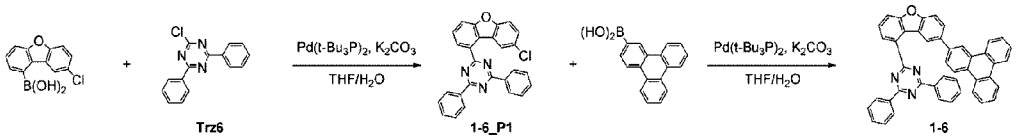
[541] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz5(23.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-5_P1을 23.6 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 540)

[542] 화합물 1-5_P1(15 g, 27.8 mmol)와 dibenzo[b,d]thiophen-2-ylboronic acid(6.7 g, 29.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.5 g, 83.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-5를 12.4 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 688)

[543]

[544] **제조예 1-6**

[545]



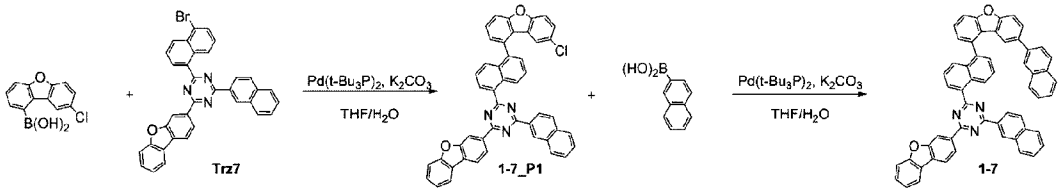
[546] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz6(17.1 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-6_P1을 17.9 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 434)

[547] 화합물 1-6_P1(15 g, 34.6 mmol)와 triphenylen-2-ylboronic acid(9.9 g, 36.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(14.3 g, 103.7 mmol)를 물 43 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고,

물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-6을 14.3 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 626)

[548]

[549] **제조예 1-7**

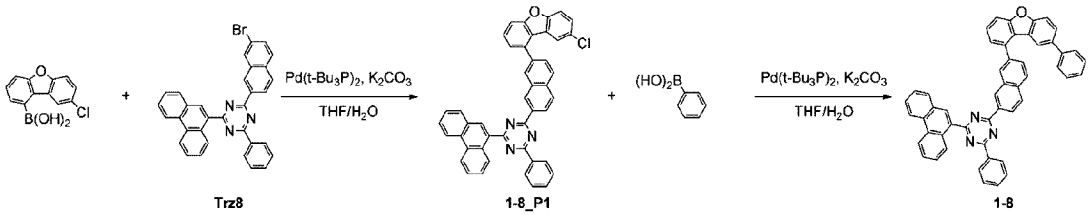
[550] 

[551] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz7(37 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-7_P1을 30.6 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 700)

[552] 화합물 1-7_P1(15 g, 21.4 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(3.9 g, 22.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(8.9 g, 64.3 mmol)를 물 27 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-7을 11.4 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 792)

[553]

[554] **제조예 1-8**

[555] 

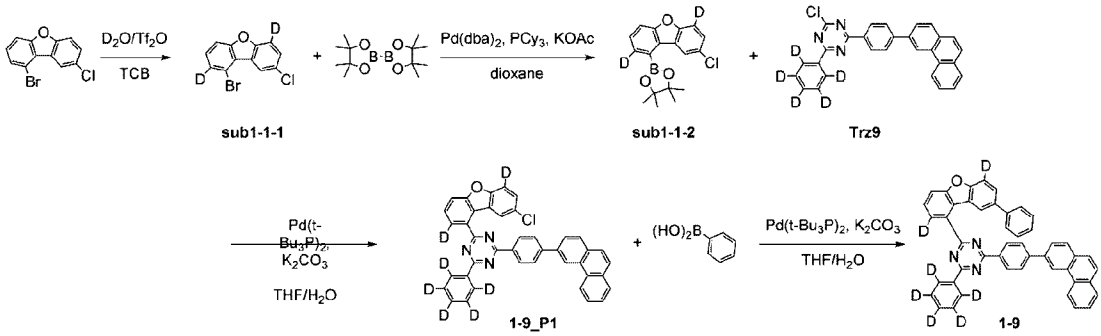
[556] (8-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz8(34.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반

응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-8_P1을 30.1 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 660)

[557] 화합물 1-8_P1(15 g, 22.7 mmol)와 phenylboronic acid(2.9 g, 23.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.4 g, 68.2 mmol)를 물 28 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-8을 10.7 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 702)

[558]

[559] **제조예 1-9**

[560] 

[561] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.1 g, 106.6 mmol)와 Deuterium oxide(10.7 g, 532.8 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-1-1을 6.5 g 제조하였다. (수율 43 %, MS: $[M+H]^+$= 283)

[562] 화합물 sub1-1-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응하

고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-1-2를 11.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

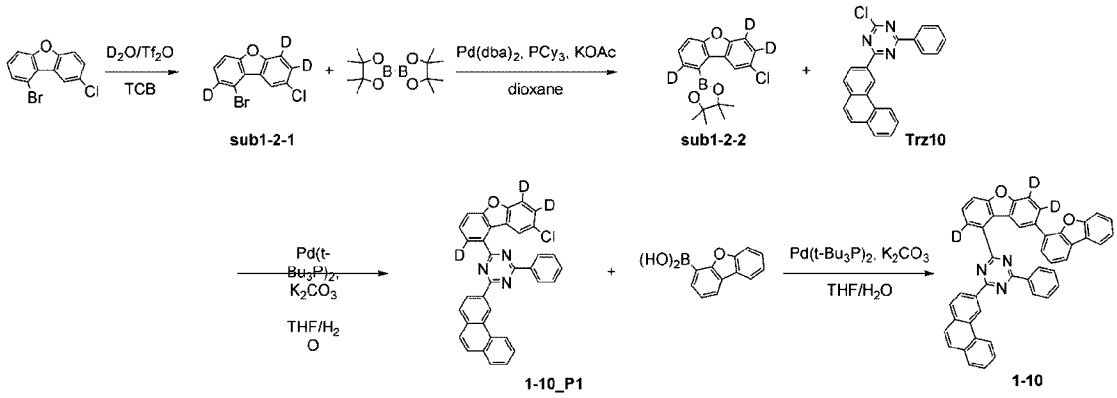
[563] 화합물 sub1-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz9(21.4 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-9_P1을 18.2 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 617)

[564] 화합물 1-9_P1(15 g, 24.3 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.1 g, 72.9 mmol)를 물 30 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-9를 11 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 659)

[565]

[566] **제조예 1-10**

[567]



[568] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.1 g, 159.8 mmol)와 Deuterium oxide(16 g, 799.2 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-

trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-2-1을 5.6 g 제조하였다. (수율 37 %, MS: $[M+H]^+$= 284)

[569] 화합물 sub1-2-1(15 g, 52.7 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 58 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.1 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-2-2를 10.1 g 제조하였다. (수율 58 %, MS: $[M+H]^+$= 332)

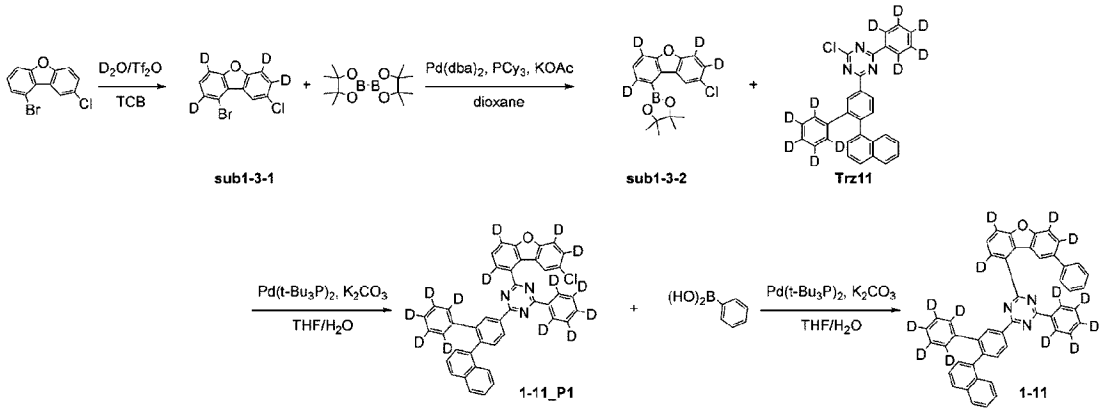
[570] 화합물 sub1-2-2(15 g, 45.2 mmol)와 화합물 Trz10(17.5 g, 47.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 135.7 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-10_P1을 17 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 537)

[571] 화합물 1-10_P1(15 g, 24.3 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.1 g, 72.9 mmol)를 물 30 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-10을 11 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 659)

[572]

[573] **제조예 1-11**

[574]



[575] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-8-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-3-1을 6.4 g 제조하였다. (수율 42 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[576] 화합물 sub1-3-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub1-3-2를 12 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

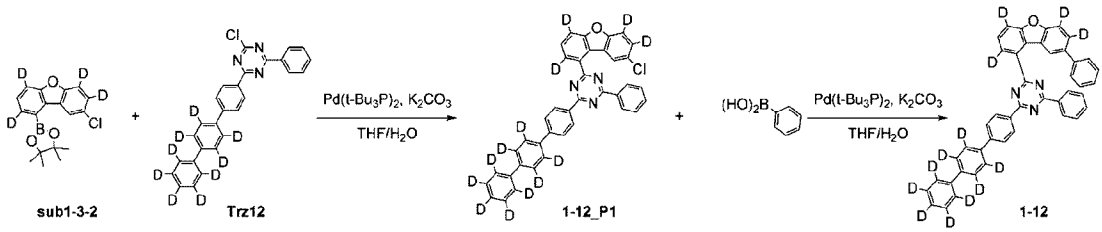
[577] 화합물 sub1-3-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz11(22.7 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-11_P1을 20.2 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$ = 650)

[578] 화합물 1-11_P1(15 g, 23.1 mmol)와 phenylboronic acid(2.9 g, 24.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.6 g, 69.2 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-11을 10.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 692)

[579]

[580] **제조예 1-12**

[581]



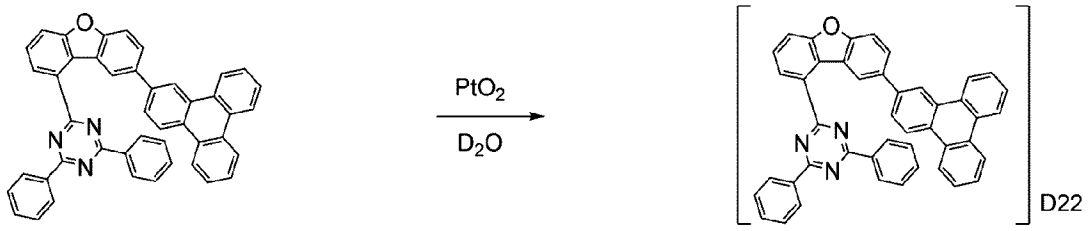
[582] 화합물 sub1-3-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz12(20.3 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-12_P1을 20.2 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$ = 599)

[583] 화합물 1-12_P1(15 g, 25 mmol)와 phenylboronic acid(3.2 g, 26.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.4 g, 75.1 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-12를 11.9 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 641)

[584]

[585] **제조예 1-13**

[586]



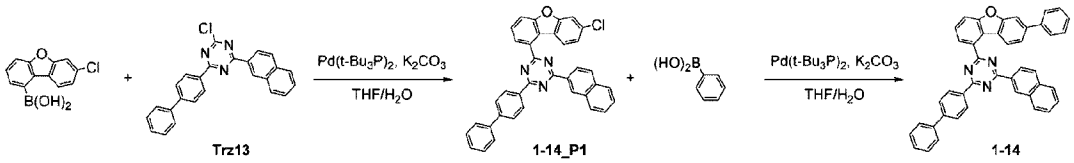
1-6 1-13

[587] 쉐이커 튜브에 화합물 1-6(10 g, 16 mmol), PtO_2(1.1 g, 4.8 mmol), D_2O 80 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-13을 3.9 g 제조하였다. (수율 38 %, MS: $[M+H]^+$= 649)

[588]

[589] **제조예 1-14**

[590]

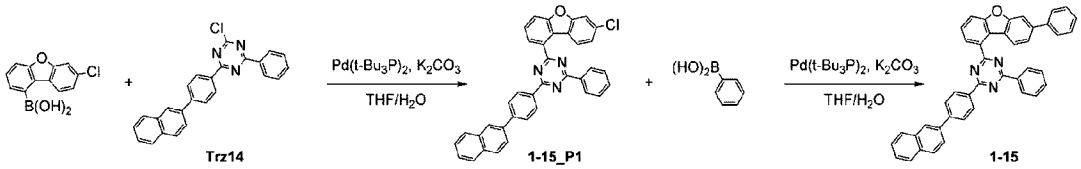


[591] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz13(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-14_P1을 22.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[592] 화합물 1-14_P1(15 g, 26.8 mmol)와 phenylboronic acid(3.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-14를 10.6 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 602)

[593]

[594] **제조예 1-15**

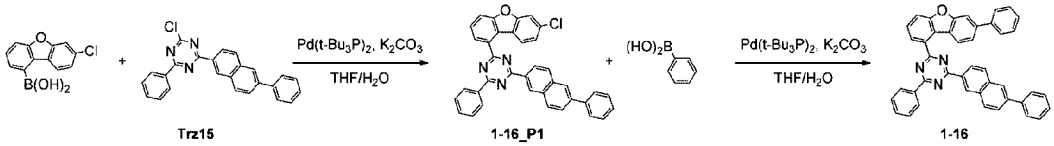
[595] 

[596] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz14(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-15_P1을 25.2 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[597] 화합물 1-15_P1(15 g, 26.8 mmol)와 phenylboronic acid(3.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-15를 11.6 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 602)

[598]

[599] **제조예 1-16**

[600] 

[601] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz15(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-16_P1을 25.2 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

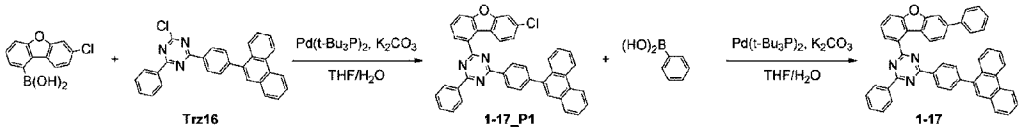
[602] 화합물 1-16_P1(15 g, 26.8 mmol)와 phenylboronic acid(3.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)

를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-16을 12.1 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 602)

[603]

[604] **제조예 1-17**

[605]



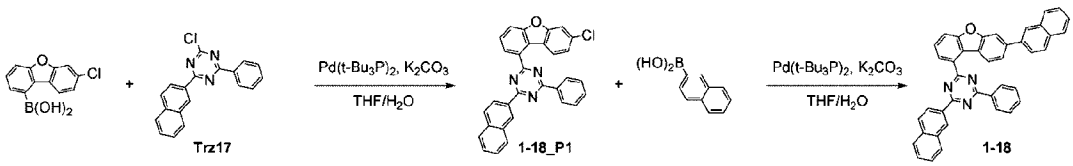
[606] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz16(28.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-17_P1을 25.2 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

[607] 화합물 1-17_P1(15 g, 24.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-17을 11.8 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[608]

[609] **제조예 1-18**

[610]



[611] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz17(20.3 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시

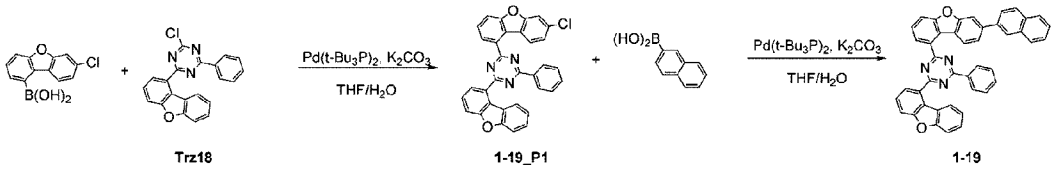
간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-18_P1을 21.8 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 484)

[612] 화합물 1-18_P1(15 g, 31 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5.6 g, 32.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.9 g, 93 mmol)를 물 39 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-18을 12.3 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 576)

[613]

[614] **제조예 1-19**

[615]

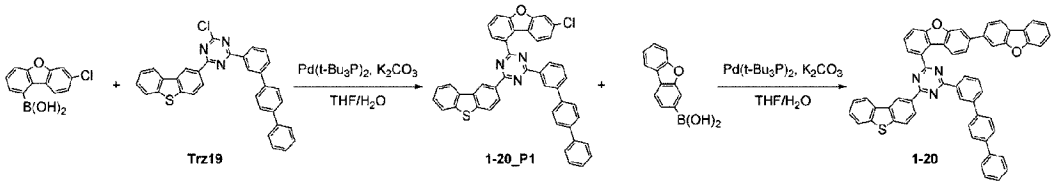


[616] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz18(22.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-19_P1을 21 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 524)

[617] 화합물 1-19_P1(15 g, 28.6 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5.2 g, 30.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.9 g, 85.9 mmol)를 물 36 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-19를 11.4 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 616)

[618]

[619] 제조예 **1-20**

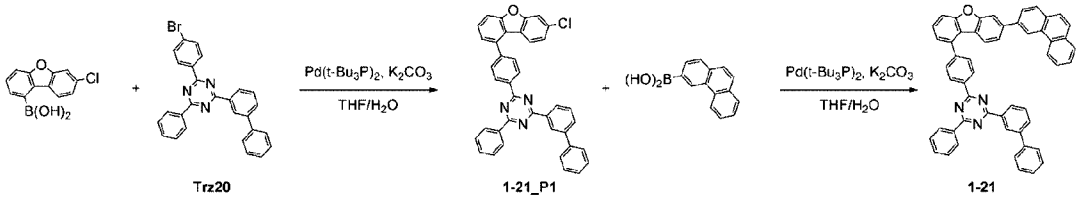
[620] 

[621] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz19(33.6 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-20_P1을 30.3 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 692)

[622] 화합물 1-20_P1(15 g, 21.7 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-3-ylboronic acid(4.8 g, 22.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9 g, 65 mmol)를 물 27 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-20을 12 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 824)

[623]

[624] 제조예 **1-21**

[625] 

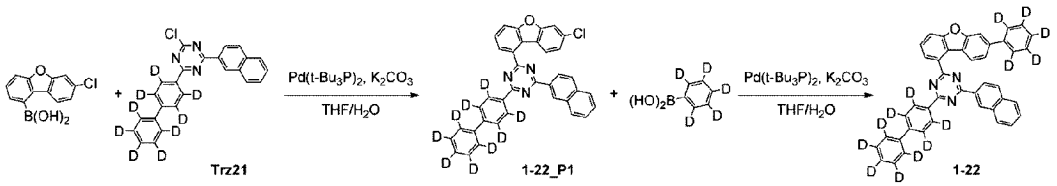
[626] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz20(29.7 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-21_P1을 23.9 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 586)

[627] 화합물 1-21_P1(15 g, 25.6 mmol)와 phenanthren-3-ylboronic acid(6 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 32 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-21을 12.3 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 728)

[628]

[629] **제조예 1-22**

[630]



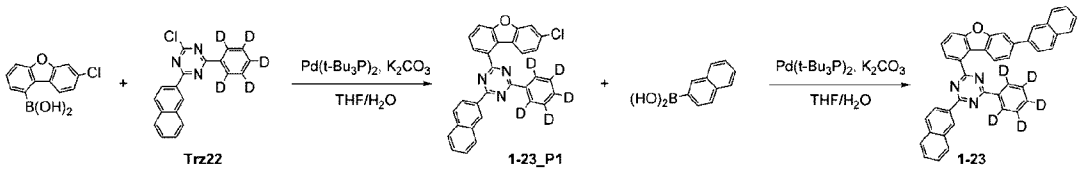
[631] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz21(25.8 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-22_P1을 24.6 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 569)

[632] 화합물 1-22_P1(15 g, 26.4 mmol)와(phenyl-d5)boronic acid(3.5 g, 27.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.9 g, 79.1 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-22를 11.7 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 616)

[633]

[634] **제조예 1-23**

[635]



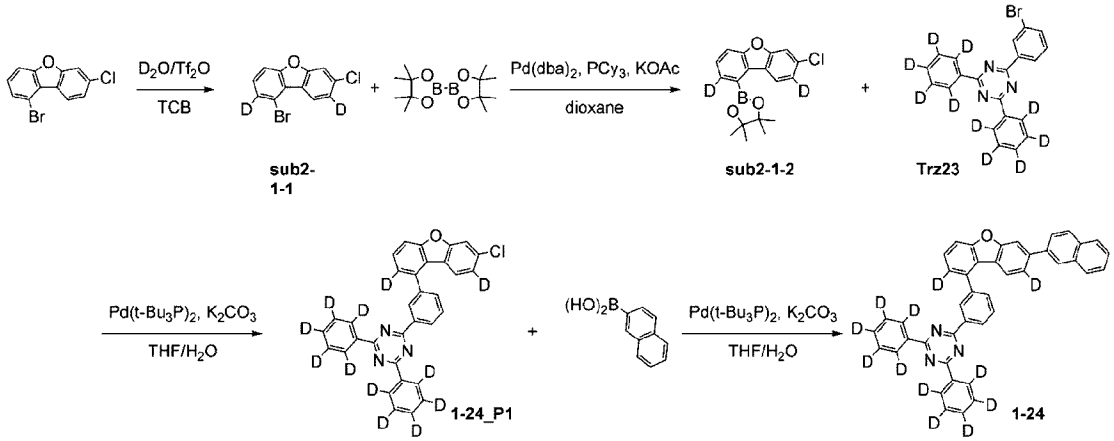
[636] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz22(20.6 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-23_P1을 20.2 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 489)

[637] 화합물 1-23_P1(15 g, 30.7 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5.5 g, 32.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.7 g, 92 mmol)를 물 38 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-23을 12.6 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 581)

[638]

[639] **제조예 1-24**

[640]



[641] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.1 g, 106.6 mmol)와 Deuterium oxide(10.7 g, 532.8 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-7-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-7-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증

류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub2-1-1을 6 g 제조하였다. (수율 40 %, MS: $[M+H]^+$= 283)

[642] 화합물 sub2-1-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub2-1-2를 11.4 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

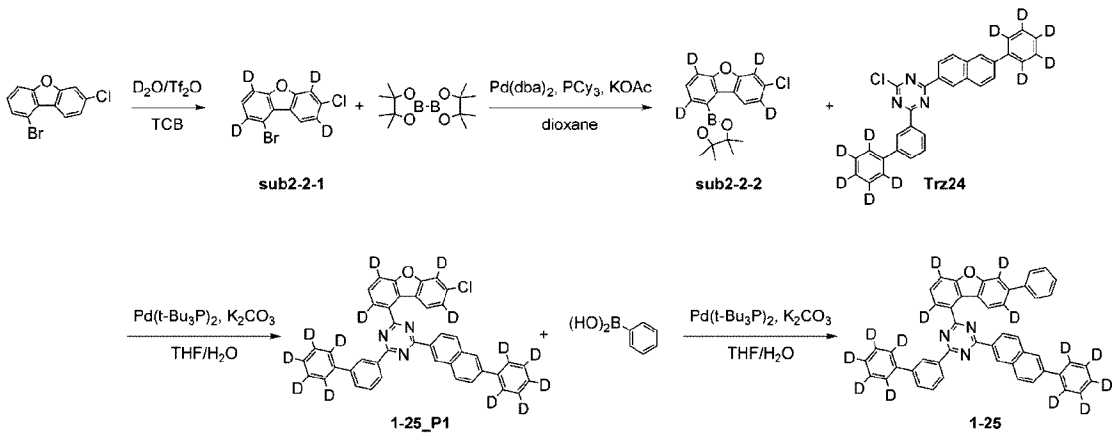
[643] 화합물 sub2-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz23(19 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-24_P1을 17.3 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 522)

[644] 화합물 1-24_P1(15 g, 28.7 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5.2 g, 30.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.9 g, 86.2 mmol)를 물 36 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-24를 12.5 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 614)

[645]

[646] **제조예 1-25**

[647]



[648] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-7-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-7-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub2-2-1을 6.7 g 제조하였다. (수율 44 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[649] 화합물 sub2-2-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub2-2-2를 11.7 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

[650] 화합물 sub2-2-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz24(22.7 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토

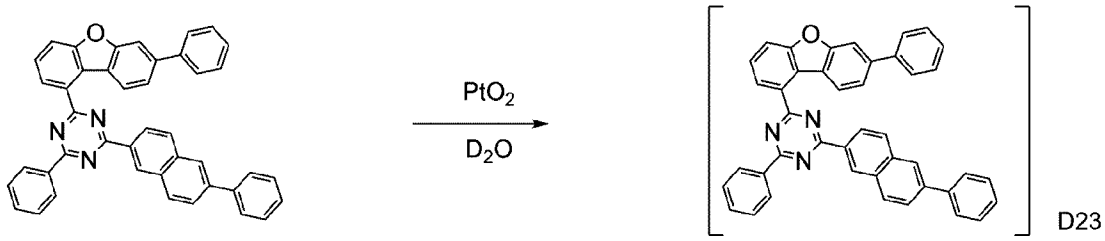
그래피로 정제하여 화합물 1-25_P1을 19.9 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$ = 650)

[651] 화합물 1-25_P1(15 g, 23.1 mmol)와 phenylboronic acid(3 g, 24.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.6 g, 69.2 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium (0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-25를 11.6 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 692)

[652]

[653] **제조예 1-26**

[654]



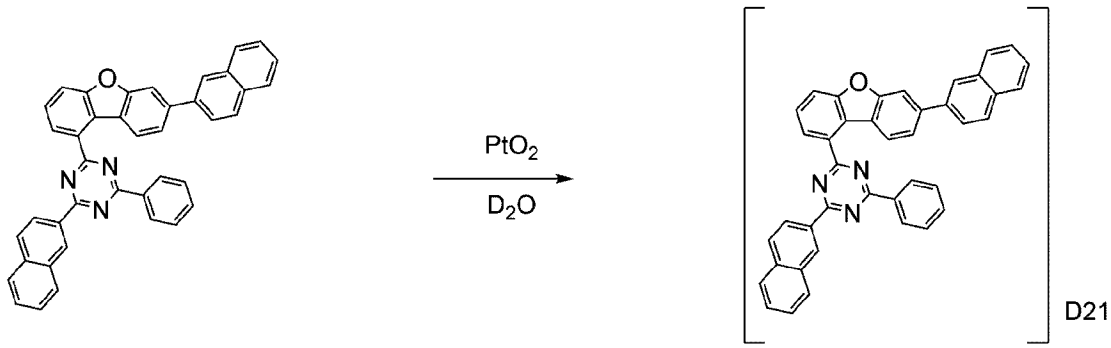
1-16 **1-26**

[655] 쉐이커 튜브에 화합물 1-16(10 g, 16.6 mmol), PtO_2(1.1 g, 5 mmol), D_2O 83 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-26을 3.1 g 제조하였다. (수율 30 %, MS: $[M+H]^+$= 626)

[656]

[657] **제조예 1-27**

[658]



1-18 **1-27**

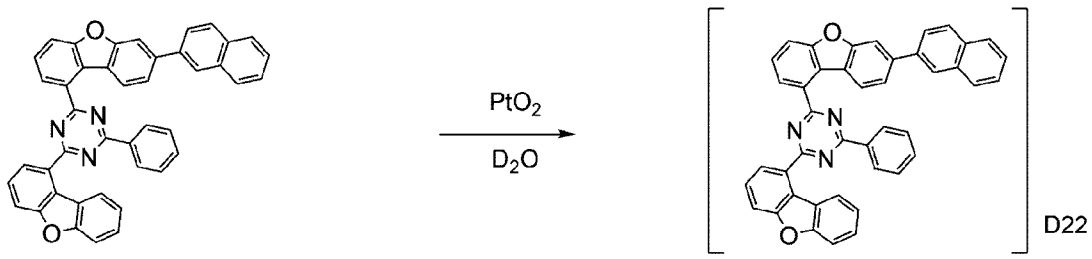
[659] 쉐이커 튜브에 화합물 1-18(10 g, 17.4 mmol), PtO_2(1.2 g, 5.2 mmol), D_2O 87 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액

을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-27을 3.9 g 제조하였다. (수율 38 %, MS: $[M+H]^+$= 598)

[660]

[661] **제조예 1-28**

[662]



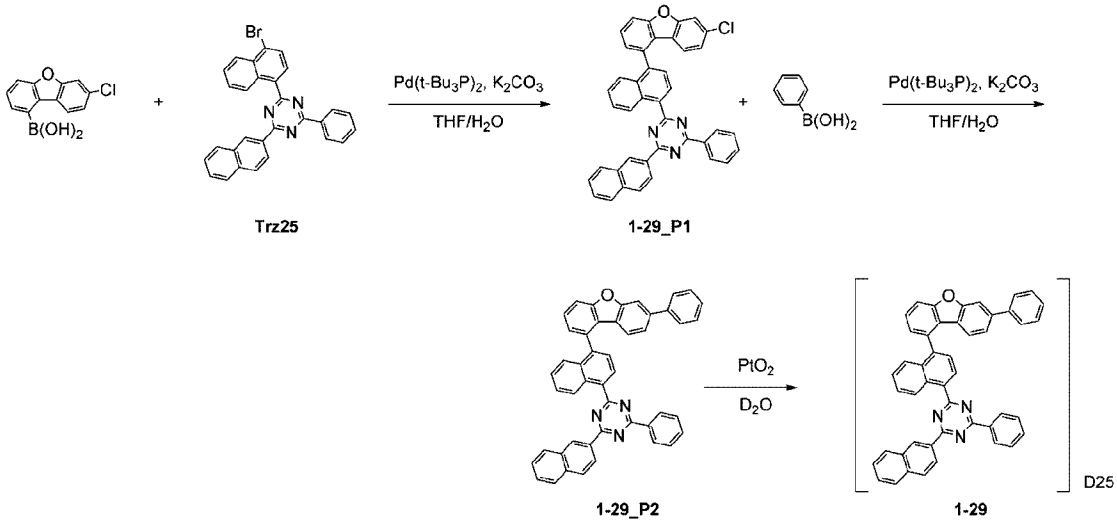
1-19 1-28

[663] 쉐이커 튜브에 화합물 1-19(10 g, 16.2 mmol), PtO_2(1.1 g, 4.9 mmol), D_2O 81 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-28을 4.7 g 제조하였다. (수율 45 %, MS: $[M+H]^+$= 639)

[664]

[665] **제조예 1-29**

[666]



1-29_P2 1-29

[667] (7-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz25(31.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을

실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-29_P1을 24.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

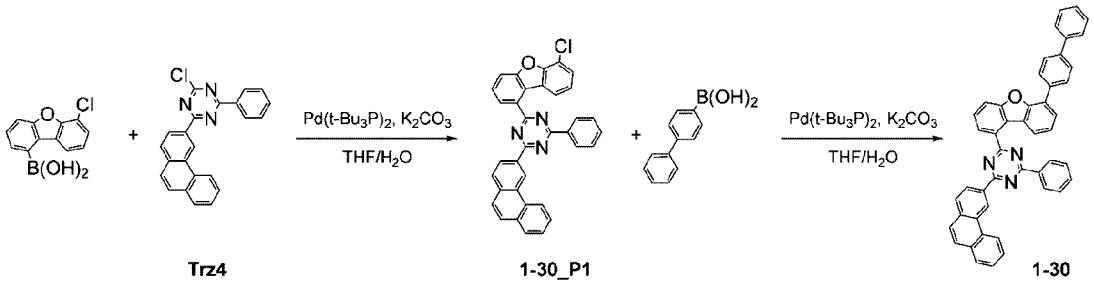
[668] 화합물 1-29_P1(15 g, 24.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-29_P2를 10.6 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[669] 쉐이커 튜브에 화합물 1-29_P2(10 g, 15.3 mmol), PtO_2(1 g, 4.6 mmol), D_2O 77 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-29를 4.6 g 제조하였다. (수율 44 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[670]

[671] **제조예 1-30**

[672]



Trz4 1-30_P1 1-30

[673] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz4(23.5 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-30_P1을 23.4 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 534)

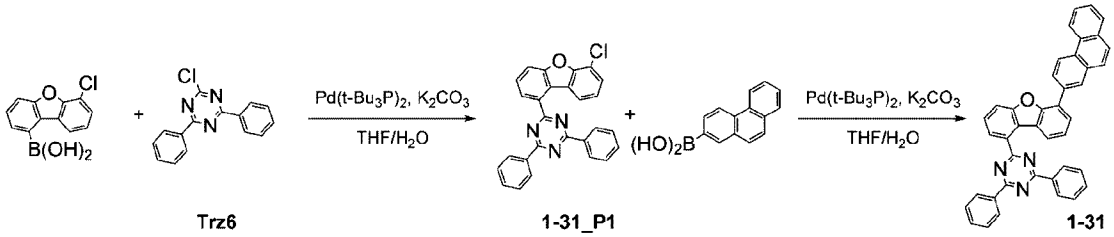
[674] 화합물 1-30_P1(15 g, 28.1 mmol)와 [1,1'-biphenyl]-4-ylboronic acid(5.8 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.6 g, 84.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹

이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-30을 13.4 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[675]

[676] **제조예 1-31**

[677]



Trz6 1-31_P1 1-31

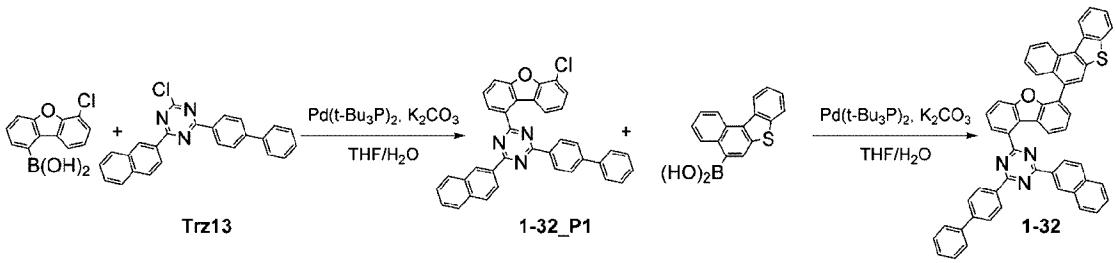
[678] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz6(17.1 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-31_P1을 17.4 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 434)

[679] 화합물 1-31_P1(15 g, 34.6 mmol)와 phenanthren-2-ylboronic acid(8.1 g, 36.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(14.3 g, 103.7 mmol)를 물 43 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-31을 13.3 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 576)

[680]

[681] **제조예 1-32**

[682]



Trz13 1-32_P1 1-32

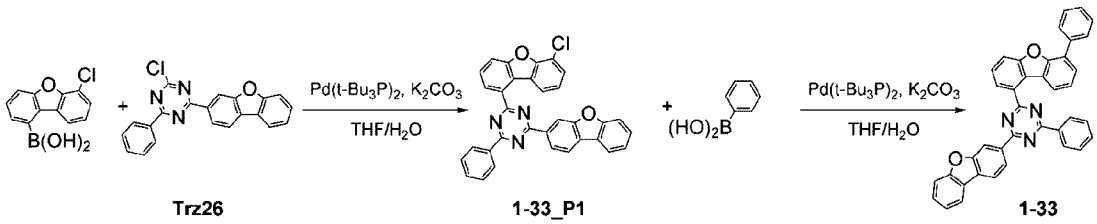
[683] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz13(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-32_P1을 24.8 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[684] 화합물 1-32_P1(15 g, 26.8 mmol)와 benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen-5-ylboronic acid(7.8 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-32를 14.4 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 758)

[685]

[686] **제조예 1-33**

[687]



Trz26 1-33_P1 1-33

[688] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz26(22.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-33_P1을 21.7 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 524)

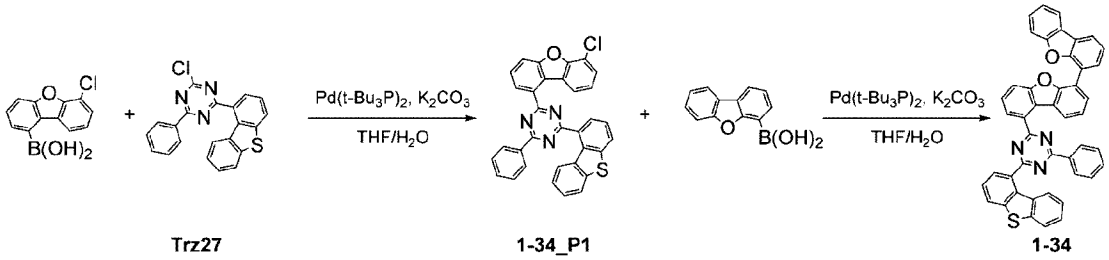
[689] 화합물 1-33_P1(15 g, 28.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.7 g, 30.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.9 g, 85.9 mmol)를 물 36 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)pallad

ium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-33을 11.8 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 566)

[690]

[691] **제조예 1-34**

[692]



Trz27 1-34_P1 1-34

[693] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz27(23.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-34_P1을 24 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 540)

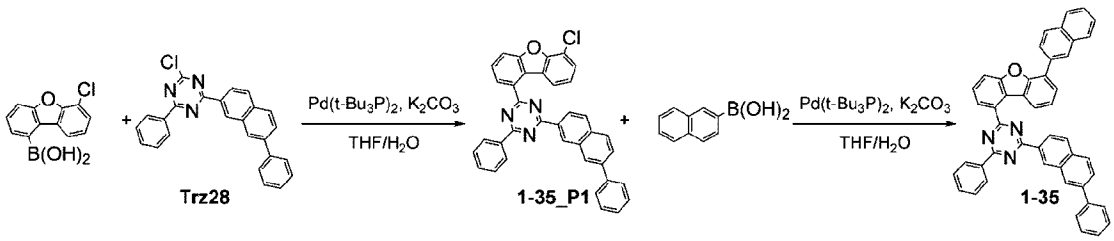
[694] 화합물 1-34_P1(15 g, 27.8 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid(6.2 g, 29.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.5 g, 83.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-34를 12.9 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 672)

[695]

[696]

[697] **제조예 1-35**

[698]



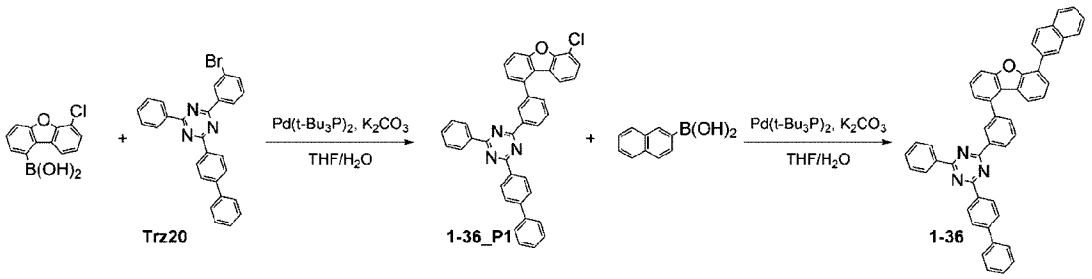
[699] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz28(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-35_P1을 23.8 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[700] 화합물 1-35_P1(15 g, 26.8 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.8 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-35를 12.9 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[701]

[702] **제조예 1-36**

[703]



[704] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz20(29.7 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을

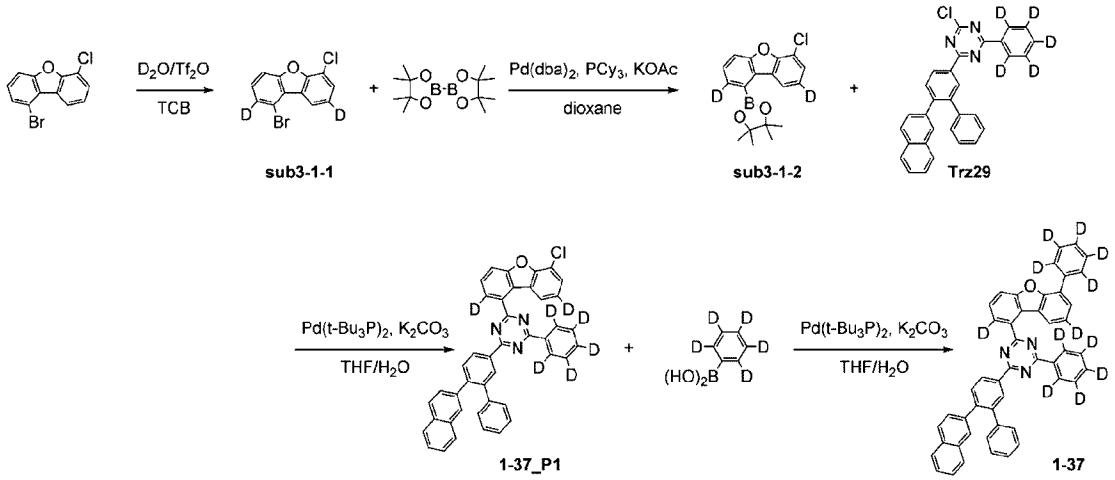
실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-36_P1을 23.9 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 586)

[705] 화합물 1-36_P1(15 g, 25.6 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.6 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 32 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-36을 12.8 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[706]

[707] **제조예 1-37**

[708]



[709] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.1 g, 106.6 mmol)와 Deuterium oxide(10.7 g, 532.8 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-1-1을 6.8 g 제조하였다. (수율 45 %, MS: $[M+H]^+$= 283)

[710] 화합물 sub3-1-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하

고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-1-2를 13.1 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

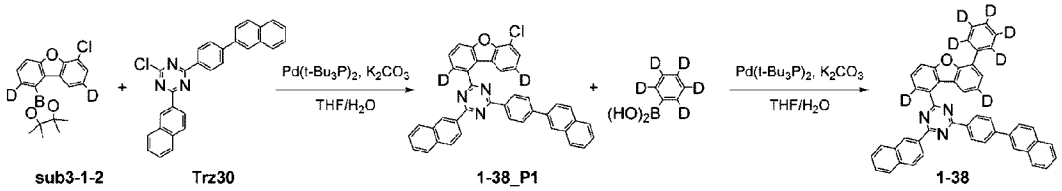
[711] 화합물 sub3-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz29(22.6 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-37_P1을 20.4 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$ = 643)

[712] 화합물 1-37_P1(15 g, 23.3 mmol)와(phenyl-d5)boronic acid(3.1 g, 24.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.7 g, 70 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-37을 11.7 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 690)

[713]

[714] **제조예 1-38**

[715]



sub3-1-2 Trz30 1-38_P1 1-38

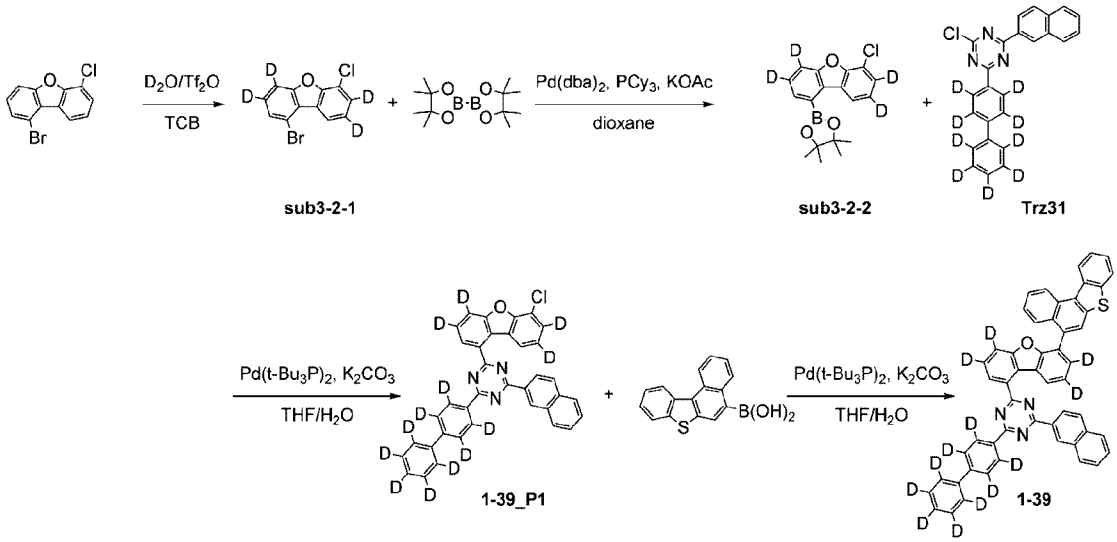
[716] 화합물 sub3-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz30(21.1 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-38_P1을 18 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 612)

[717] 화합물 1-38_P1(15 g, 24.5 mmol)와(phenyl-d5)boronic acid(3.3 g, 25.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.5 mmol)를 물 30 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-38을 11.1 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 659)

[718]

[719] **제조예 1-39**

[720]



[721] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-2-1을 6.5 g 제조하였다. (수율 43 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[722] 화합물 sub3-2-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증

류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-2-2를 13.1 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

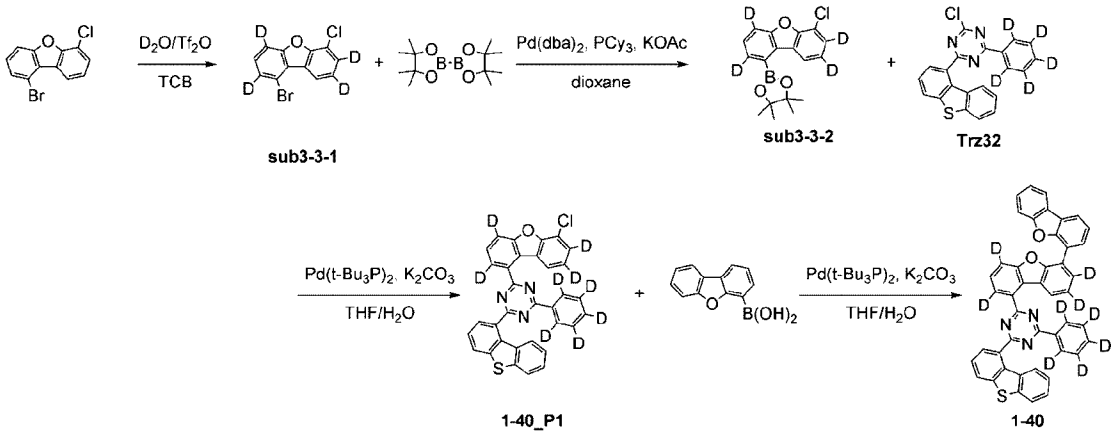
[723] 화합물 sub3-2-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz31(19.1 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-39_P1을 19.1 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$ = 573)

[724] 화합물 1-39_P1(15 g, 26.2 mmol)와 benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen-5-ylboronic acid(7.6 g, 27.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.9 g, 78.5 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-39를 13.7 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 771)

[725]

[726] **제조예 1-40**

[727]



[728] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride

와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-6-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-3-1을 6.4 g 제조하였다. (수율 42 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[729] 화합물 sub3-3-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub3-3-2를 10.8 g 제조하였다. (수율 62 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

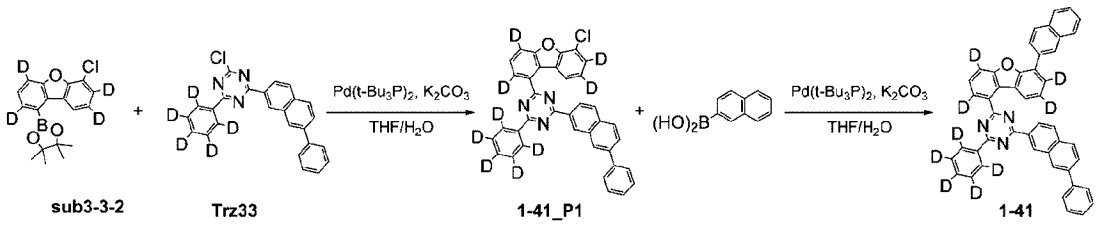
[730] 화합물 sub3-3-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz32(17.9 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-40_P1을 18 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 549)

[731] 화합물 1-40_P1(15 g, 27.4 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid(6.1 g, 28.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.3 g, 82.1 mmol)를 물 34 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-40을 12.3 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 681)

[732]

[733] **제조예 1-41**

[734]



sub3-3-2 Trz33 1-41_P1 1-41

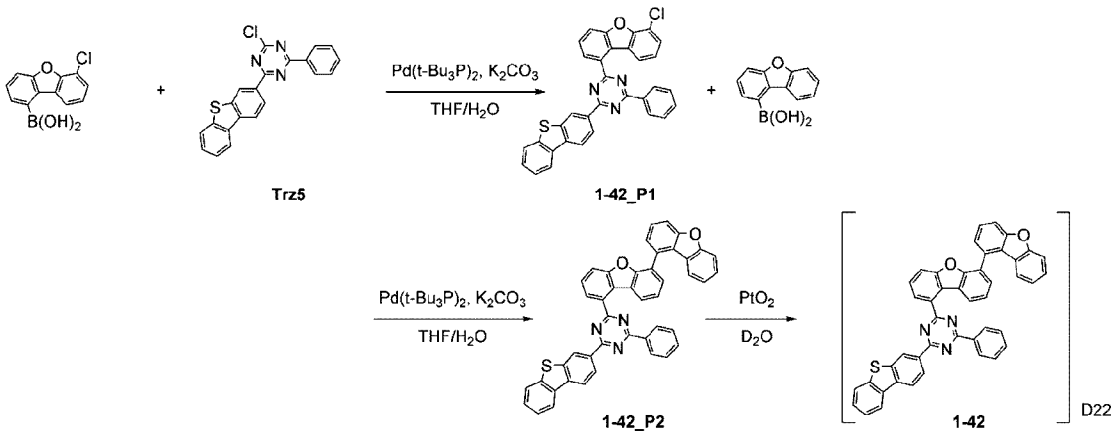
[735] 화합물 sub3-3-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz33(18.9 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-41_P1을 19 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 569)

[736] 화합물 1-41_P1(15 g, 26.4 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.8 g, 27.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.9 g, 79.1 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-41을 12.5 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 661)

[737]

[738] **제조예 1-42**

[739]



Trz5 1-42_P1 1-42_P2 1-42

[740] (6-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz5(23.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반

응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-42_P1을 23.3 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 540)

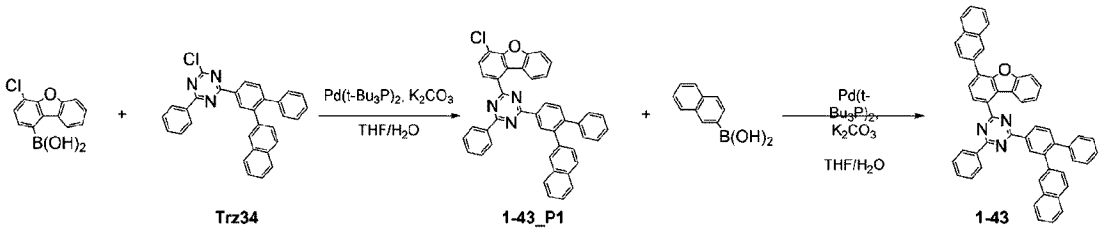
[741] 화합물 1-42_P1(15 g, 23.3 mmol)와(phenyl-d5)boronic acid(3.1 g, 24.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.7 g, 70 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-42_P2를 11.3 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 690)

[742] 쉐이커 튜브에 화합물 1-42_P2(10 g, 14.9 mmol), PtO_2(1 g, 4.5 mmol), D_2O 74 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-42를 3.8 g 제조하였다. (수율 37 %, MS: $[M+H]^+$= 695)

[743]

[744] **제조예 1-43**

[745]



[746] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz34(30 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-43_P1을 26.7 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 636)

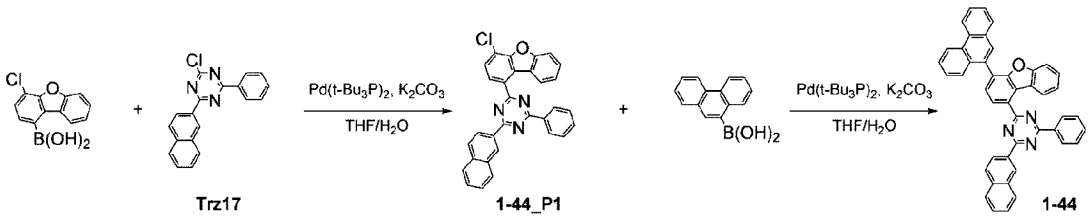
[747] 화합물 1-43_P1(15 g, 23.6 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.3 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphin

e)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-43을 12.7 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 728)

[748]

[749] **제조예 1-44**

[750]



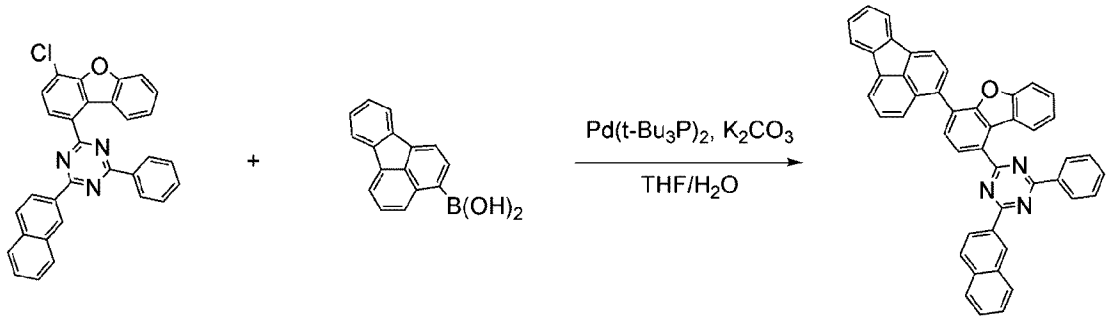
[751] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz17(20.3 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-44_P1을 19.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 484)

[752] 화합물 1-44_P1(15 g, 31 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid(7.2 g, 32.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.9 g, 93.1 mmol)를 물 39 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-44를 14.2 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 626)

[753]

[754] **제조예 1-45**

[755]



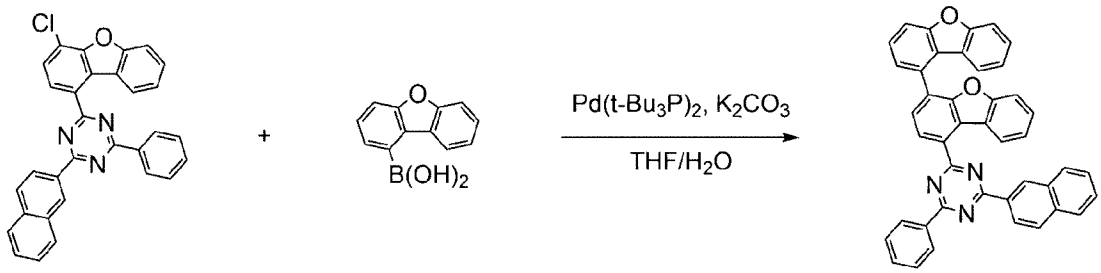
1-44_P1 1-45

[756] 화합물 1-44_P1(15 g, 31 mmol)와 fluoranthen-3-ylboronic acid(8 g, 32.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.9 g, 93.1 mmol)를 물 39 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-45를 13.3 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 650)

[757]

[758] **제조예 1-46**

[759]



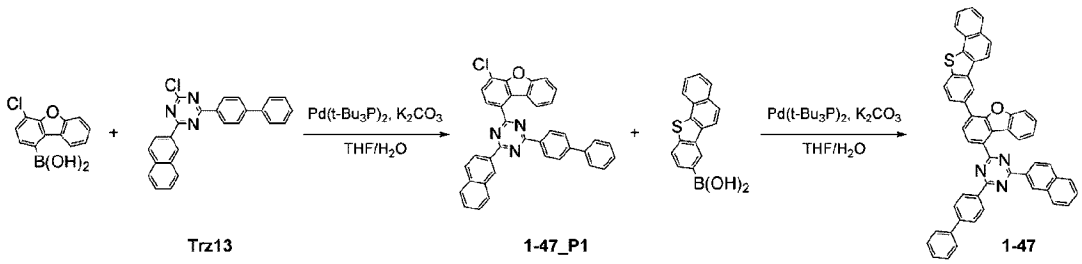
1-44_P1 1-46

[760] 화합물 1-44_P1(15 g, 31 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-1-ylboronic acid(6.9 g, 32.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.9 g, 93.1 mmol)를 물 39 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-46을 13.8 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 616)

[761]

[762] **제조예 1-47**

[763]



Trz13 1-47_P1 1-47

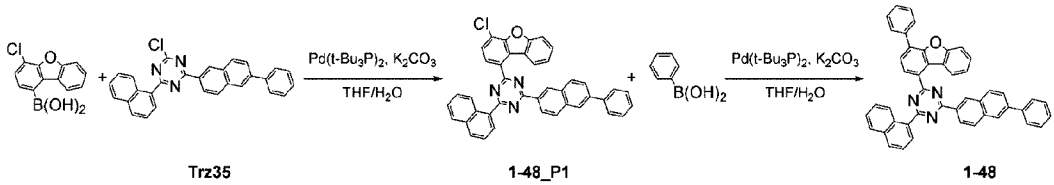
[764] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz13(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-47_P1을 25.5 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[765] 화합물 1-47_P1(15 g, 26.8 mmol)와 benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen-8-ylboronic acid(7.8 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-47을 13.4 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 758)

[766]

[767] **제조예 1-48**

[768]



Trz35 1-48_P1 1-48

[769] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz35(28.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을

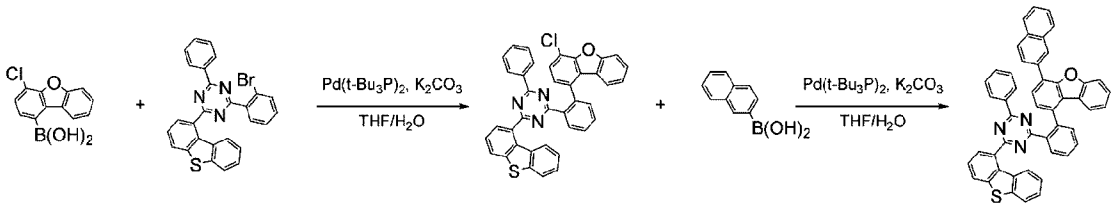
실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-48_P1을 27.4 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

[770] 화합물 1-48_P1(15 g, 24.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-48을 10.6 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[771]

[772] **제조예 1-49**

[773]



Trz36 1-49_P1 1-49

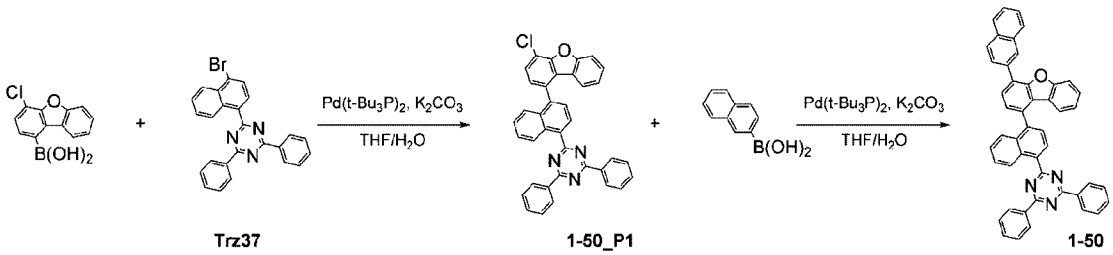
[774] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz36(31.6 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-49_P1을 27.7 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 616)

[775] 화합물 1-49_P1(15 g, 24.3 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.4 g, 25.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.1 g, 73 mmol)를 물 30 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-49를 12.4 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 708)

[776]

[777] **제조예 1-50**

[778]



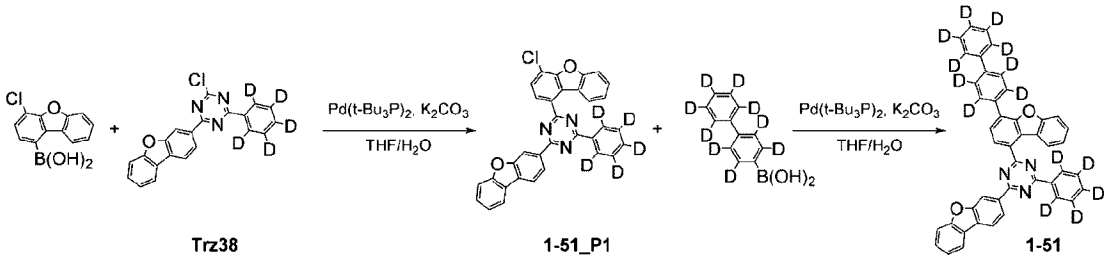
[779] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz37(28 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-50_P1을 24.2 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[780] 화합물 1-50_P1(15 g, 26.8 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.8 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-50을 11.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[781]

[782] **제조예 1-51**

[783]



[784] (4-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz38(23.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을

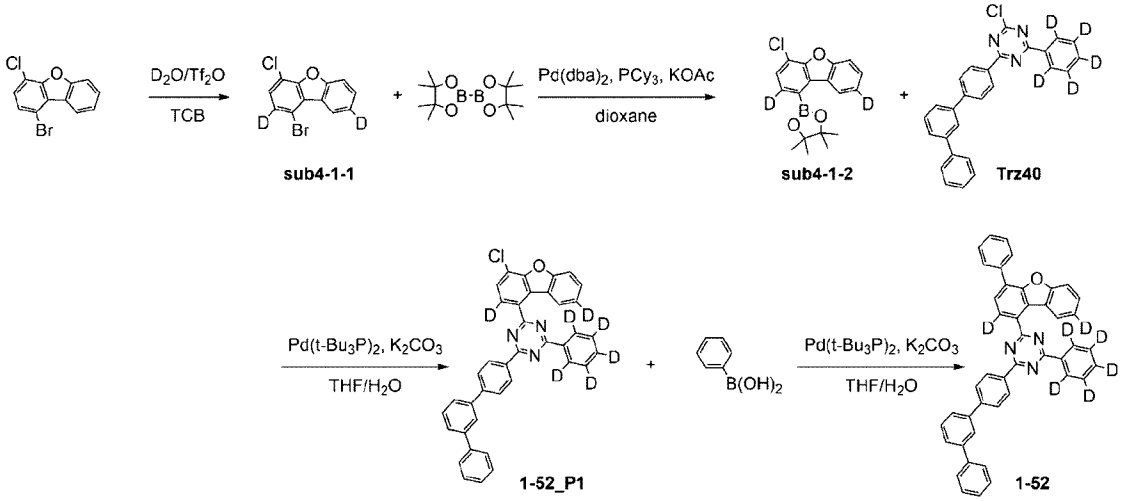
실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-51_P1을 21.5 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 529)

[785] 화합물 1-51_P1(15 g, 28.4 mmol)와([1,1'-biphenyl]-4-yl-d9)boronic acid(6.2 g, 29.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.8 g, 85.1 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-51을 12.3 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 656)

[786]

[787] **제조예 1-52**

[788]



[789] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.1 g, 106.6 mmol)와 Deuterium oxide(10.7 g, 532.8 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-1-1을 6.5 g 제조하였다. (수율 43 %, MS: $[M+H]^+$= 283)

[790] 화합물 sub4-1-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g,

1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-1-2를 10.8 g 제조하였다. (수율 62 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

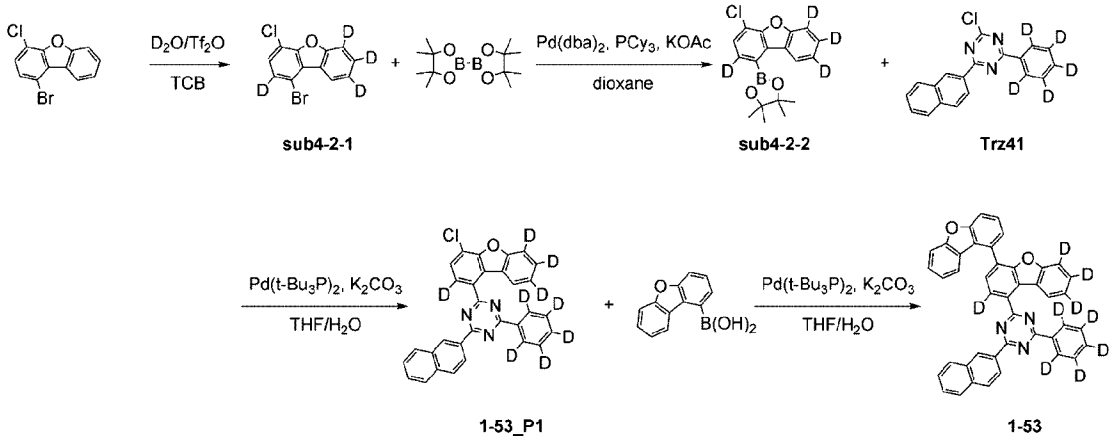
[791] 화합물 sub4-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz40(20.2 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-52_P1을 19.9 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$ = 594)

[792] 화합물 1-52_P1(15 g, 25.3 mmol)와 phenylboronic acid(3.2 g, 26.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.5 g, 75.9 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)pallad ium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-52를 11.7 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 635)

[793]

[794] **제조예 1-53**

[795]



[796] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene

120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-2-1을 5.3 g 제조하였다. (수율 35 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[797] 화합물 sub4-2-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-2-2를 11 g 제조하였다. (수율 63 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

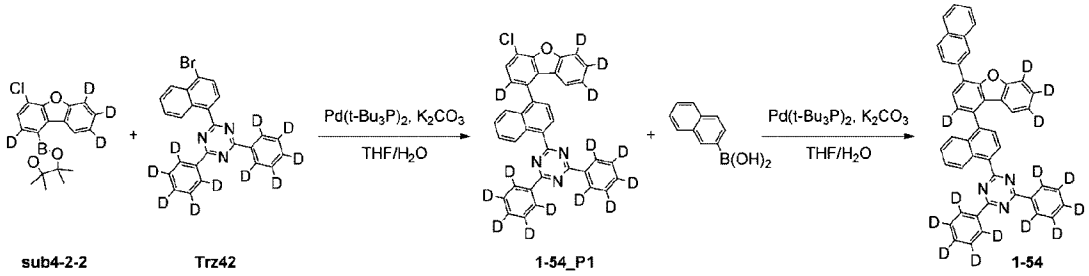
[798] 화합물 sub4-2-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz41(15.8 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-53_P1을 16.6 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$ = 493)

[799] 화합물 1-53_P1(15 g, 30.4 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-1-ylboronic acid(6.8 g, 31.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.6 g, 91.3 mmol)를 물 38 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-53을 13.1 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 625)

[800]

[801] **제조예 1-54**

[802]



sub4-2-2 Trz42 1-54_P1 1-54

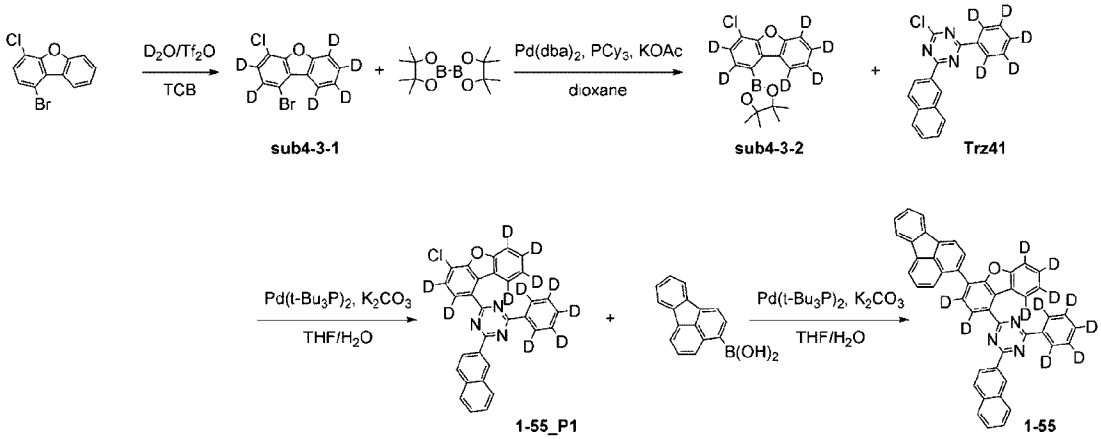
[803] 화합물 sub4-2-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz42(21.2 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-54_P1을 18.4 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$ = 574)

[804] 화합물 1-54_P1(15 g, 26.1 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.7 g, 27.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.8 g, 78.4 mmol)를 물 32 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphi ne)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-54를 11.6 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 666)

[805]

[806] **제조예 1-55**

[807]



sub4-3-1 sub4-3-2 Trz41 1-55_P1 1-55

[808] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(90.2 g, 319.7 mmol)와 Deuterium oxide(32 g, 1598.4 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene

120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-4-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 18 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-3-1을 5.8 g 제조하였다. (수율 38 %, MS: $[M+H]^+$= 287)

[809] 화합물 sub4-3-1(15 g, 52.2 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.6 g, 57.4 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.2 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.1 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub4-3-2를 12.9 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 335)

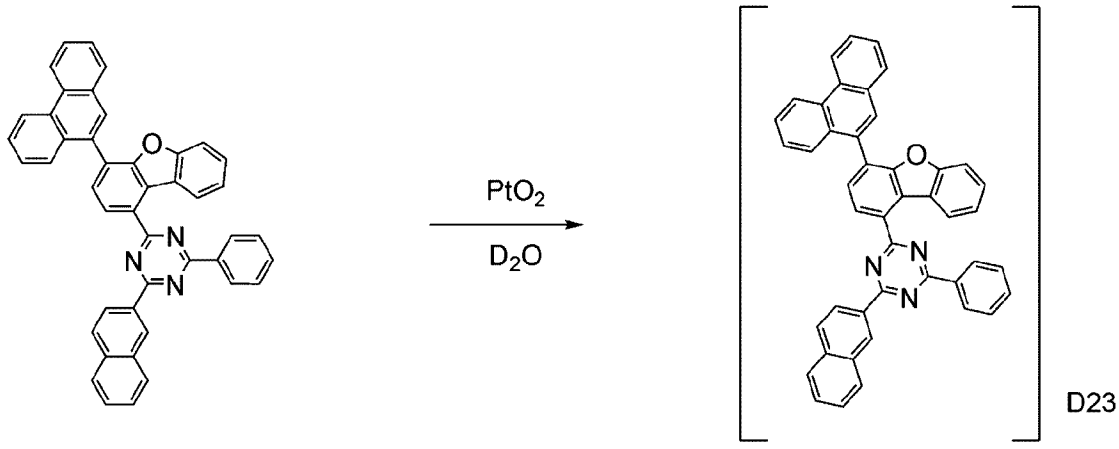
[810] 화합물 sub4-3-2(15 g, 44.8 mmol)와 화합물 Trz41(15.7 g, 47.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.6 g, 134.5 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-55_P1을 16.2 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$ = 495)

[811] 화합물 1-55_P1(15 g, 30.3 mmol)와 fluoranthen-3-ylboronic acid(7.8 g, 31.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.6 g, 90.9 mmol)를 물 38 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-55를 15 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: $[M+H]^+$= 661)

[812]

[813] **제조예 1-56**

[814]



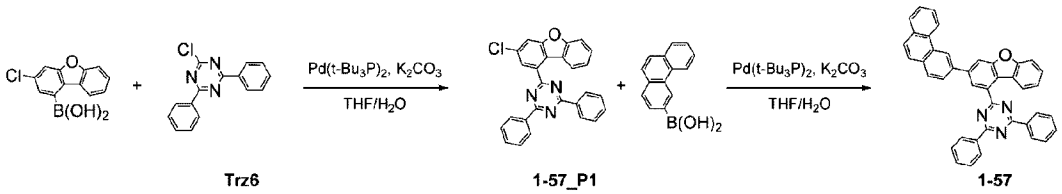
1-44 1-56

[815] 쉐이커 튜브에 화합물 1-44(10 g, 16 mmol), PtO_2(1.1 g, 4.8 mmol), D_2O 80 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-56을 3.9 g 제조하였다. (수율 38 %, MS: $[M+H]^+$= 650)

[816]

[817] **제조예 1-57**

[818]



Trz6 1-57_P1 1-57

[819] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz6(17.1 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-57_P1을 19 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 434)

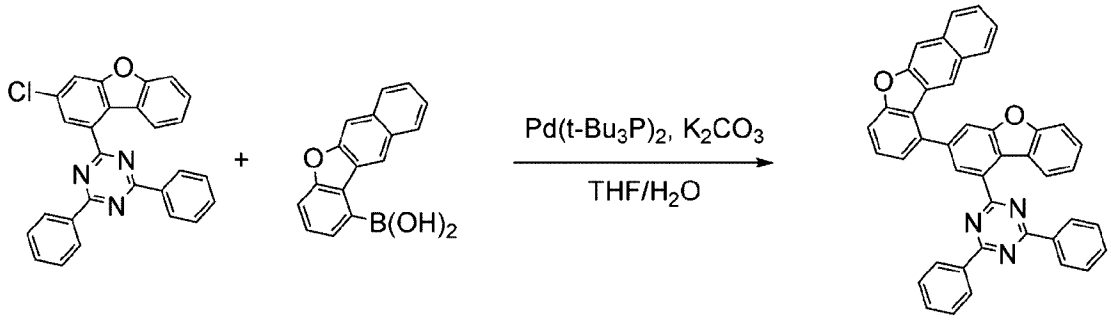
[820] 화합물 1-57_P1(15 g, 34.6 mmol)와 phenanthren-3-ylboronic acid(8.1 g, 36.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(14.3 g, 103.7 mmol)를 물 43 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교

반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-57을 14.1 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: [M+H]$^+$= 576)

[821]

[822] 제조예 **1-58**

[823]



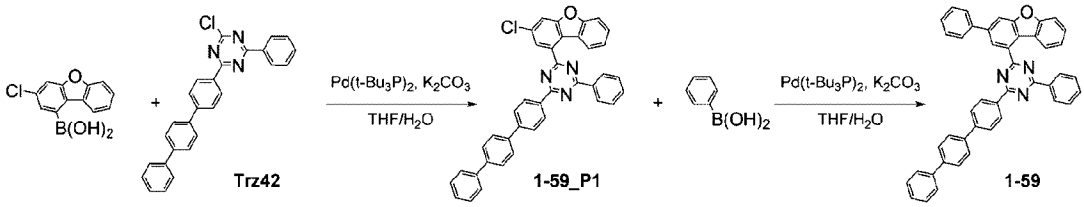
1-57_P1 **1-58**

[824] 화합물 1-57_P1(15 g, 34.6 mmol)와 naphtho[2,3-b]benzofuran-1-ylboronic acid(9.5 g, 36.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(14.3 g, 103.7 mmol)를 물 43 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-58을 16 g 제조하였다. (수율 75 %, MS: [M+H]$^+$= 616)

[825]

[826] 제조예 **1-59**

[827]



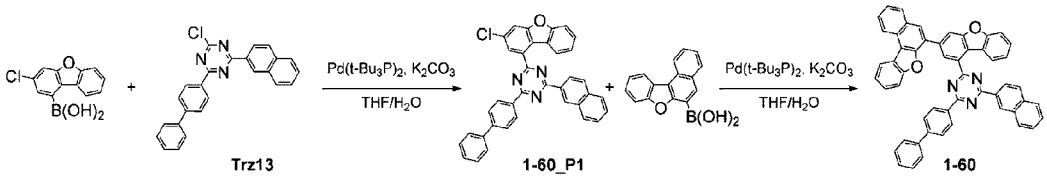
[828] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz42(26.8 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-59_P1을 26.4 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: [M+H]$^+$= 586)

[829] 화합물 1-59_P1(15 g, 25.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.3 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 32 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-59를 10.6 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 628)

[830]

[831] **제조예 1-60**

[832]



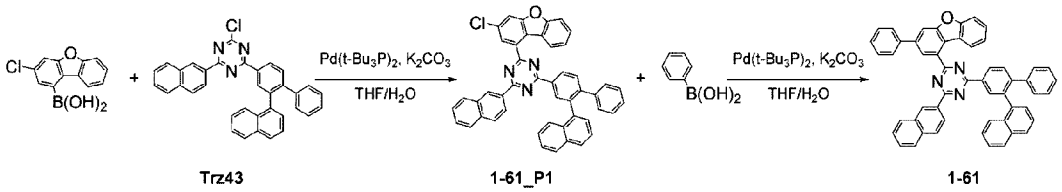
[833] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz13(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-60_P1을 25.2 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

[834] 화합물 1-60_P1(15 g, 26.8 mmol)와 naphtho[2,1-b]benzofuran-6-ylboronic acid(7.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-60을 14.5 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 742)

[835]

[836] **제조예 1-61**

[837]



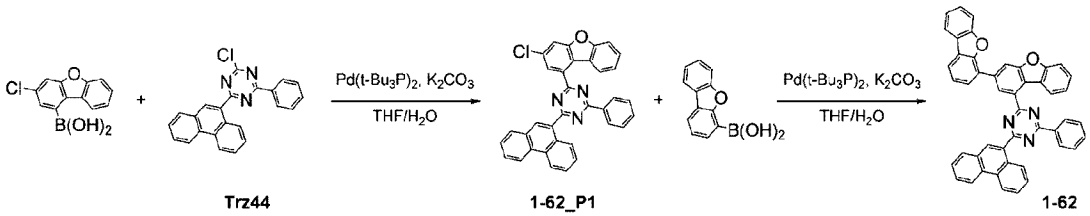
[838] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz43(33.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-61_P1을 29.6 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 686)

[839] 화합물 1-61_P1(15 g, 21.9 mmol)와 phenylboronic acid(2.8 g, 23 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.1 g, 65.6 mmol)를 물 27 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium (0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-61을 11.3 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 758)

[840]

[841] **제조예 1-62**

[842]



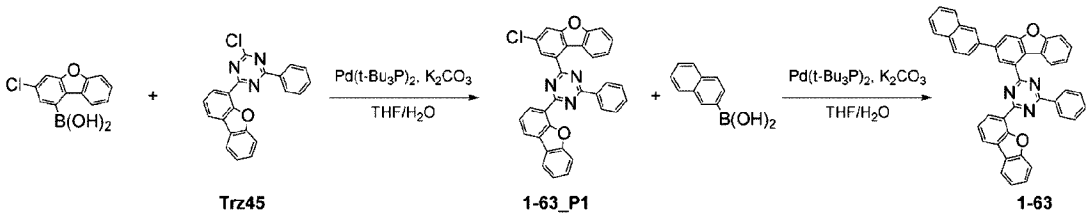
[843] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz44(23.5 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-62_P1을 22.7 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 534)

[844] 화합물 1-62_P1(15 g, 28.1 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid(6.3 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.6 g, 84.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-62를 12.9 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 666)

[845]

[846] **제조예 1-63**

[847]

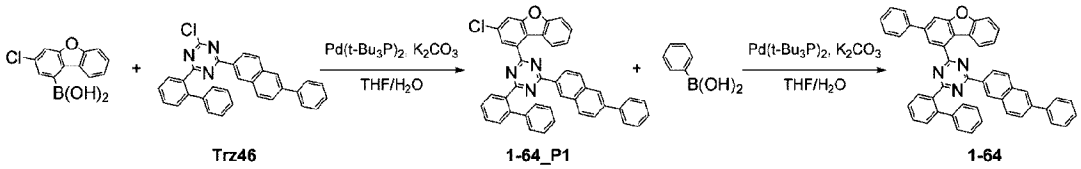


[848] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz45(22.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-63_P1을 21.3 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 524)

[849] 화합물 1-63_P1(15 g, 28.6 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5.2 g, 30.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.9 g, 85.9 mmol)를 물 36 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-63을 12.7 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 616)

[850]

[851] **제조예 1-64**

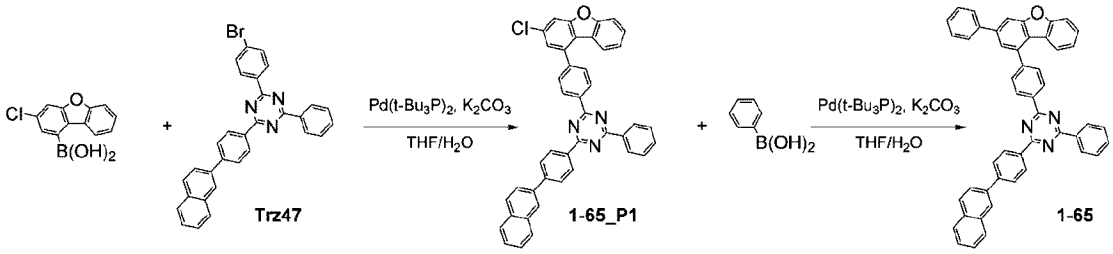
[852] 

[853] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz46(30 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-64_P1을 25.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 636)

[854] 화합물 1-64_P1(15 g, 23.6 mmol)와 phenylboronic acid(3 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium (0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-64를 10.7 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[855]

[856] **제조예 1-65**

[857] 

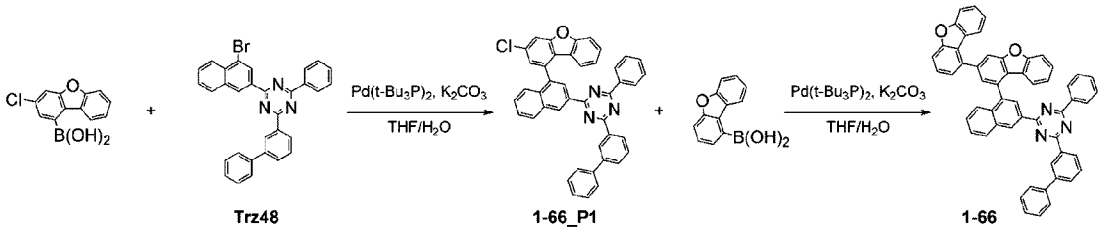
[858] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz47(32.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-65_P1을 26.3 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 636)

[859] 화합물 1-65_P1(15 g, 23.6 mmol)와 phenylboronic acid(3 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium (0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-65를 10.5 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[860]

[861] **제조예 1-66**

[862]



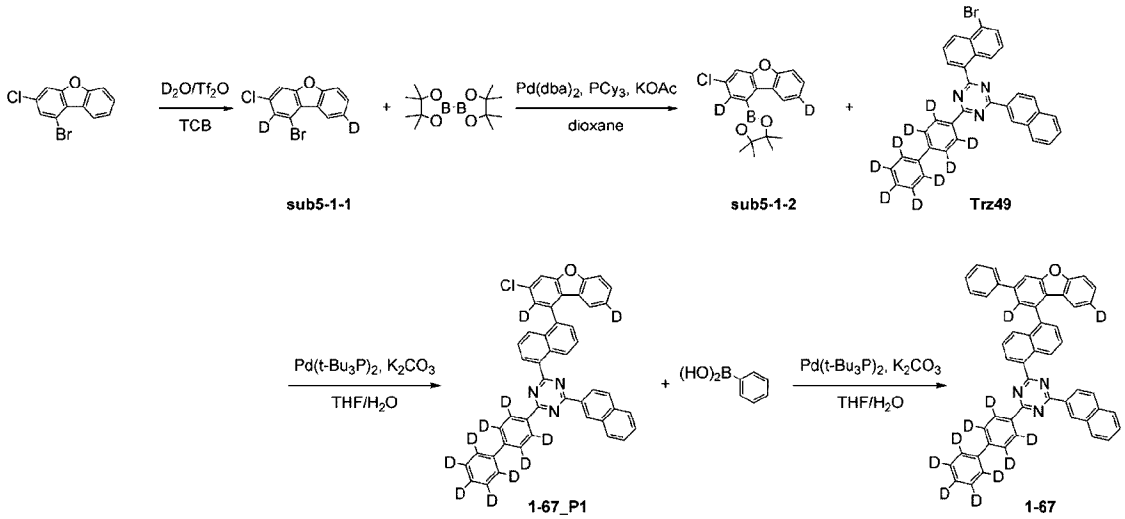
[863] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz48(32.9 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-66_P1을 25.9 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 636)

[864] 화합물 1-66_P1(15 g, 23.6 mmol)와 dibenzo[b,d]furan-1-ylboronic acid(5.2 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 29 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-66을 12.1 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 768)

[865]

[866] **제조예 1-67**

[867]



[868] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.1 g, 106.6 mmol)와 Deuterium oxide(10.7 g, 532.8 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub5-1-1을 6 g 제조하였다. (수율 40 %, MS: $[M+H]^+$= 283)

[869] 화합물 sub5-1-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub5-1-2를 9.8 g 제조하였다. (수율 56 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

[870] 화합물 sub5-1-2(15 g, 45.4 mmol)와 화합물 Trz49(27.3 g, 47.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.8 g, 136.1 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한

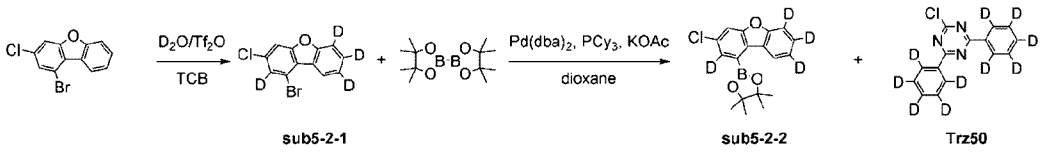
후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-67_P1을 21.8 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$ = 698)

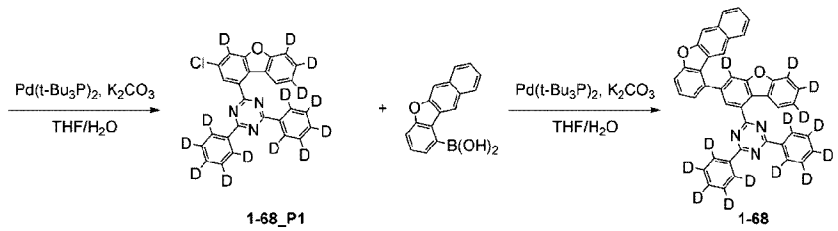
[871] 화합물 1-67_P1(15 g, 21.5 mmol)와 phenylboronic acid(2.8 g, 22.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(8.9 g, 64.5 mmol)를 물 27 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-67을 11.6 g 제조하였다. (수율 73 %, MS: $[M+H]^+$= 739)

[872]

[873] **제조예 1-68**

[874]





[875] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub5-2-1을 6.2 g 제조하였다. (수율 41 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[876] 화합물 sub5-2-1(15 g, 52.9 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.8 g, 58.2 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.8 g, 79.4 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하

고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub5-2-2를 10.8 g 제조하였다. (수율 62 %, MS: $[M+H]^+$= 331)

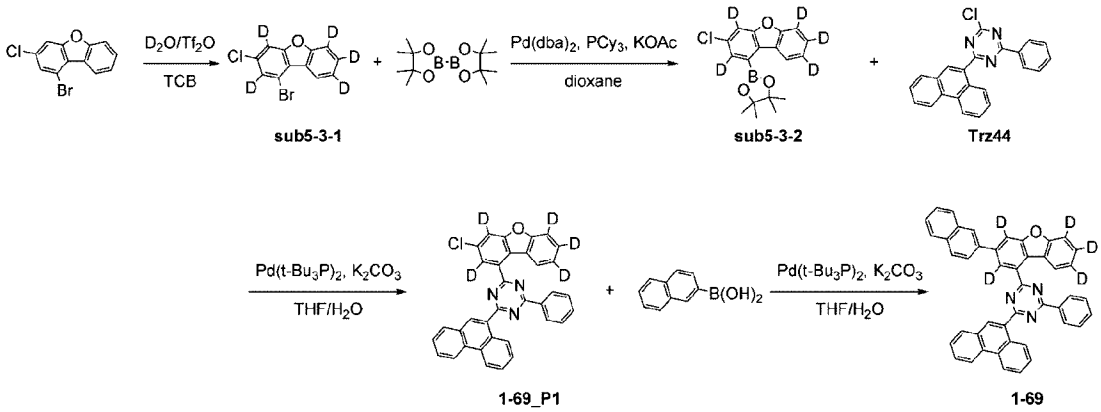
[877] 화합물 sub5-2-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz50(13.2 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-68_P1을 13.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$ = 448)

[878] 화합물 1-68_P1(15 g, 33.5 mmol)와 naphtho[2,3-b]benzofuran-1-ylboronic acid(9.2 g, 35.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(13.9 g, 100.5 mmol)를 물 42 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-68을 15.6 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 630)

[879]

[880] **제조예 1-69**

[881]



[882] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(75.2 g, 266.4 mmol)와 Deuterium oxide(26.7 g, 1332 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride

와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-3-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 12 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 ub5-3-1을 5.6 g 제조하였다. (수율 37 %, MS: $[M+H]^+$= 286)

[883] 화합물 sub5-3-1(15 g, 52.3 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.6 g, 57.6 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.5 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.1 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub5-3-2를 12 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 334)

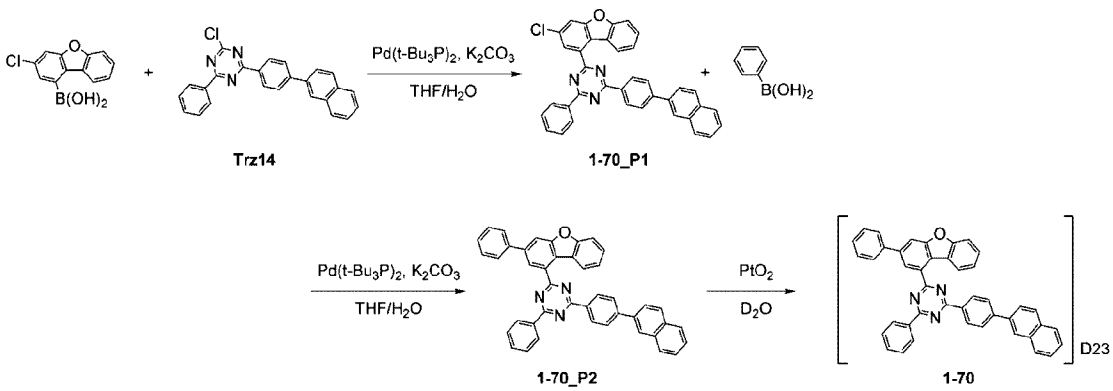
[884] 화합물 sub5-3-2(15 g, 45 mmol)와 화합물 Trz44(17.4 g, 47.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.6 g, 134.9 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-69_P1을 17.2 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 539)

[885] 화합물 1-69_P1(15 g, 27.8 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(5 g, 29.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.5 g, 83.5 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-69를 12.3 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 631)

[886]

[887] **제조예 1-70**

[888]



[889] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz14(25.2 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-70_P1을 22.8 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 560)

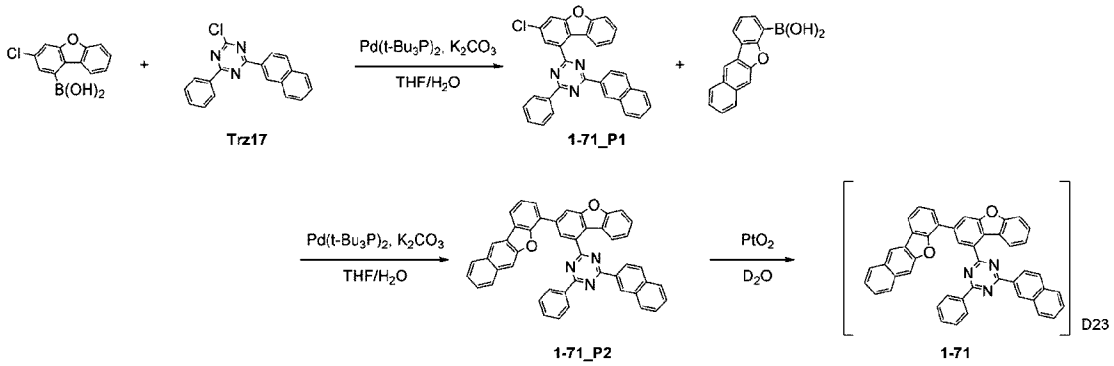
[890] 화합물 1-70_P1(15 g, 26.8 mmol)와 phenylboronic acid(3.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 33 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-70_P2를 10.9 g 제조하였다. (수율 68 %, MS: $[M+H]^+$= 602)

[891] 쉐이커 튜브에 화합물 1-70_P2(10 g, 16.6 mmol), PtO_2(1.1 g, 5 mmol), D_2O 83 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-70을 4 g 제조하였다. (수율 39 %, MS: $[M+H]^+$= 626)

[892]

[893] **제조예 1-71**

[894]



[895] (3-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz17(20.3 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-71_P1을 21.2 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 484)

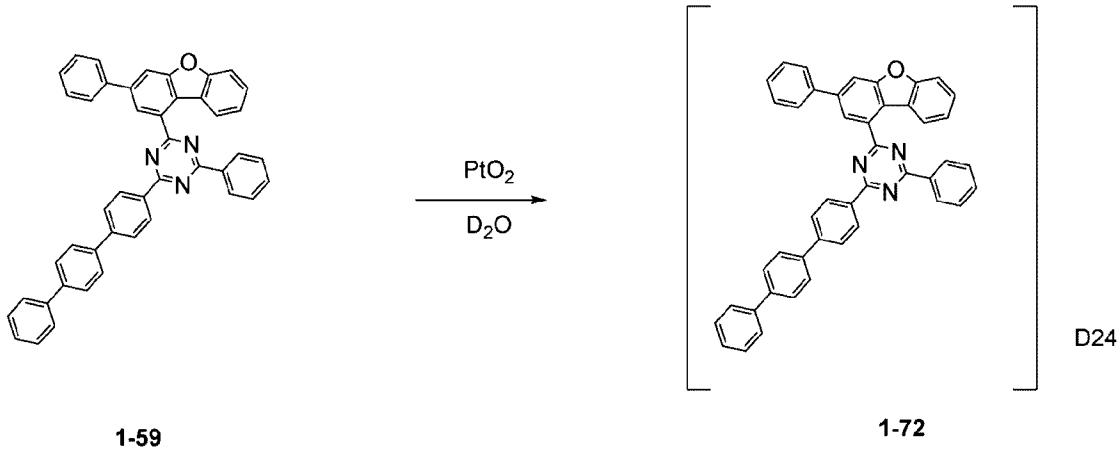
[896] 화합물 1-71_P1(15 g, 31 mmol)와 naphtho[2,3-b]benzofuran-4-ylboronic acid(8.5 g, 32.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.9 g, 93 mmol)를 물 39 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-71_P2를 14.2 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 666)

[897] 쉐이커 튜브에 화합물 1-71_P2(10 g, 15 mmol), PtO_2(1 g, 4.5 mmol), D_2O 75 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-71을 3.8 g 제조하였다. (수율 37 %, MS: $[M+H]^+$= 690)

[898]

[899] **제조예 1-72**

[900]



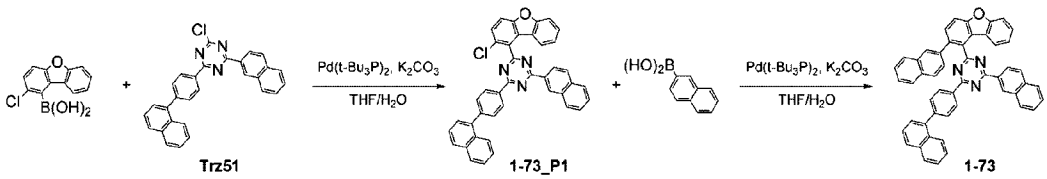
1-59 1-72

[901] 쉐이커 튜브에 화합물 1-59(10 g, 15.9 mmol), PtO_2(1.1 g, 4.8 mmol), D_2O 80 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-72를 4 g 제조하였다. (수율 39 %, MS: $[M+H]^+$= 653)

[902]

[903] **제조예 1-73**

[904]



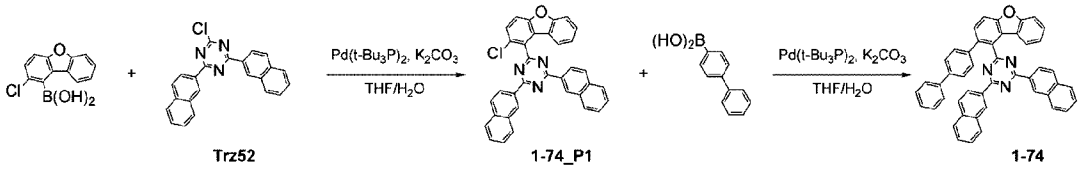
[905] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz51(28.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-73_P1을 24.8 g 제조하였다. (수율 67 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

[906] 화합물 1-73_P1(15 g, 24.6 mmol)와 naphthalen-2-ylboronic acid(4.4 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-73을 12.1 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 702)

[907]

[908] **제조예 1-74**

[909]



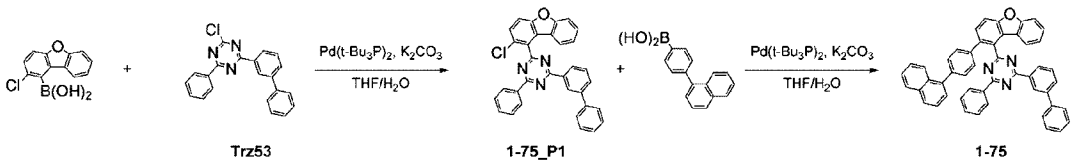
[910] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz52(23.5 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-74_P1을 23.4 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 534)

[911] 화합물 1-74_P1(15 g, 28.1 mmol)와 [1,1'-biphenyl]-4-ylboronic acid(5.8 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.6 g, 84.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-74를 12.1 g 제조하였다. (수율 66 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[912]

[913] **제조예 1-75**

[914]



[915] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz53(22 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리

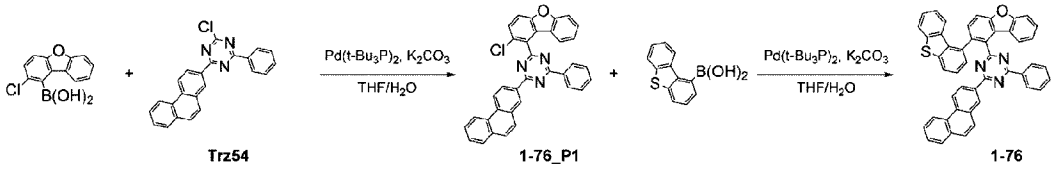
카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-75_P1을 20.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 510)

[916] 화합물 1-75_P1(15 g, 29.4 mmol)와(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)boronic acid(7.7 g, 30.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(12.2 g, 88.2 mmol)를 물 37 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-75를 12.9 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$= 678)

[917]

[918] **제조예 1-76**

[919]



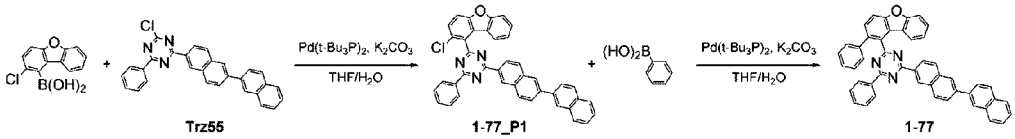
Trz54 1-76_P1 1-76

[920] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz54(23.5 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-76_P1을 23 g 제조하였다. (수율 71 %, MS: $[M+H]^+$= 534)

[921] 화합물 1-76_P1(15 g, 28.1 mmol)와 dibenzo[b,d]thiophen-1-ylboronic acid(6.7 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(11.6 g, 84.3 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-76을 13.4 g 제조하였다. (수율 70 %, MS: $[M+H]^+$= 682)

[922]

[923] **제조예 1-77**

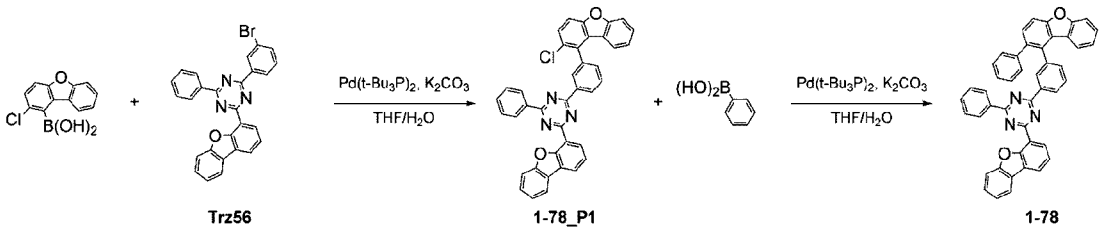
[924] 

[925] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz55(28.4 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-77_P1을 26.7 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 610)

[926] 화합물 1-77_P1(15 g, 24.6 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.2 g, 73.8 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-77을 11.8 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 652)

[927]

[928] **제조예 1-78**

[929] 

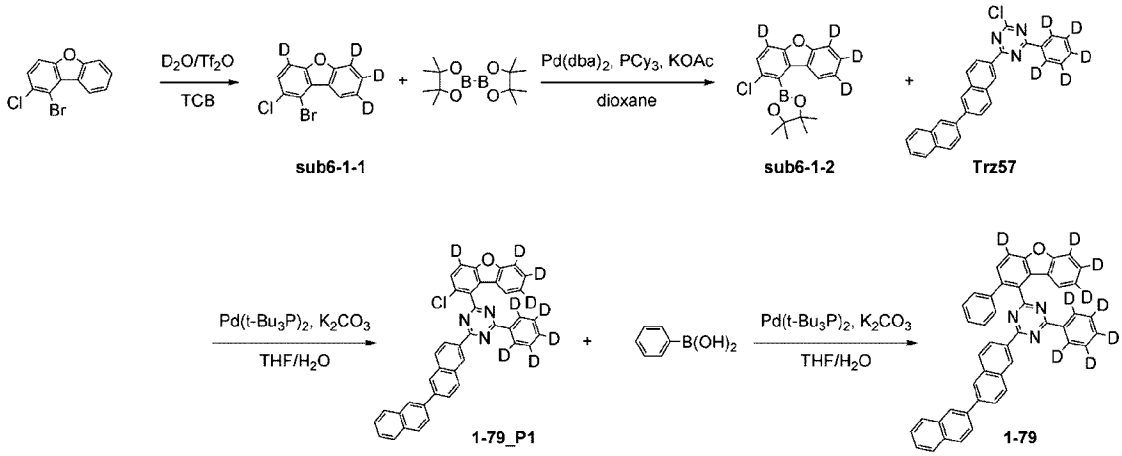
[930] (2-chlorodibenzo[b,d]furan-1-yl)boronic acid(15 g, 60.9 mmol)와 화합물 Trz56(30.6 g, 63.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(25.2 g, 182.6 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.3 g, 0.6 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-78_P1을 27 g 제조하였다. (수율 74 %, MS: $[M+H]^+$= 600)

[931] 화합물 1-78_P1(15 g, 25 mmol)와 phenylboronic acid(3.2 g, 26.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10.4 g, 75 mmol)를 물 31 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-78을 11.5 g 제조하였다. (수율 72 %, MS: $[M+H]^+$= 642)

[932]

[933] **제조예 1-79**

[934]



[935] 0 ℃ 조건에서 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.1 g, 213.1 mmol)와 Deuterium oxide(21.4 g, 1065.6 mmol)에 넣고 5 시간 동안 교반하여 용액을 만들었다. 1-bromo-2-chlorodibenzo[b,d]furan(15 g, 53.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 120 ml에 넣고 교반하였다. 이 후 만들어 놓은 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 1-bromo-2-chlorodibenzo[b,d]furan과 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 천천히 적가하고 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 10 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이 후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub6-1-1을 6.1 g 제조하였다. (수율 40 %, MS: $[M+H]^+$= 285)

[936] 화합물 sub6-1-1(15 g, 52.5 mmol)와 bis(pinacolato)diboron(14.7 g, 57.8 mmol)를 1,4-dioxane 300 ml에 환류시키며 교반하였다. 이 후 potassium acetate (7.7 g, 78.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (0.9 g, 1.6 mmol) 및 tricyclohexylphosphine(0.9 g, 3.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응하고 상온으로 식히고 클로로포름과 물을 이용하여 유기층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축

한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 sub6-1-2를 10.5 g 제조하였다. (수율 60 %, MS: $[M+H]^+$= 333)

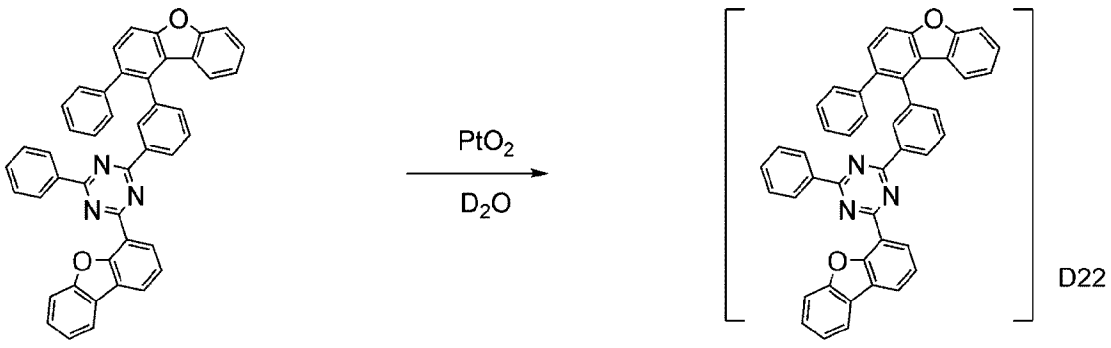
[937] 화합물 sub6-1-2(15 g, 45.1 mmol)와 화합물 Trz57(21.3 g, 47.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(18.7 g, 135.3 mmol)를 물 56 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylph osphine)palladium(0)(0.2 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-79_P1을 18.1 g 제조하였다. (수율 65 %, MS: $[M+H]^+$ = 619)

[938] 화합물 1-79_P1(15 g, 24.2 mmol)와 phenylboronic acid(3.1 g, 25.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 Potassium carbonate(10 g, 72.7 mmol)를 물 30 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladiu m(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-79를 11 g 제조하였다. (수율 69 %, MS: $[M+H]^+$= 661)

[939]

[940] **제조예 1-80**

[941]



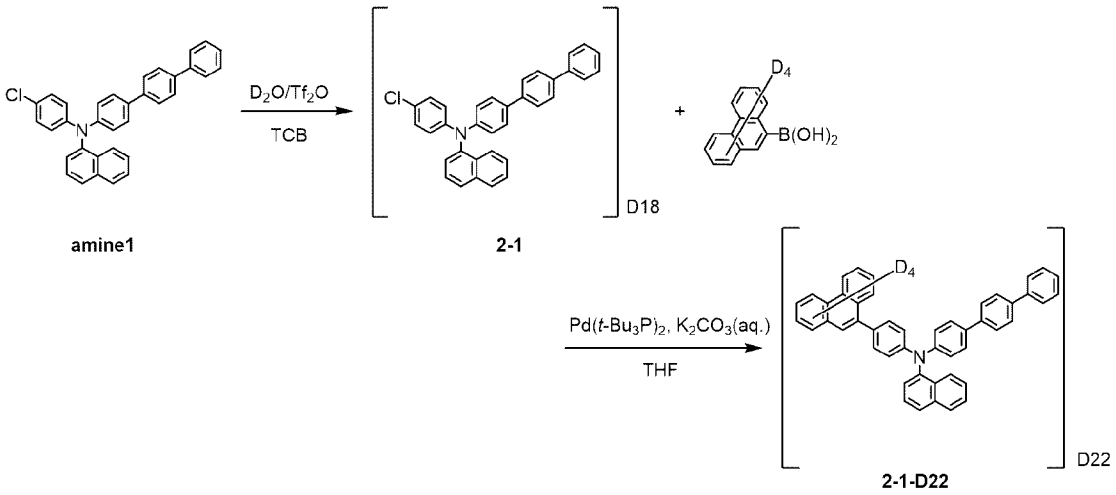
1-78 **1-80**

[942] 쉐이커 튜브에 화합물 1-78(10 g, 15.6 mmol), PtO_2(1.1 g, 4.7 mmol), D_2O 78 ml를 넣은 후, 튜브를 밀봉하고 250 ℃, 600 psi에서 12 시간 동안 가열하였다. 반응이 종료되면 클로로포름을 넣고 반응액을 분액 깔대기에 옮겨 추출하였다. 추출액을 $MgSO_4$로 건조, 농축하고 시료를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-80을 4.3 g 제조하였다. (수율 42 %, MS: $[M+H]^+$= 665)

[943]

[944] **제조예 2-1**

[945]



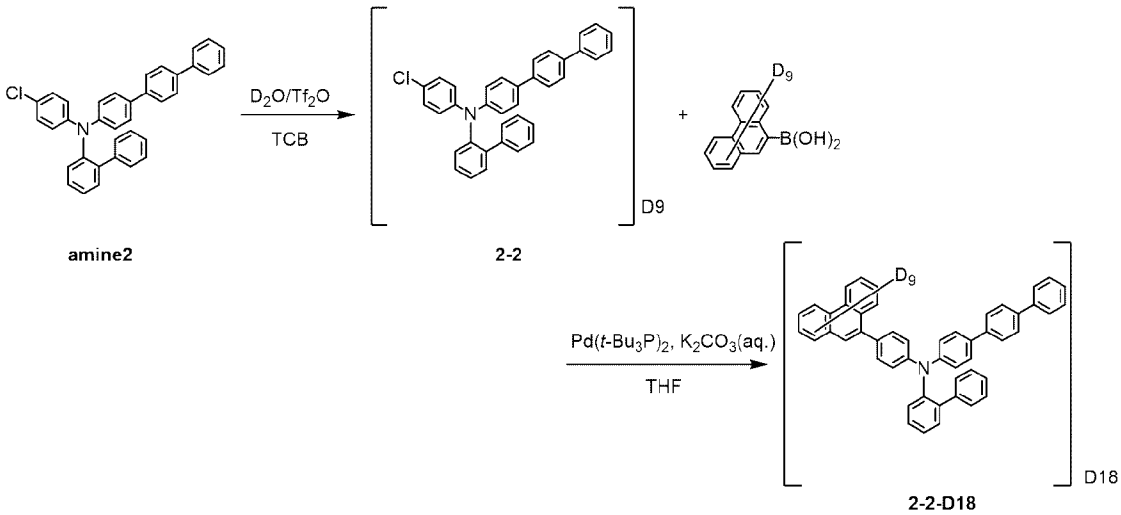
[946] 화합물 amine1(10 g, 20.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(15 g, 746.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(52.7 g, 186.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-1 5 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 501)

[947] 화합물 2-1(15 g, 30 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D4(7.1 g, 31.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12.4 g, 90 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine) palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-1-D22를 14.7 g 제조하였다.(수율 76%, MS: [M+H]+= 647)

[948]

[949] **제조예 2-2**

[950]



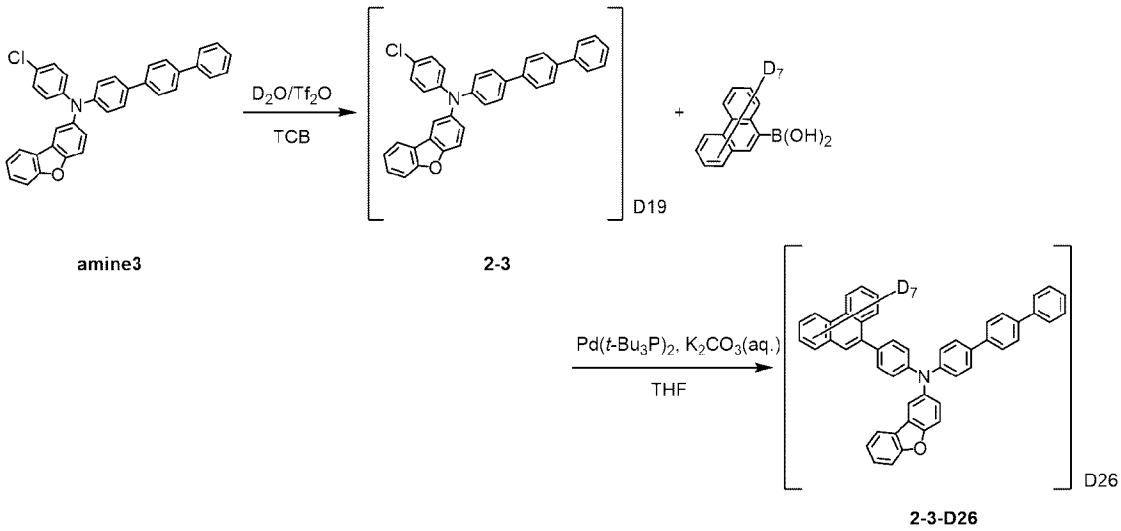
[951] 화합물 amine2(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(33.3 g, 118.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-2 5.1 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 518)

[952] 화합물 2-2(15 g, 29 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 30.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12 g, 87 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-2-D18를 14.5 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 669)

[953]

[954] **제조예 2-3**

[955]



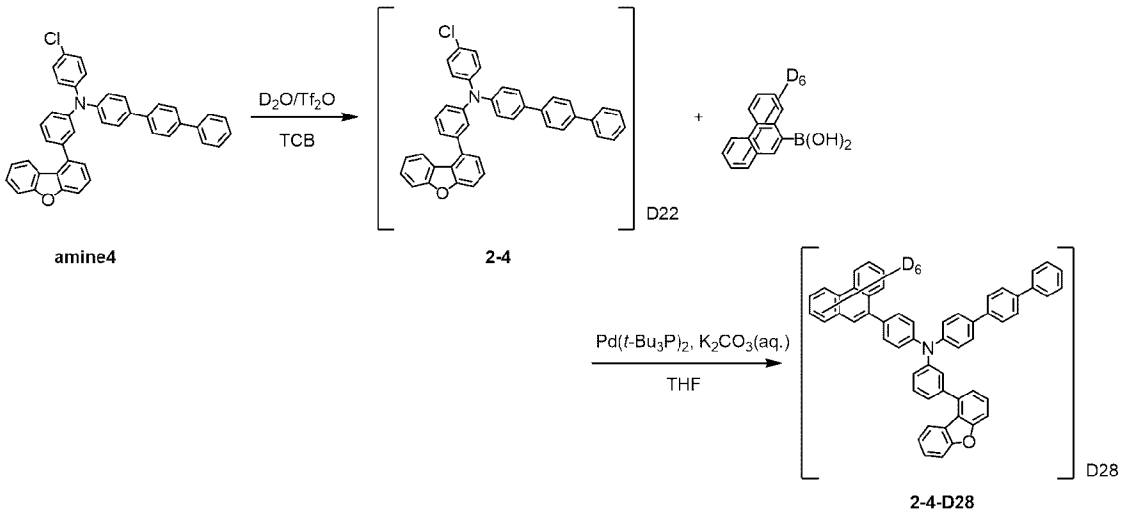
[956] 화합물 amine3(10 g, 19.2 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.8 g, 689.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(48.6 g, 172.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-3 5 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 542)

[957] 화합물 2-3(15 g, 27.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.7 g, 29.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.5 g, 83.2 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-3-D26를 11.5 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 691)

[958]

[959] **제조예 2-4**

[960]



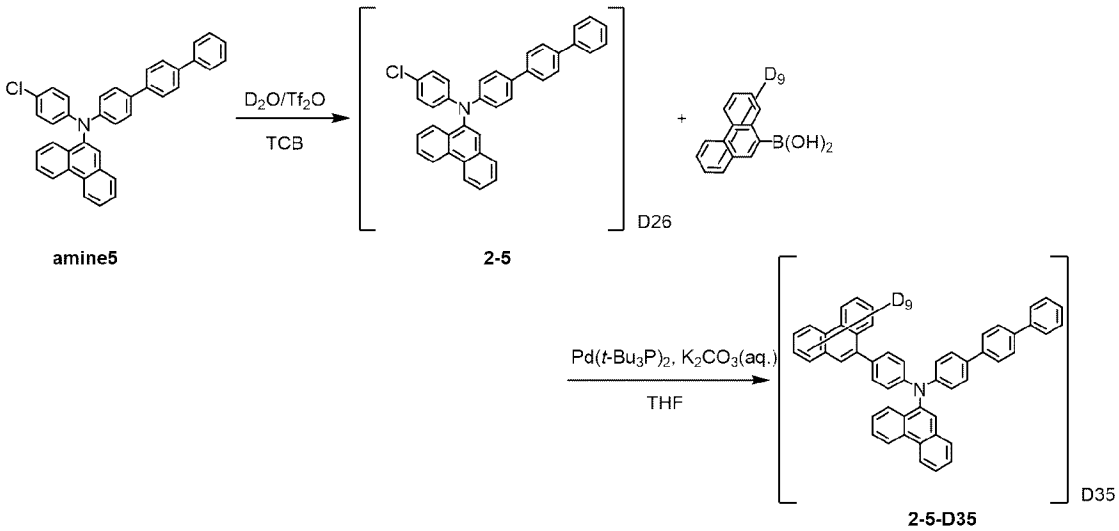
[961] 화합물 amine4(10 g, 16.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.1 g, 601.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(42.5 g, 150.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-4 4.3 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 621)

[962] 화합물 2-4(15 g, 24.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(5.8 g, 25.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10 g, 72.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-4-D28를 13.9 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 769)

[963]

[964] **제조예 2-5**

[965]



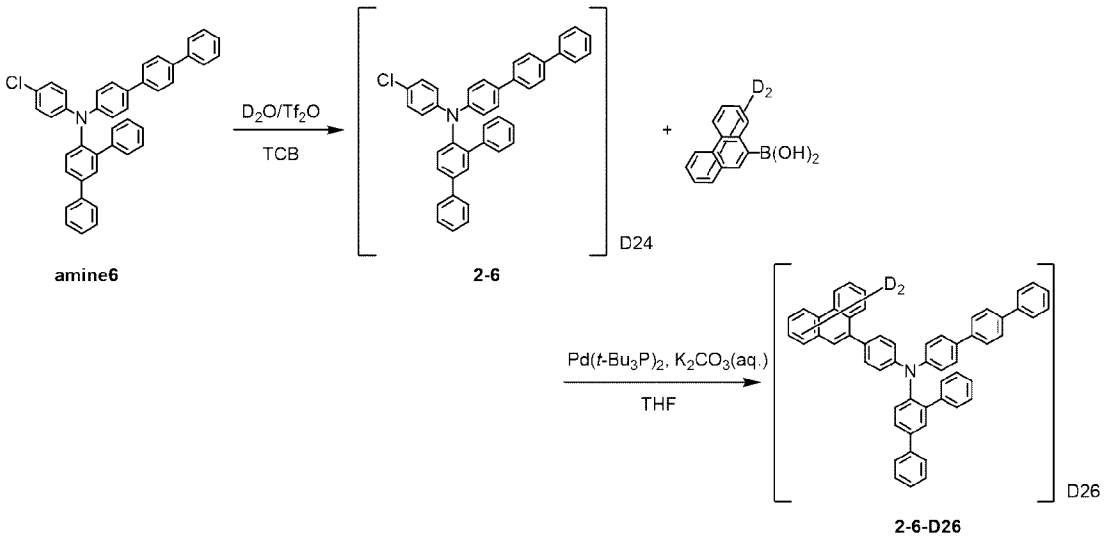
[966] 화합물 amine5(10 g, 18.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.6 g, 676.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(63.6 g, 225.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-5 5.2 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 559)

[967] 화합물 2-5(15 g, 26.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.5 g, 28.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.1 g, 80.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-5-D35를 14.1 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 710)

[968]

[969] **제조예 2-6**

[970]



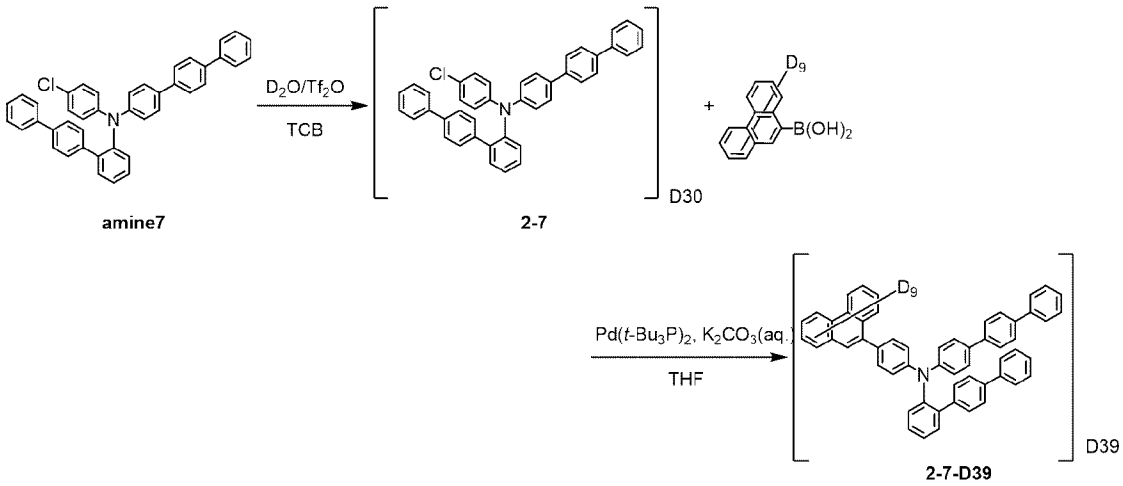
[971] 화합물 amine6(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-6 4.7 g을 얻었다.(수율 45%, MS: [M+H]+= 609)

[972] 화합물 2-6(15 g, 24.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D2(5.8 g, 25.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.2 g, 74 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-6-D26를 13.9 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 753)

[973]

[974] **제조예 2-7**

[975]



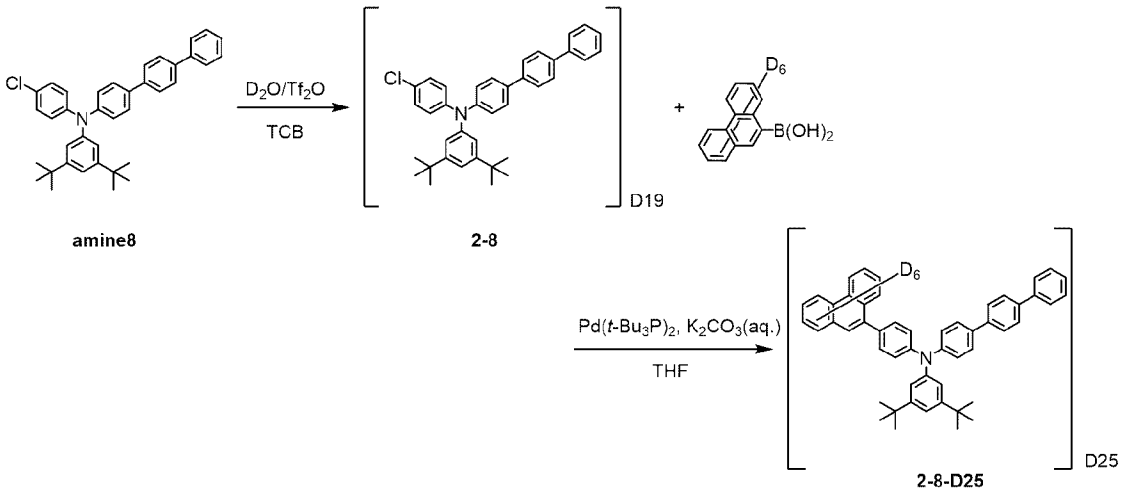
[976] 화합물 amine7(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(58 g, 205.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-7 4.8 g을 얻었다.(수율 46%, MS: [M+H]+= 615)

[977] 화합물 2-7(15 g, 24.4 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(5.9 g, 25.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.1 g, 73.3 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-7-D39를 11.4 g 제조하였다.(수율 61%, MS: [M+H]+= 766)

[978]

[979] **제조예 2-8**

[980]



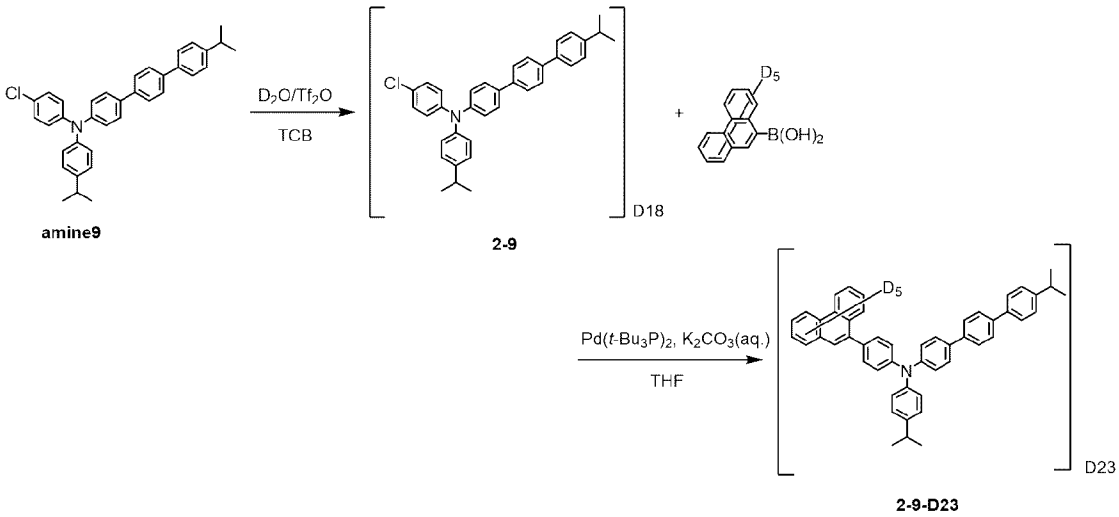
[981] 화합물 amine8(10 g, 18.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.3 g, 661.5 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.1 g, 110.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-8 4.8 g을 얻었다.(수율 47%, MS: [M+H]+= 563)

[982] 화합물 2-8(15 g, 26.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(6.4 g, 28.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.1 g, 80.3 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-8-D25를 13.1 g 제조하였다.(수율 69%, MS: [M+H]+= 711)

[983]

[984] **제조예 2-9**

[985]



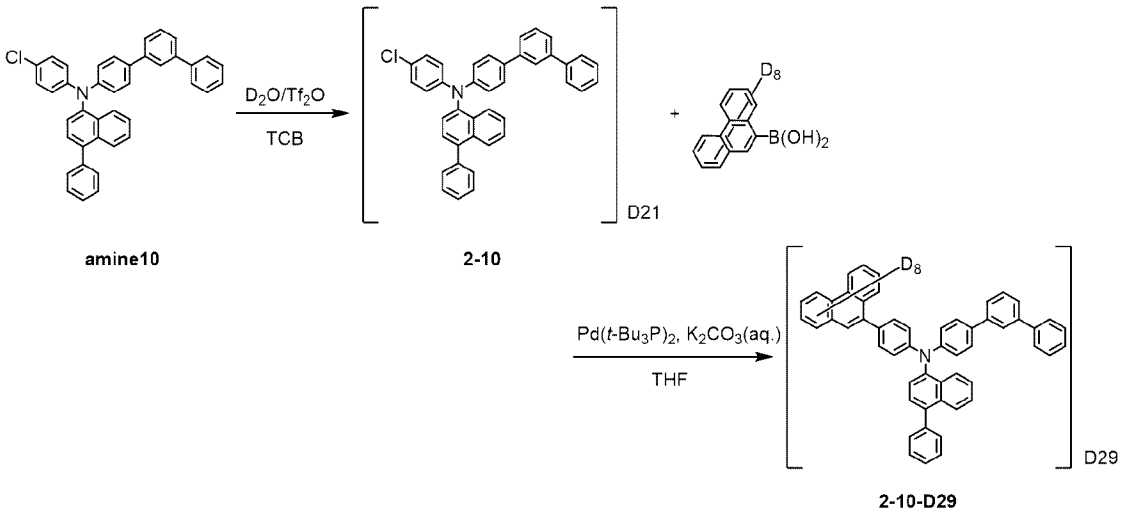
[986] 화합물 amine9(10 g, 19.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14 g, 697.5 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(32.8 g, 116.2 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-9 4.4 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 534)

[987] 화합물 2-9(15 g, 28.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6.7 g, 29.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.7 g, 84.9 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-9-D23를 15.3 g 제조하였다.(수율 80%, MS: [M+H]+= 681)

[988]

[989] **제조예 2-10**

[990]



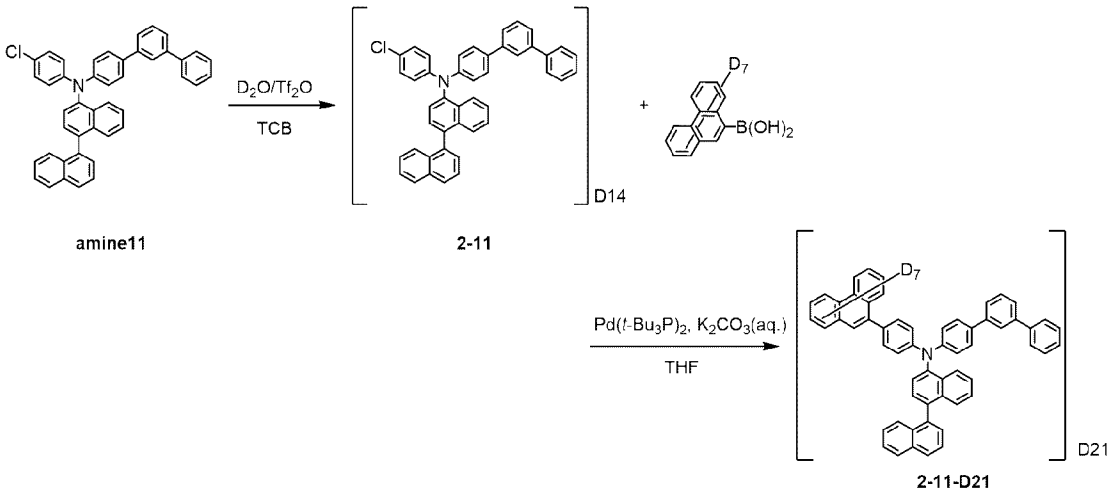
[991] 화합물 amine10(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-10 4.4 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 580)

[992] 화합물 2-10(15 g, 25.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(6.3 g, 27.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.7 g, 77.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-10-D29를 12.6 g 제조하였다.(수율 67%, MS: [M+H]+= 730)

[993]

[994] **제조예 2-11**

[995]



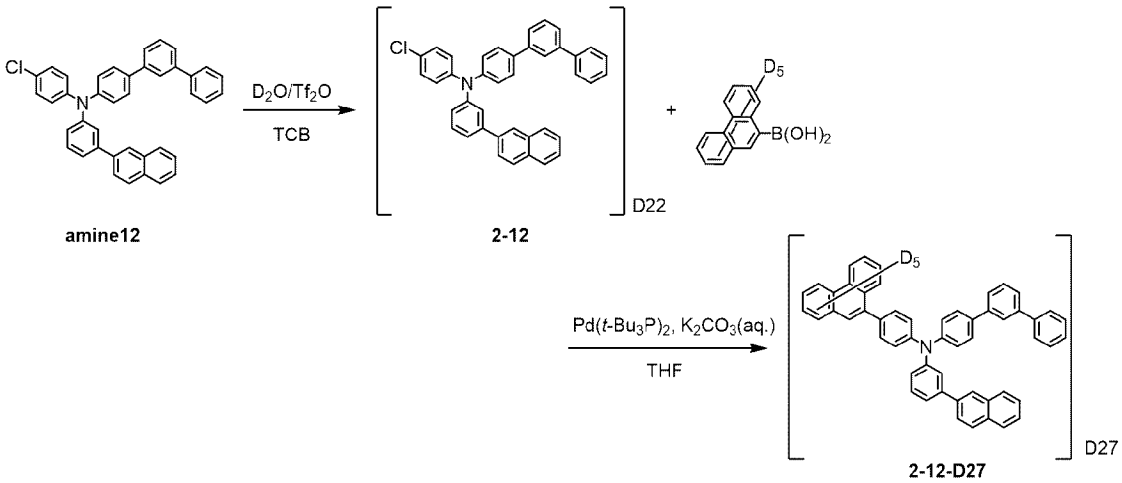
[996] 화합물 amine11(10 g, 16.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.9 g, 591.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(27.8 g, 98.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-11 4.9 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 623)

[997] 화합물 2-11(15 g, 24.1 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(5.8 g, 25.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10 g, 72.3 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-11-D21를 11.5 g 제조하였다.(수율 62%, MS: [M+H]+= 772)

[998]

[999] **제조예 2-12**

[1000]



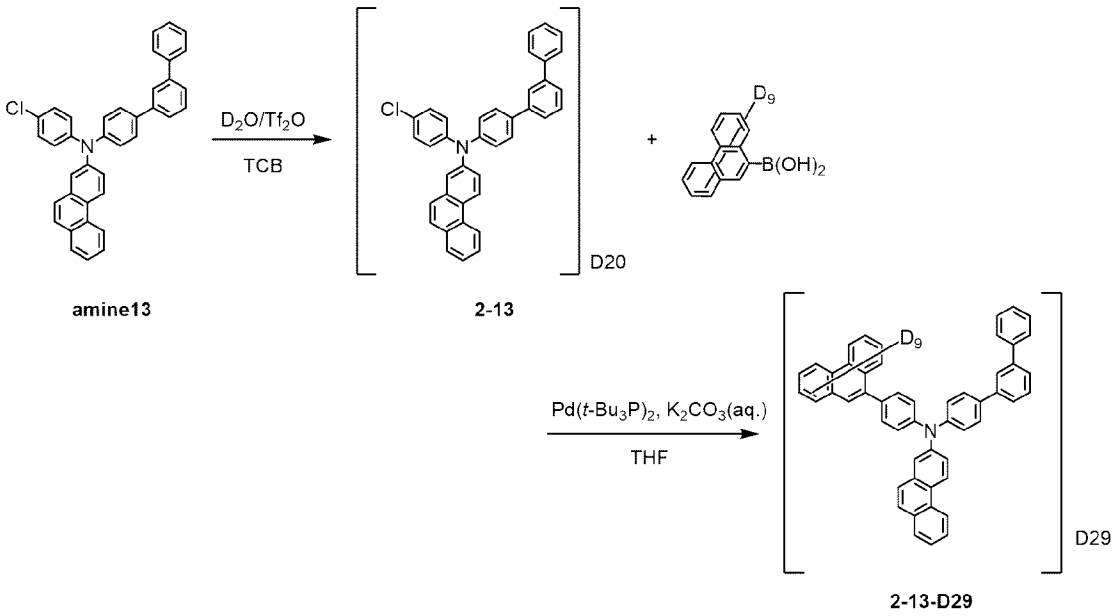
[1001] 화합물 amine12(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-12 5.1 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 581)

[1002] 화합물 2-12(15 g, 25.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6.2 g, 27.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.7 g, 77.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-12-D27를 11.5 g 제조하였다.(수율 61%, MS: [M+H]+= 728)

[1003]

[1004] **제조예 2-13**

[1005]



amine13 2-13 2-13-D29

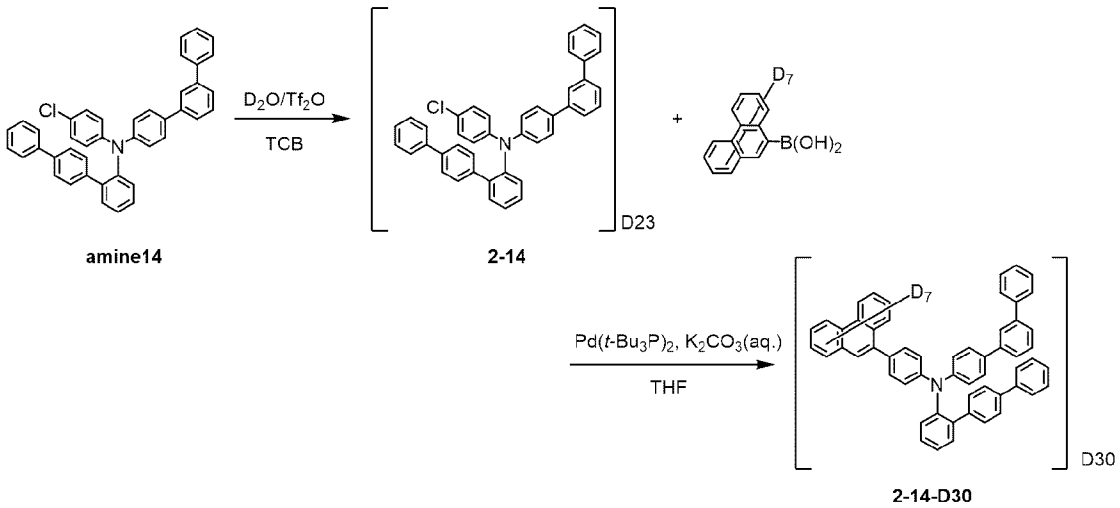
[1006] 화합물 amine13(10 g, 18.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.6 g, 676.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(47.7 g, 169.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-13 5.1 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 553)

[1007] 화합물 2-13(15 g, 27.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.6 g, 28.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 81.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-13-D29를 15.1 g 제조하였다.(수율 79%, MS: [M+H]+= 704)

[1008]

[1009] **제조예 2-14**

[1010]



amine14 2-14 2-14-D30

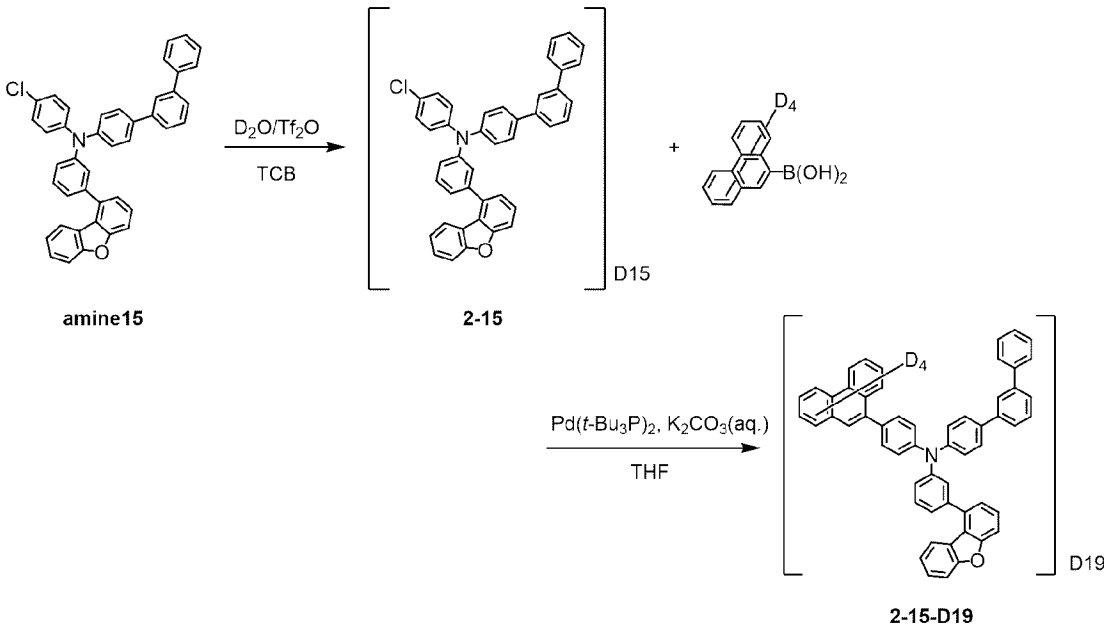
[1011] 화합물 amine14(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-14 4.5 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 608)

[1012] 화합물 2-14(15 g, 24.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(5.9 g, 25.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.2 g, 74.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-14-D30를 12 g 제조하였다.(수율 64%, MS: [M+H]+= 757)

[1013]

[1014] **제조예 2-15**

[1015]



amine15 2-15 2-15-D19

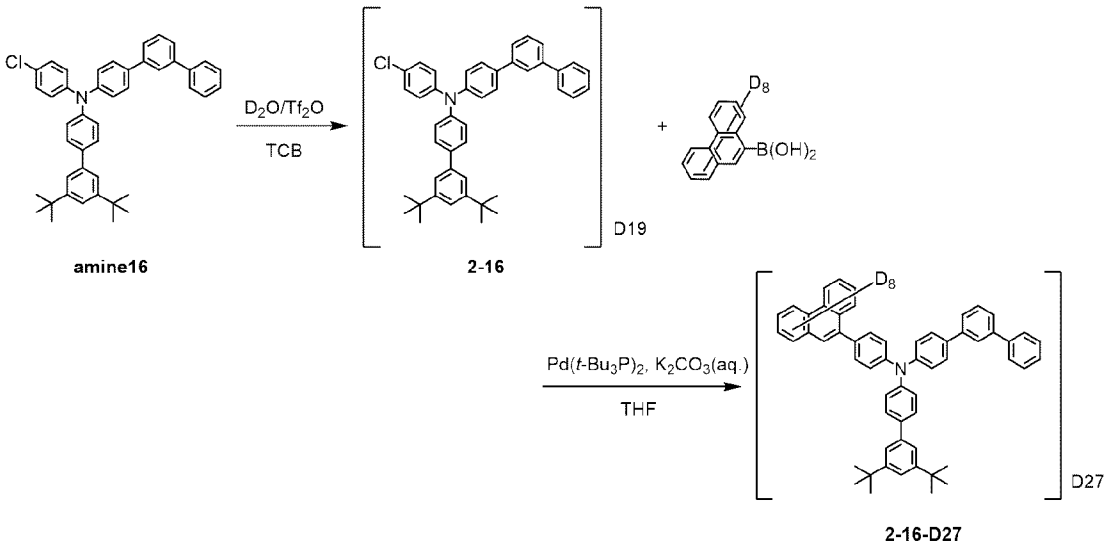
[1016] 화합물 amine15(10 g, 16.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.1 g, 601.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(28.3 g, 100.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-15 4.4 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 614)

[1017] 화합물 2-15(15 g, 24.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D4(5.8 g, 25.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.1 g, 73.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-15-D19를 13.7 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 760)

[1018]

[1019] **제조예 2-16**

[1020]



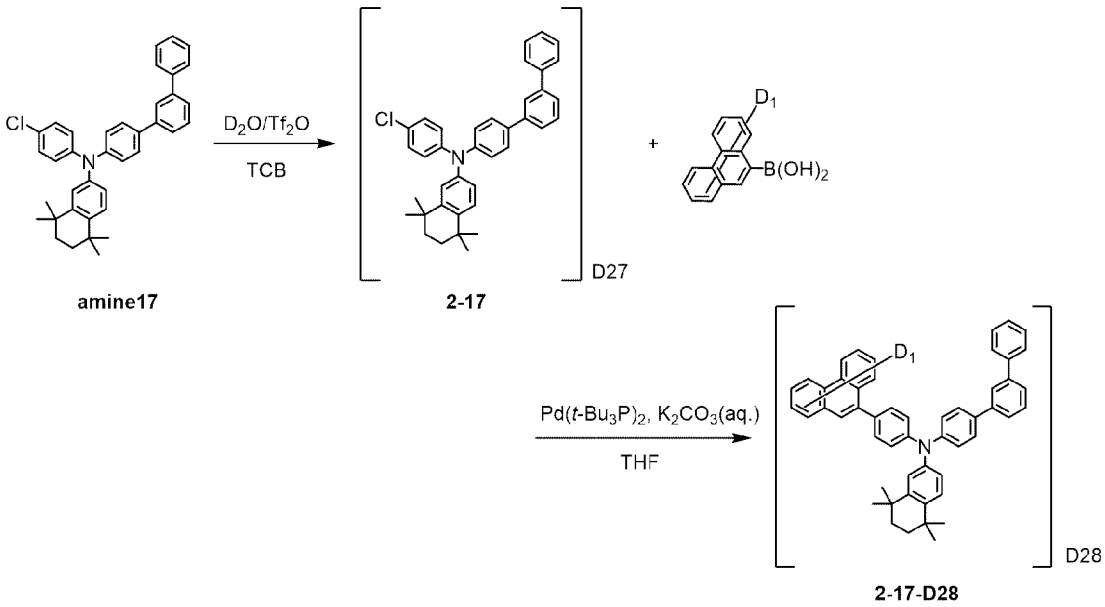
[1021] 화합물 amine16(10 g, 16.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.6 g, 580.4 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(27.3 g, 96.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-16 5 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 639)

[1022] 화합물 2-16(15 g, 23.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(5.7 g, 24.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.8 g, 70.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-16-D27를 11.5 g 제조하였다.(수율 62%, MS: [M+H]+= 789)

[1023]

[1024] **제조예 2-17**

[1025]



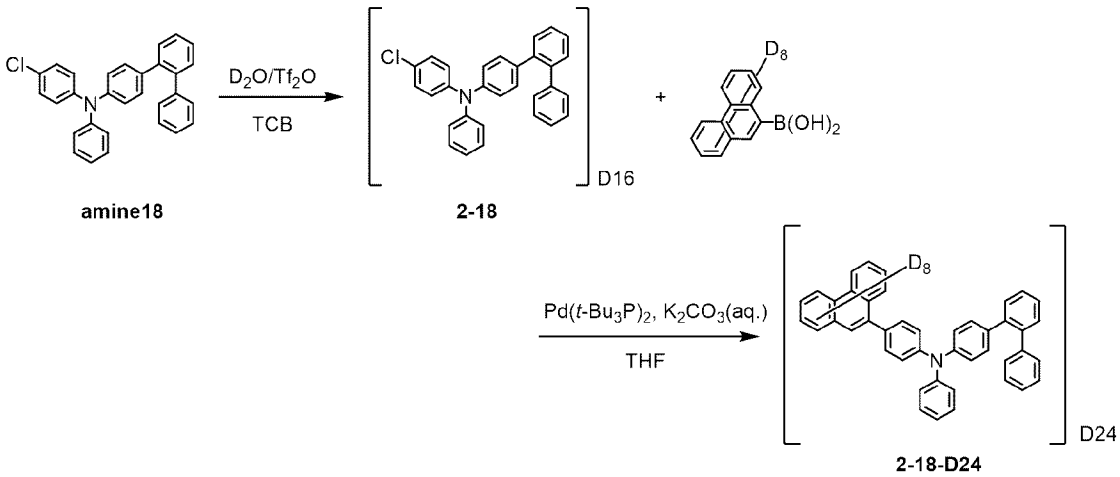
[1026] 화합물 amine17(10 g, 18.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.3 g, 664 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(46.8 g, 166 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-17 5.1 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 570)

[1027] 화합물 2-17(15 g, 26.4 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D1(6.2 g, 27.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 79.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-17-D28를 14.1 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 713)

[1028]

[1029] **제조예 2-18**

[1030]



amine18 2-18 2-18-D24

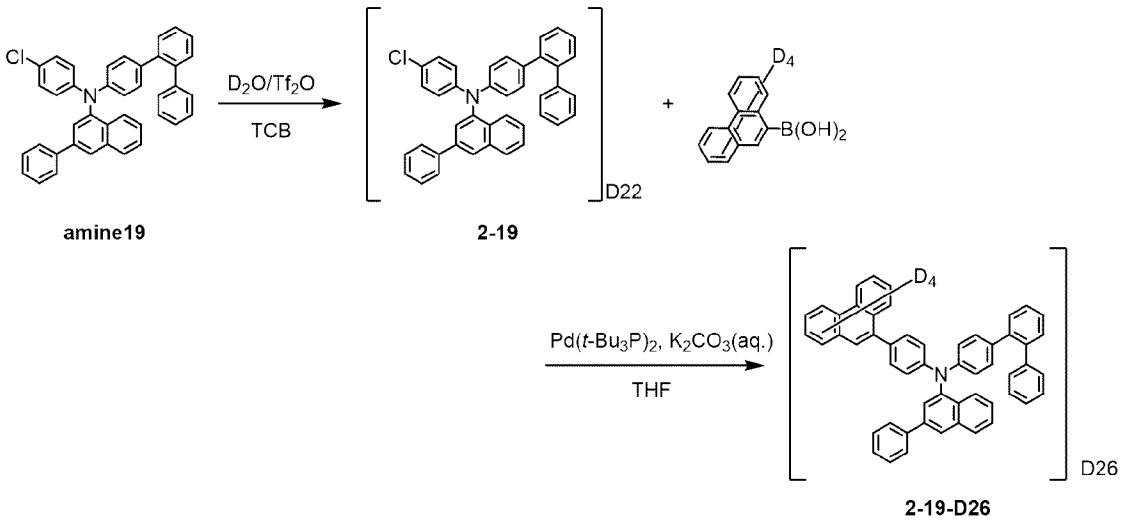
[1031] 화합물 amine18(10 g, 23.2 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(16.7 g, 833.4 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(58.8 g, 208.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-18 4.3 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 449)

[1032] 화합물 2-18(15 g, 33.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(8.1 g, 35.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(13.9 g, 100.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-18-D24를 15.8 g 제조하였다.(수율 79%, MS: [M+H]+= 599)

[1033]

[1034] **제조예 2-19**

[1035]



amine19 2-19 2-19-D26

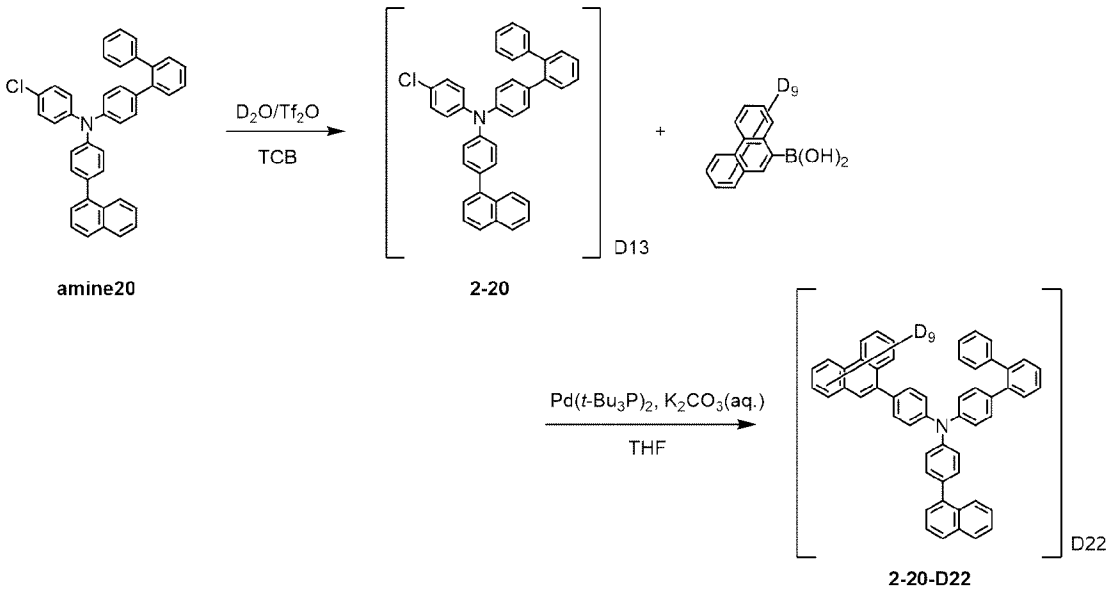
[1036] 화합물 amine19(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-19 4.3 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 581)

[1037] 화합물 2-19(15 g, 25.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D4(6.1 g, 27.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.7 g, 77.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-19-D26를 12.2 g 제조하였다.(수율 65%, MS: [M+H]+= 727)

[1038]

[1039] **제조예 2-20**

[1040]



amine20 2-20 2-20-D22

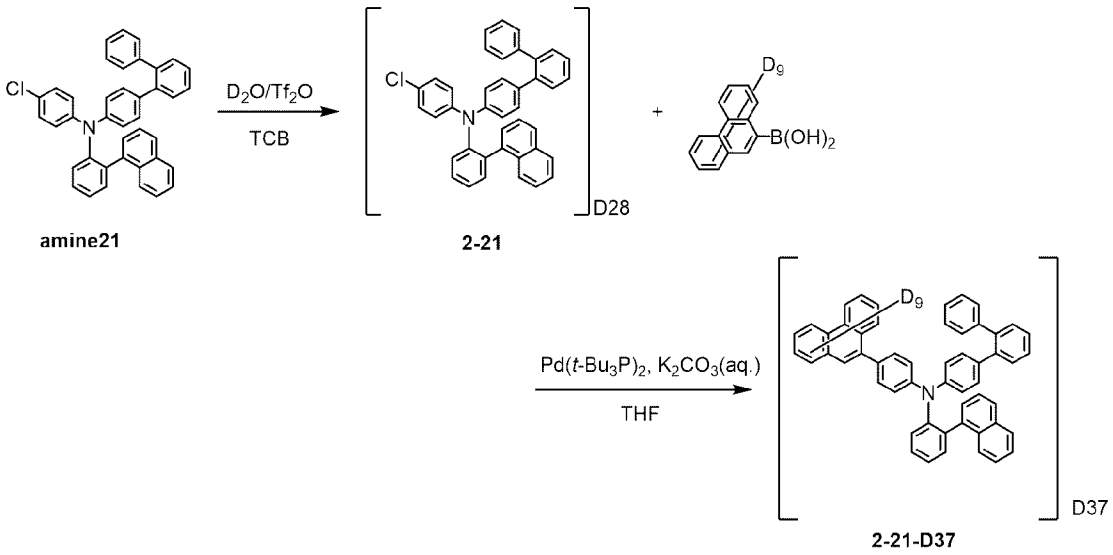
[1041] 화합물 amine20(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.3 g, 107.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-20 4.9 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 572)

[1042] 화합물 2-20(15 g, 26.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.4 g, 27.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 78.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-20-D22를 13.7 g 제조하였다.(수율 72%, MS: [M+H]+= 723)

[1043]

[1044] **제조예 2-21**

[1045]



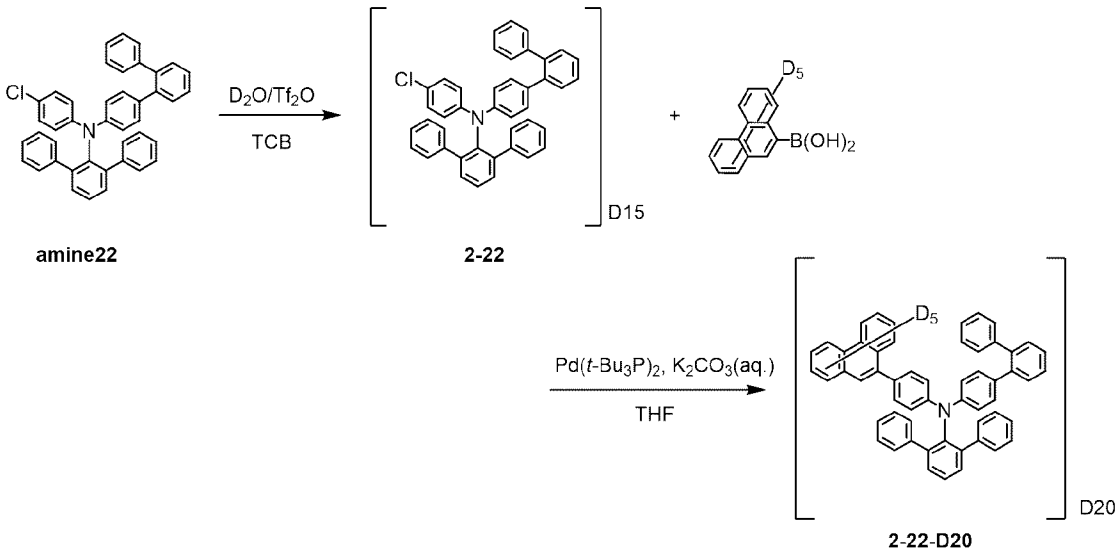
[1046] 화합물 amine21(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.7 g, 215 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-21 5.3 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 587)

[1047] 화합물 2-21(15 g, 25.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.2 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-21-D37를 13.2 g 제조하였다.(수율 70%, MS: [M+H]+= 738)

[1048]

[1049] **제조예 2-22**

[1050]



amine22 2-22 2-22-D20

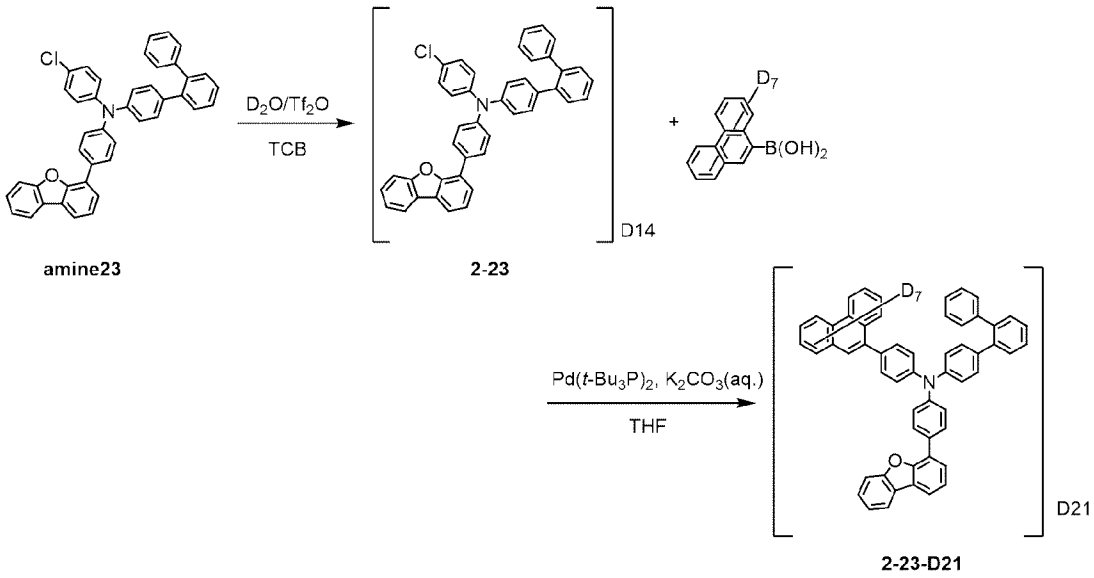
[1051] 화합물 amine22(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(29 g, 102.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-22 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 600)

[1052] 화합물 2-22(15 g, 25 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6 g, 26.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.4 g, 75.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-22-D20를 13.3 g 제조하였다.(수율 71%, MS: [M+H]+= 747)

[1053]

[1054] **제조예 2-23**

[1055]

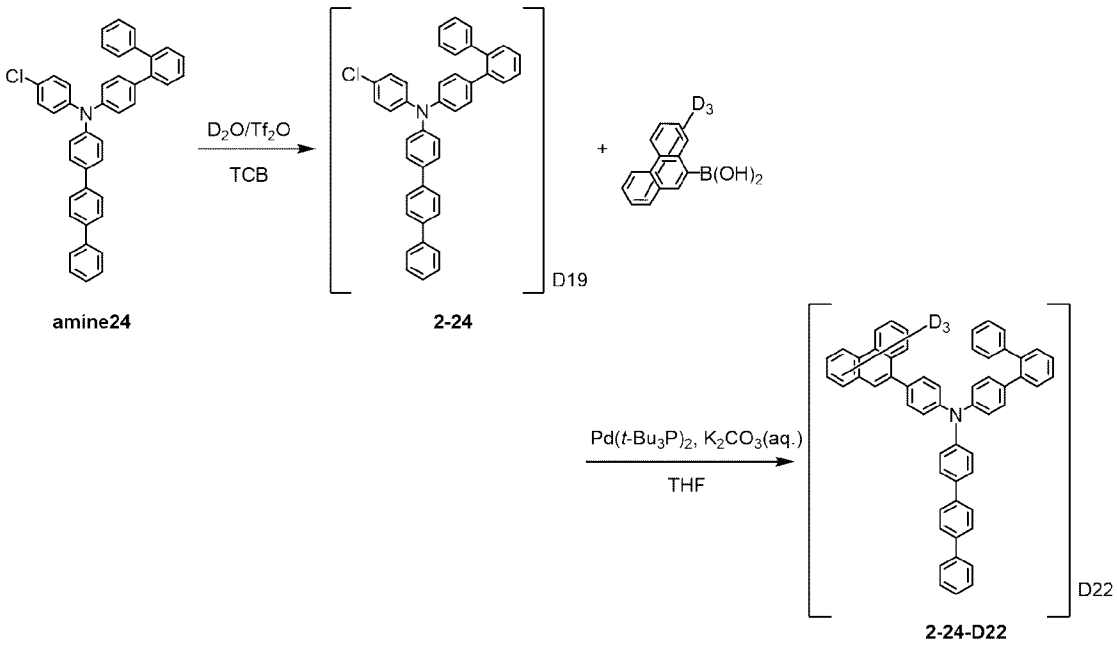


[1056] 화합물 amine23(10 g, 16.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.1 g, 601.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(28.3 g, 100.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-23 5.1 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 613)

[1057] 화합물 2-23(15 g, 24.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(5.9 g, 25.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.2 g, 73.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-23-D21를 12.5 g 제조하였다.(수율 67%, MS: [M+H]+= 762)

[1058]

[1059] **제조예 2-24**

[1060] 

amine24 2-24 2-24-D22

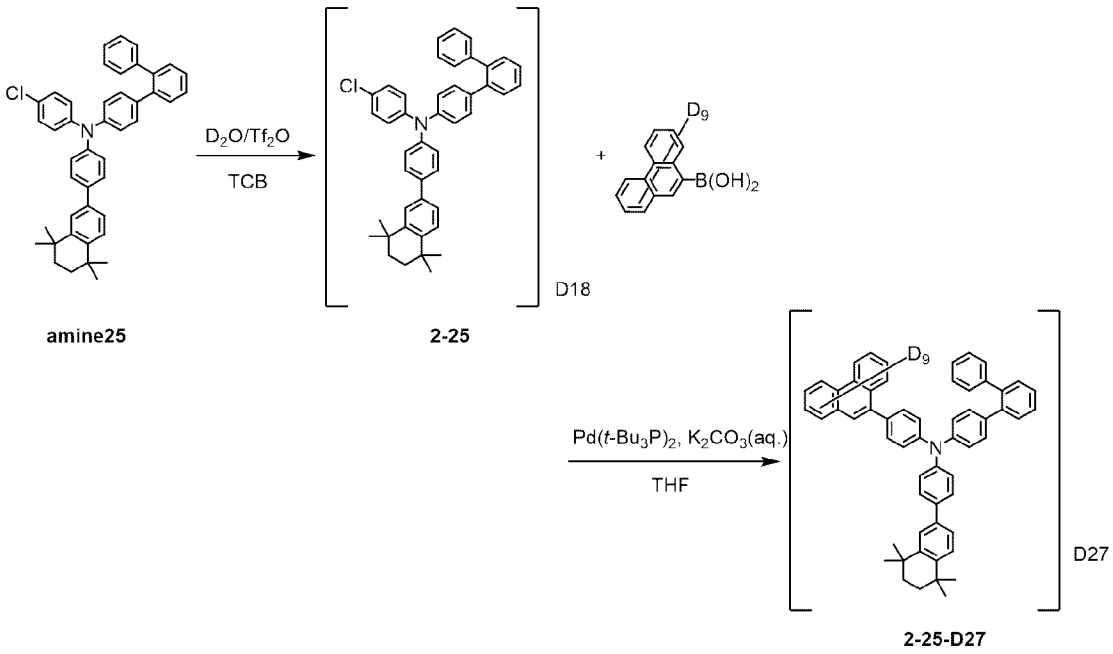
[1061] 화합물 amine24(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-24 5 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 604)

[1062] 화합물 2-24(15 g, 24.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(5.9 g, 26.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.3 g, 74.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-24-D22를 12.3 g 제조하였다.(수율 66%, MS: [M+H]+= 749)

[1063]

[1064] **제조예 2-25**

[1065]



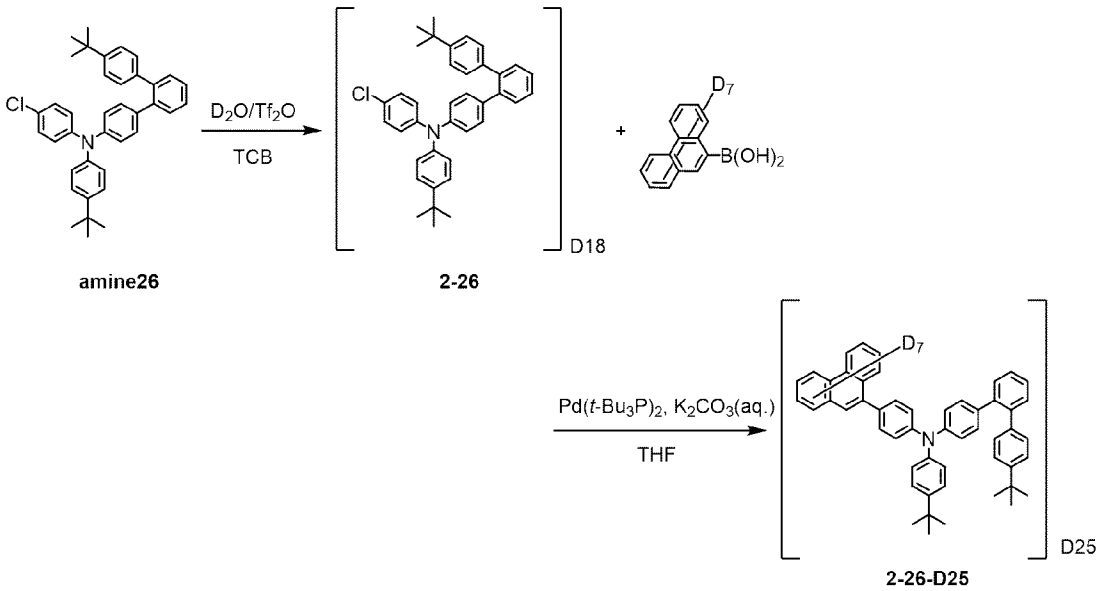
[1066] 화합물 amine25(10 g, 16.2 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.7 g, 582.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(27.4 g, 97 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-25 5 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 637)

[1067] 화합물 2-25(15 g, 23.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(5.7 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.8 g, 70.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-25-D27를 12.1 g 제조하였다.(수율 65%, MS: [M+H]+= 788)

[1068]

[1069] **제조예 2-26**

[1070]



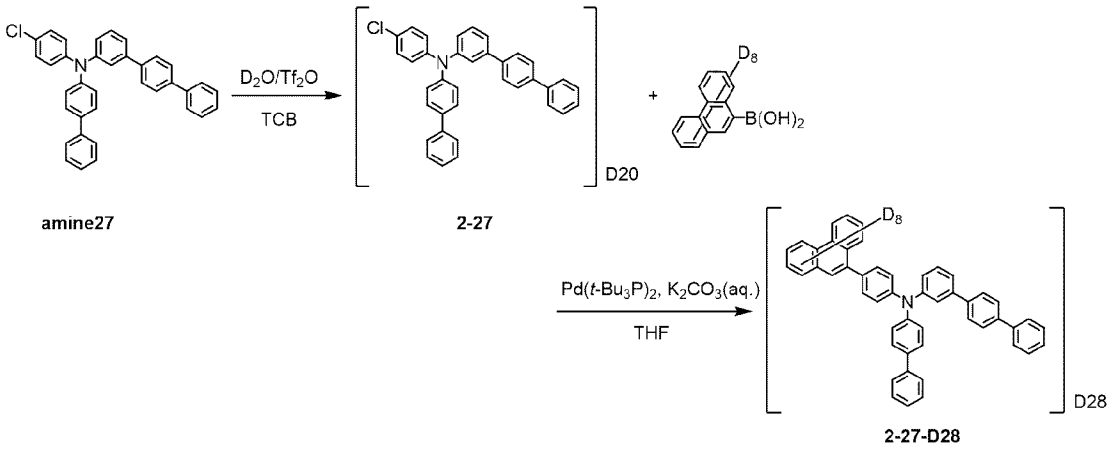
amine26 2-26 2-26-D25

[1071] 화합물 amine26(10 g, 18.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.3 g, 661.5 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.1 g, 110.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-26 4.4 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 563)

[1072] 화합물 2-26(15 g, 26.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.4 g, 28 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.1 g, 80 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-26-D25를 12 g 제조하였다.(수율 63%, MS: [M+H]+= 712)

[1073]

[1074] **제조예 2-27**

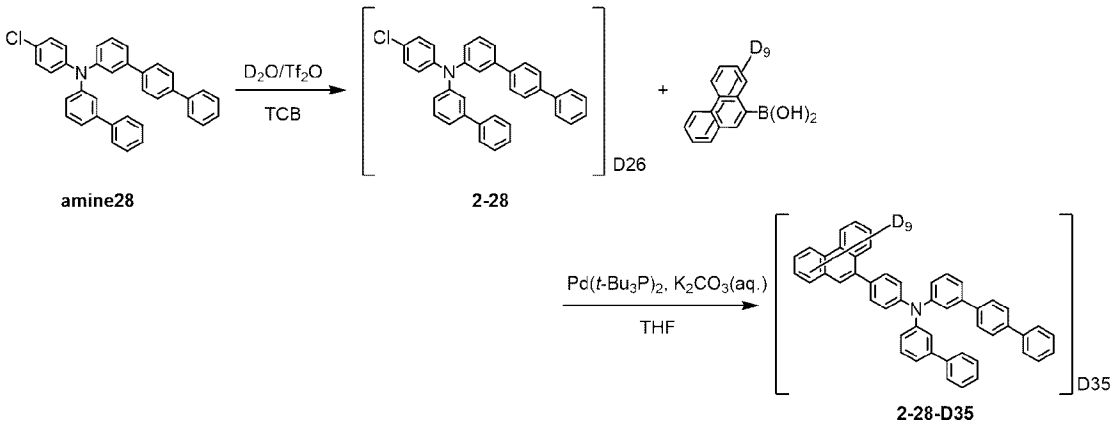
[1075] 

[1076] 화합물 amine27(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(50 g, 177.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-27 5 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 529)

[1077] 화합물 2-27(15 g, 28.4 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(6.9 g, 29.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.8 g, 85.2 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-27-D28를 12.1 g 제조하였다.(수율 63%, MS: [M+H]+= 679)

[1078]

[1079] **제조예 2-28**

[1080] 

amine28 2-28 2-28-D35

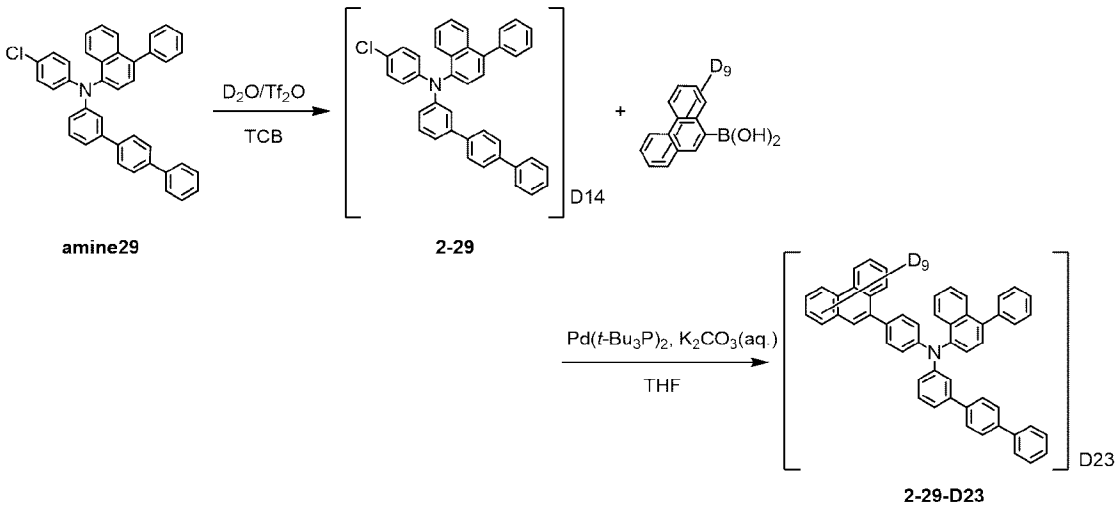
[1081] 화합물 amine28(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(66.6 g, 236.2 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-28 5.2 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 535)

[1082] 화합물 2-28(15 g, 28.1 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.8 g, 29.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.6 g, 84.3 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-28-D35를 12.5 g 제조하였다.(수율 65%, MS: [M+H]+= 686)

[1083]

[1084] **제조예 2-29**

[1085]



amine29 2-29 2-29-D23

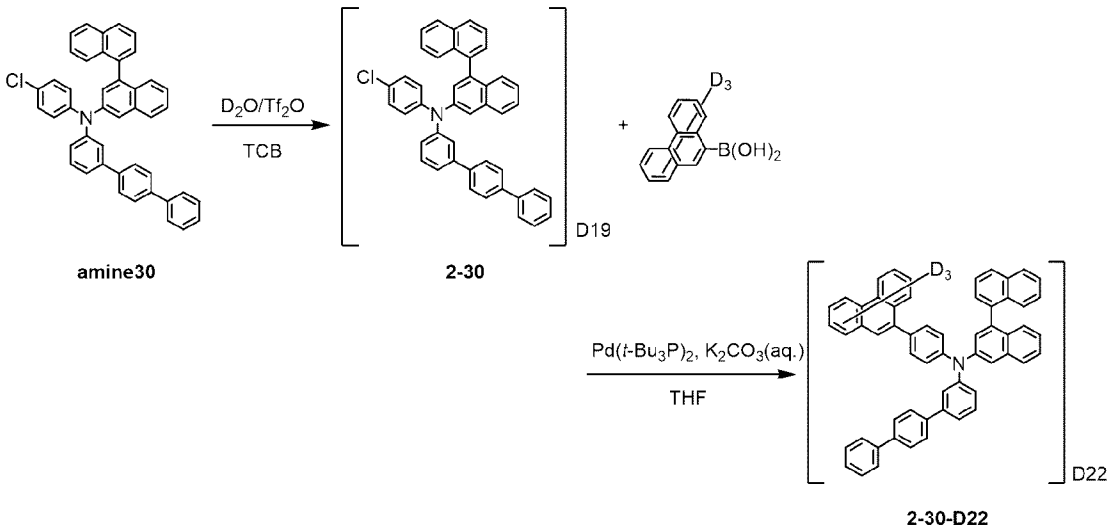
[1086] 화합물 amine29(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.3 g, 107.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-29 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 573)

[1087] 화합물 2-29(15 g, 26.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.4 g, 27.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 78.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-29-D23를 11.4 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 724)

[1088]

[1089] **제조예 2-30**

[1090]



amine30 2-30 2-30-D22

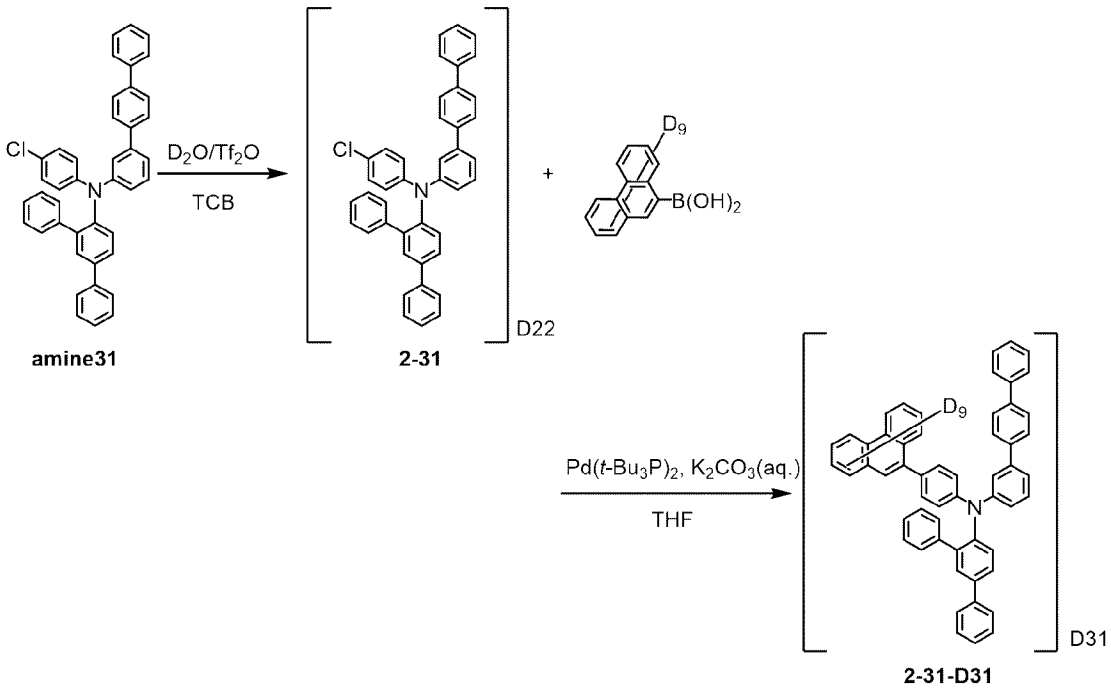
[1091] 화합물 amine30(10 g, 16.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.9 g, 591.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.8 g, 148 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-30 5.2 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 628)

[1092] 화합물 2-30(15 g, 23.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(5.7 g, 25.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.9 g, 71.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-30-D22를 11.3 g 제조하였다.(수율 61%, MS: [M+H]+= 773)

[1093]

[1094] **제조예 2-31**

[1095]

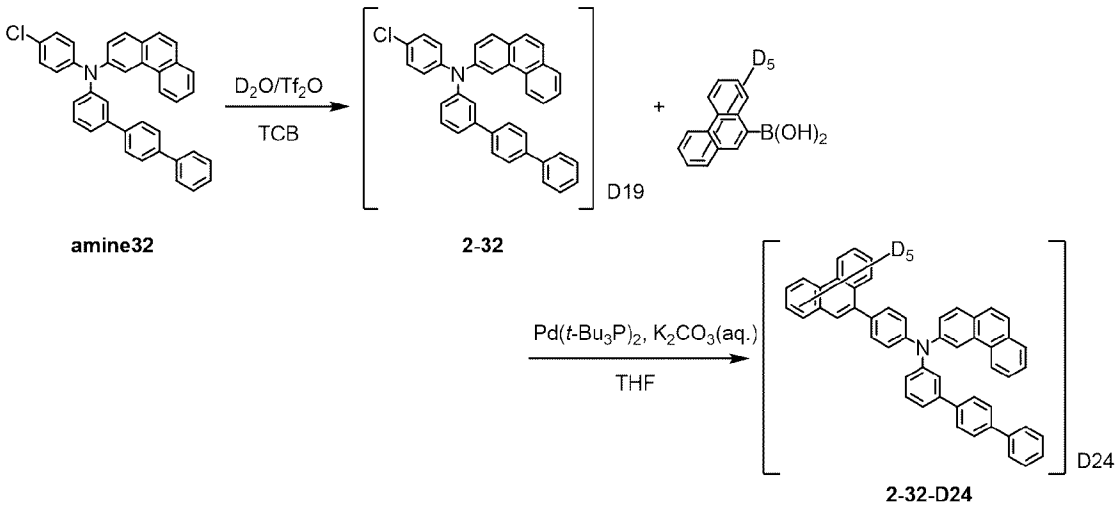


[1096] 화합물 amine31(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-31 4.8 g을 얻었다.(수율 46%, MS: [M+H]+= 607)

[1097] 화합물 2-31(15 g, 24.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6 g, 26 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.3 g, 74.2 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-31-D31를 14.6 g 제조하였다.(수율 78%, MS: [M+H]+= 758)

[1098]

[1099] **제조예 2-32**

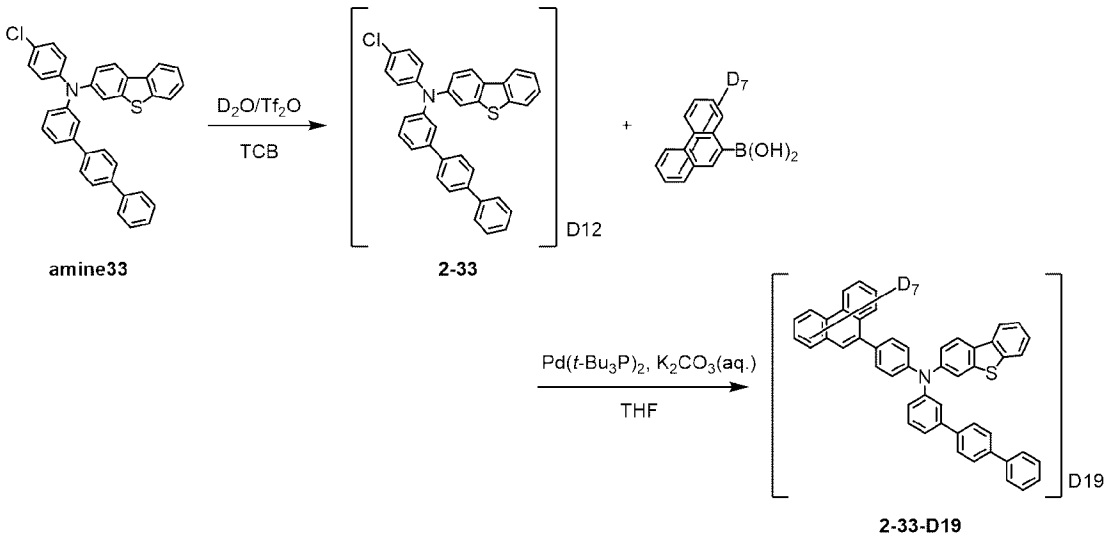
[1100] 

[1101] 화합물 amine32(10 g, 18.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.6 g, 676.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(47.7 g, 169.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-32 4.3 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 552)

[1102] 화합물 2-32(15 g, 27.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6.5 g, 28.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 81.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-32-D24를 13.5 g 제조하였다.(수율 71%, MS: [M+H]+= 699)

[1103]

[1104] **제조예 2-33**

[1105] 

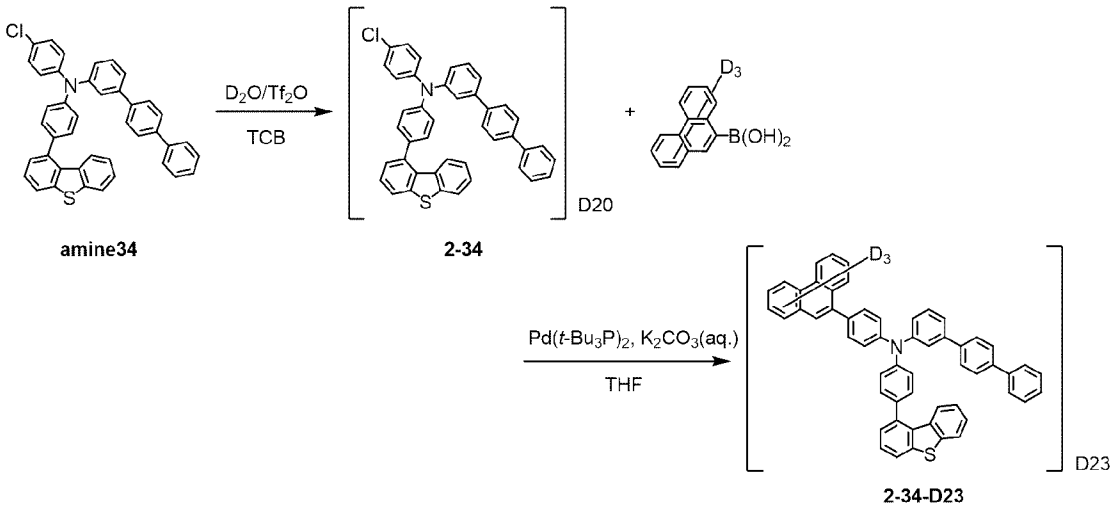
amine33 2-33 2-33-D19

[1106] 화합물 amine33(10 g, 18.6 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.4 g, 669 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.5 g, 111.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-33 4.5 g을 얻었다.(수율 44%, MS: [M+H]+= 551)

[1107] 화합물 2-33(15 g, 27.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.6 g, 28.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 81.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-33-D19를 14.3 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 700)

[1108]

[1109] **제조예 2-34**

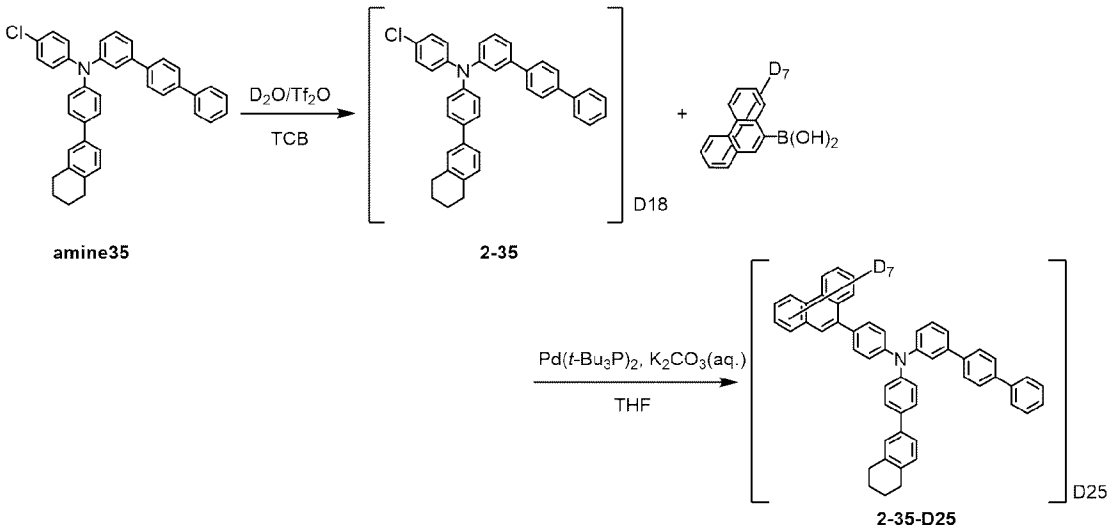
[1110] 

[1111] 화합물 amine34(10 g, 16.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.7 g, 586.1 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.3 g, 146.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-34 4.5 g을 얻었다.(수율 44%, MS: [M+H]+= 635)

[1112] 화합물 2-34(15 g, 23.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(5.6 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.8 g, 71 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-34-D23를 12.7 g 제조하였다.(수율 69%, MS: [M+H]+= 780)

[1113]

[1114] **제조예 2-35**

[1115] 

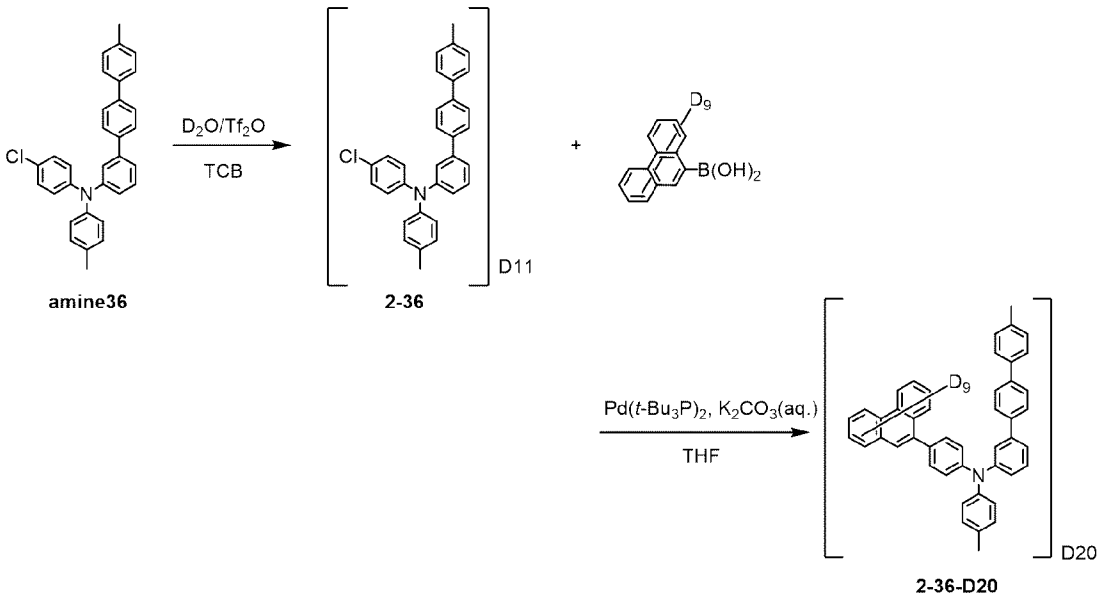
[1116] 화합물 amine35(10 g, 17.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.8 g, 640.4 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.2 g, 160.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-35 4.7 g을 얻었다.(수율 46%, MS: [M+H]+= 581)

[1117] 화합물 2-35(15 g, 25.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.2 g, 27.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.7 g, 77.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-35-D25를 11.3 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 730)

[1118]

[1119] **제조예 2-36**

[1120]

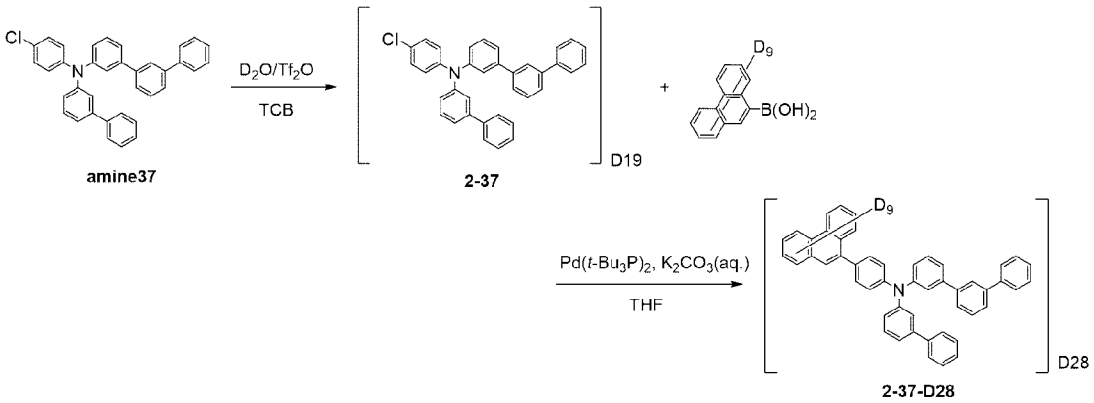


[1121] 화합물 amine36(10 g, 21.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(15.7 g, 782.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(36.8 g, 130.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-36 4.1 g을 얻었다.(수율 40%, MS: [M+H]+= 472)

[1122] 화합물 2-36(15 g, 31.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7.7 g, 33.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(13.2 g, 95.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-36-D20를 12.5 g 제조하였다.(수율 63%, MS: [M+H]+= 623)

[1123]

[1124] **제조예 2-37**

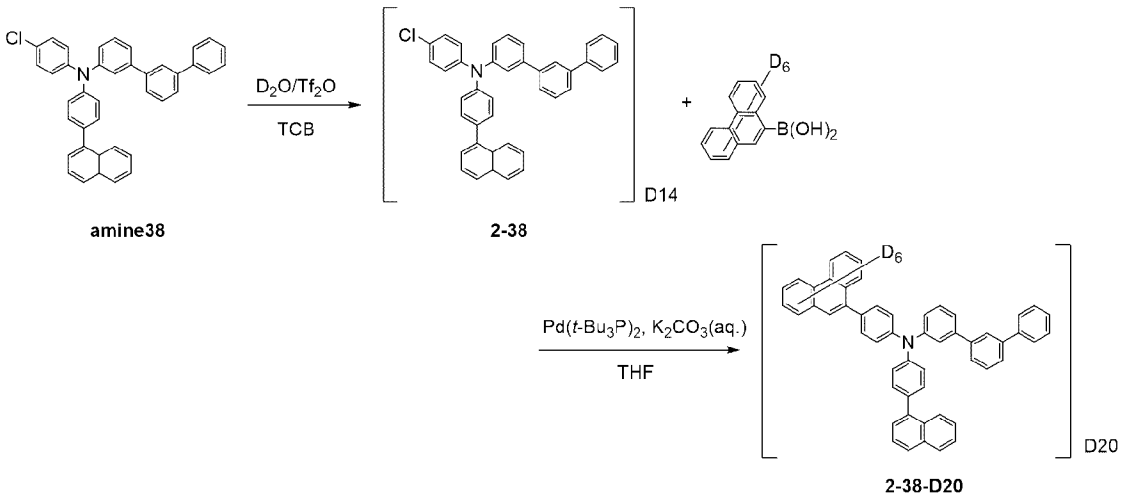
[1125] 

[1126] 화합물 amine37(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(50 g, 177.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-37 5 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 527)

[1127] 화합물 2-37(15 g, 28.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.9 g, 29.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.8 g, 85.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-37-D28를 14.2 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 678)

[1128]

[1129] **제조예 2-38**

[1130] 

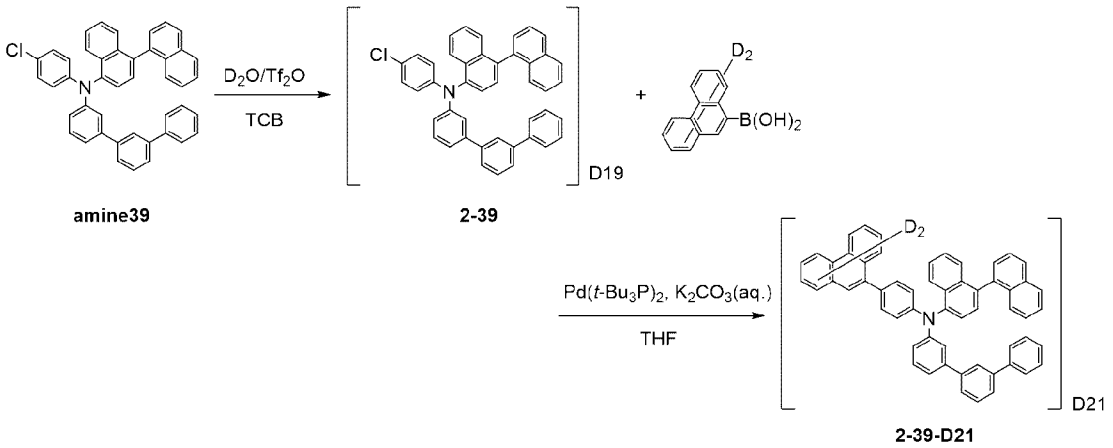
amine38 2-38 2-38-D20

[1131] 화합물 amine38(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 642.7 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.2 g, 107.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-38 5 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 575)

[1132] 화합물 2-38(15 g, 26.1 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(6.3 g, 27.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.8 g, 78.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-38-D20를 12.4 g 제조하였다.(수율 66%, MS: [M+H]+= 721)

[1133]

[1134] **제조예 2-39**

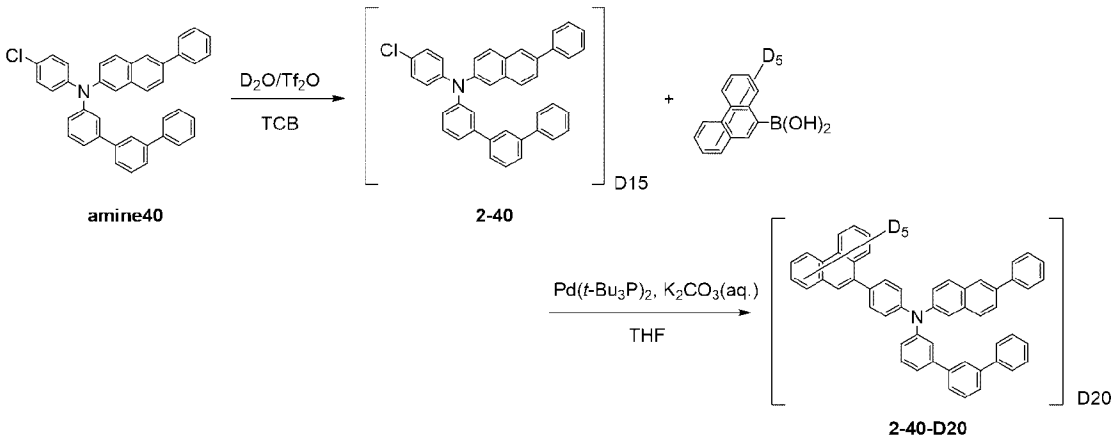
[1135] 

[1136] 화합물 amine39(10 g, 16.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.9 g, 591.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.8 g, 148 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-39 4.9 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 628)

[1137] 화합물 2-39(15 g, 23.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D2(5.6 g, 25.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.9 g, 71.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 39-D21를 12.2 g 제조하였다.(수율 66%, MS: [M+H]+= 772)

[1138]

[1139] **제조예 2-40**

[1140] 

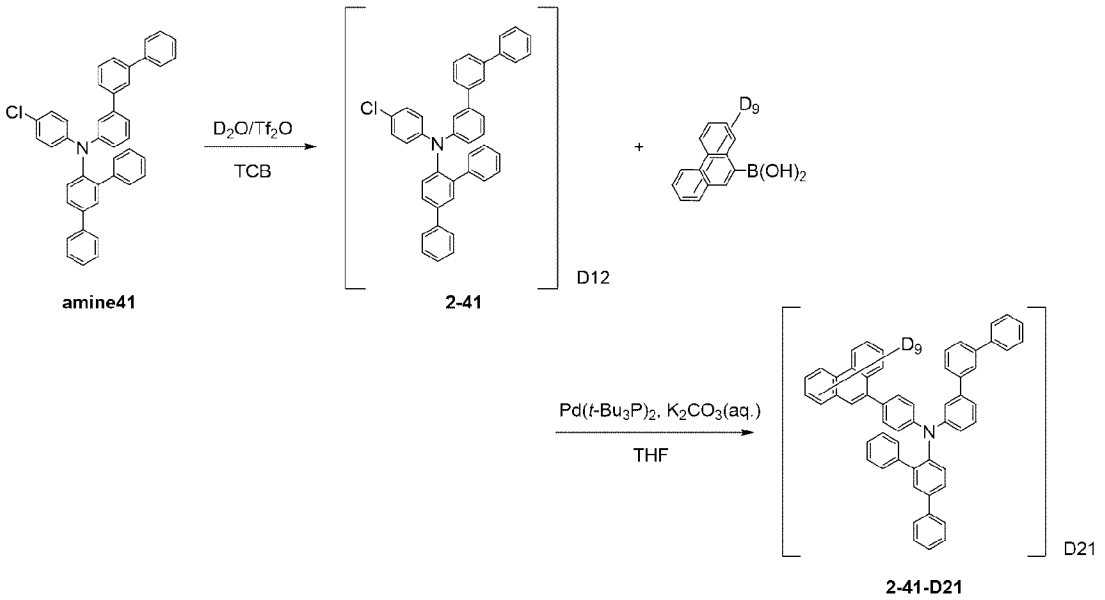
[1141] 화합물 amine40(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.3 g, 107.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-40 5 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 574)

[1142] 화합물 2-40(15 g, 26.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6.2 g, 27.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 78.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-40-D20를 12.4 g 제조하였다.(수율 66%, MS: [M+H]+= 721)

[1143]

[1144] **제조예 2-41**

[1145]

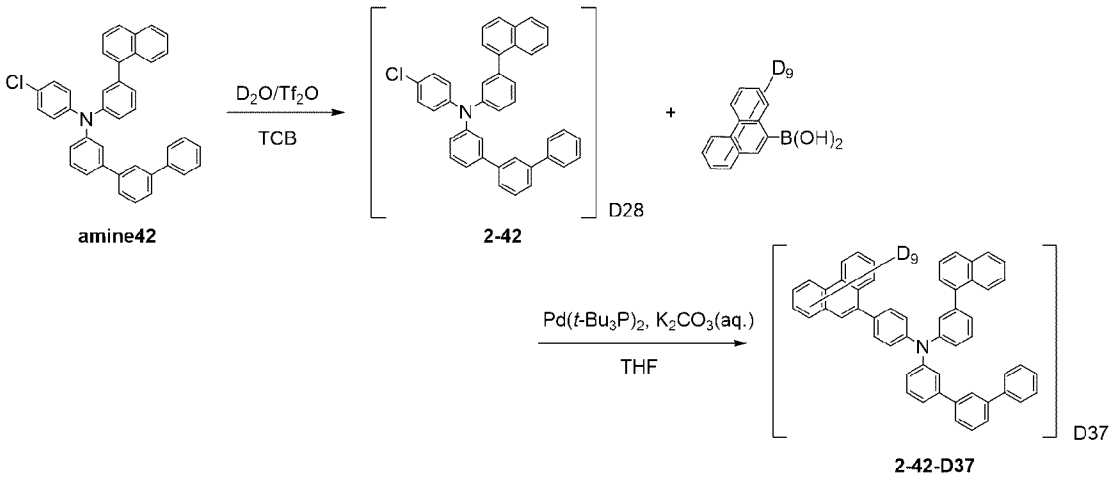


[1146] 화합물 amine41(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(29 g, 102.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-41 4.1 g을 얻었다.(수율 40%, MS: [M+H]+= 597)

[1147] 화합물 2-41(15 g, 25.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.1 g, 26.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.4 g, 75.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-41-D21를 13.9 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 748)

[1148]

[1149] **제조예 2-42**

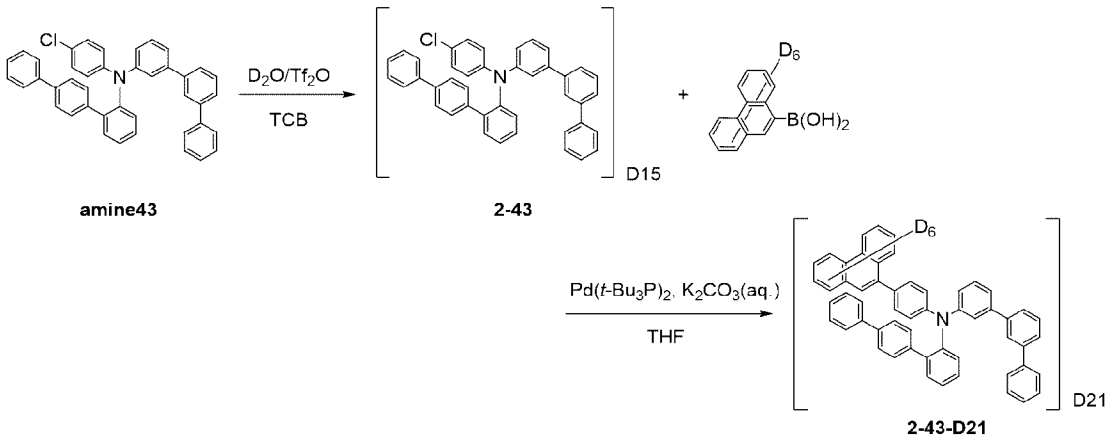
[1150] 

[1151] 화합물 amine42(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.7 g, 215 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-42 4.6 g을 얻었다.(수율 44%, MS: [M+H]+= 587)

[1152] 화합물 2-42(15 g, 25.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.2 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-42-D37를 13.6 g 제조하였다.(수율 72%, MS: [M+H]+= 738)

[1153]

[1154] **제조예 2-43**

[1155] 

amine43 2-43 2-43-D21

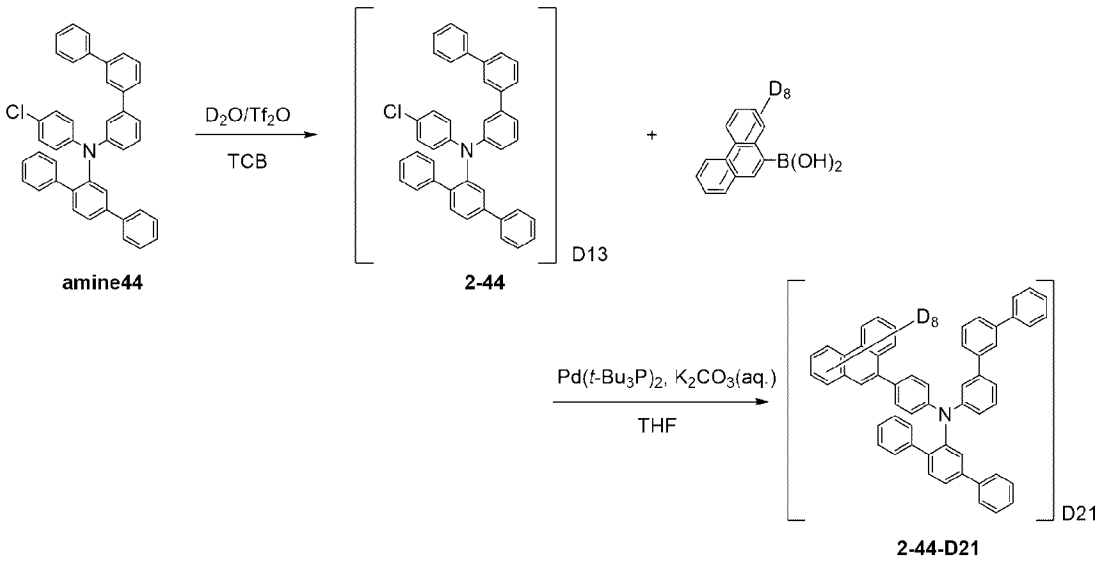
[1156] 화합물 amine43(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(29 g, 102.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-43 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 600)

[1157] 화합물 2-43(15 g, 25 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(6 g, 26.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.4 g, 75.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-43-D21를 13.5 g 제조하였다.(수율 72%, MS: [M+H]+= 748)

[1158]

[1159] **제조예 2-44**

[1160]



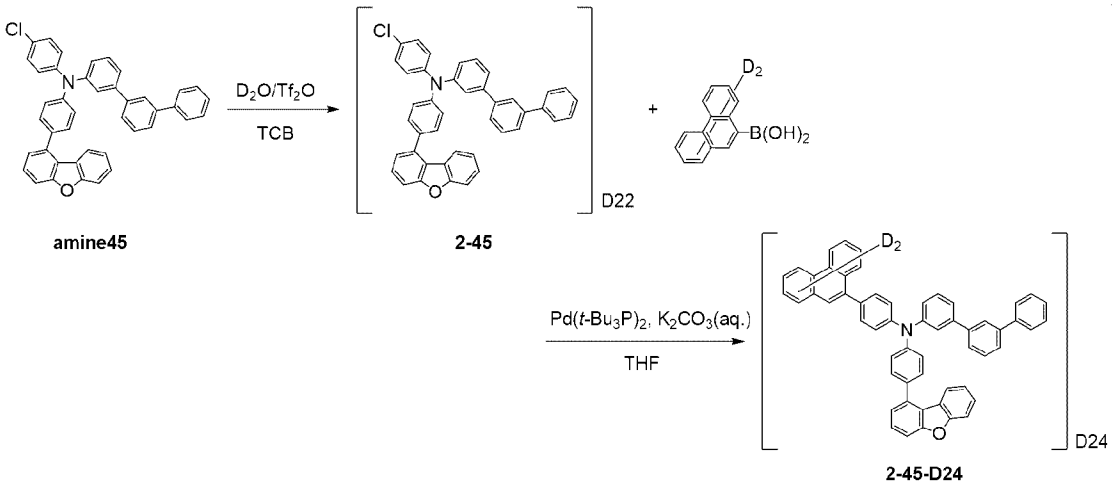
amine44 2-44 2-44-D21

[1161] 화합물 amine44(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(29 g, 102.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-44 4.6 g을 얻었다.(수율 45%, MS: [M+H]+= 598)

[1162] 화합물 2-44(15 g, 25.1 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(6.1 g, 26.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.4 g, 75.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-44-D21를 14.3 g 제조하였다.(수율 76%, MS: [M+H]+= 748)

[1163]

[1164] **제조예 2-45**

[1165] 

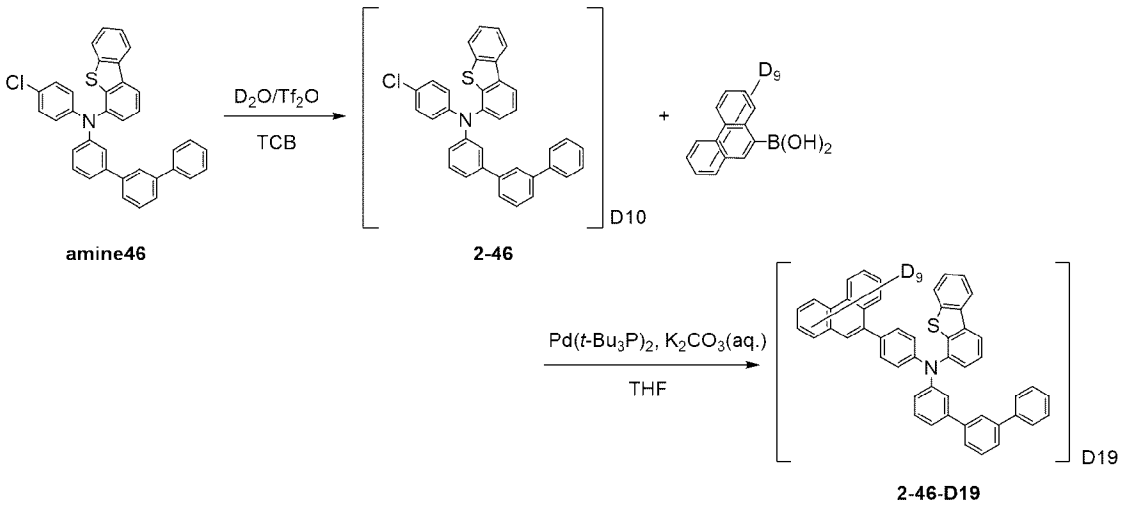
[1166] 화합물 amine45(10 g, 16.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.1 g, 601.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(42.5 g, 150.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-45 5.1 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 621)

[1167] 화합물 2-45(15 g, 24.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D2(5.7 g, 25.4 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10 g, 72.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-45-D24를 12.2 g 제조하였다.(수율 66%, MS: [M+H]+= 765)

[1168]

[1169] **제조예 2-46**

[1170]



amine46 2-46 2-46-D19

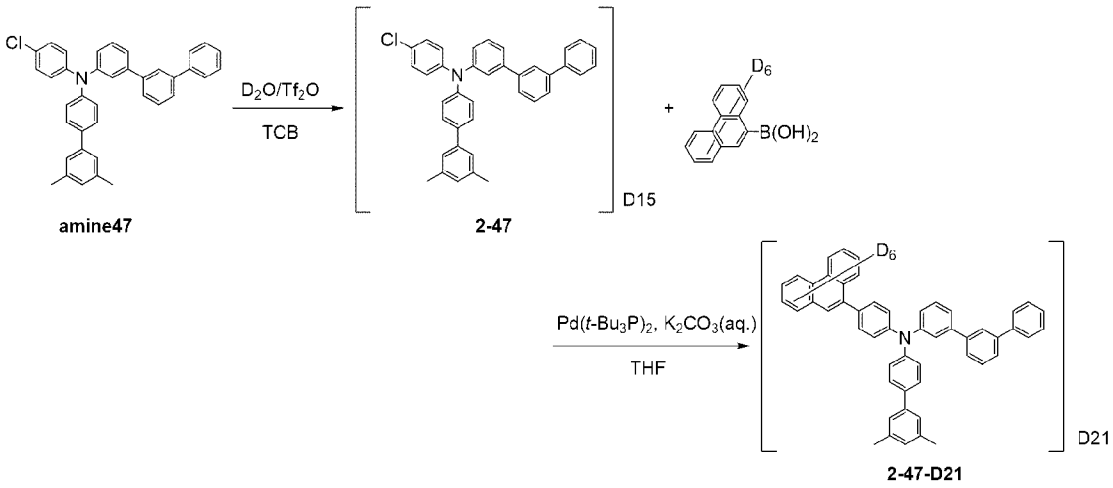
[1171] 화합물 amine46(10 g, 18.6 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.4 g, 669 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.5 g, 111.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-46 5 g을 얻었다.(수율 49%, MS: [M+H]+= 549)

[1172] 화합물 2-46(15 g, 27.4 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.6 g, 28.7 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 82.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-46-D19를 14 g 제조하였다.(수율 73%, MS: [M+H]+= 700)

[1173]

[1174] **제조예 2-47**

[1175]



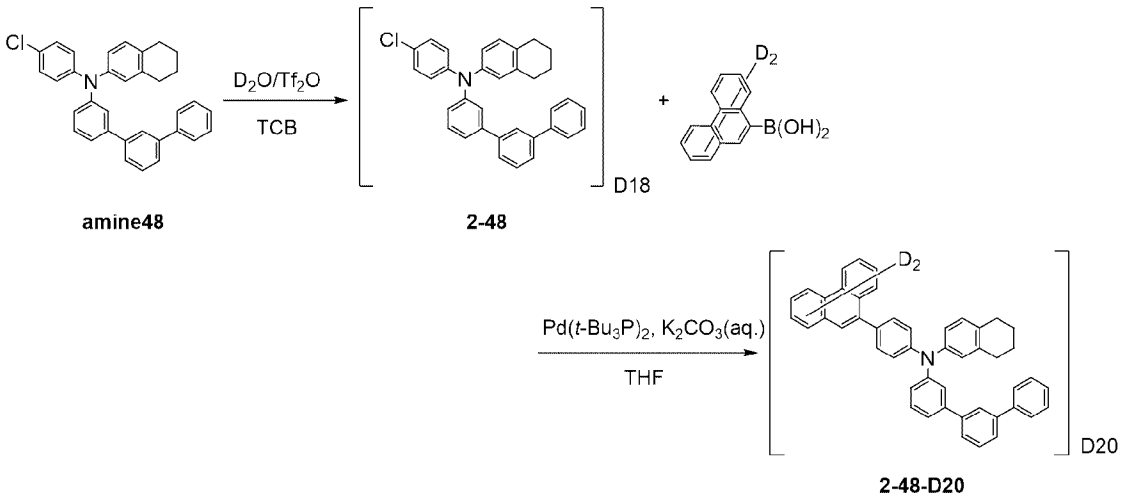
amine47 2-47 2-47-D21

[1176] 화합물 amine47(10 g, 18.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.4 g, 671.5 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.6 g, 111.9 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-47 4.3 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 552)

[1177] 화합물 2-47(15 g, 27.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(6.5 g, 28.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 81.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-47-D21를 14.3 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 700)

[1178]

[1179] **제조예 2-48**

[1180] 

amine48 2-48 2-48-D20

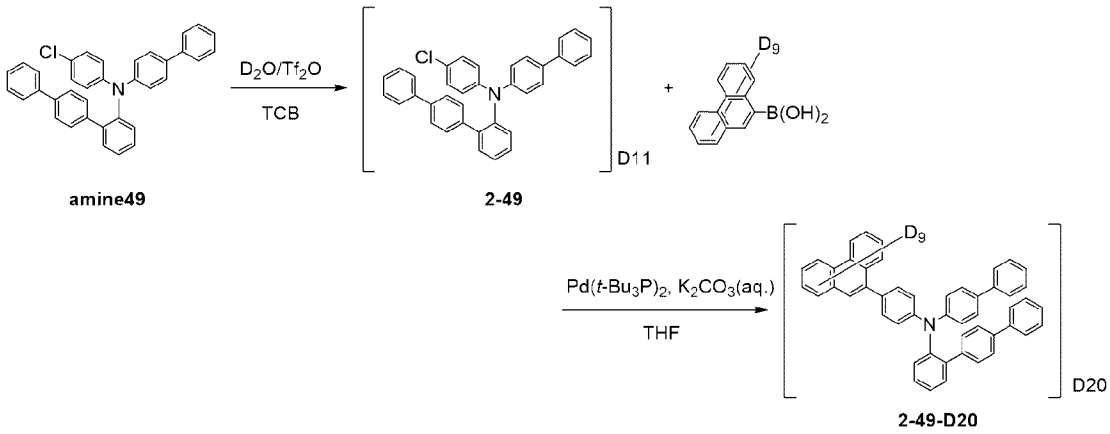
[1181] 화합물 amine48(10 g, 20.6 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.8 g, 740.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(52.2 g, 185.2 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-48 4.4 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 505)

[1182] 화합물 2-48(15 g, 29.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D2(7 g, 31.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12.3 g, 89.3 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.2 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-48-D20를 11.6 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 649)

[1183]

[1184] **제조예 2-49**

[1185]



amine49 2-49 2-49-D20

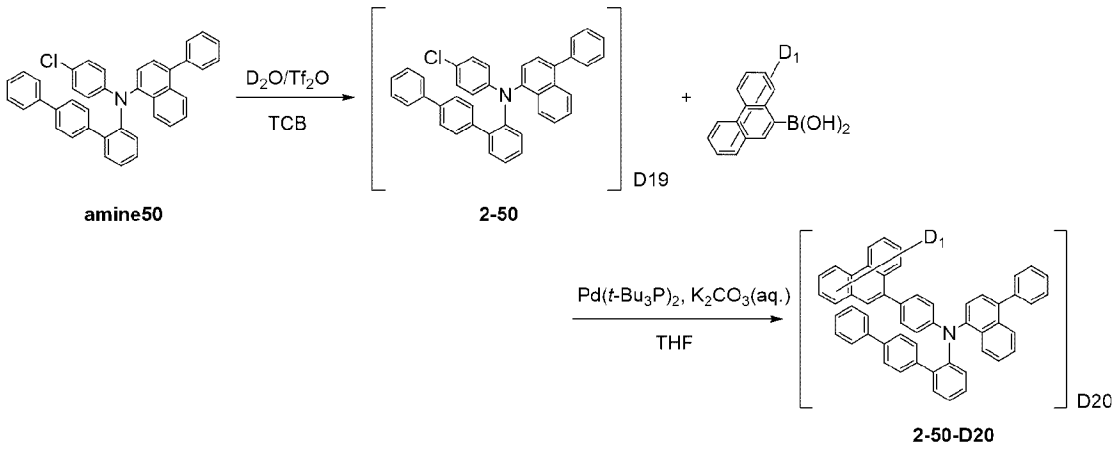
[1186] 화합물 amine49(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(33.3 g, 118.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-49 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 520)

[1187] 화합물 2-49(15 g, 28.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 30.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12 g, 86.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-49-D20를 13.2 g 제조하였다.(수율 68%, MS: [M+H]+= 671)

[1188]

[1189] **제조예 2-50**

[1190]

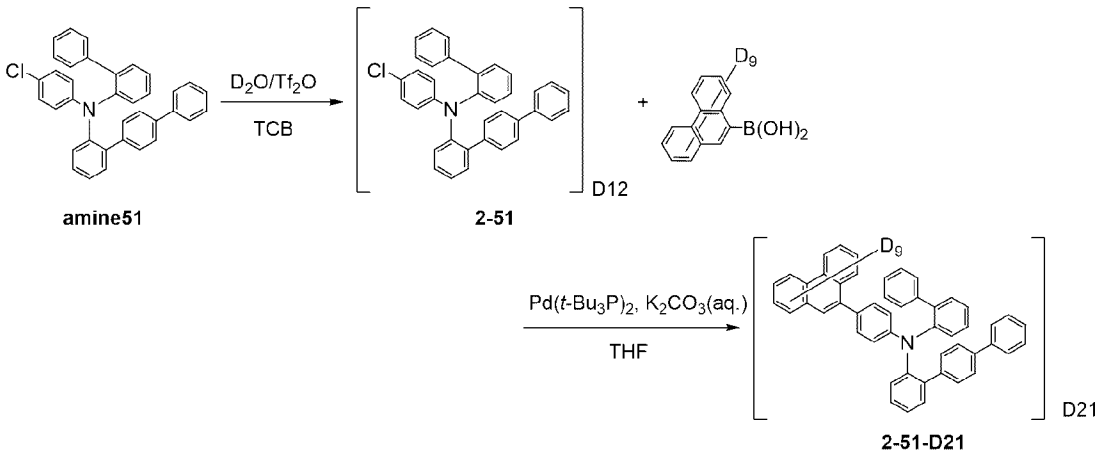


[1191] 화합물 amine50(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-50 5.2 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 578)

[1192] 화합물 2-50(15 g, 26 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D1(6.1 g, 27.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.8 g, 78 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-50-D20를 15 g 제조하였다.(수율 80%, MS: [M+H]+= 721)

[1193]

[1194] **제조예 2-51**

[1195] 

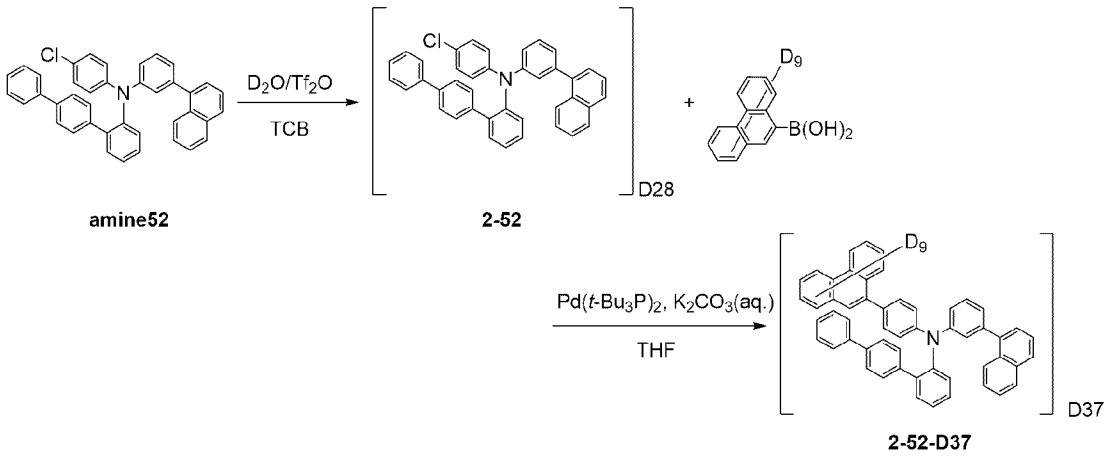
[1196] 화합물 amine51(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(33.3 g, 118.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-51 4.5 g을 얻었다.(수율 44%, MS: [M+H]+= 521)

[1197] 화합물 2-51(15 g, 28.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 30.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12 g, 86.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-51-D21를 15.5 g 제조하였다.(수율 80%, MS: [M+H]+= 672)

[1198]

[1199] **제조예 2-52**

[1200]



amine52 2-52 2-52-D37

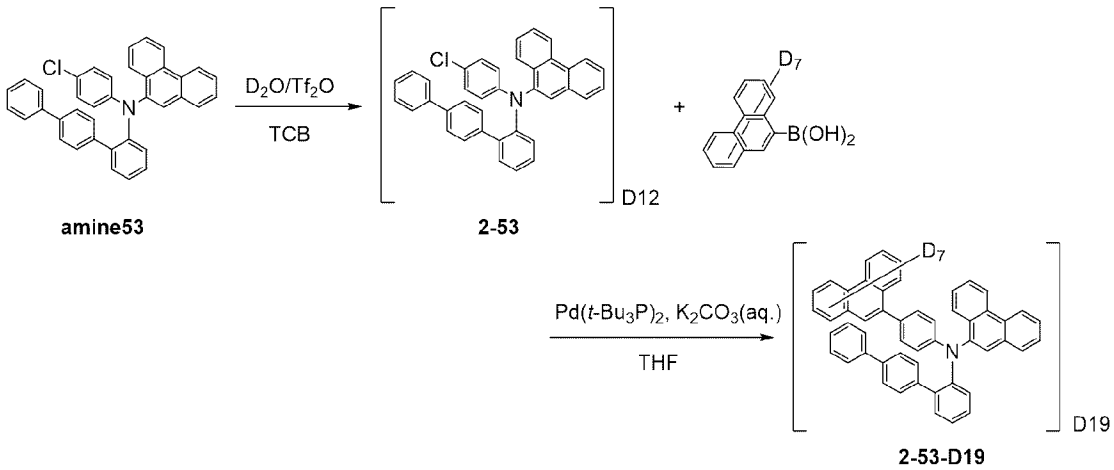
[1201] 화합물 amine52(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.7 g, 215 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-52 5.3 g을 얻었다.(수율 50%, MS: [M+H]+= 587)

[1202] 화합물 2-52(15 g, 25.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.2 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-52-D37를 14.9 g 제조하였다.(수율 79%, MS: [M+H]+= 738)

[1203]

[1204] **제조예 2-53**

[1205]



amine53 2-53 2-53-D19

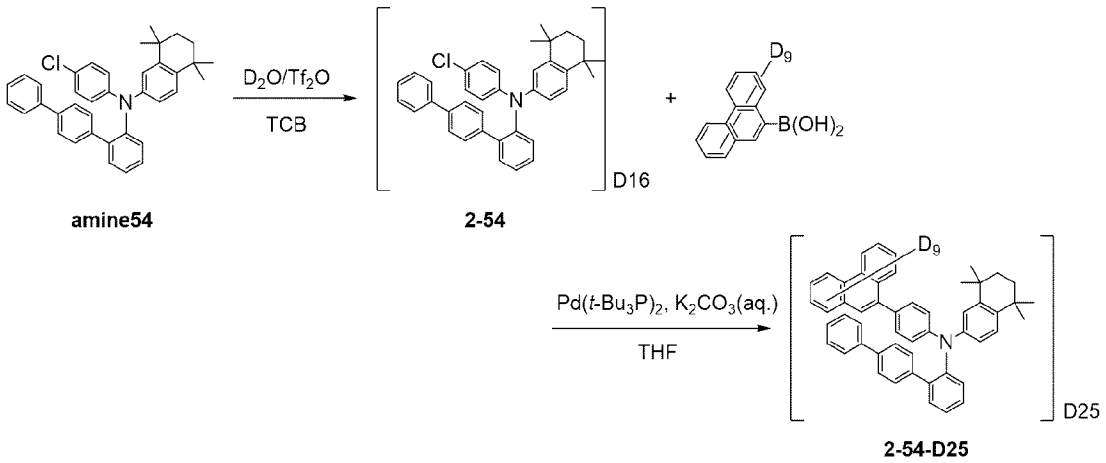
[1206] 화합물 amine53(10 g, 18.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.6 g, 676.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.8 g, 112.8 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-53 4.8 g을 얻었다.(수율 47%, MS: [M+H]+= 545)

[1207] 화합물 2-53(15 g, 27.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.6 g, 28.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.4 g, 82.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-53-D19를 14.1 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 694)

[1208]

[1209] **제조예 2-54**

[1210]



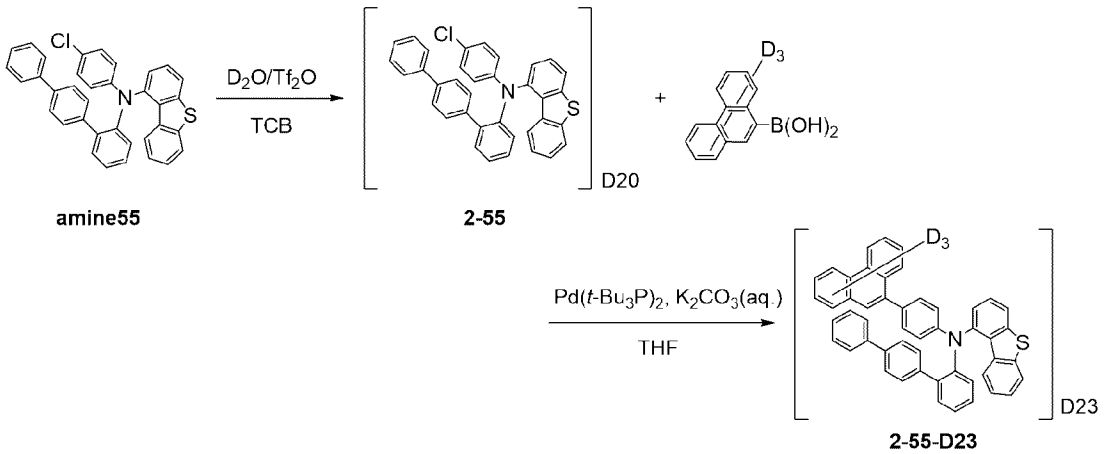
amine54 2-54 2-54-D25

[1211] 화합물 amine54(10 g, 18.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.3 g, 664 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(31.2 g, 110.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-54 4.9 g을 얻었다.(수율 48%, MS: [M+H]+= 559)

[1212] 화합물 2-54(15 g, 26.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.5 g, 28.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.1 g, 80.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-54-D25를 14.1 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 710)

[1213]

[1214] **제조예 2-55**

[1215] 

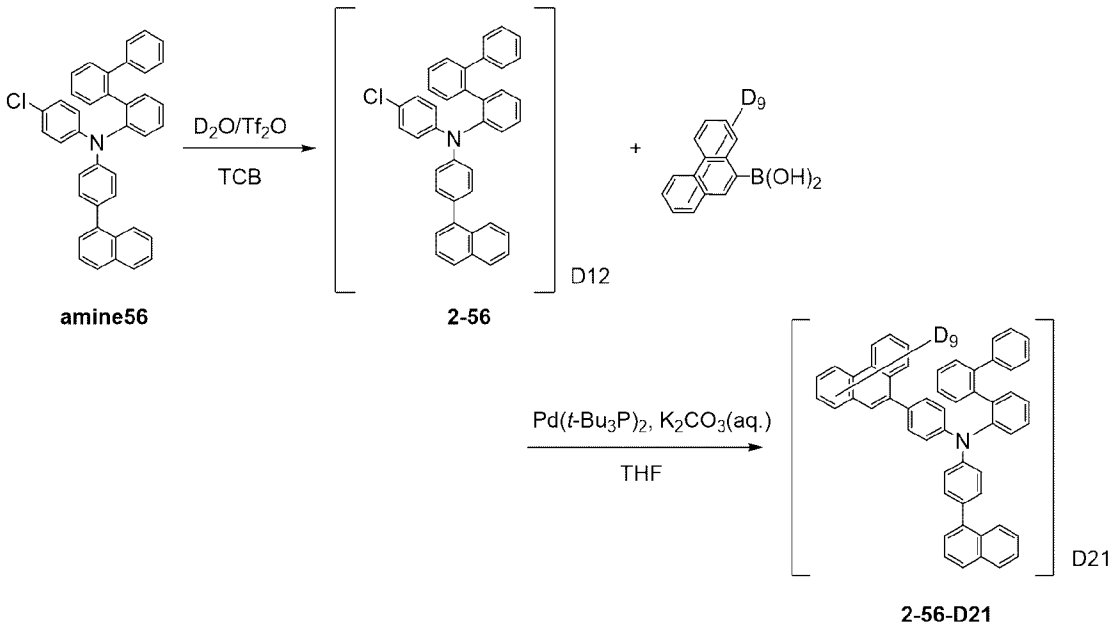
[1216] 화합물 amine55(10 g, 18.6 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.4 g, 669 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(47.2 g, 167.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-55 4.9 g을 얻었다.(수율 47%, MS: [M+H]+= 559)

[1217] 화합물 2-55(15 g, 26.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(6.4 g, 28.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.1 g, 80.6 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-55-D23를 11.3 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 704)

[1218]

[1219] **제조예 2-56**

[1220]



amine56 2-56 2-56-D21

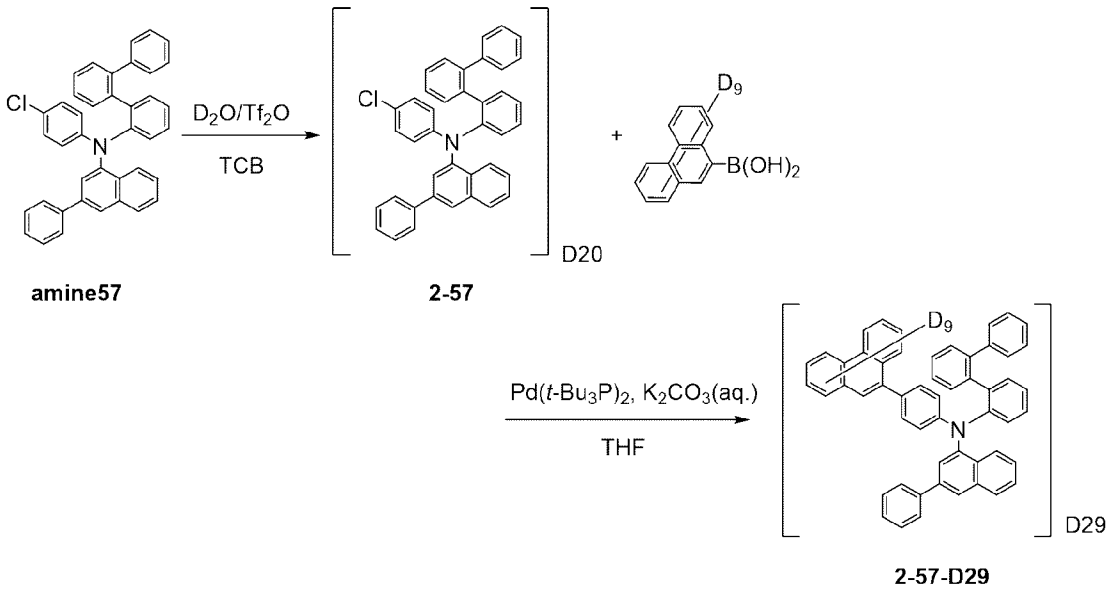
[1221] 화합물 amine56(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.3 g, 107.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-56 4.1 g을 얻었다.(수율 40%, MS: [M+H]+= 571)

[1222] 화합물 2-56(15 g, 26.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.4 g, 27.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 78.9 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-56-D21를 11.4 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 722)

[1223]

[1224] **제조예 2-57**

[1225]



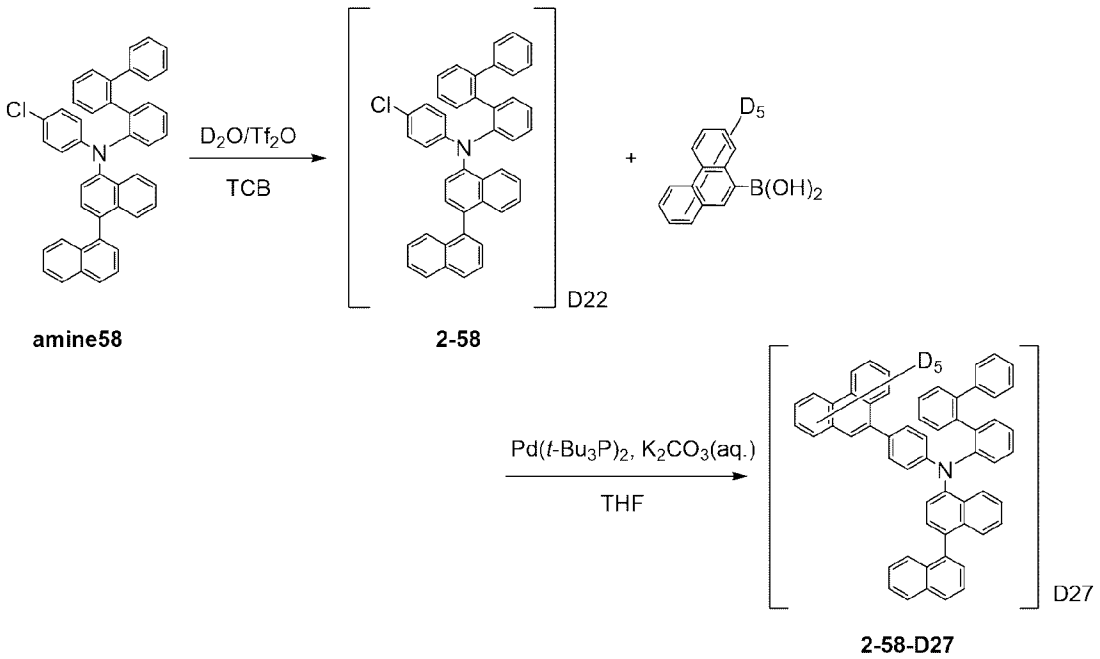
[1226] 화합물 amine57(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-57 4.6 g을 얻었다.(수율 44%, MS: [M+H]+= 579)

[1227] 화합물 2-57(15 g, 25.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.3 g, 27.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.8 g, 77.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-57-D29를 11.7 g 제조하였다.(수율 62%, MS: [M+H]+= 730)

[1228]

[1229] **제조예 2-58**

[1230]



amine58 2-58 2-58-D27

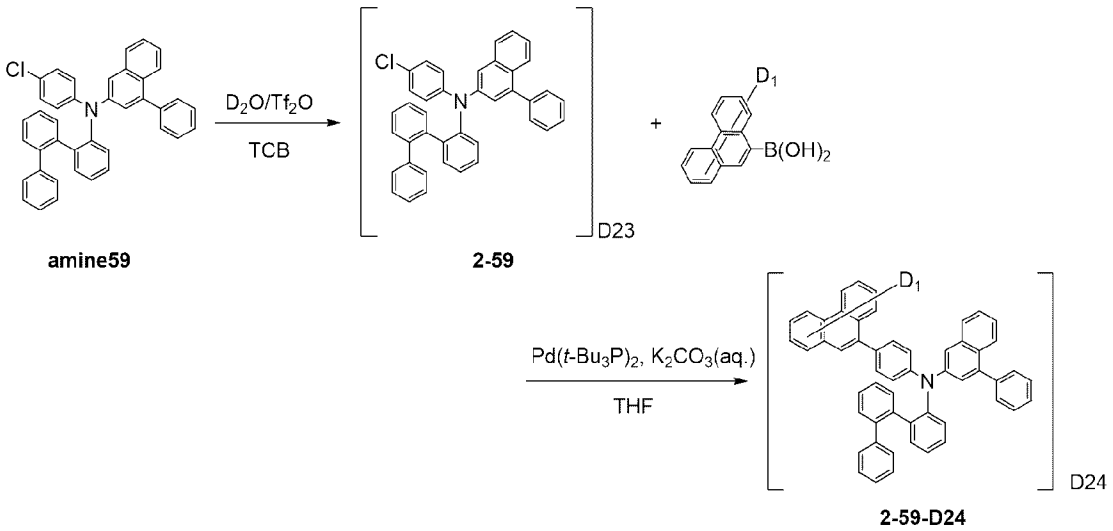
[1231] 화합물 amine58(10 g, 16.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.9 g, 591.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.8 g, 148 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-58 4.1 g을 얻었다.(수율 40%, MS: [M+H]+= 631)

[1232] 화합물 2-58(15 g, 23.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(5.7 g, 25 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.9 g, 71.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-58-D27를 14.2 g 제조하였다.(수율 77%, MS: [M+H]+= 778)

[1233]

[1234] **제조예 2-59**

[1235]



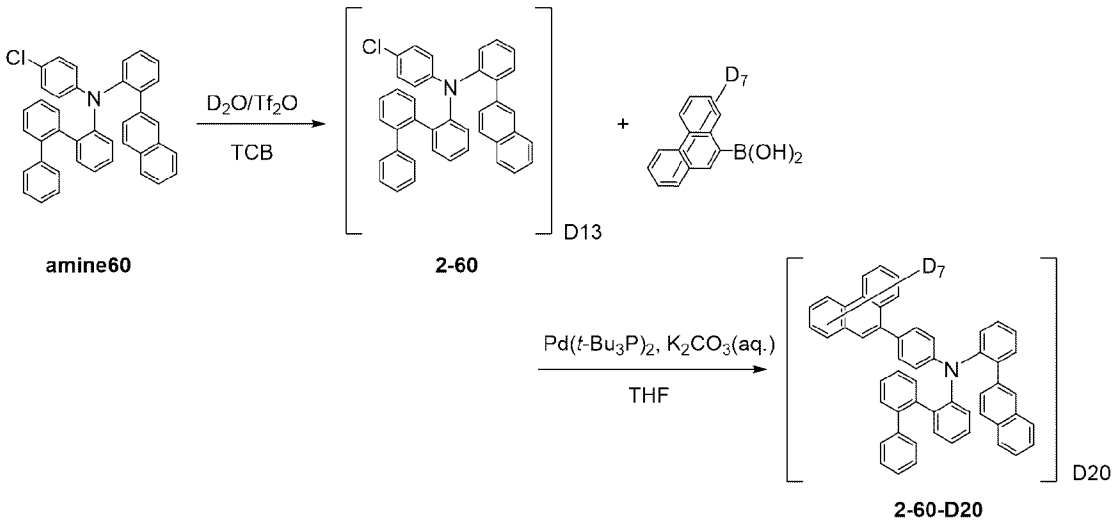
[1236] 화합물 amine59(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(45.5 g, 161.3 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-59 4.3 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 582)

[1237] 화합물 2-59(15 g, 25.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D1(6 g, 27.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.7 g, 77.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-59-D24를 11.2 g 제조하였다.(수율 60%, MS: [M+H]+= 725)

[1238]

[1239] **제조예 2-60**

[1240]



amine60 2-60 2-60-D20

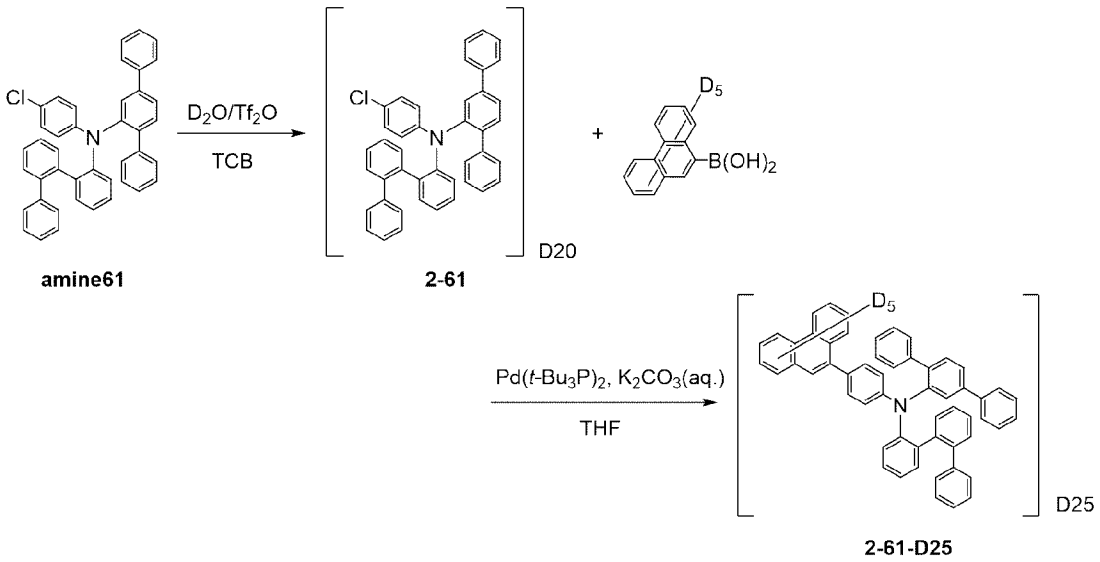
[1241] 화합물 amine60(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(30.3 g, 107.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-60 4.7 g을 얻었다.(수율 46%, MS: [M+H]+= 572)

[1242] 화합물 2-60(15 g, 26.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(6.3 g, 27.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.9 g, 78.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-60-D20를 14.2 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 721)

[1243]

[1244] **제조예 2-61**

[1245]



amine61 2-61 2-61-D25

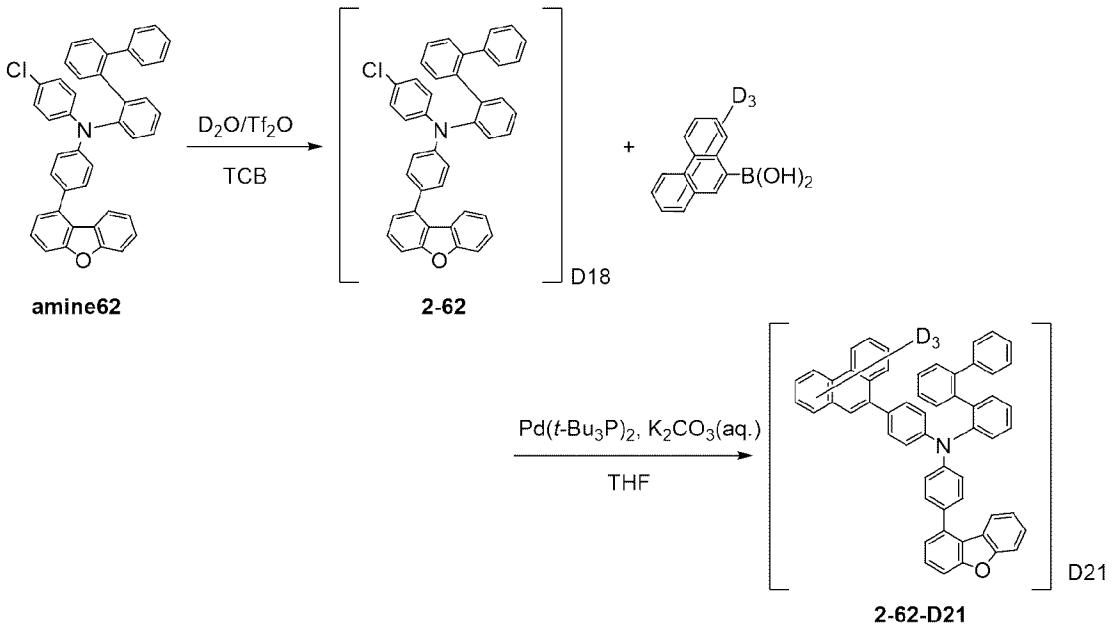
[1246] 화합물 amine61(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-61 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 605)

[1247] 화합물 2-61(15 g, 24.8 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(5.9 g, 26.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.3 g, 74.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-61-D25를 11.6 g 제조하였다.(수율 62%, MS: [M+H]+= 752)

[1248]

[1249] **제조예 2-62**

[1250]



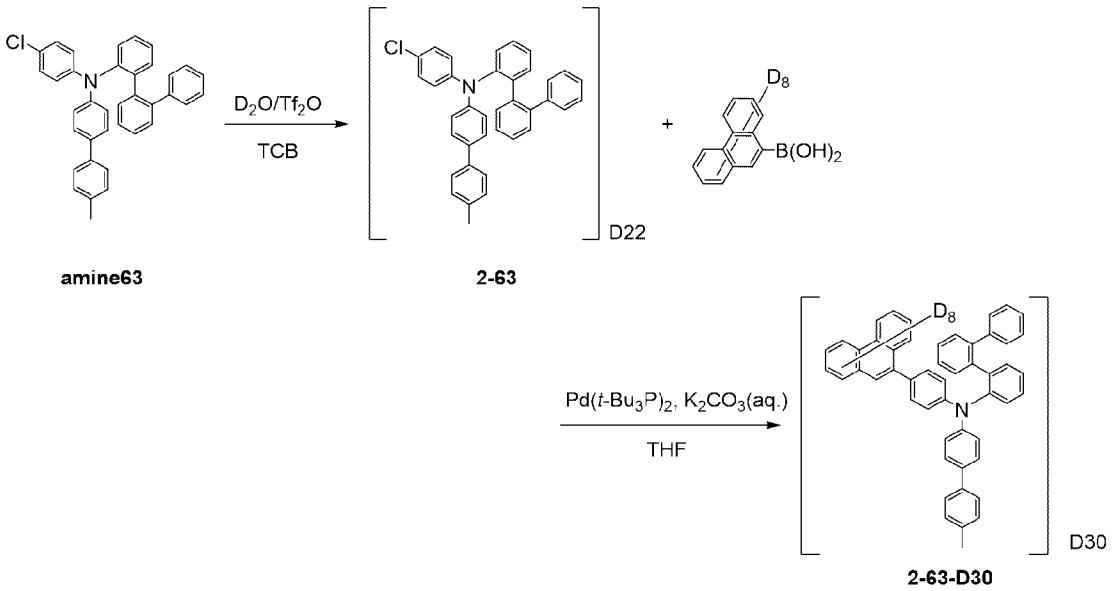
[1251] 화합물 amine62(10 g, 16.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.1 g, 601.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(42.5 g, 150.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-62 4.6 g을 얻었다.(수율 45%, MS: [M+H]+= 617)

[1252] 화합물 2-62(15 g, 24.3 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(5.8 g, 25.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.1 g, 73 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-62-D21를 13.2 g 제조하였다.(수율 71%, MS: [M+H]+= 762)

[1253]

[1254] **제조예 2-63**

[1255]



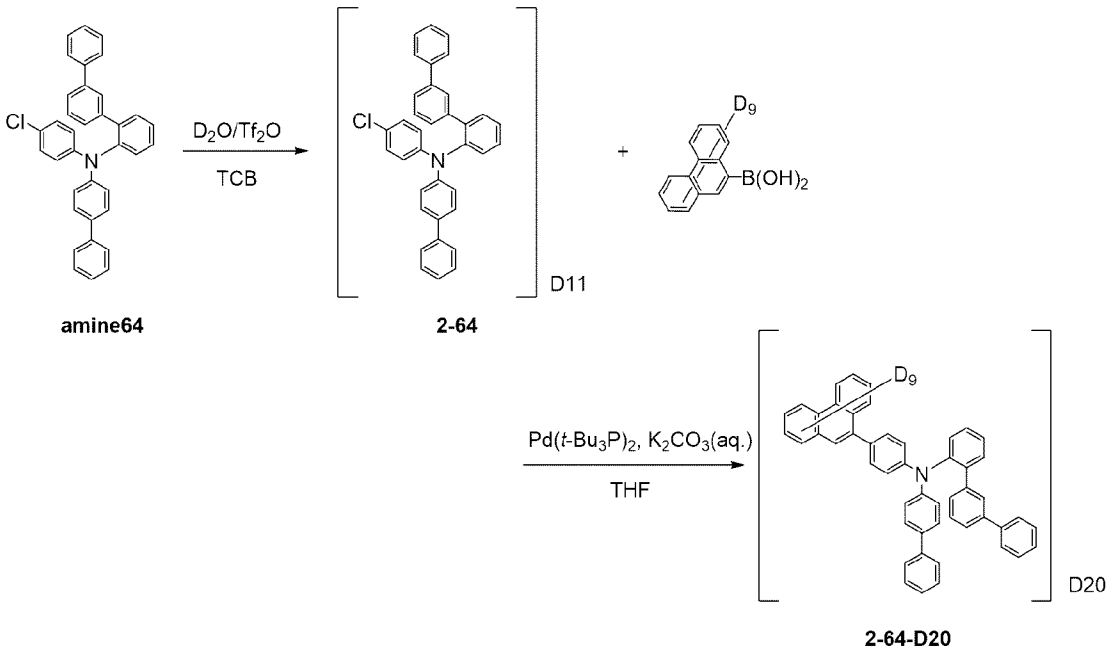
[1256] 화합물 amine63(10 g, 19.2 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.8 g, 689.5 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(48.6 g, 172.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-63 4.8 g을 얻었다.(수율 46%, MS: [M+H]+= 545)

[1257] 화합물 2-63(15 g, 27.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D8(6.7 g, 28.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.4 g, 82.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-63-D30를 13.2 g 제조하였다.(수율 69%, MS: [M+H]+= 695)

[1258]

[1259] **제조예 2-64**

[1260]



amine64 2-64 2-64-D20

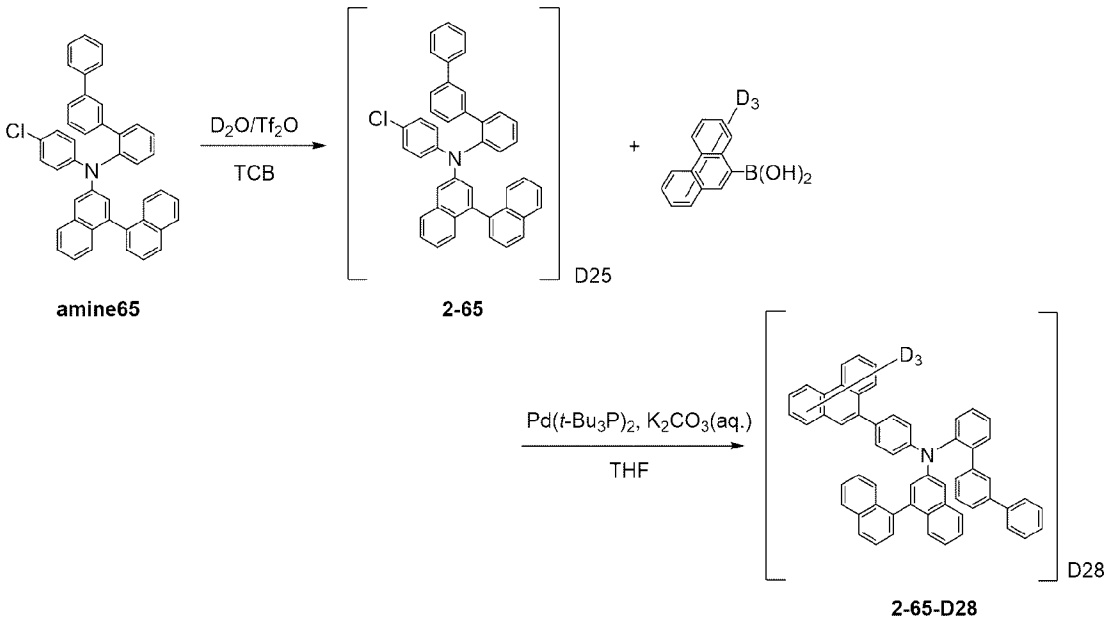
[1261] 화합물 amine64(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(33.3 g, 118.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-64 4.8 g을 얻었다.(수율 47%, MS: [M+H]+= 520)

[1262] 화합물 2-64(15 g, 28.9 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 30.3 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12 g, 86.7 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-64-D20를 14.1 g 제조하였다.(수율 73%, MS: [M+H]+= 671)

[1263]

[1264] **제조예 2-65**

[1265]



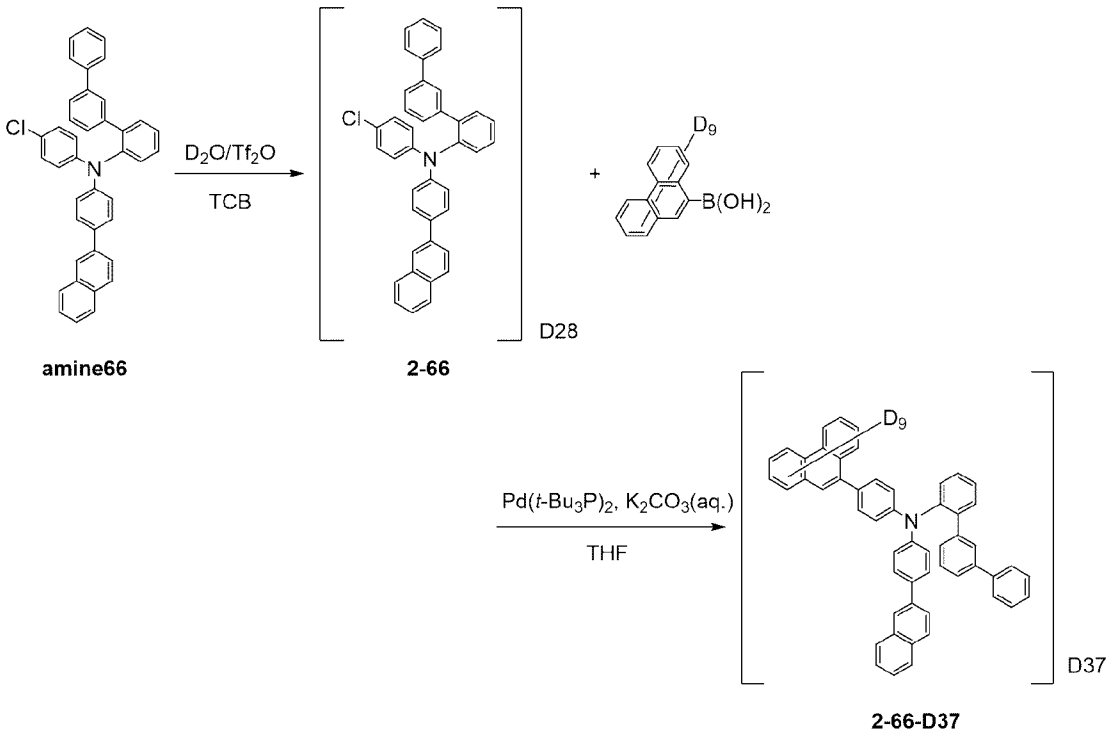
[1266] 화합물 amine65(10 g, 16.4 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.9 g, 591.9 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.8 g, 148 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-65 4.4 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 634)

[1267] 화합물 2-65(15 g, 23.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D3(5.6 g, 24.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.8 g, 71.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-65-D28를 14.6 g 제조하였다.(수율 79%, MS: [M+H]+= 779)

[1268]

[1269] **제조예 2-66**

[1270]



amine66 2-66 2-66-D37

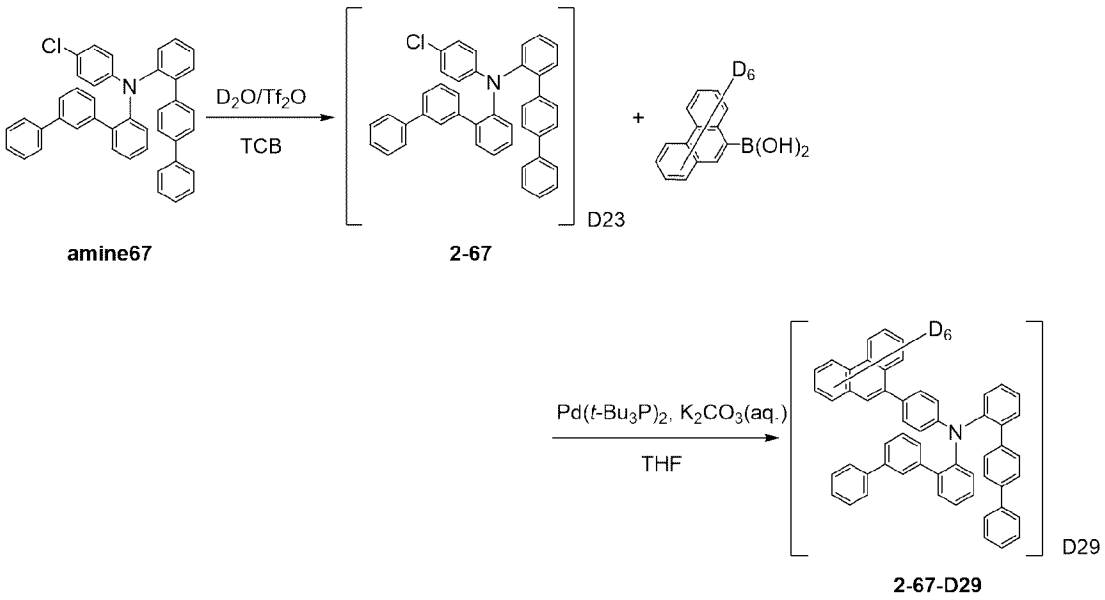
[1271] 화합물 amine66(10 g, 17.9 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.9 g, 645 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(60.7 g, 215 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 15 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-66 4.5 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 587)

[1272] 화합물 2-66(15 g, 25.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.2 g, 26.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.6 g, 76.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-66-D37를 13.2 g 제조하였다.(수율 70%, MS: [M+H]+= 738)

[1273]

[1274] **제조예 2-67**

[1275]



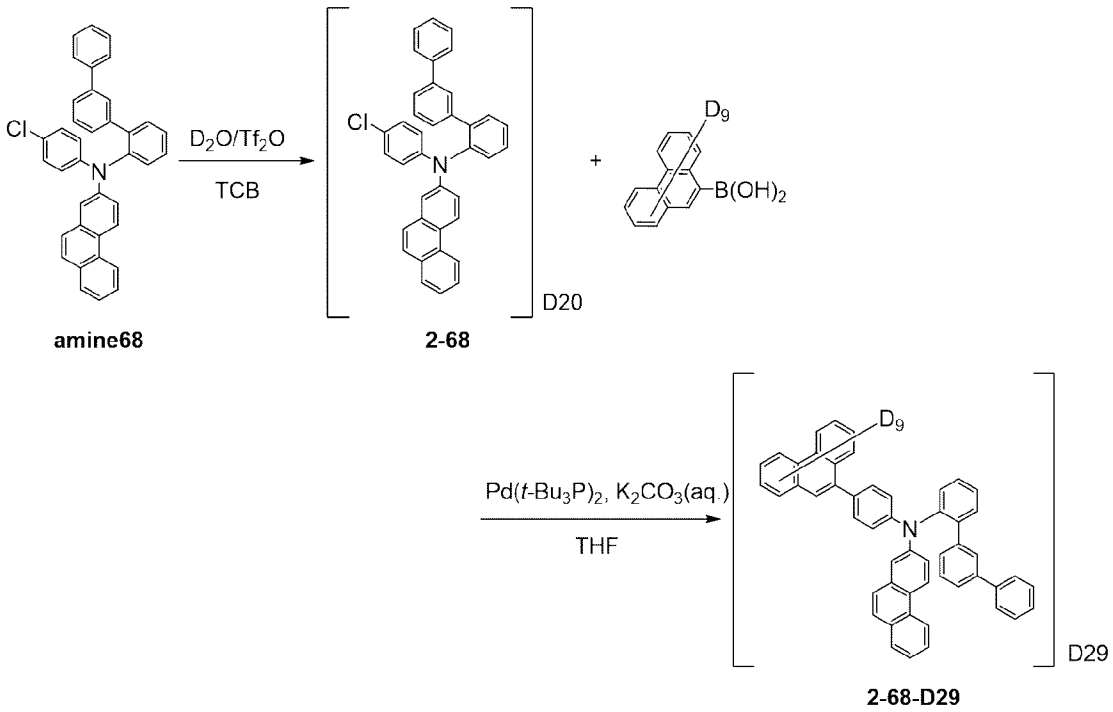
[1276] 화합물 amine67(10 g, 17.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(12.3 g, 616.3 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(43.5 g, 154.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-67 4.7 g을 얻었다.(수율 45%, MS: [M+H]+= 608)

[1277] 화합물 2-67(15 g, 24.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D6(5.9 g, 25.9 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(10.2 g, 74.1 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-67-D29를 12.9 g 제조하였다.(수율 69%, MS: [M+H]+= 756)

[1278]

[1279] **제조예 2-68**

[1280]



amine68 2-68 2-68-D29

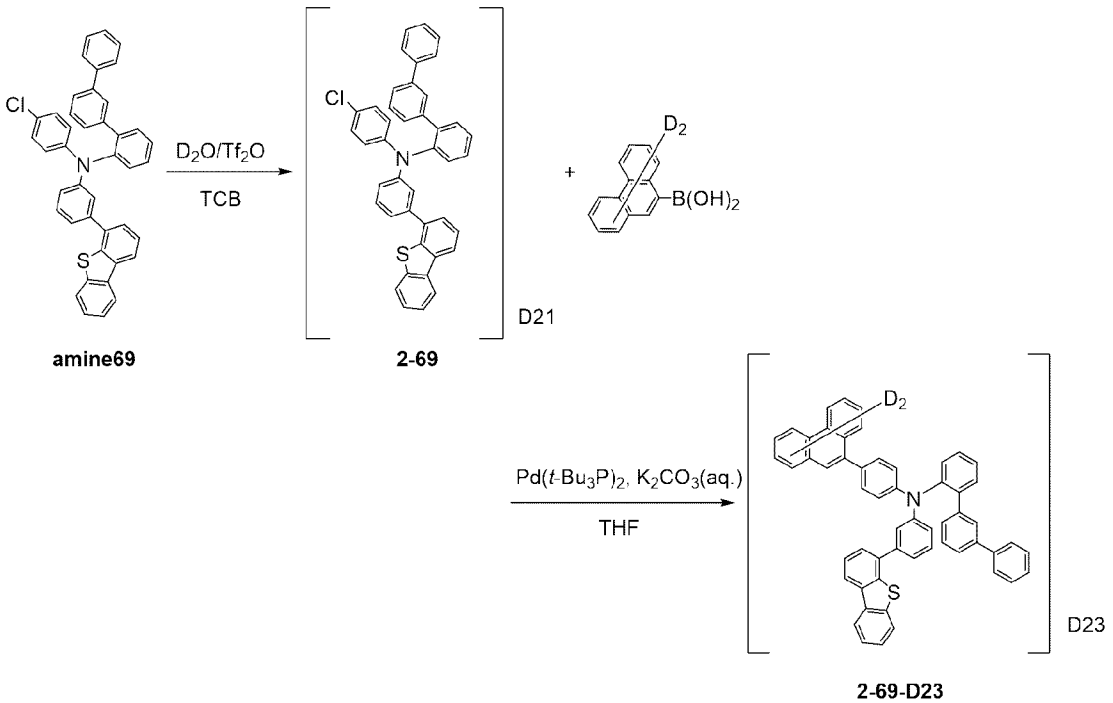
[1281] 화합물 amine68(10 g, 18.8 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.6 g, 676.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(47.7 g, 169.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-68 4.5 g을 얻었다.(수율 43%, MS: [M+H]+= 553)

[1282] 화합물 2-68(15 g, 27.2 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(6.6 g, 28.5 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.3 g, 81.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-68-D29를 13.2 g 제조하였다.(수율 69%, MS: [M+H]+= 704)

[1283]

[1284] **제조예 2-69**

[1285]



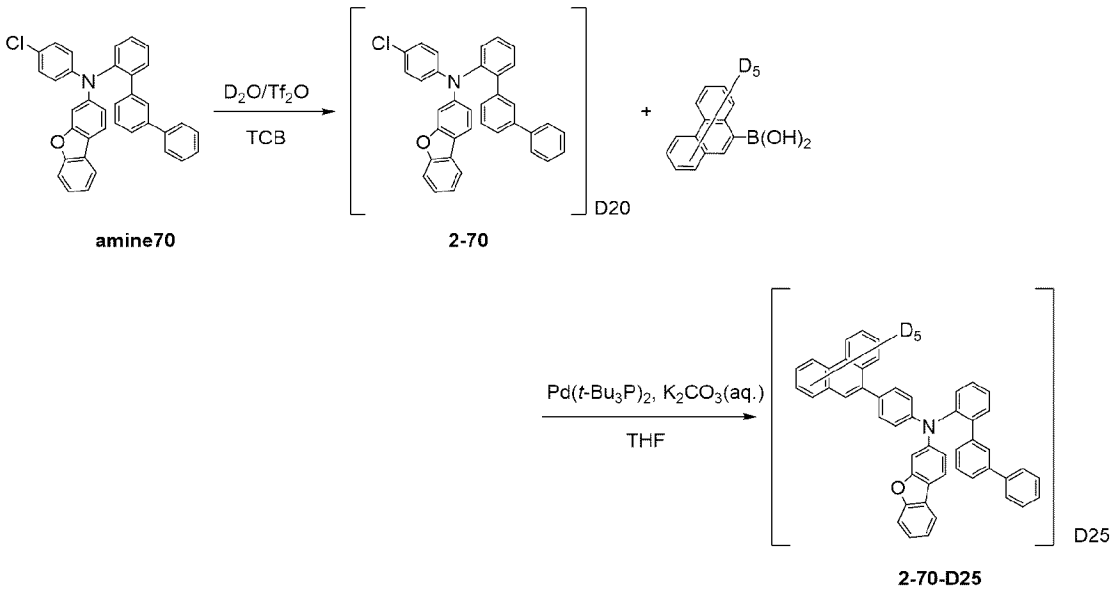
[1286] 화합물 amine69(10 g, 16.3 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.7 g, 586.1 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(41.3 g, 146.5 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-69 4.3 g을 얻었다.(수율 42%, MS: [M+H]+= 636)

[1287] 화합물 2-69(15 g, 23.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D2(5.6 g, 24.8 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.8 g, 70.8 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-69-D23를 12 g 제조하였다.(수율 65%, MS: [M+H]+= 780)

[1288]

[1289] **제조예 2-70**

[1290]



amine70 2-70 2-70-D25

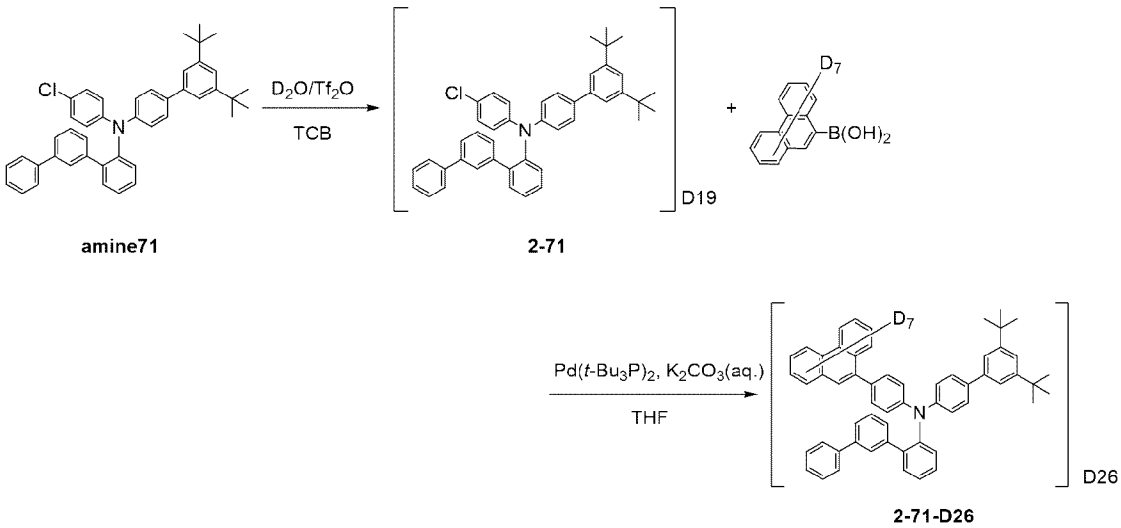
[1291] 화합물 amine70(10 g, 19.2 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(13.8 g, 689.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(48.6 g, 172.4 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 8 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-70 4.1 g을 얻었다.(수율 40%, MS: [M+H]+= 541)

[1292] 화합물 2-70(15 g, 27.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D5(6.6 g, 29.1 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.5 g, 83 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-70-D25를 14.1 g 제조하였다.(수율 74%, MS: [M+H]+= 690)

[1293]

[1294] **제조예 2-71**

[1295]



amine71 2-71 2-71-D26

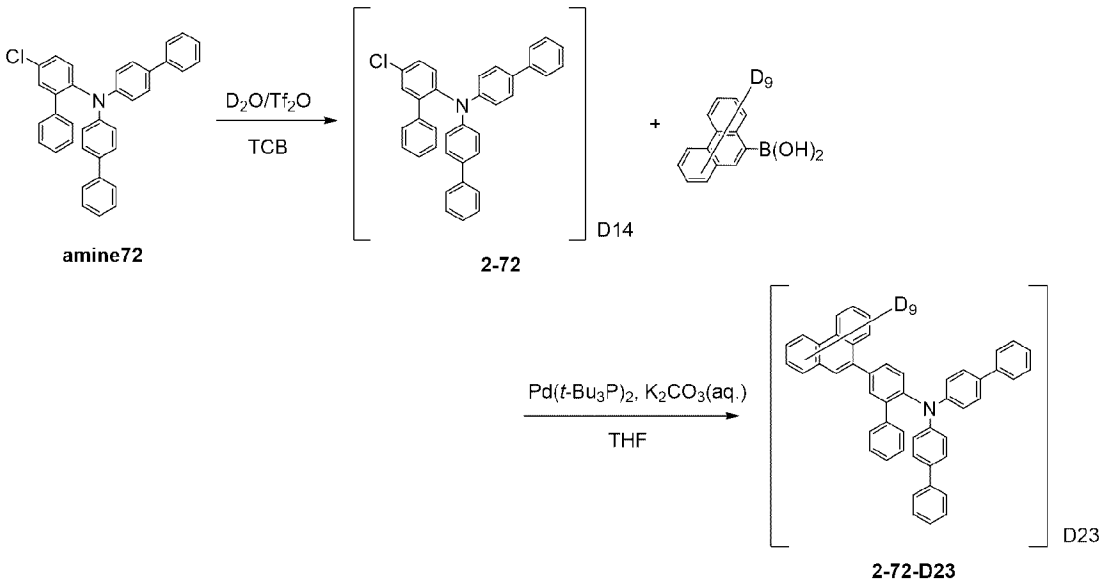
[1296] 화합물 amine71(10 g, 16.1 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(11.6 g, 580.4 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(27.3 g, 96.7 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-71 4.8 g을 얻었다.(수율 47%, MS: [M+H]+= 640)

[1297] 화합물 2-71(15 g, 23.5 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D7(5.6 g, 24.6 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(9.7 g, 70.4 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.2 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-71-D26를 14.2 g 제조하였다.(수율 77%, MS: [M+H]+= 789)

[1298]

[1299] **제조예 2-72**

[1300]



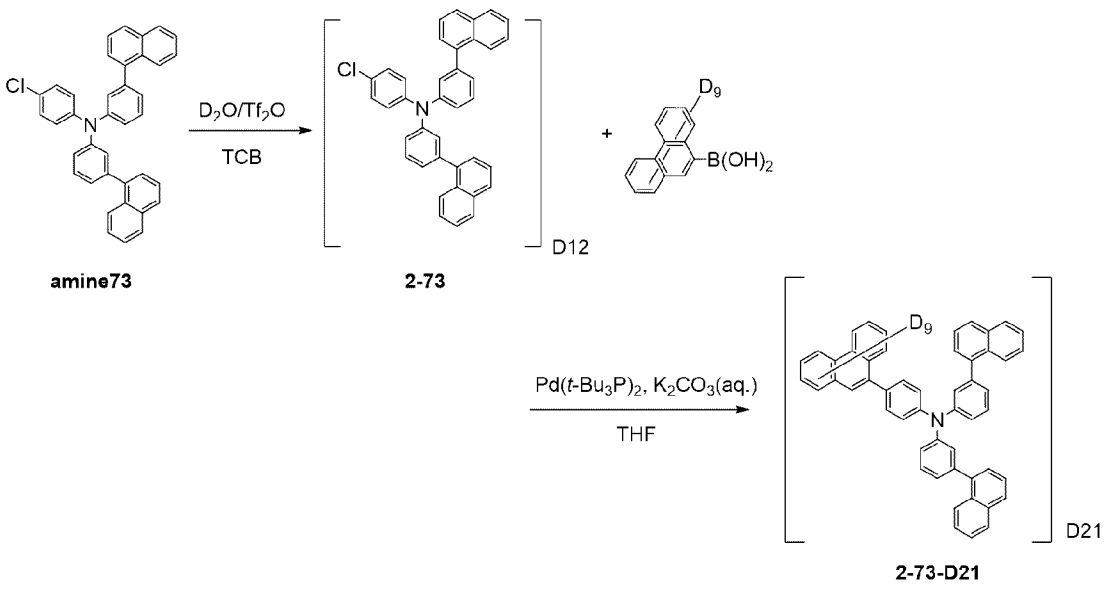
[1301] 화합물 amine72(10 g, 19.7 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(33.3 g, 118.1 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-72 4.2 g을 얻었다.(수율 41%, MS: [M+H]+= 523)

[1302] 화합물 2-72(15 g, 28.7 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 30.2 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(11.9 g, 86.2 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-72-D23를 14.9 g 제조하였다.(수율 77%, MS: [M+H]+= 674)

[1303]

[1304] **제조예 2-73**

[1305]



[1306] 화합물 amine73(20 g, 37.6 mmol)를 1,2,4-trichlorobenzene 200 ml에 넣고 상온에서 교반하였다. 다른 용기에서 0 ℃ 조건으로 Deuterium oxide(14.2 g, 708.6 mmol)을 Trifluoromethanesulfonic anhydride(66.6 g, 236.2 mmol)에 투입하고, 10 시간 동안 교반하여, 용액을 만들었다. 이후, 만들어 놓은 1,2,4-trichlorobenzene의 혼합용액에 Trifluoromethanesulfonic anhydride와 Deuterium oxide의 혼합용액을 적가하고, 140 ℃까지 승온 후 유지하면서 교반하였다. 4 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리하였다. 이후, potassium carbonate 수용액으로 유기층을 중성화하였다. 물로 2회 세a척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 화합물 2-73 10.8 g을 얻었다.(수율 53%, MS: [M+H]+= 544)

[1307] 화합물 2-73(15 g, 27.6 mmol)와 phenanthren-9-ylboronic acid_D9(7 g, 29.0 mmol)를 THF 300 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 potassium carbonate(12 g, 86.5 mmol)를 물 100 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 bis(tri-tert-butylphosphine)palladium(0)(0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식히고 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름에 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-73-D21를 9.6 g 제조하였다.(수율 75%, MS: [M+H]+= 674)

[1308]

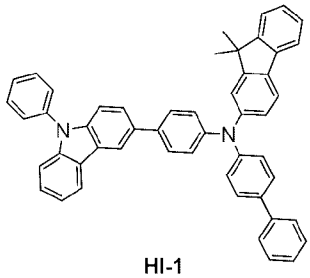
[1309] **실시예 1**

[1310] ITO(indium tin oxide)가 1000 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척했다. 이때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로

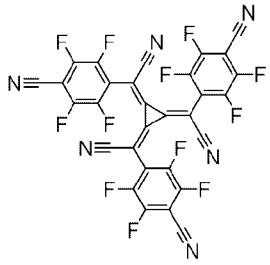
걸러진 증류수를 사용했다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행했다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[1311] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 정공주입층으로 하기 화합물 HI-1을 1150 Å의 두께로 형성하되 하기 화합물 A-1을 1.5 중량% 농도로 p-doping 했다. 상기 정공주입층 위에 하기 화합물 HT-1을 진공 증착하여 막 두께 800 Å의 정공수송층을 형성했다. 이어서, 상기 정공수송층 위에 막 두께 150 Å으로 하기 화합물 EB-1을 진공 증착하여 전자차단층을 형성했다. 이어서, 상기 EB-1 증착막 위에 제1 호스트로 화합물 1-1, 제2 호스트로 화합물 2-1-D22과 도펀트로 화합물 Dp-7을 49:49:2의 중량비로 진공 증착하여 400 Å 두께의 적색 발광층을 형성했다. 상기 발광층 위에 막 두께 30 Å으로 하기 화합물 HB-1을 진공 증착하여 정공저지층을 형성했다. 이어서, 상기 정공저지층 위에 하기 화합물 ET-1과 하기 화합물 LiQ를 2:1의 중량비로 진공 증착하여 300 Å의 두께로 전자 주입 및 수송층을 형성했다. 상기 전자 주입 및 수송층 위에 순차적으로 12 Å 두께로 리튬플로라이드(LiF)와 1000 Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성했다.

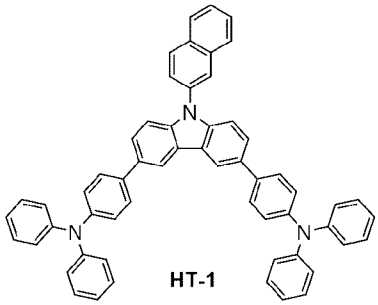
[1312]



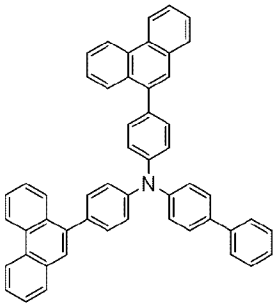
HI-1



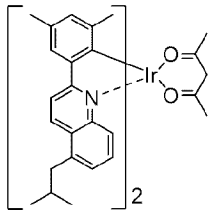
A-1



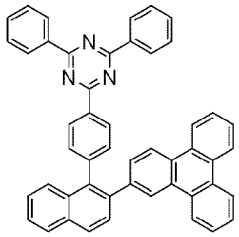
HT-1



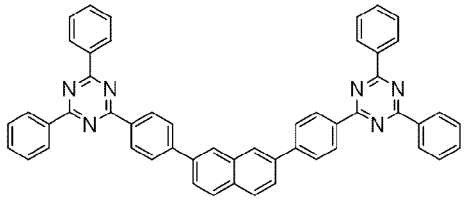
EB-1



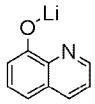
Dp-7



HB-1



ET-1



LiQ

[1313] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7 Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플로라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 $2*10^{-7}$ ~ $5*10^{-6}$ torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작했다.

[1314]

[1315] **실시예 2 내지 실시예 245**

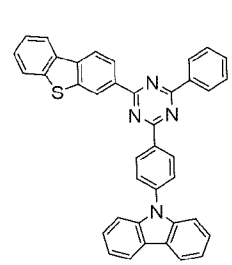
[1316] 실시예 1의 유기 발광 소자에서 화합물 1 대신 하기 표 1 내지 표 6에 기재된 바에 따라, 제1 호스트로 화학식 1로 표시되는 화합물과 제2 호스트로 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1의 중량비로 공증착하여 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조했다.

[1317]

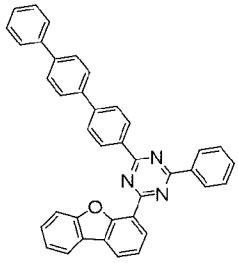
[1318] **비교예 1 내지 비교예 60**

[1319] 실시예 1의 유기 발광 소자에서 화합물 1 대신 하기 표 7 및 표 8에 기재된 바에 따라, 제1 호스트로 비교 화합물 A-1 내지 A-12와 제2 호스트로 화학식 2로 표시되는 화합물을 1:1의 중량비로 공증착하여 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조했다. 하기 표 7 및 표 8의 화합물 A-1 내지 A-12는 아래와 같다.

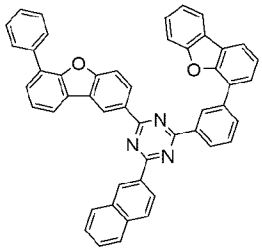
[1320]



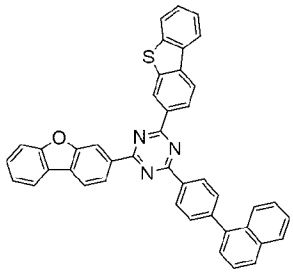
A-1



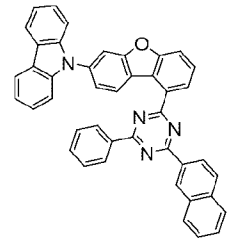
A-2



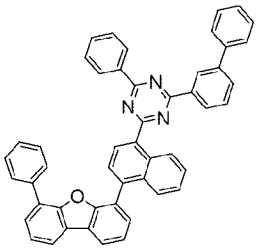
A-3



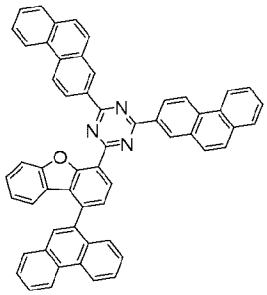
A-4



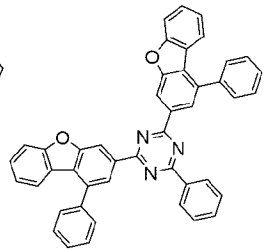
A-5



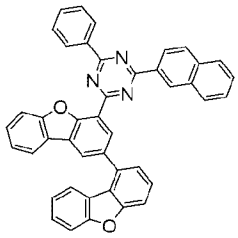
A-6



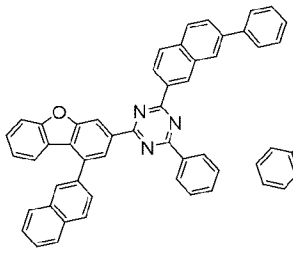
A-7



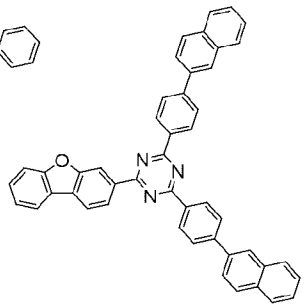
A-8



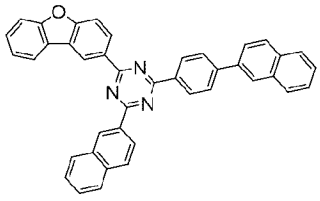
A-9



A-10



A-11



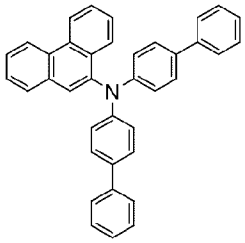
A-12

[1321]

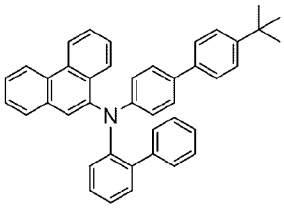
[1322] **비교예 61 내지 비교예 268**

[1323] 실시예 1의 유기 발광 소자에서 화합물 1 대신 하기 표 9 내지 표 14에 기재된 바에 따라, 제1 호스트로 화학식 1로 표시되는 화합물과 제2 호스트로 표 9 내지 표 13에 기재된 비교 화합물을 1:1의 중량비로 공증착하여 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조했다. 하기 표 9 내지 표 14의 제2 호스트 화합물은 아래와 같다.

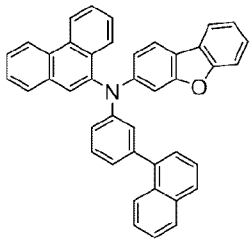
[1324]



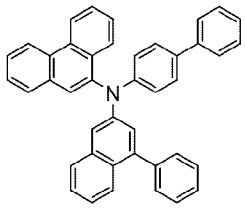
C-1



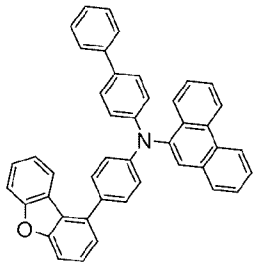
C-2



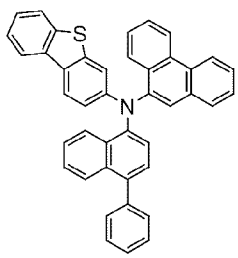
C-3



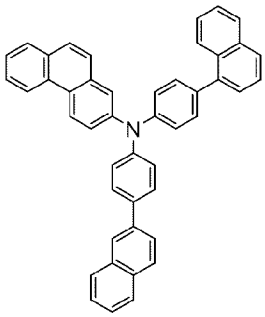
C-4



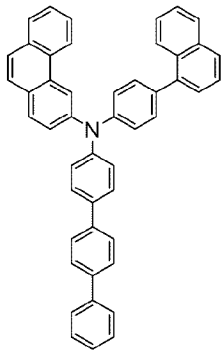
C-5



C-6

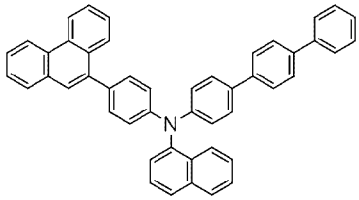


C-7

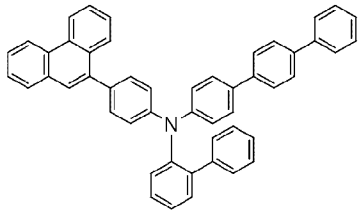


C-8

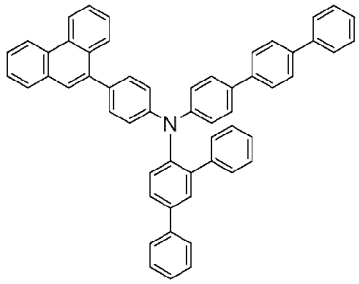
[1325]



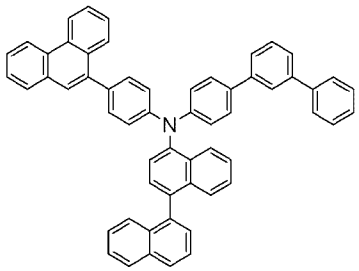
2-1



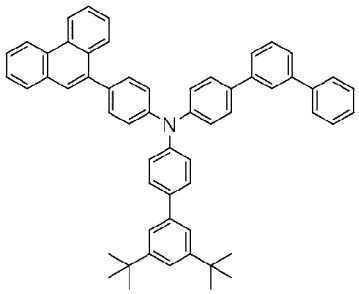
2-2



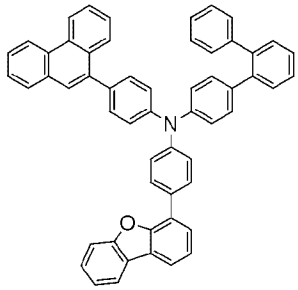
2-6



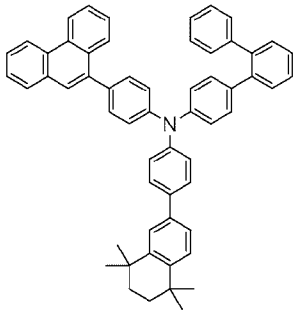
2-11



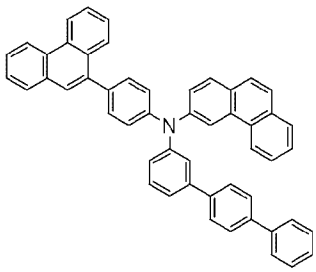
2-16



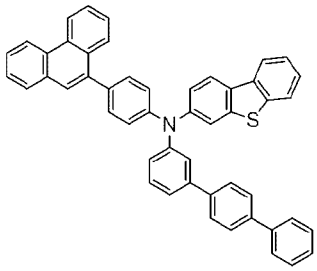
2-23



2-25

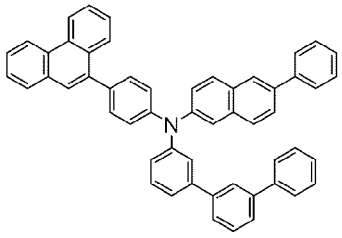


2-32

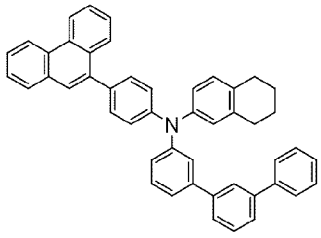


2-33

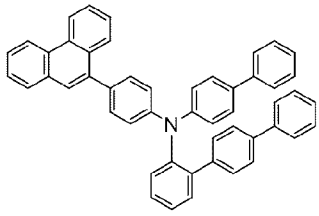
[1326]



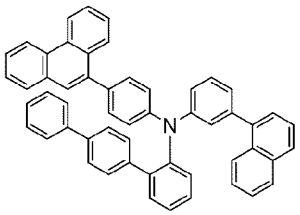
2-40



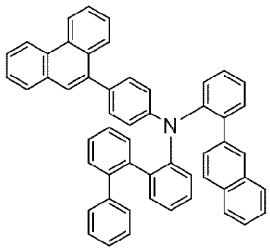
2-48



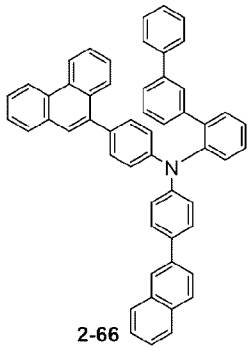
2-49



2-52

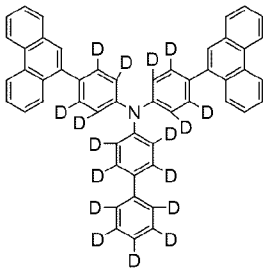


2-60

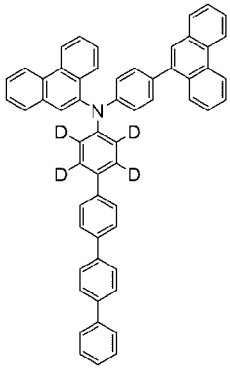


2-66

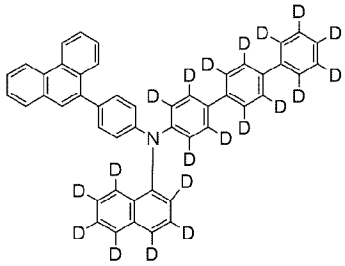
[1327]



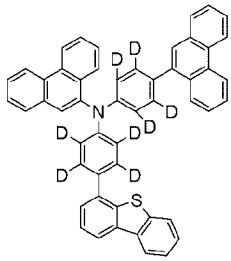
D-1



D-2



D-3



D-4

[1328]

[1329] **실험예**

[1330] 상기 실시예 1 내지 실시예 245 및 비교예 1 내지 비교예 268에서 제조한 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때, 전압, 효율을 측정(15 mA/cm^2 기준)하고 그 결과를 하기 표 1 내지 표 14에 나타냈다. 수명 T95는 6000nit 기준으로 측정되었으며, T95는 초기 수명에서 95%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

[1331]

[1332] 【표 1】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 1	화합물 1-1	화합물 2-1-D22	3.44	22.79	246	적색
실시예 2		화합물 2-16-D27	3.46	22.89	223	적색
실시예 3		화합물 2-31-D31	3.49	22.95	231	적색
실시예 4		화합물 2-48-D20	3.46	22.67	218	적색
실시예 5		화합물 2-61-D25	3.41	23.10	224	적색
실시예 6	화합물 1-3	화합물 2-2-D18	3.52	22.82	217	적색
실시예 7		화합물 2-16-D27	3.47	22.73	235	적색
실시예 8		화합물 2-32-D24	3.44	22.95	216	적색
실시예 9		화합물 2-47-D21	3.46	23.11	228	적색
실시예 10		화합물 2-62-D21	3.46	22.57	216	적색
실시예 11	화합물 1-4	화합물 2-3-D26	3.59	22.99	229	적색
실시예 12		화합물 2-18-D24	3.60	22.95	244	적색
실시예 13		화합물 2-31-D31	3.61	22.77	227	적색
실시예 14		화합물 2-48-D20	3.68	22.58	238	적색
실시예 15		화합물 2-61-D25	3.64	22.81	252	적색
실시예 16	화합물 1-5	화합물 2-3-D26	3.40	23.20	231	적색
실시예 17		화합물 2-18-D24	3.38	23.10	230	적색
실시예 18		화합물 2-33-D19	3.31	23.12	241	적색
실시예 19		화합물 2-46-D19	3.41	22.78	236	적색
실시예 20		화합물 2-63-D30	3.37	22.87	230	적색
실시예 21	화합물 1-7	화합물 2-4-D28	3.40	23.10	226	적색
실시예 22		화합물 2-19-D26	3.38	23.01	232	적색
실시예 23		화합물 2-37-D28	3.36	22.69	228	적색
실시예 24		화합물 2-49-D20	3.42	22.72	240	적색
실시예 25		화합물 2-64-D20	3.39	22.56	227	적색
실시예 26	화합물 1-9	화합물 2-5-D35	3.42	22.74	267	적색
실시예 27		화합물 2-20-D22	3.32	22.47	288	적색
실시예 28		화합물 2-35-D25	3.40	22.84	294	적색
실시예 29		화합물 2-49-D20	3.36	22.95	281	적색
실시예 30		화합물 2-65-D28	3.31	22.52	286	적색
실시예 31	화합물 1-11	화합물 2-6-D26	3.40	22.41	278	적색
실시예 32		화합물 2-21-D37	3.31	22.85	281	적색
실시예 33		화합물 2-36-D20	3.40	22.75	277	적색
실시예 34		화합물 2-48-D20	3.37	22.87	268	적색
실시예 35		화합물 2-66-D37	3.33	23.18	271	적색
실시예 36	화합물 1-13	화합물 2-7-D39	3.42	25.17	267	적색
실시예 37		화합물 2-25-D27	3.44	25.31	275	적색
실시예 38		화합물 2-33-D19	3.46	25.37	294	적색
실시예 39		화합물 2-52-D37	3.43	25.99	272	적색
실시예 40		화합물 2-67-D29	3.46	26.79	281	적색
실시예 41	화합물 1-16	화합물 2-9-D23	3.31	23.02	236	적색
실시예 42		화합물 2-25-D27	3.41	22.71	242	적색
실시예 43		화합물 2-39-D21	3.40	22.54	254	적색
실시예 44		화합물 2-54-D25	3.39	22.56	238	적색
실시예 45		화합물 2-69-D23	3.38	22.68	251	적색

[1333] 【표 2】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 46	화합물 1-17	화합물 2-10-D29	3.42	22.53	228	적색
실시예 47		화합물 2-25-D27	3.32	22.86	235	적색
실시예 48		화합물 2-40-D20	3.39	22.53	241	적색
실시예 49		화합물 2-55-D23	3.40	22.42	225	적색
실시예 50		화합물 2-70-D25	3.35	23.20	238	적색
실시예 51	화합물 1-18	화합물 2-2-D18	3.351	26.95	243	적색
실시예 52		화합물 2-26-D25	3.42	26.62	265	적색
실시예 53		화합물 2-37-D28	3.32	25.57	258	적색
실시예 54		화합물 2-56-D21	3.39	25.25	276	적색
실시예 55		화합물 2-71-D26	3.40	26.27	260	적색
실시예 56	화합물 1-19	화합물 2-12-D27	3.35	25.33	238	적색
실시예 57		화합물 2-27-D28	3.31	25.81	249	적색
실시예 58		화합물 2-39-D21	3.34	25.49	253	적색
실시예 59		화합물 2-57-D29	3.34	26.58	249	적색
실시예 60		화합물 2-72-D23	3.31	26.77	265	적색
실시예 61	화합물 1-21	화합물 2-13-D29	3.31	26.56	229	적색
실시예 62		화합물 2-28-D35	3.31	26.22	241	적색
실시예 63		화합물 2-43-D21	3.34	26.62	252	적색
실시예 64		화합물 2-58-D27	3.31	25.54	239	적색
실시예 65		화합물 2-73-D21	3.41	26.23	238	적색
실시예 66	화합물 1-23	화합물 2-14-D30	3.35	26.75	284	적색
실시예 67		화합물 2-28-D35	3.33	25.21	268	적색
실시예 68		화합물 2-44-D21	3.35	26.28	279	적색
실시예 69		화합물 2-59-D24	3.38	26.13	269	적색
실시예 70		화합물 2-72-D23	3.36	25.67	294	적색
실시예 71	화합물 1-24	화합물 2-15-D19	3.45	25.78	293	적색
실시예 72		화합물 2-30-D22	3.49	25.79	288	적색
실시예 73		화합물 2-45-D24	3.41	26.32	275	적색
실시예 74		화합물 2-60-D20	3.41	26.75	282	적색
실시예 75		화합물 2-73-D21	3.42	25.48	294	적색
실시예 76	화합물 1-25	화합물 2-1-D22	3.50	25.55	282	적색
실시예 77		화합물 2-16-D27	3.51	25.44	277	적색
실시예 78		화합물 2-31-D31	3.44	25.78	276	적색
실시예 79		화합물 2-48-D20	3.45	26.10	269	적색
실시예 80		화합물 2-61-D25	3.47	25.40	291	적색
실시예 81	화합물 1-28	화합물 2-2-D18	3.41	25.27	279	적색
실시예 82		화합물 2-16-D27	3.33	25.63	281	적색
실시예 83		화합물 2-32-D24	3.36	26.73	286	적색
실시예 84		화합물 2-47-D21	3.33	26.07	293	적색
실시예 85		화합물 2-62-D21	3.34	25.31	277	적색
실시예 86	화합물 1-29	화합물 2-3-D26	3.35	25.76	279	적색
실시예 87		화합물 2-18-D24	3.38	26.89	275	적색
실시예 88		화합물 2-31-D31	3.41	25.40	274	적색
실시예 89		화합물 2-48-D20	3.33	26.23	289	적색
실시예 90		화합물 2-61-D25	3.41	26.12	284	적색

[1334] 【표 3】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 91	화합물 1-30	화합물 2-3-D26	3.36	25.78	225	적색
실시예 92		화합물 2-18-D24	3.34	26.16	231	적색
실시예 93		화합물 2-33-D19	3.39	25.70	235	적색
실시예 94		화합물 2-46-D19	3.33	25.75	228	적색
실시예 95		화합물 2-63-D30	3.40	25.10	231	적색
실시예 96	화합물 1-32	화합물 2-4-D28	3.38	26.51	240	적색
실시예 97		화합물 2-19-D26	3.42	26.81	227	적색
실시예 98		화합물 2-37-D28	3.38	25.47	229	적색
실시예 99		화합물 2-49-D20	3.37	25.95	225	적색
실시예 100		화합물 2-64-D20	3.38	26.10	230	적색
실시예 101	화합물 1-33	화합물 2-5-D35	3.34	22.62	228	적색
실시예 102		화합물 2-20-D22	3.34	22.88	229	적색
실시예 103		화합물 2-35-D25	3.38	22.73	228	적색
실시예 104		화합물 2-49-D20	3.31	22.99	240	적색
실시예 105		화합물 2-65-D28	3.36	23.17	232	적색
실시예 106	화합물 1-36	화합물 2-6-D26	3.36	22.91	239	적색
실시예 107		화합물 2-21-D37	3.40	22.51	240	적색
실시예 108		화합물 2-36-D20	3.34	22.47	241	적색
실시예 109		화합물 2-48-D20	3.41	22.83	236	적색
실시예 110		화합물 2-66-D37	3.40	23.03	233	적색
실시예 111	화합물 1-38	화합물 2-7-D39	3.33	26.61	247	적색
실시예 112		화합물 2-25-D27	3.34	25.80	258	적색
실시예 113		화합물 2-33-D19	3.33	25.18	252	적색
실시예 114		화합물 2-52-D37	3.37	26.87	257	적색
실시예 115		화합물 2-67-D29	3.40	26.12	247	적색
실시예 116	화합물 1-40	화합물 2-9-D23	3.40	26.58	260	적색
실시예 117		화합물 2-25-D27	3.35	25.39	253	적색
실시예 118		화합물 2-39-D21	3.34	26.55	254	적색
실시예 119		화합물 2-54-D25	3.32	26.18	247	적색
실시예 120		화합물 2-69-D23	3.32	26.84	255	적색
실시예 121	화합물 1-42	화합물 2-10-D29	3.47	26.45	282	적색
실시예 122		화합물 2-25-D27	3.47	25.16	267	적색
실시예 123		화합물 2-40-D20	3.44	26.56	276	적색
실시예 124		화합물 2-55-D23	3.50	26.77	293	적색
실시예 125		화합물 2-70-D25	3.51	25.66	281	적색
실시예 126	화합물 1-44	화합물 2-11-D21	3.34	23.18	228	적색
실시예 127		화합물 2-26-D25	3.36	22.52	238	적색
실시예 128		화합물 2-37-D28	3.31	22.76	229	적색
실시예 129		화합물 2-56-D21	3.35	22.98	238	적색
실시예 130		화합물 2-71-D26	3.34	23.06	225	적색
실시예 131	화합물 1-45	화합물 2-12-D27	3.41	23.06	237	적색
실시예 132		화합물 2-27-D28	3.34	22.64	230	적색
실시예 133		화합물 2-39-D21	3.36	22.58	241	적색
실시예 134		화합물 2-57-D29	3.36	23.10	233	적색
실시예 135		화합물 2-72-D23	3.42	22.48	227	적색

[1335] 【표 4】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 136	화합물 1-47	화합물 2-13-D29	3.59	22.71	235	적색
실시예 137		화합물 2-28-D35	3.61	22.55	242	적색
실시예 138		화합물 2-43-D21	3.56	22.69	228	적색
실시예 139		화합물 2-58-D27	3.58	22.85	241	적색
실시예 140		화합물 2-73-D21	3.63	22.57	229	적색
실시예 141	화합물 1-49	화합물 2-14-D30	3.64	22.76	233	적색
실시예 142		화합물 2-28-D35	3.62	22.43	238	적색
실시예 143		화합물 2-44-D21	3.61	22.86	242	적색
실시예 144		화합물 2-59-D24	3.56	22.73	225	적색
실시예 145		화합물 2-72-D23	3.52	22.73	238	적색
실시예 146	화합물 1-50	화합물 2-15-D19	3.38	26.61	255	적색
실시예 147		화합물 2-30-D22	3.32	25.65	248	적색
실시예 148		화합물 2-45-D24	3.39	26.63	249	적색
실시예 149		화합물 2-60-D20	3.32	26.31	246	적색
실시예 150		화합물 2-73-D21	3.32	25.45	255	적색
실시예 151	화합물 1-51	화합물 2-1-D22	3.42	25.90	263	적색
실시예 152		화합물 2-16-D27	3.35	26.73	249	적색
실시예 153		화합물 2-31-D31	3.36	26.65	255	적색
실시예 154		화합물 2-48-D20	3.39	25.64	257	적색
실시예 155		화합물 2-61-D25	3.33	25.45	246	적색
실시예 156	화합물 1-52	화합물 2-1-D22	3.42	26.73	283	적색
실시예 157		화합물 2-16-D27	3.32	22.55	278	적색
실시예 158		화합물 2-32-D24	3.37	24.71	277	적색
실시예 159		화합물 2-47-D21	3.38	22.90	280	적색
실시예 160		화합물 2-62-D21	3.31	25.34	285	적색
실시예 161	화합물 1-53	화합물 2-3-D26	3.32	22.64	269	적색
실시예 162		화합물 2-18-D24	3.36	23.20	271	적색
실시예 163		화합물 2-31-D31	3.39	23.07	260	적색
실시예 164		화합물 2-48-D20	3.31	24.13	286	적색
실시예 165		화합물 2-61-D25	3.38	23.22	292	적색
실시예 166	화합물 1-56	화합물 2-3-D26	3.47	25.91	271	적색
실시예 167		화합물 2-18-D24	3.41	25.31	288	적색
실시예 168		화합물 2-33-D19	3.51	26.47	271	적색
실시예 169		화합물 2-46-D19	3.50	26.27	278	적색
실시예 170		화합물 2-63-D30	3.44	26.88	269	적색
실시예 171	화합물 1-58	화합물 2-4-D28	3.42	22.82	211	적색
실시예 172		화합물 2-19-D26	3.44	22.63	213	적색
실시예 173		화합물 2-37-D28	3.51	22.40	217	적색
실시예 174		화합물 2-49-D20	3.52	22.75	220	적색
실시예 175		화합물 2-64-D20	3.47	23.16	214	적색
실시예 176	화합물 1-59	화합물 2-5-D35	3.48	22.94	208	적색
실시예 177		화합물 2-20-D22	3.42	23.20	217	적색
실시예 178		화합물 2-35-D25	3.43	22.66	234	적색
실시예 179		화합물 2-49-D20	3.48	23.19	222	적색
실시예 180		화합물 2-65-D28	3.45	23.10	213	적색

[1336] 【표 5】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 181	화합물 1-60	화합물 2-6-D26	3.50	24.30	238	적색
실시예 182		화합물 2-21-D37	3.47	24.18	226	적색
실시예 183		화합물 2-36-D20	3.47	23.53	234	적색
실시예 184		화합물 2-48-D20	3.52	23.44	240	적색
실시예 185		화합물 2-66-D37	3.47	24.55	235	적색
실시예 186	화합물 1-62	화합물 2-7-D39	3.60	22.97	225	적색
실시예 187		화합물 2-25-D27	3.62	22.50	228	적색
실시예 188		화합물 2-33-D19	3.62	23.02	231	적색
실시예 189		화합물 2-52-D37	3.63	22.74	234	적색
실시예 190		화합물 2-67-D29	3.55	22.76	237	적색
실시예 191	화합물 1-65	화합물 2-9-D23	3.40	22.86	255	적색
실시예 192		화합물 2-25-D27	3.39	22.60	231	적색
실시예 193		화합물 2-39-D21	3.34	22.80	245	적색
실시예 194		화합물 2-54-D25	3.41	22.54	227	적색
실시예 195		화합물 2-69-D23	3.37	22.89	237	적색
실시예 196	화합물 1-66	화합물 2-10-D29	3.31	22.64	238	적색
실시예 197		화합물 2-25-D27	3.35	22.71	236	적색
실시예 198		화합물 2-40-D20	3.33	22.52	225	적색
실시예 199		화합물 2-55-D23	3.35	22.43	239	적색
실시예 200		화합물 2-70-D25	3.40	22.80	221	적색
실시예 201	화합물 1-68	화합물 2-11-D21	3.34	26.12	293	적색
실시예 202		화합물 2-26-D25	3.36	26.68	287	적색
실시예 203		화합물 2-37-D28	3.39	25.59	275	적색
실시예 204		화합물 2-56-D21	3.37	26.16	274	적색
실시예 205		화합물 2-71-D26	3.41	26.75	292	적색
실시예 206	화합물 1-69	화합물 2-12-D27	3.35	25.84	287	적색
실시예 207		화합물 2-27-D28	3.36	26.01	268	적색
실시예 208		화합물 2-39-D21	3.40	26.46	293	적색
실시예 209		화합물 2-57-D29	3.37	26.23	267	적색
실시예 210		화합물 2-72-D23	3.37	25.77	291	적색
실시예 211	화합물 1-70	화합물 2-13-D29	3.40	22.78	272	적색
실시예 212		화합물 2-28-D35	3.34	22.79	279	적색
실시예 213		화합물 2-43-D21	3.42	22.65	263	적색
실시예 214		화합물 2-58-D27	3.37	23.15	268	적색
실시예 215		화합물 2-73-D21	3.36	22.87	290	적색
실시예 216	화합물 1-72	화합물 2-14-D30	3.46	25.34	274	적색
실시예 217		화합물 2-28-D35	3.48	25.32	285	적색
실시예 218		화합물 2-44-D21	3.44	25.61	263	적색
실시예 219		화합물 2-59-D24	3.43	26.64	286	적색
실시예 220		화합물 2-72-D23	3.45	25.95	256	적색
실시예 221	화합물 1-75	화합물 2-15-D19	3.43	23.51	247	적색
실시예 222		화합물 2-30-D22	3.45	24.62	235	적색
실시예 223		화합물 2-45-D24	3.44	23.67	266	적색
실시예 224		화합물 2-60-D20	3.47	24.41	232	적색
실시예 225		화합물 2-73-D21	3.41	23.84	230	적색

[1337] 【표 6】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
실시예 226	화합물 1-76	화합물 2-1-D22	3.44	24.46	238	적색
실시예 227		화합물 2-16-D27	3.50	24.08	251	적색
실시예 228		화합물 2-31-D31	3.45	24.61	240	적색
실시예 229		화합물 2-48-D20	3.41	24.63	232	적색
실시예 230		화합물 2-61-D25	3.45	24.13	227	적색
실시예 231	화합물 1-77	화합물 2-4-D28	3.53	22.50	232	적색
실시예 232		화합물 2-19-D26	3.58	23.14	239	적색
실시예 233		화합물 2-37-D28	3.57	22.93	241	적색
실시예 234		화합물 2-49-D20	3.59	22.91	236	적색
실시예 235		화합물 2-64-D20	3.54	22.72	227	적색
실시예 236	화합물 1-79	화합물 2-13-D29	3.38	23.10	286	적색
실시예 237		화합물 2-28-D35	3.42	23.12	275	적색
실시예 238		화합물 2-43-D21	3.41	22.68	281	적색
실시예 239		화합물 2-58-D27	3.33	22.96	295	적색
실시예 240		화합물 2-73-D21	3.35	23.15	283	적색
실시예 241	화합물 1-80	화합물 2-9-D23	3.31	22.95	292	적색
실시예 242		화합물 2-25-D27	3.42	22.54	275	적색
실시예 243		화합물 2-39-D21	3.35	23.07	264	적색
실시예 244		화합물 2-54-D25	3.42	22.73	278	적색
실시예 245		화합물 2-69-D23	3.34	22.71	292	적색

[1338] 【표 7】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 1	화합물 A-1	화합물 2-1-D22	3.70	19.88	163	적색
비교예 2		화합물 2-16-D27	3.65	20.13	161	적색
비교예 3		화합물 2-31-D31	3.75	19.65	170	적색
비교예 4		화합물 2-48-D20	3.63	19.39	169	적색
비교예 5		화합물 2-61-D25	3.62	20.04	168	적색
비교예 6	화합물 A-2	화합물 2-2-D18	3.66	20.19	163	적색
비교예 7		화합물 2-16-D27	3.63	20.10	168	적색
비교예 8		화합물 2-32-D24	3.75	20.20	167	적색
비교예 9		화합물 2-47-D21	3.65	19.57	164	적색
비교예 10		화합물 2-62-D21	3.65	19.28	158	적색
비교예 11	화합물 A-3	화합물 2-3-D26	3.90	18.64	131	적색
비교예 12		화합물 2-18-D24	3.73	18.68	141	적색
비교예 13		화합물 2-31-D31	3.71	18.53	142	적색
비교예 14		화합물 2-48-D20	3.69	18.31	140	적색
비교예 15		화합물 2-61-D25	3.65	18.73	139	적색
비교예 16	화합물 A-4	화합물 2-3-D26	3.71	18.29	141	적색
비교예 17		화합물 2-18-D24	3.74	18.35	133	적색
비교예 18		화합물 2-33-D19	3.63	18.58	138	적색
비교예 19		화합물 2-46-D19	3.75	18.17	135	적색
비교예 20		화합물 2-63-D30	3.70	17.92	143	적색
비교예 21	화합물 A-5	화합물 2-4-D28	3.62	19.68	158	적색
비교예 22		화합물 2-19-D26	3.67	19.75	169	적색
비교예 23		화합물 2-37-D28	3.73	19.16	170	적색
비교예 24		화합물 2-49-D20	3.67	19.82	170	적색
비교예 25		화합물 2-64-D20	3.65	19.37	162	적색
비교예 26	화합물 A-6	화합물 2-5-D35	3.60	19.88	158	적색
비교예 27		화합물 2-20-D22	3.74	19.29	164	적색
비교예 28		화합물 2-35-D25	3.74	19.59	167	적색
비교예 29		화합물 2-49-D20	3.70	19.83	165	적색
비교예 30		화합물 2-65-D28	3.60	19.39	163	적색

[1339] 【표 8】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 31	화합물 A-7	화합물 2-11-D21	3.84	18.59	141	적색
비교예 32		화합물 2-26-D25	3.60	18.23	141	적색
비교예 33		화합물 2-37-D28	3.67	18.12	142	적색
비교예 34		화합물 2-56-D21	3.66	18.49	128	적색
비교예 35		화합물 2-71-D26	3.62	18.73	136	적색
비교예 36	화합물 A-8	화합물 2-12-D27	3.91	17.35	136	적색
비교예 37		화합물 2-27-D28	3.65	17.95	136	적색
비교예 38		화합물 2-39-D21	3.73	18.61	131	적색
비교예 39		화합물 2-57-D29	3.71	18.42	141	적색
비교예 40		화합물 2-72-D23	3.64	18.79	134	적색
비교예 41	화합물 A-9	화합물 2-13-D29	3.91	18.04	140	적색
비교예 42		화합물 2-28-D35	3.62	18.22	132	적색
비교예 43		화합물 2-43-D21	3.63	17.94	135	적색
비교예 44		화합물 2-58-D27	3.75	18.06	130	적색
비교예 45		화합물 2-73-D21	3.73	18.56	129	적색
비교예 46	화합물 A-10	화합물 2-14-D30	3.69	17.99	140	적색
비교예 47		화합물 2-28-D35	3.70	17.94	142	적색
비교예 48		화합물 2-44-D21	3.72	18.43	129	적색
비교예 49		화합물 2-59-D24	3.63	18.39	134	적색
비교예 50		화합물 2-72-D23	3.65	17.90	131	적색
비교예 51	화합물 A-11	화합물 2-15-D19	3.61	20.16	170	적색
비교예 52		화합물 2-30-D22	3.63	20.04	159	적색
비교예 53		화합물 2-45-D24	3.71	19.18	169	적색
비교예 54		화합물 2-60-D20	3.69	19.99	167	적색
비교예 55		화합물 2-73-D21	3.75	19.36	167	적색
비교예 56	화합물 A-12	화합물 2-10-D29	3.67	20.28	161	적색
비교예 57		화합물 2-25-D27	3.64	19.86	160	적색
비교예 58		화합물 2-40-D20	3.66	19.23	164	적색
비교예 59		화합물 2-55-D23	3.67	19.20	162	적색
비교예 60		화합물 2-70-D25	3.68	20.14	163	적색

[1340] 【표 9】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 61	화합물 1-1	화합물 C-1	3.88	18.71	151	적색
비교예 62	화합물 1-13		3.69	18.30	166	적색
비교예 63	화합물 1-25		3.64	18.39	121	적색
비교예 64	화합물 1-40		3.60	18.17	115	적색
비교예 65	화합물 1-53		3.64	18.69	123	적색
비교예 66	화합물 1-3		3.68	18.64	114	적색
비교예 67	화합물 1-16		3.66	18.71	114	적색
비교예 68	화합물 1-28		3.69	18.80	162	적색
비교예 69	화합물 1-42	화합물 C-2	3.99	18.10	161	적색
비교예 70	화합물 1-56		3.69	18.58	142	적색
비교예 71	화합물 1-4		3.61	18.72	138	적색
비교예 72	화합물 1-17		3.61	18.49	133	적색
비교예 73	화합물 1-29		3.75	18.23	170	적색
비교예 74	화합물 1-44		3.70	18.29	159	적색
비교예 75	화합물 1-69		3.72	18.56	131	적색
비교예 76	화합물 1-7		3.61	17.97	141	적색
비교예 77	화합물 1-18	화합물 C-3	3.81	17.06	158	적색
비교예 78	화합물 1-30		3.60	18.00	140	적색
비교예 79	화합물 1-59		3.60	18.20	129	적색
비교예 80	화합물 1-70		3.71	18.32	135	적색
비교예 81	화합물 1-7		3.74	18.63	132	적색
비교예 82	화합물 1-19		3.71	18.78	161	적색
비교예 83	화합물 1-32		3.67	18.04	136	적색
비교예 84	화합물 1-47		3.70	18.12	143	적색
비교예 85	화합물 1-72	화합물 C-4	3.93	18.33	111	적색
비교예 86	화합물 1-9		3.60	18.20	124	적색
비교예 87	화합물 1-21		3.72	18.74	122	적색
비교예 88	화합물 1-49		3.63	18.25	110	적색
비교예 89	화합물 1-62		3.67	18.43	115	적색
비교예 90	화합물 1-75		3.67	18.57	108	적색
비교예 91	화합물 1-11		3.72	18.10	138	적색
비교예 92	화합물 1-36		3.68	18.39	108	적색

[1341] 【표 10】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 93	화합물 1-51	화합물 C-5	3.65	19.72	129	적색
비교예 94	화합물 1-65		3.75	19.44	133	적색
비교예 95	화합물 1-76		3.75	19.95	132	적색
비교예 96	화합물 1-12		3.72	19.67	132	적색
비교예 97	화합물 1-24		3.63	19.92	132	적색
비교예 98	화합물 1-52		3.60	19.98	143	적색
비교예 99	화합물 1-66		3.63	20.17	133	적색
비교예 100	화합물 1-77		3.67	19.25	156	적색
비교예 101	화합물 1-33	화합물 C-6	3.97	18.54	120	적색
비교예 102	화합물 1-45		3.73	18.80	122	적색
비교예 103	화합물 1-58		3.71	18.24	147	적색
비교예 104	화합물 1-60		3.75	18.56	109	적색
비교예 105	화합물 1-80		3.67	18.51	124	적색
비교예 106	화합물 1-1		3.61	17.99	137	적색
비교예 107	화합물 1-13		3.65	18.04	153	적색
비교예 108	화합물 1-25		3.67	18.71	123	적색
비교예 109	화합물 1-40	화합물 C-7	3.78	17.97	130	적색
비교예 110	화합물 1-53		3.65	18.47	141	적색
비교예 111	화합물 1-3		3.72	18.49	131	적색
비교예 112	화합물 1-16		3.63	18.77	142	적색
비교예 113	화합물 1-28		3.63	18.65	162	적색
비교예 114	화합물 1-42		3.65	18.02	131	적색
비교예 115	화합물 1-56		3.69	17.92	168	적색
비교예 116	화합물 1-4		3.74	18.04	134	적색
비교예 117	화합물 1-17	화합물 C-8	3.82	17.47	137	적색
비교예 118	화합물 1-29		3.63	18.52	165	적색
비교예 119	화합물 1-44		3.69	17.93	158	적색
비교예 120	화합물 1-69		3.74	18.02	137	적색
비교예 121	화합물 1-7		3.70	18.51	137	적색
비교예 122	화합물 1-18		3.74	18.66	132	적색
비교예 123	화합물 1-30		3.66	18.45	136	적색
비교예 124	화합물 1-59		3.68	18.28	137	적색

[1342] 【표 11】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 125	화합물 1-1	화합물 2-1	3.42	22.76	167	적색
비교예 126	화합물 1-13		3.59	21.25	163	적색
비교예 127	화합물 1-25		3.53	25.58	169	적색
비교예 128	화합물 1-40		3.64	20.55	154	적색
비교예 129	화합물 1-53		3.62	21.11	159	적색
비교예 130	화합물 1-3		3.59	21.20	168	적색
비교예 131	화합물 1-16		3.63	20.90	151	적색
비교예 132	화합물 1-28		3.58	20.51	163	적색
비교예 133	화합물 1-42	화합물 2-2	3.35	23.35	171	적색
비교예 134	화합물 1-56		3.45	23.59	153	적색
비교예 135	화합물 1-4		3.44	24.58	176	적색
비교예 136	화합물 1-17		3.40	24.79	161	적색
비교예 137	화합물 1-29		3.37	24.77	158	적색
비교예 138	화합물 1-44		3.39	24.18	171	적색
비교예 139	화합물 1-69		3.47	23.31	150	적색
비교예 140	화합물 1-7		3.40	24.01	178	적색
비교예 141	화합물 1-18	화합물 2-6	3.65	22.85	151	적색
비교예 142	화합물 1-30		3.64	23.16	151	적색
비교예 143	화합물 1-59		3.58	22.32	165	적색
비교예 144	화합물 1-70		3.67	22.46	154	적색
비교예 145	화합물 1-7		3.39	22.22	145	적색
비교예 146	화합물 1-19		3.38	22.34	149	적색
비교예 147	화합물 1-32		3.42	23.33	153	적색
비교예 148	화합물 1-47		3.43	23.24	140	적색
비교예 149	화합물 1-72	화합물 2-11	3.32	22.47	158	적색
비교예 150	화합물 1-9		3.40	22.45	162	적색
비교예 151	화합물 1-21		3.36	22.70	154	적색
비교예 152	화합물 1-49		3.38	22.29	168	적색
비교예 153	화합물 1-62		3.36	22.46	150	적색
비교예 154	화합물 1-75		3.36	22.75	150	적색
비교예 155	화합물 1-11		3.33	23.38	169	적색
비교예 156	화합물 1-36		3.32	22.50	174	적색
비교예 157	화합물 1-51	화합물 2-16	3.34	26.75	169	적색
비교예 158	화합물 1-65		3.66	23.08	160	적색
비교예 159	화합물 1-76		3.52	24.09	175	적색
비교예 160	화합물 1-12		3.62	22.84	152	적색
비교예 161	화합물 1-24		3.63	22.80	160	적색
비교예 162	화합물 1-52		3.30	22.57	160	적색
비교예 163	화합물 1-66		3.62	23.04	174	적색
비교예 164	화합물 1-77		3.58	22.28	166	적색

[1343] 【표 12】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 165	화합물 1-33	화합물 2-23	3.62	22.15	169	적색
비교예 166	화합물 1-45		3.58	23.00	163	적색
비교예 167	화합물 1-58		3.66	22.43	159	적색
비교예 168	화합물 1-60		3.61	22.24	153	적색
비교예 169	화합물 1-80		3.60	22.37	161	적색
비교예 170	화합물 1-1		3.58	22.49	155	적색
비교예 171	화합물 1-13		3.67	23.37	161	적색
비교예 172	화합물 1-25		3.61	23.04	163	적색
비교예 173	화합물 1-40	화합물 2-25	3.37	25.42	165	적색
비교예 174	화합물 1-53		3.61	21.15	160	적색
비교예 175	화합물 1-3		3.65	21.09	167	적색
비교예 176	화합물 1-16		3.40	22.74	171	적색
비교예 177	화합물 1-28		3.62	20.86	173	적색
비교예 178	화합물 1-42		3.43	25.19	167	적색
비교예 179	화합물 1-56		3.67	20.97	161	적색
비교예 180	화합물 1-4		3.61	21.32	153	적색
비교예 181	화합물 1-17	화합물 2-32	3.62	21.14	161	적색
비교예 182	화합물 1-29		3.61	21.55	176	적색
비교예 183	화합물 1-44		3.64	22.29	178	적색
비교예 184	화합물 1-69		3.67	21.79	179	적색
비교예 185	화합물 1-7		3.60	22.16	157	적색
비교예 186	화합물 1-18		3.64	21.83	166	적색
비교예 187	화합물 1-30		3.67	21.22	174	적색
비교예 188	화합물 1-59		3.58	21.58	155	적색
비교예 189	화합물 1-70	화합물 2-33	3.72	22.23	147	적색
비교예 190	화합물 1-7		3.73	22.25	147	적색
비교예 191	화합물 1-19		3.67	23.12	139	적색
비교예 192	화합물 1-32		3.71	22.90	156	적색
비교예 193	화합물 1-47		3.67	22.21	149	적색
비교예 194	화합물 1-72		3.65	22.33	141	적색
비교예 195	화합물 1-9		3.69	22.24	137	적색
비교예 196	화합물 1-21		3.72	22.93	150	적색
비교예 197	화합물 1-49	화합물 2-40	3.36	22.62	162	적색
비교예 198	화합물 1-62		3.35	23.40	159	적색
비교예 199	화합물 1-75		3.45	22.92	167	적색
비교예 200	화합물 1-11		3.40	22.61	171	적색
비교예 201	화합물 1-36		3.32	23.02	156	적색
비교예 202	화합물 1-51		3.40	22.72	150	적색
비교예 203	화합물 1-65		3.49	22.84	171	적색
비교예 204	화합물 1-76		3.32	22.59	172	적색

[1344] 【표 13】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 205	화합물 1-12	화합물 2-48	3.66	21.01	169	적색
비교예 206	화합물 1-24		3.59	20.72	159	적색
비교예 207	화합물 1-52		3.58	21.01	160	적색
비교예 208	화합물 1-66		3.67	20.57	159	적색
비교예 209	화합물 1-77		3.58	20.63	173	적색
비교예 210	화합물 1-23		3.64	21.08	175	적색
비교예 211	화합물 1-38		3.59	21.09	162	적색
비교예 212	화합물 1-68		3.64	20.86	178	적색
비교예 213	화합물 1-79	화합물 2-52	3.62	20.69	157	적색
비교예 214	화합물 1-1		3.56	23.25	155	적색
비교예 215	화합물 1-13		3.39	26.91	171	적색
비교예 216	화합물 1-25		3.58	21.50	153	적색
비교예 217	화합물 1-40		3.46	22.98	161	적색
비교예 218	화합물 1-53		3.58	24.05	173	적색
비교예 219	화합물 1-3		3.59	22.14	159	적색
비교예 220	화합물 1-16		3.50	23.19	157	적색
비교예 221	화합물 1-28	화합물 2-60	3.66	23.31	174	적색
비교예 222	화합물 1-42		3.64	22.96	164	적색
비교예 223	화합물 1-56		3.62	22.86	151	적색
비교예 224	화합물 1-4		3.65	22.47	175	적색
비교예 225	화합물 1-17		3.64	23.01	152	적색
비교예 226	화합물 1-29		3.66	22.34	166	적색
비교예 227	화합물 1-44		3.65	22.45	160	적색
비교예 228	화합물 1-69		3.60	22.48	172	적색
비교예 229	화합물 1-7	화합물 2-66	3.35	24.16	154	적색
비교예 230	화합물 1-18		3.43	24.51	155	적색
비교예 231	화합물 1-30		3.35	23.58	177	적색
비교예 232	화합물 1-59		3.36	23.58	165	적색
비교예 233	화합물 1-70		3.43	24.68	150	적색
비교예 234	화합물 1-7		3.40	24.40	152	적색
비교예 235	화합물 1-19		3.47	24.18	163	적색
비교예 236	화합물 1-32		3.36	23.60	175	적색

[1345] 【표 14】

구분	제1 호스트	제2 호스트	구동전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 T95(hr)	발광색
비교예 237	화합물 1-1	화합물 D-1	3.32	24.07	161	적색
비교예 238	화합물 1-13		3.42	24.05	169	적색
비교예 239	화합물 1-25		3.39	23.73	167	적색
비교예 240	화합물 1-40		3.46	23.69	160	적색
비교예 241	화합물 1-53		3.42	24.26	161	적색
비교예 242	화합물 1-3		3.34	24.24	167	적색
비교예 243	화합물 1-16		3.40	24.40	166	적색
비교예 244	화합물 1-28		3.43	23.83	164	적색
비교예 245	화합물 1-42	화합물 D-2	3.66	20.81	156	적색
비교예 246	화합물 1-56		3.62	21.32	146	적색
비교예 247	화합물 1-4		3.59	21.34	151	적색
비교예 248	화합물 1-17		3.62	20.89	148	적색
비교예 249	화합물 1-29		3.64	21.07	151	적색
비교예 250	화합물 1-44		3.65	21.09	147	적색
비교예 251	화합물 1-69		3.65	21.06	157	적색
비교예 252	화합물 1-7		3.64	21.40	145	적색
비교예 253	화합물 1-18	화합물 D-3	3.32	25.15	175	적색
비교예 254	화합물 1-30		3.46	24.68	172	적색
비교예 255	화합물 1-59		3.44	23.58	175	적색
비교예 256	화합물 1-70		3.37	23.73	174	적색
비교예 257	화합물 1-7		3.35	25.14	176	적색
비교예 258	화합물 1-19		3.40	24.35	175	적색
비교예 259	화합물 1-32		3.38	24.18	178	적색
비교예 260	화합물 1-47		3.39	23.38	170	적색
비교예 261	화합물 1-72	화합물 D-4	3.64	23.98	147	적색
비교예 262	화합물 1-9		3.59	24.43	146	적색
비교예 263	화합물 1-21		3.66	24.95	148	적색
비교예 264	화합물 1-49		3.61	23.96	154	적색
비교예 265	화합물 1-62		3.66	23.93	157	적색
비교예 266	화합물 1-75		3.65	24.22	150	적색
비교예 267	화합물 1-11		3.59	23.54	150	적색
비교예 268	화합물 1-36		3.64	23.84	145	적색

[1346]

[1347] 실시예 1 내지 245 및 비교예 1 내지 268에 의해 제작된 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때, 상기 표 1 내지 표 14의 결과를 얻었다. 상기 실시예 1의 적색 유기 발광 소자는 종래 널리 사용되고 있는 물질을 사용하였으며, 전자 차단층으로 화합물 EB-1, 적색 발광층의 도판트로 Dp-7을 사용하는 구조이다. 표 7 내지 표 8에서와 같이 비교예 화합물 A-1 내지 A-12와 본 발명의 화학식 2의 화합물이 공증착하여 적색 발광층으로 사용했을 때 본 발명의 조합보다 대체적으로 구동전압은 상승하고 효율과 수명이 떨어지는 결과를 보였고 표 9 내지 표 14에서와 같이 비교 화합물과 본 발명의 화학식 1의 화합물이 공증착하여 적색 발광층으로 사용되었을 때도 구동전압은 상승하고 효율과 수명이 떨어지는 결과를 나타냈다.

[1348] 이로부터 본 발명의 제1 호스트인 화학식 1로 표시되는 화합물과 제2 호스트인 화학식 2로 표시되는 화합물의 조합을 사용하는 경우, 적색 발광층 내의 적색 도판트로의 에너지 전달이 우수하게 이루어져 비교예의 조합 보다 발광층 내로 더

안정적인 균형을 만들고, 전자와 정공이 결합하여 엑시톤을 효과적으로 형성하여 효율과 수명이 월등히 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명의 화합물에 대한 중수소 치환이 분자 안정성에 기여하여 수명 특성을 보다 향상시켰다는 것을 유추할 수 있었다. 결론적으로 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물을 조합하고 공증착하여 적색 발광층의 호스트로 사용하였을 때 유기 발광 소자의 구동전압, 발광 효율 및 수명 특성을 개선할 수 있다는 것을 확인하였다.

[1349]

[1350] [부호의 설명]

[1351] 1: 기판 2: 양극

[1352] 3: 발광층 4: 음극

[1353] 5: 정공주입층 6: 정공수송층

[1354] 7: 전자차단층 8: 정공저지층

[1355] 9: 전자 주입 및 수송층

청구범위

[청구항 1] 양극;

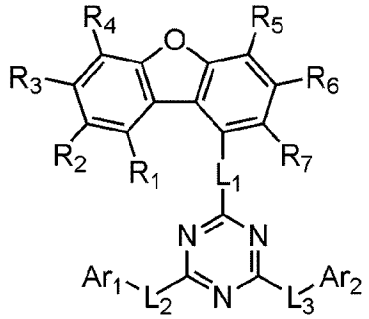
음극; 및

상기 양극과 음극 사이의 발광층을 포함하고,

상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는,

유기 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

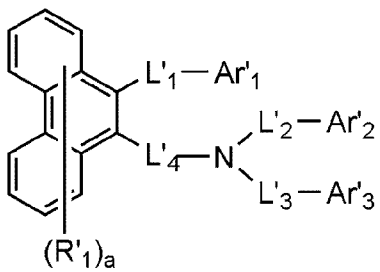
L_1은 단일결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴렌이고,

R_1 내지 R_7 중 하나는 치환기 $-Ar_3$와 연결되고, 나머지는 각각 독립적으로, 수소 또는 중수소이고,

Ar_3는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Ar'_1은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

L'_1 내지 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴렌이고,

L'_4는 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

R'_1은 수소 또는 중수소이고,

a는 1 내지 8의 정수이되,

$-L'_1-Ar'_1$과 R'_1 중 적어도 하나는 중수소이고,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 중수소 치환율은 50% 이상이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 트리페닐실릴 페닐, 나프틸, 페난트레닐, 디벤조퓨라닐, 또는 디벤조티오페닐이고,

상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 트리페닐실릴 페닐, 나프틸, 페난트레닐, 디벤조퓨라닐, 및 디벤조티오페닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환되는,

유기 발광 소자.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 또는 치환 또는 비치환된 나프탈렌디일인,

유기 발광 소자.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

L_2 및 L_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 비페닐디일, 또는 치환 또는 비치환된 나프탈렌디일인,

유기 발광 소자.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

Ar_3는 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 나프틸 페닐, 페닐 나프틸, 플루오란테닐, 디하이드로인데닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 또는 벤조나프토티오페닐이고,

상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 나프틸 페닐, 페닐 나프틸, 플루오란테닐, 디하이드로인데닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 및 벤조나프토티오페닐은 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환되는,

유기 발광 소자.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

Ar_1 내지 Ar_3 중 적어도 하나는 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 페난트레닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐, 또는 벤조나프토티오페닐이고,

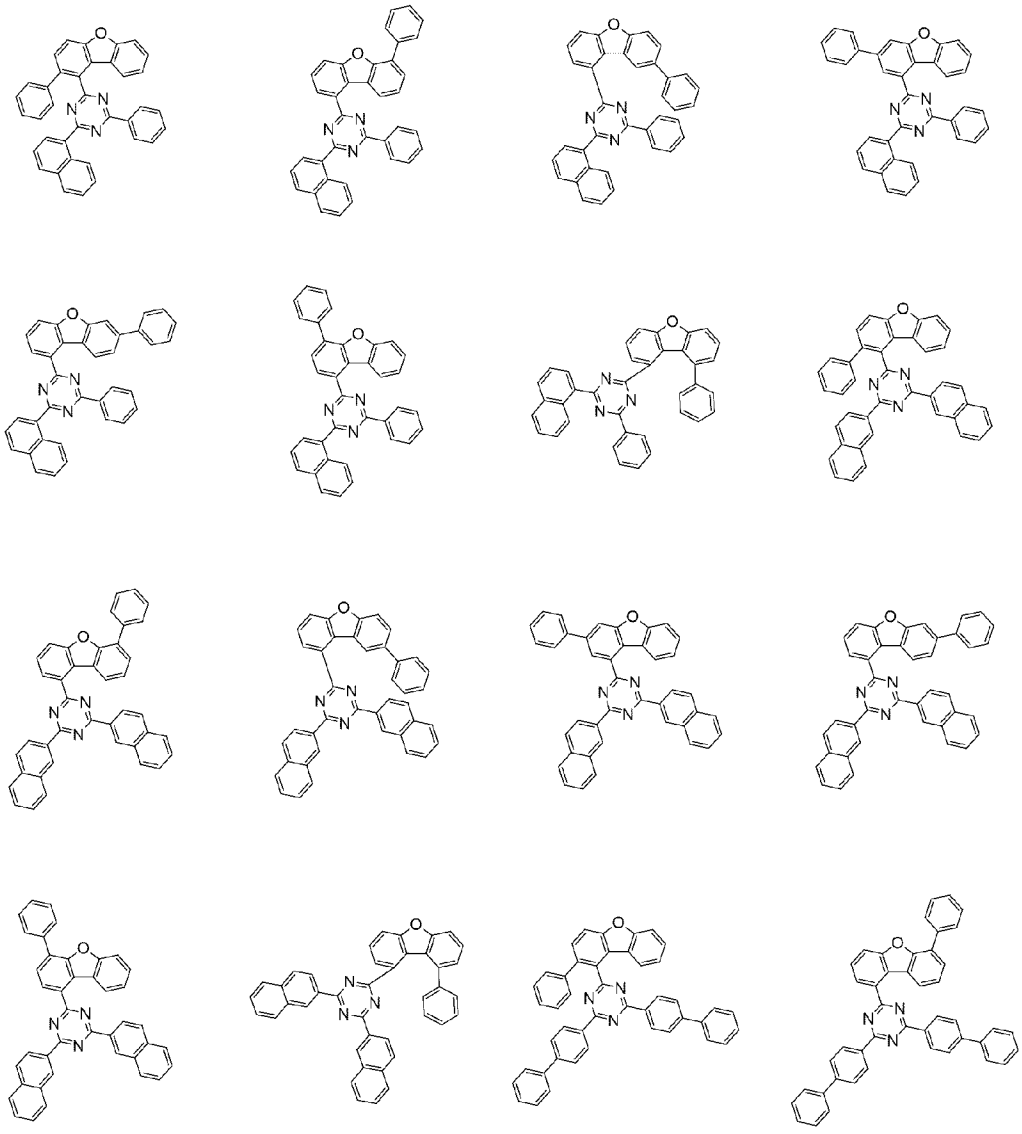
상기 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 페난트레닐, 플루오란테닐, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 벤조나프토퓨라닐 및 벤조나프토티오페닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환되는,

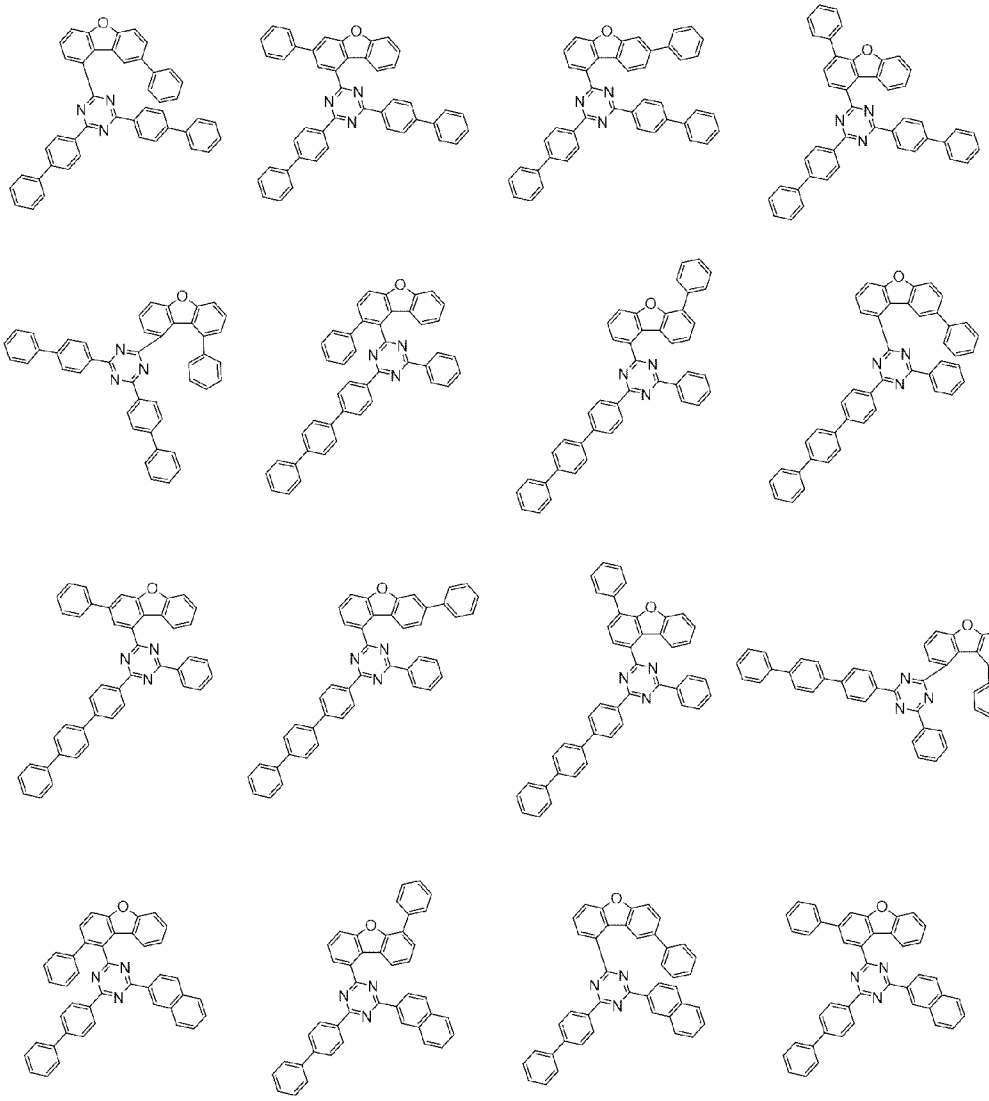
유기 발광 소자.

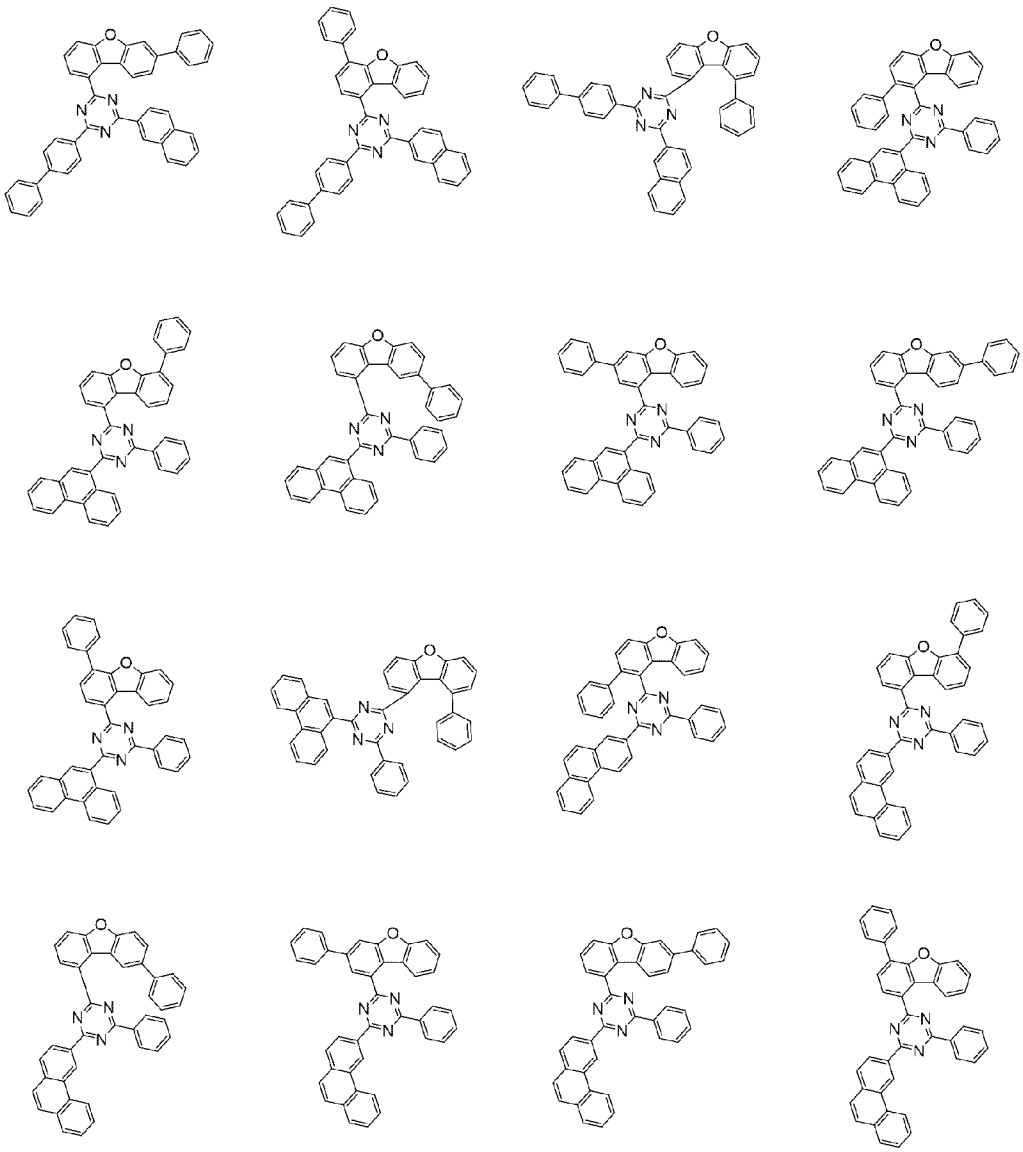
[청구항 7] 제1항에 있어서,

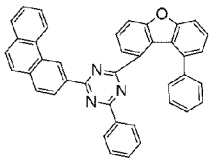
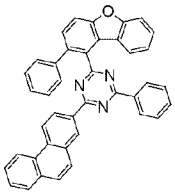
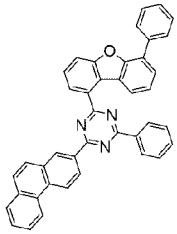
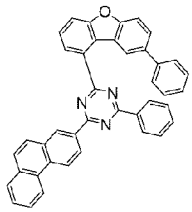
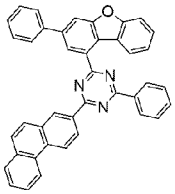
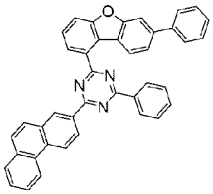
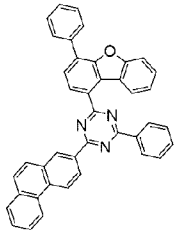
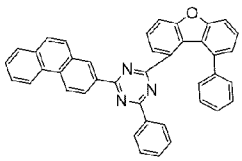
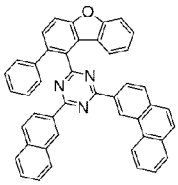
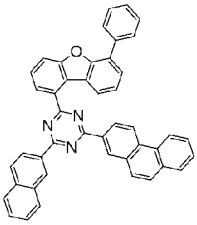
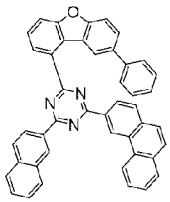
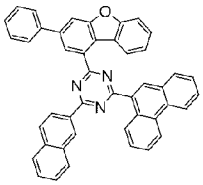
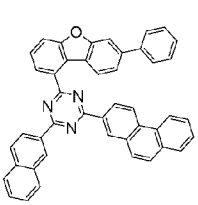
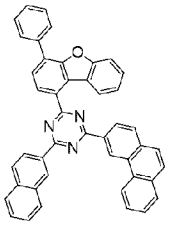
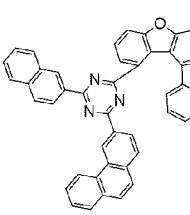
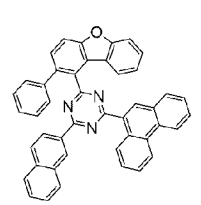
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

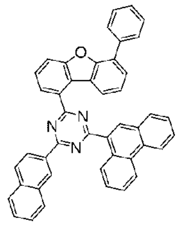
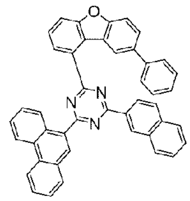
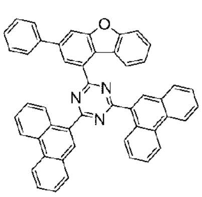
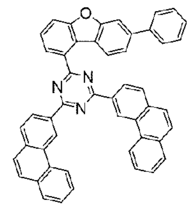
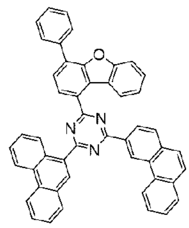
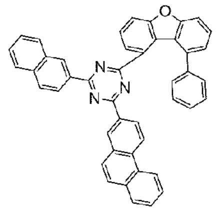
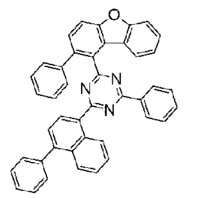
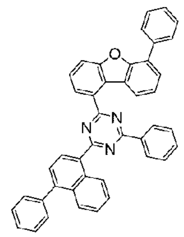
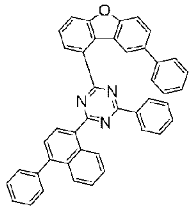
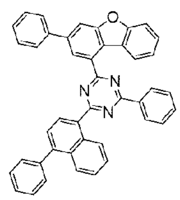
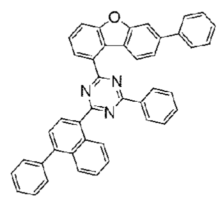
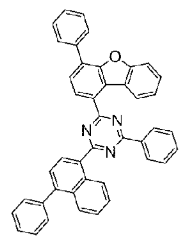
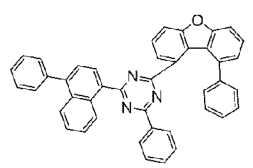
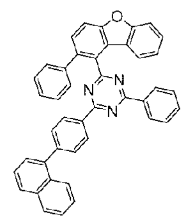
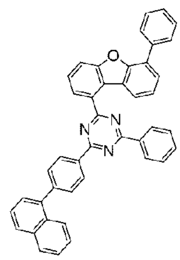
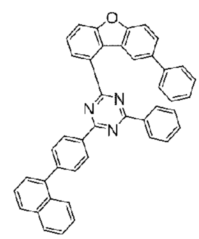
유기 발광 소자:

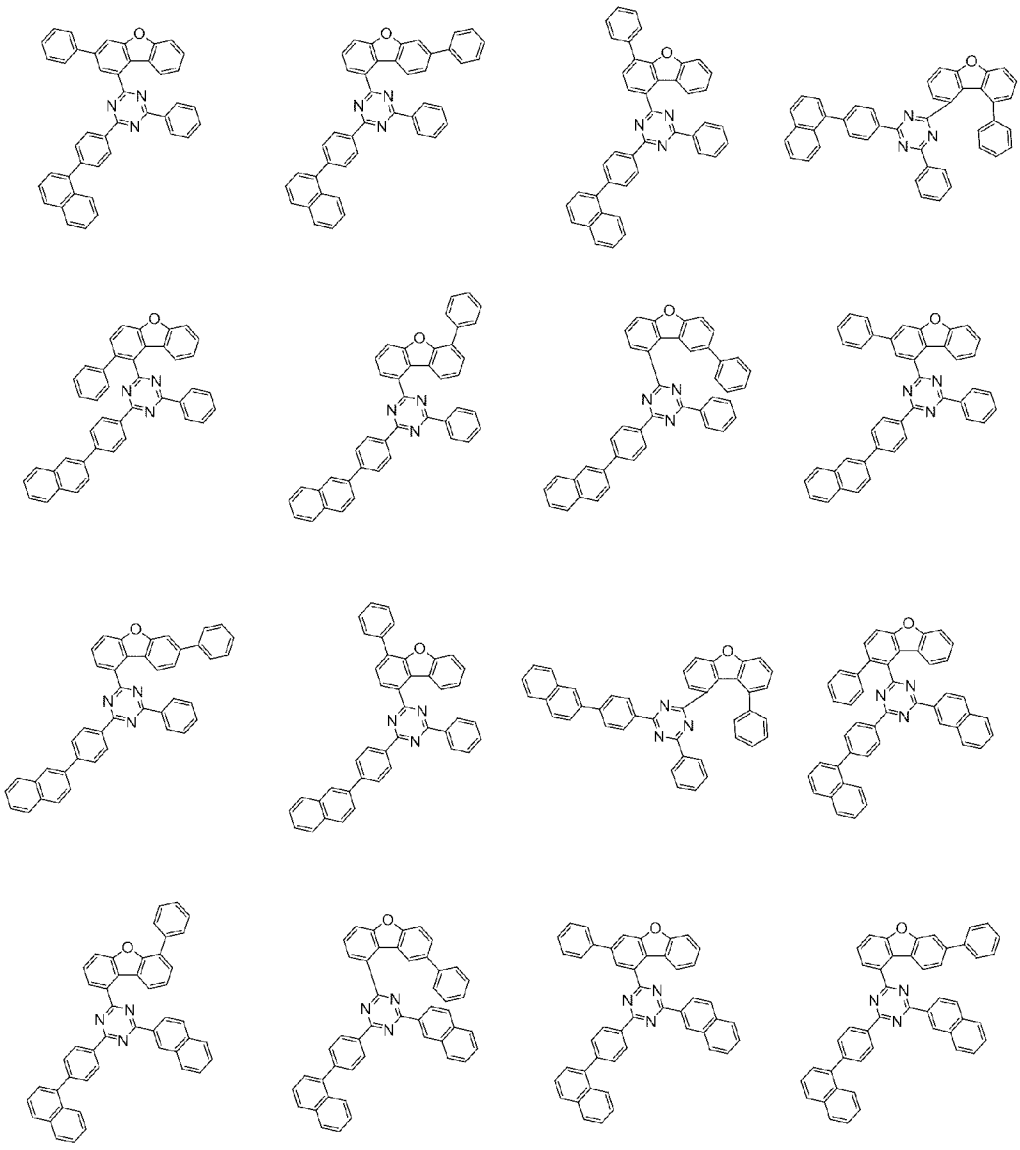


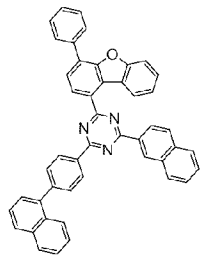
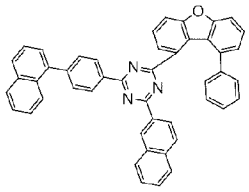
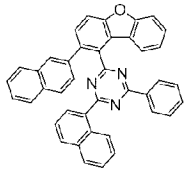
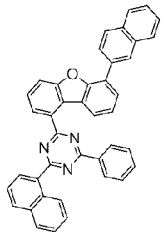
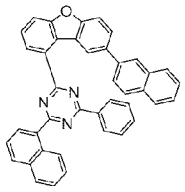
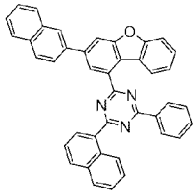
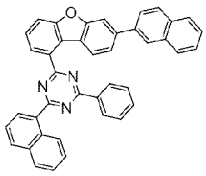
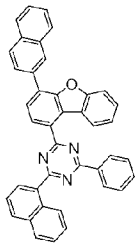
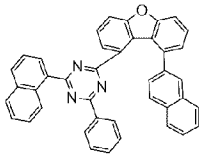
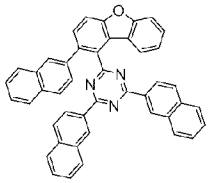
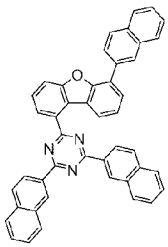
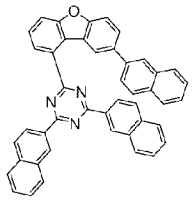
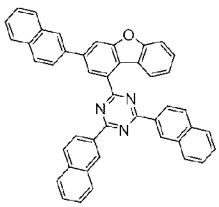


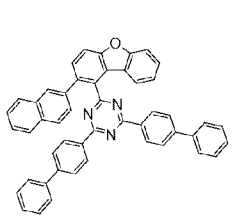
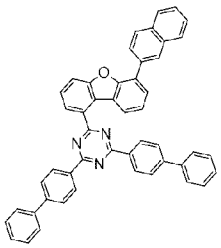
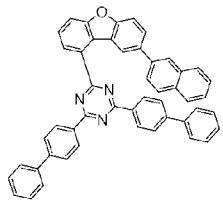
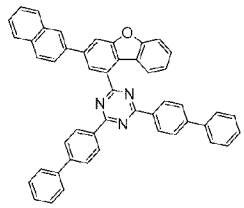
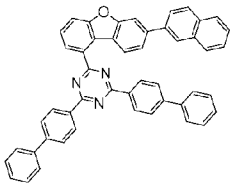
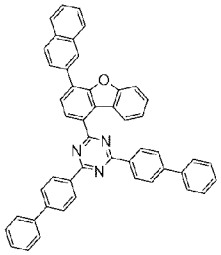
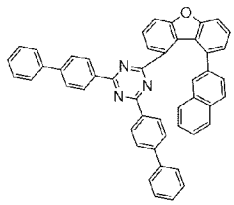
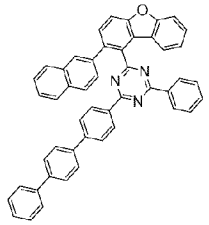
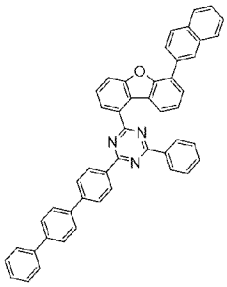
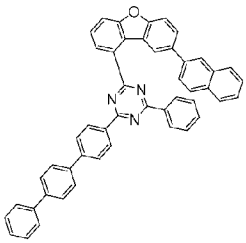
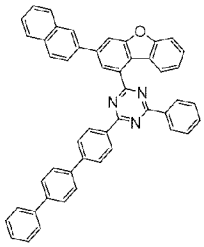
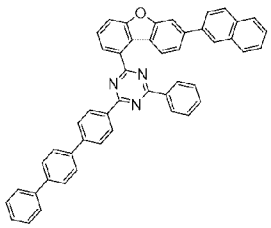
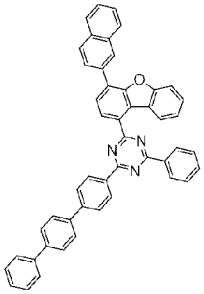
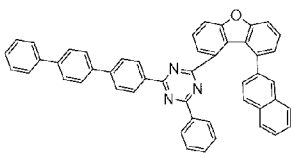
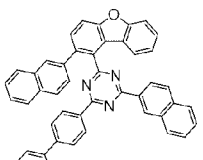


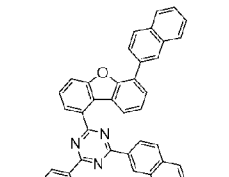

















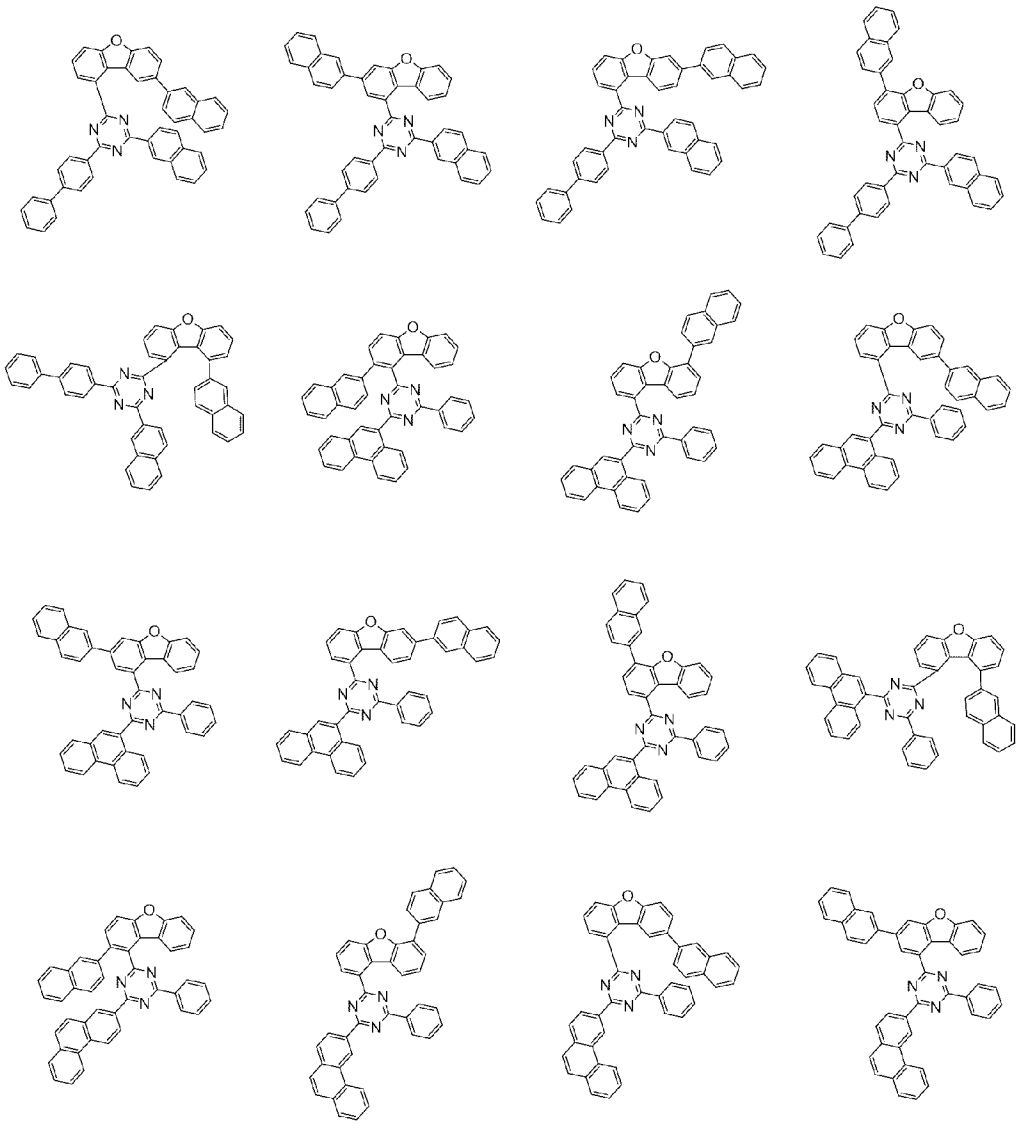

















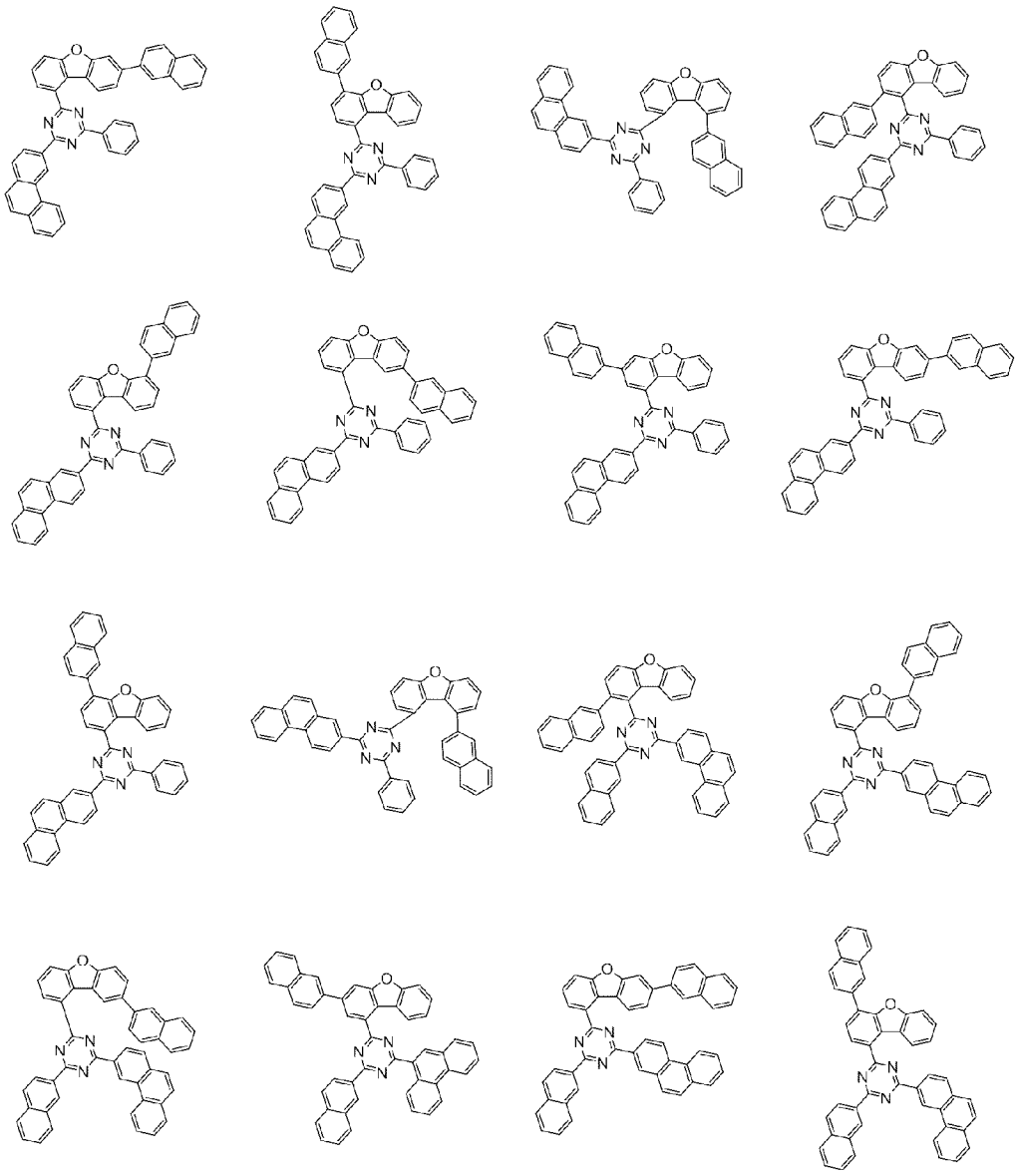


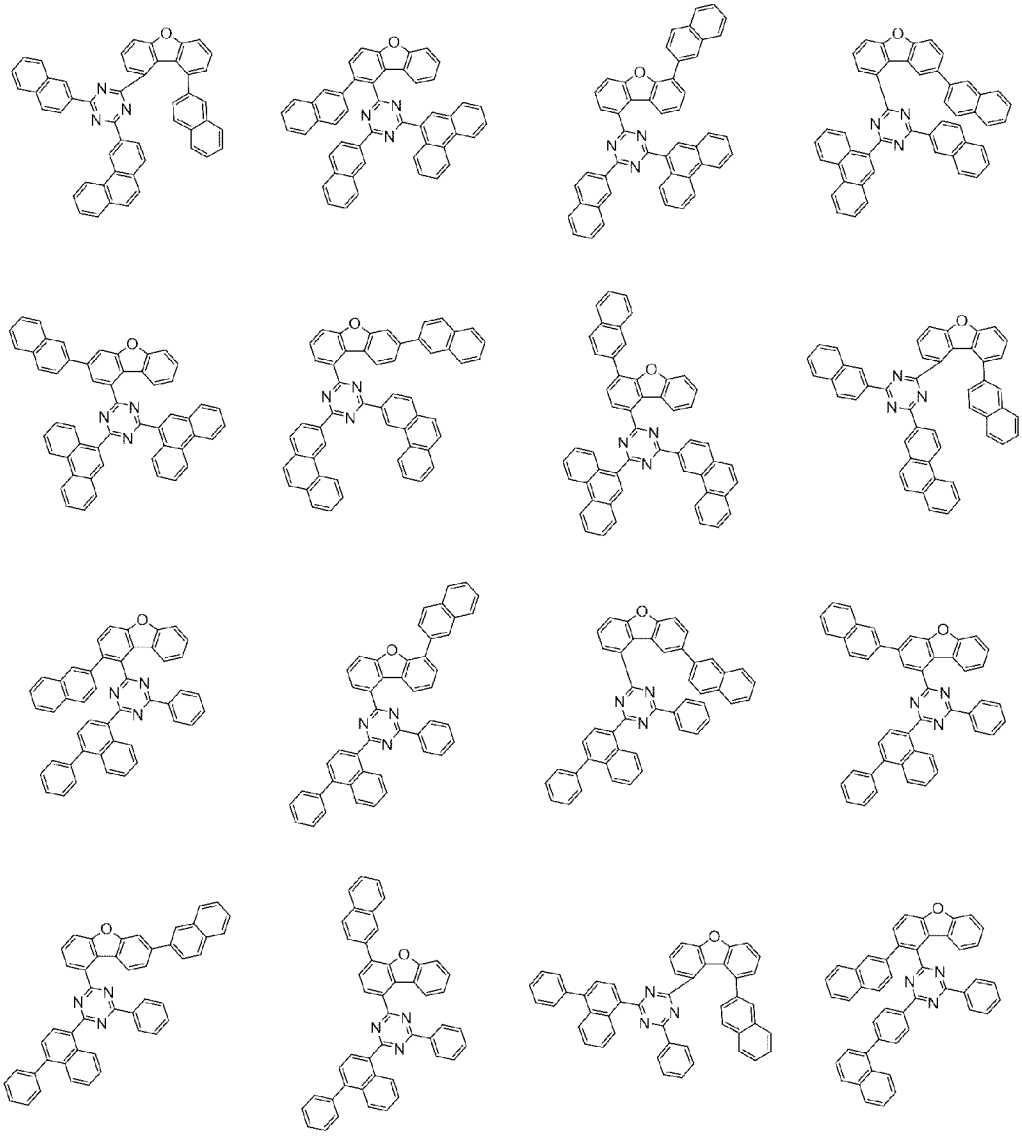














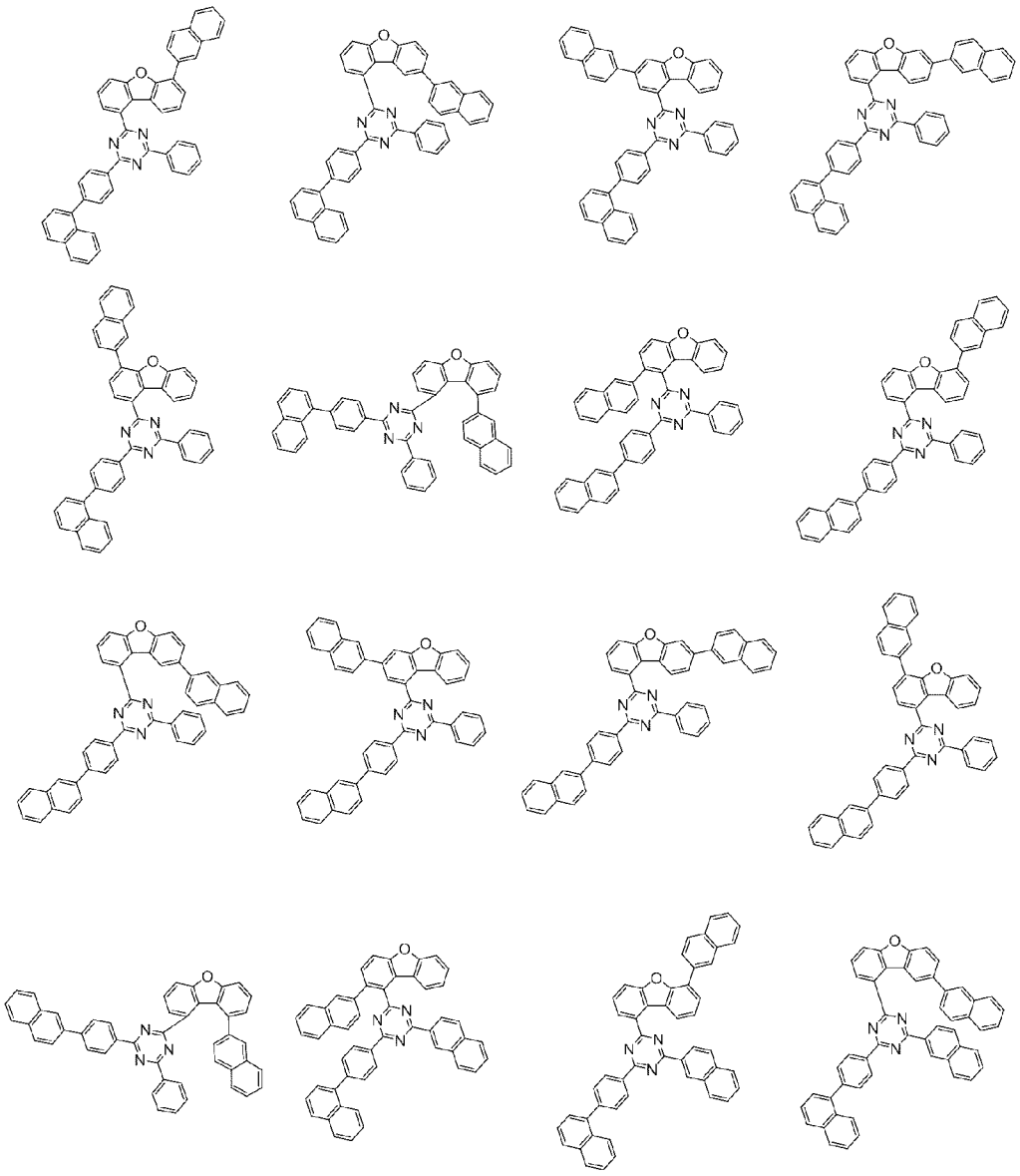
















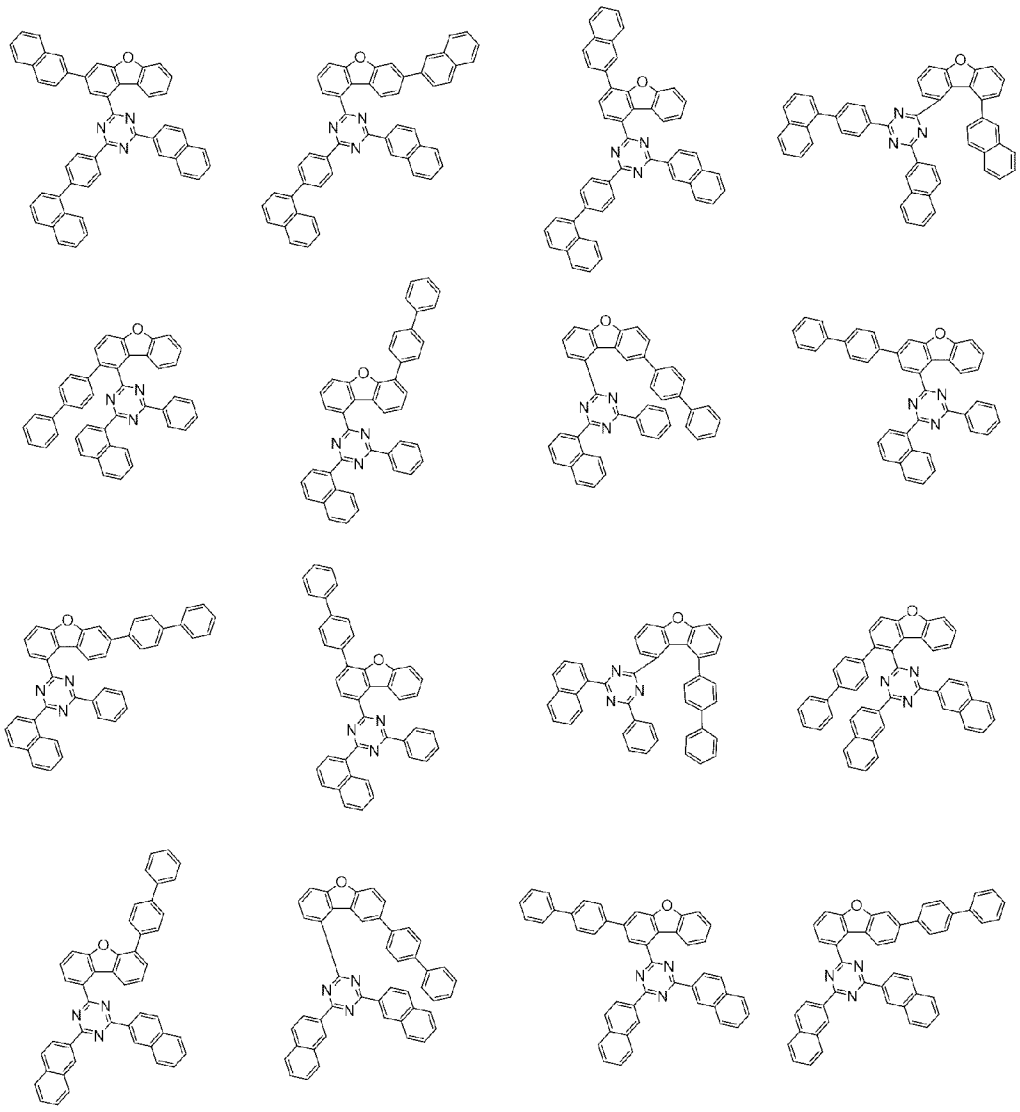


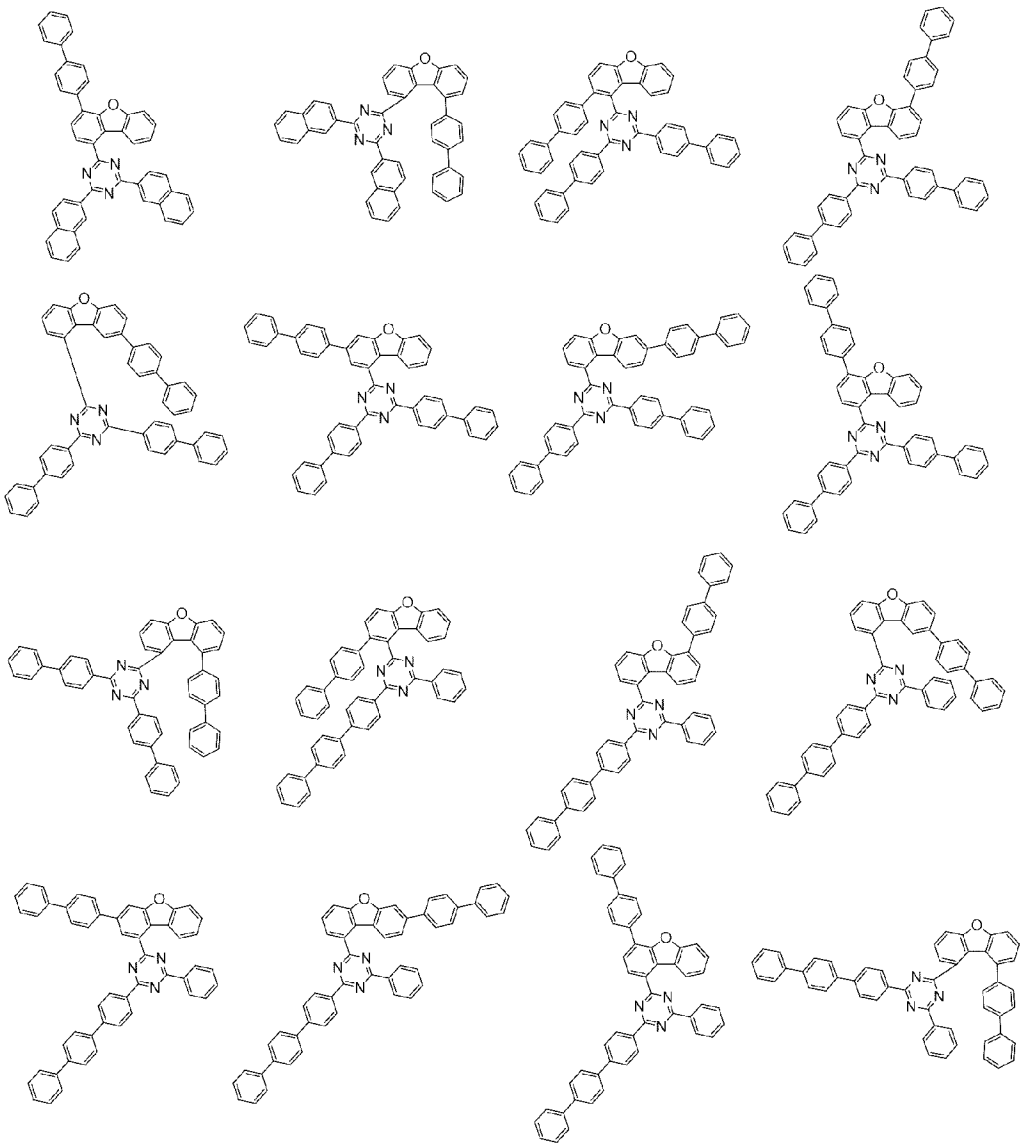


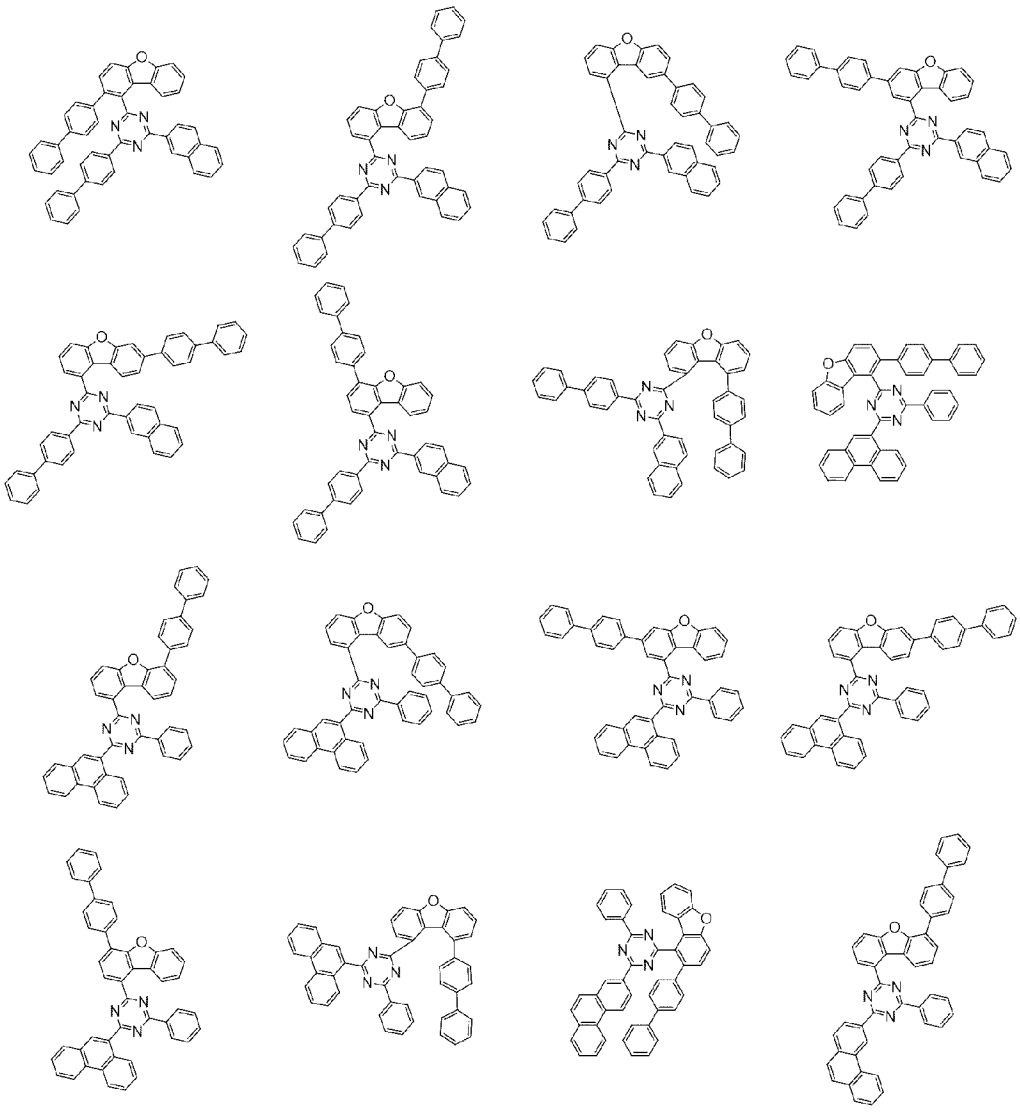


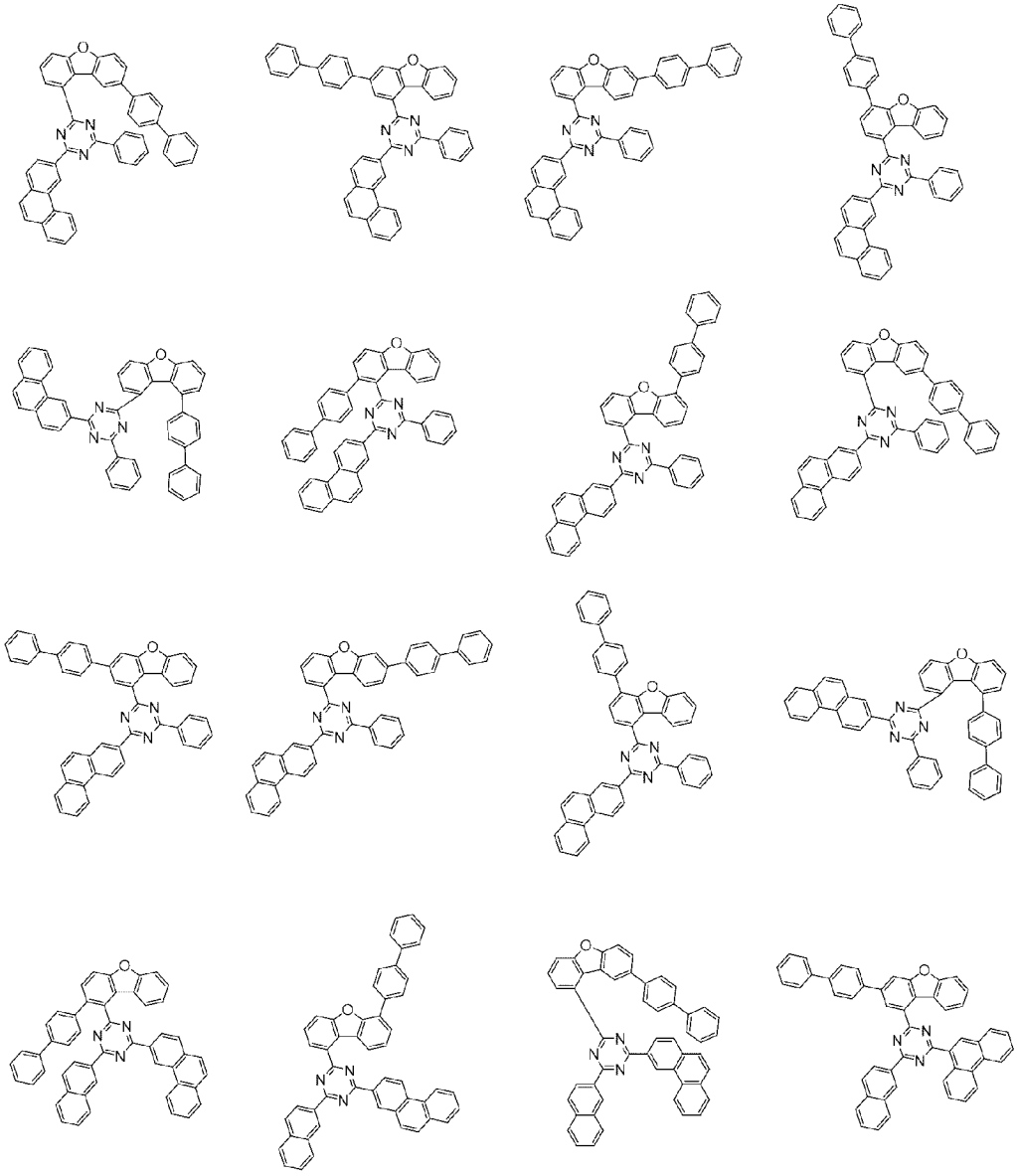


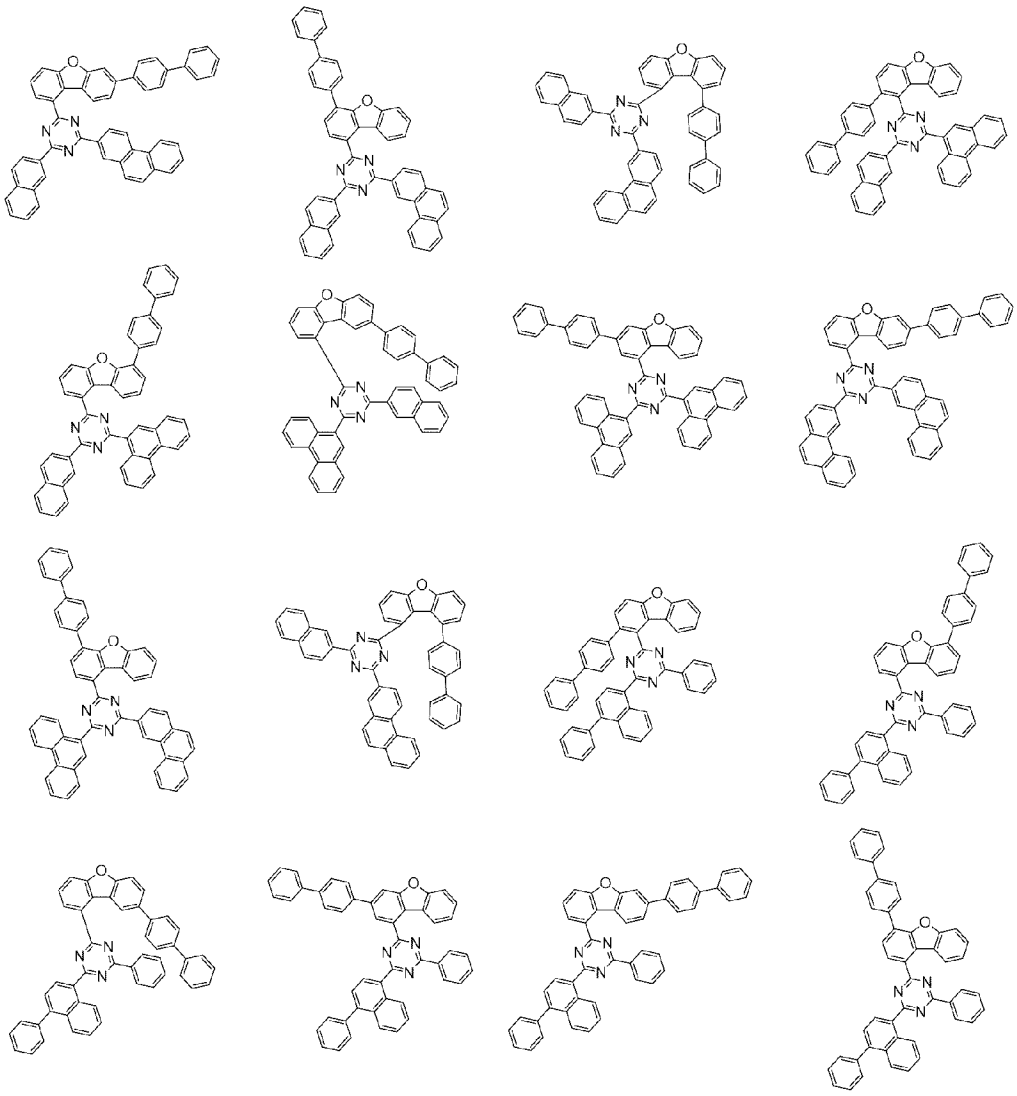


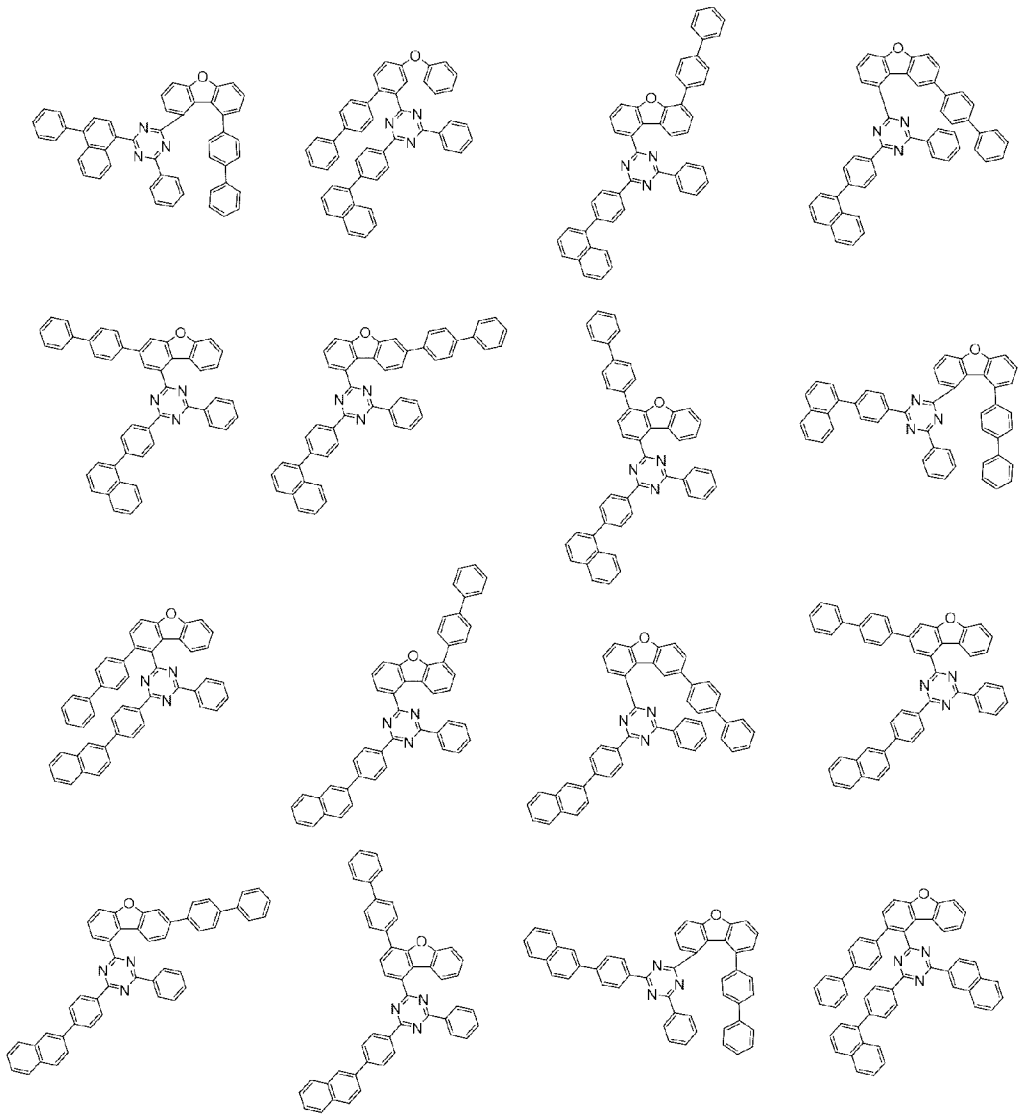


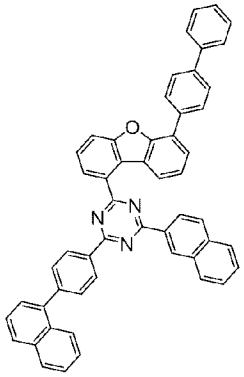


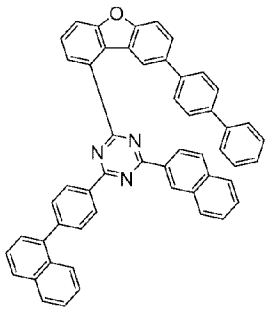


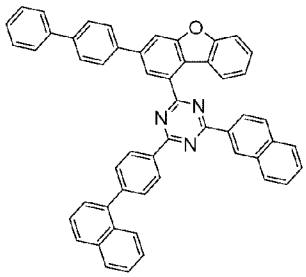


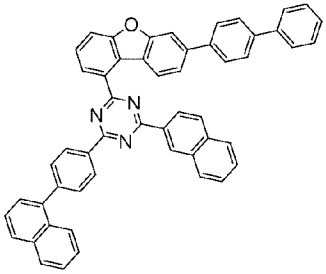


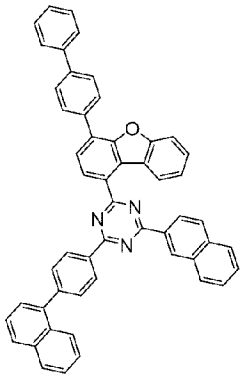


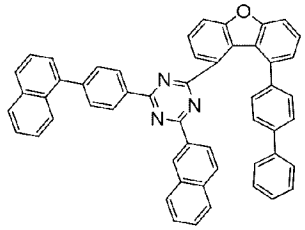


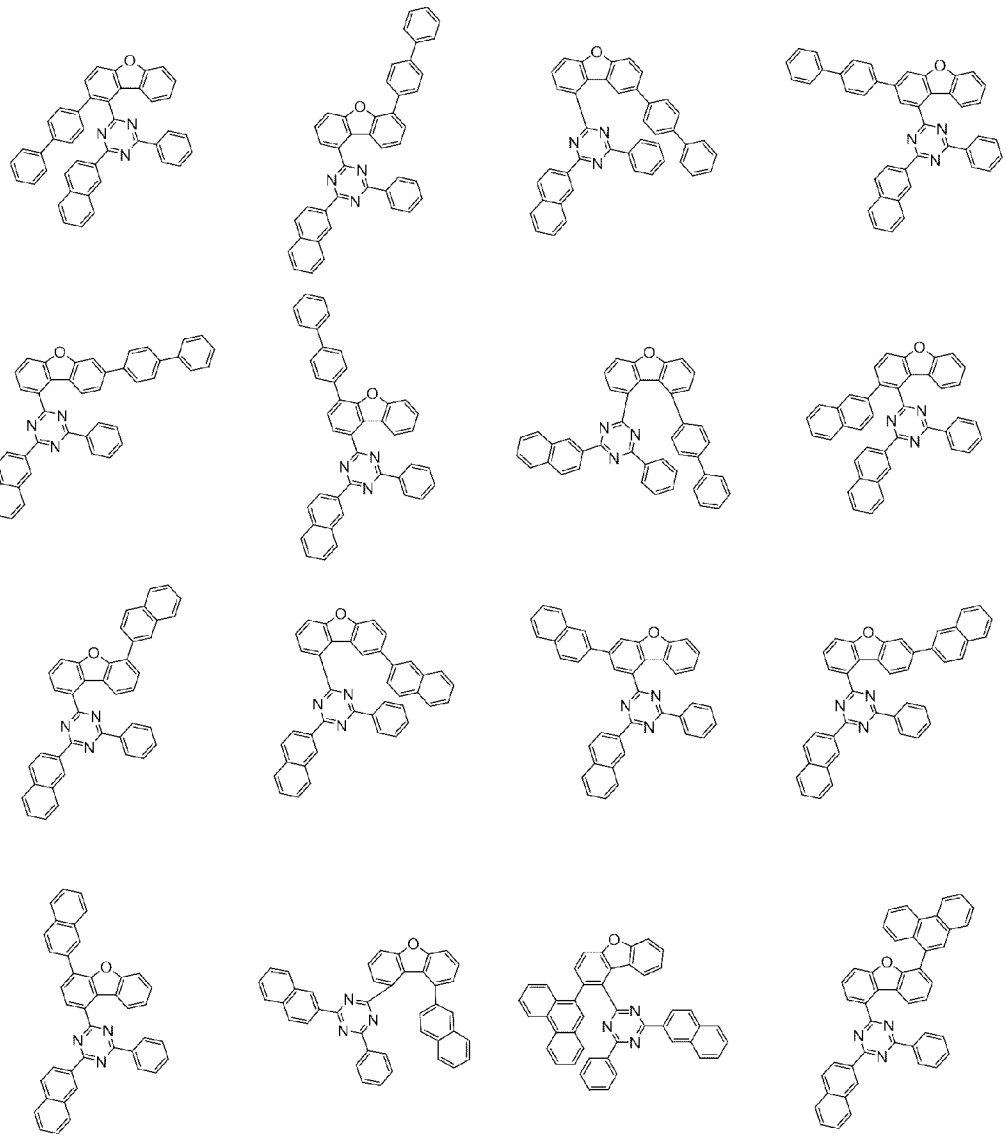


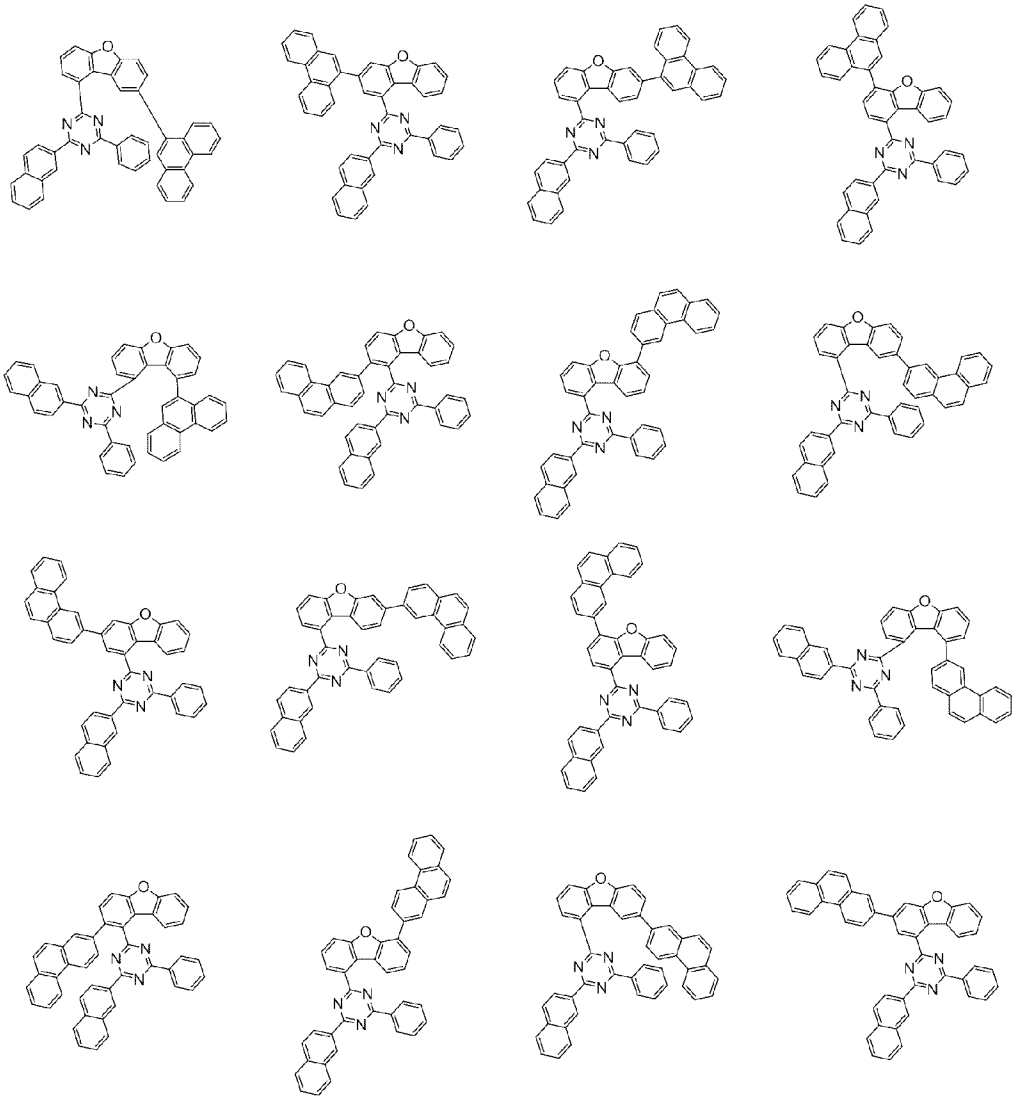


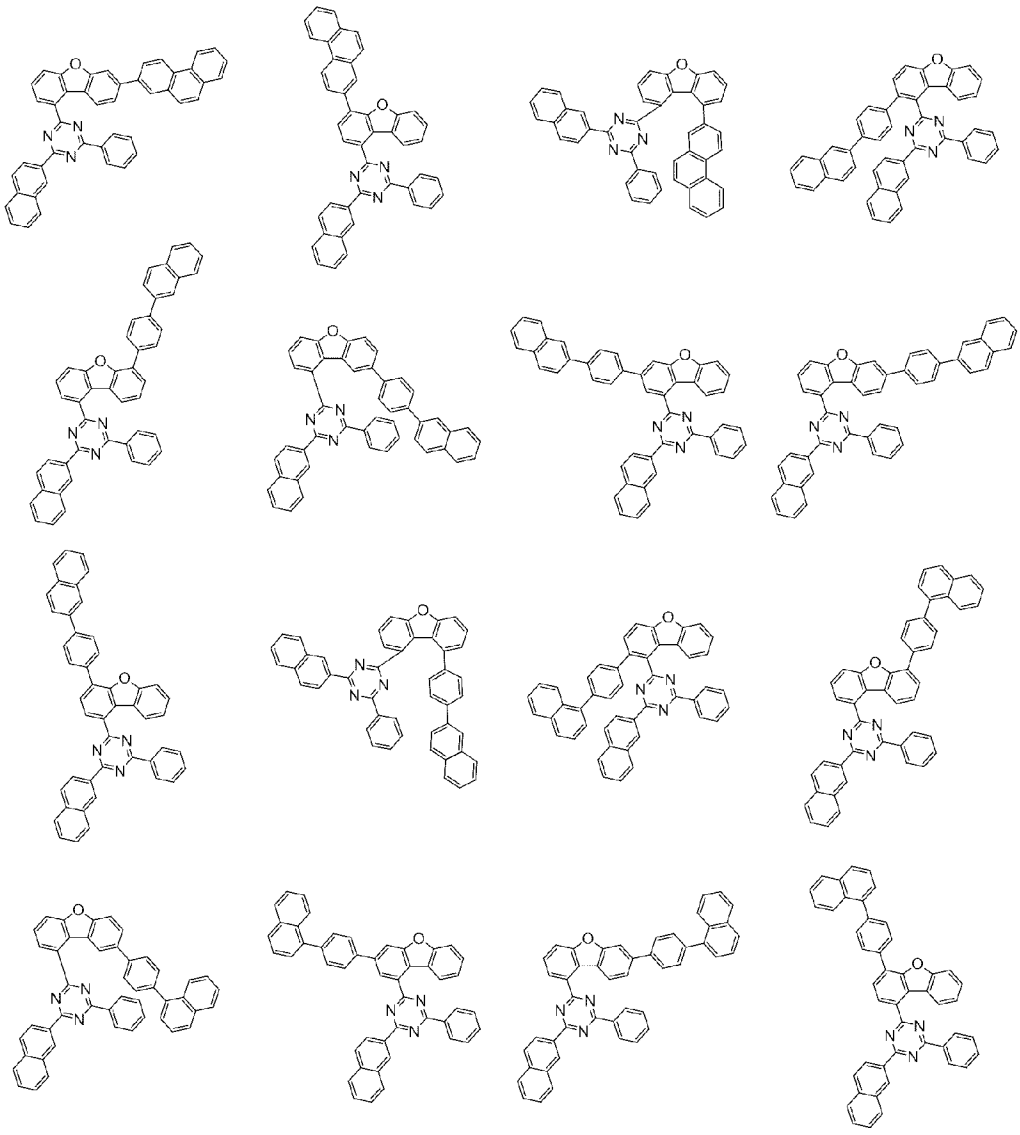


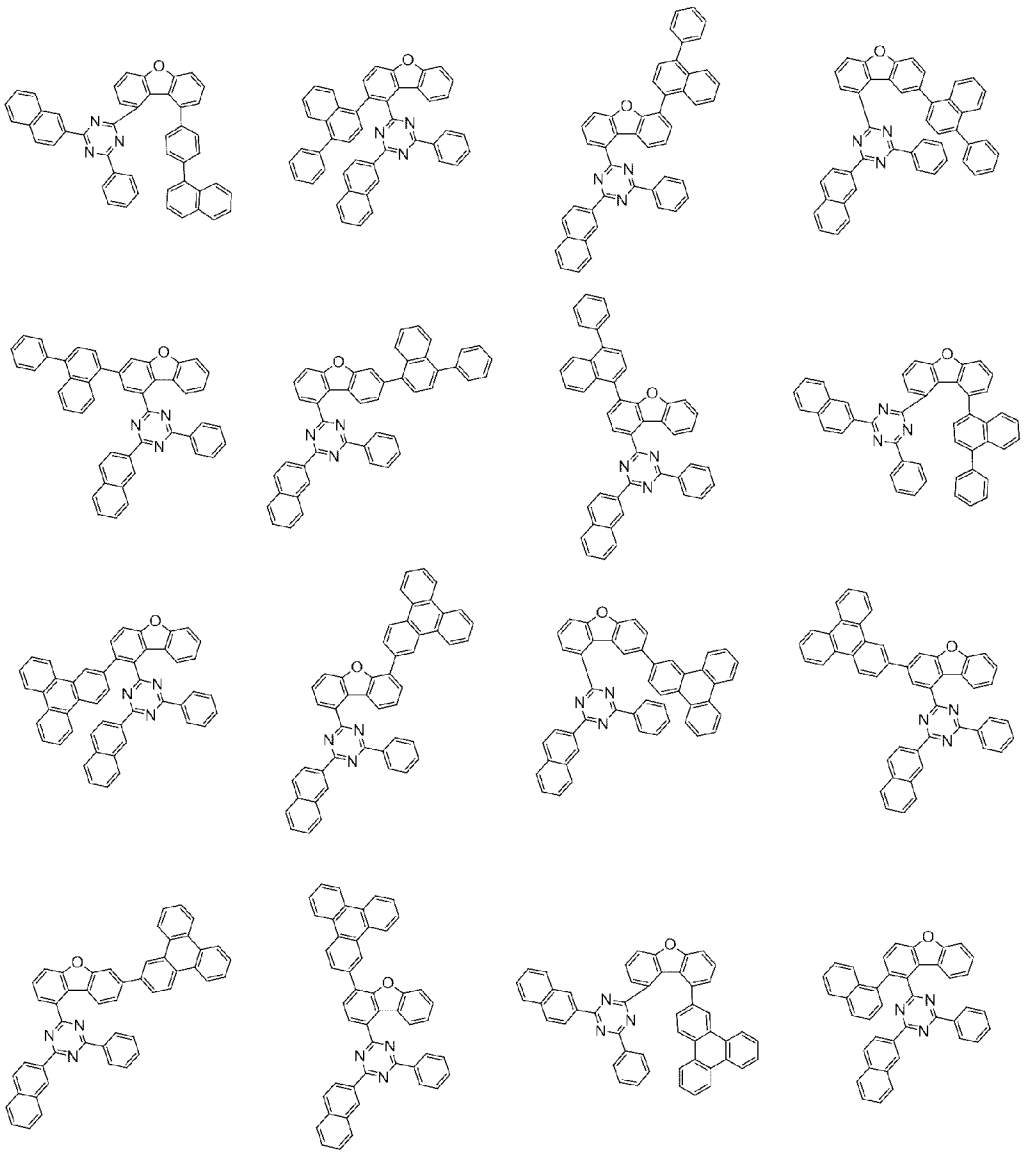


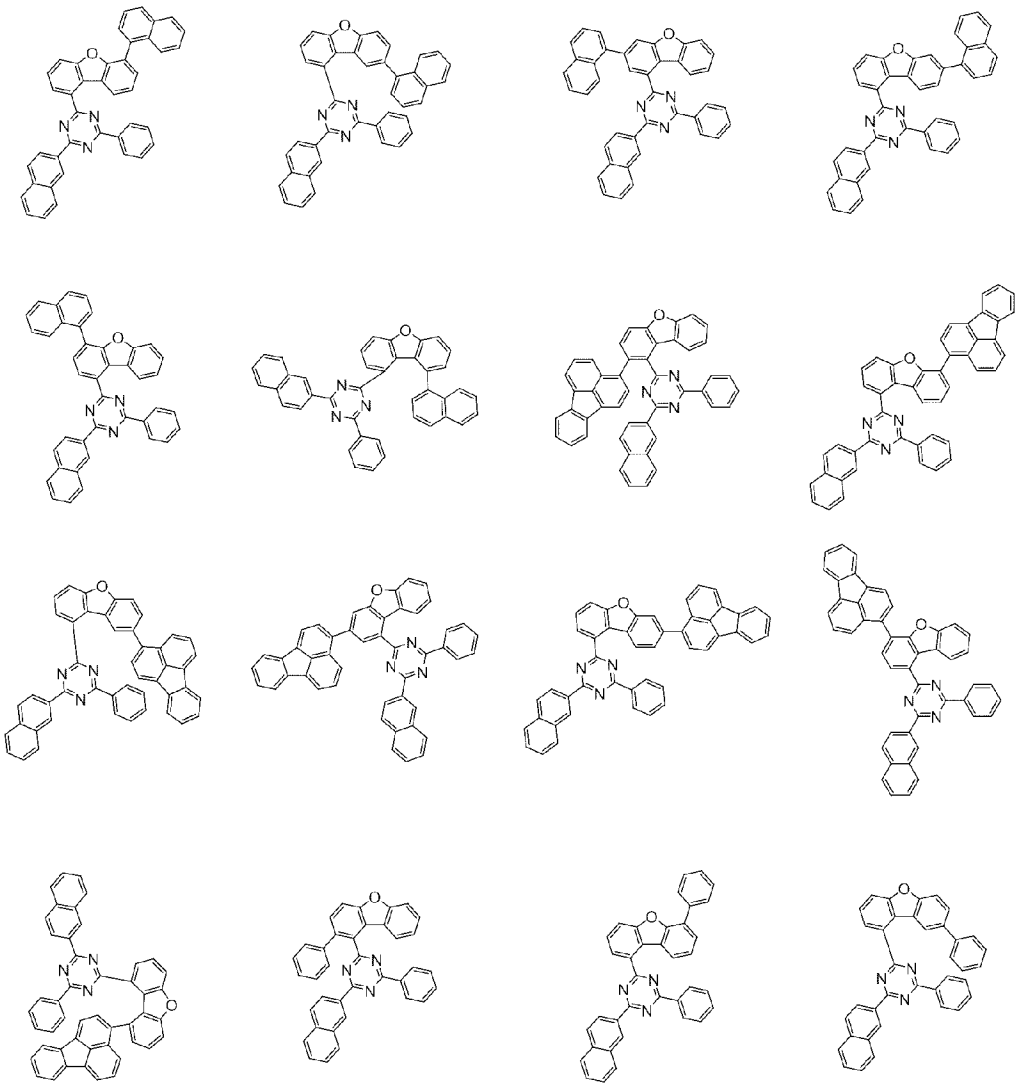


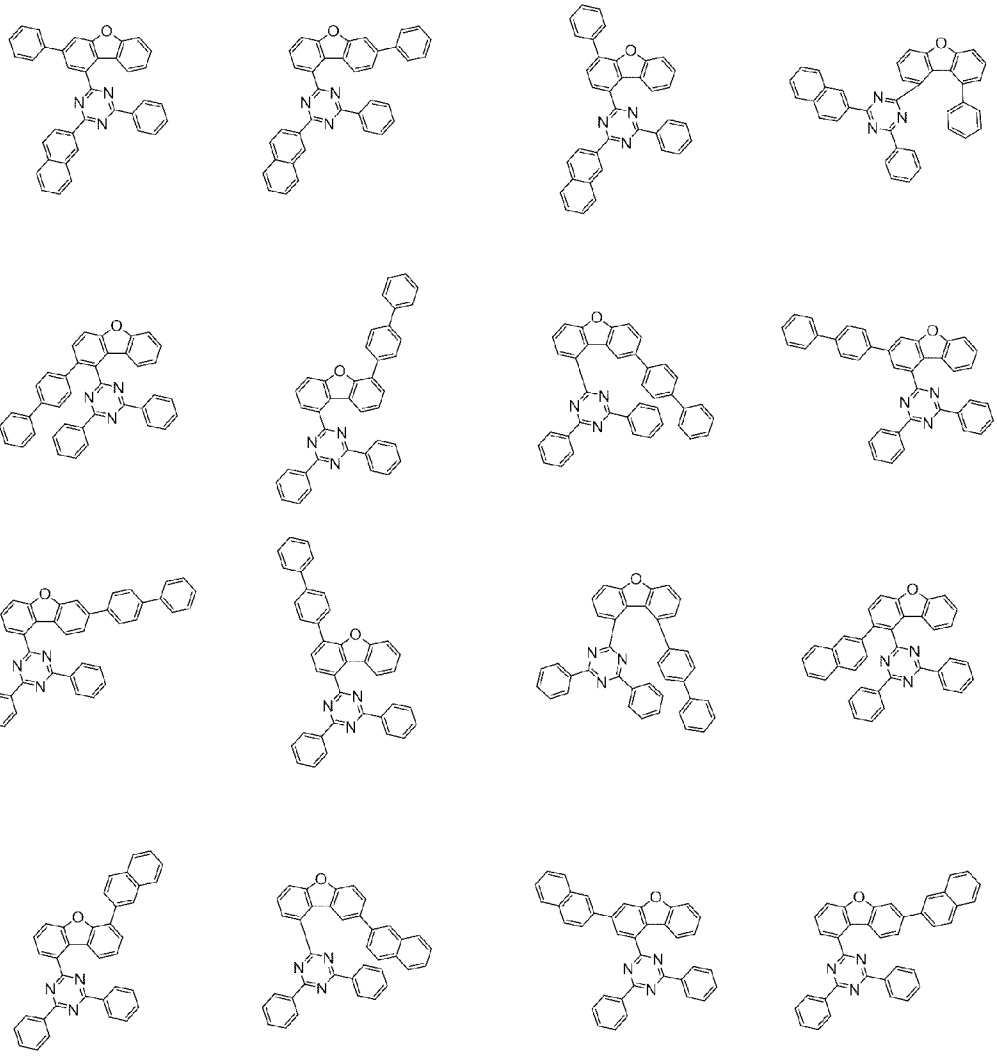


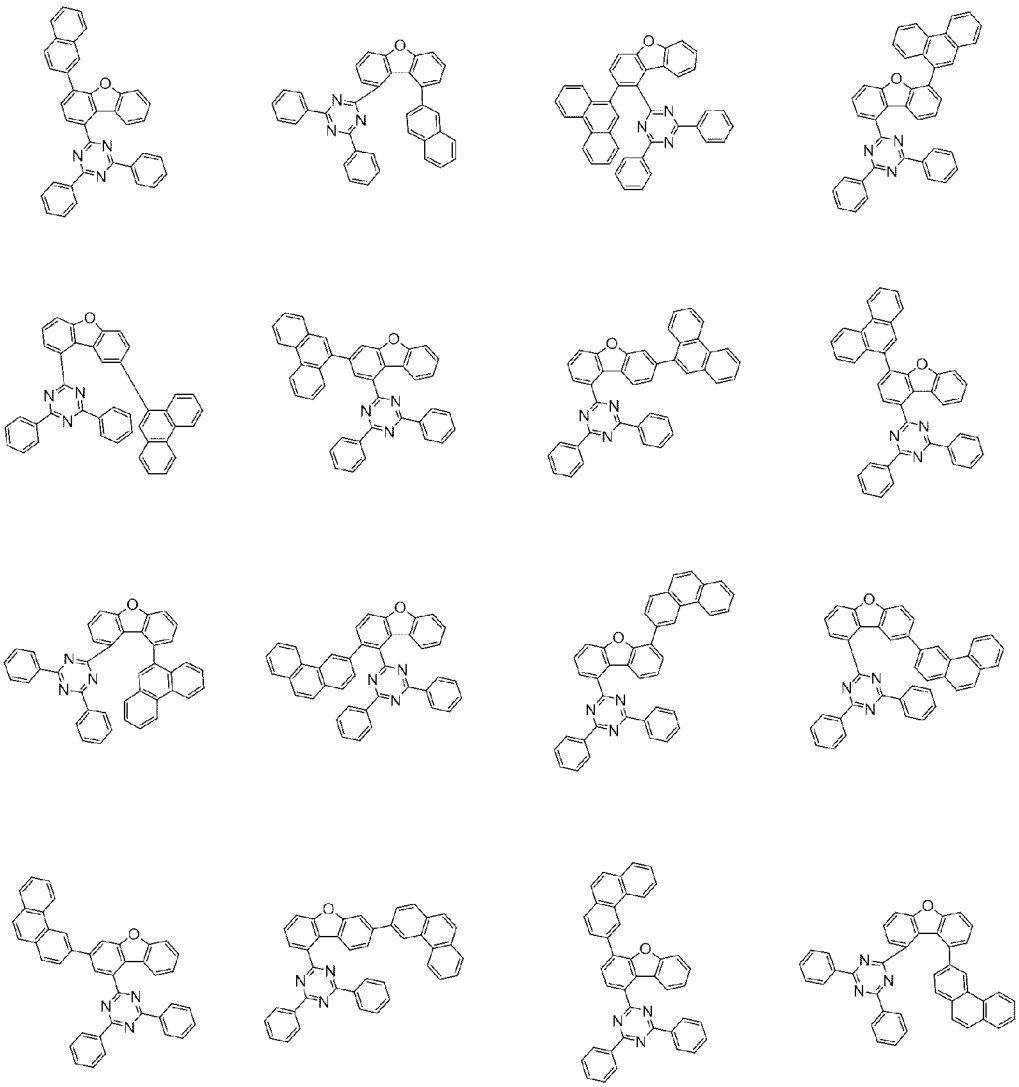


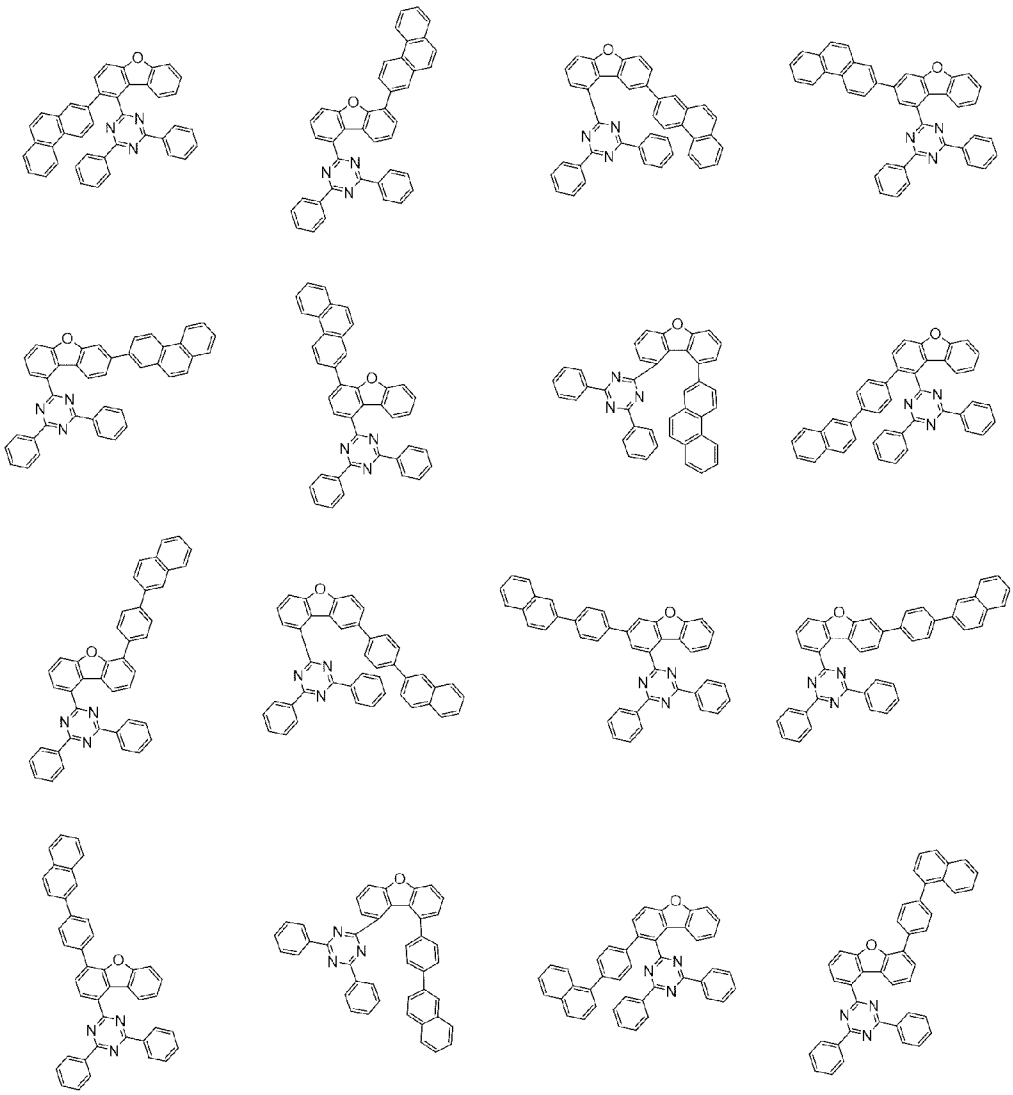


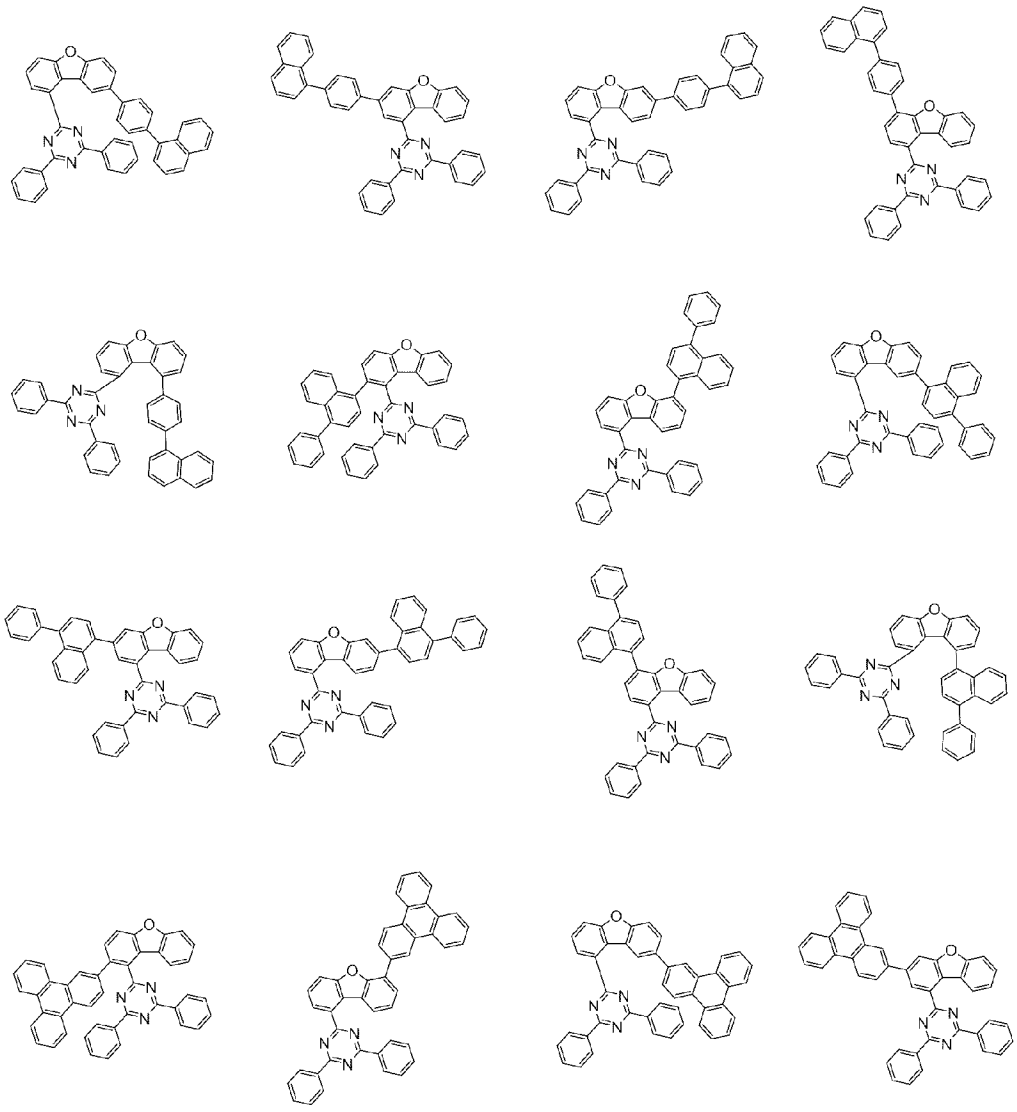


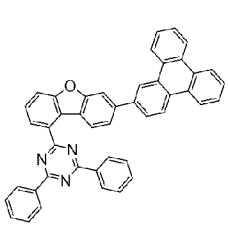
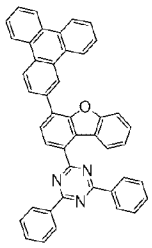
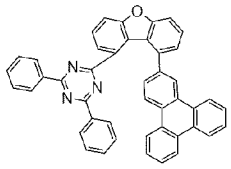
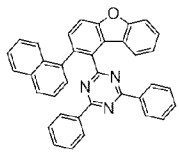
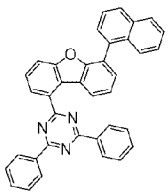
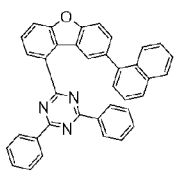
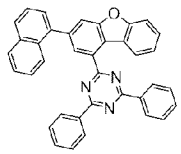
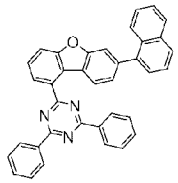
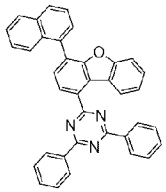
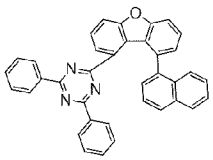
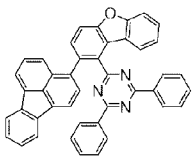
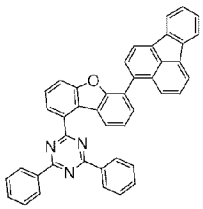
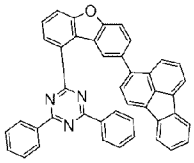
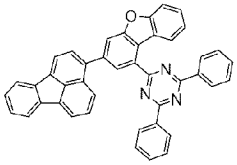
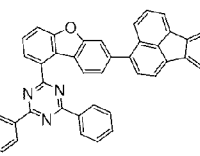
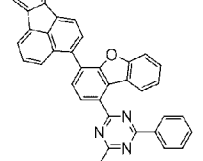


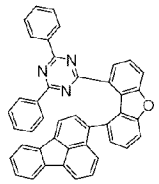
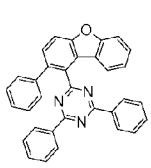
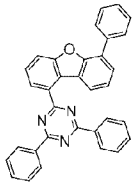
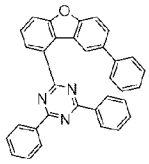
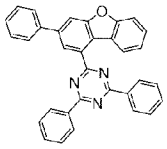
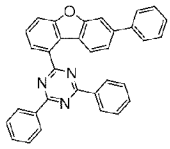
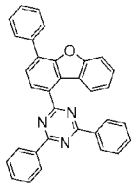
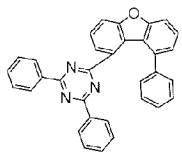
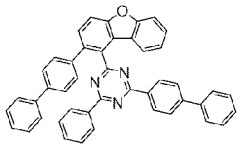
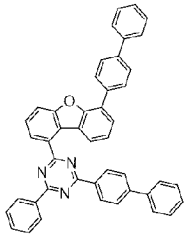
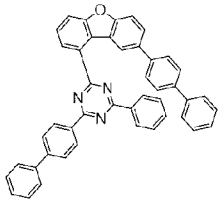
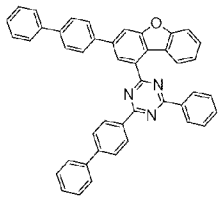
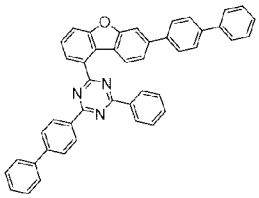
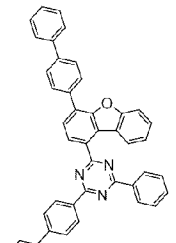
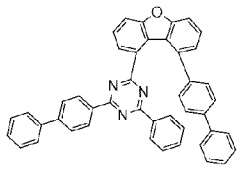
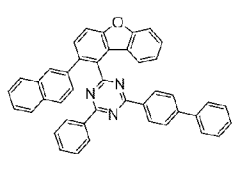


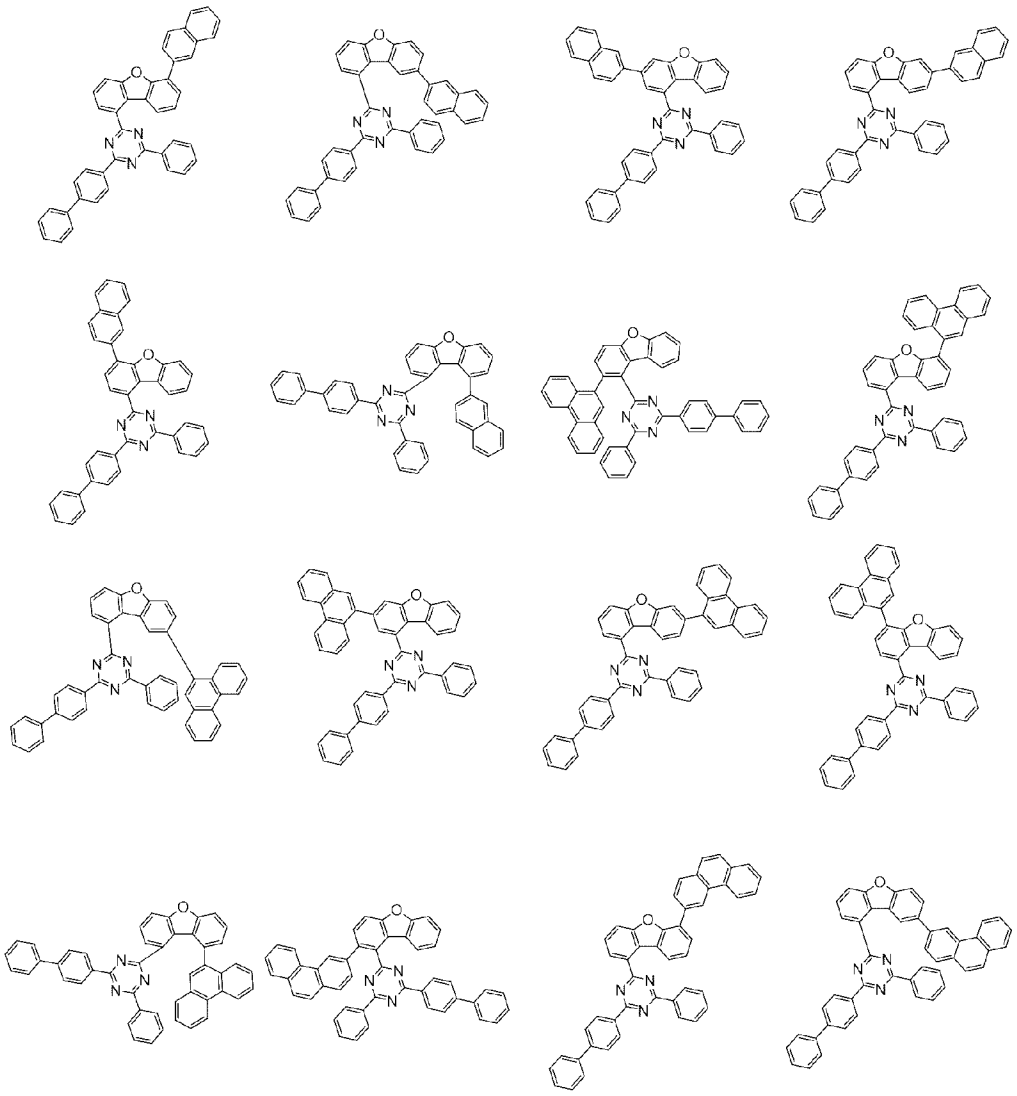


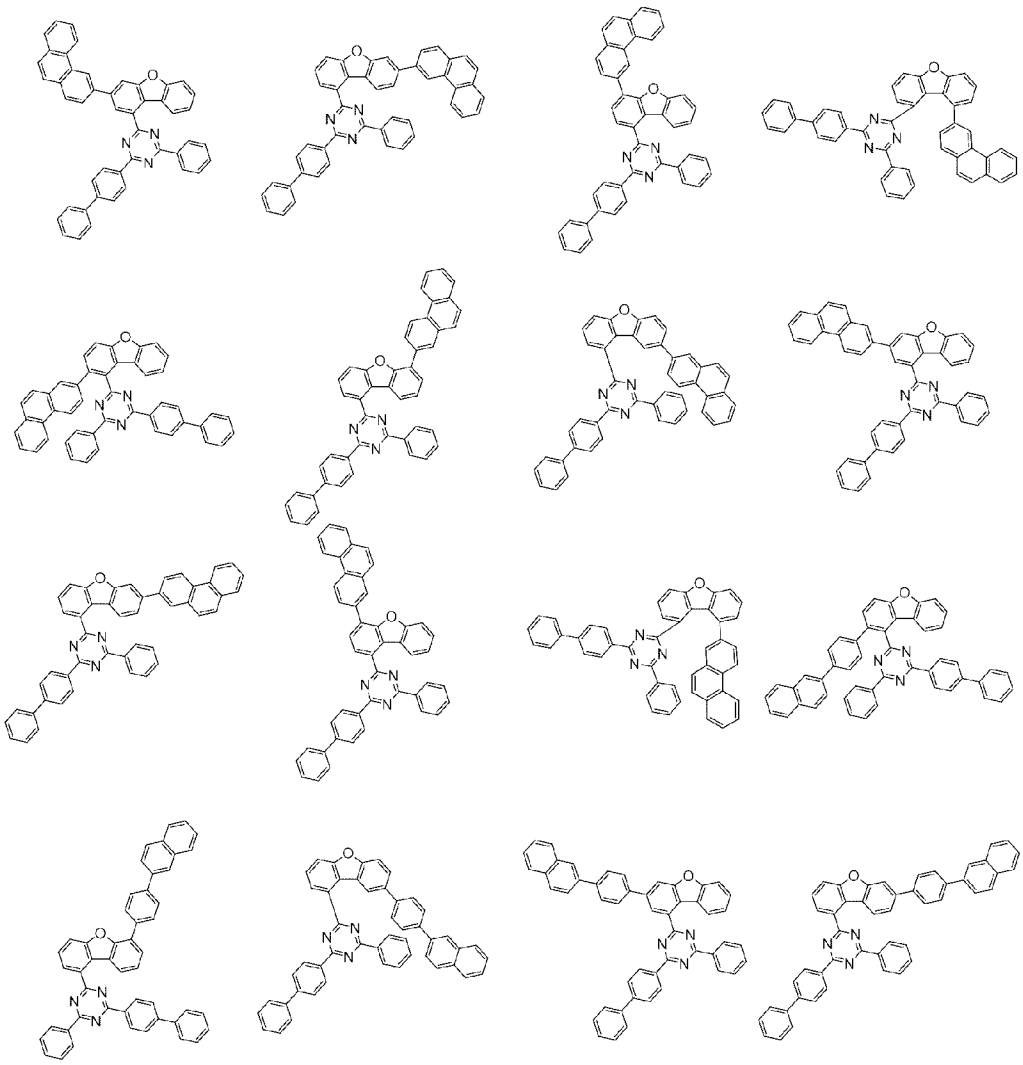


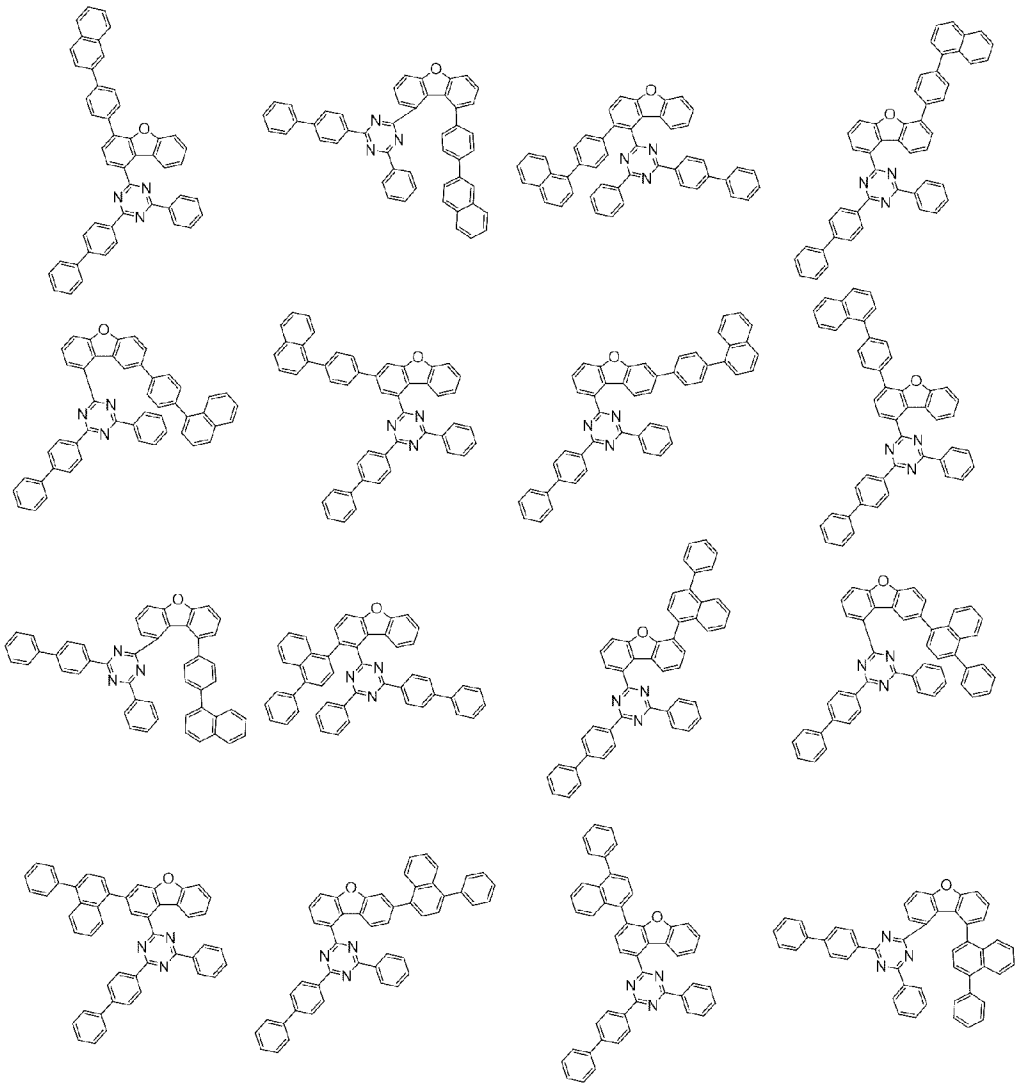


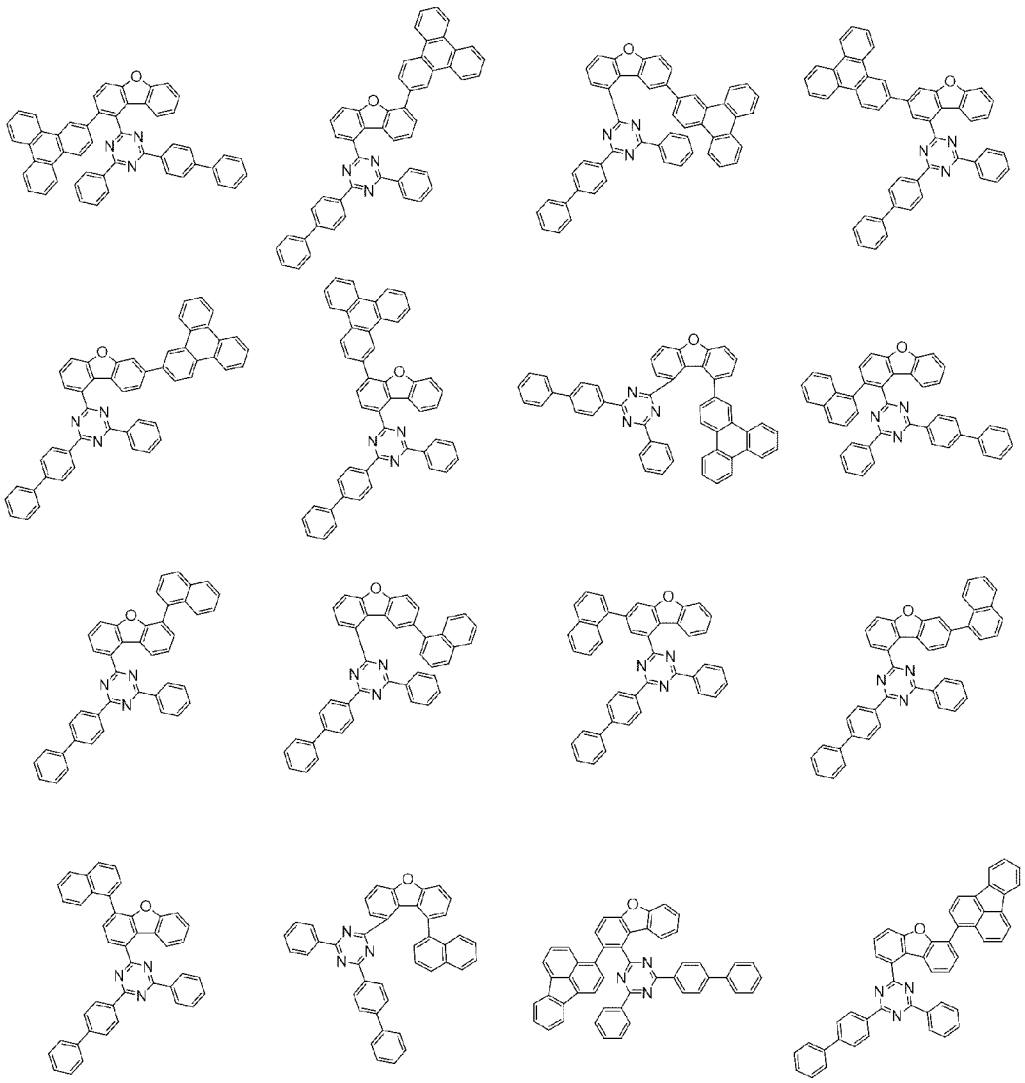

















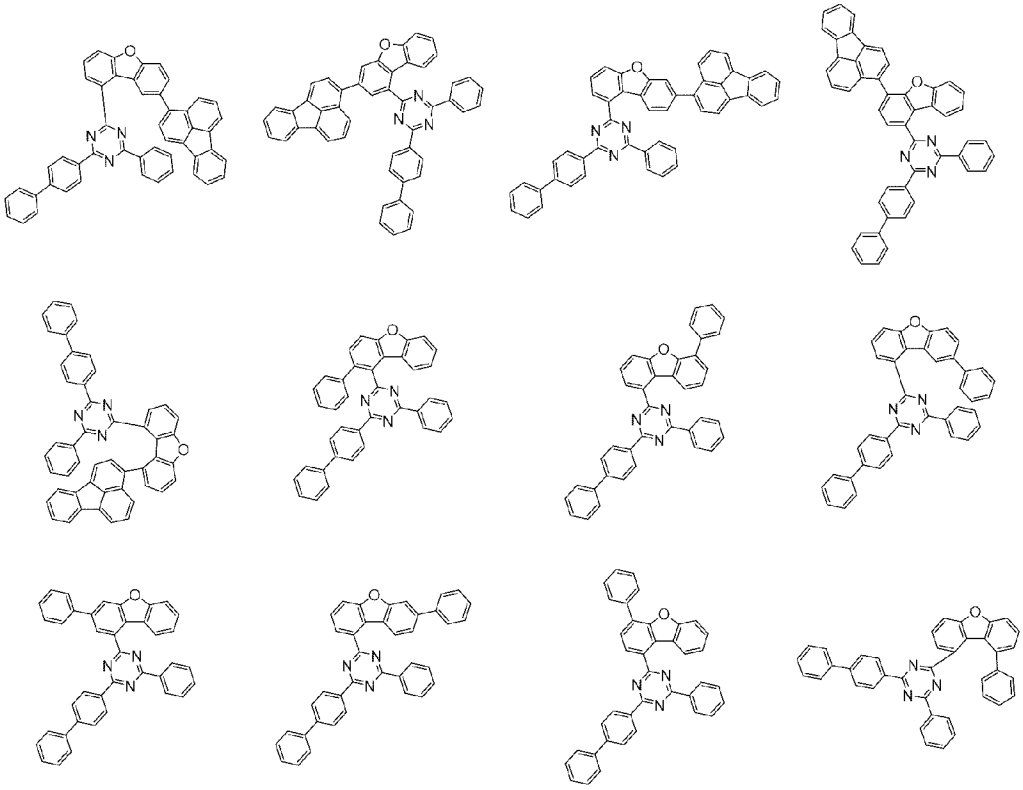

















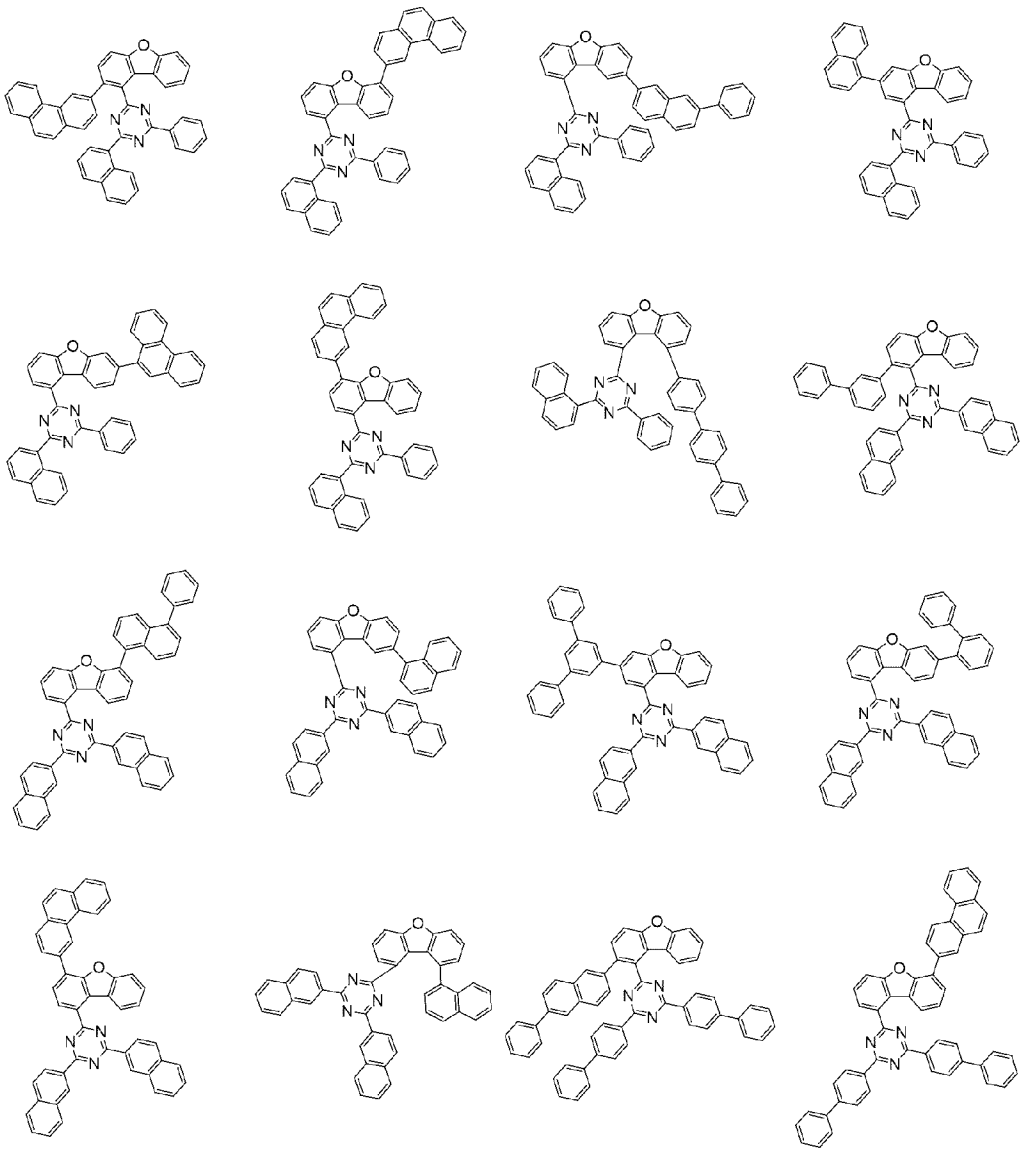


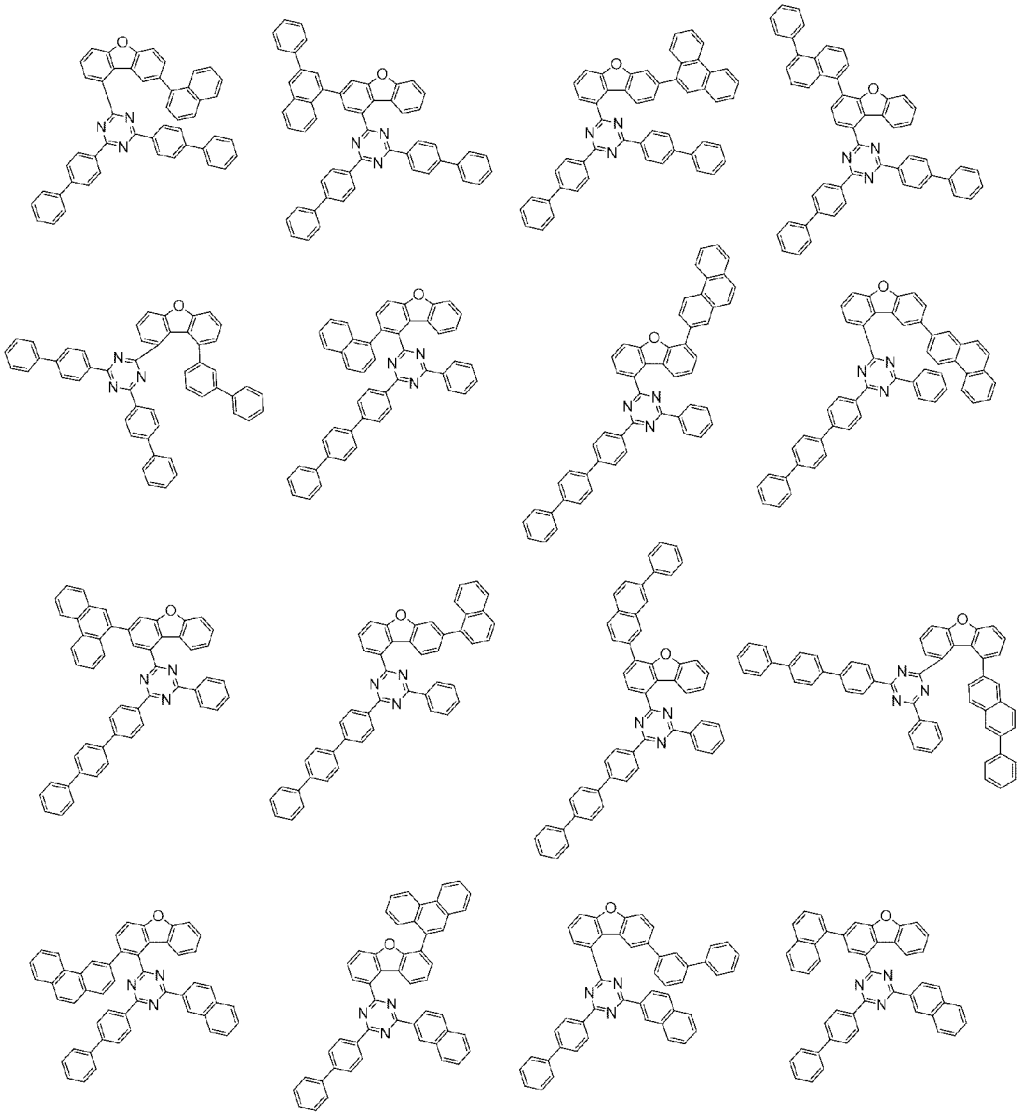


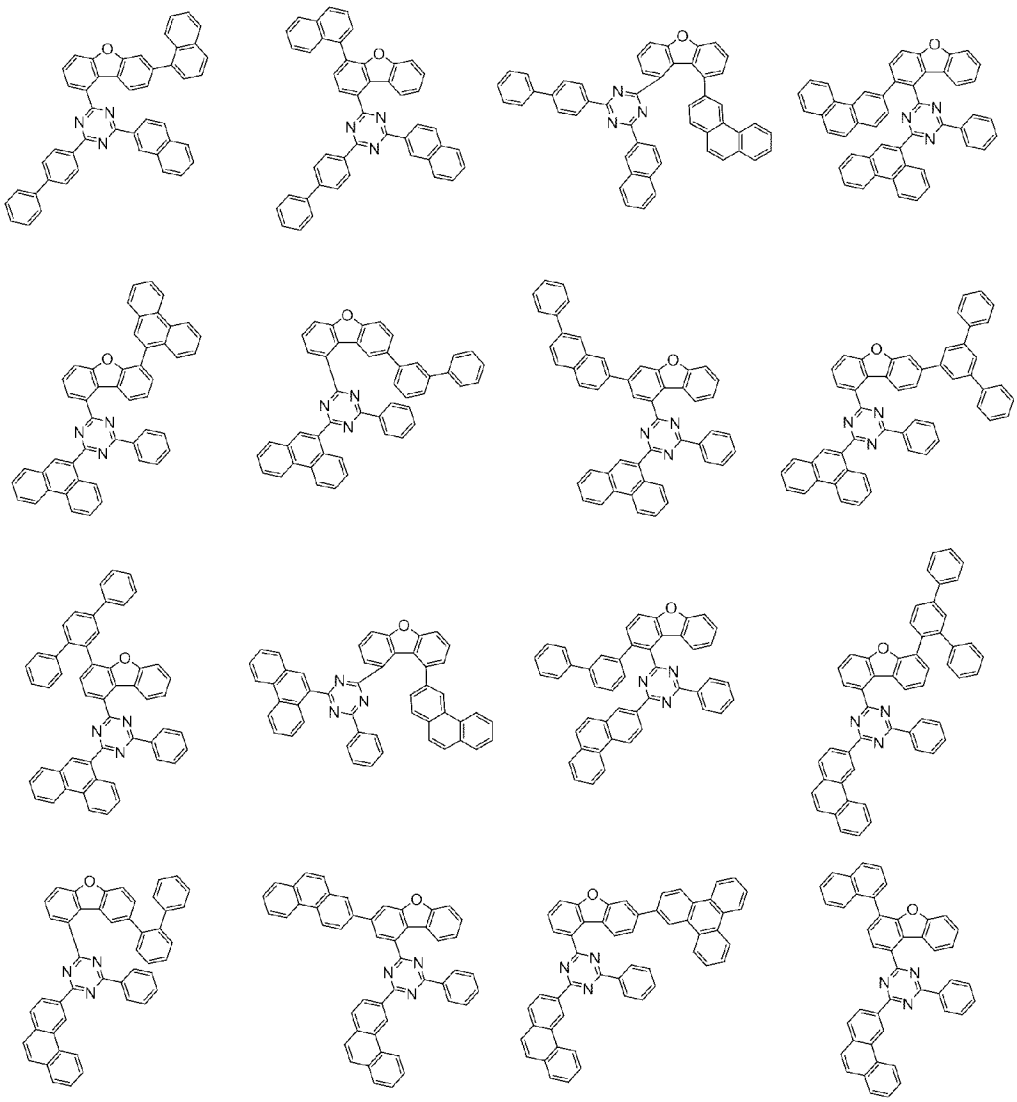


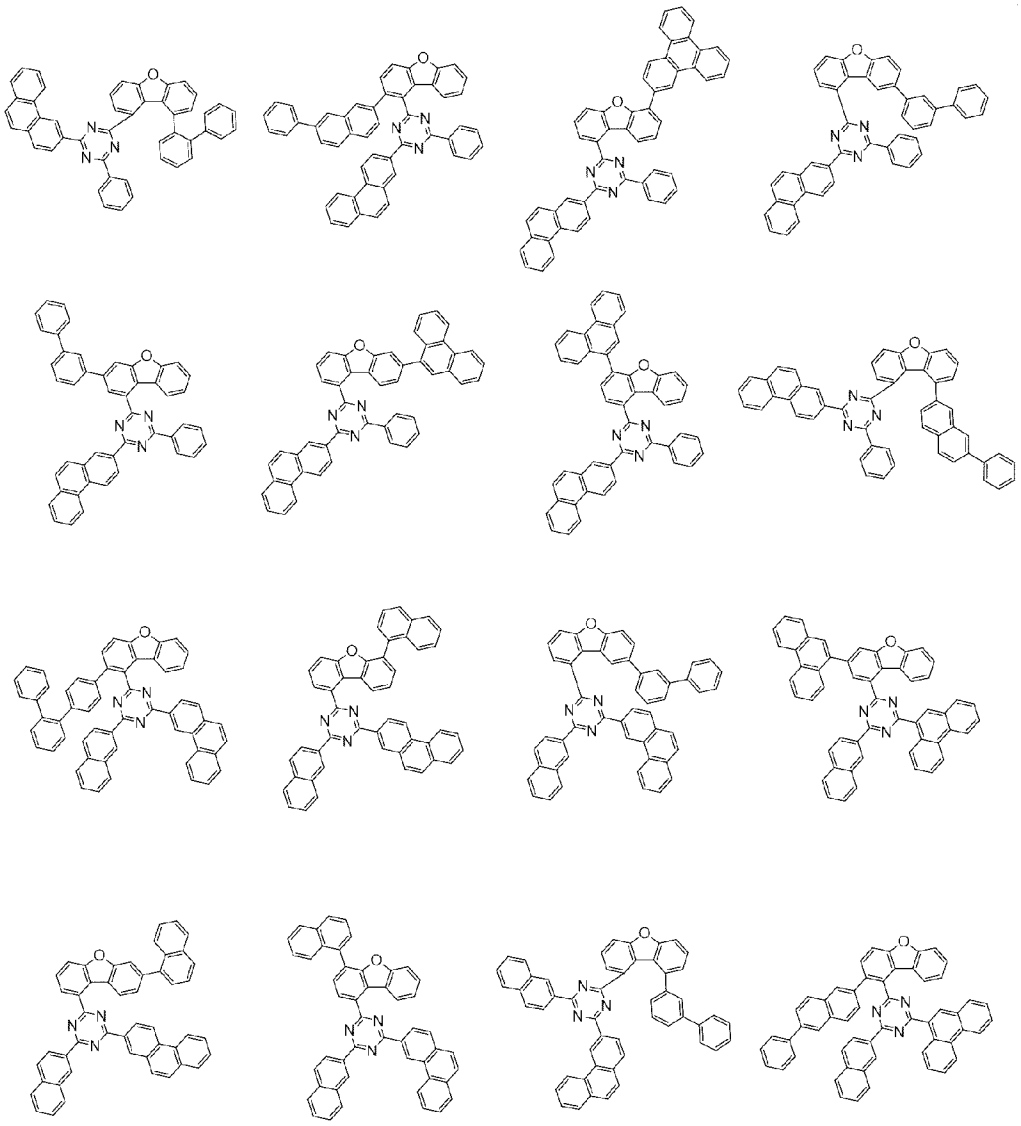


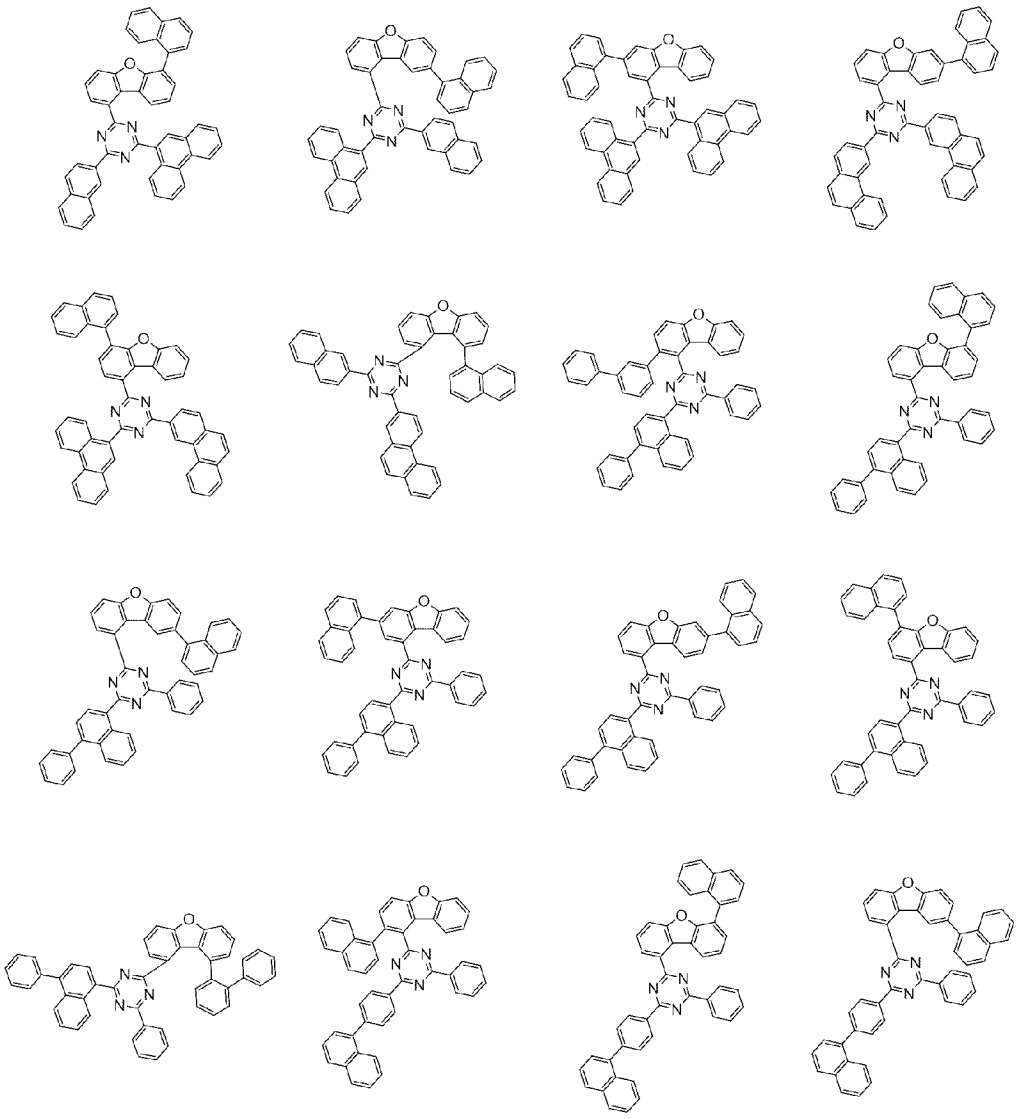


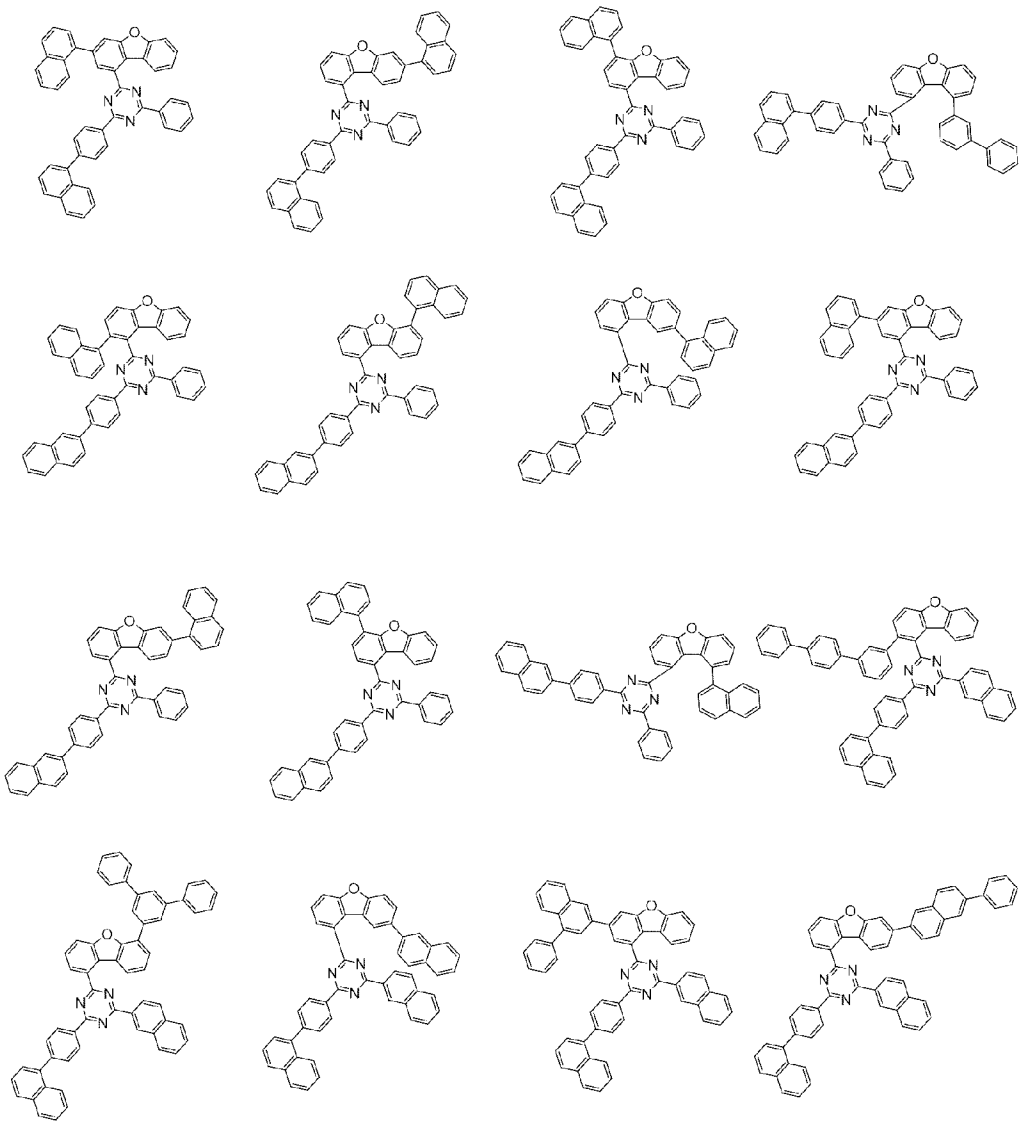


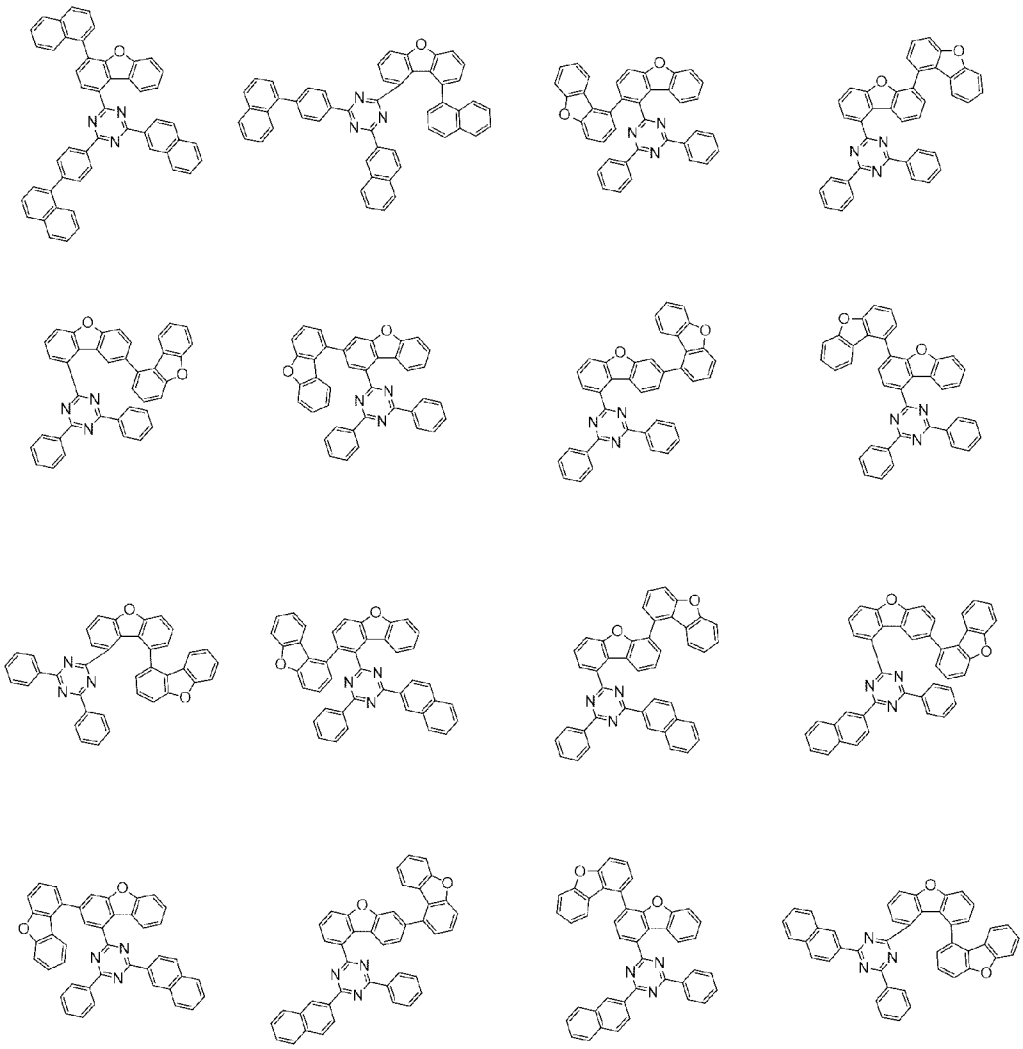


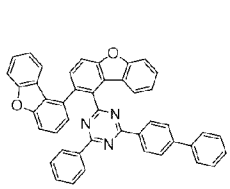
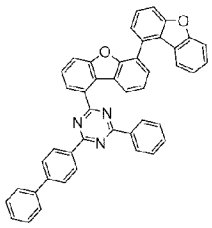
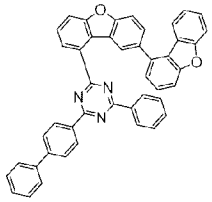
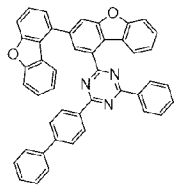
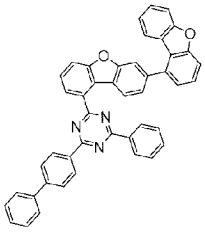
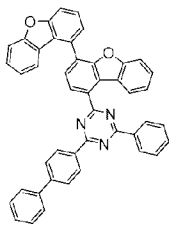
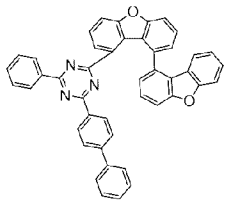
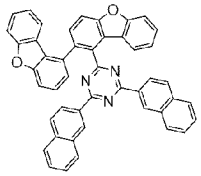
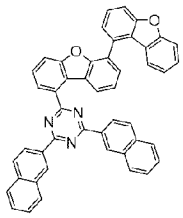
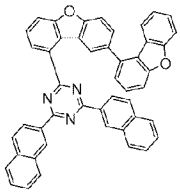
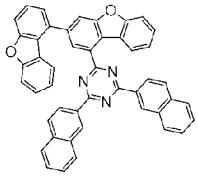
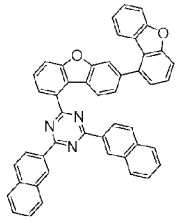
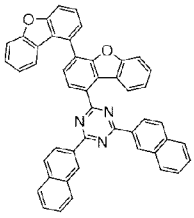
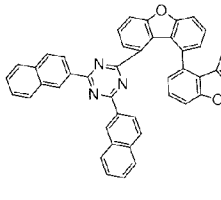
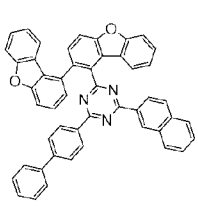
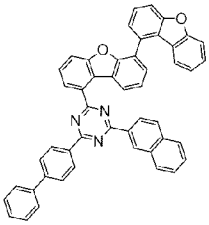


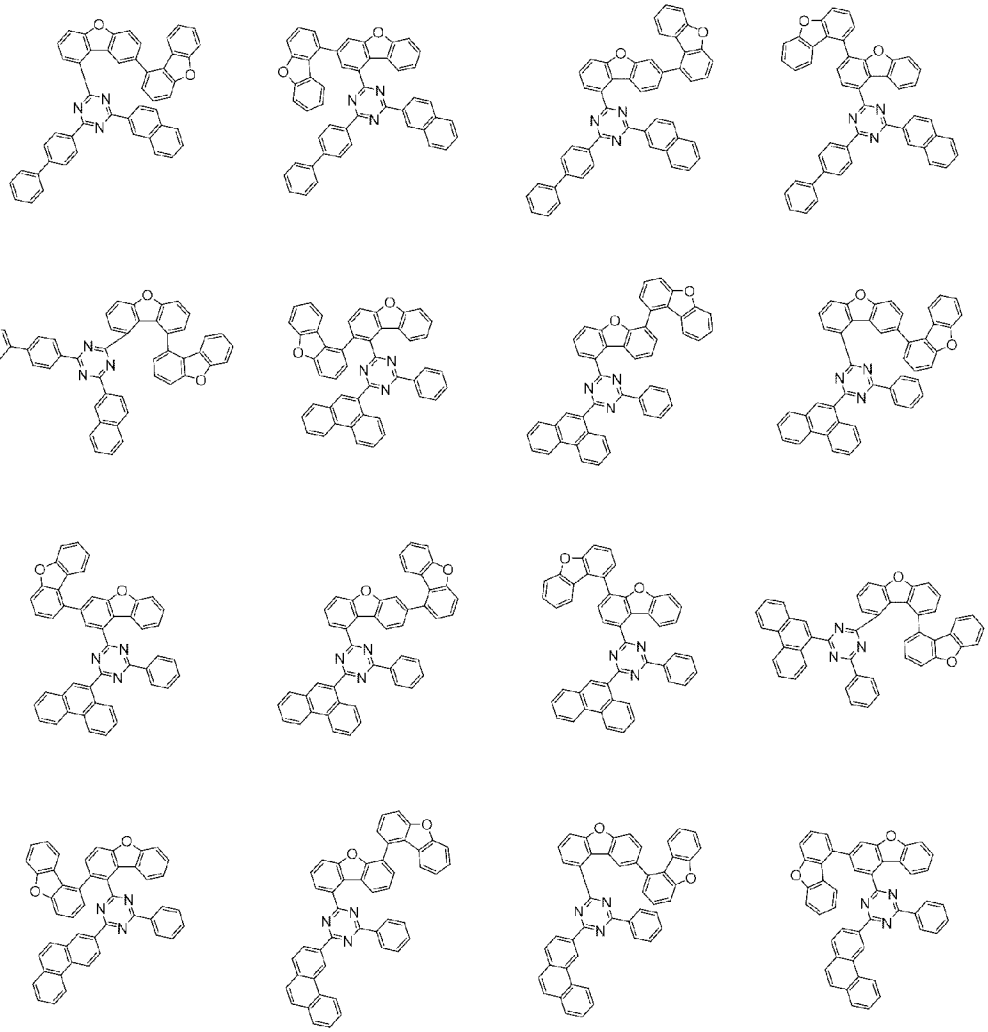


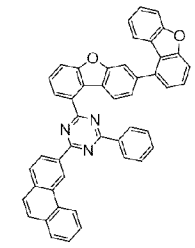
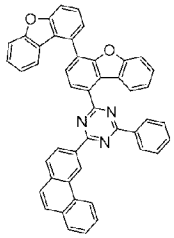
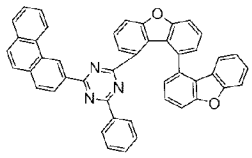
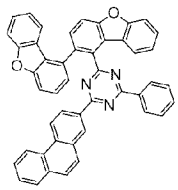
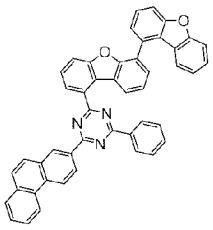
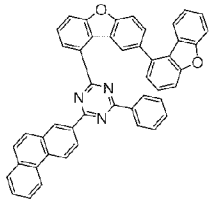
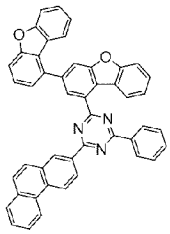
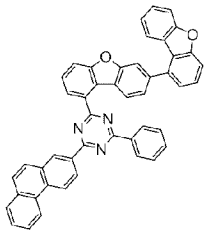
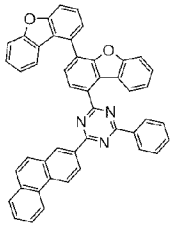
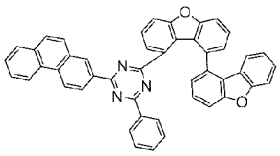
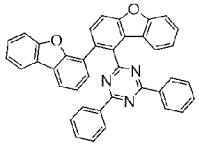
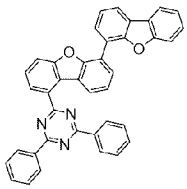
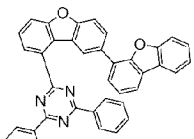
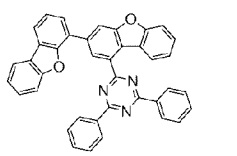
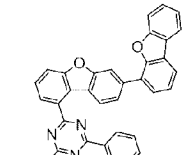
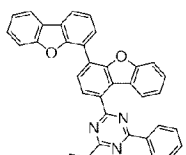


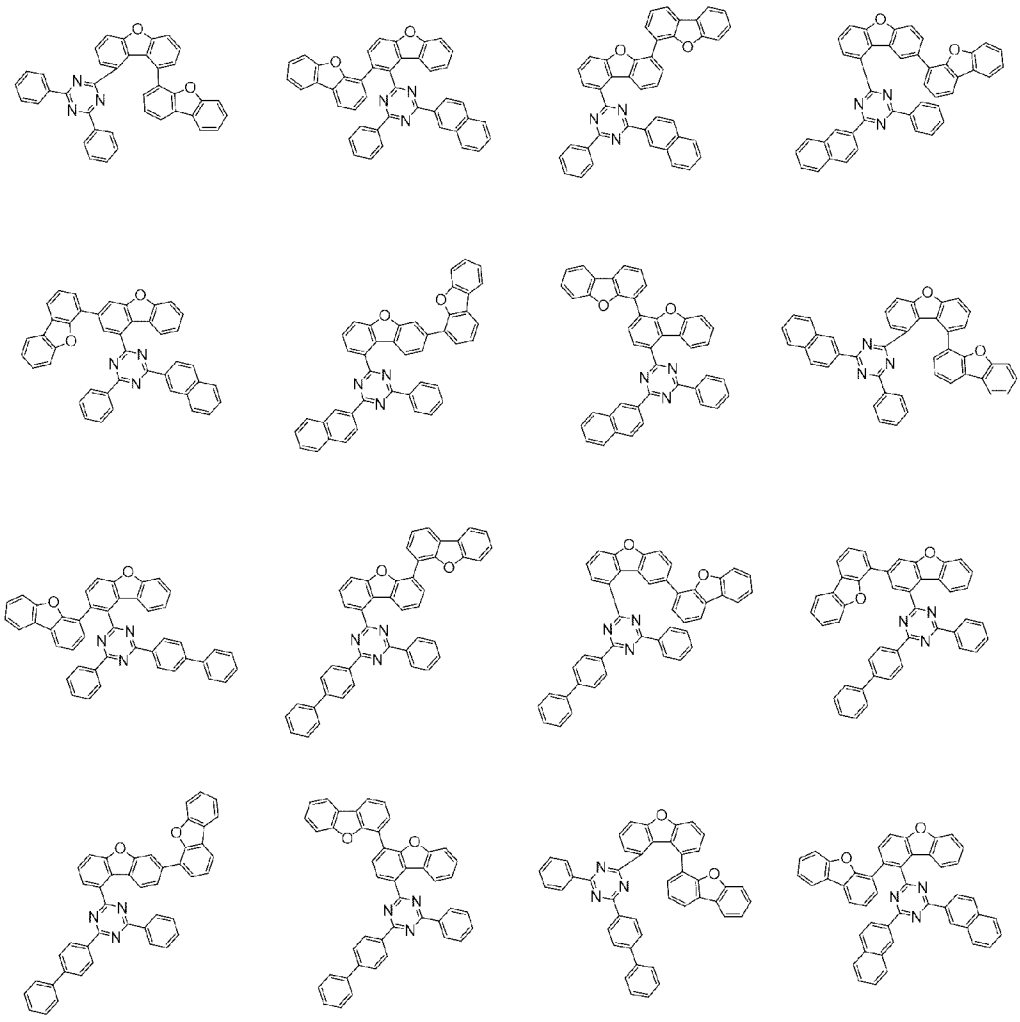


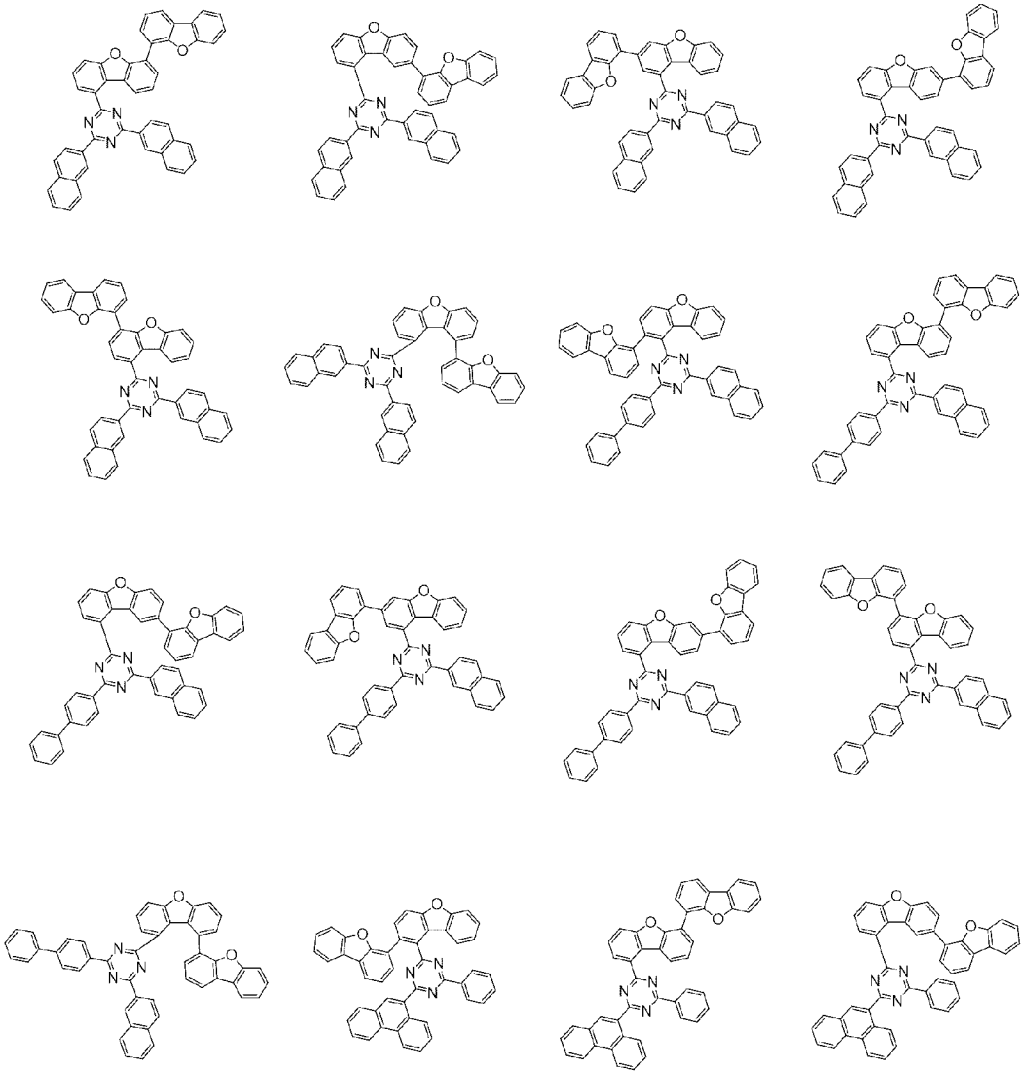


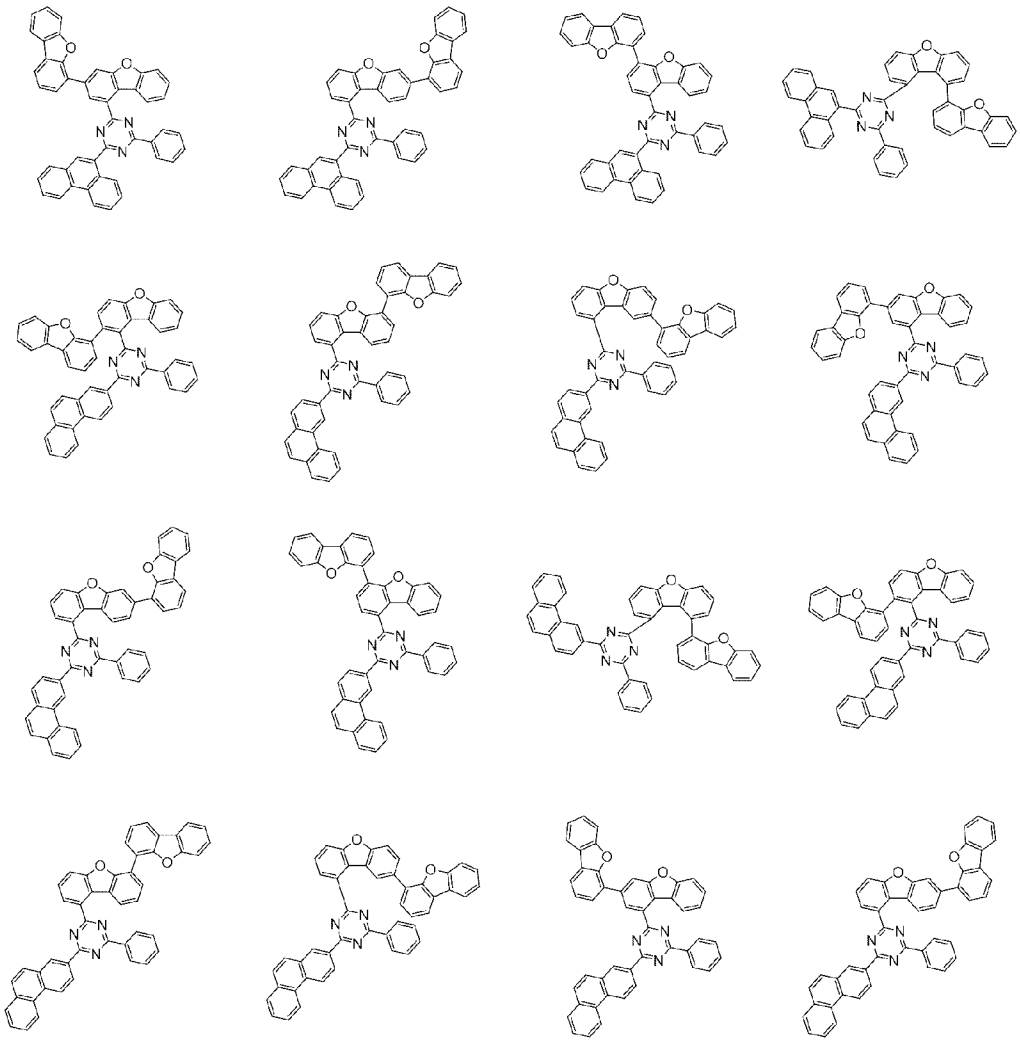

















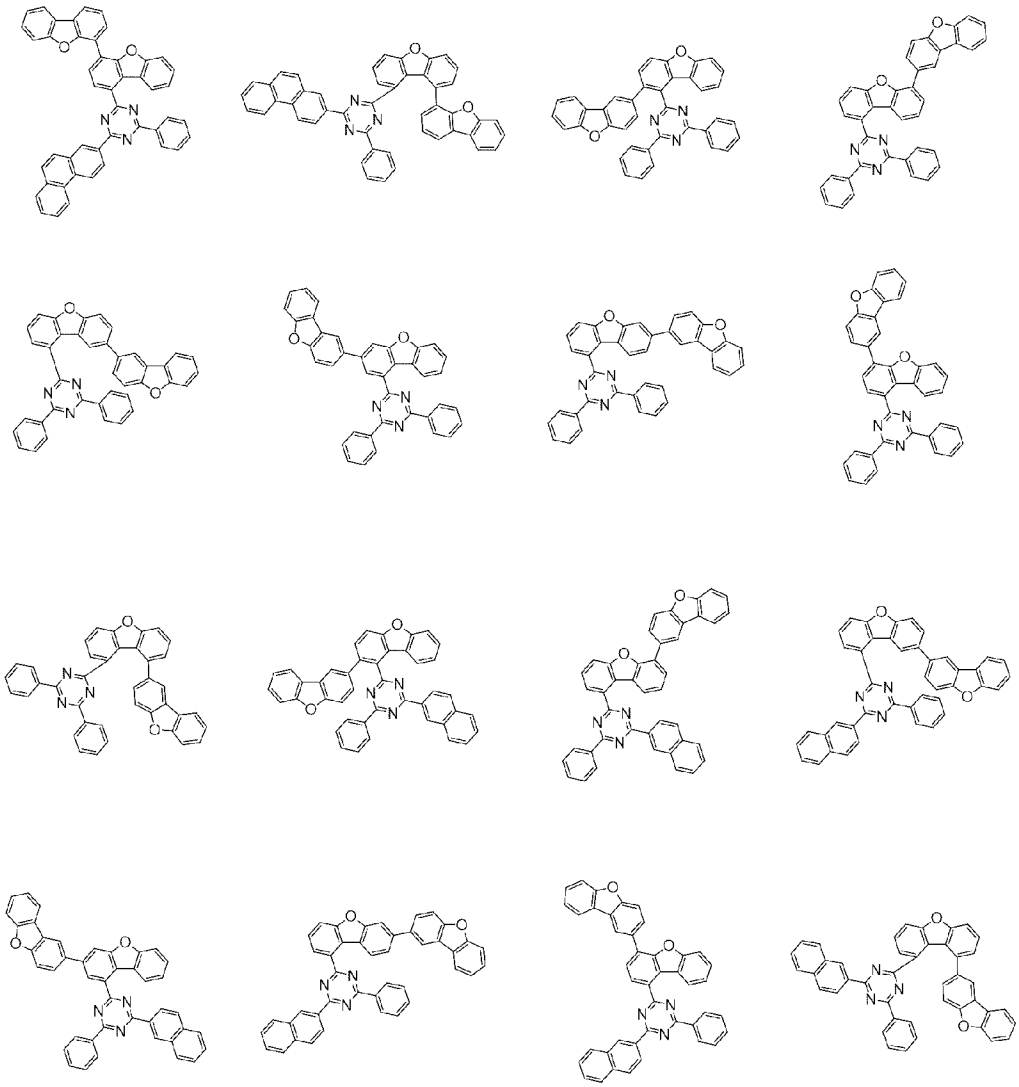


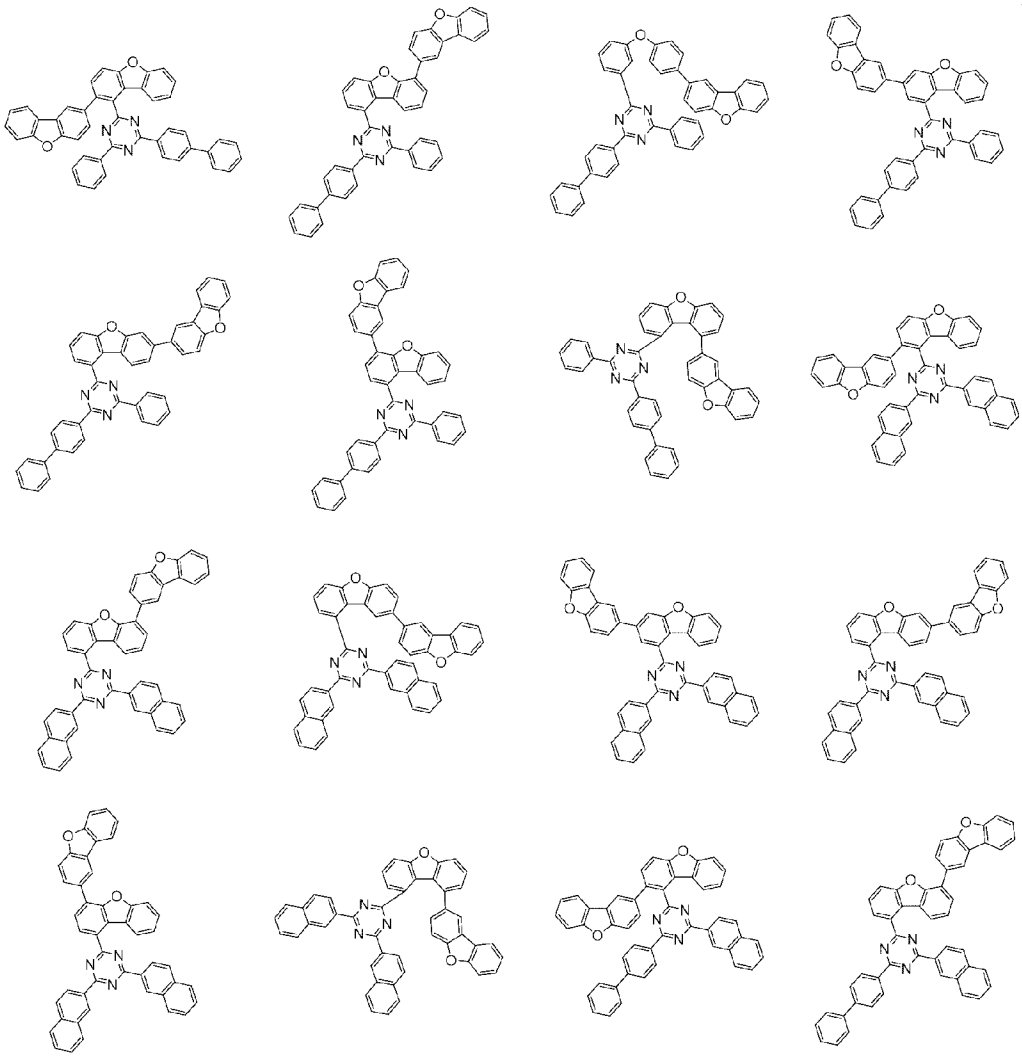

















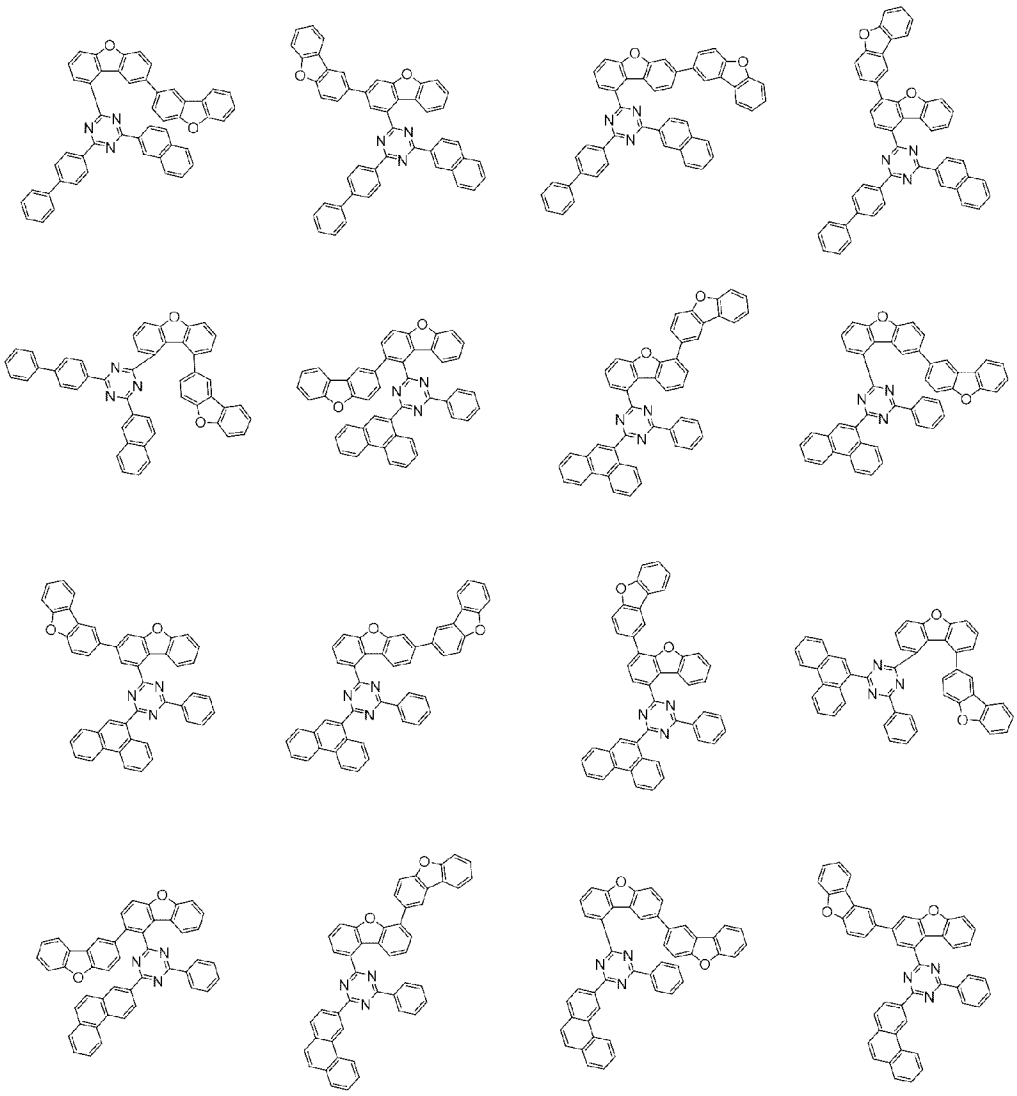


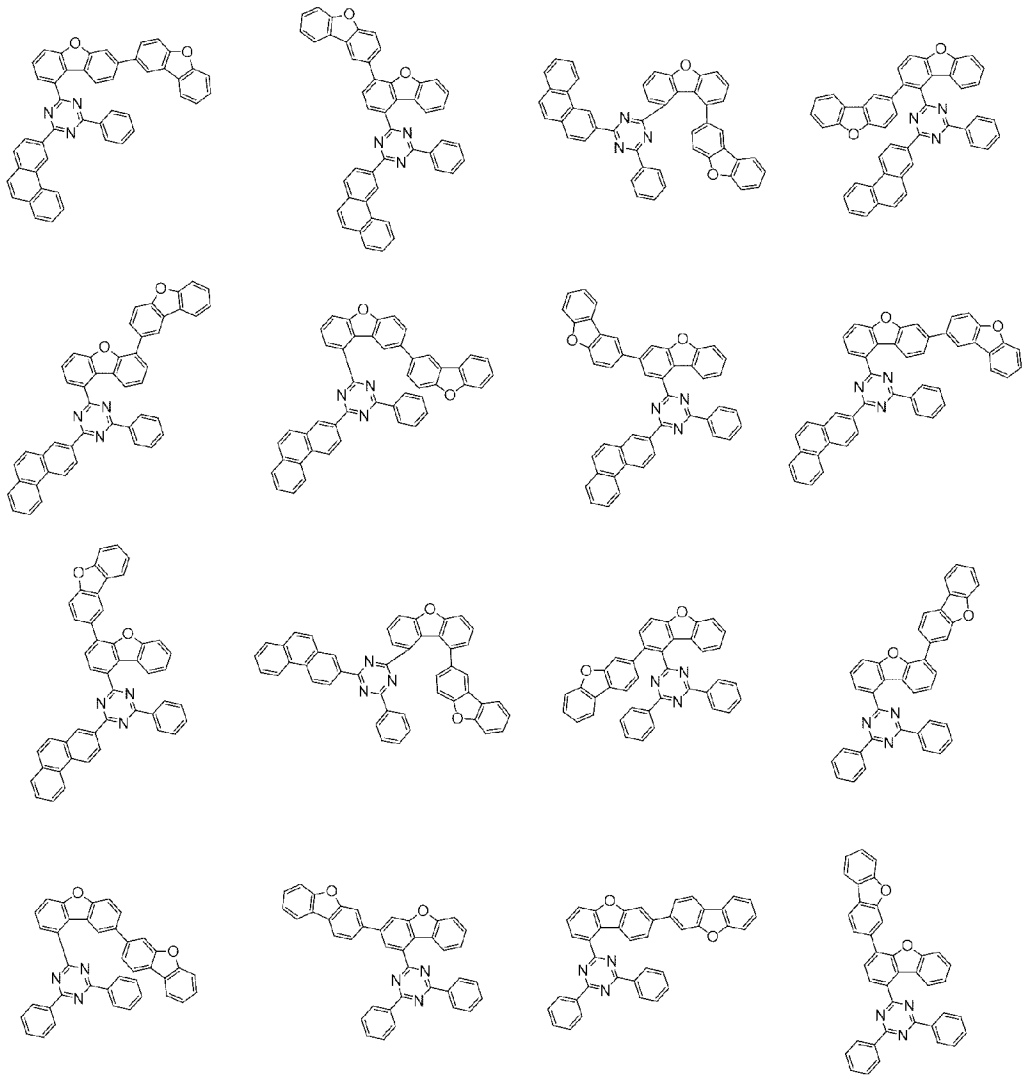


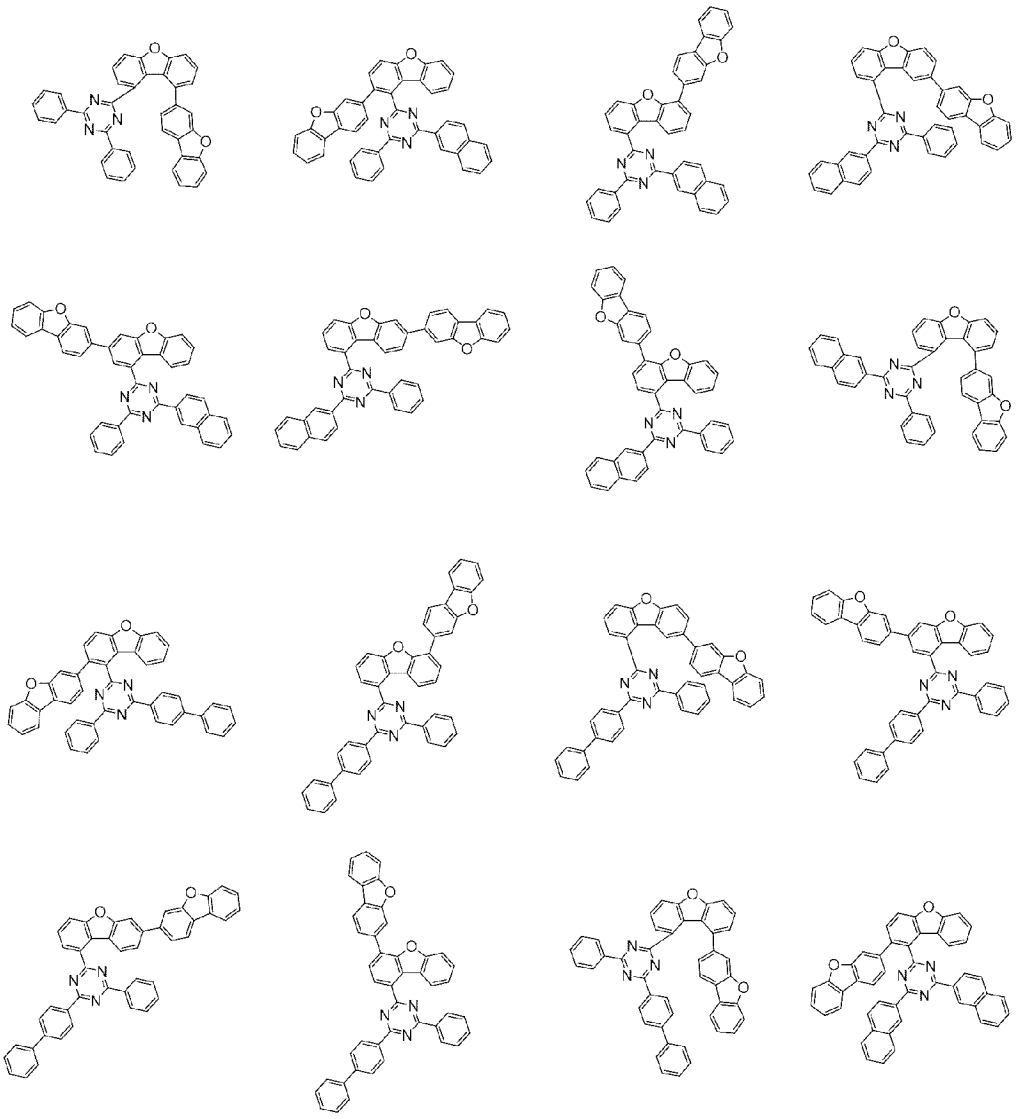


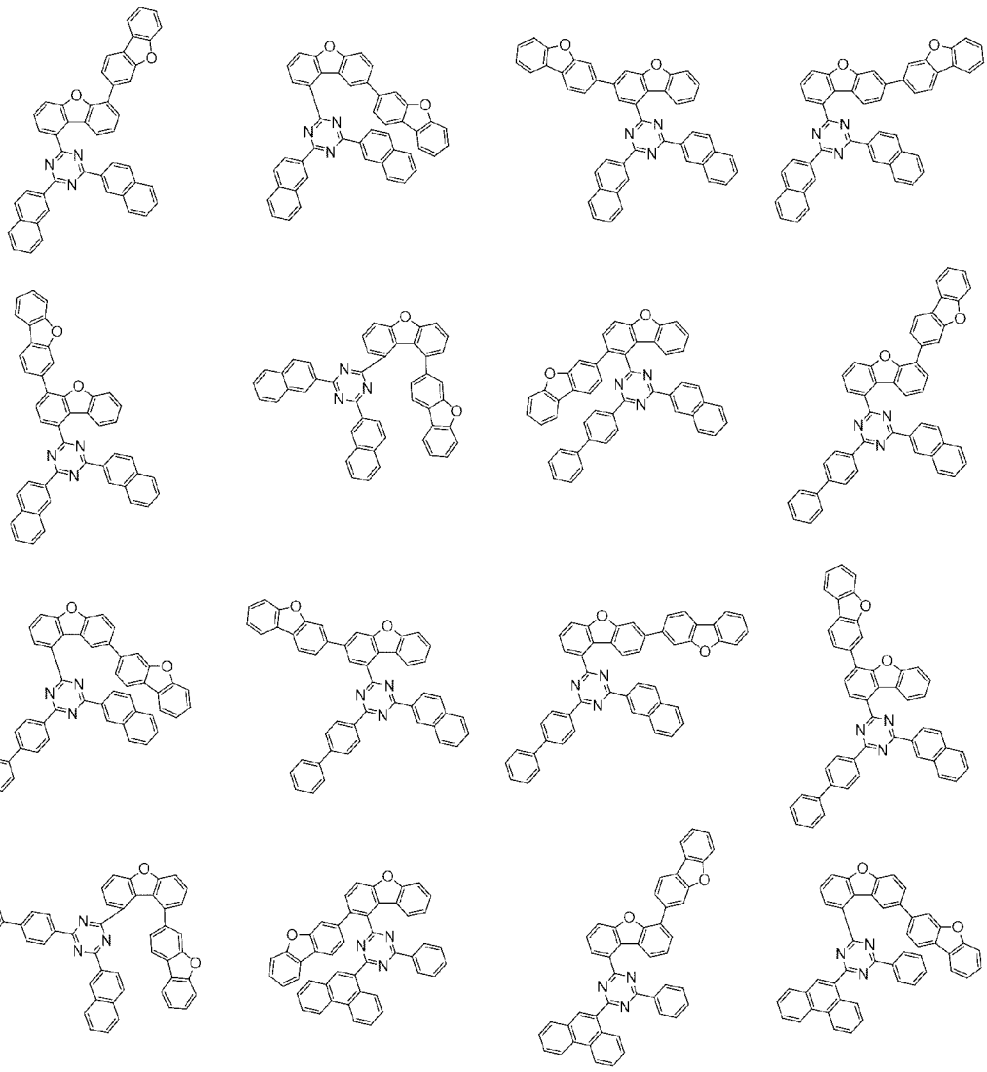


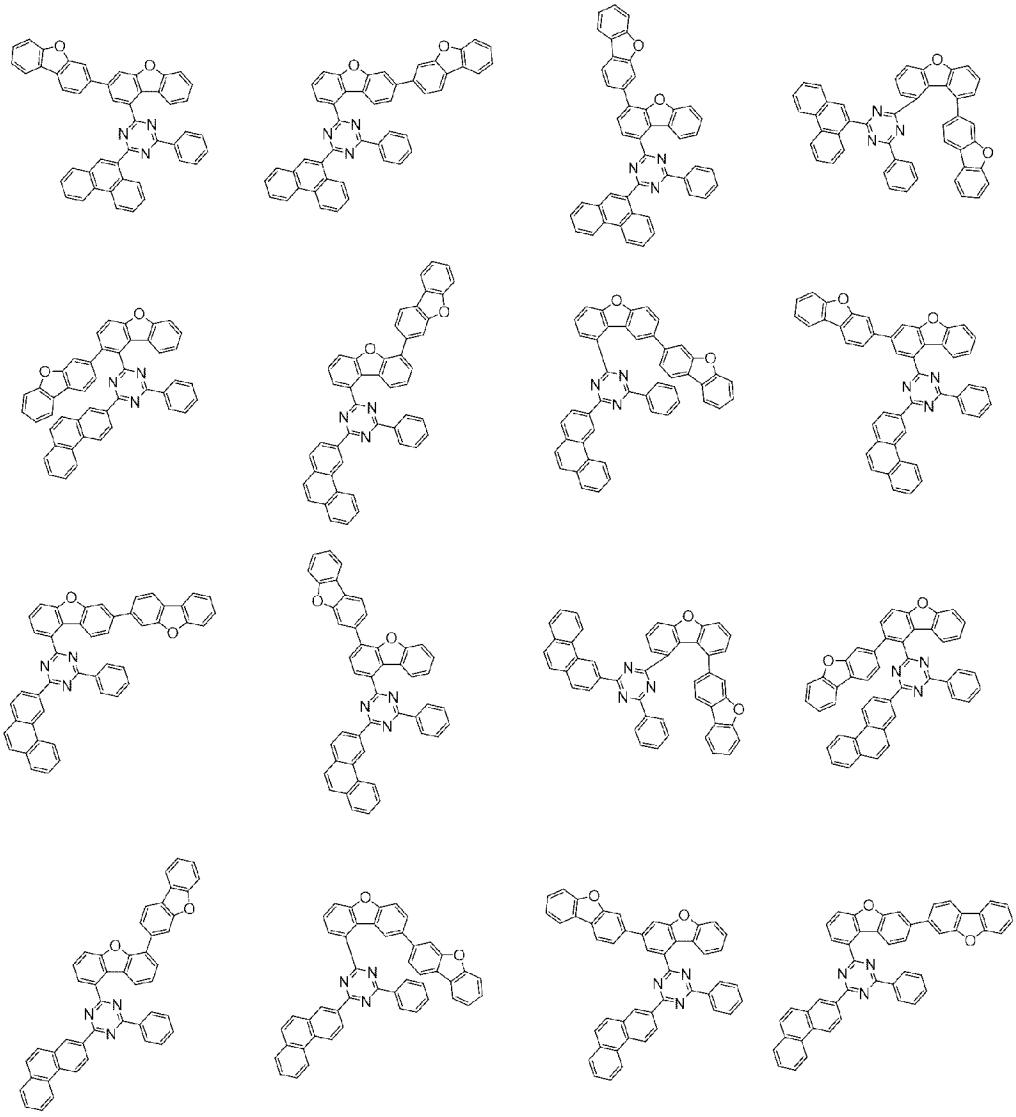


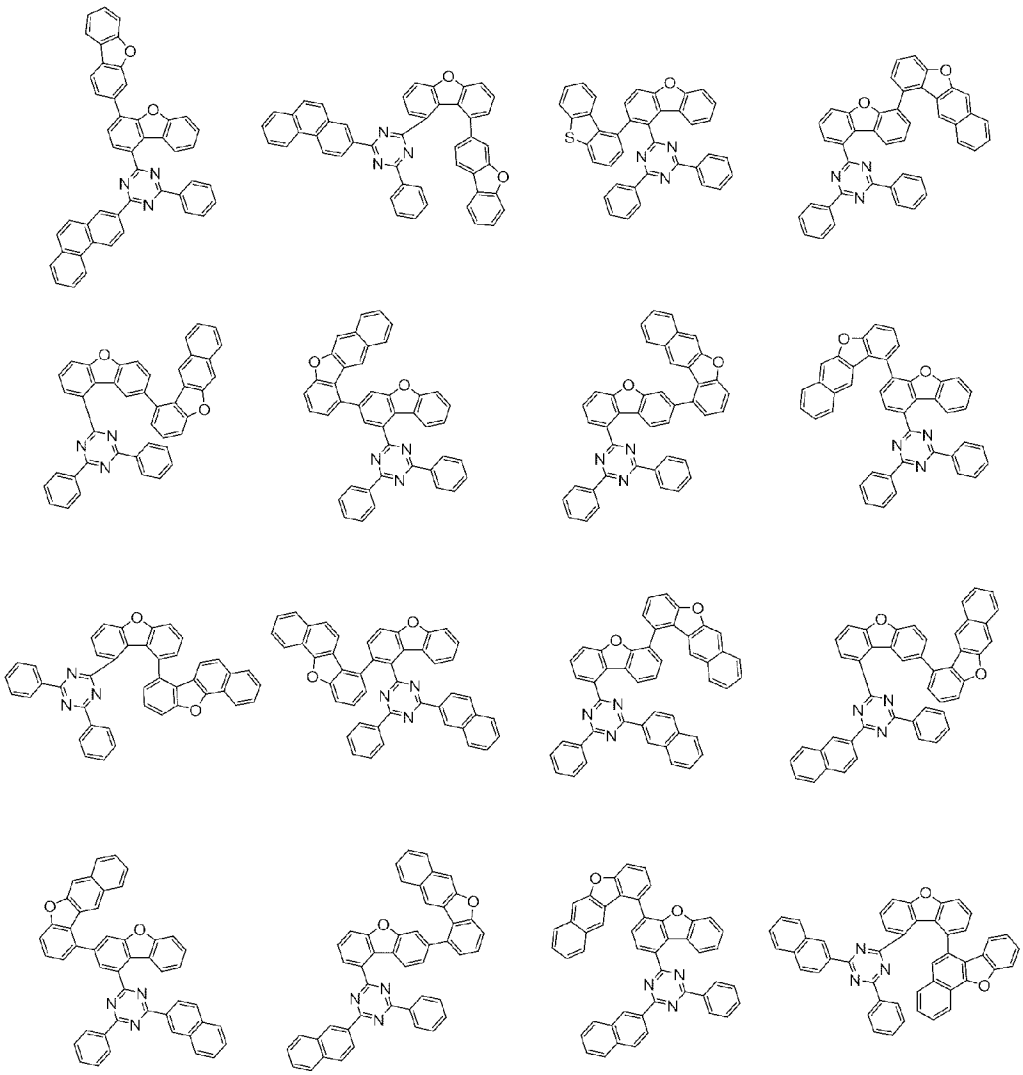


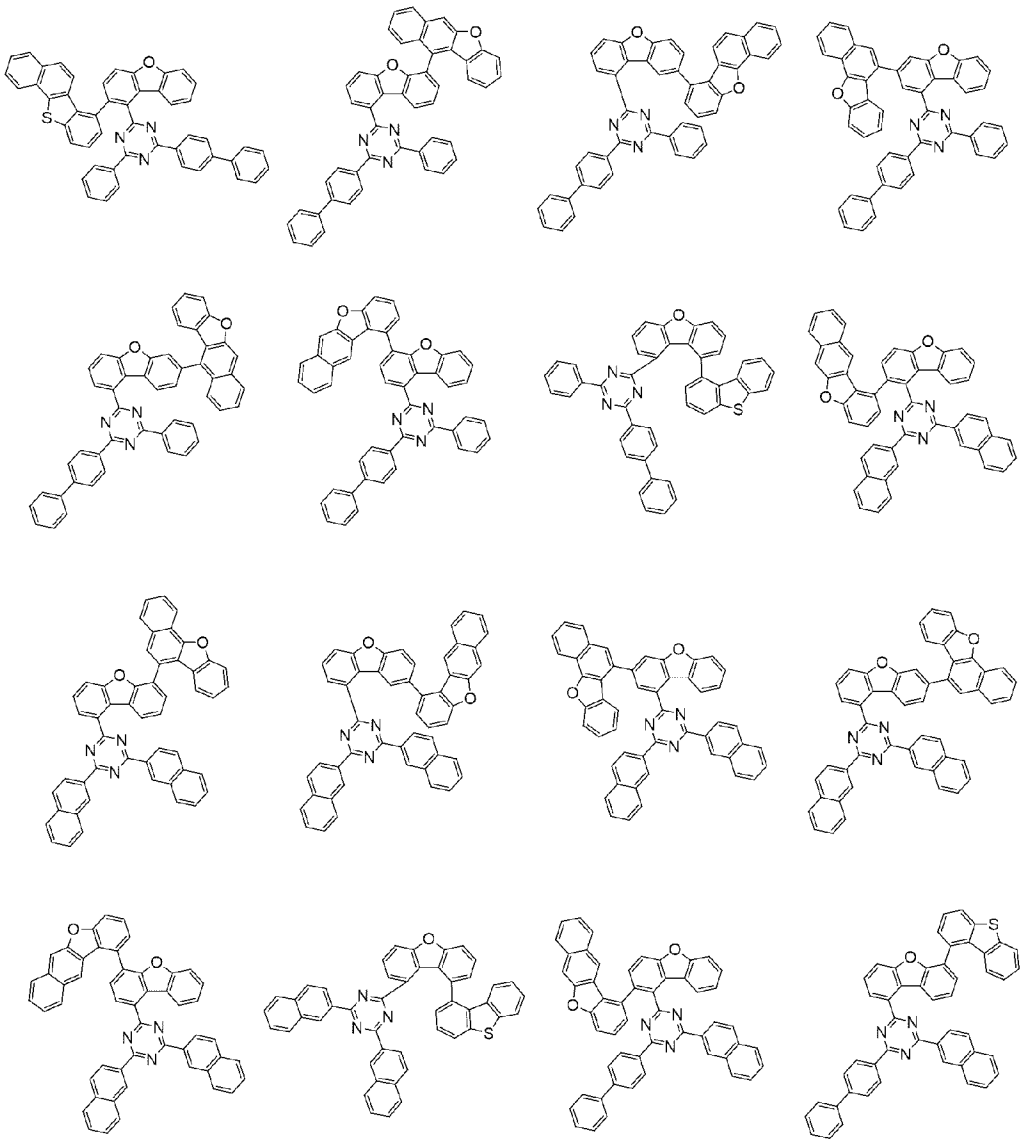


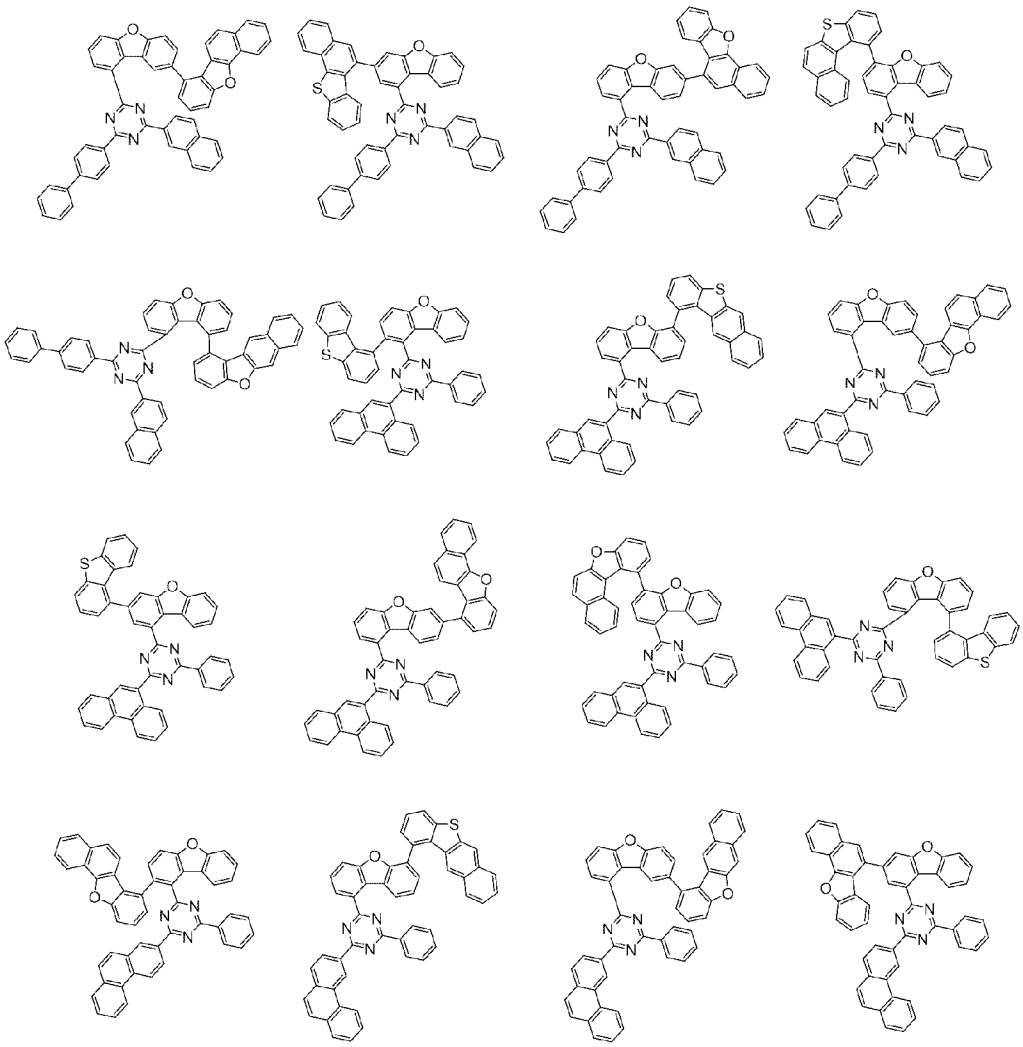


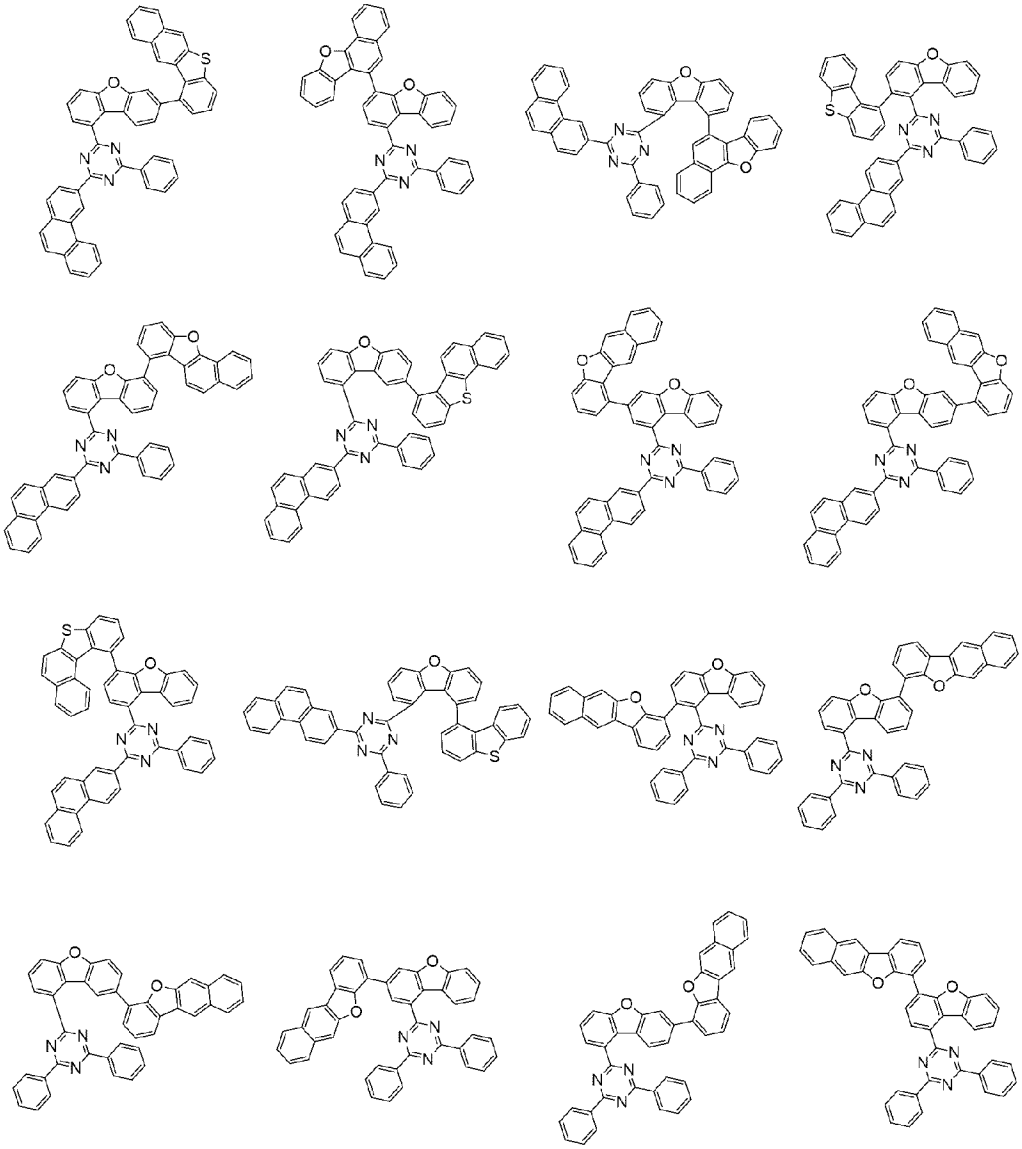


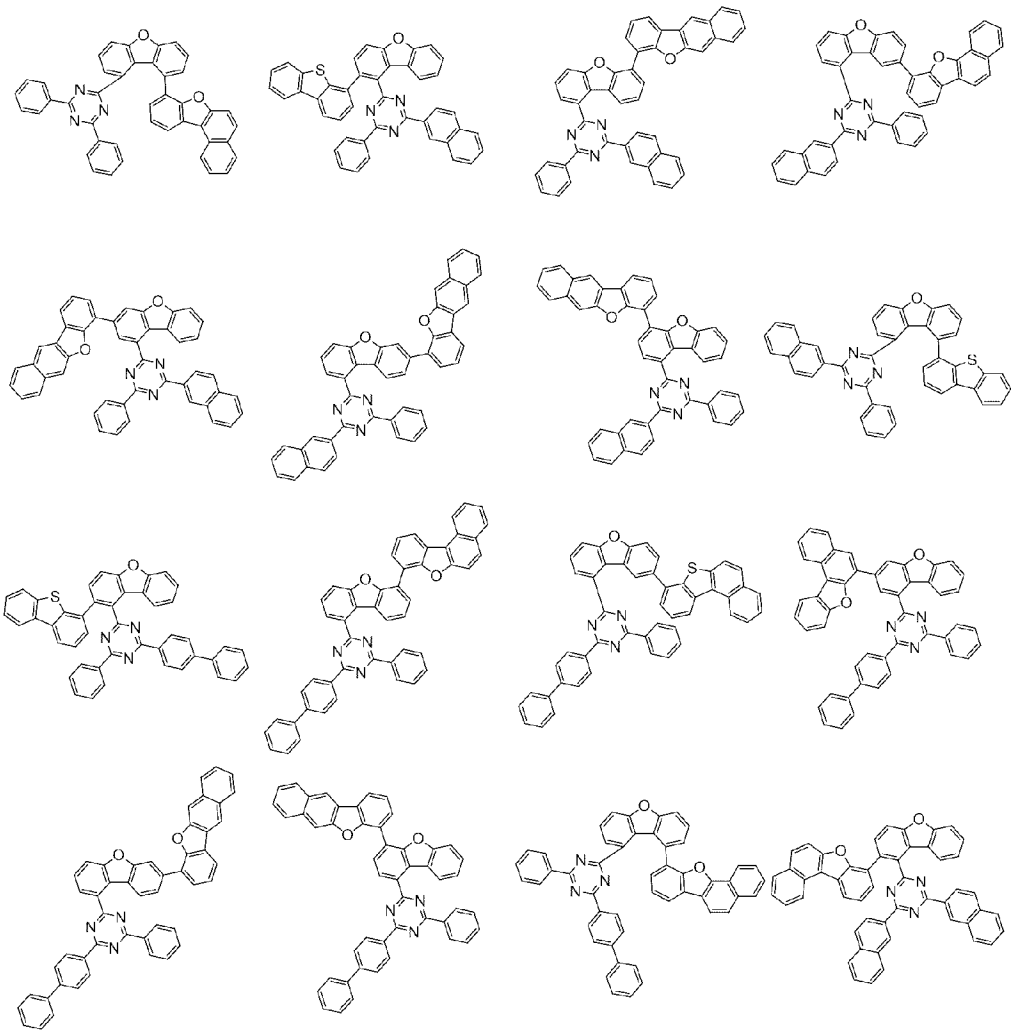


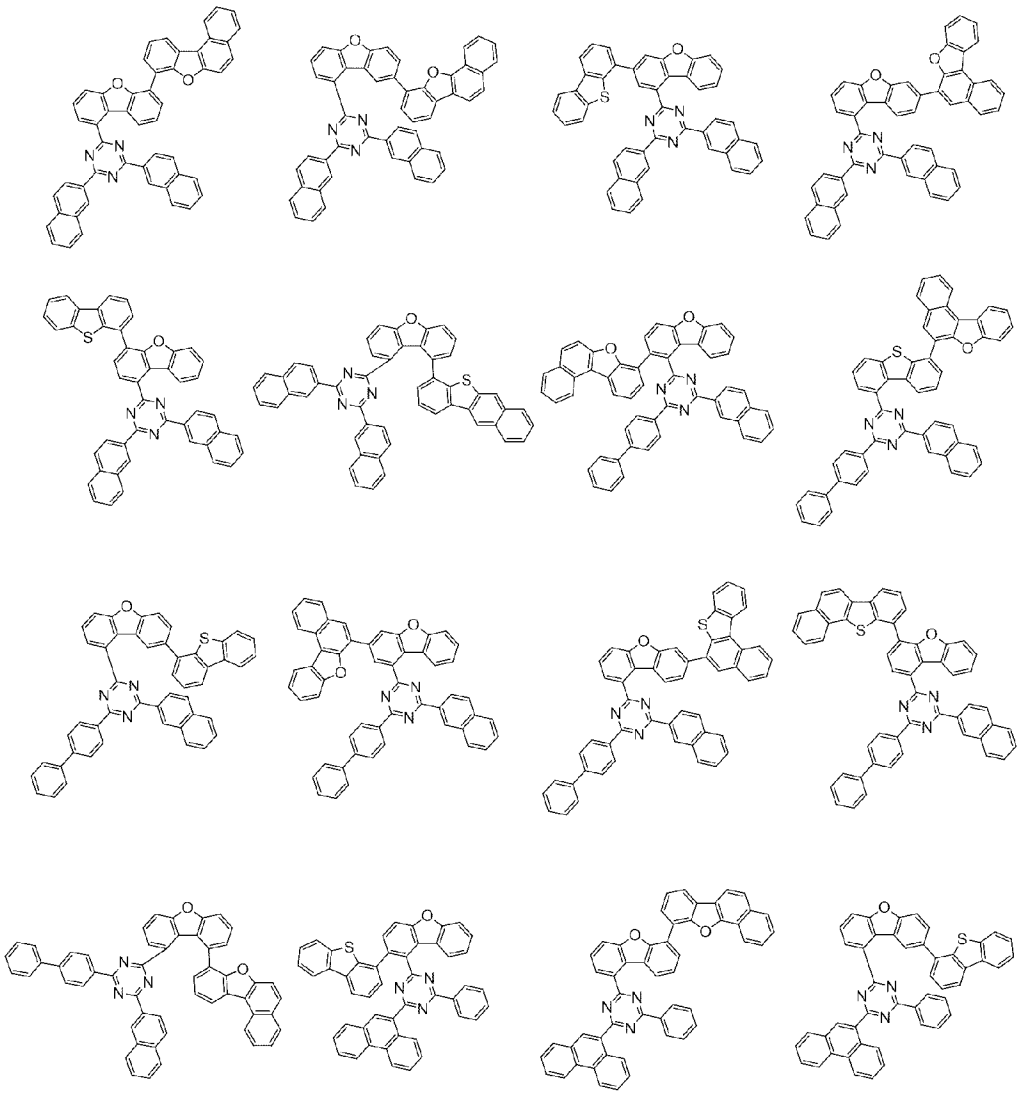


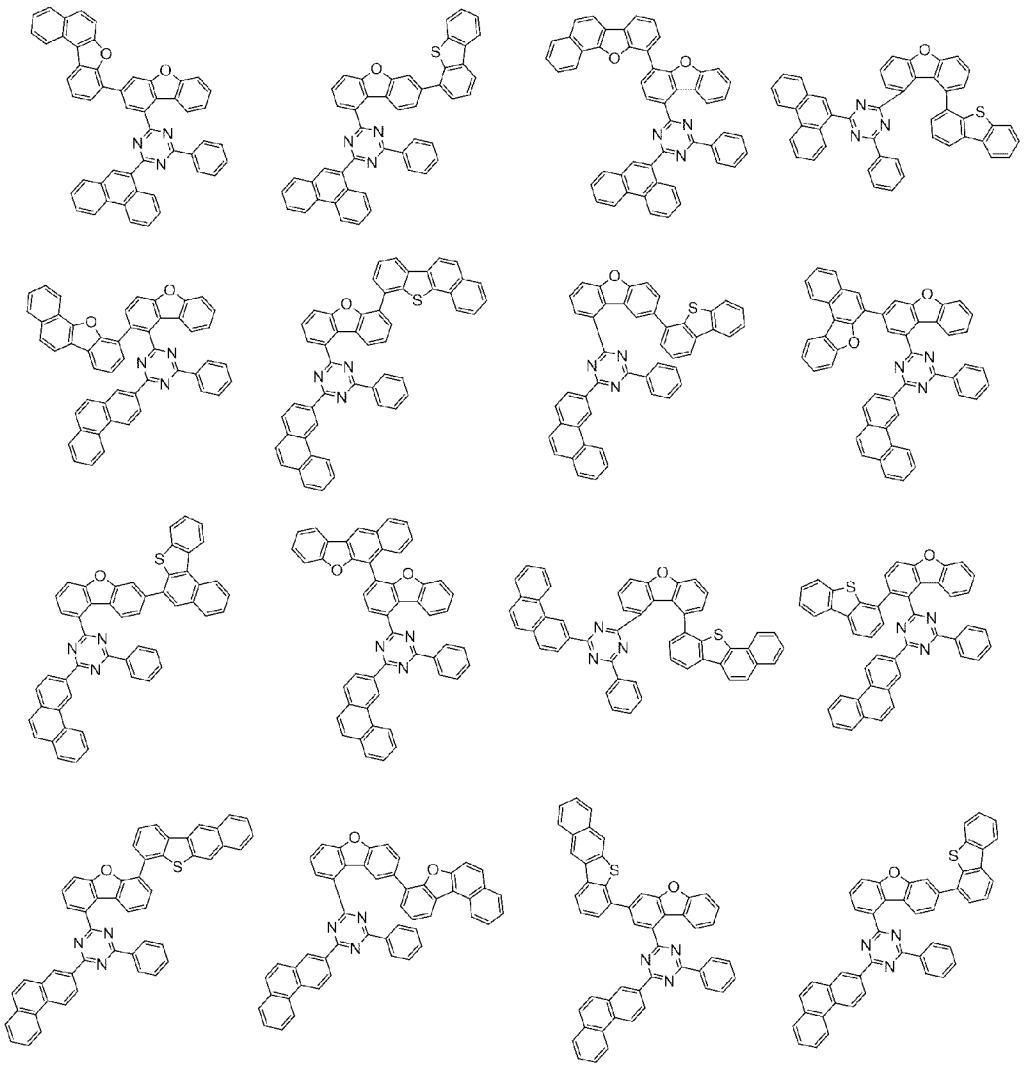


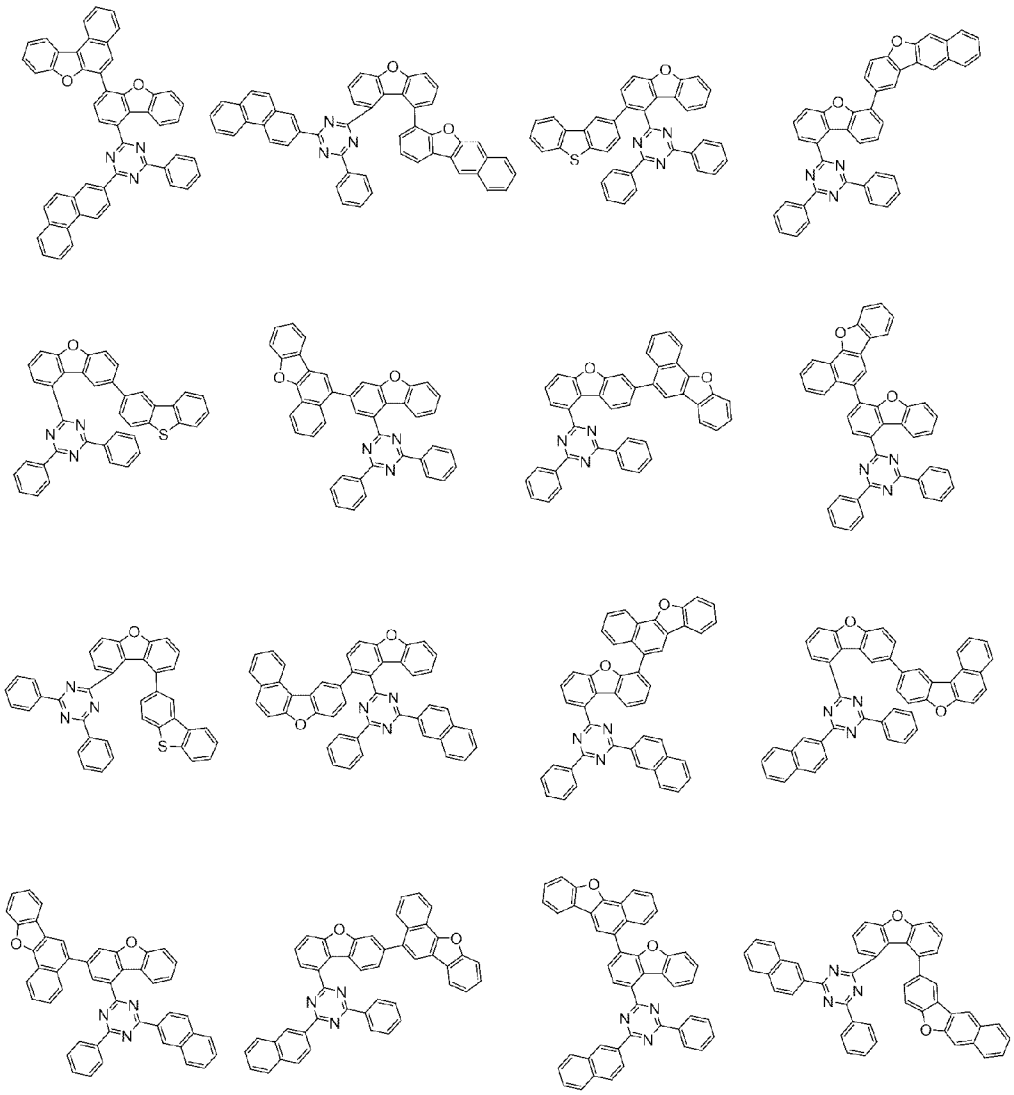


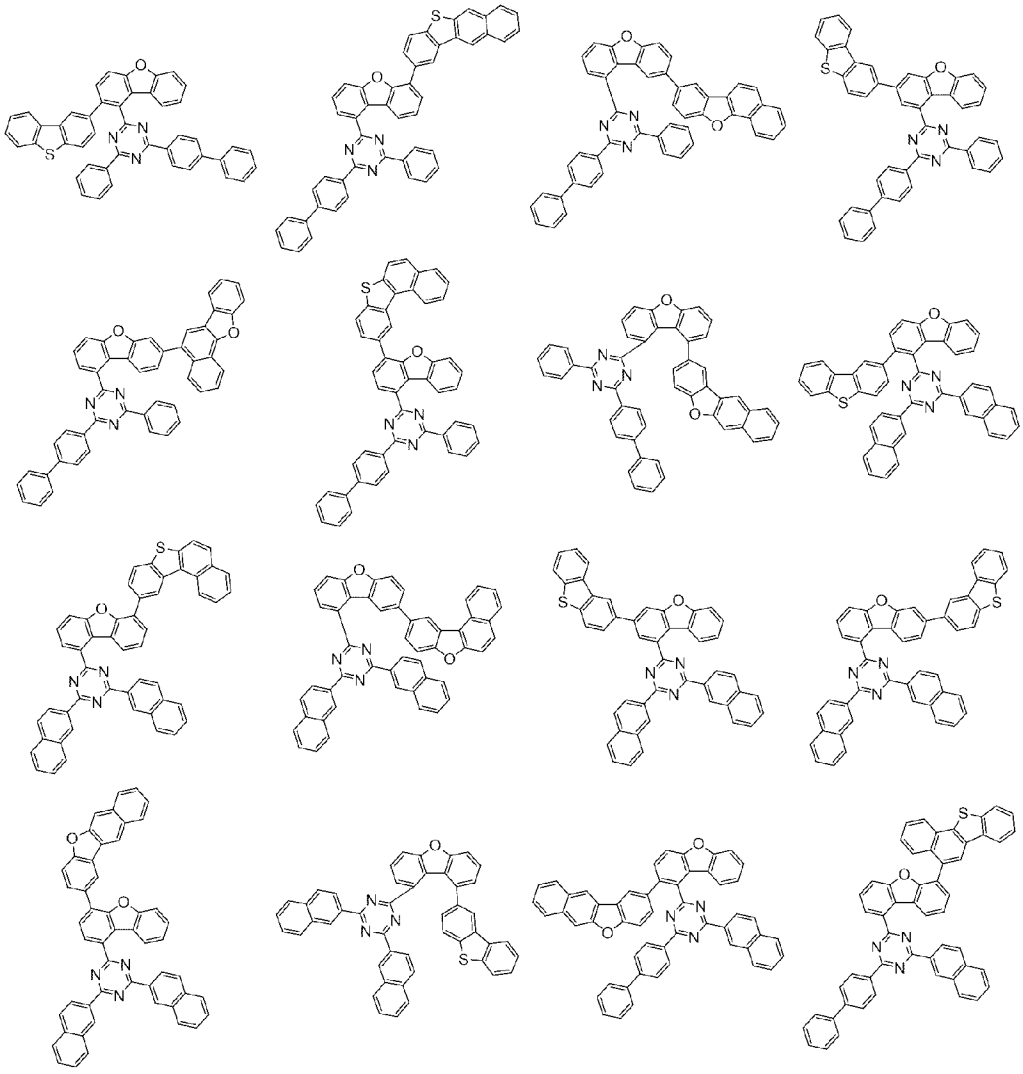


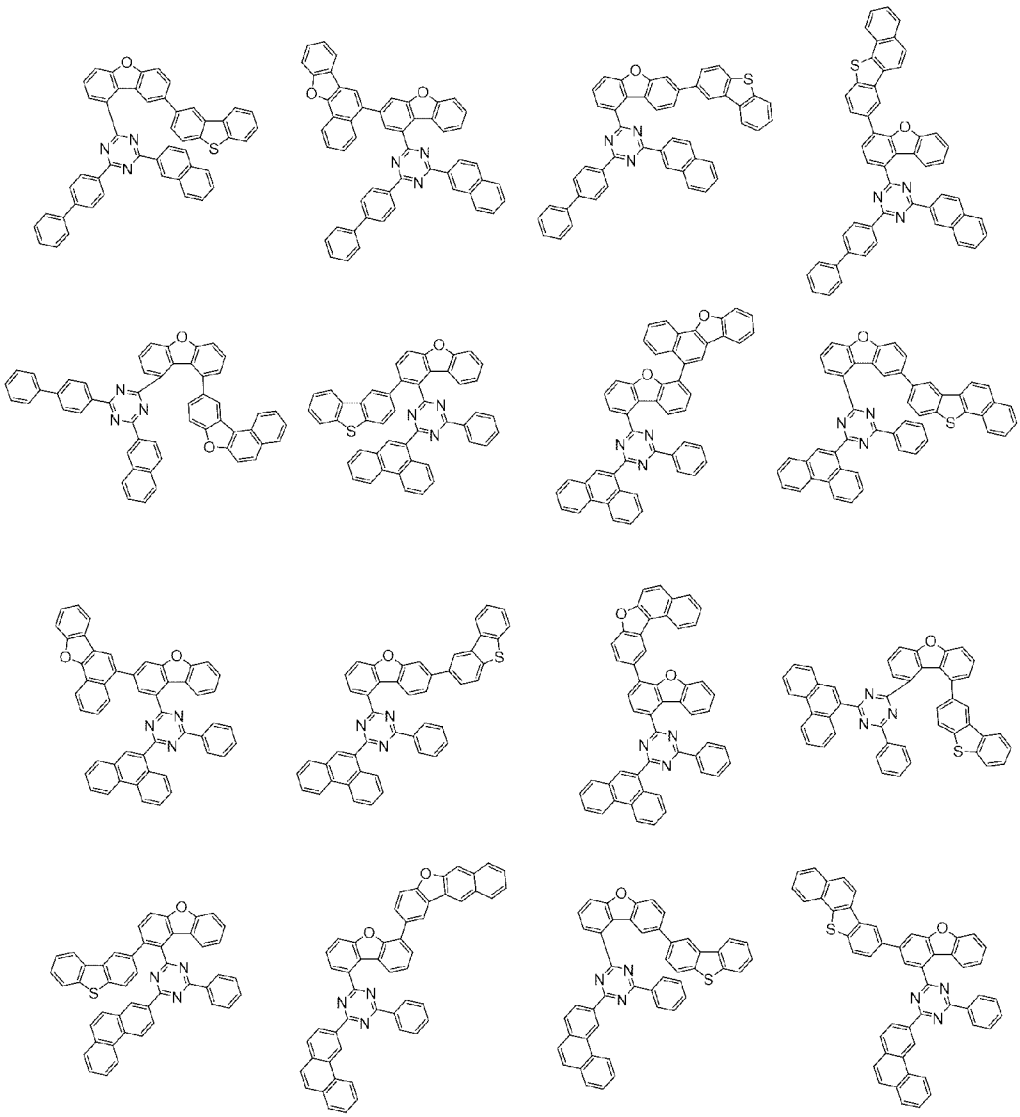


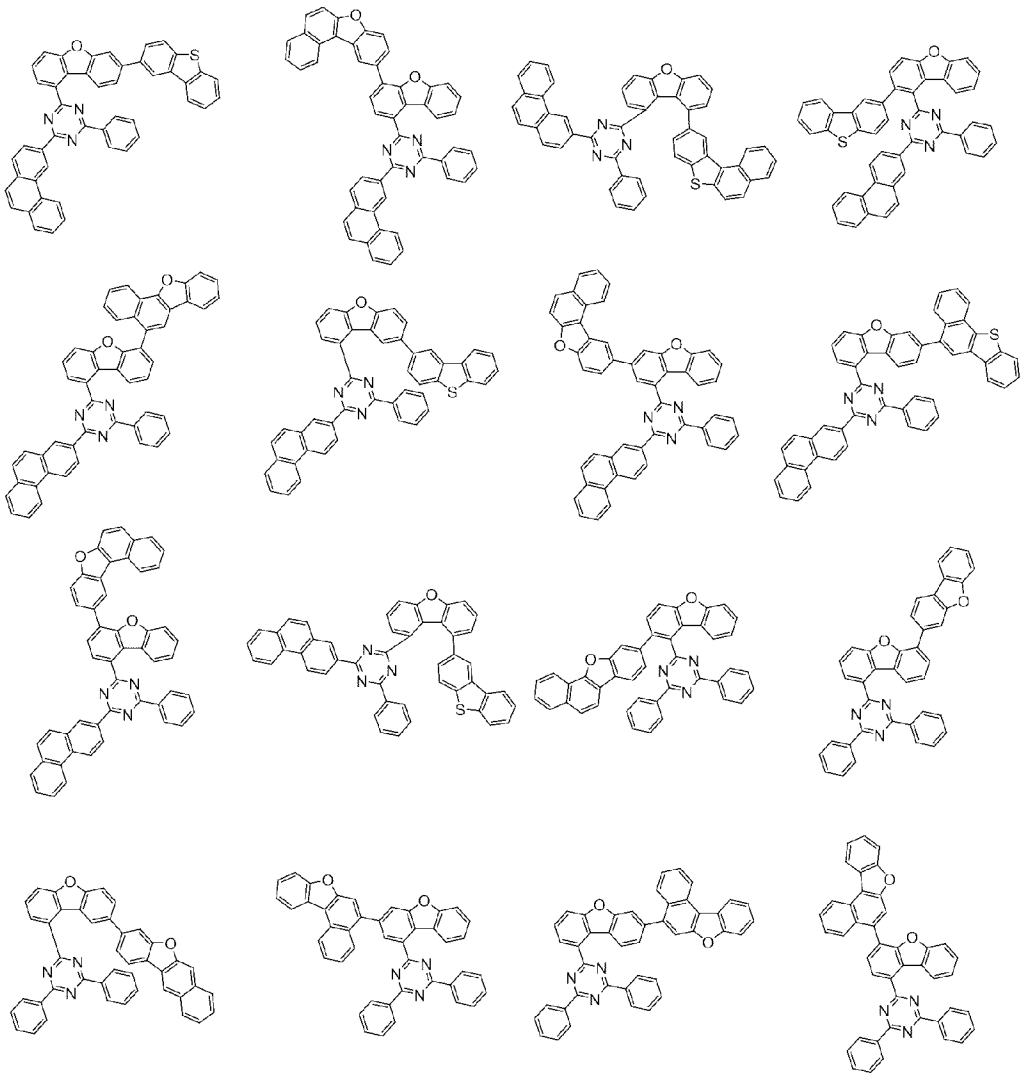


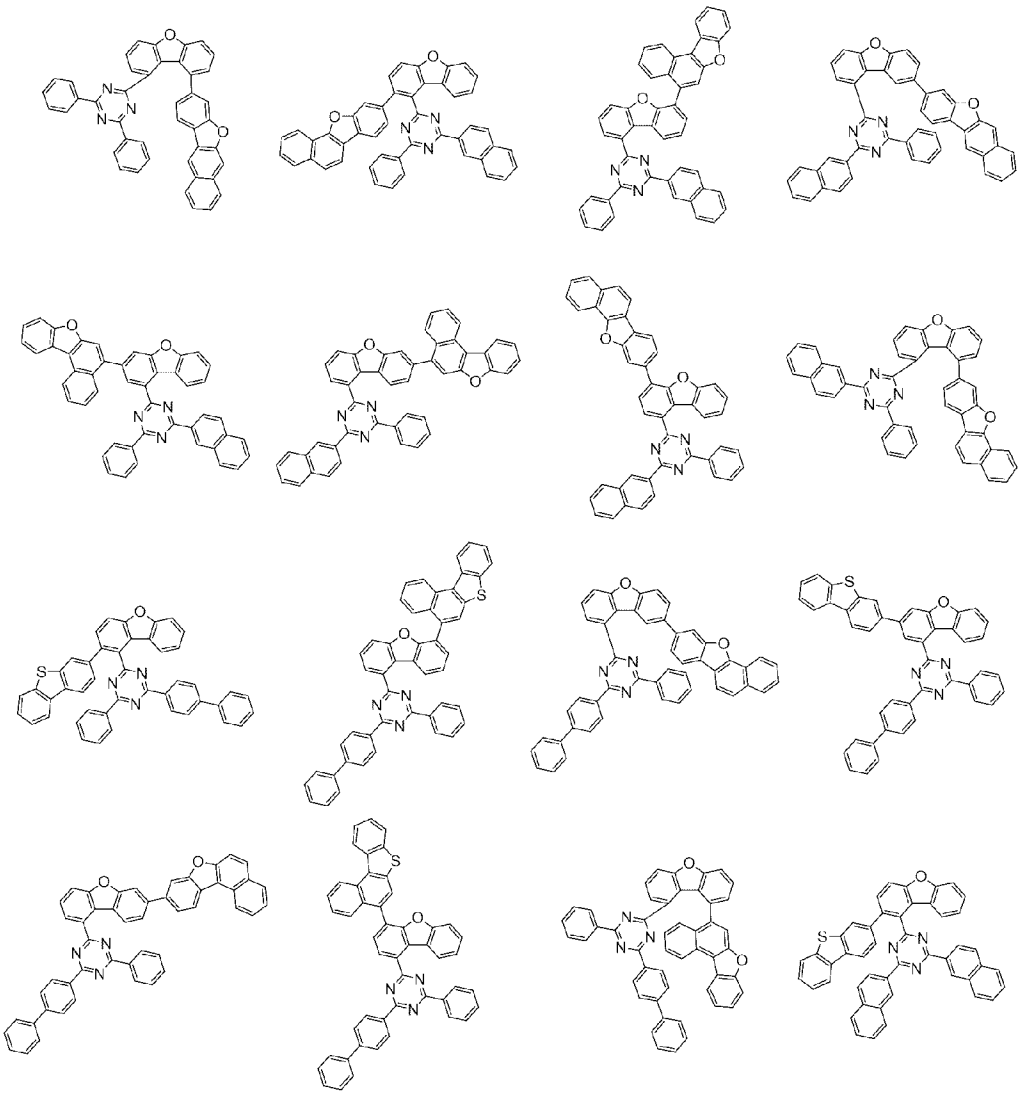


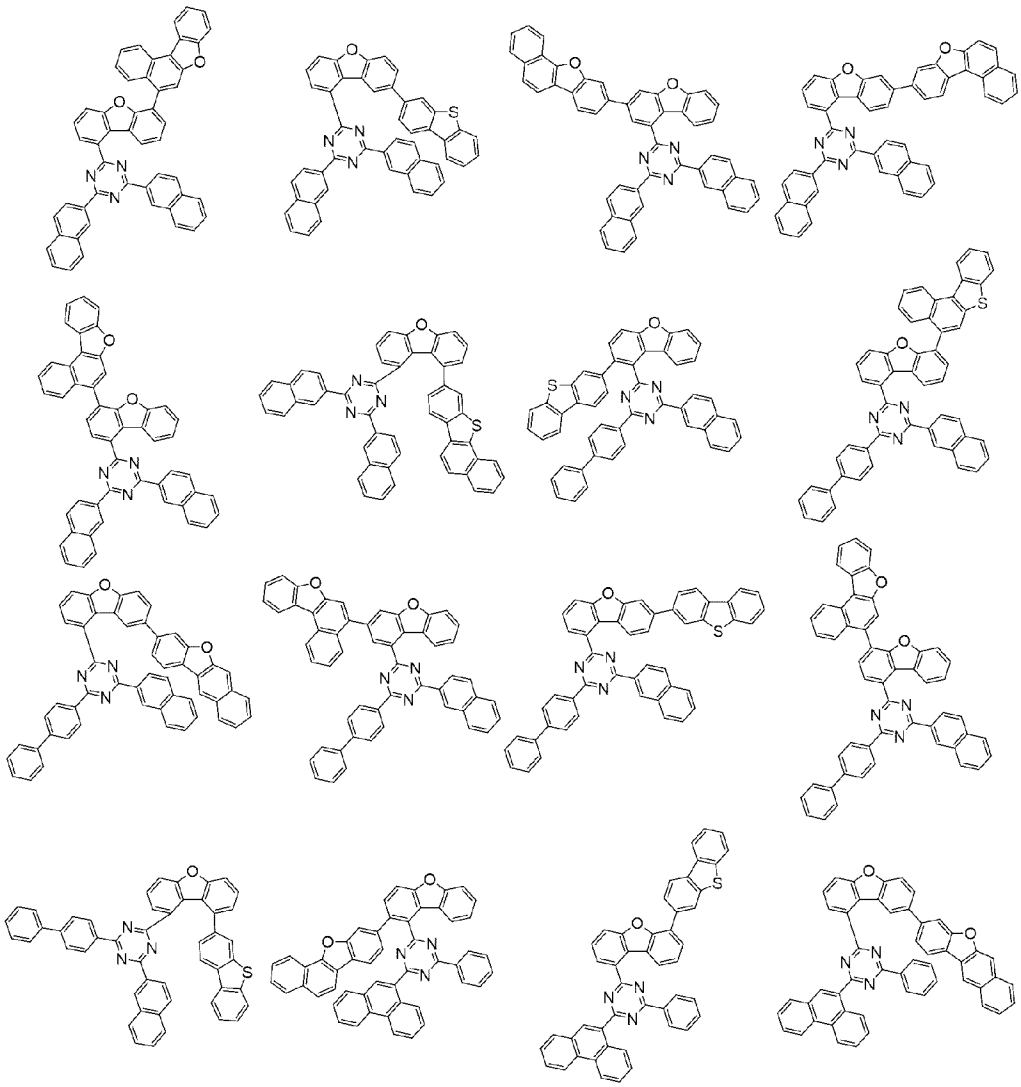


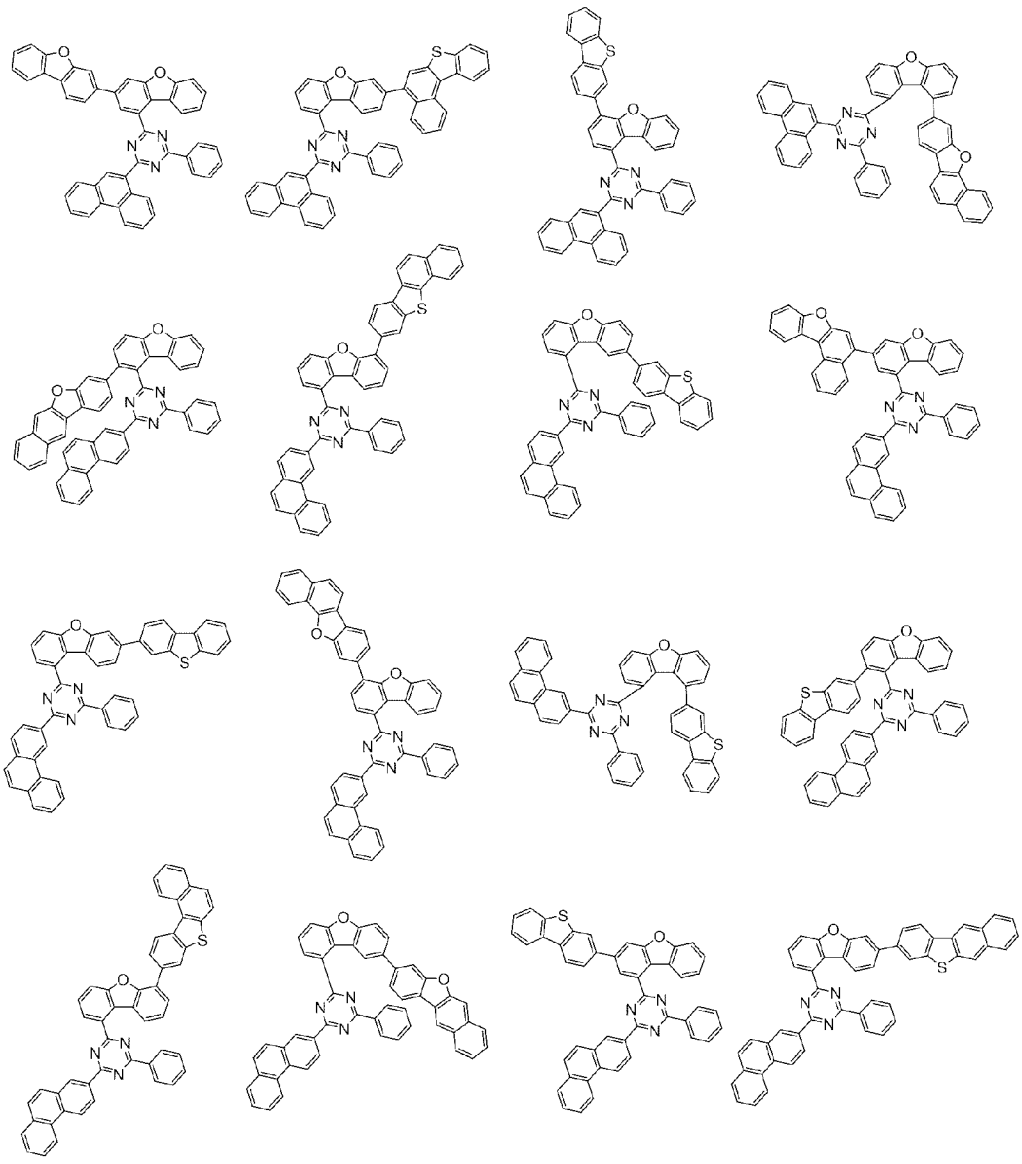


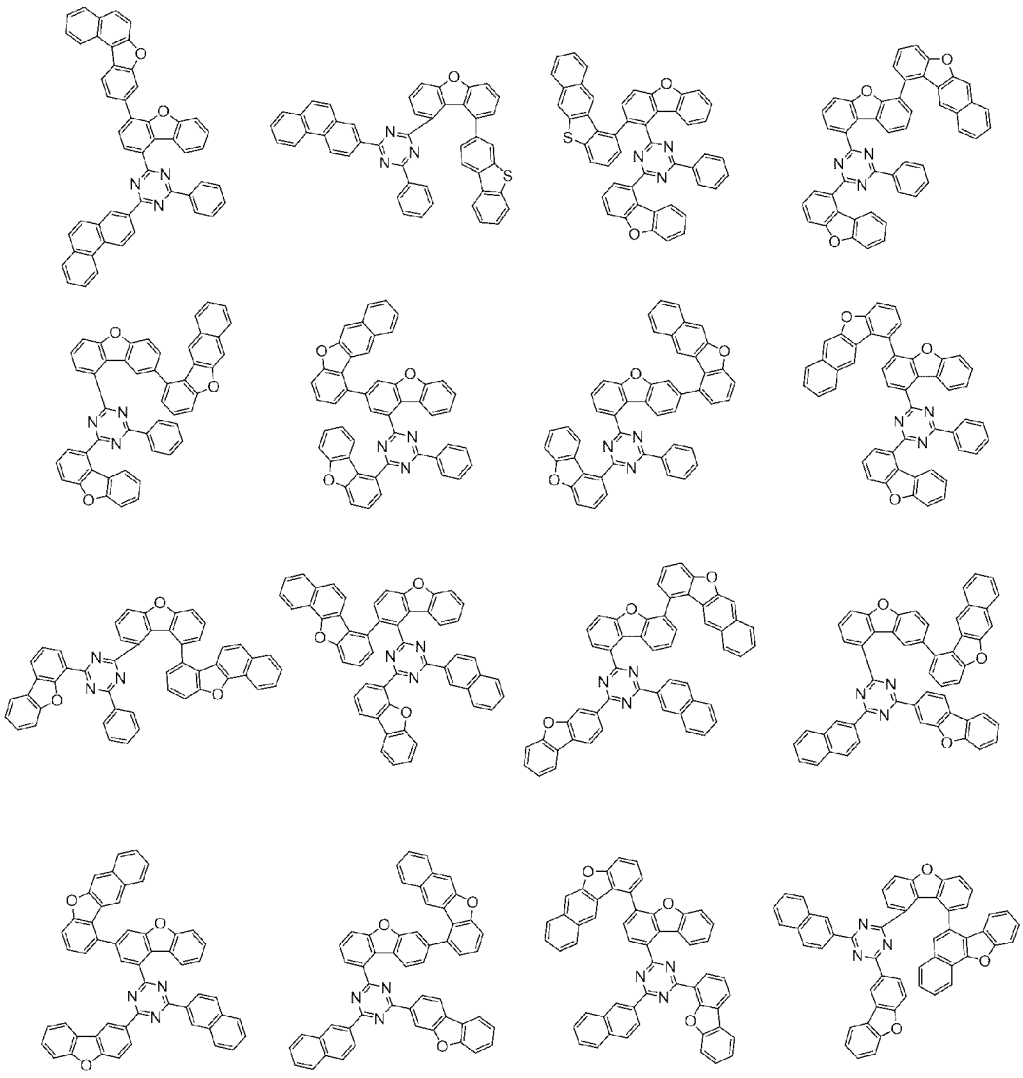


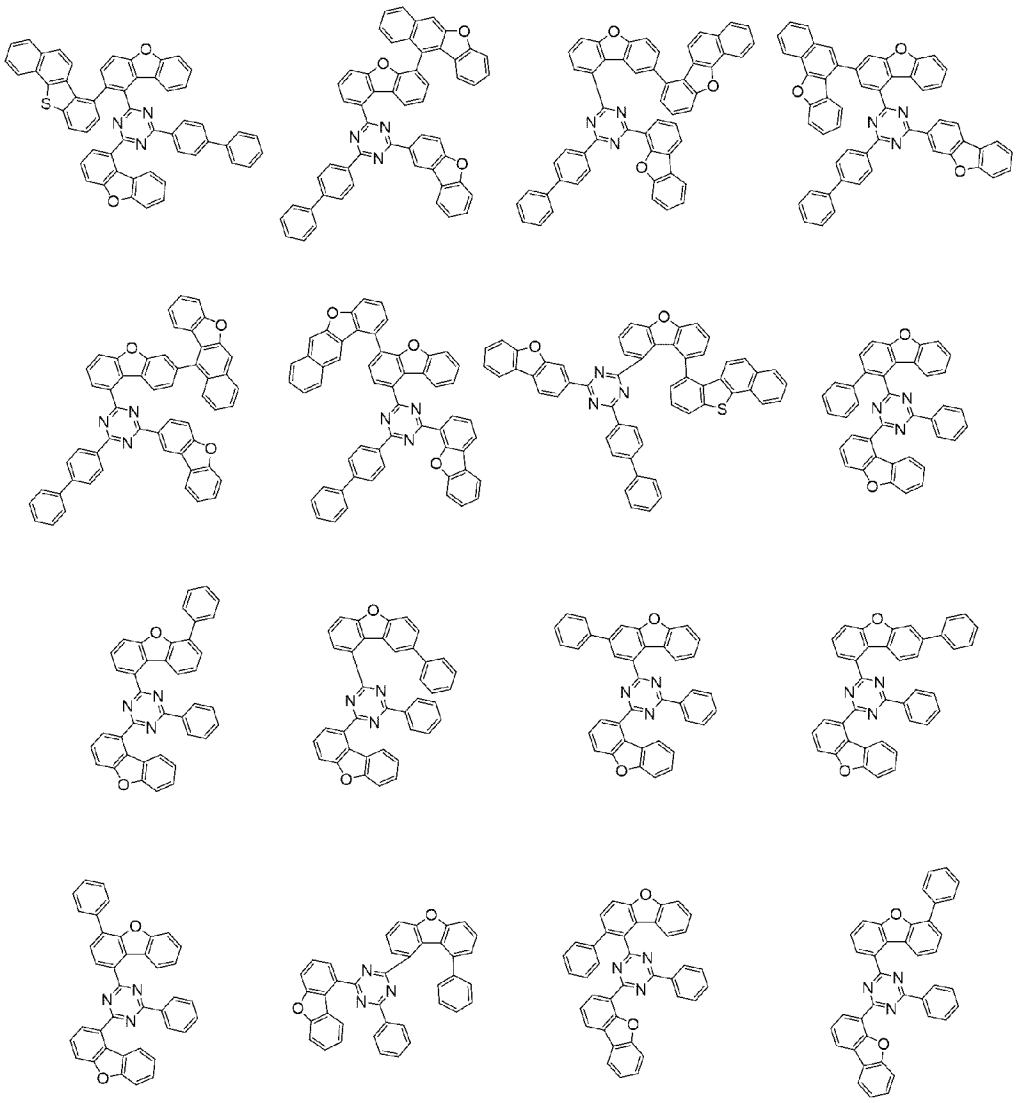


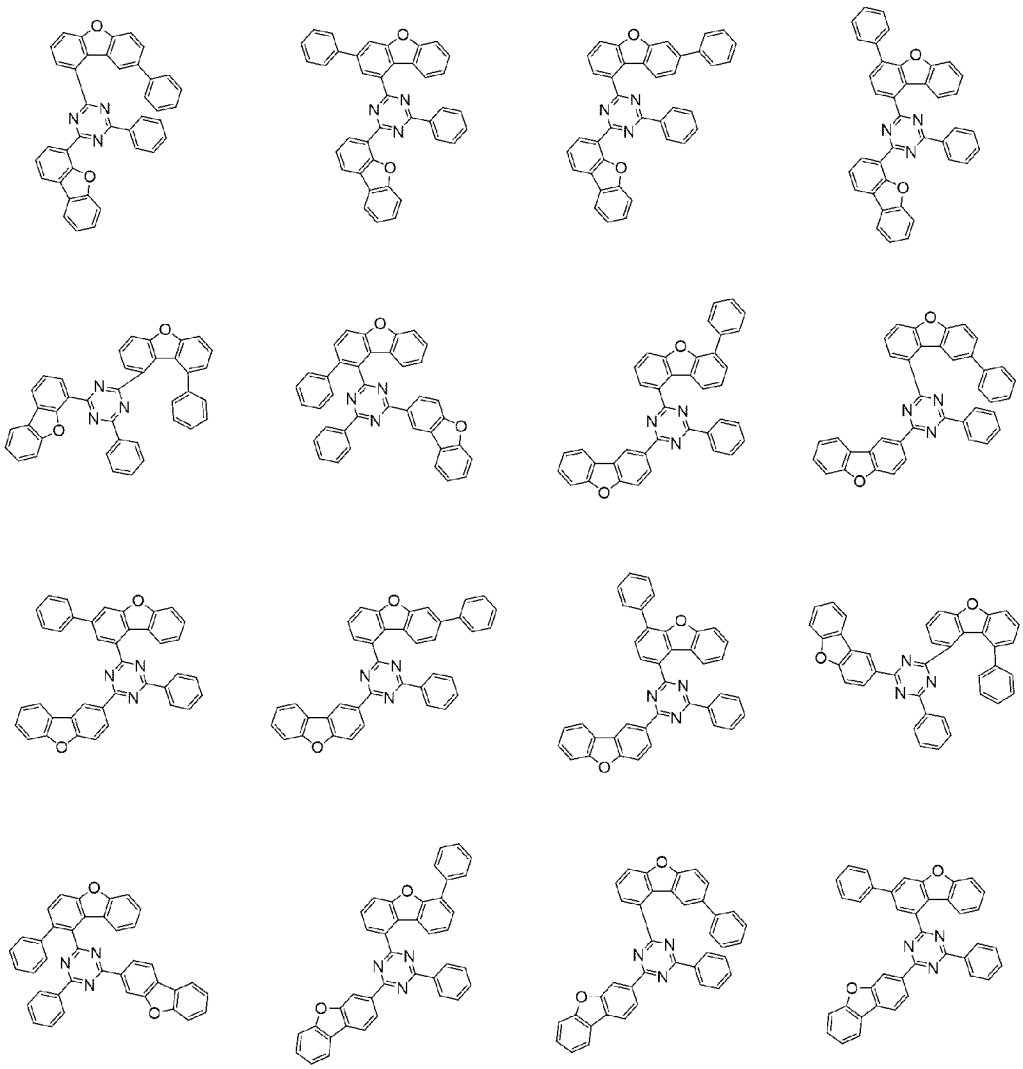


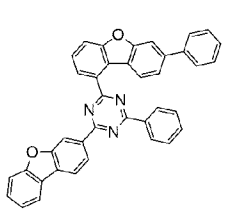
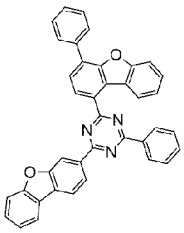
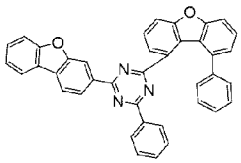
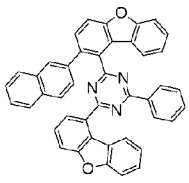
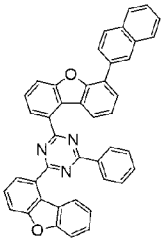
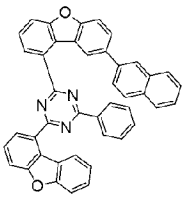
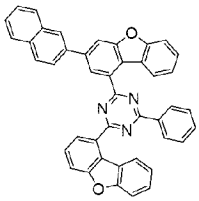
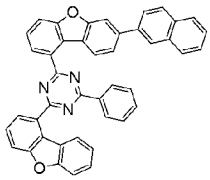
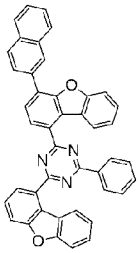
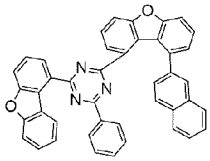
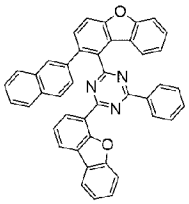
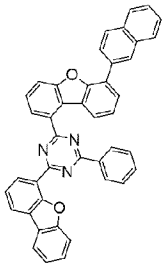
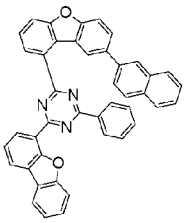
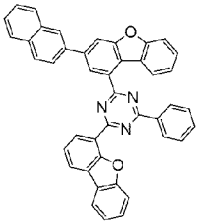
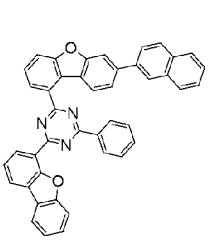
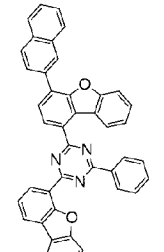


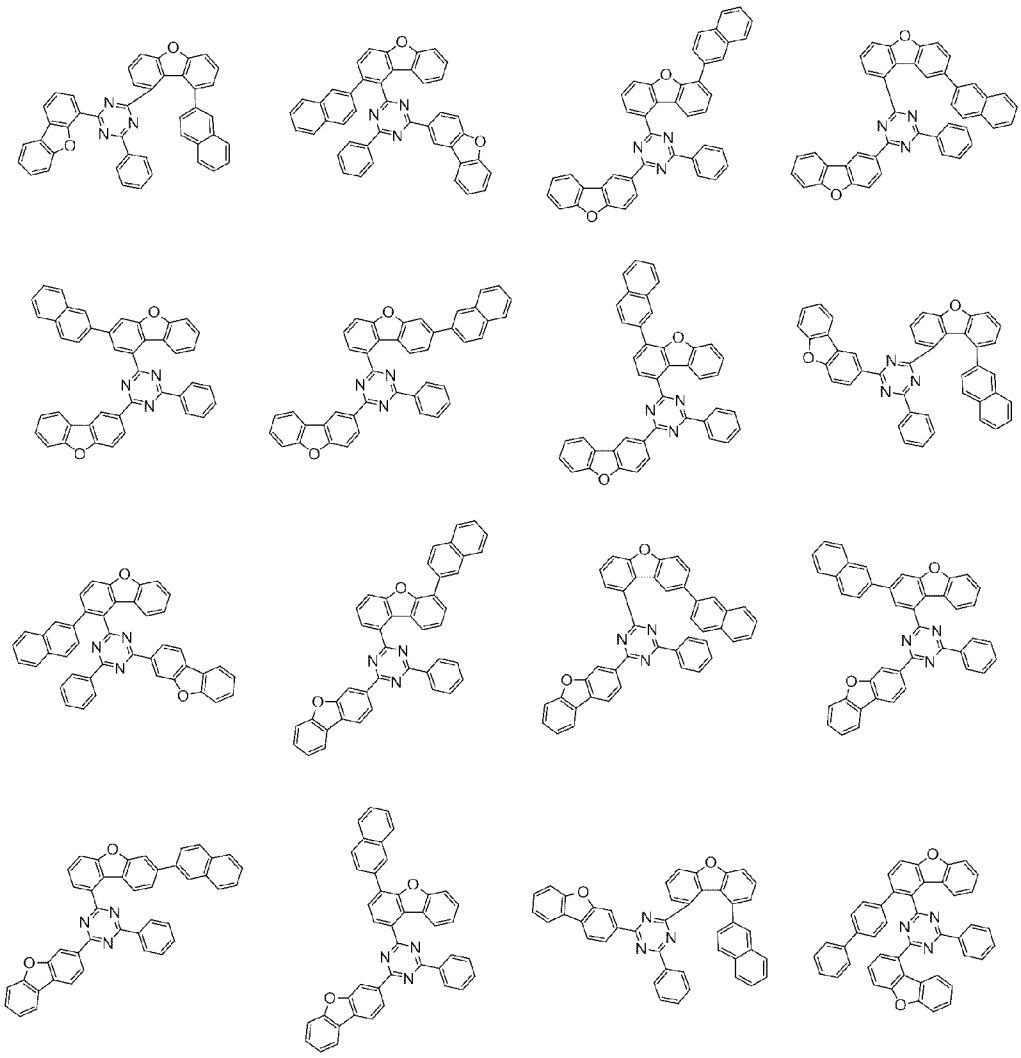


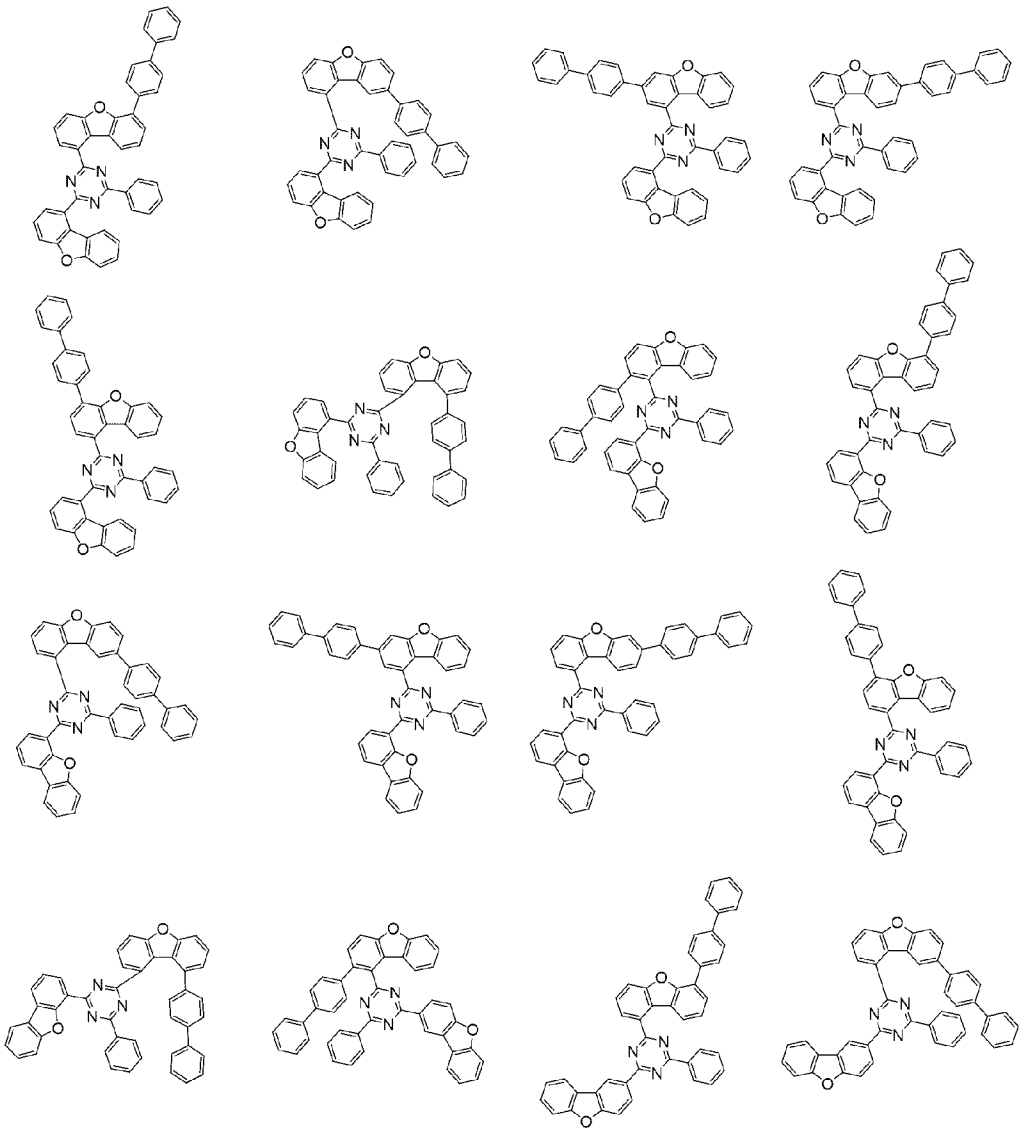


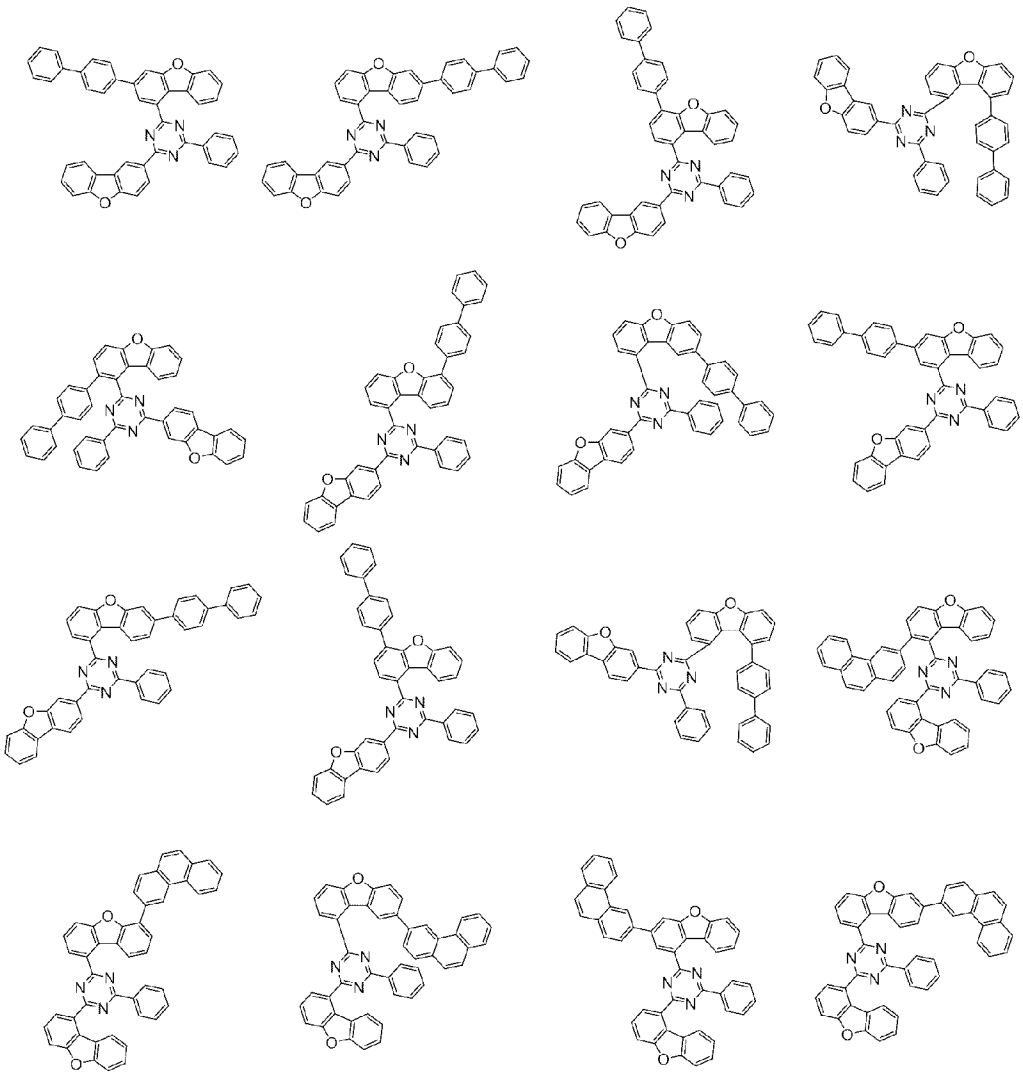


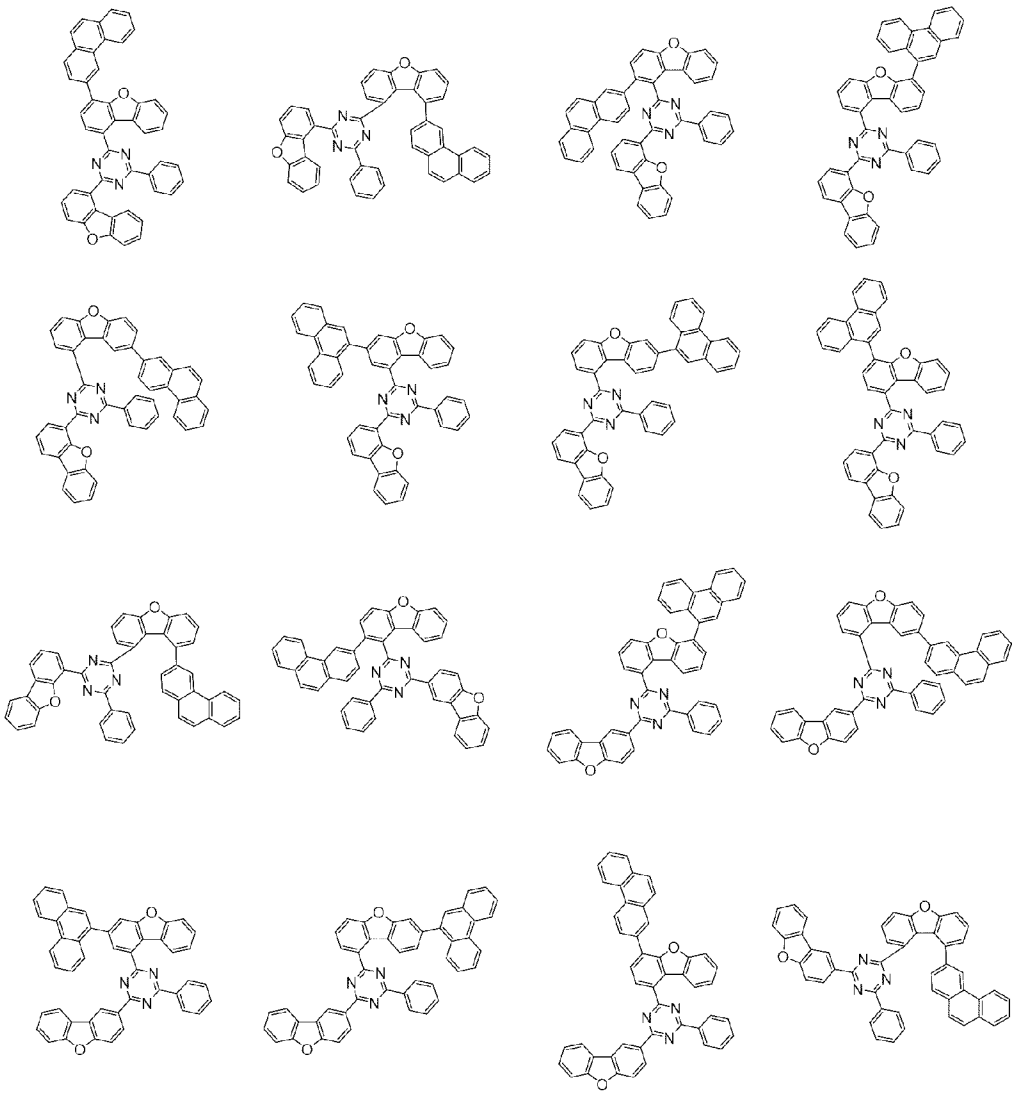


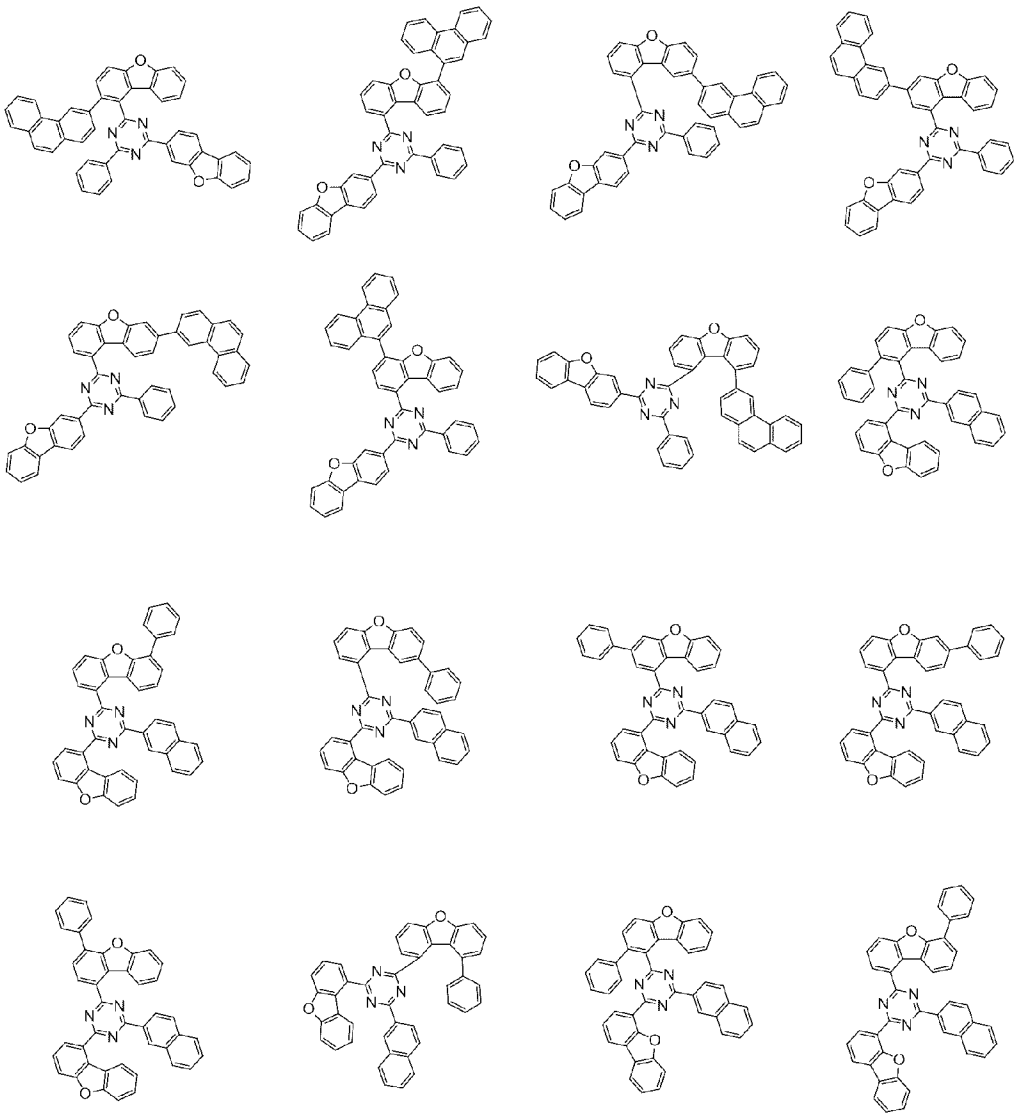

















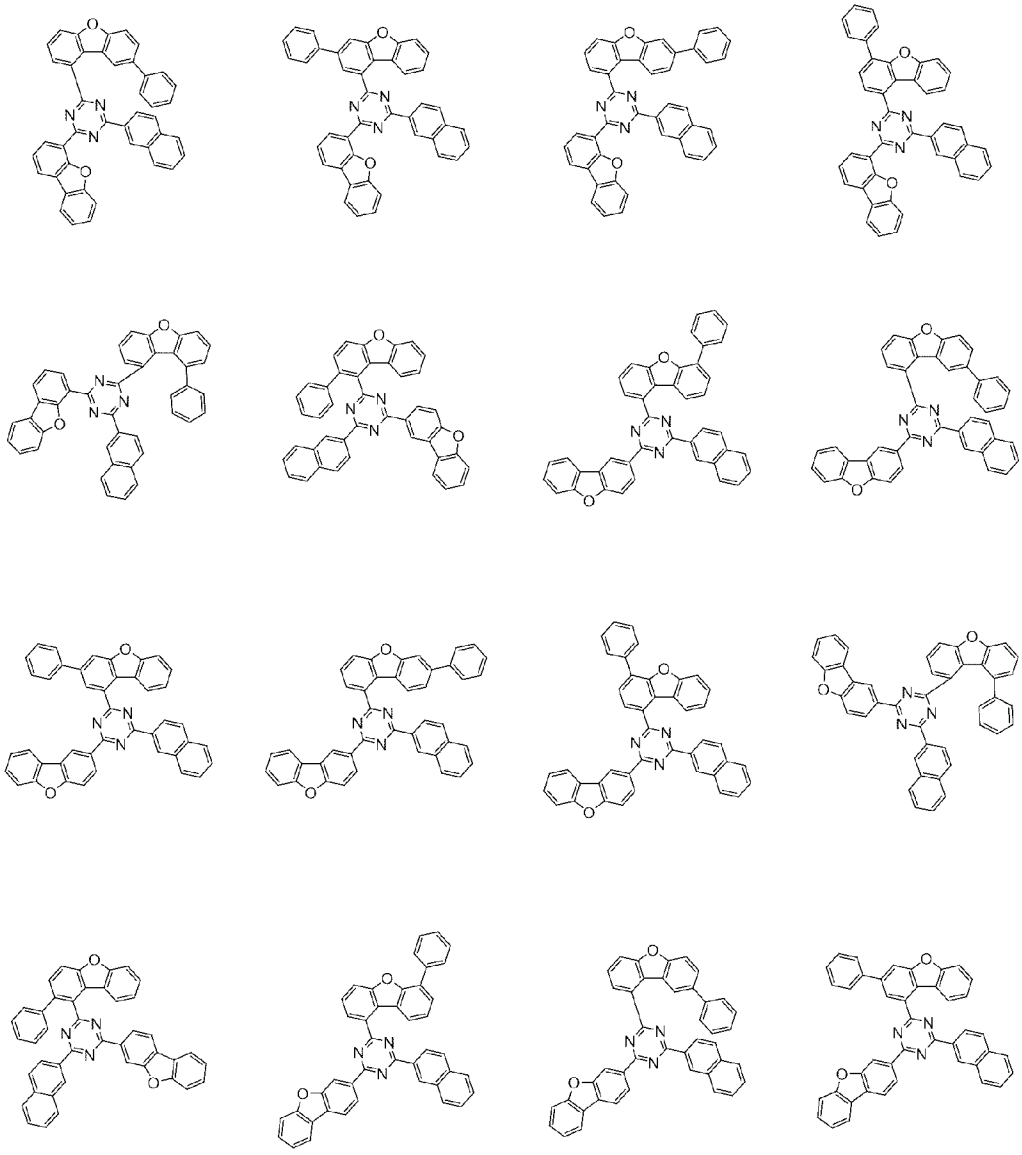


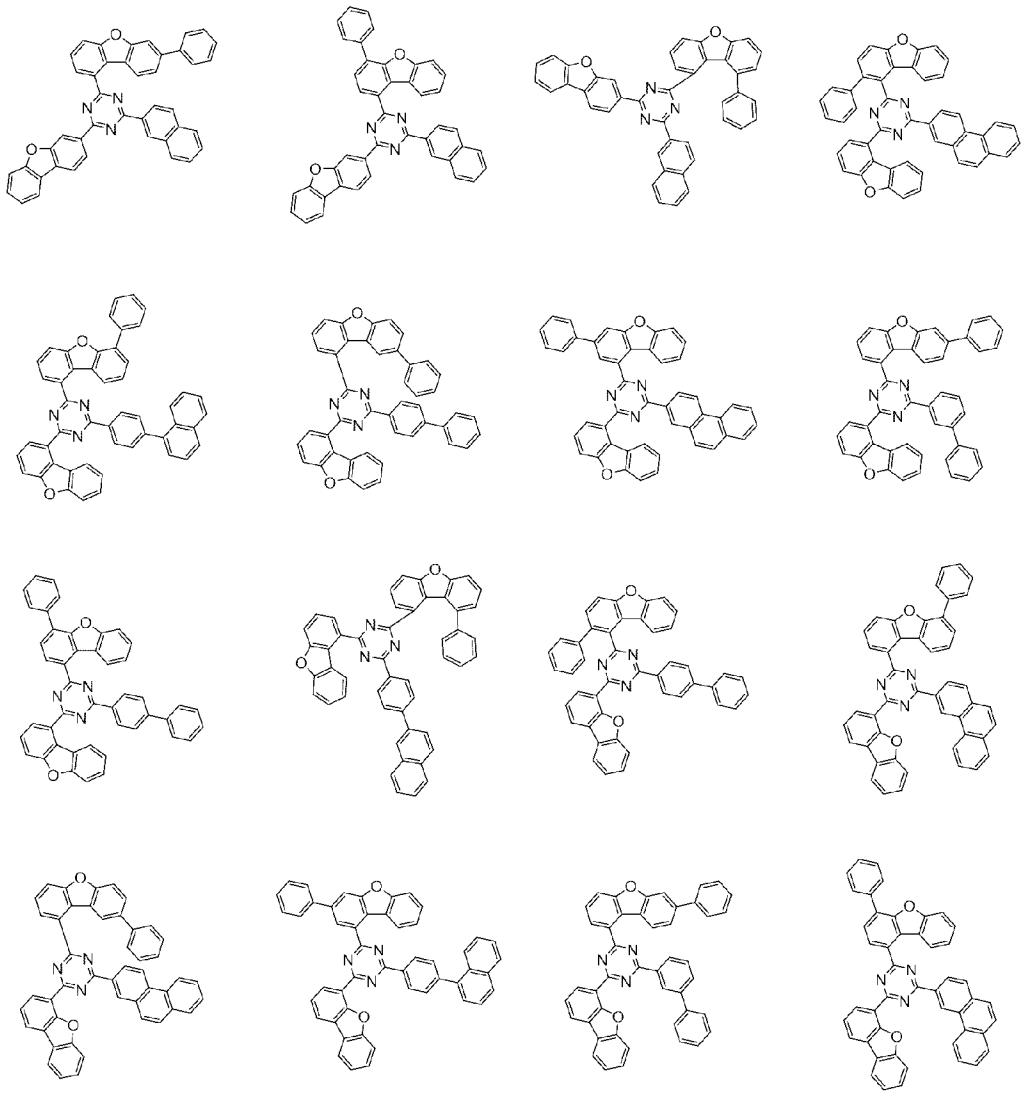


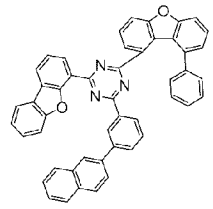
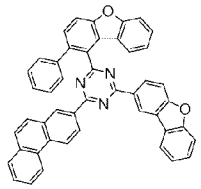
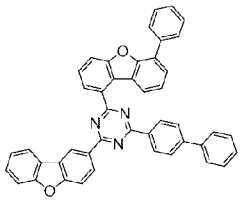
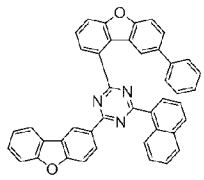
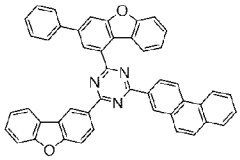
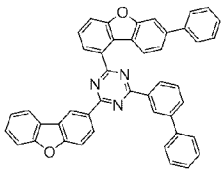
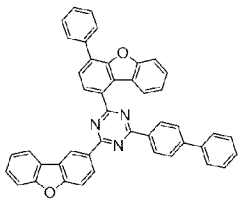
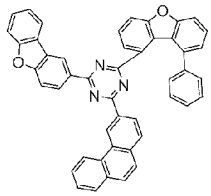
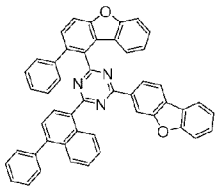
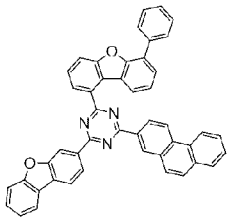
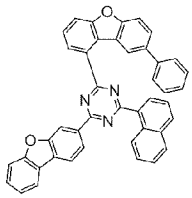
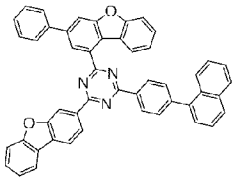
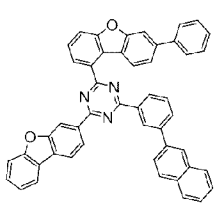
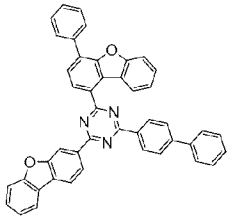
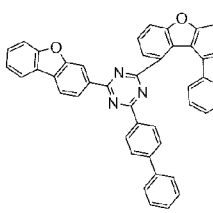
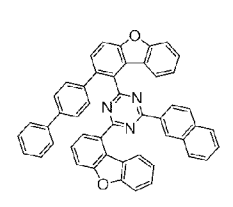


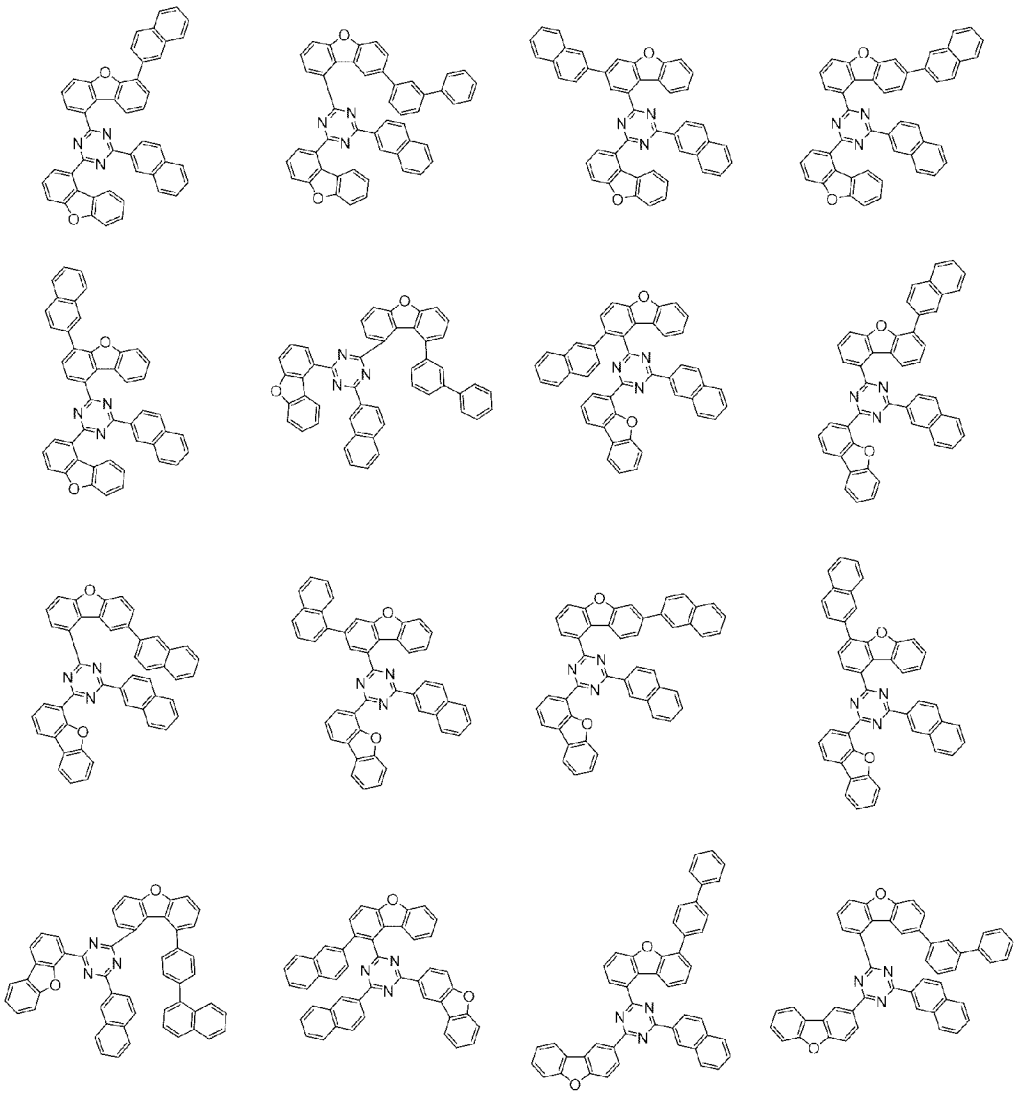


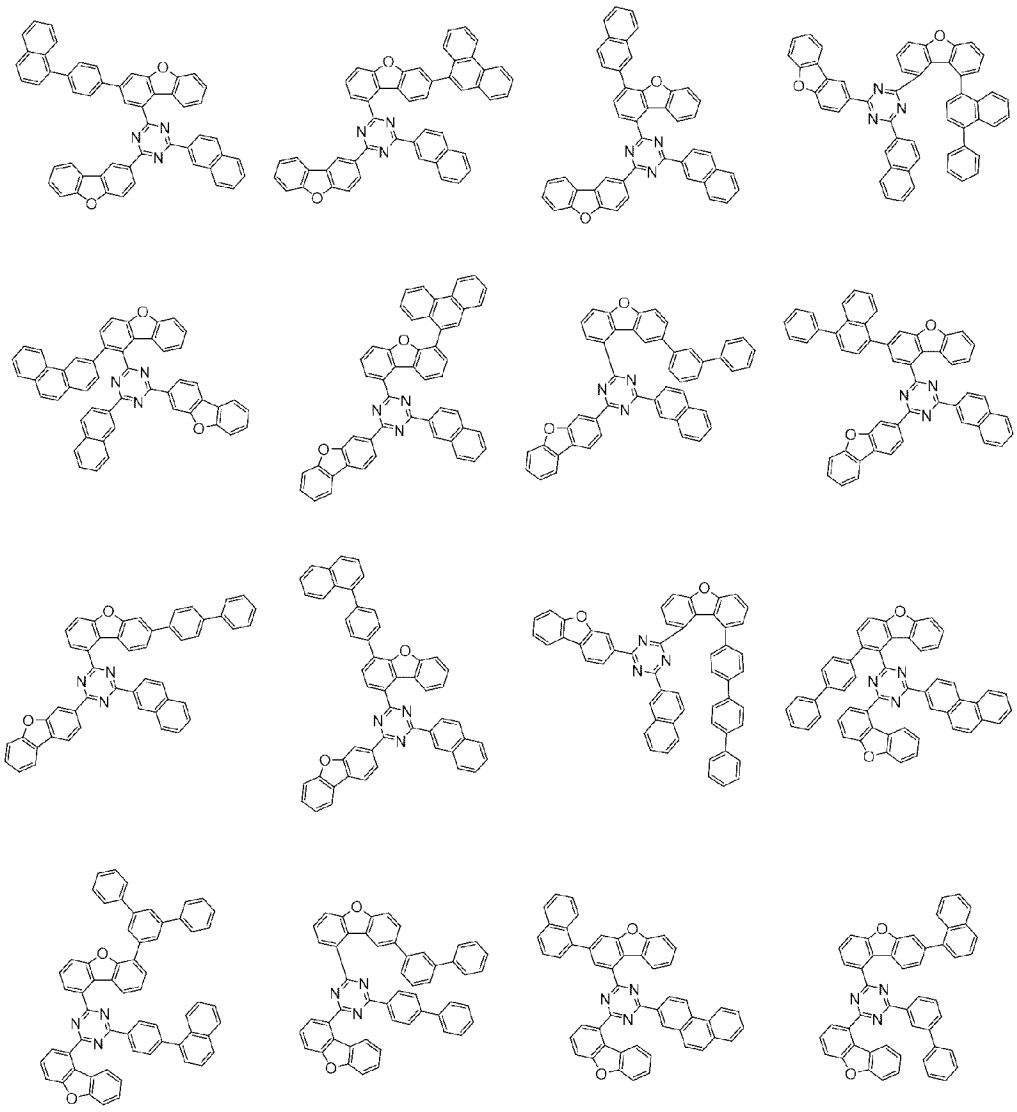


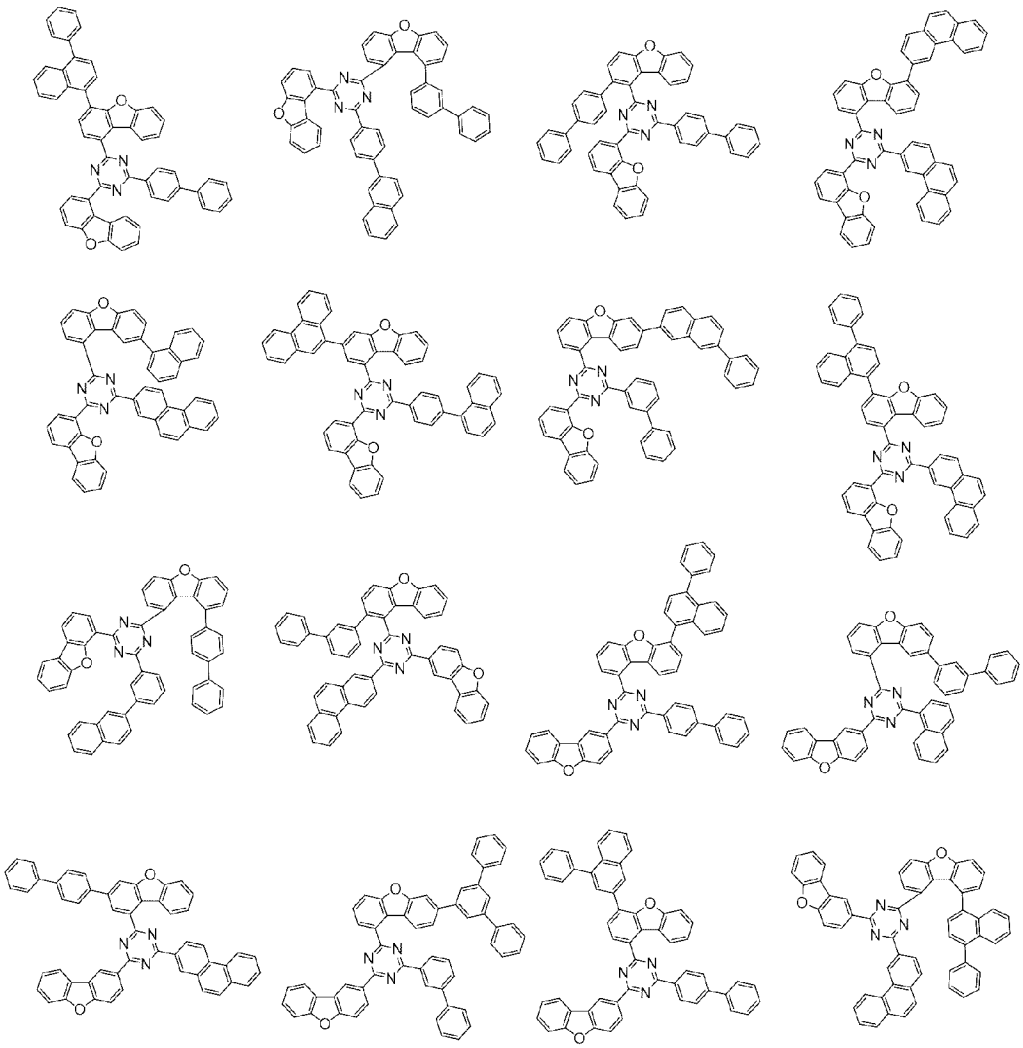


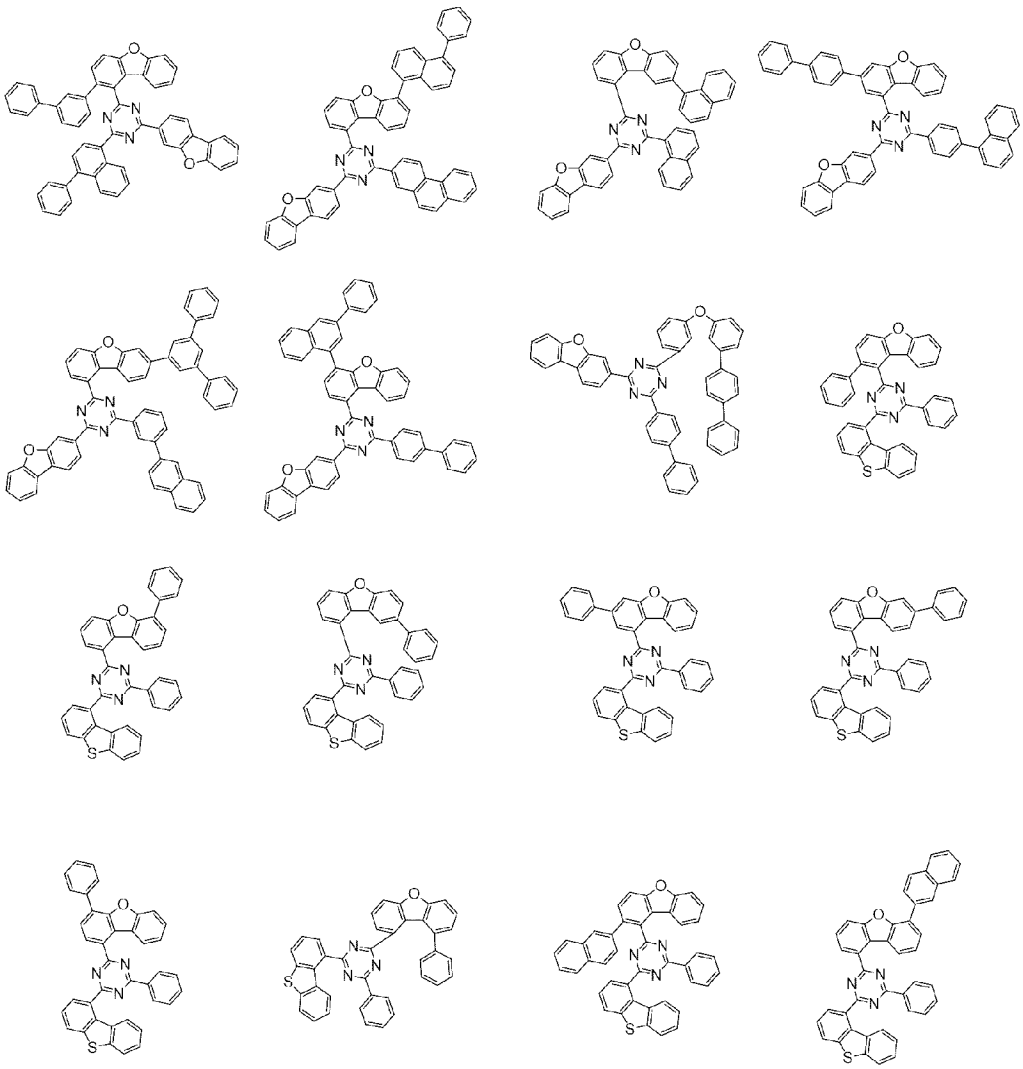


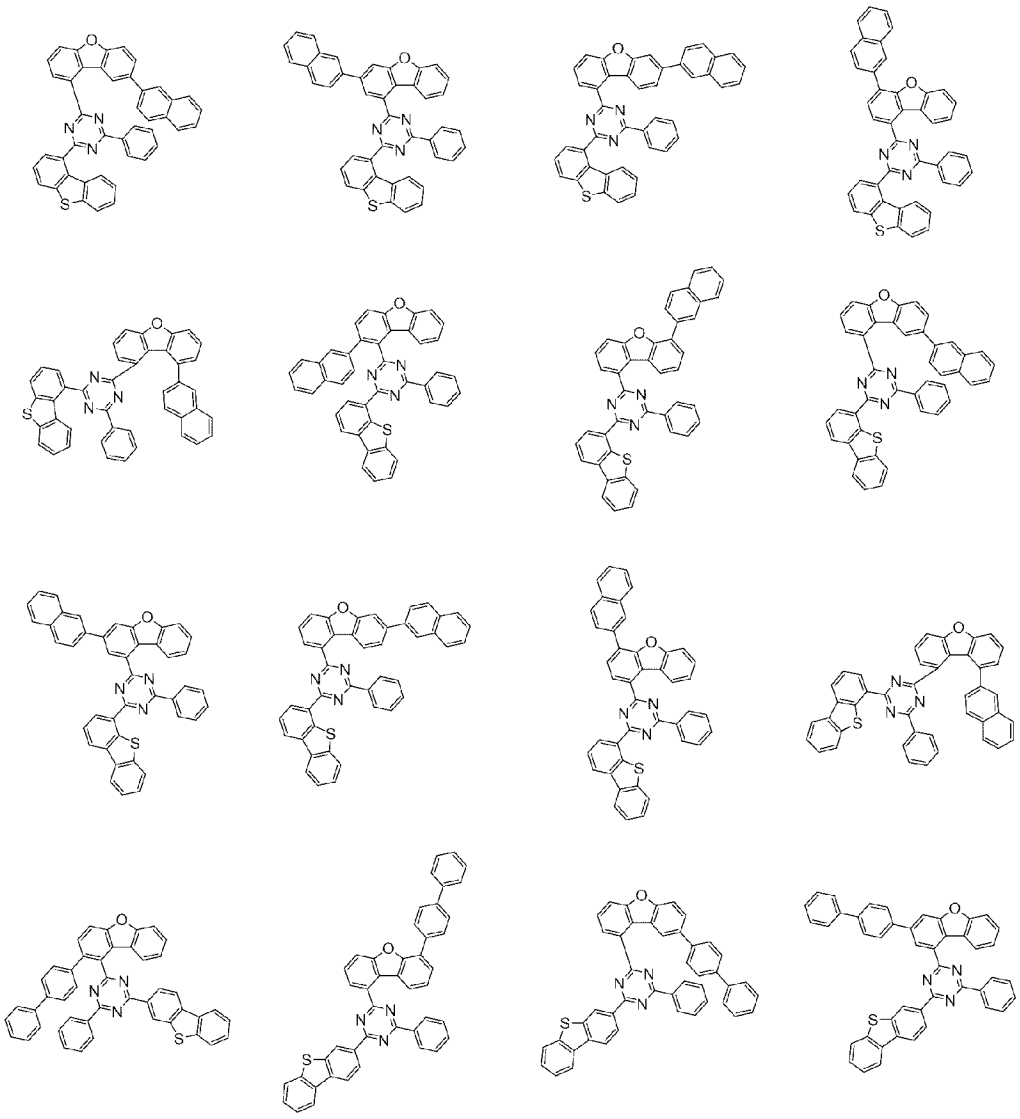

















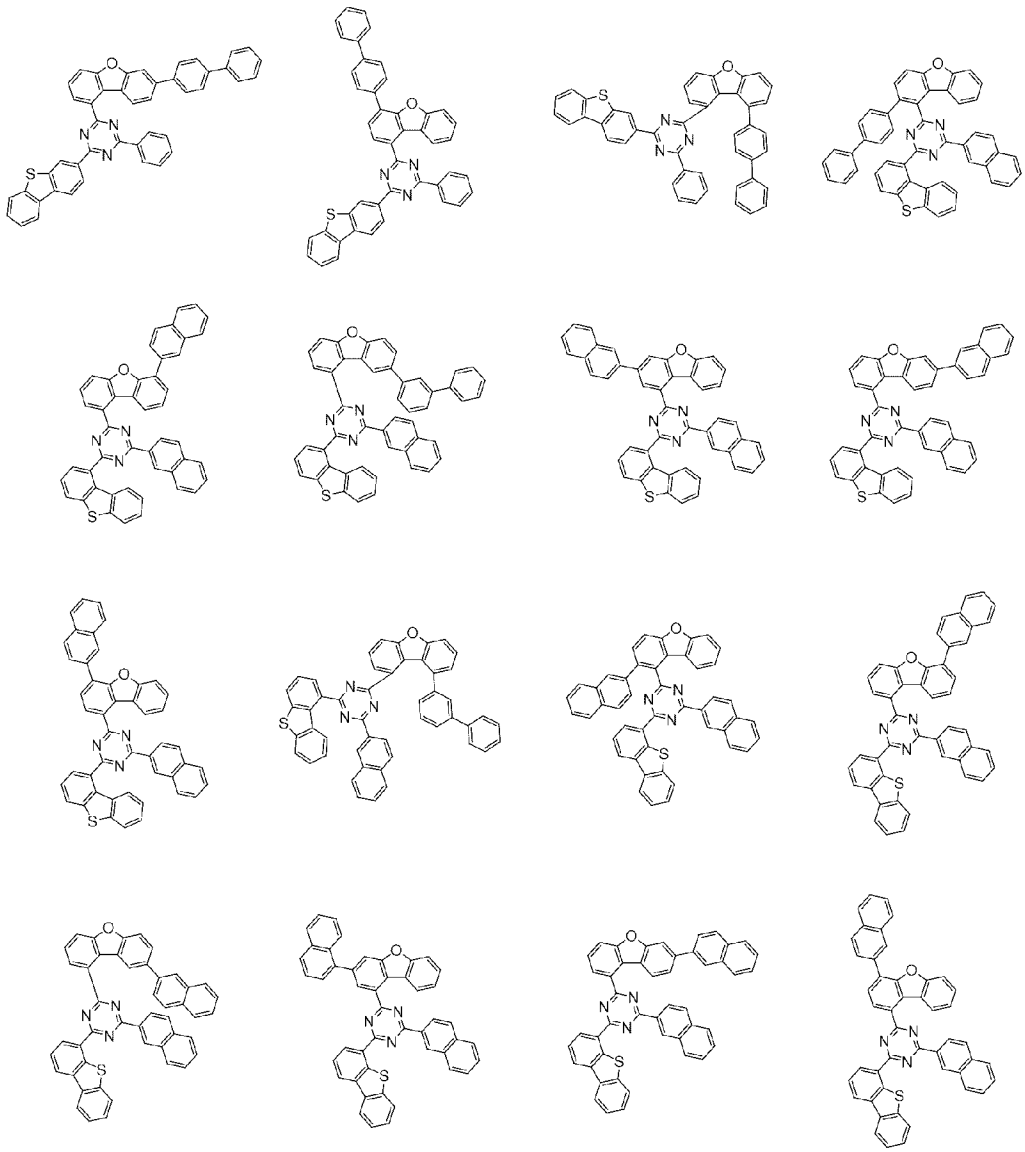


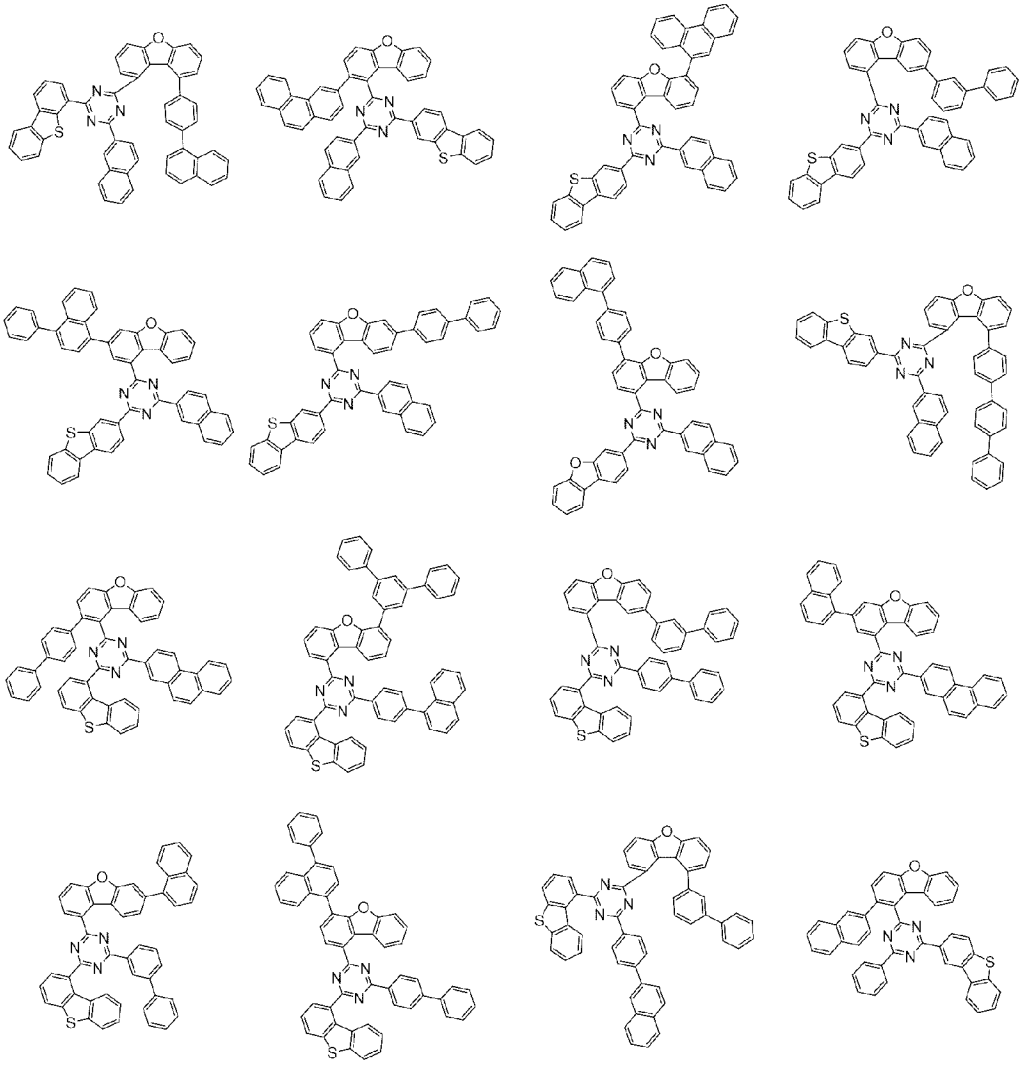


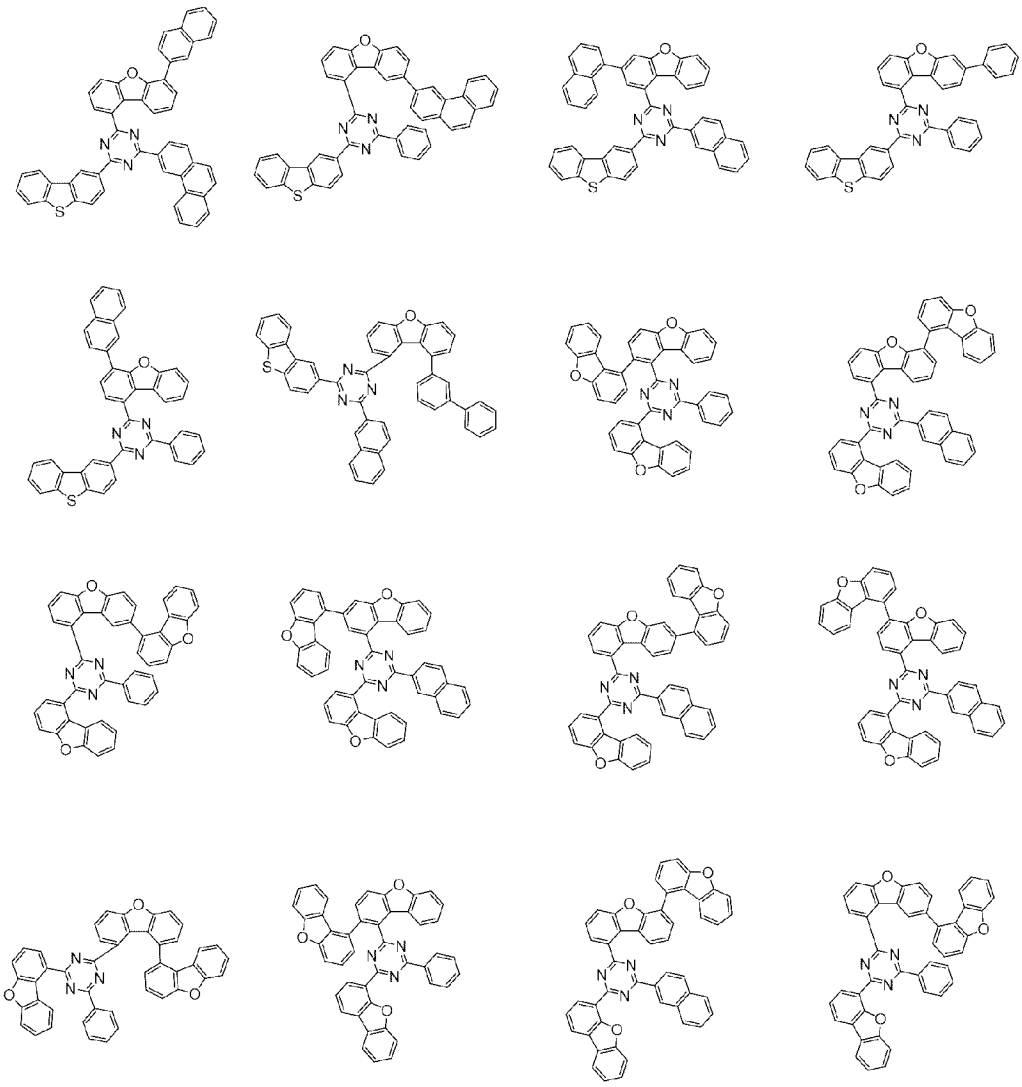


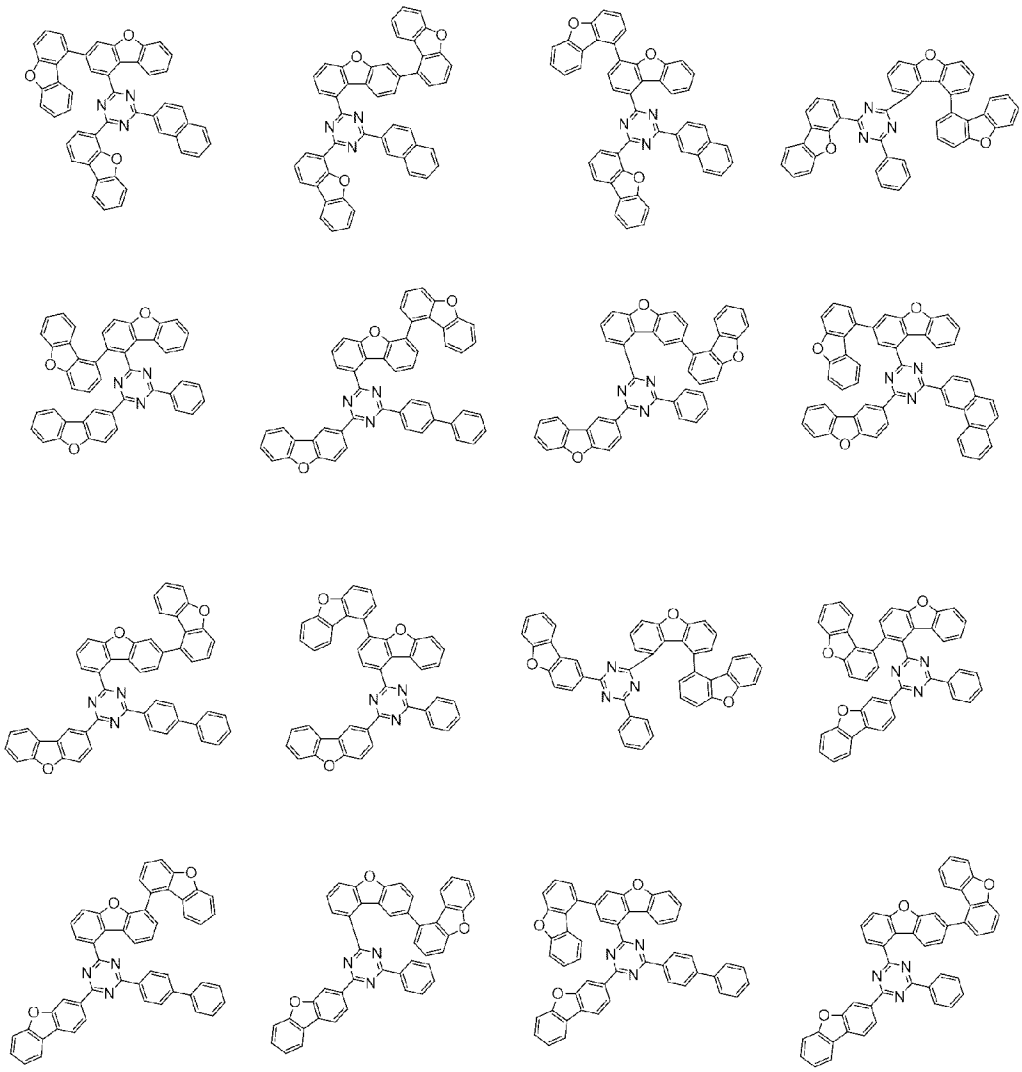


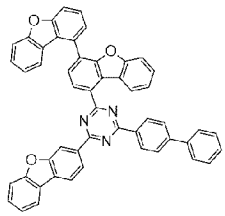
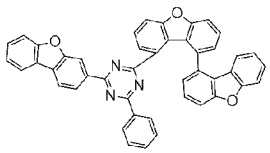
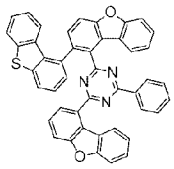
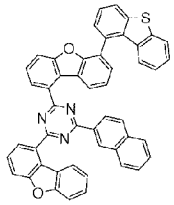
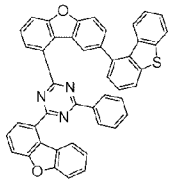
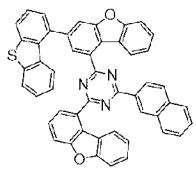
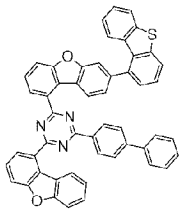
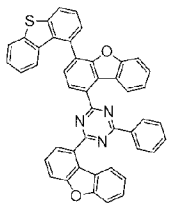
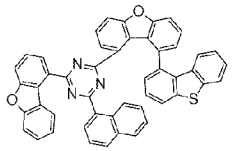
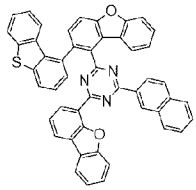
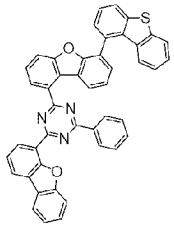
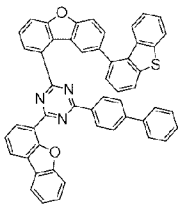
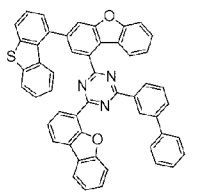
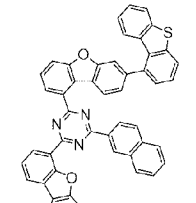
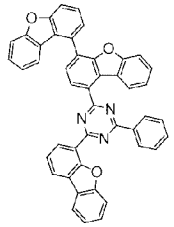
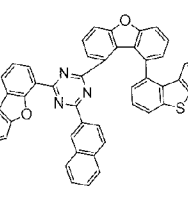


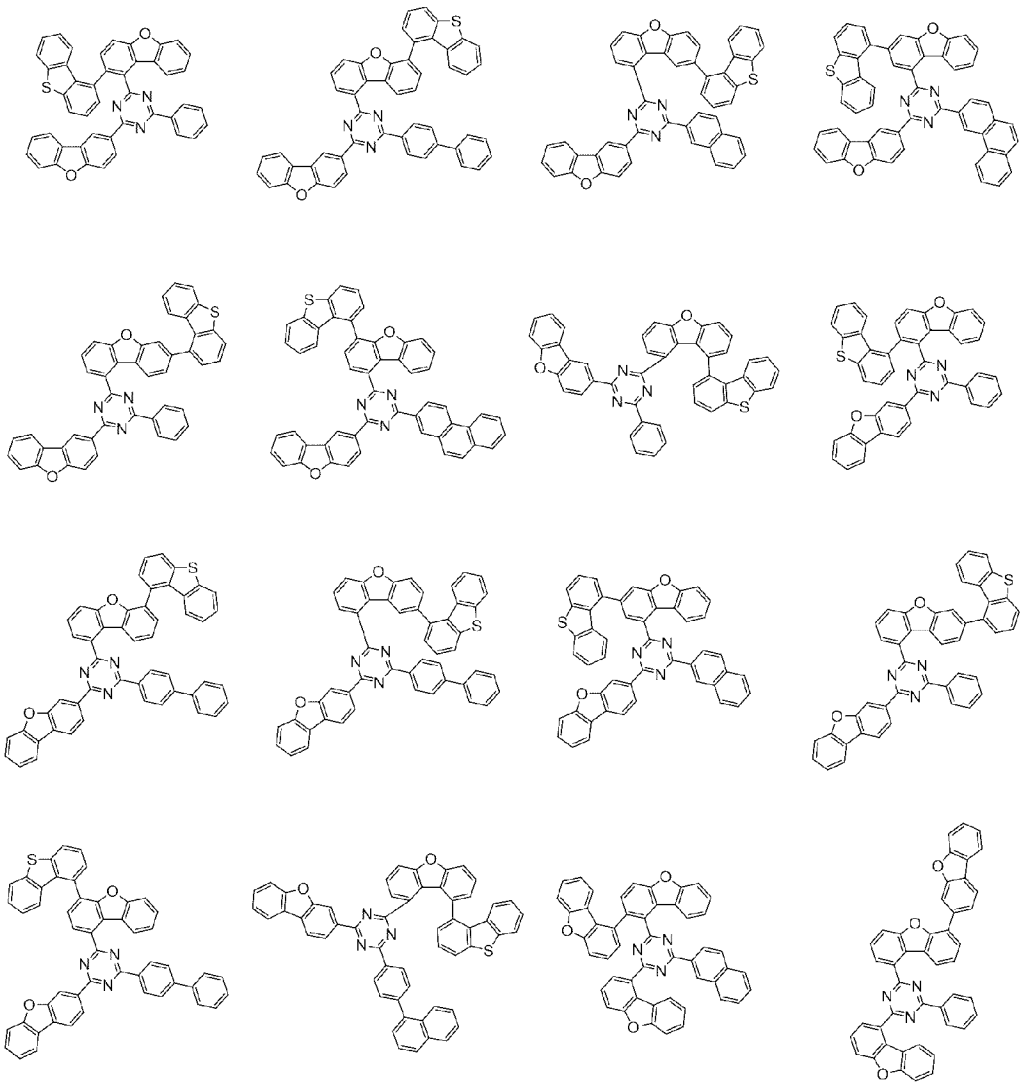


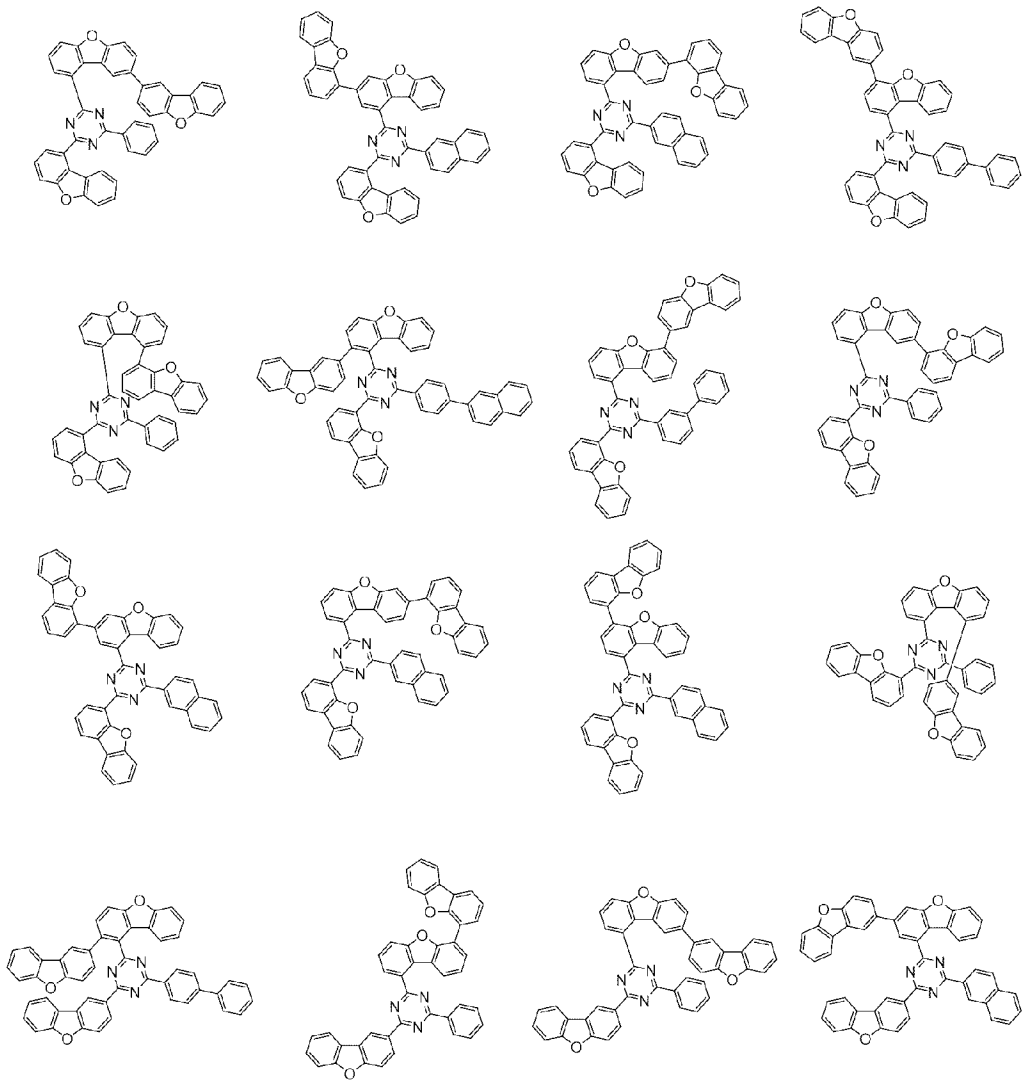


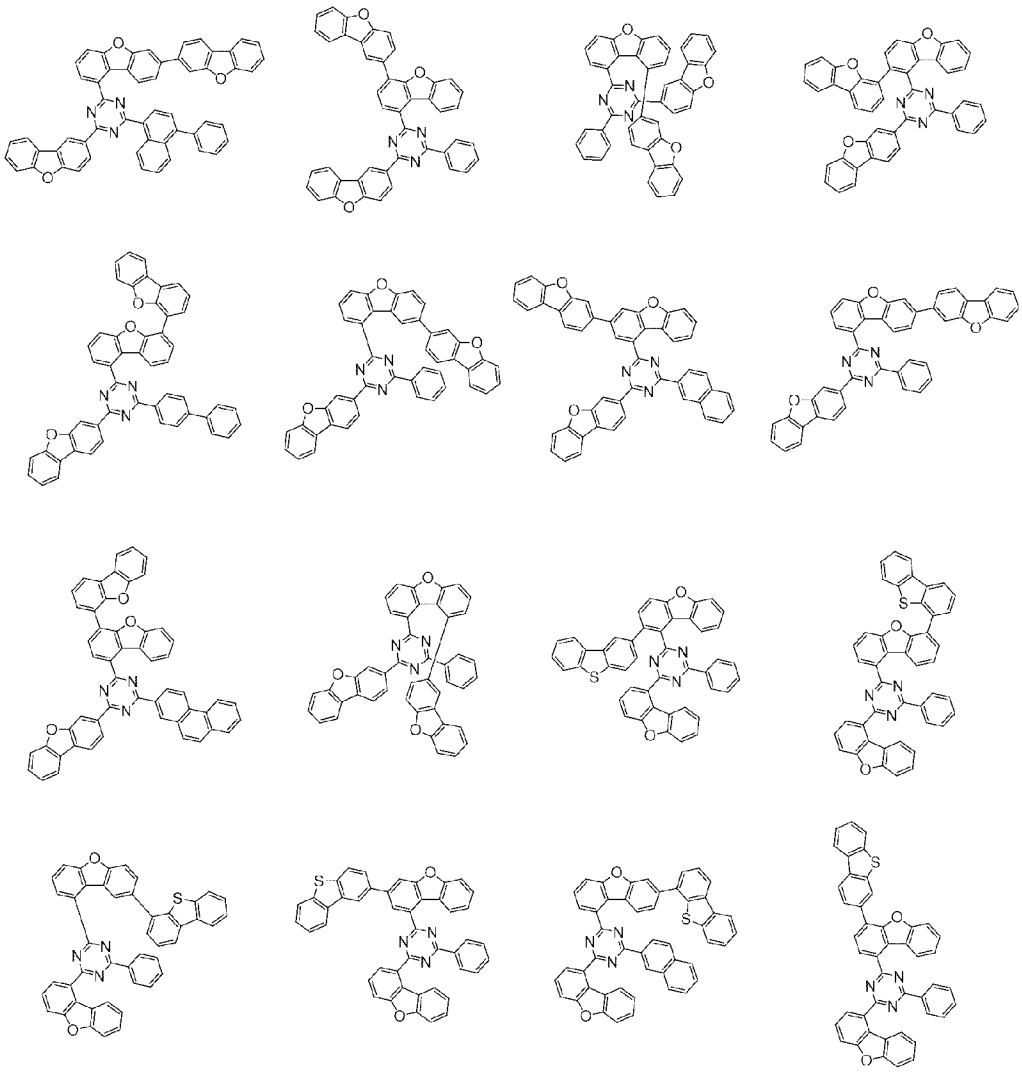


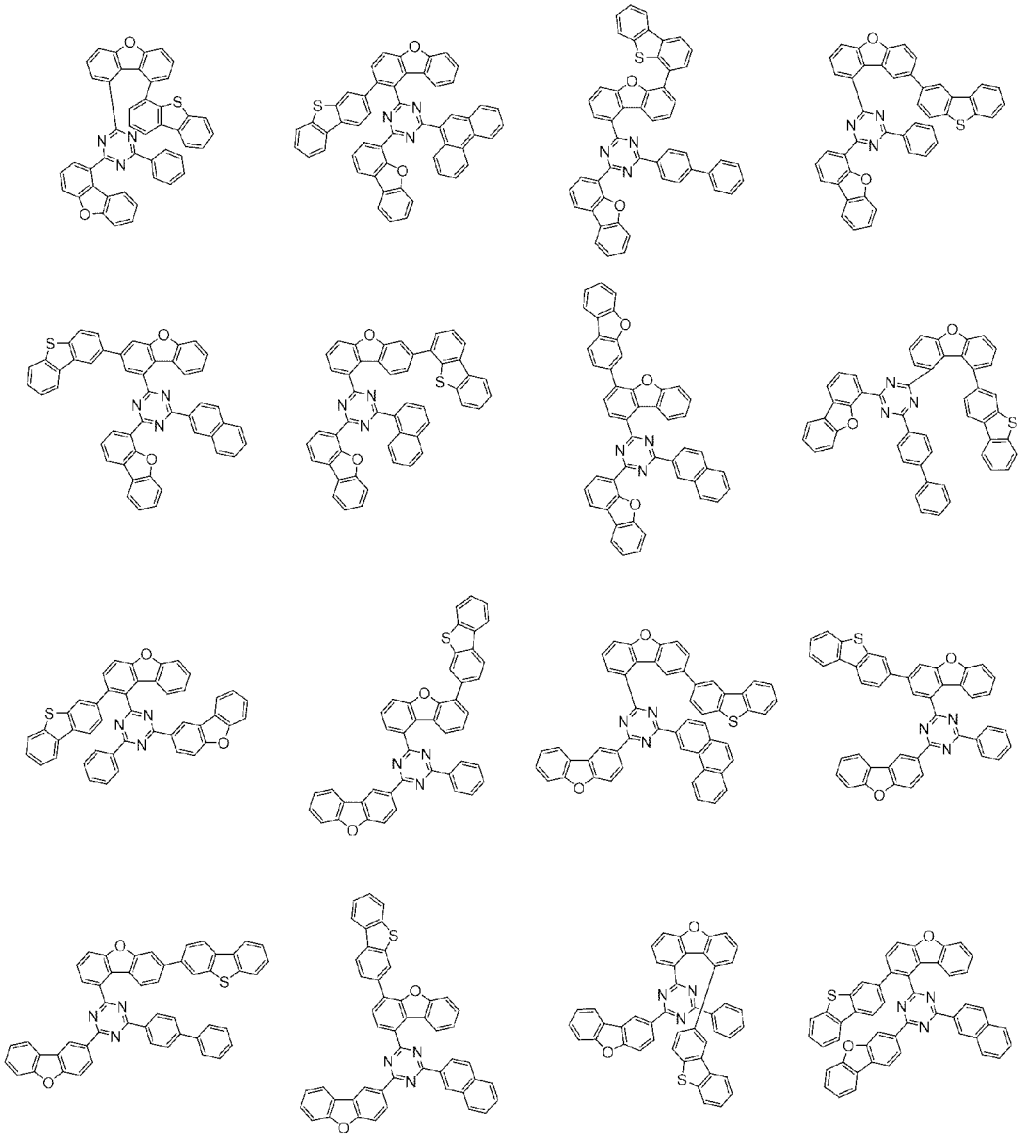


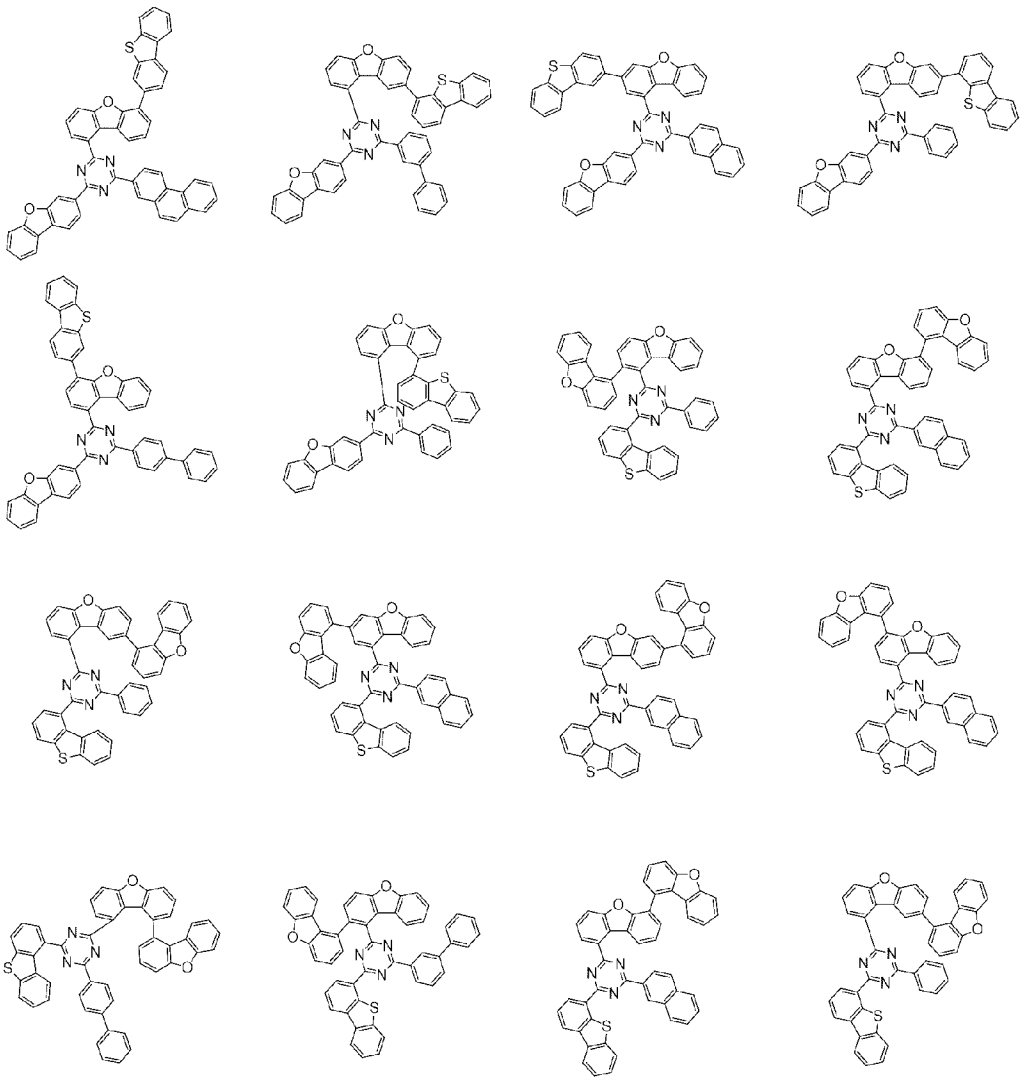

















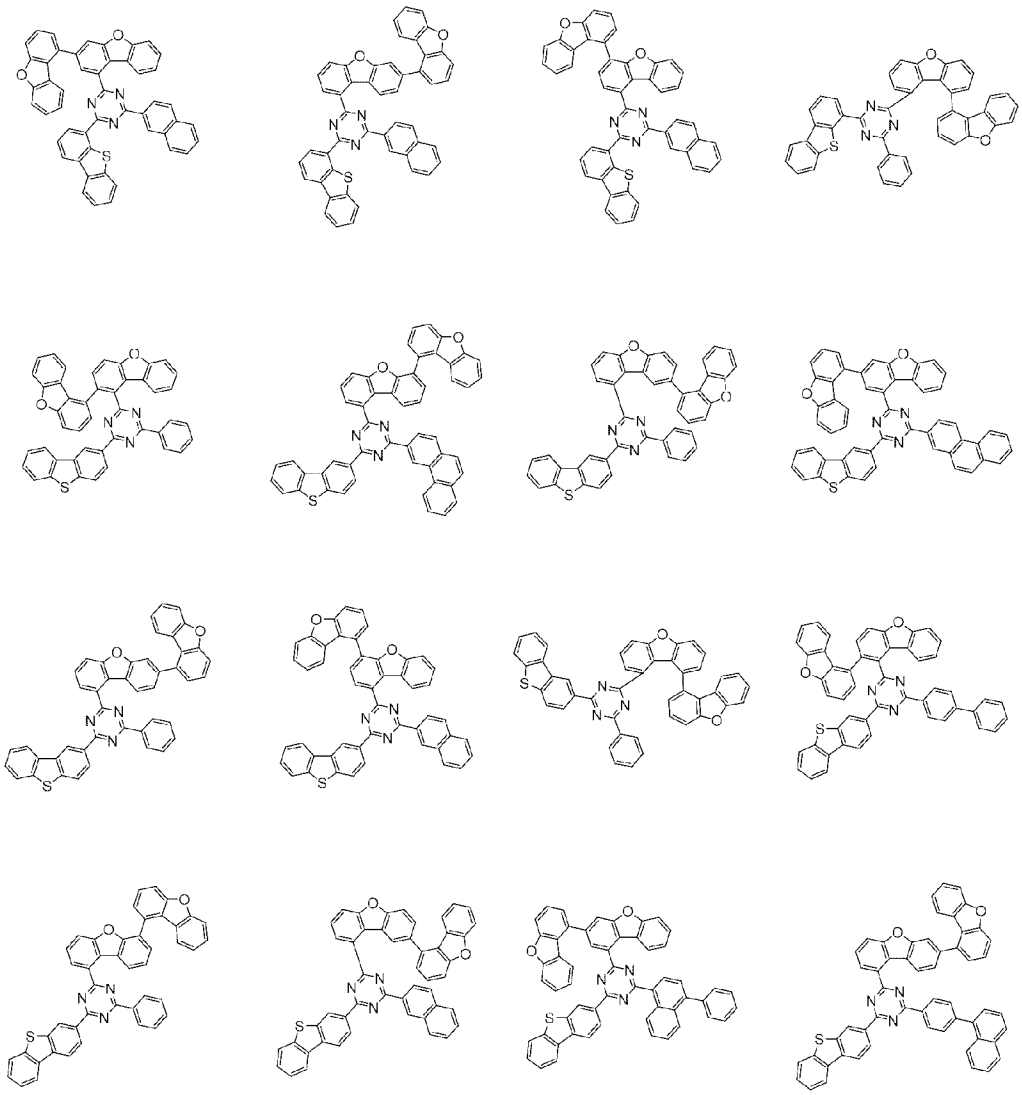


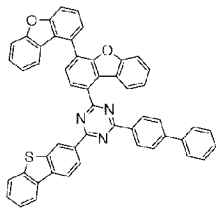
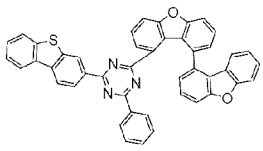
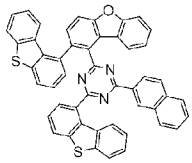
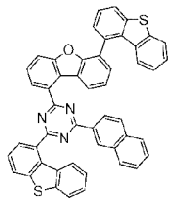
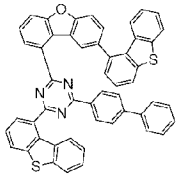
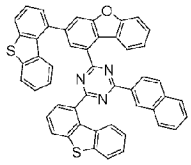
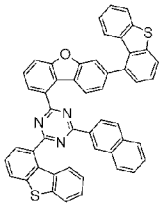
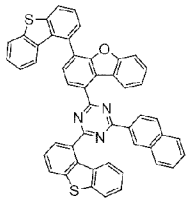
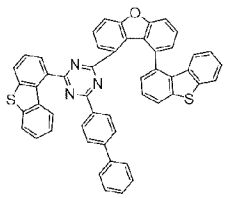
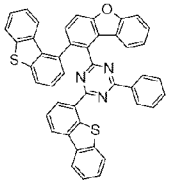
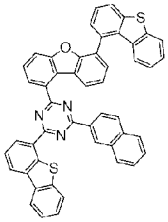
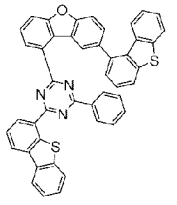
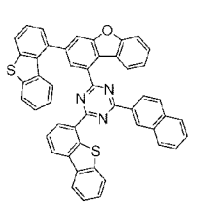
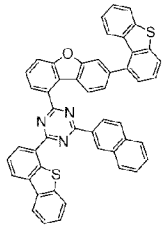
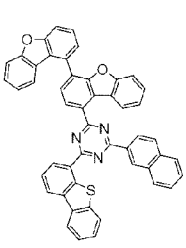
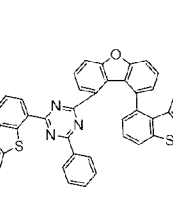


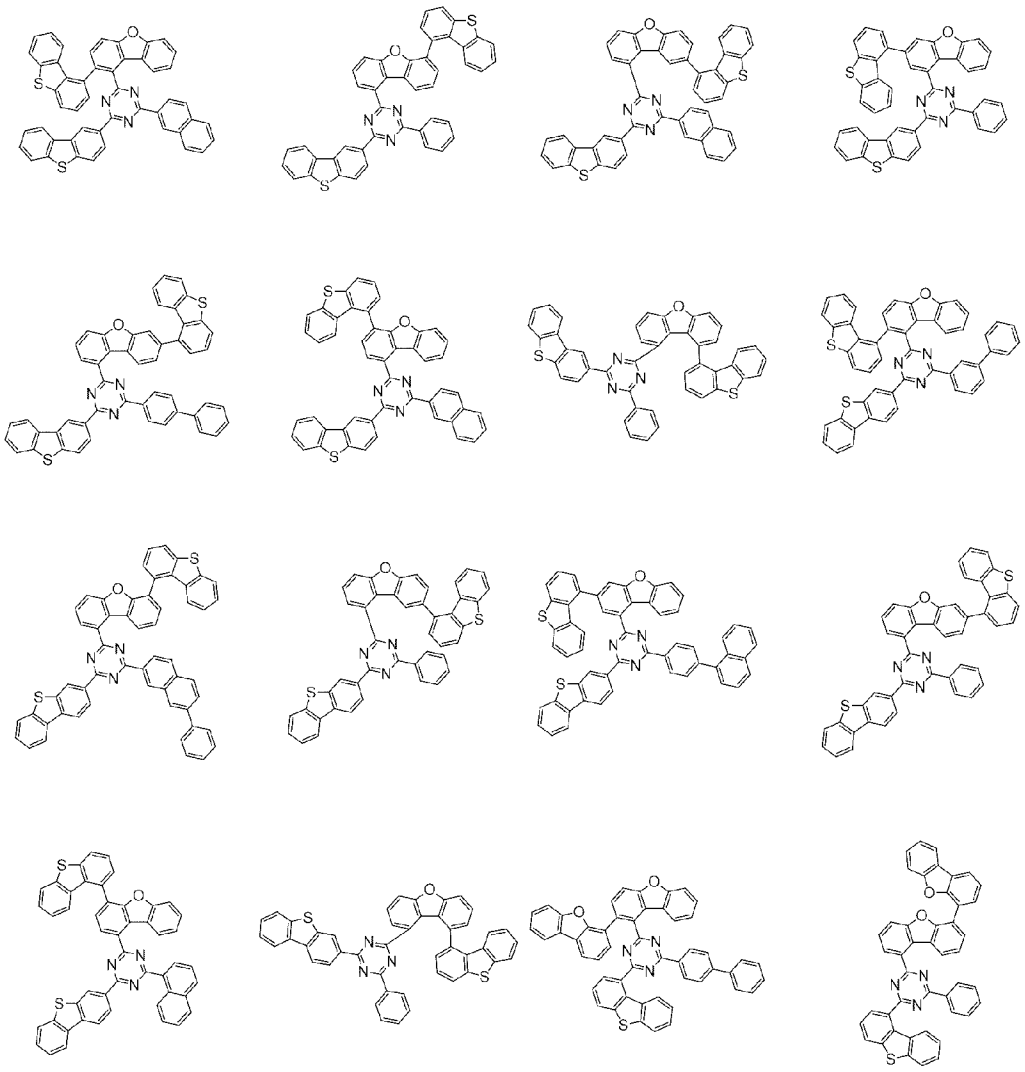


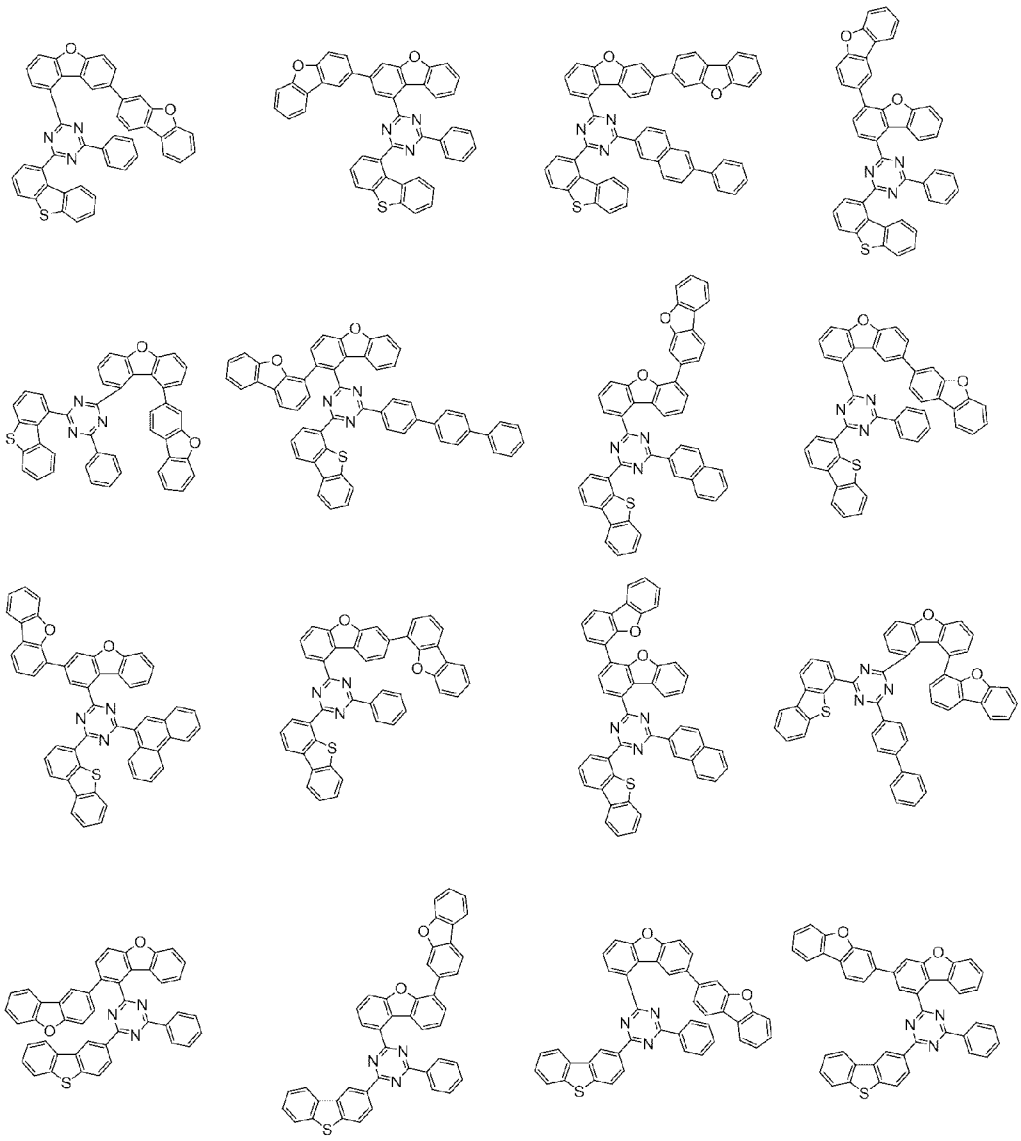


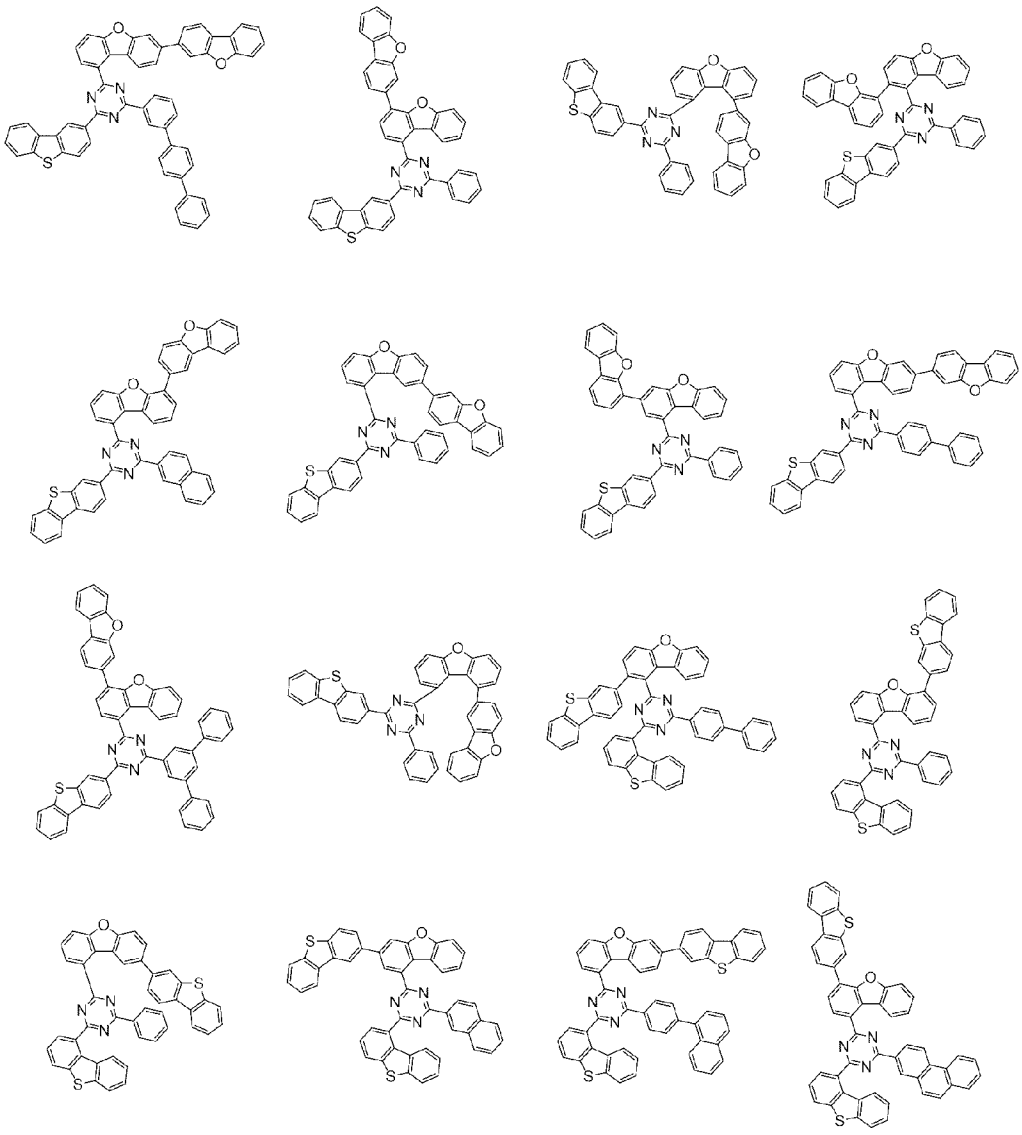


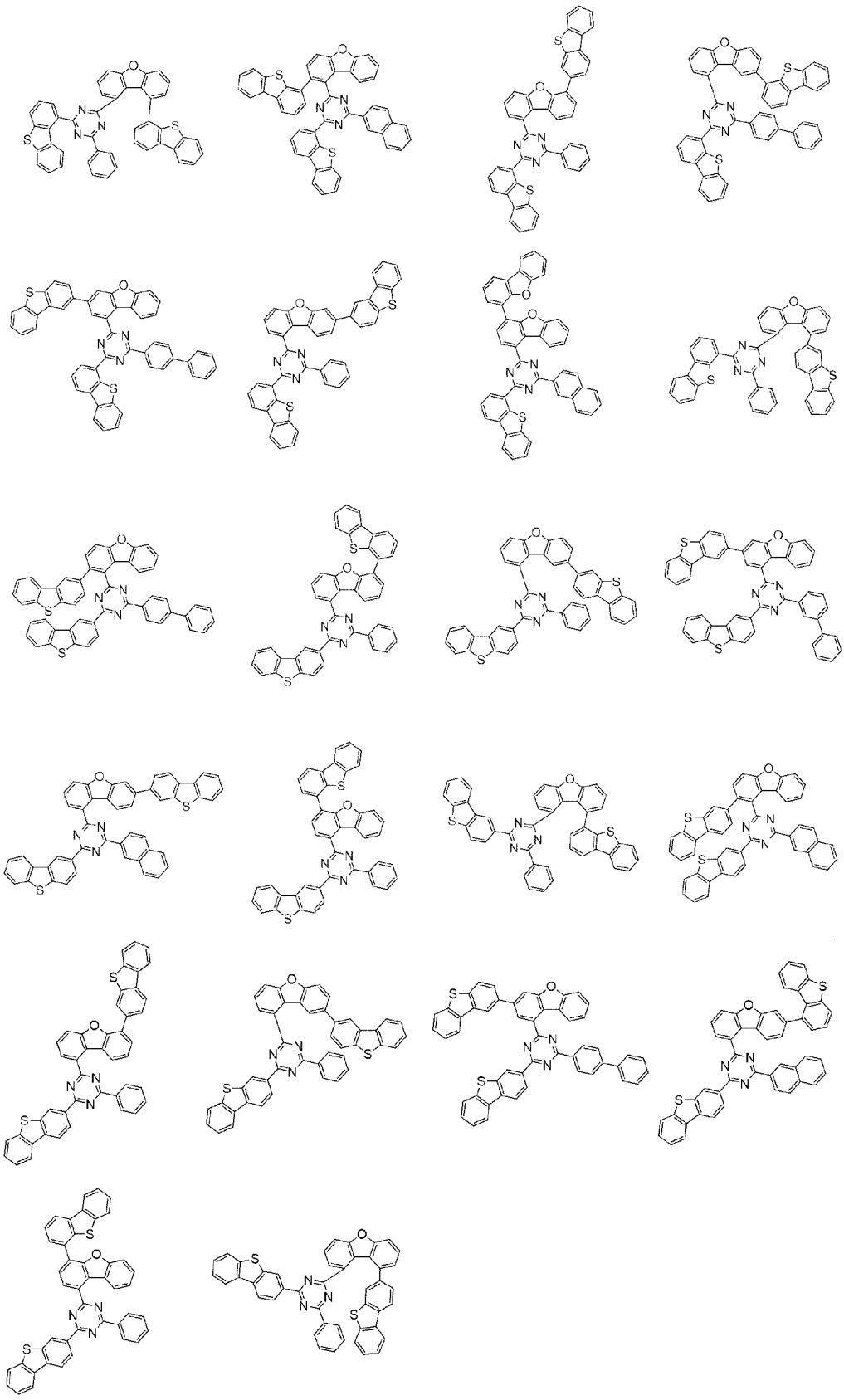


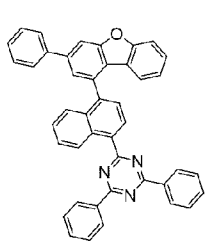
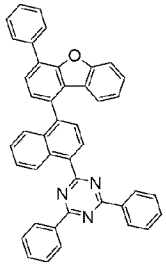
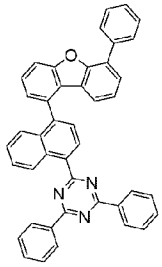
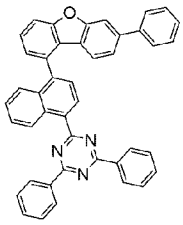
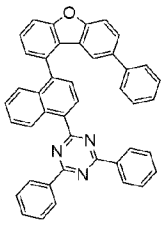
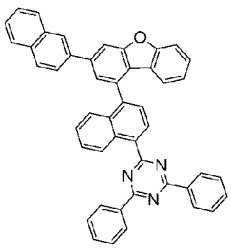
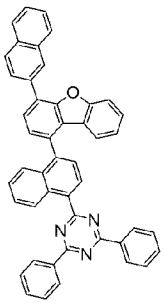
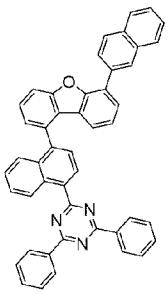
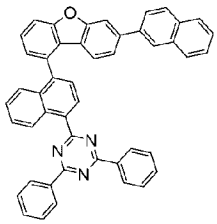
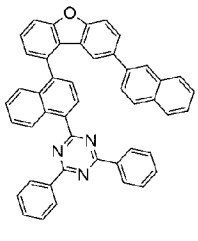
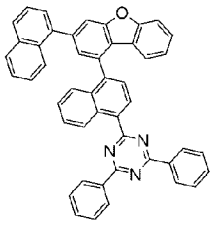

















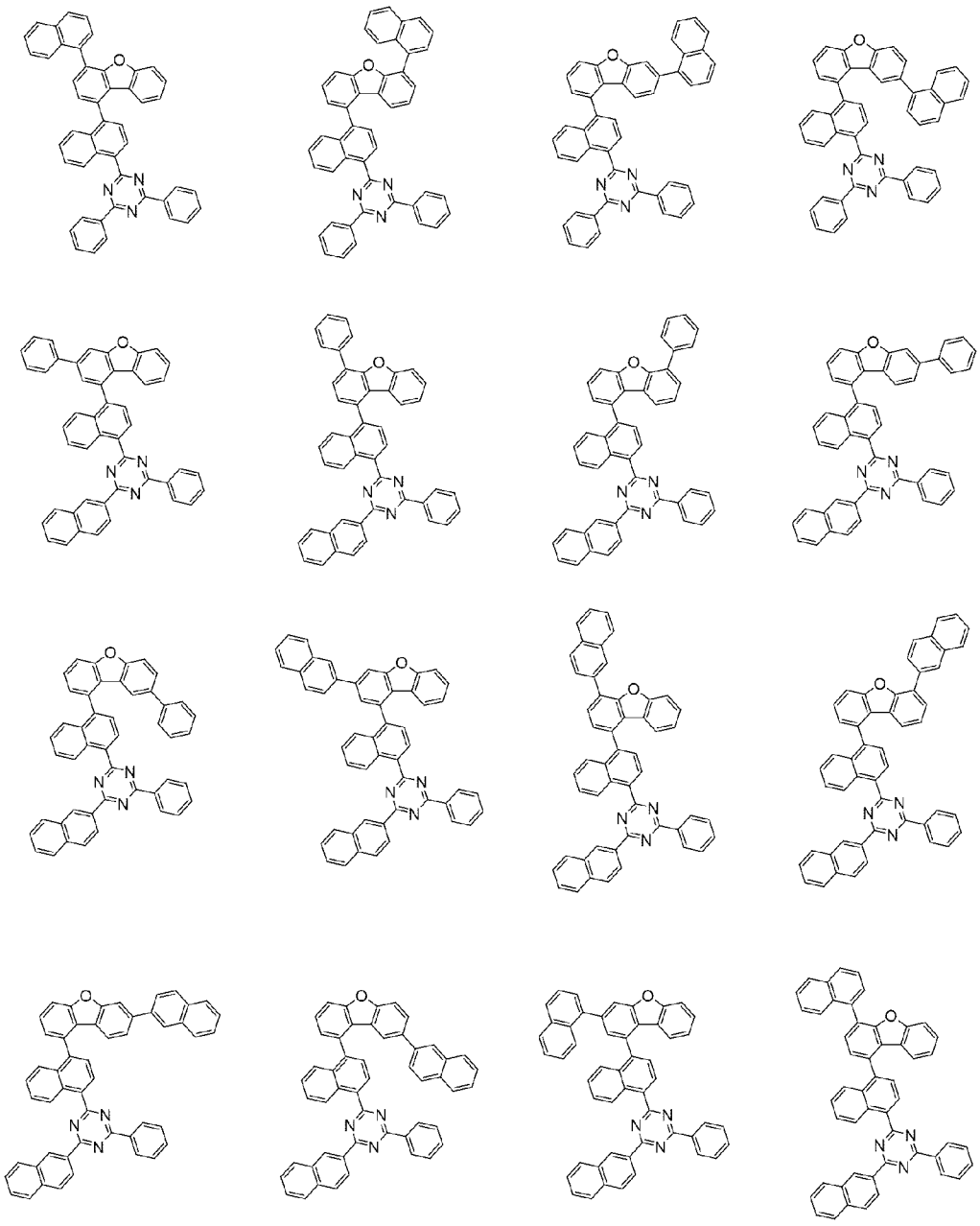


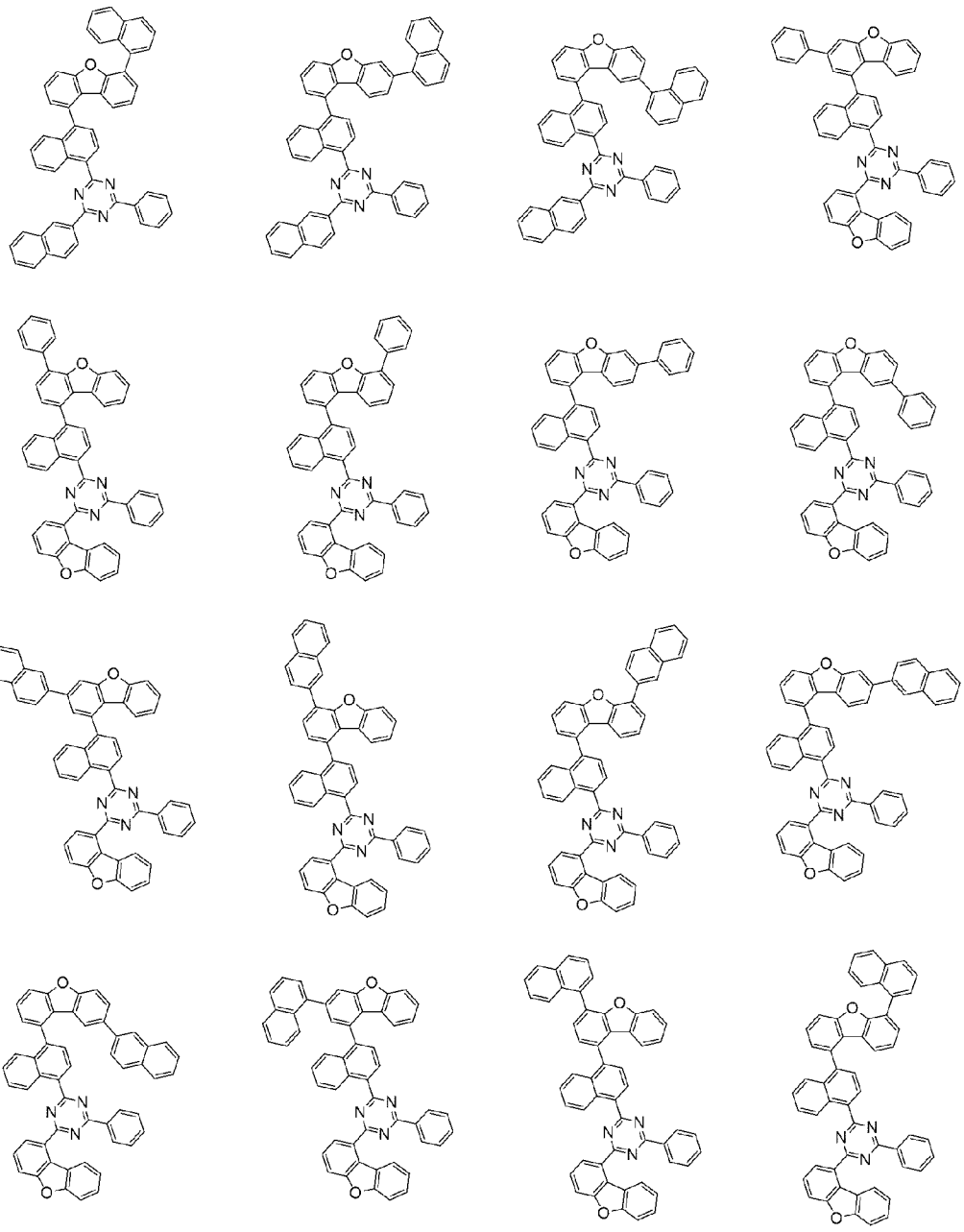


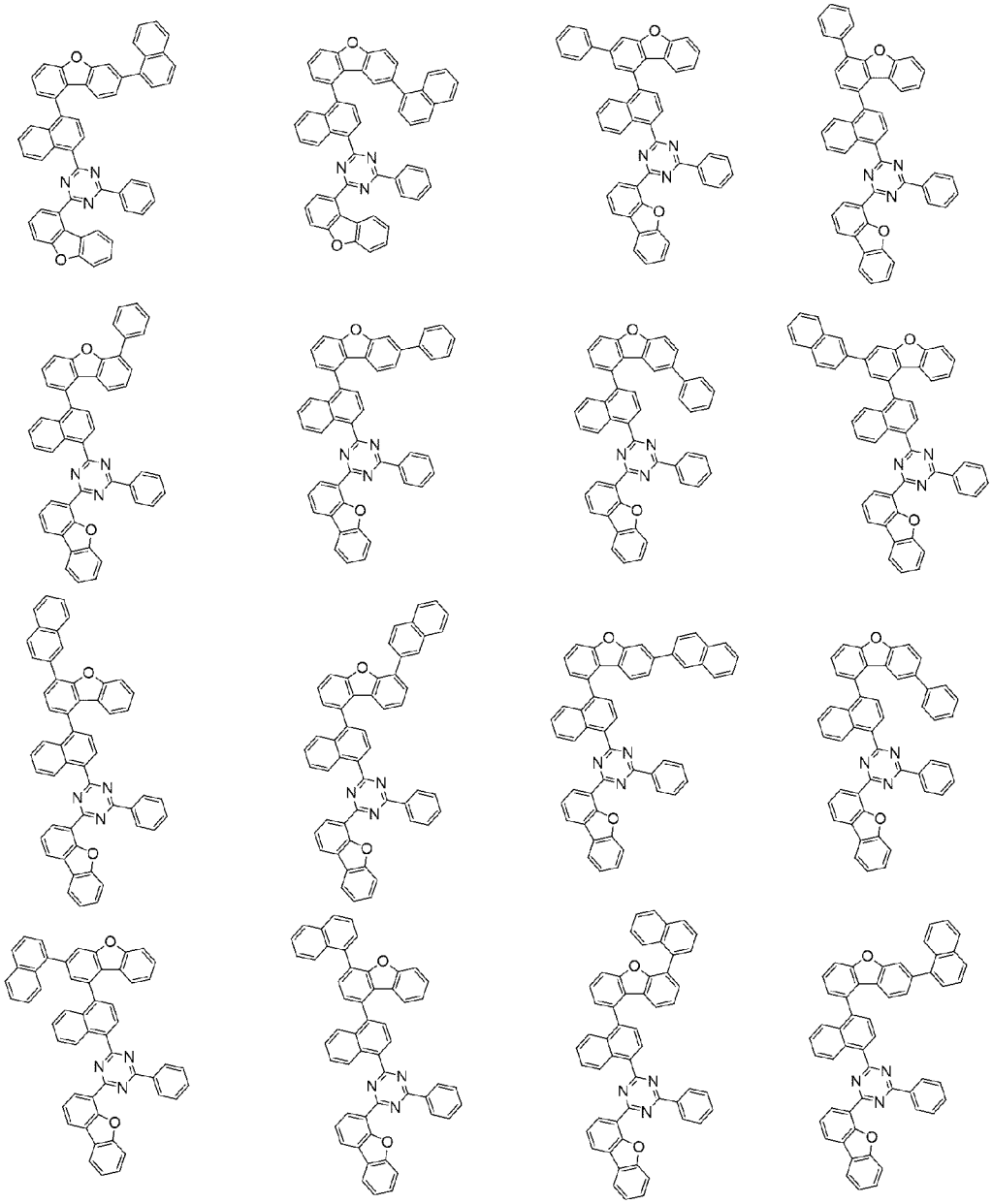


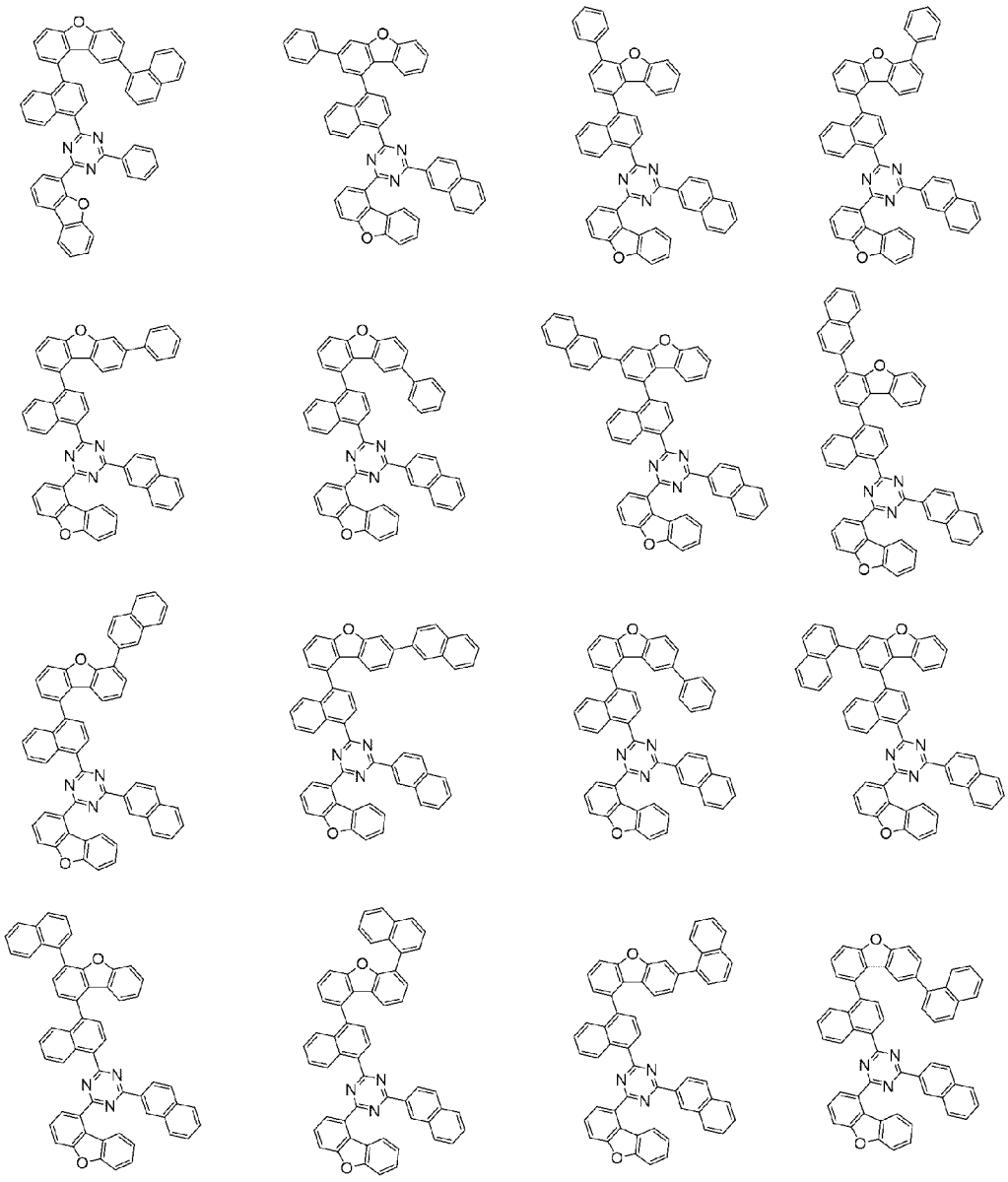


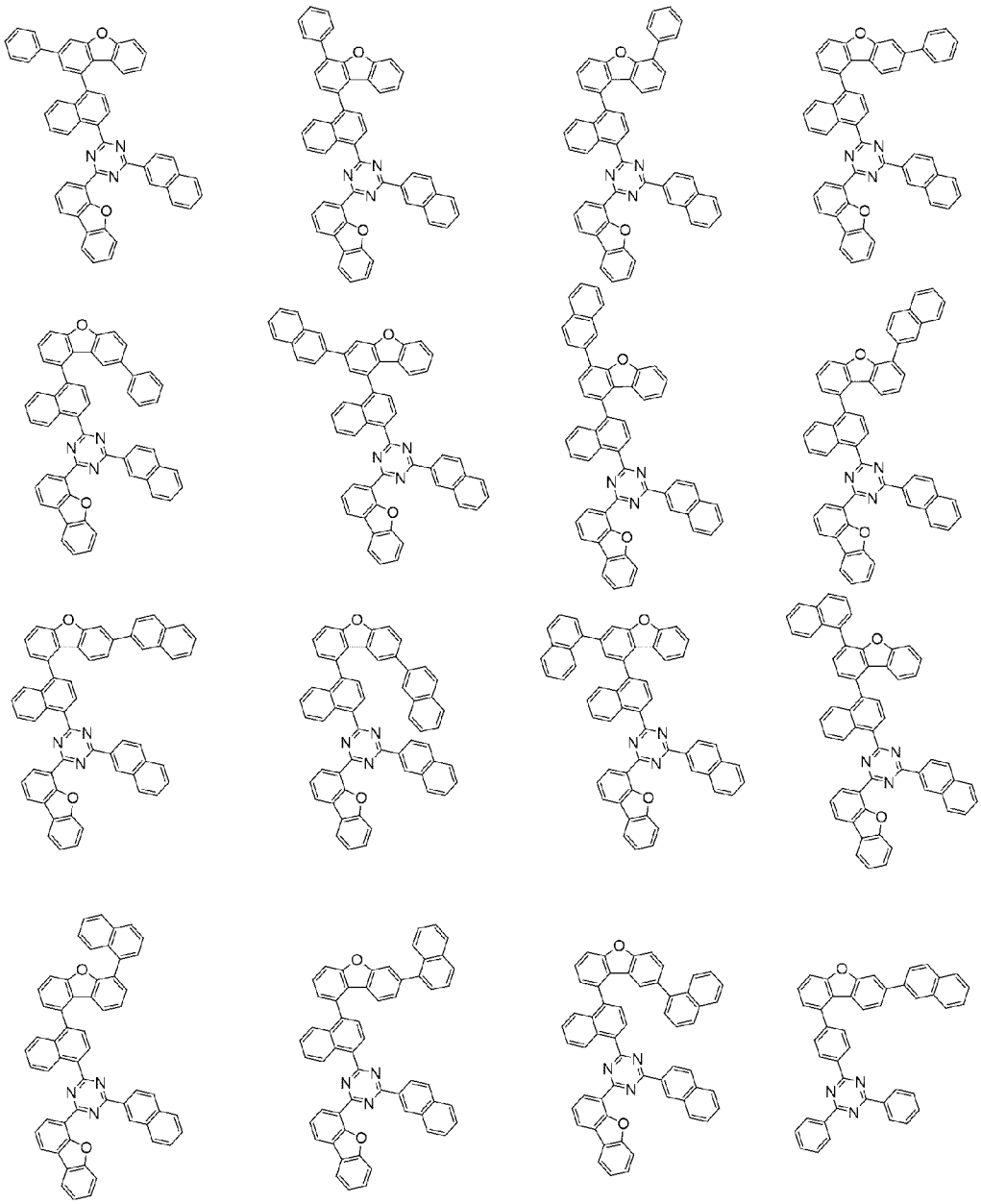












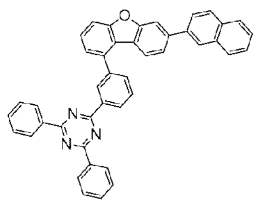
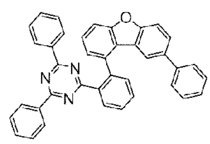
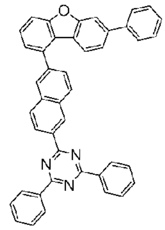
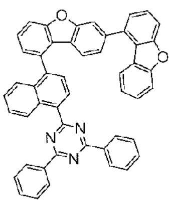
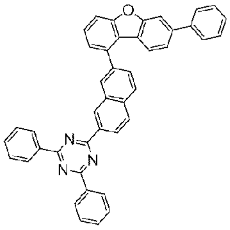
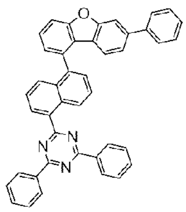
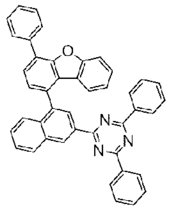
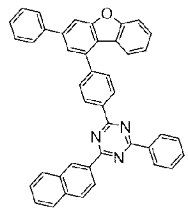
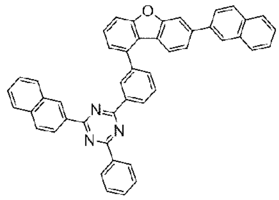
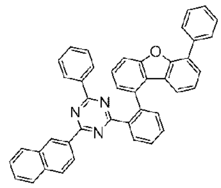
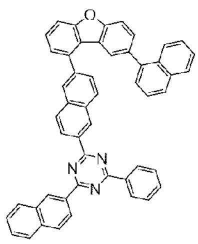
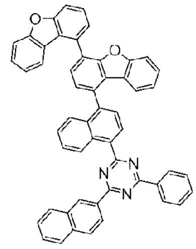
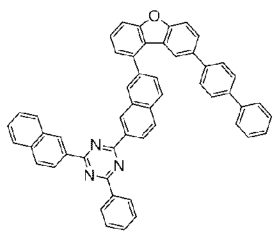
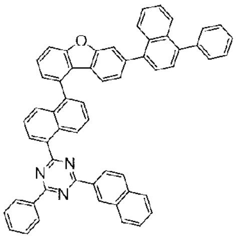
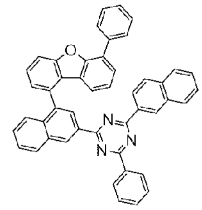
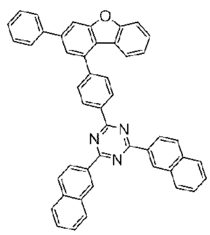


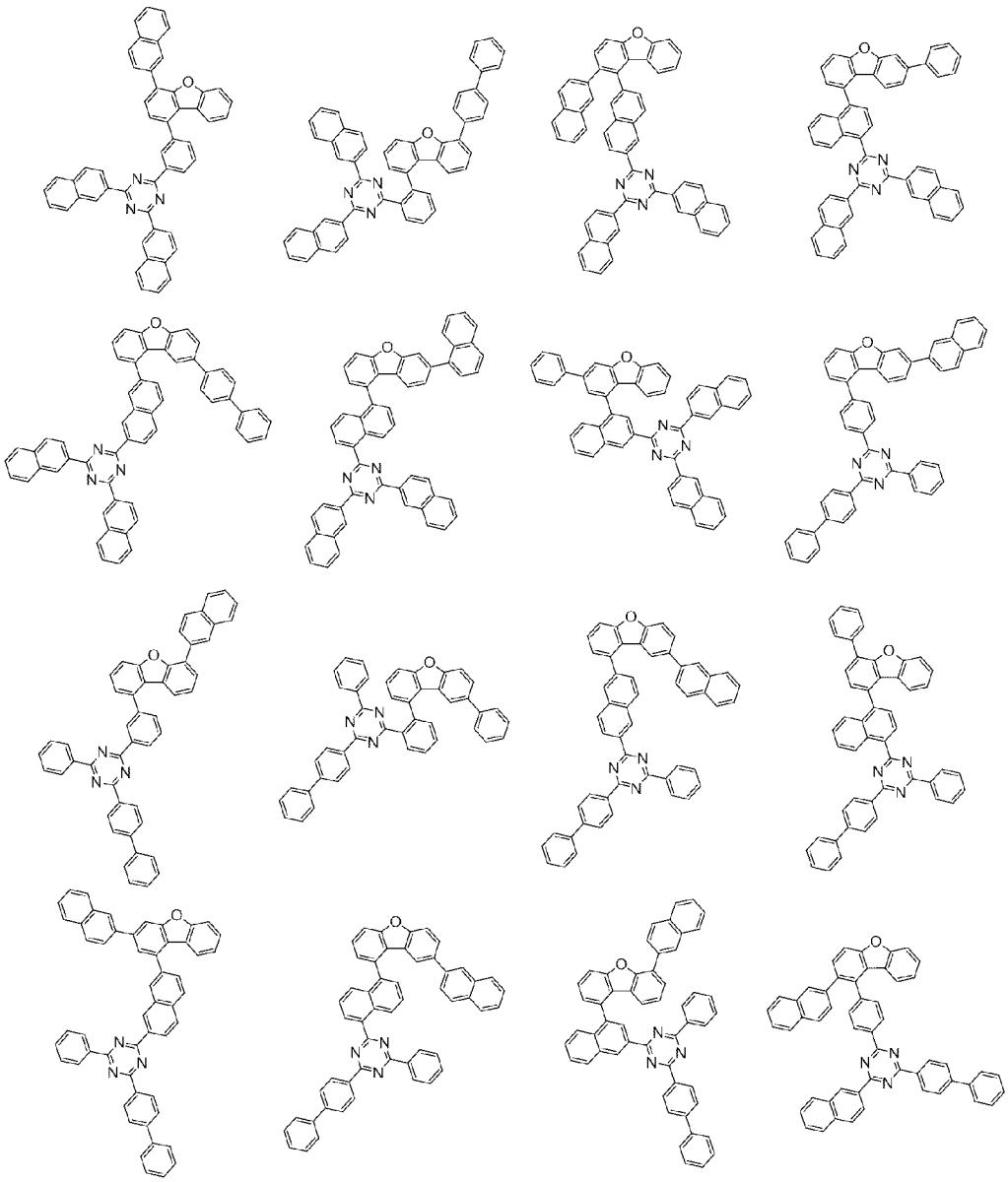


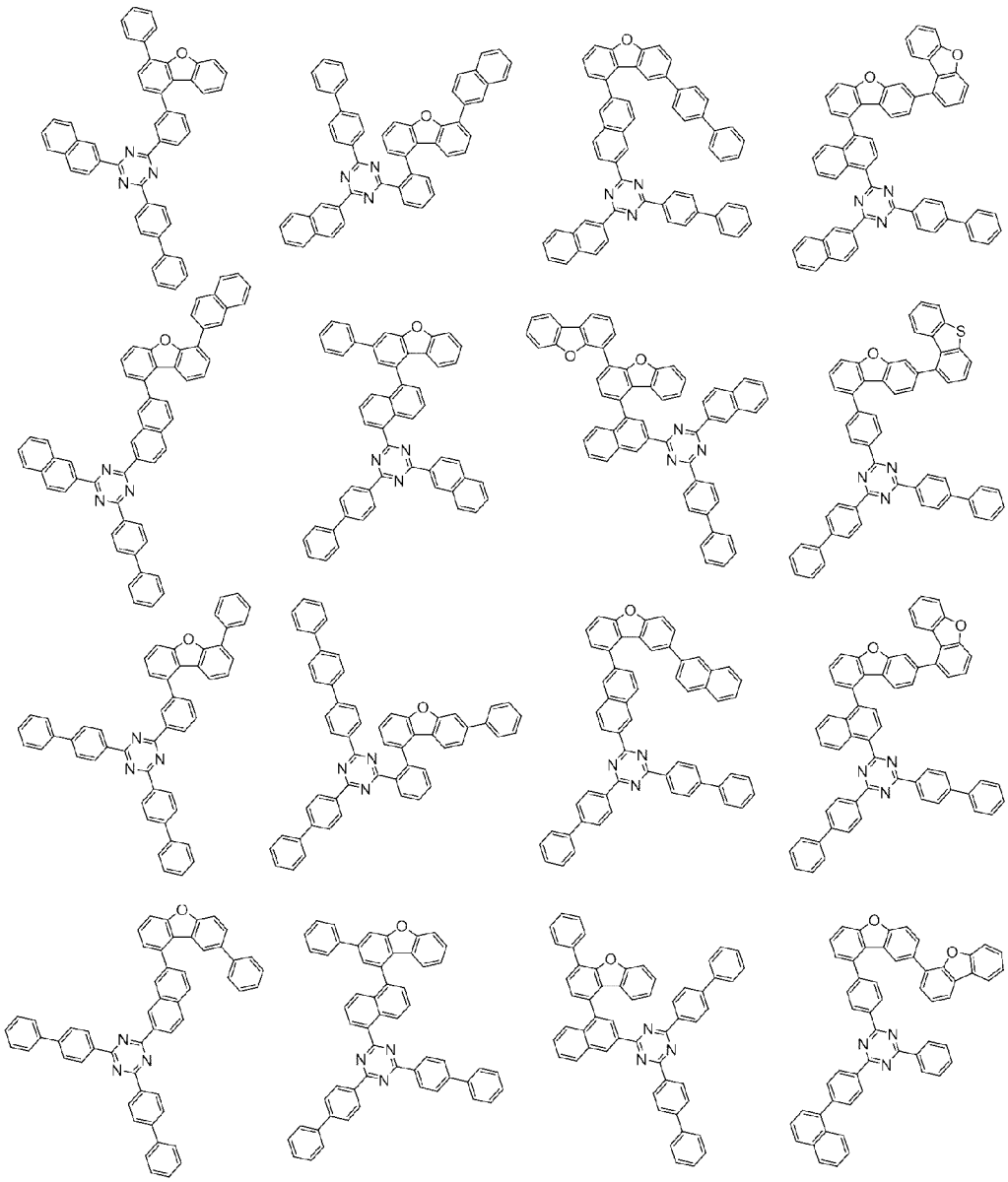


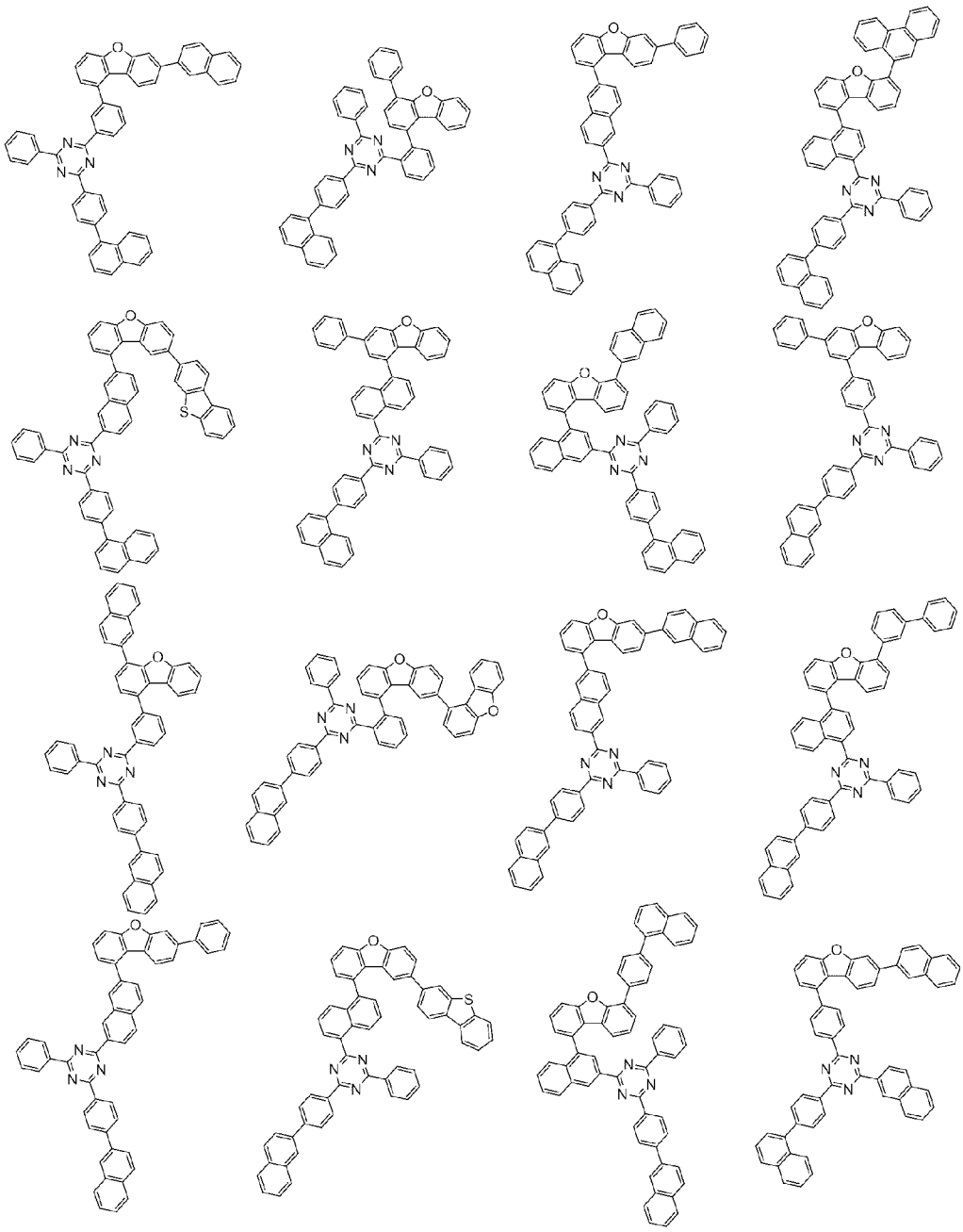


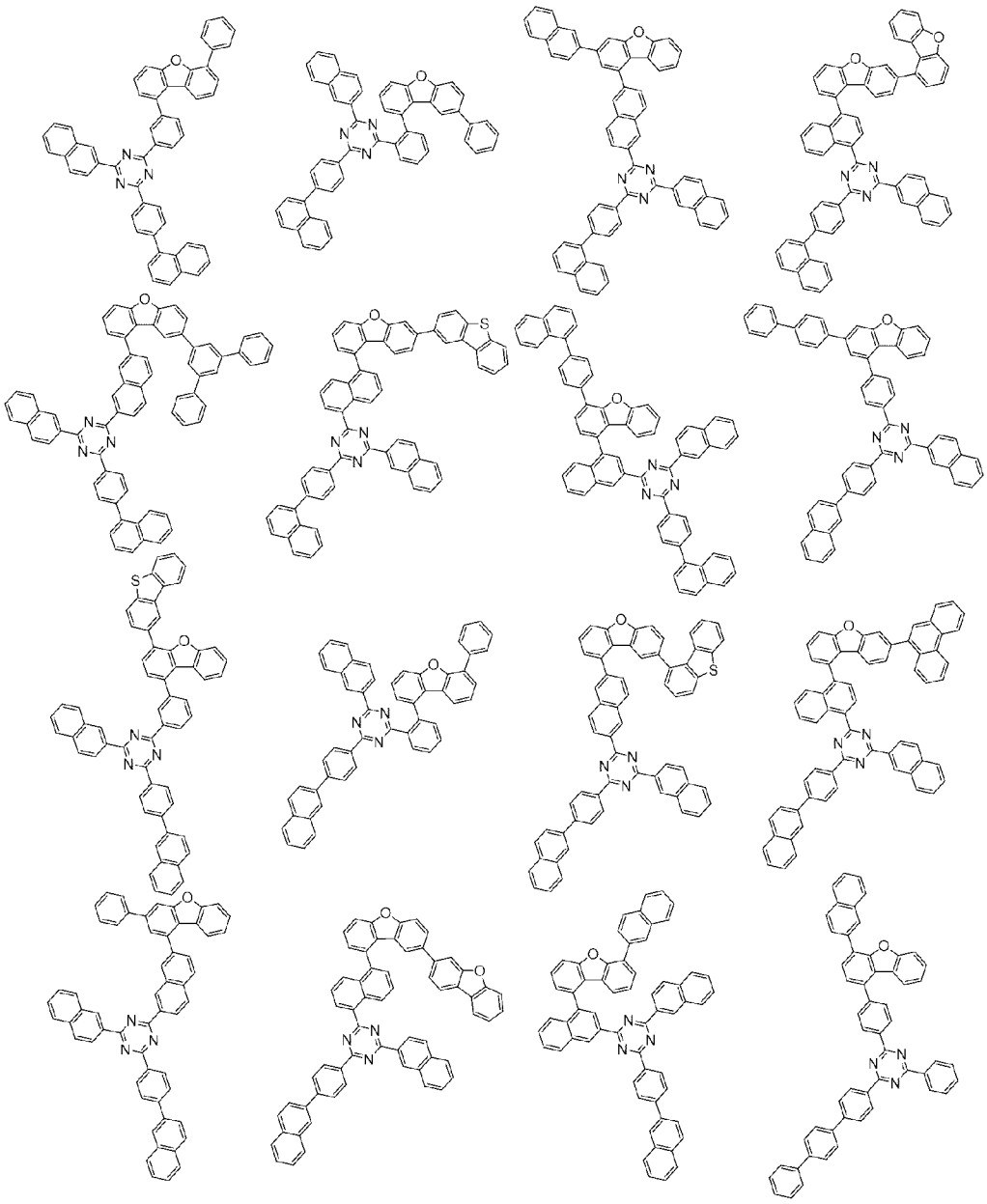


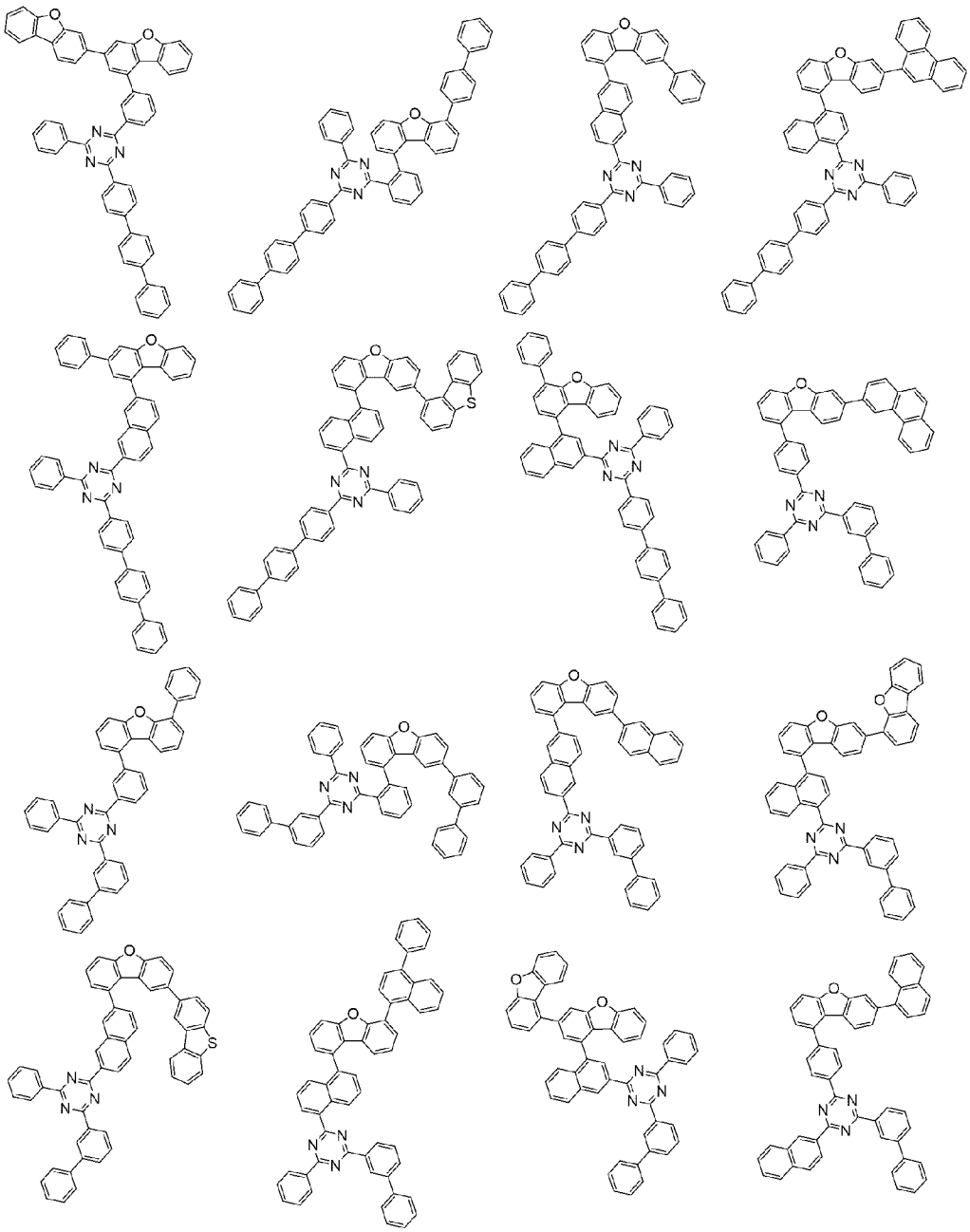

















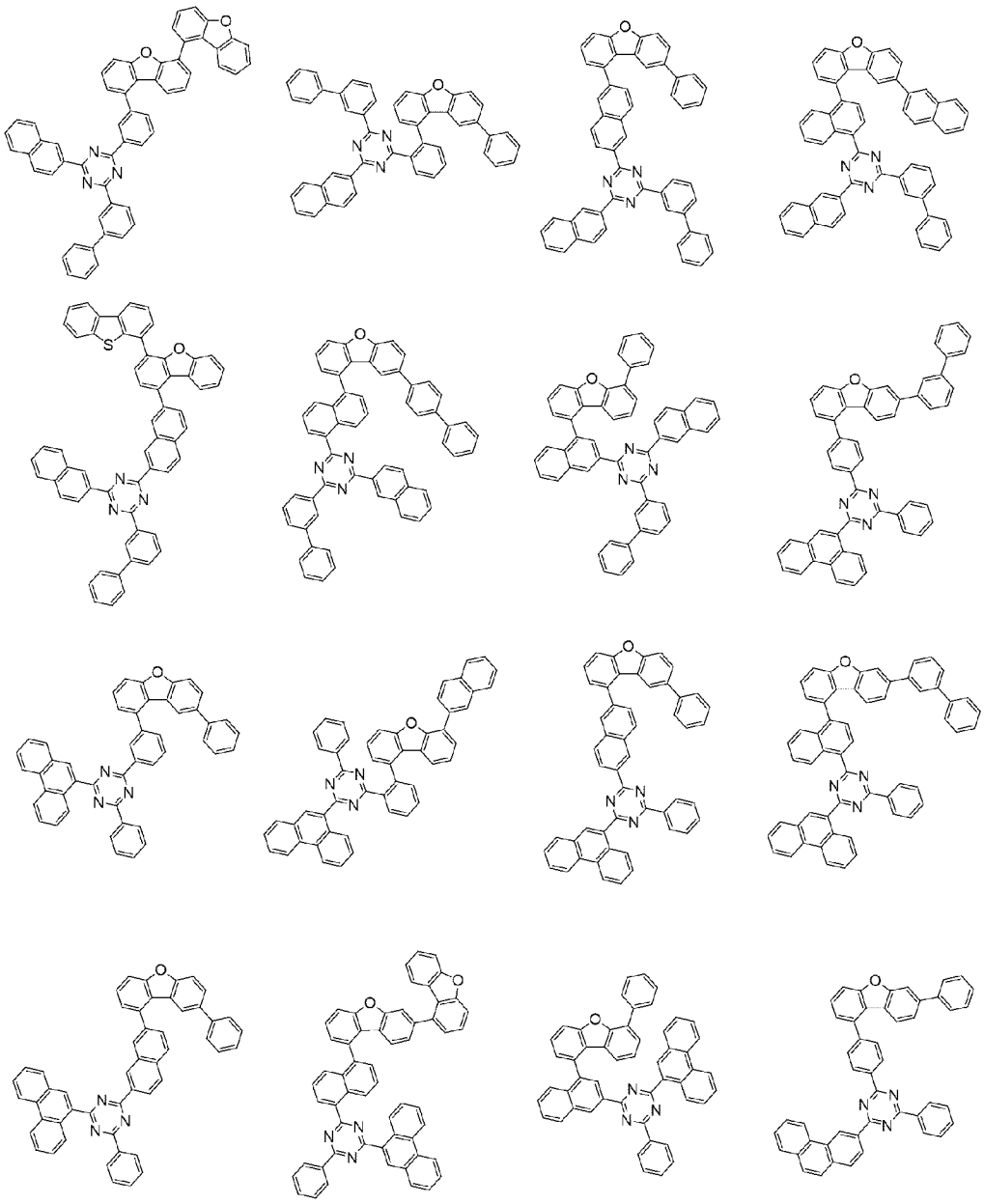


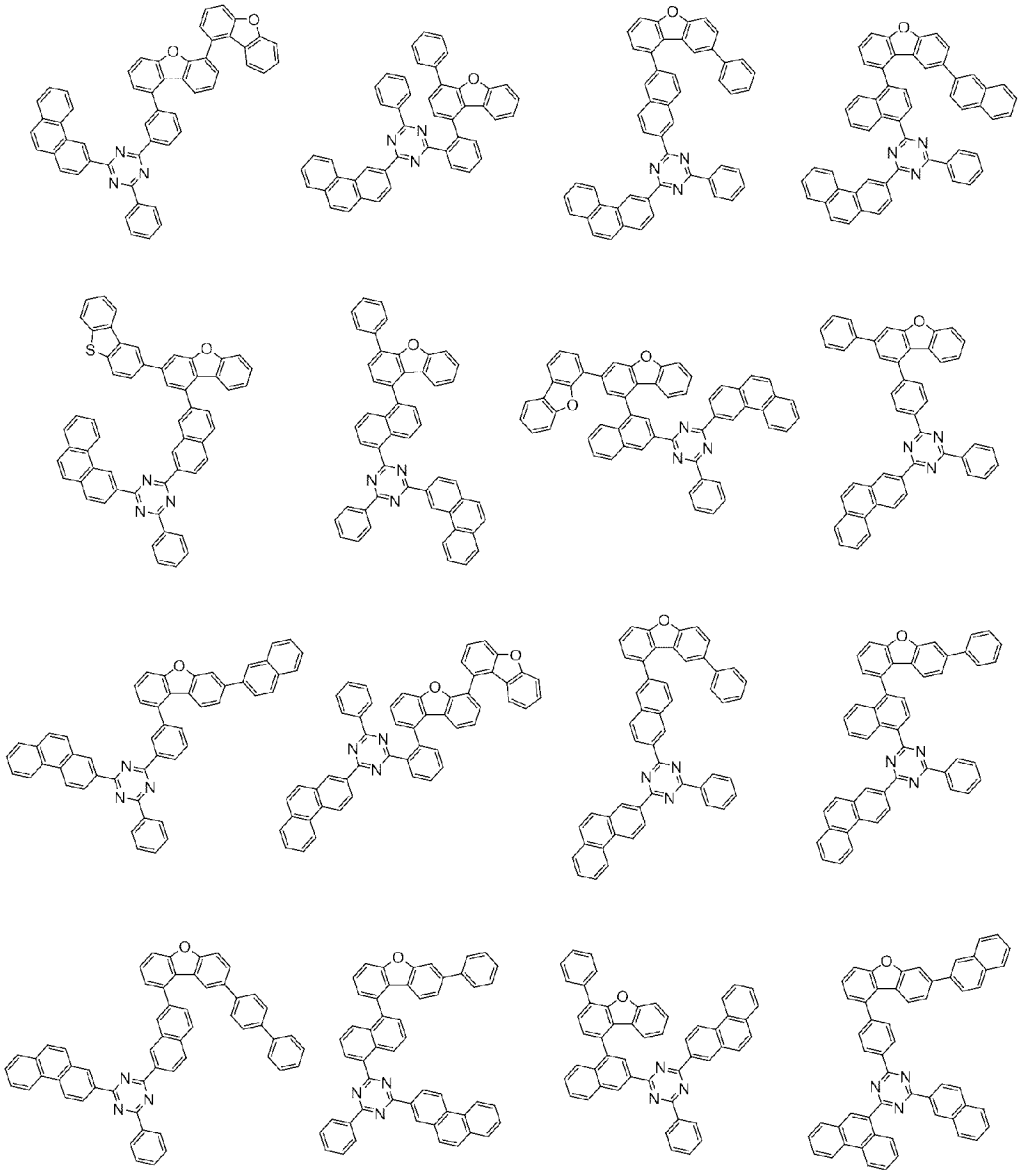


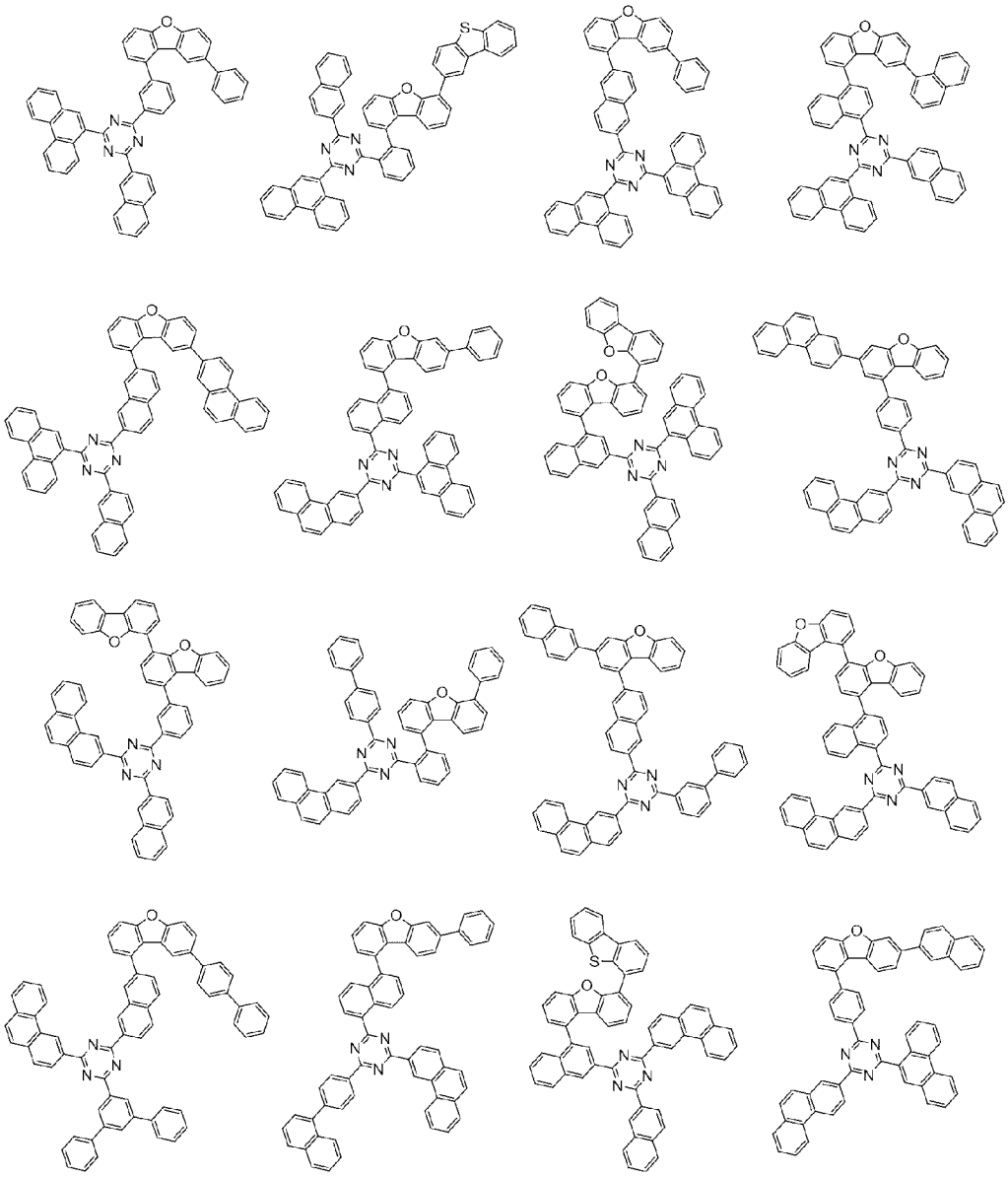


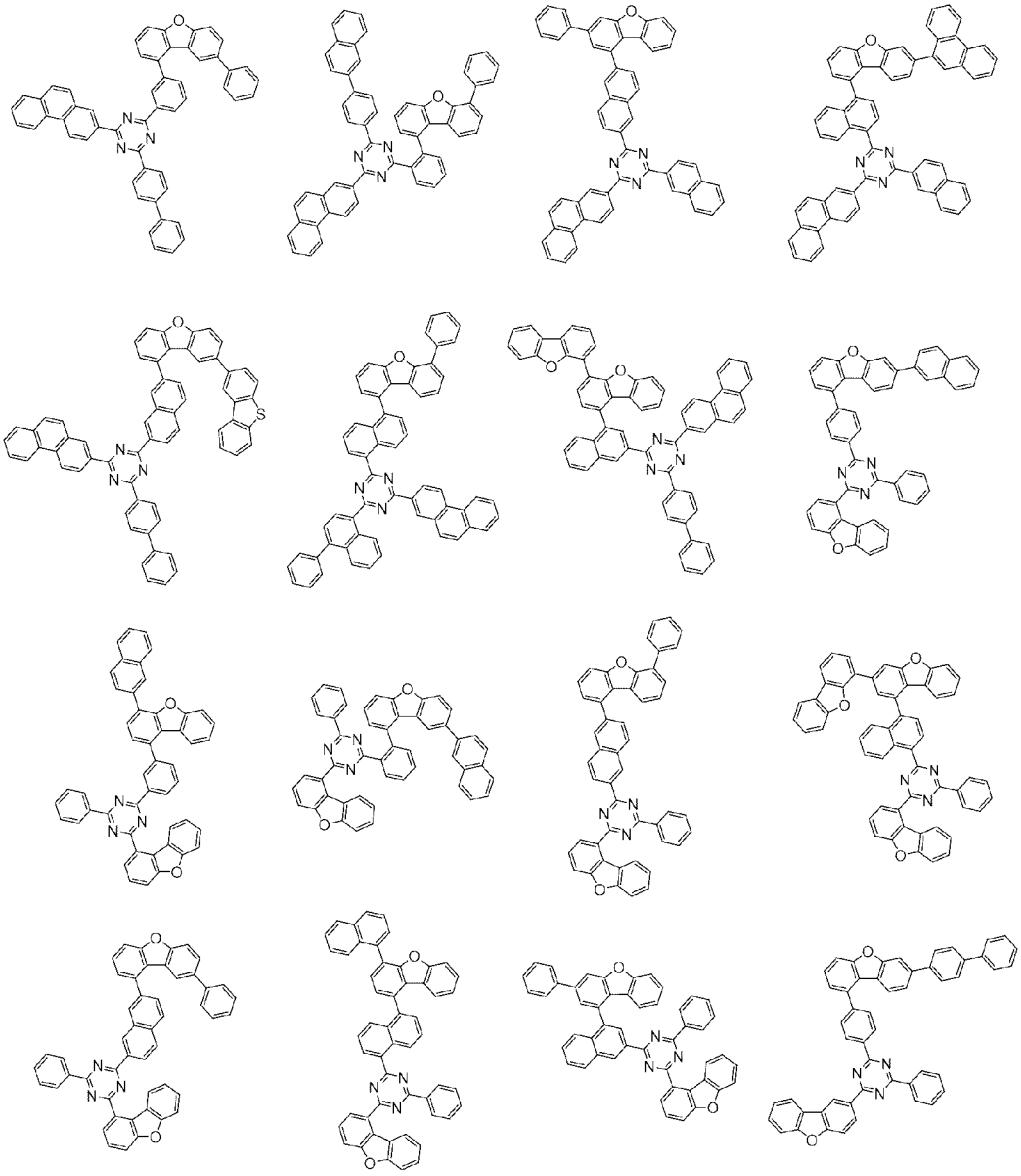


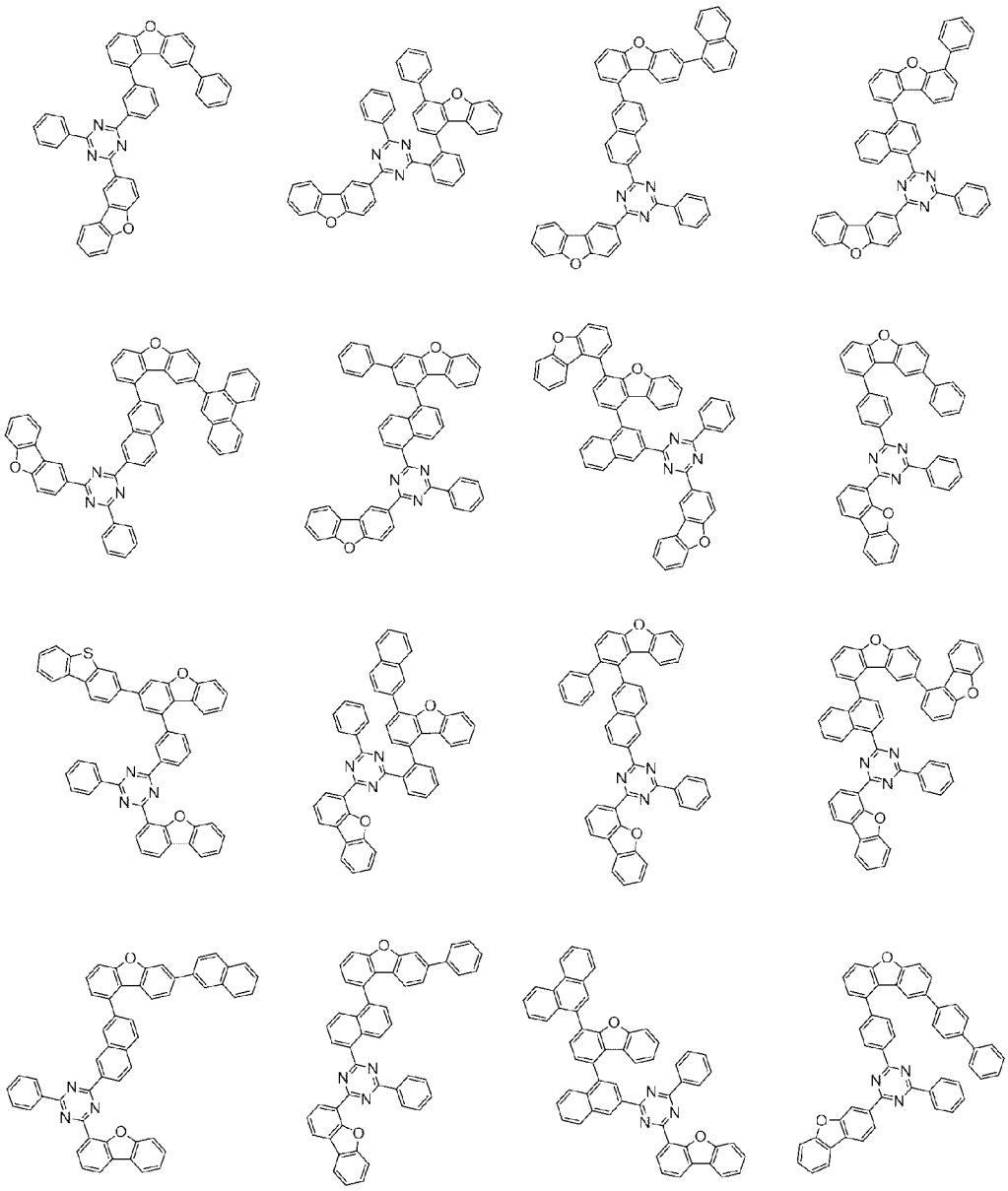


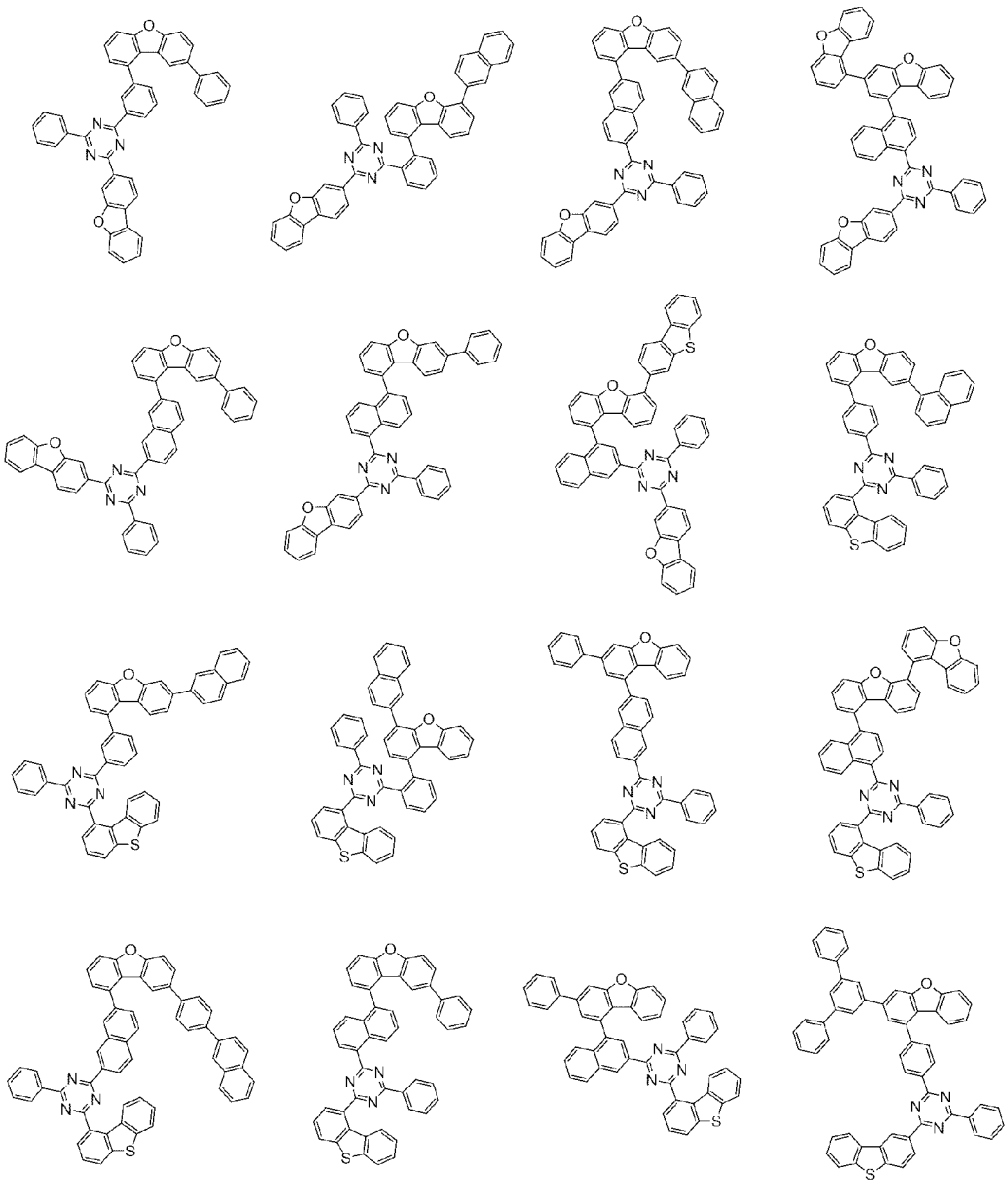


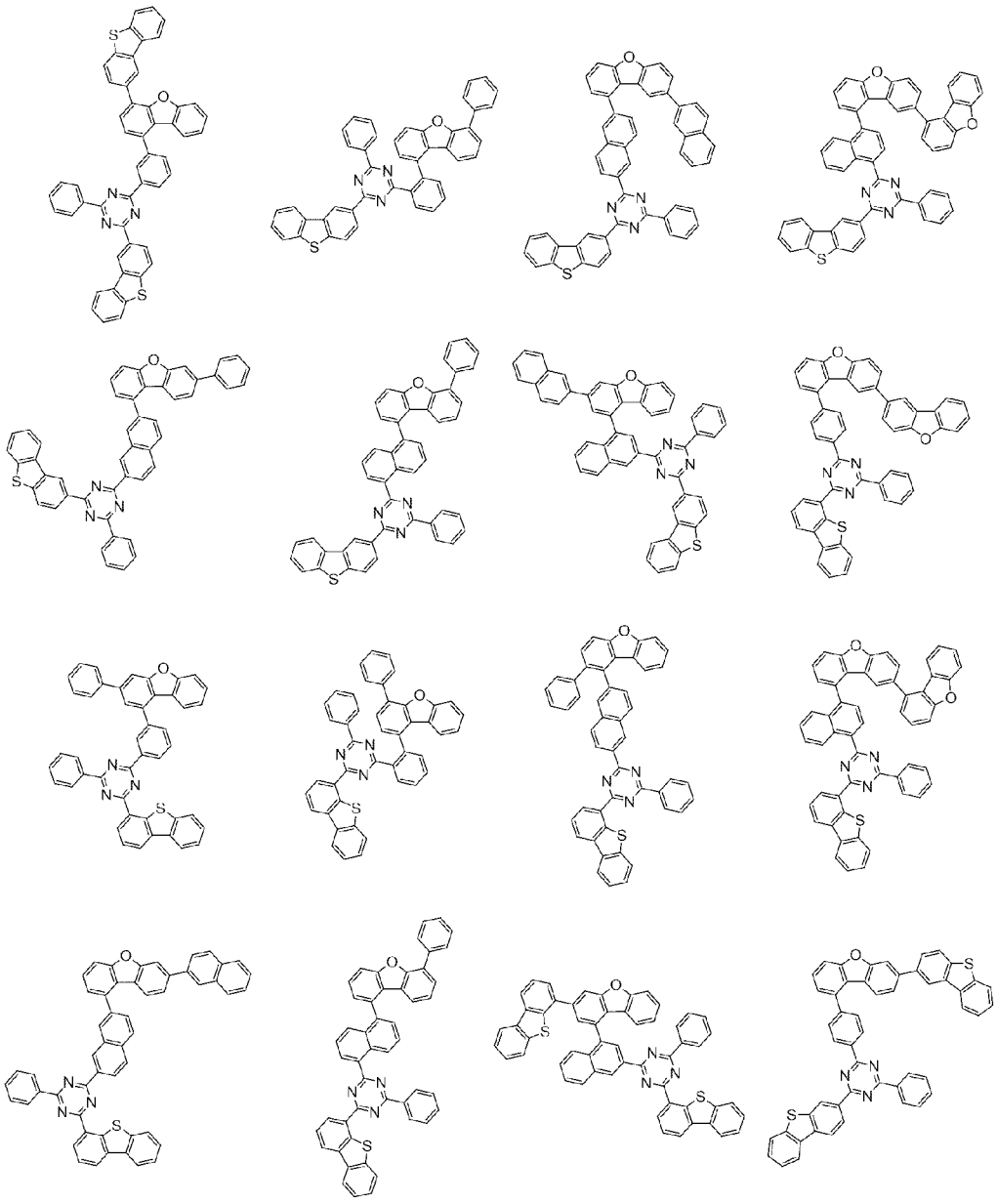


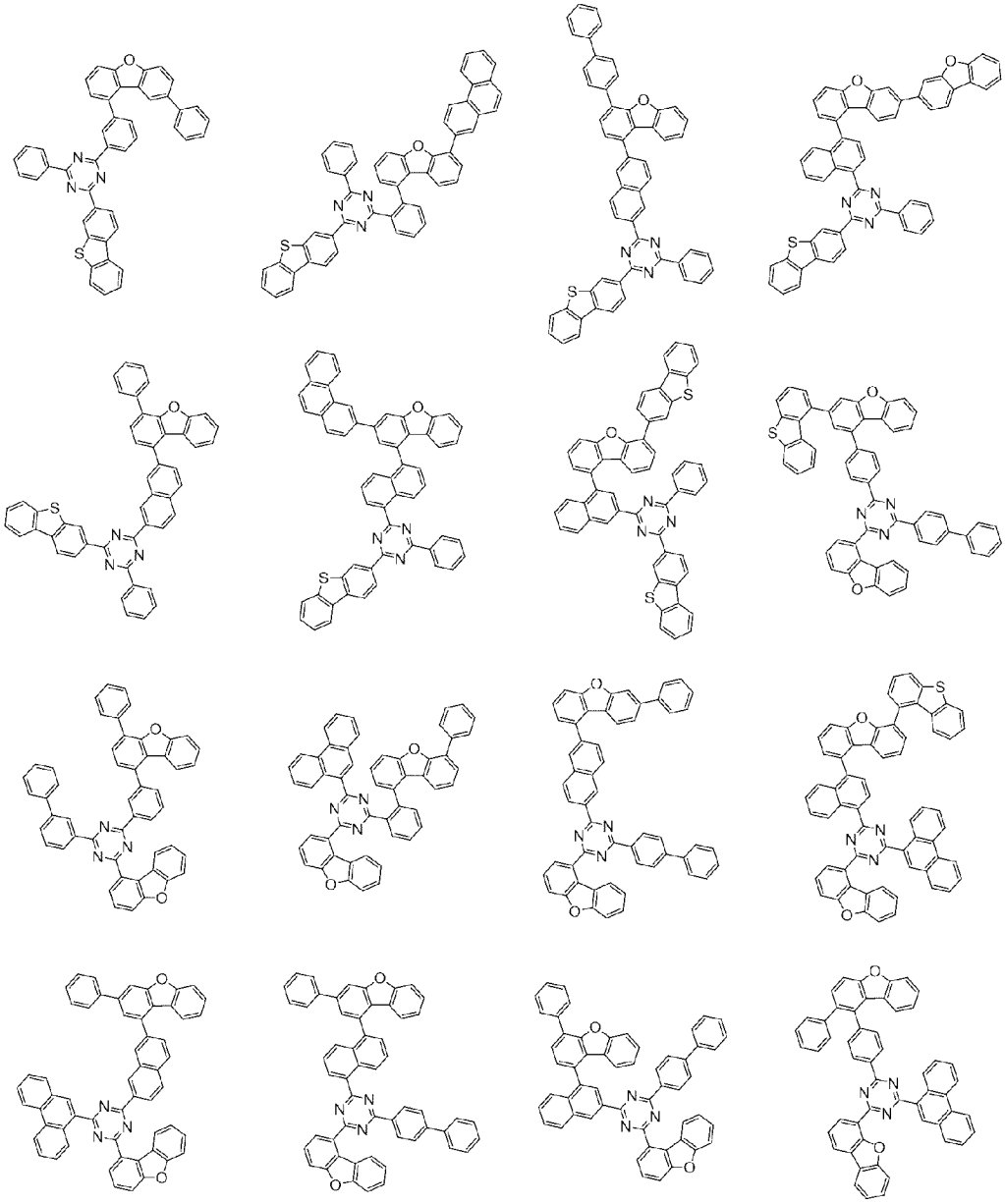


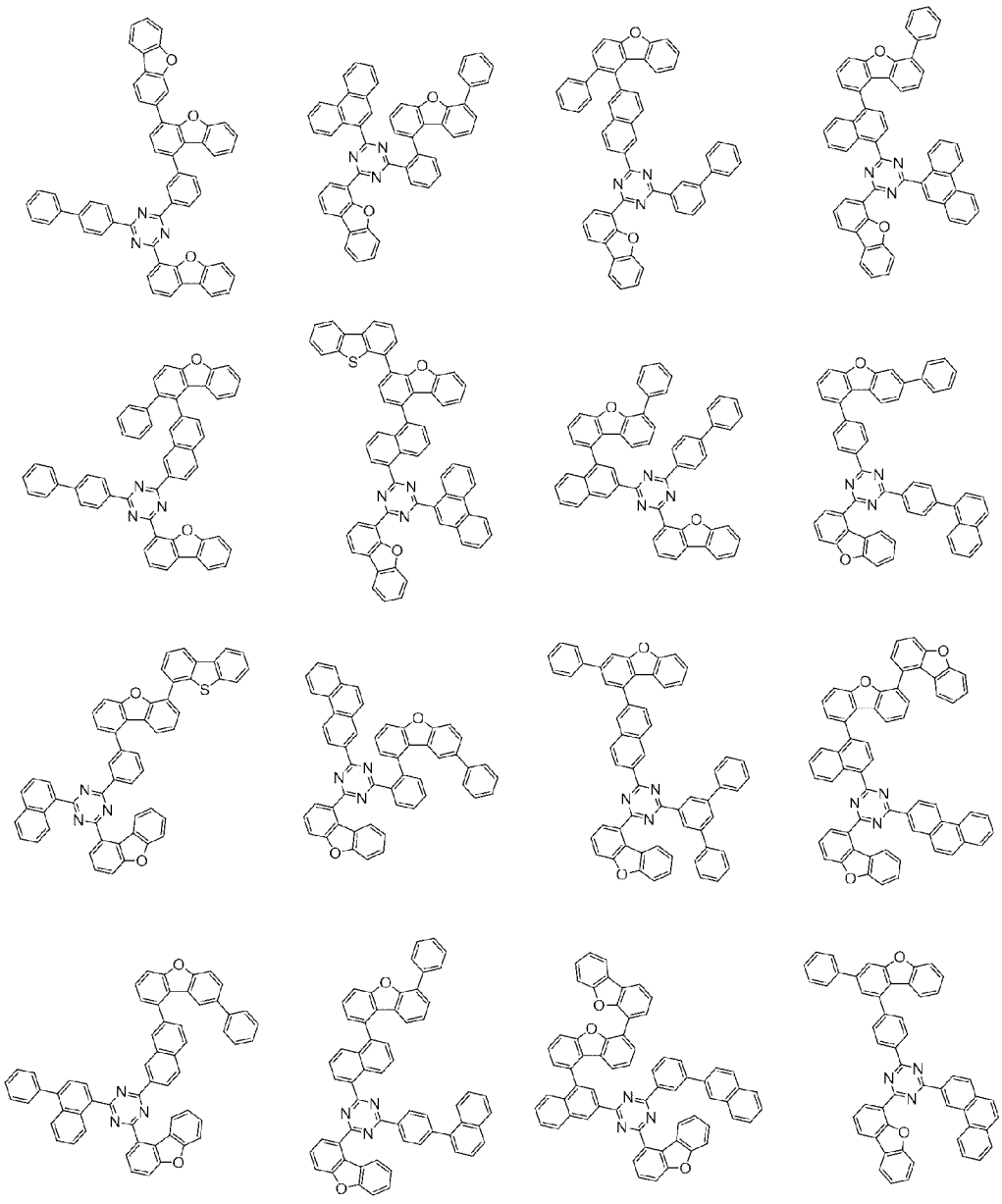


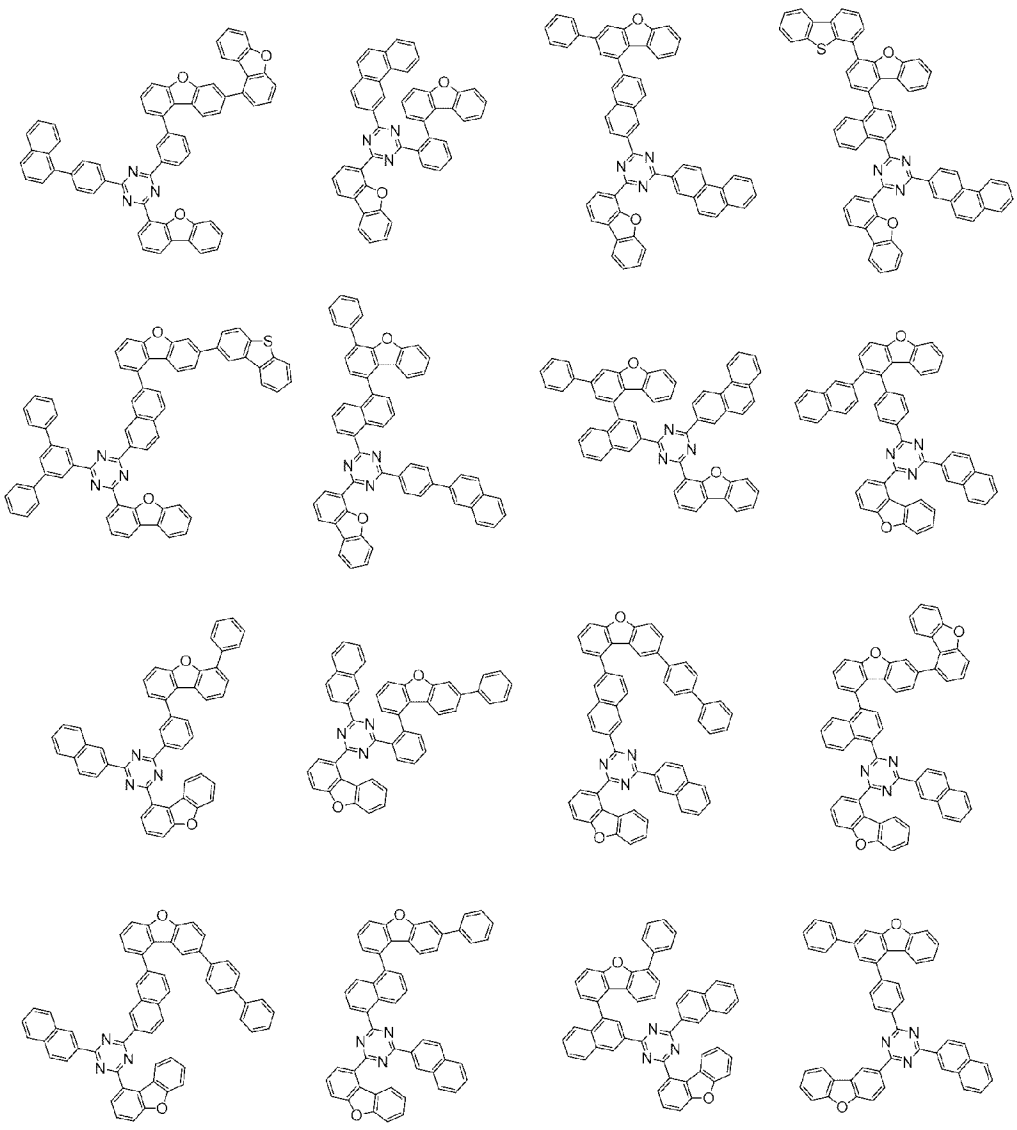


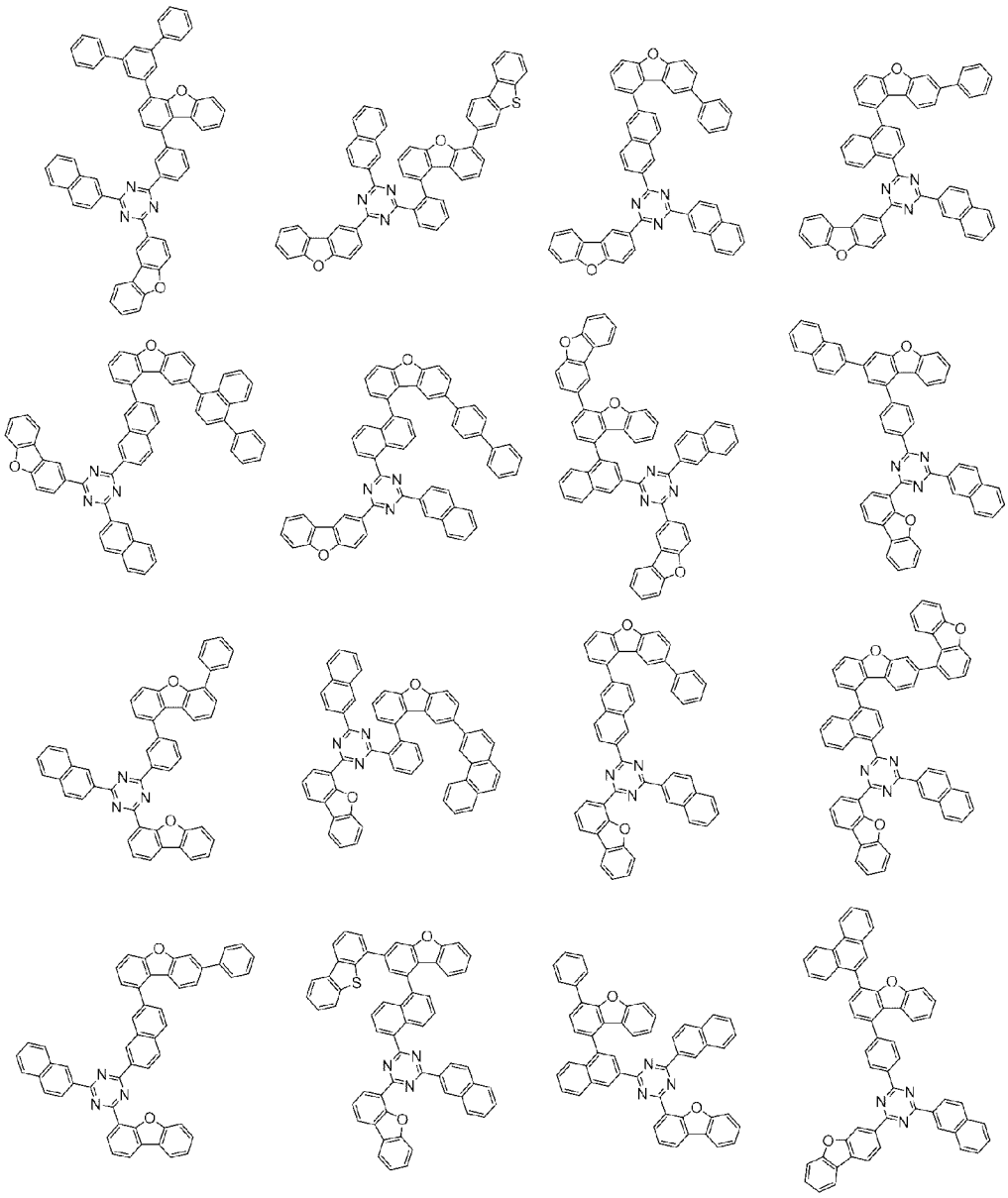


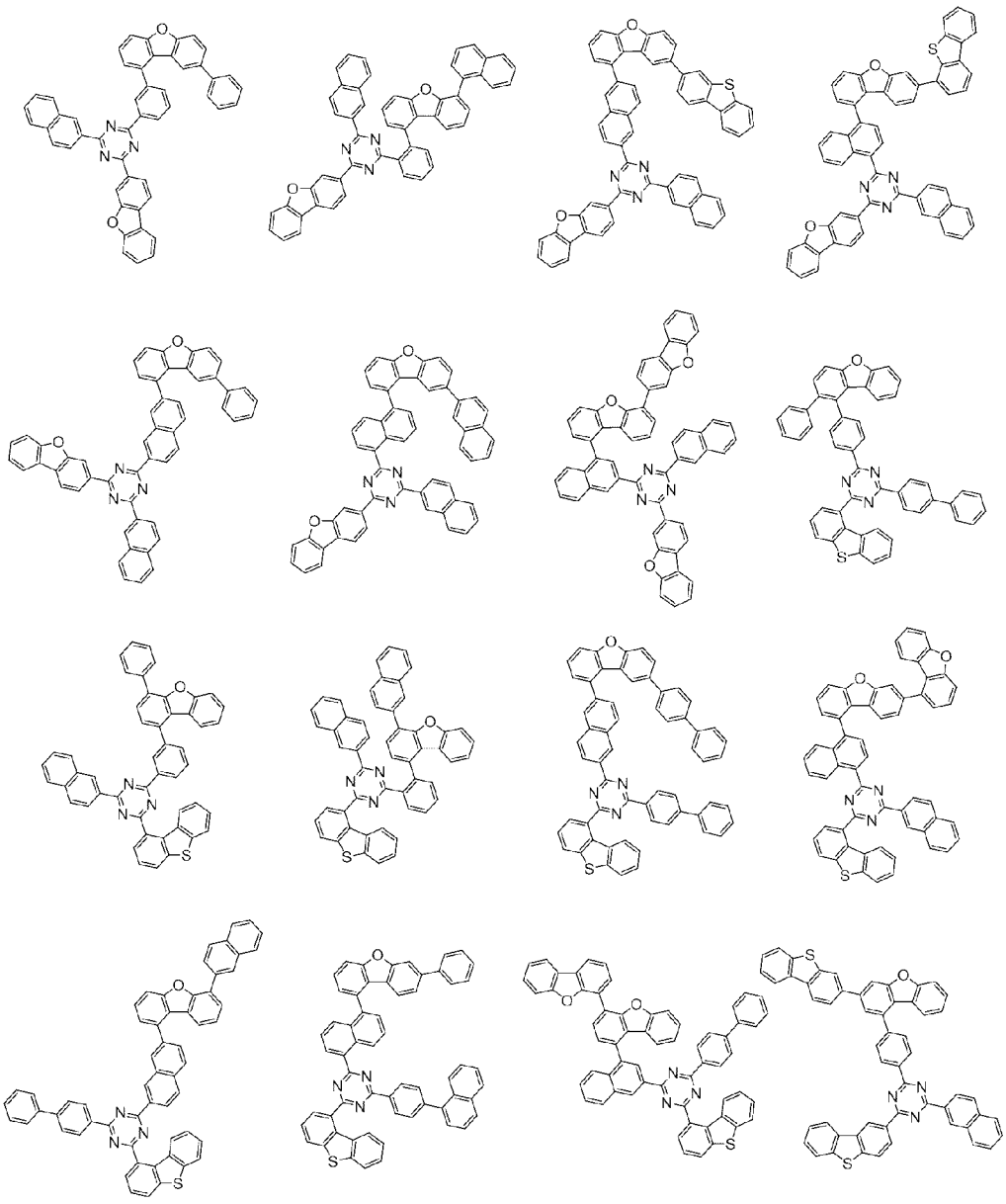


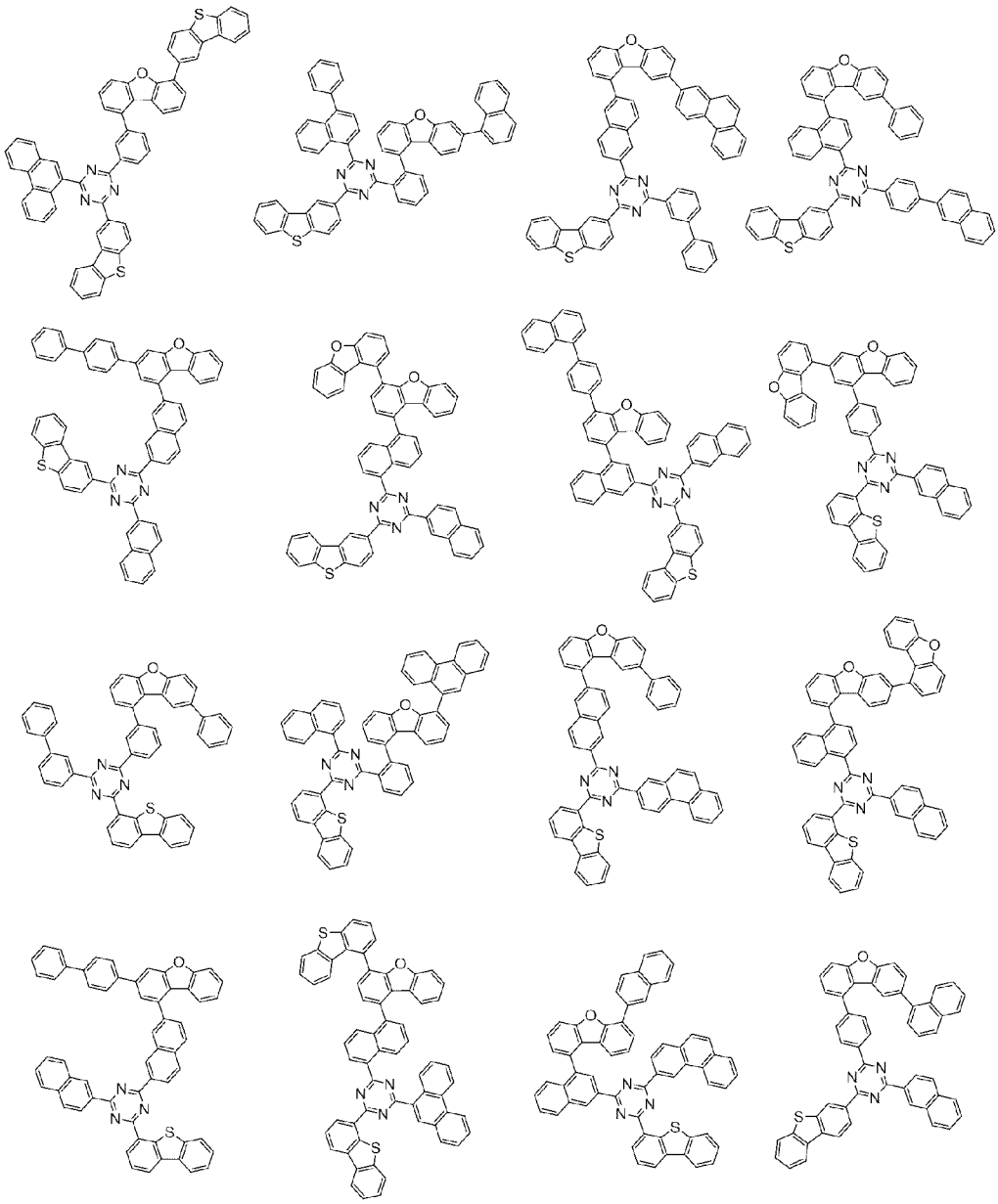


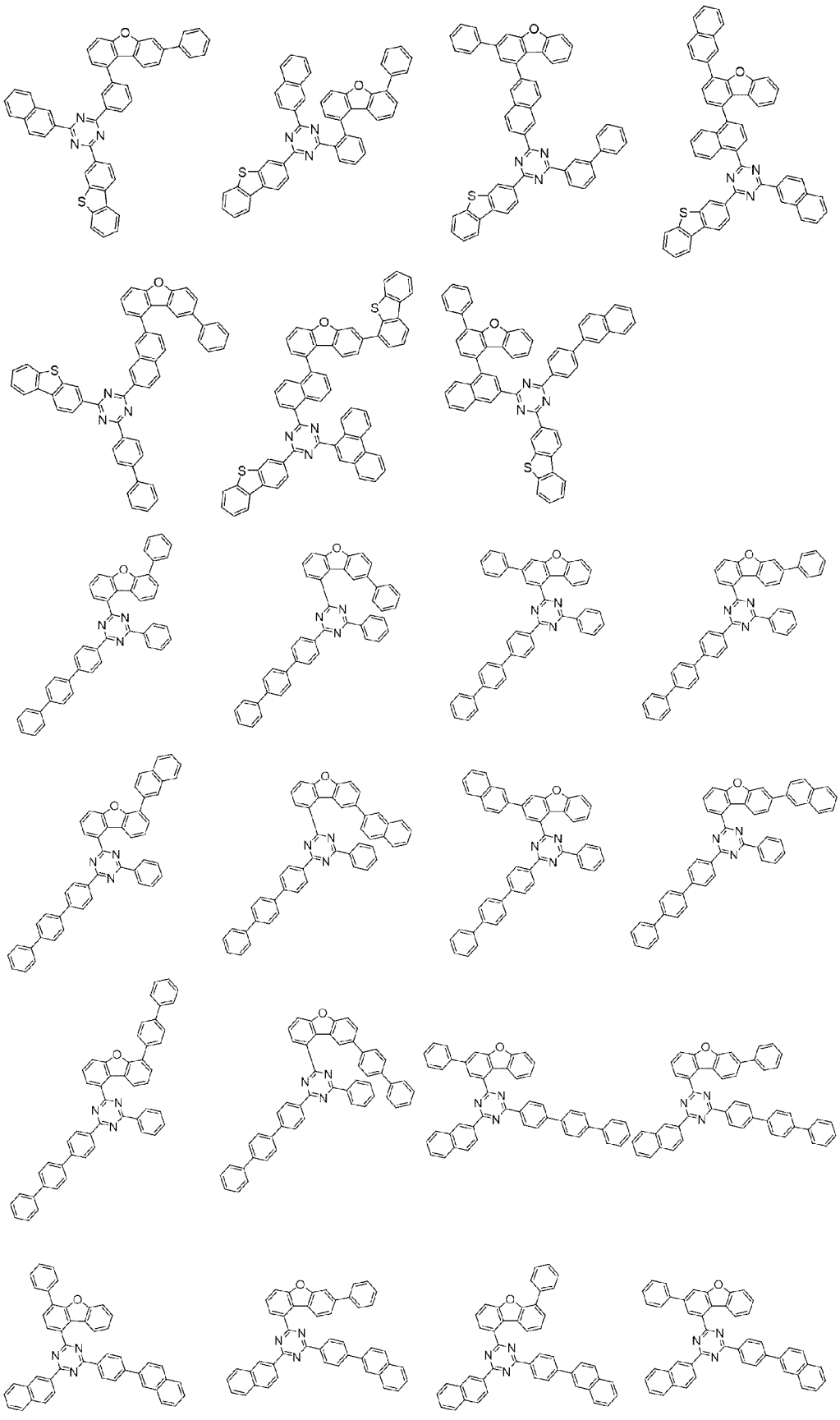


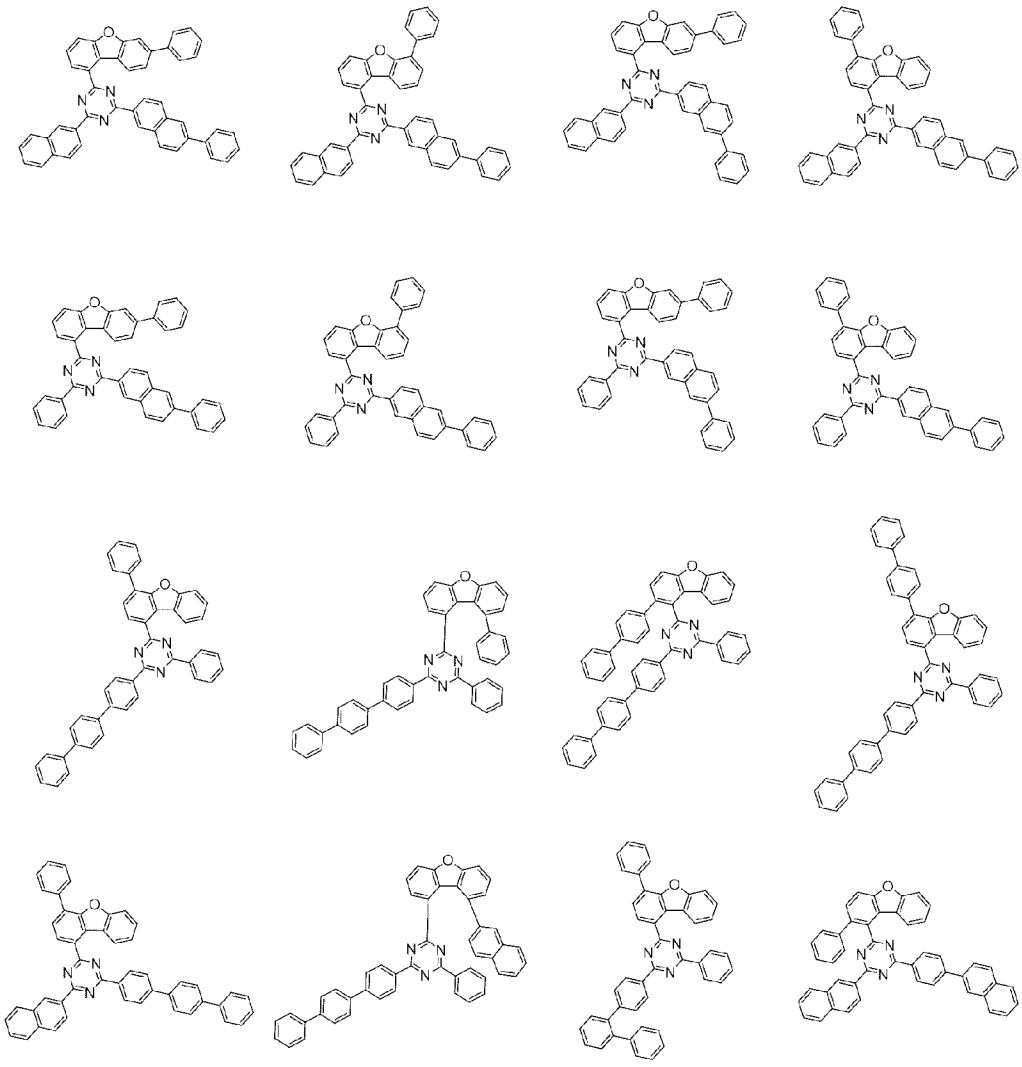


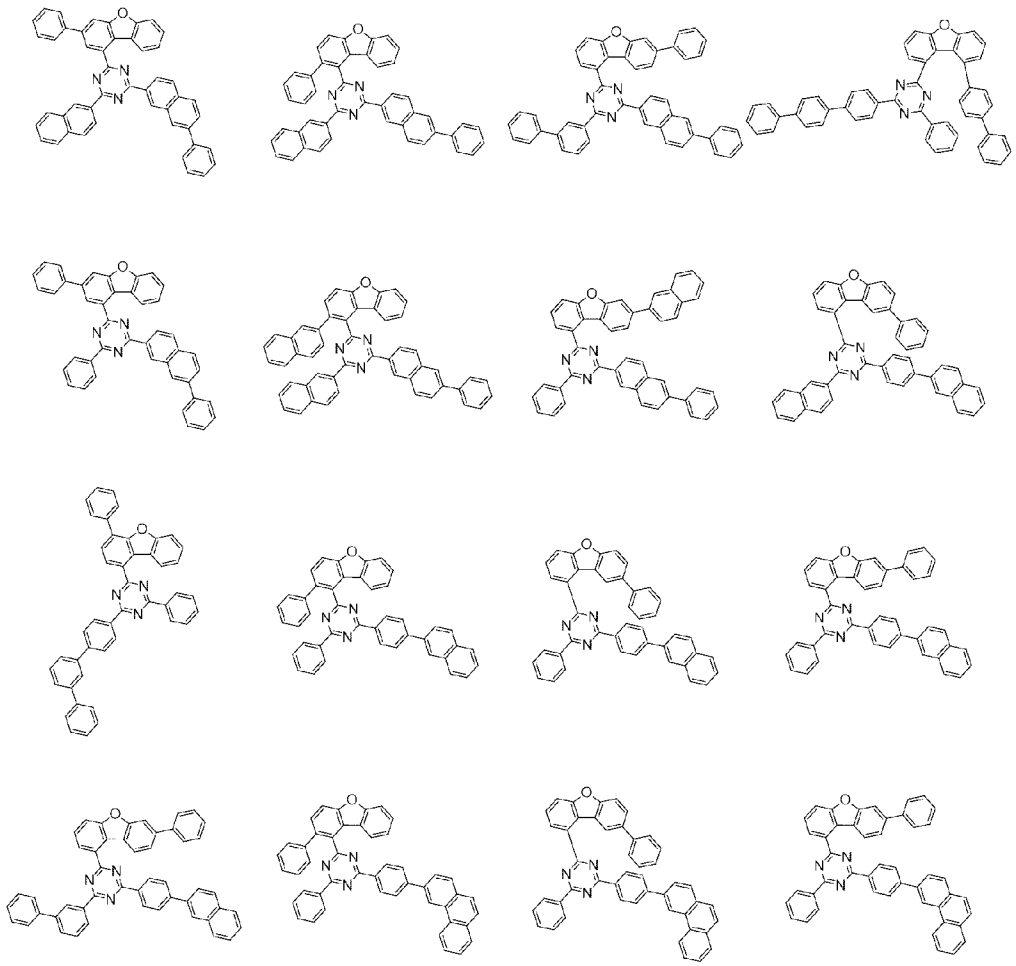


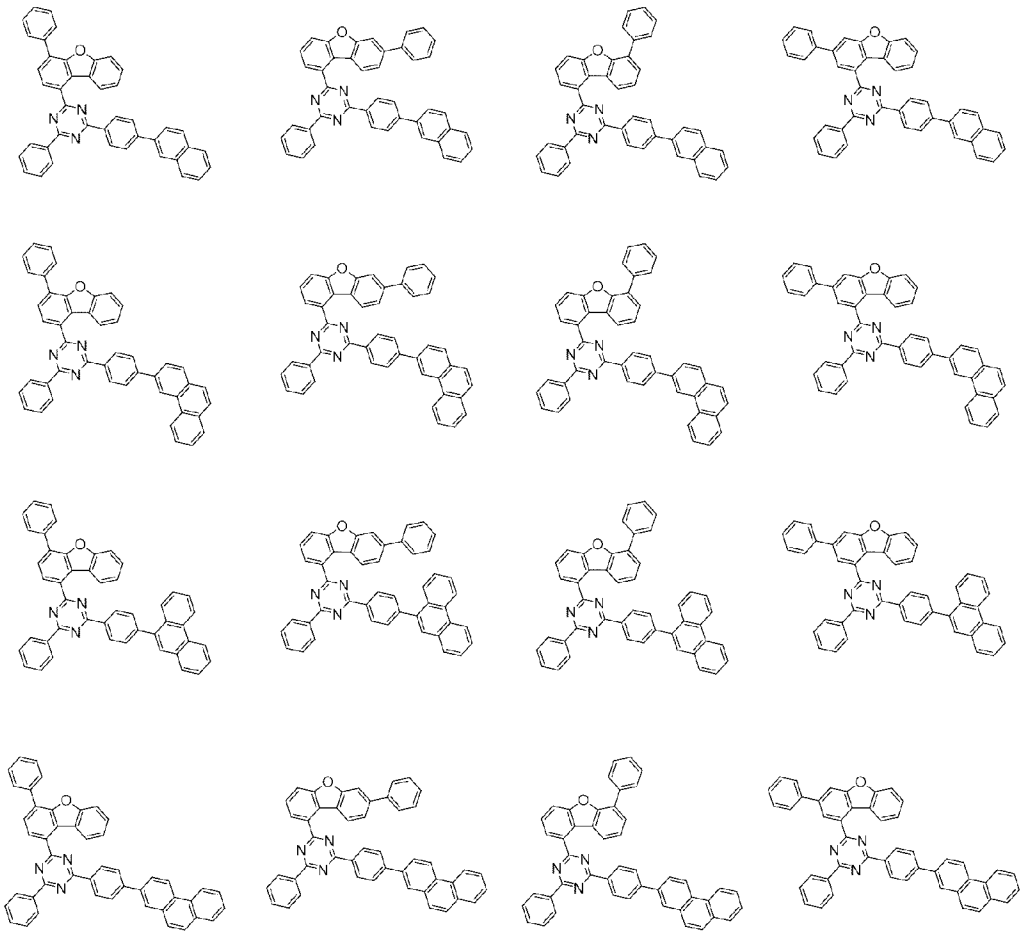


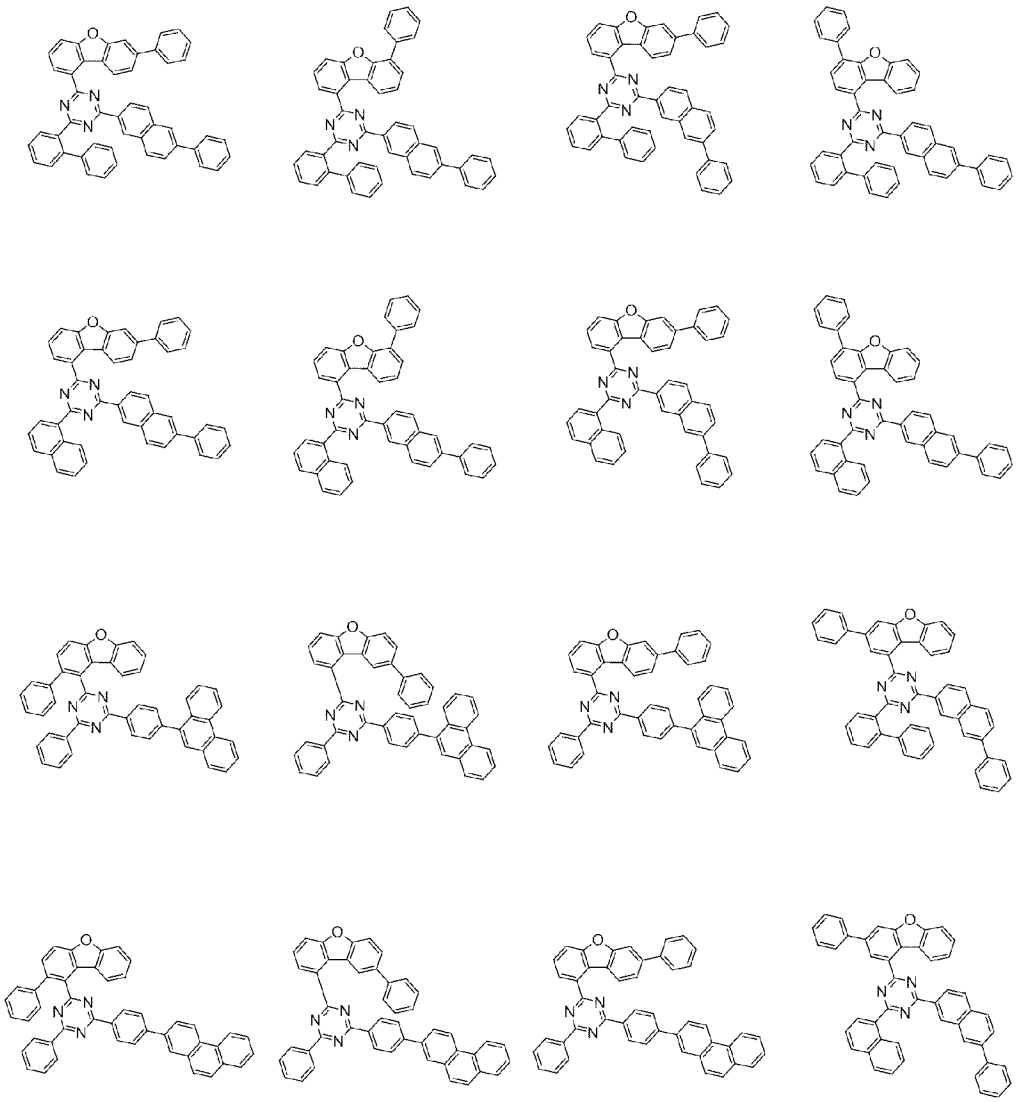


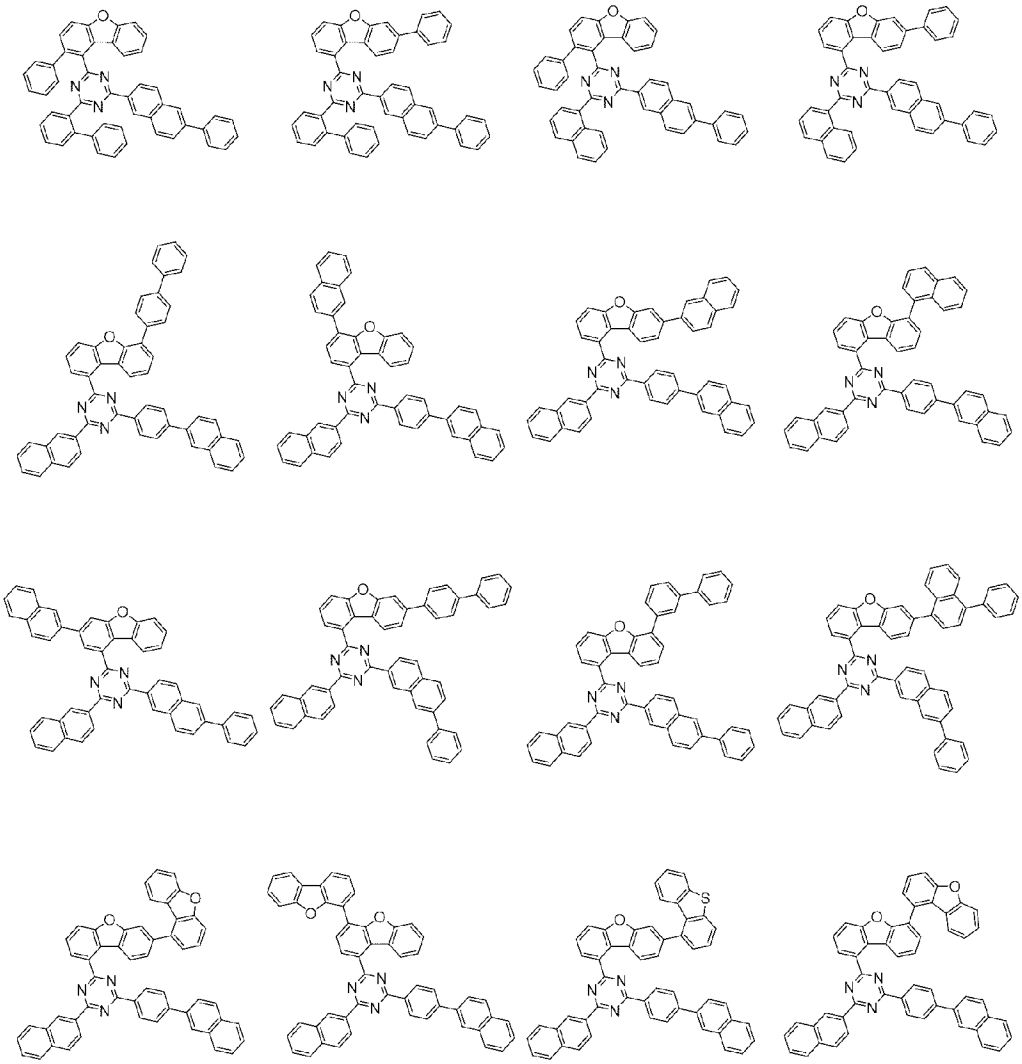


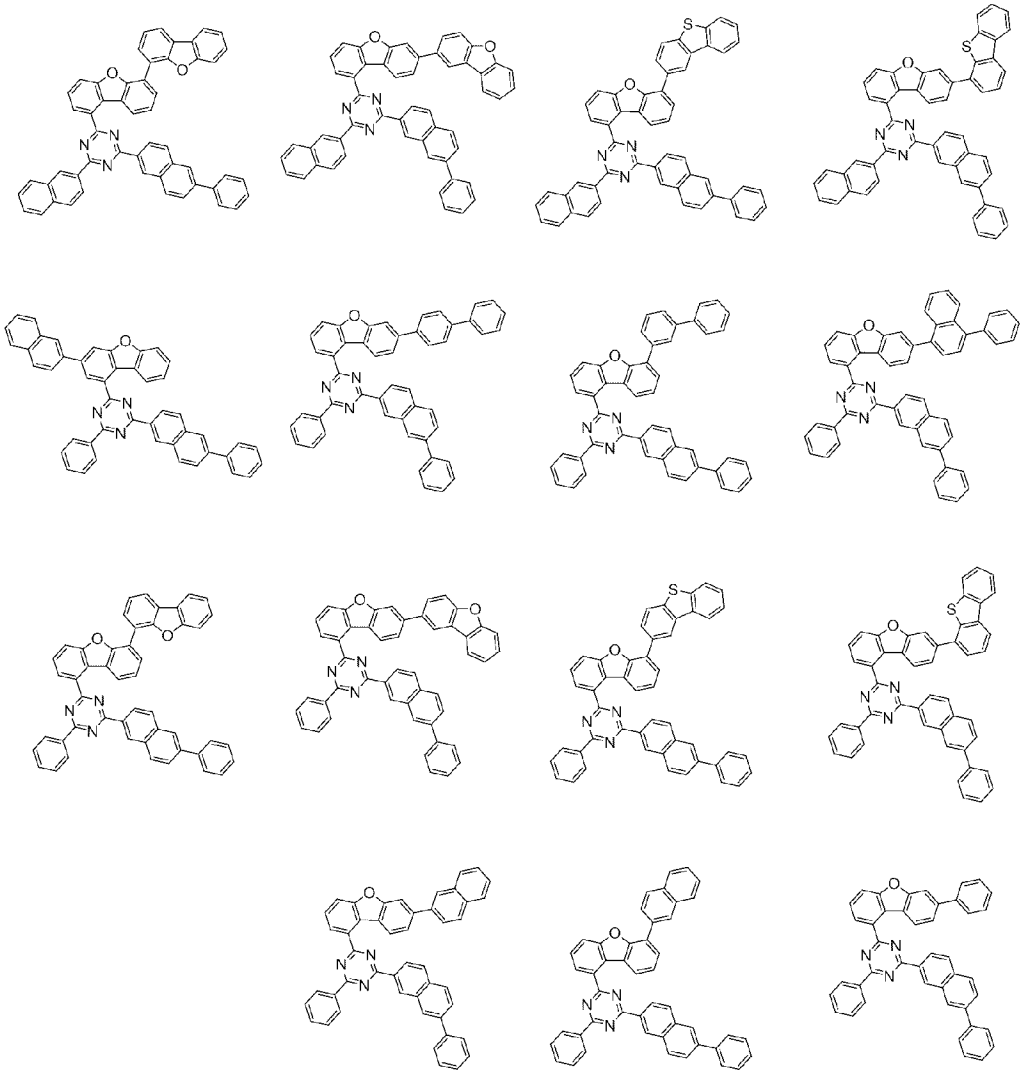


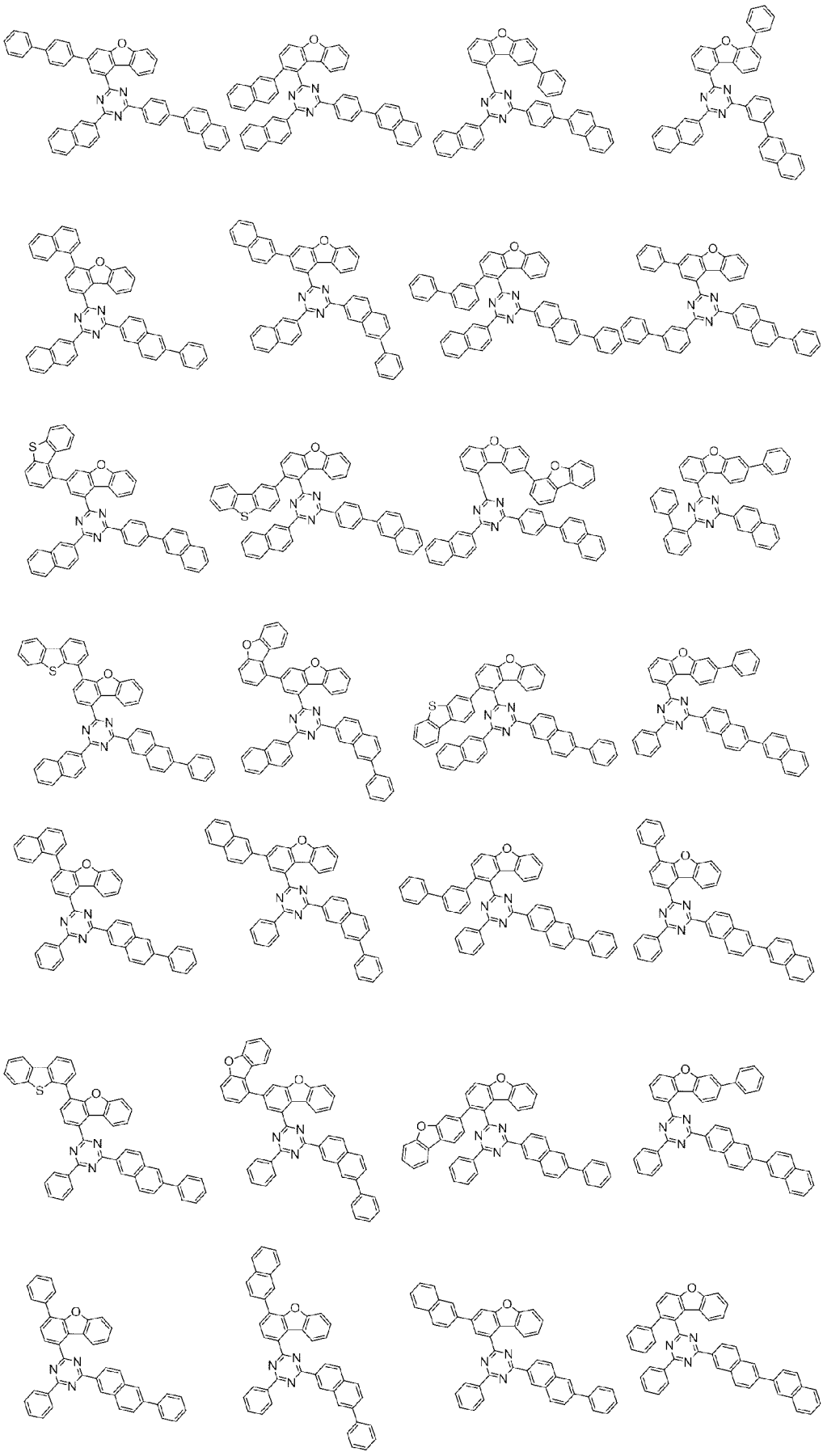


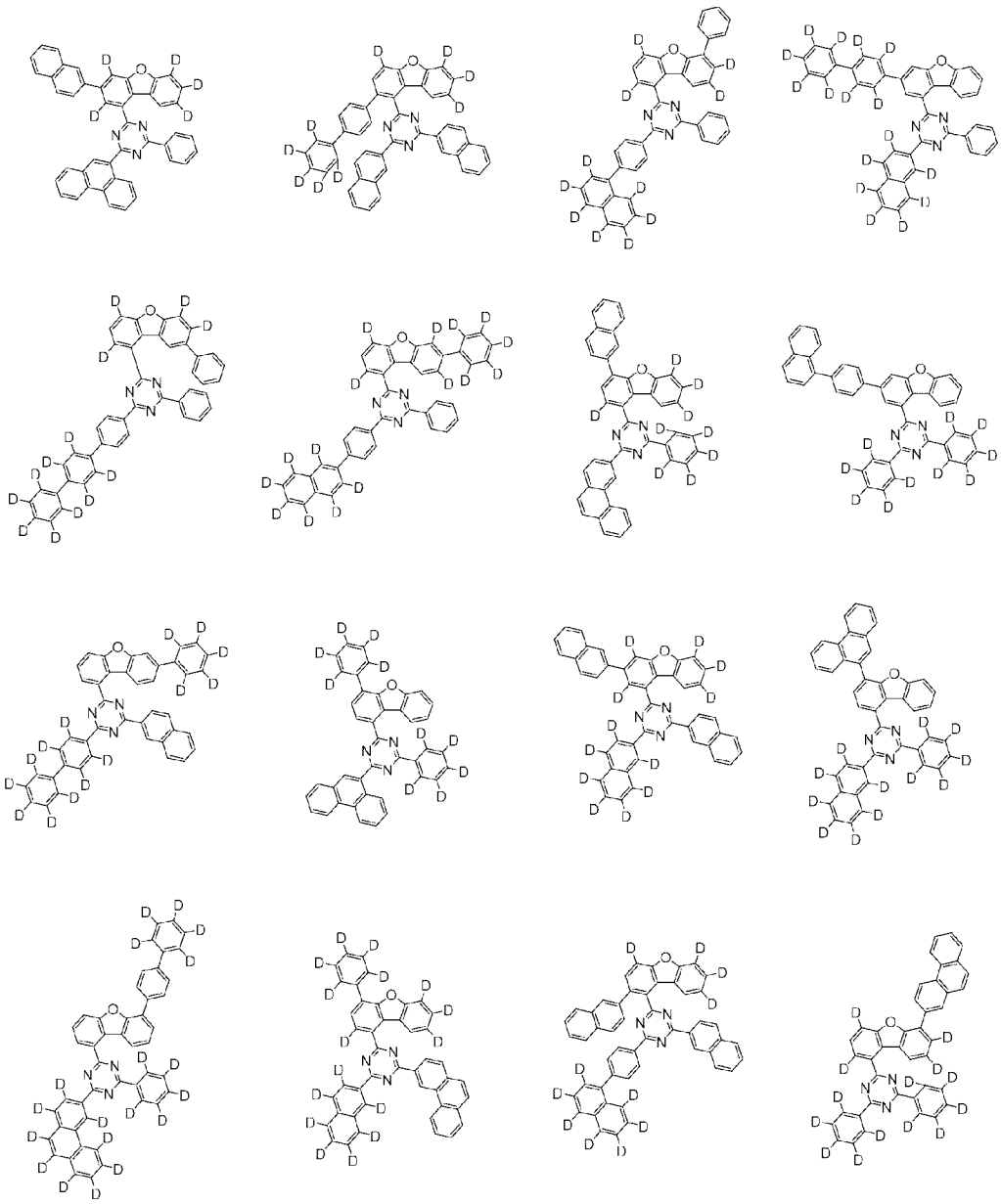


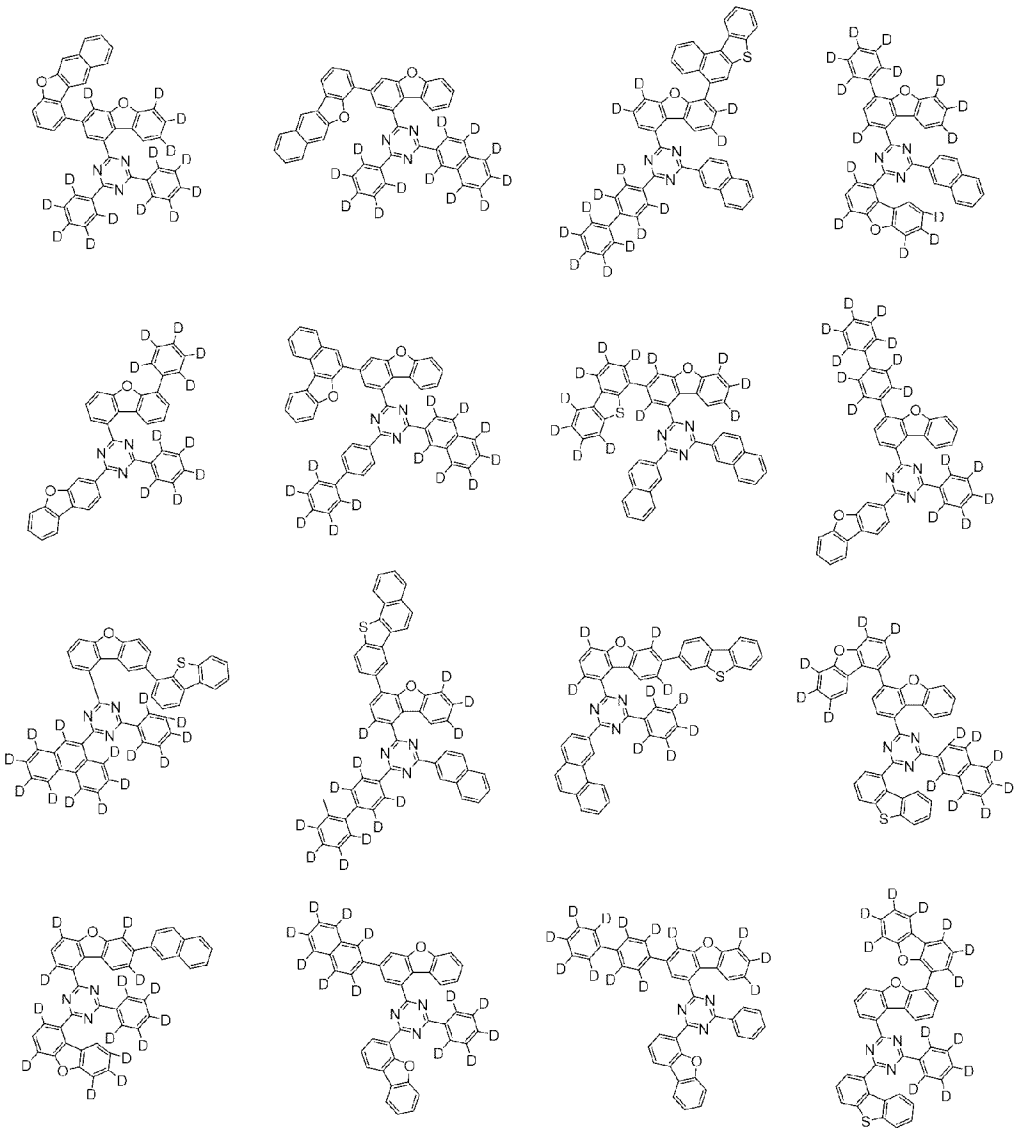


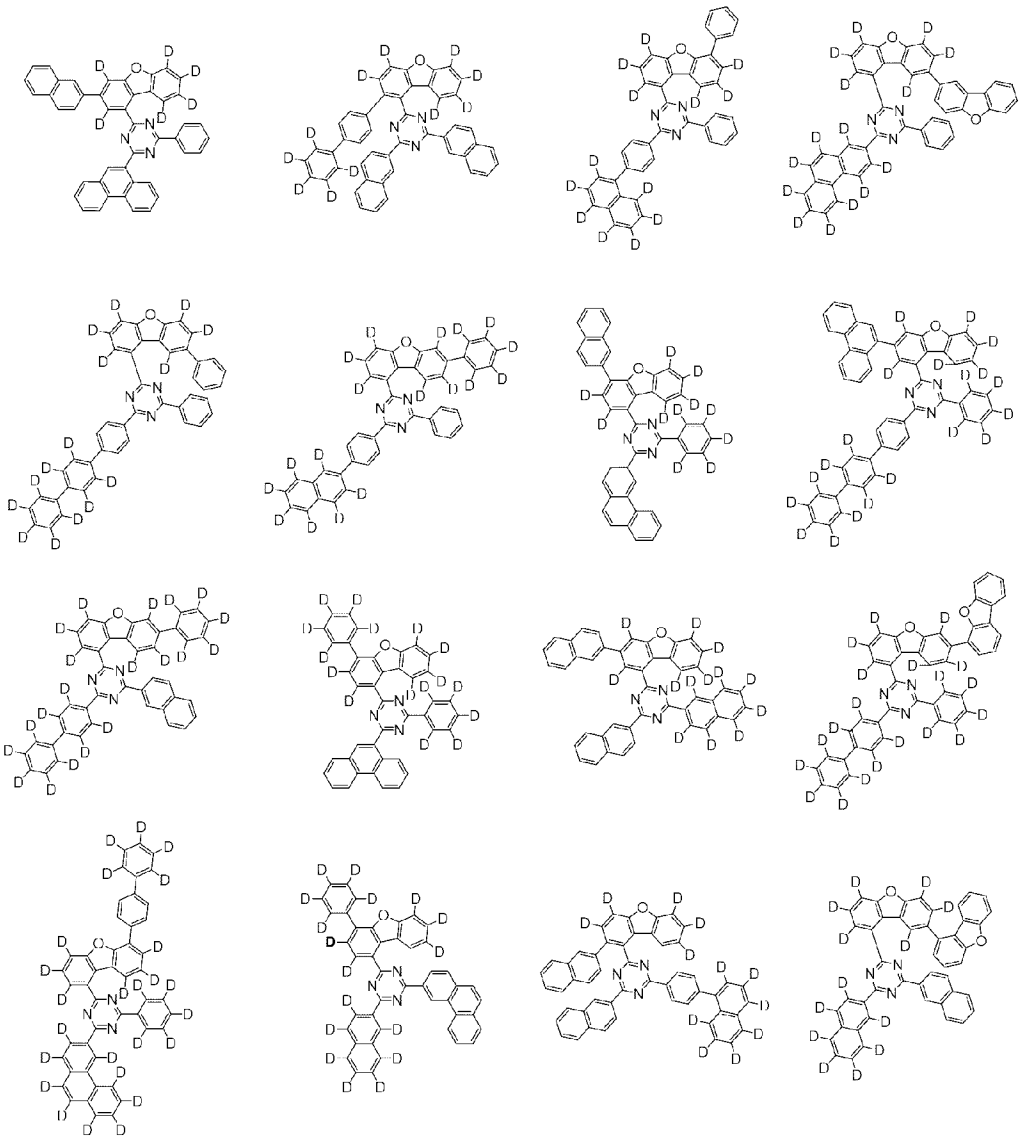


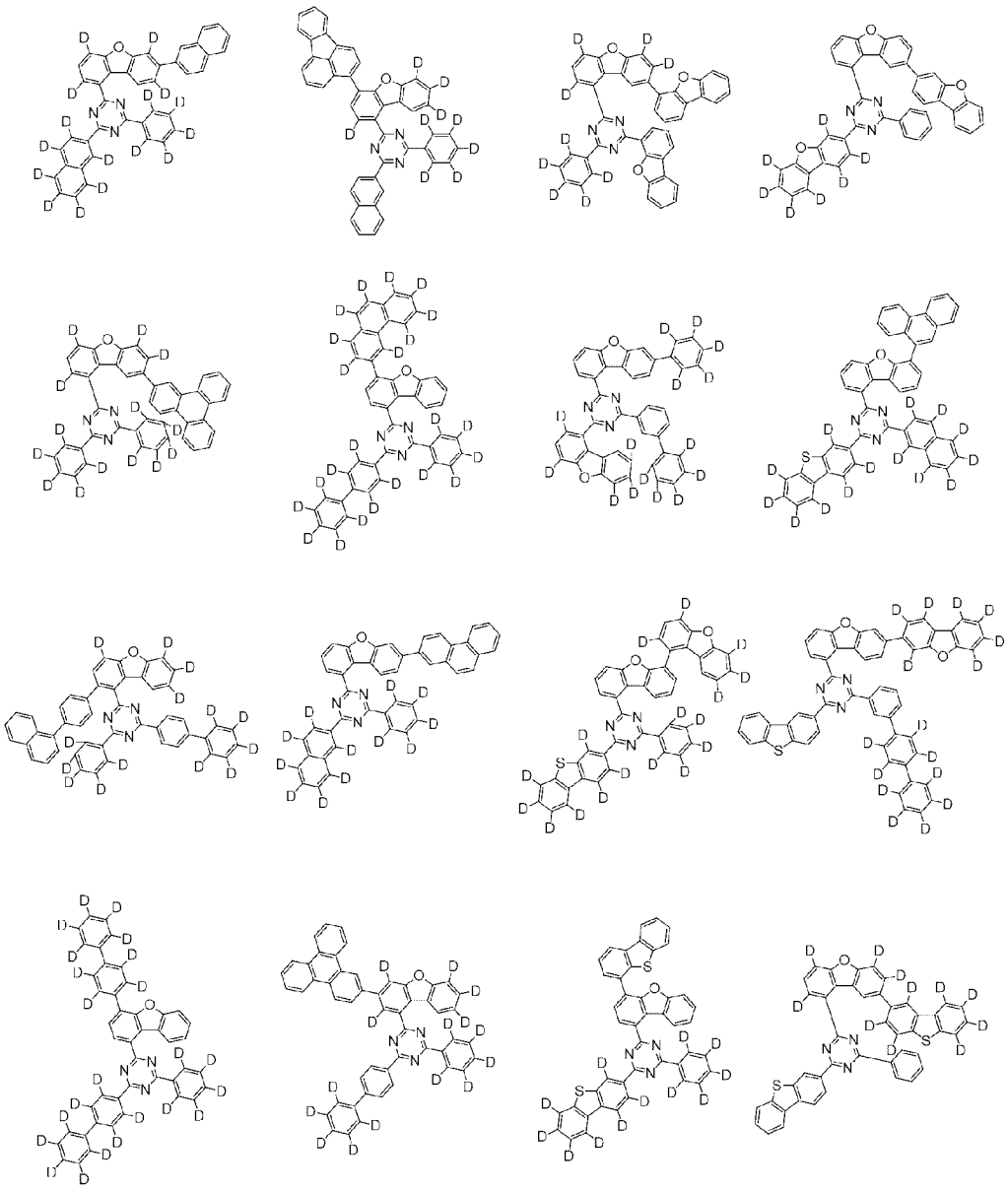


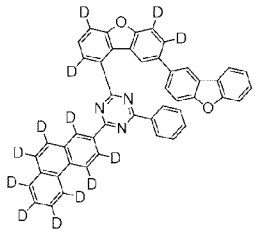
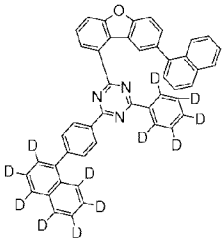
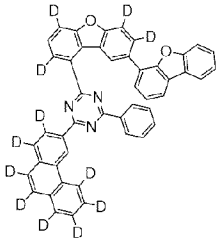
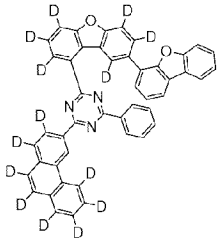
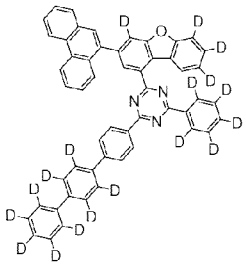
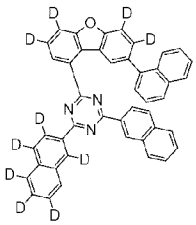
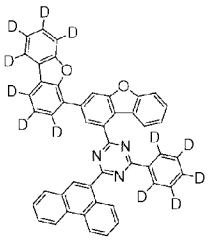
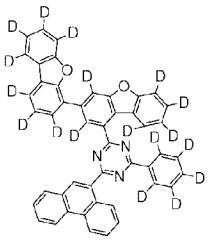
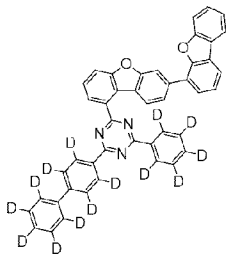
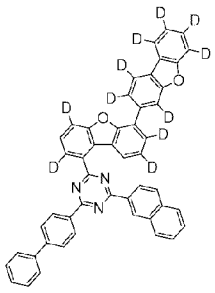
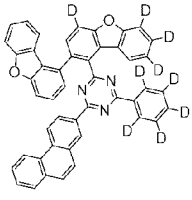
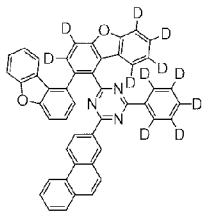
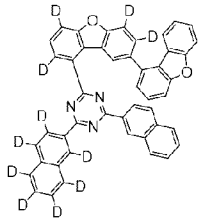
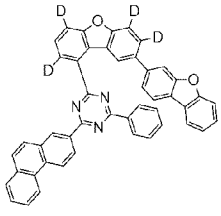
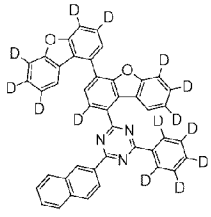
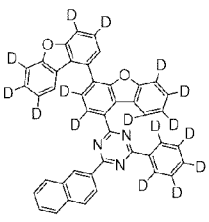
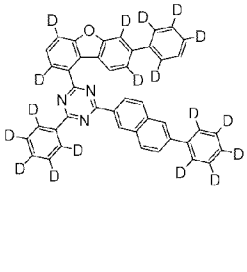


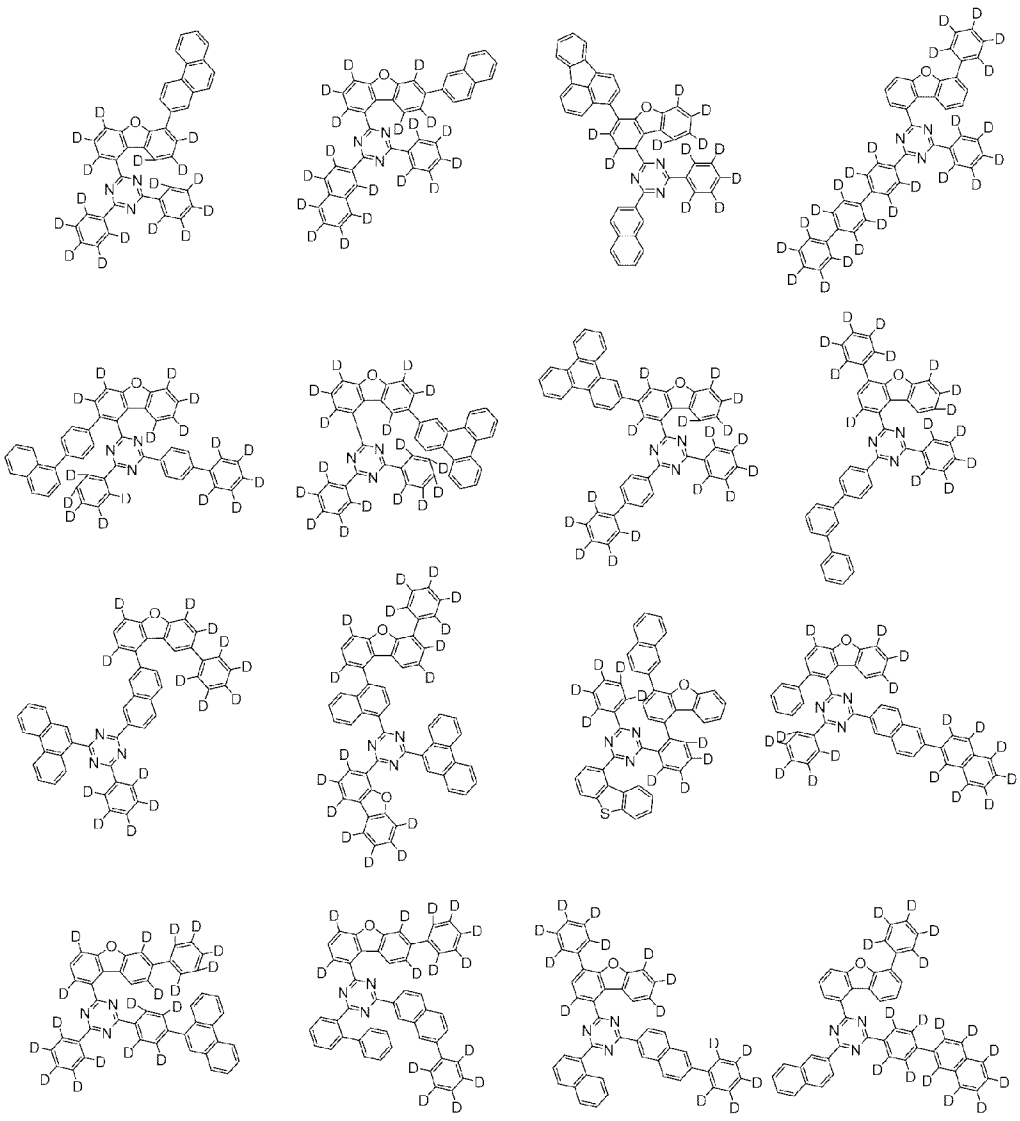


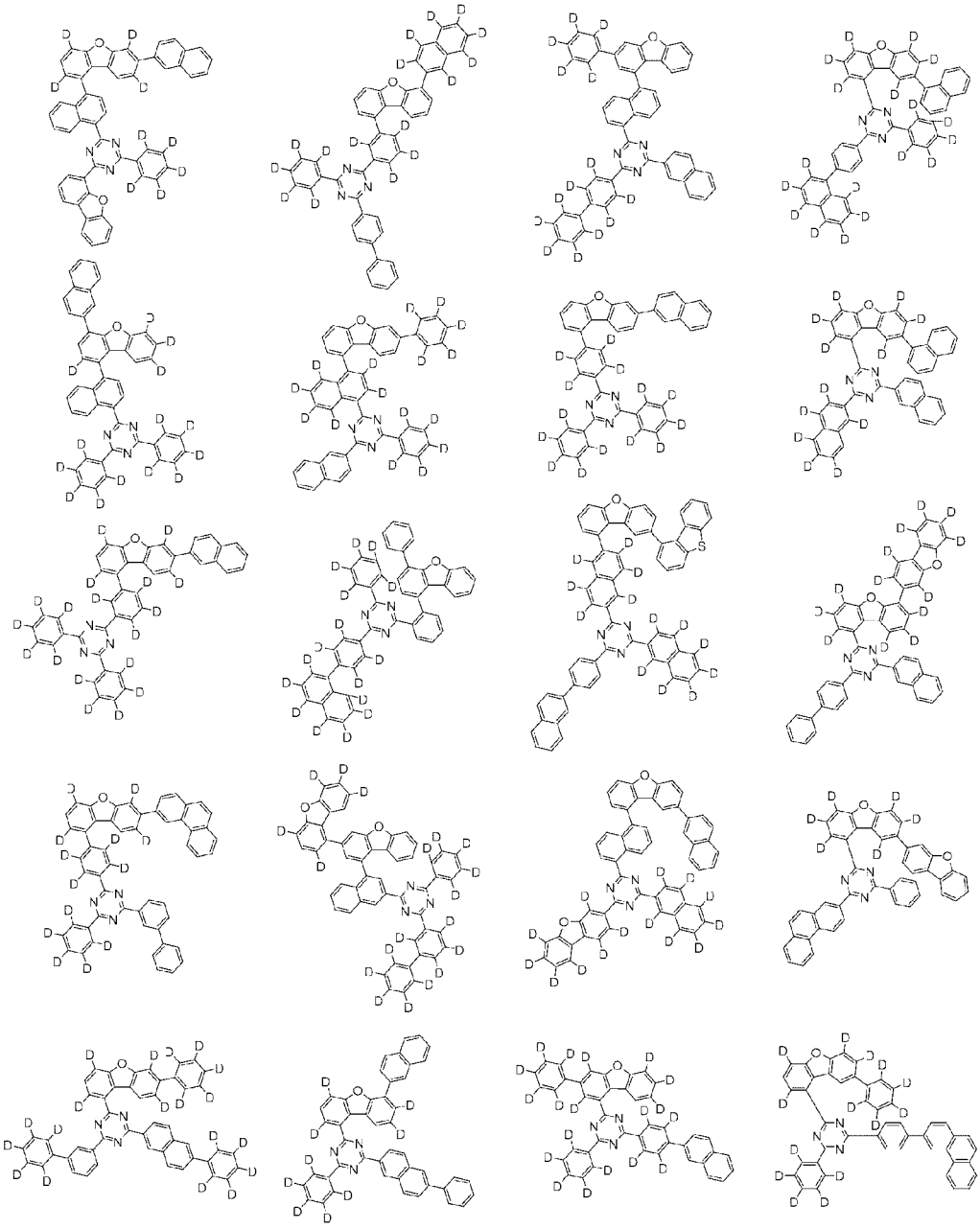


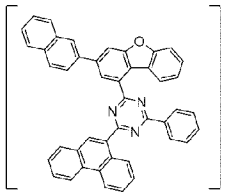


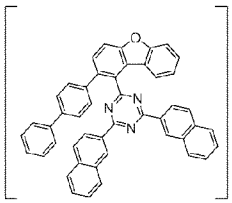


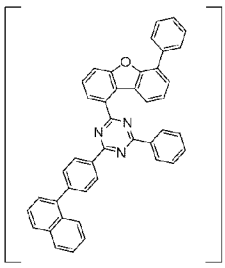


















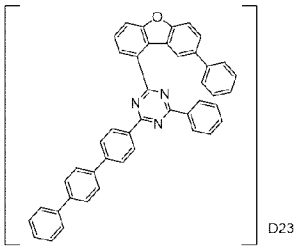


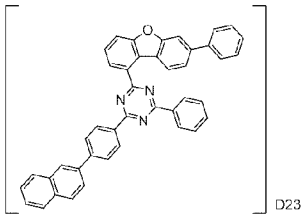


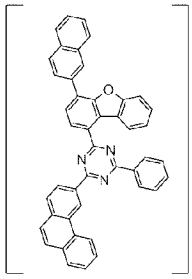

D21

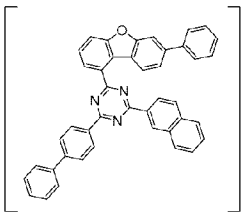

D25

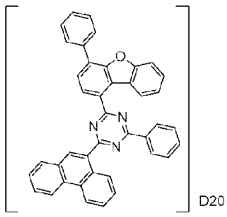

D22

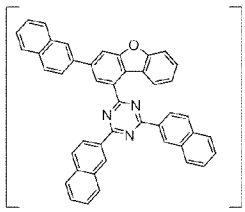

D23

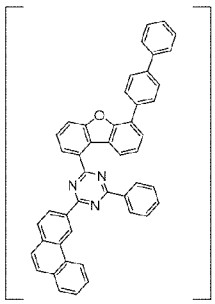

D23

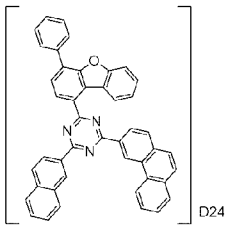

D22

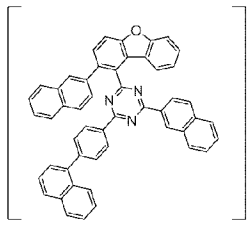

D24

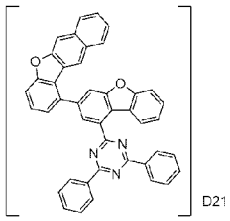

D20

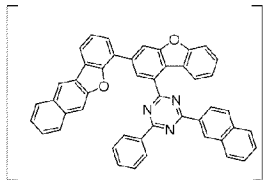

D23

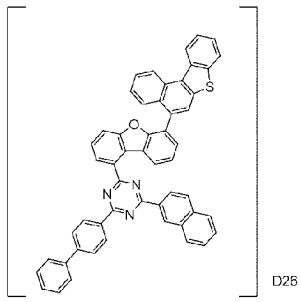

D24

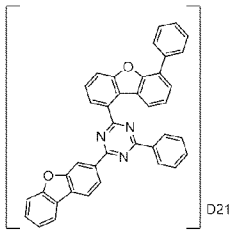

D24

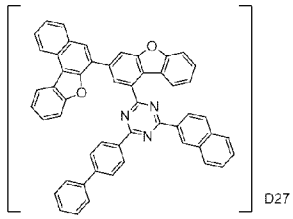

D27

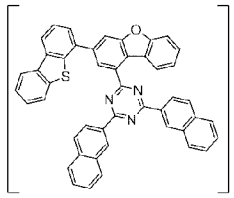

D21

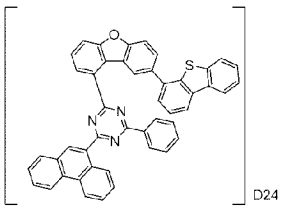

D23

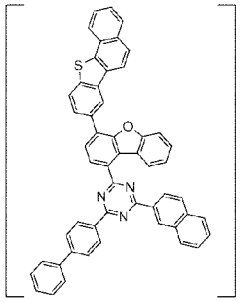

D26

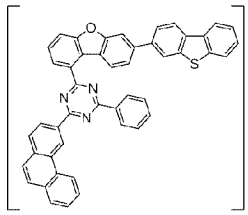

D21

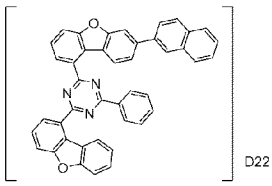

D27

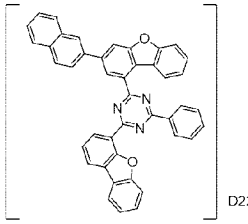

D23

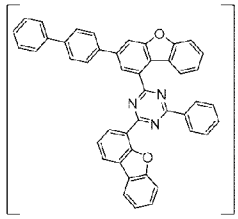

D24

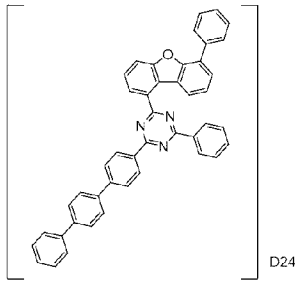

D25

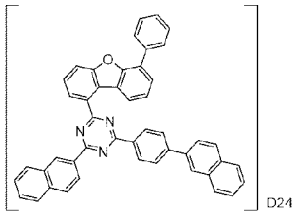

D22

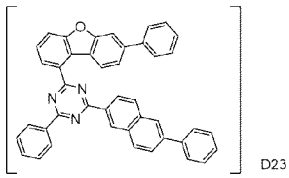

D22

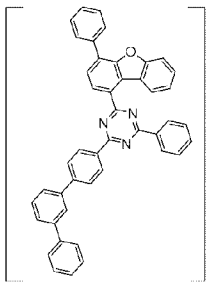

D22

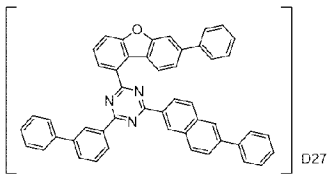

D24

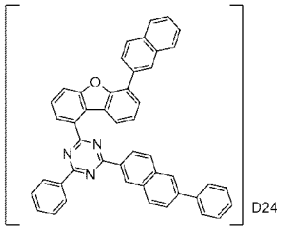

D24

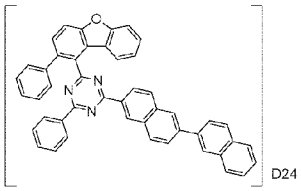

D24

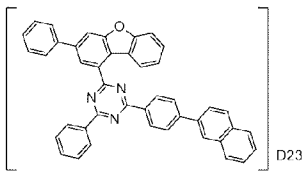

D23

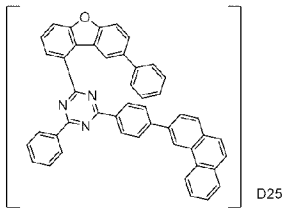

D25

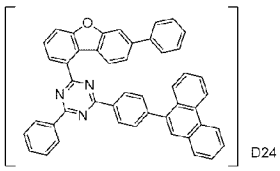

D27

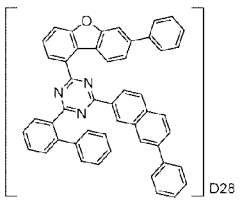

D24

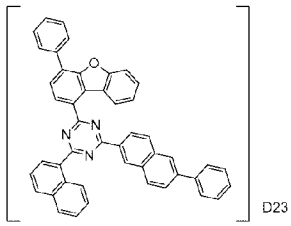

D24

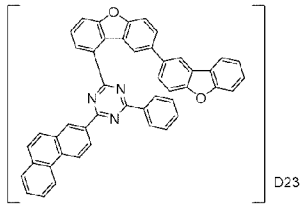

D23

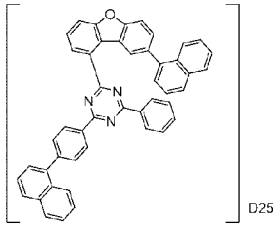

D25

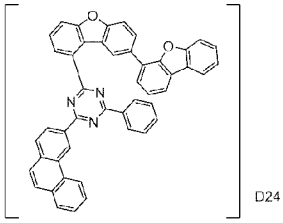

D24

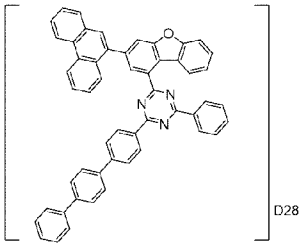

D28

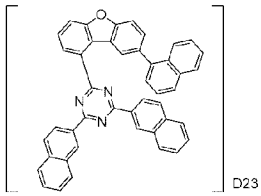

D23

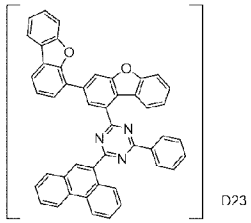

D23

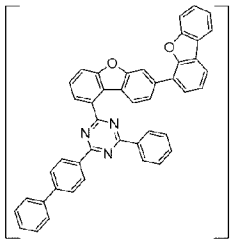

D25

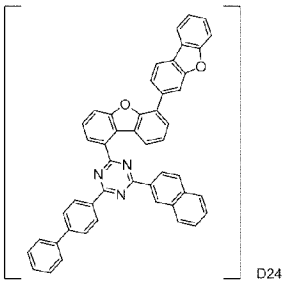

D24

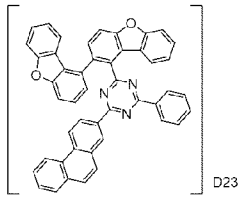

D28

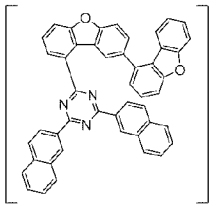

D23

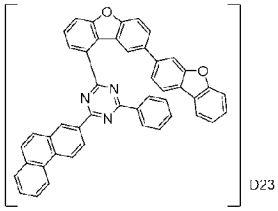

D23

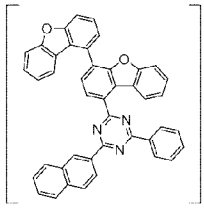

D24

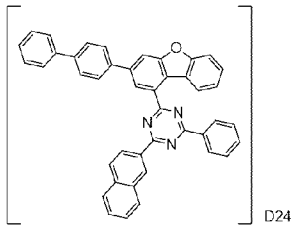

D24

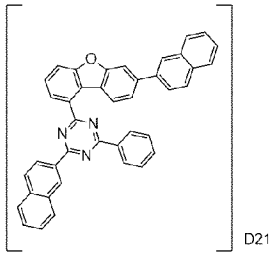

D23

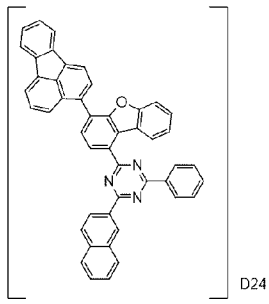

D24

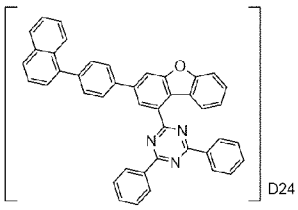

D23

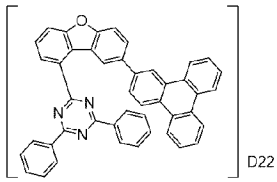

D21

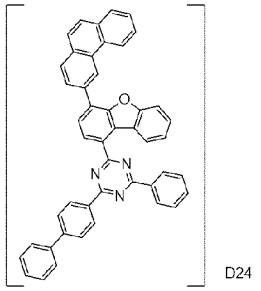

D24

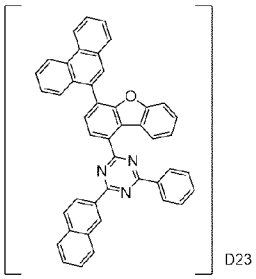

D21

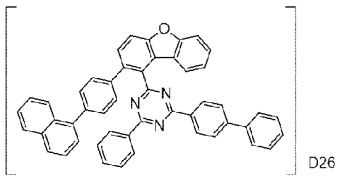

D24

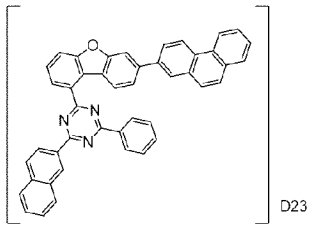

D24

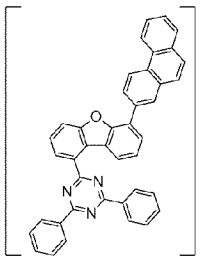

D22

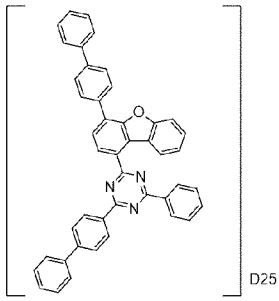

D24

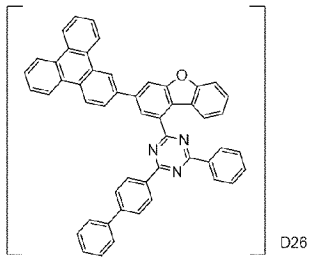

D23

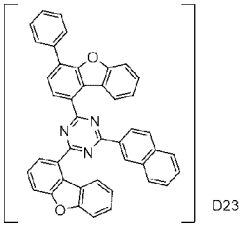

D26

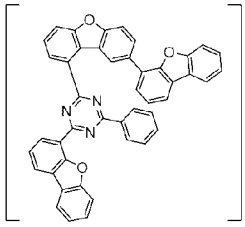

D23

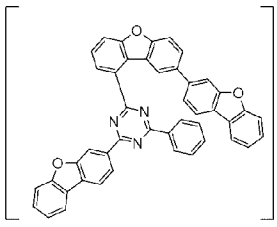

D21

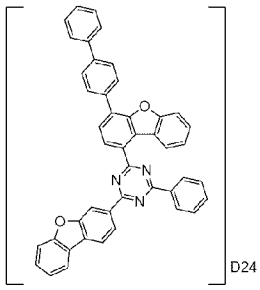

D25

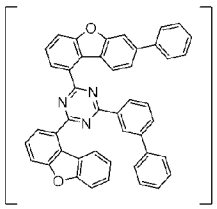

D26

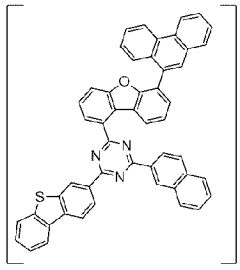

D23

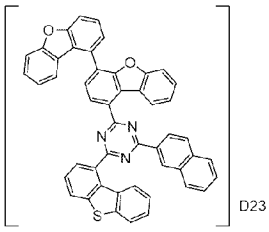

D21

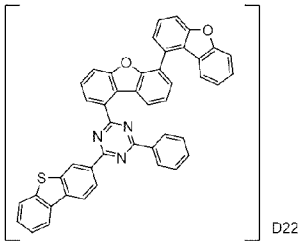

D21

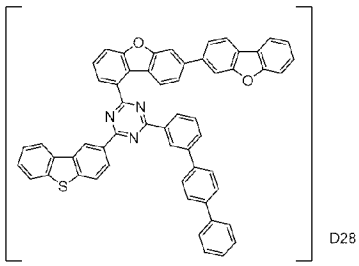

D24

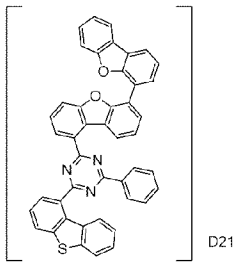

D24

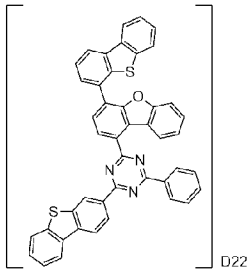

D23

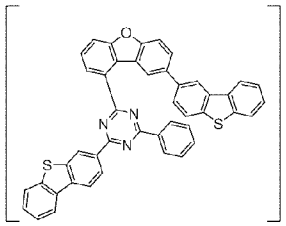

D23

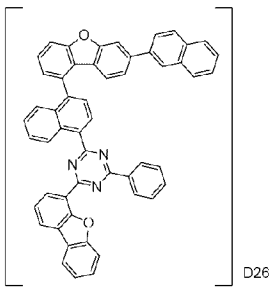

D22

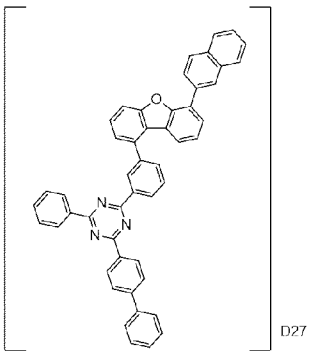

D28

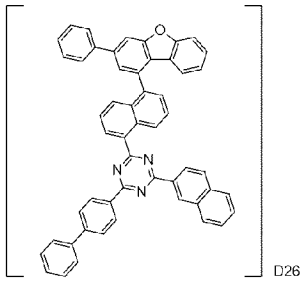

D21

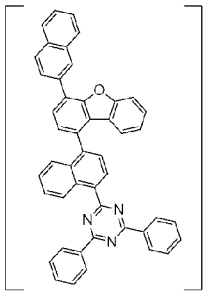

D22

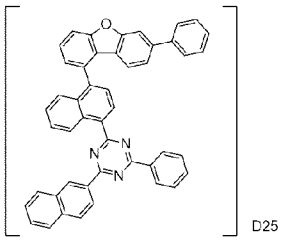

D22

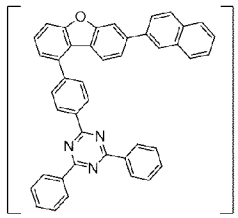

D26

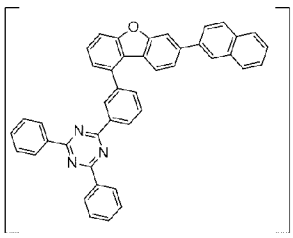

D27

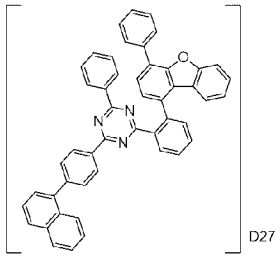

D26

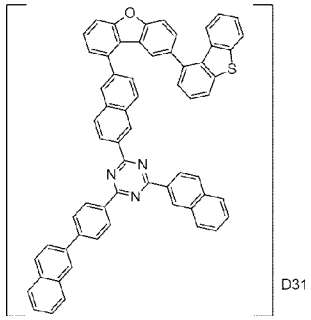

D26

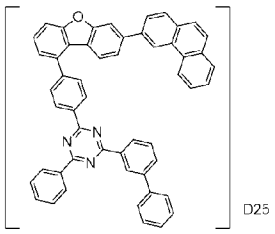

D25

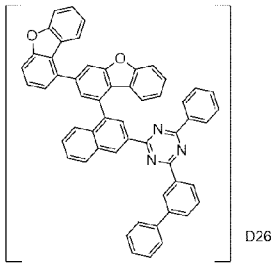

D23

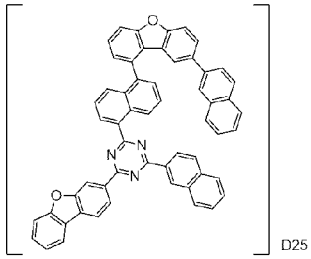

D23

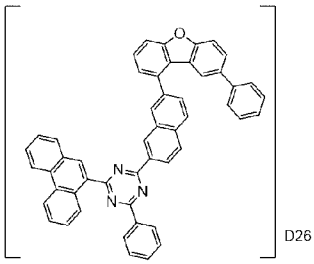

D27

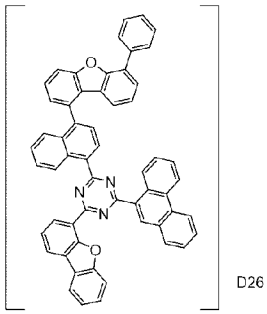

D31

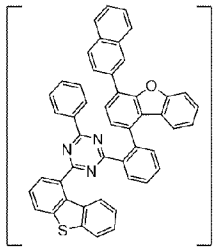

D25

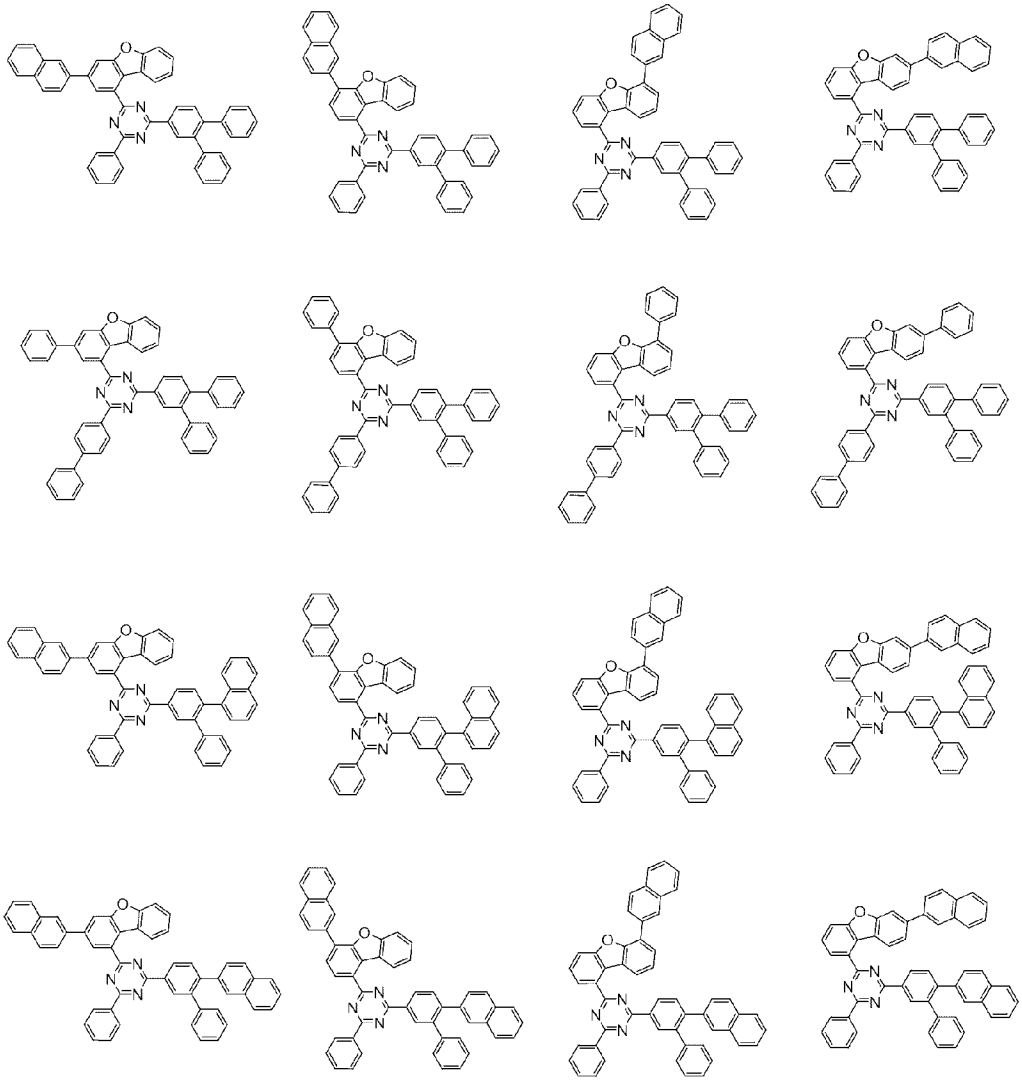

D26

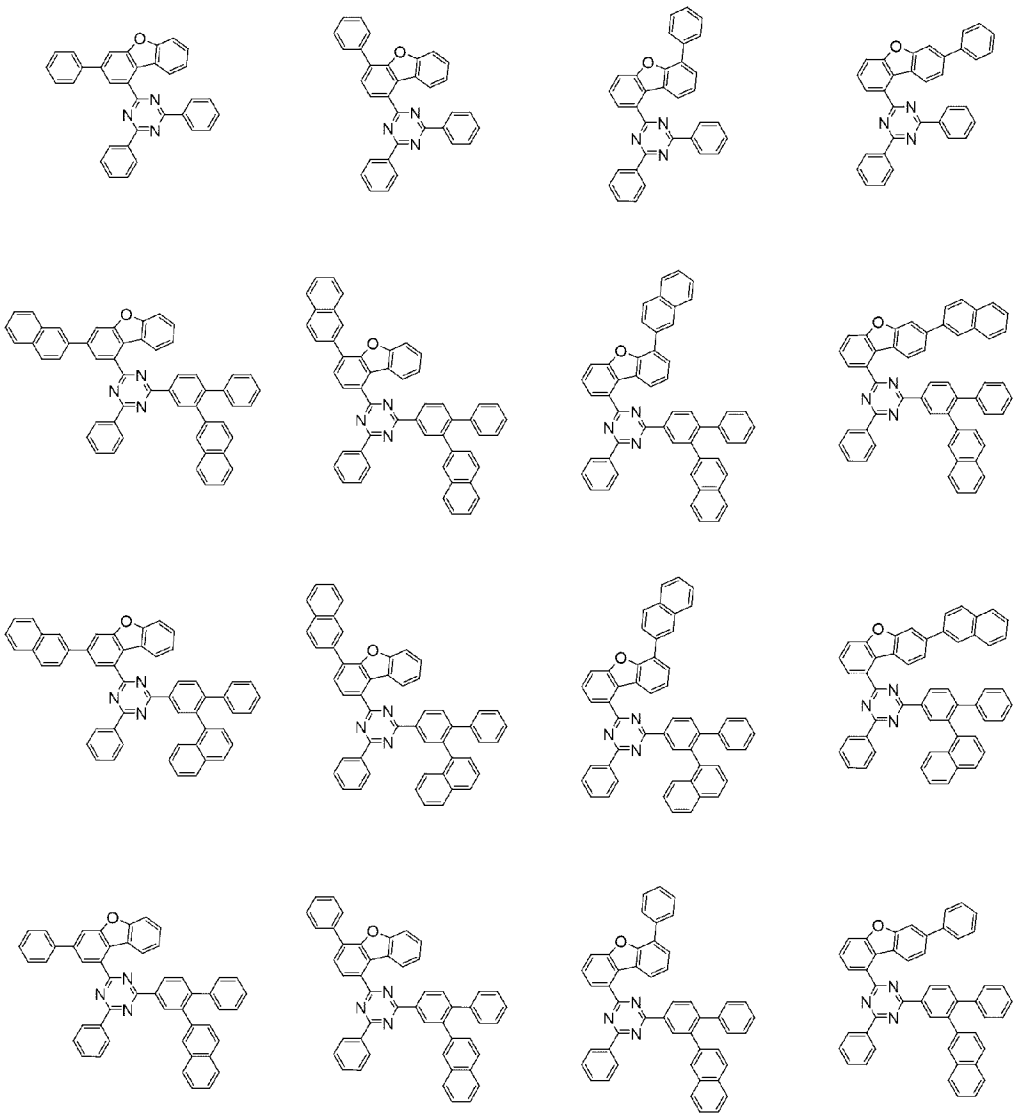

D25

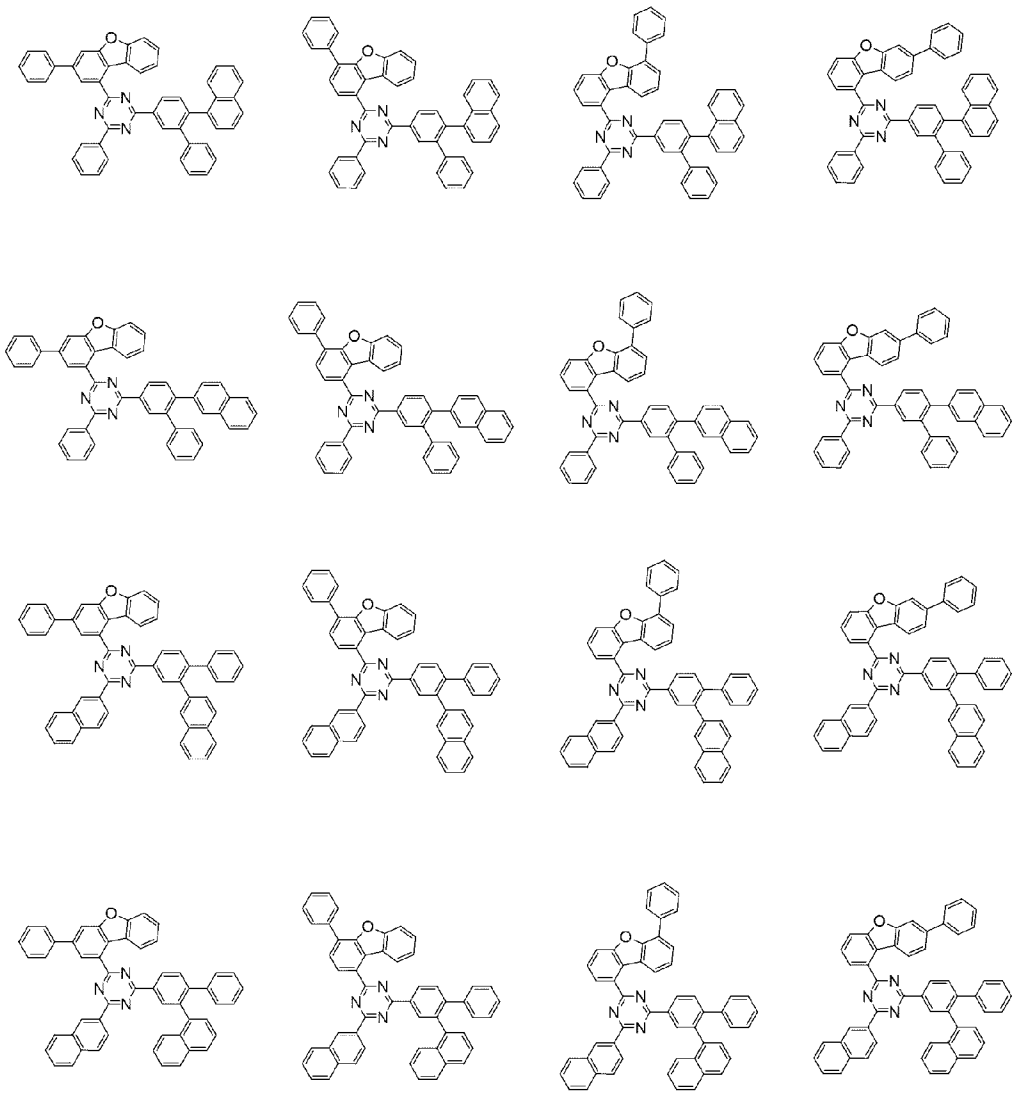

D26

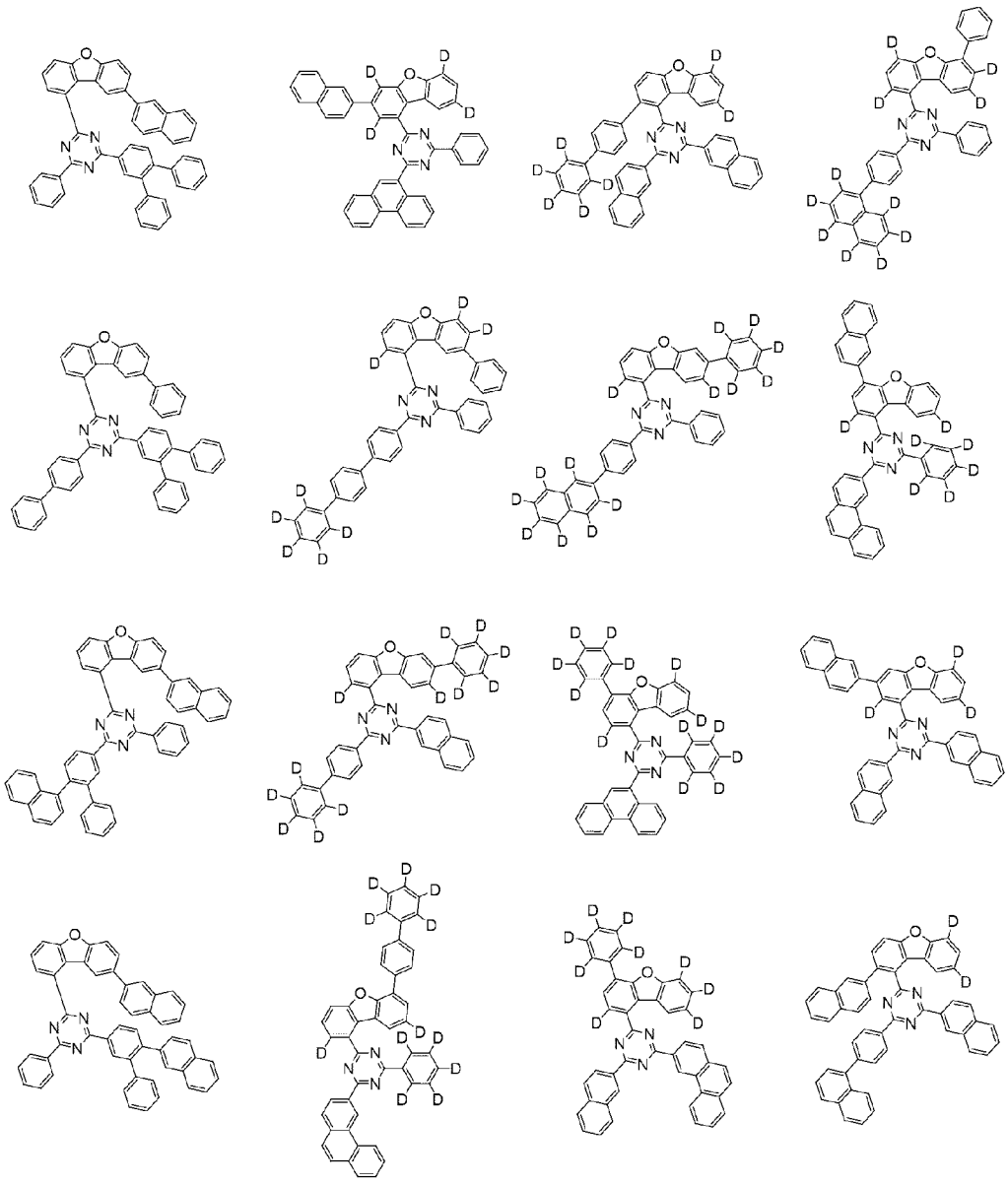

D26

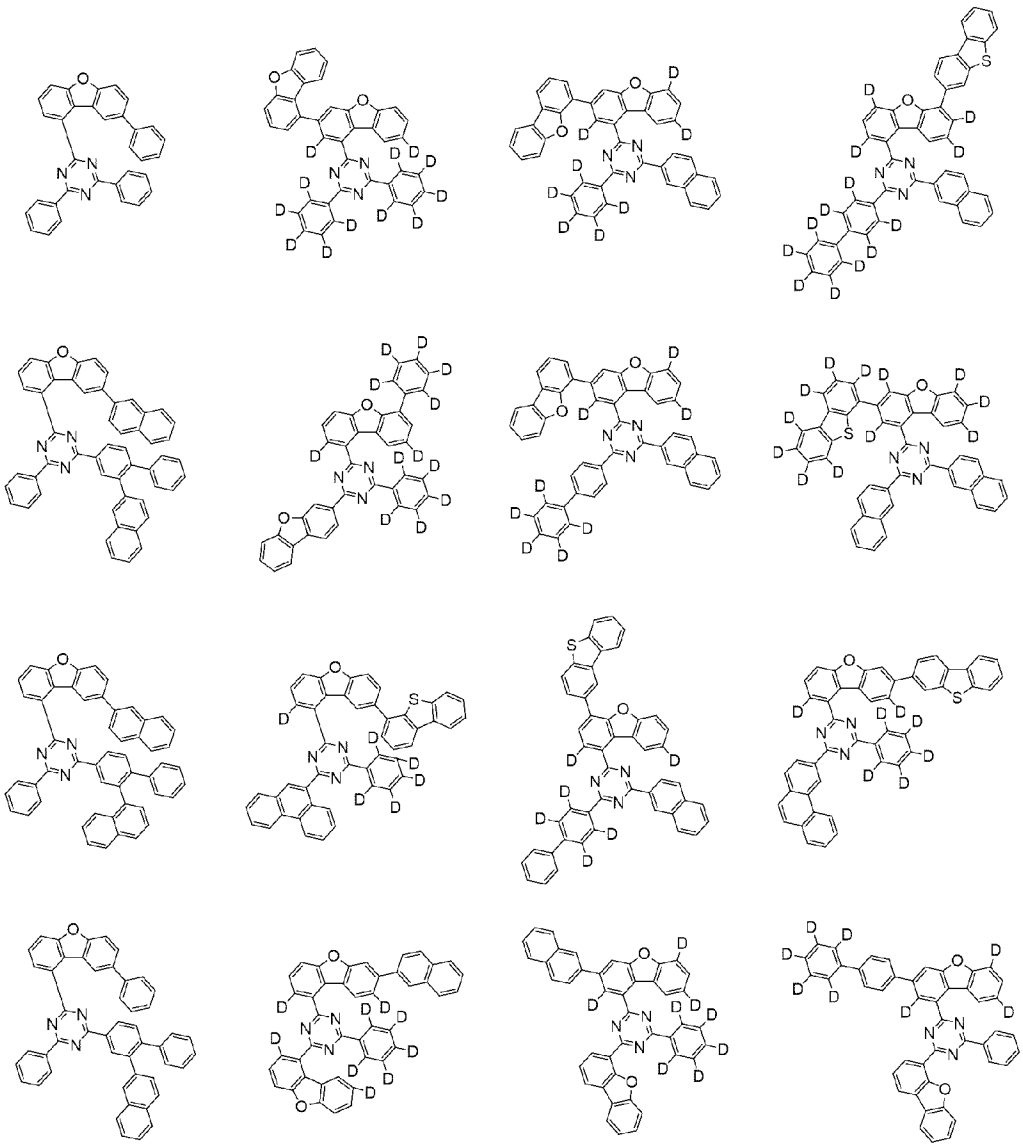

D24

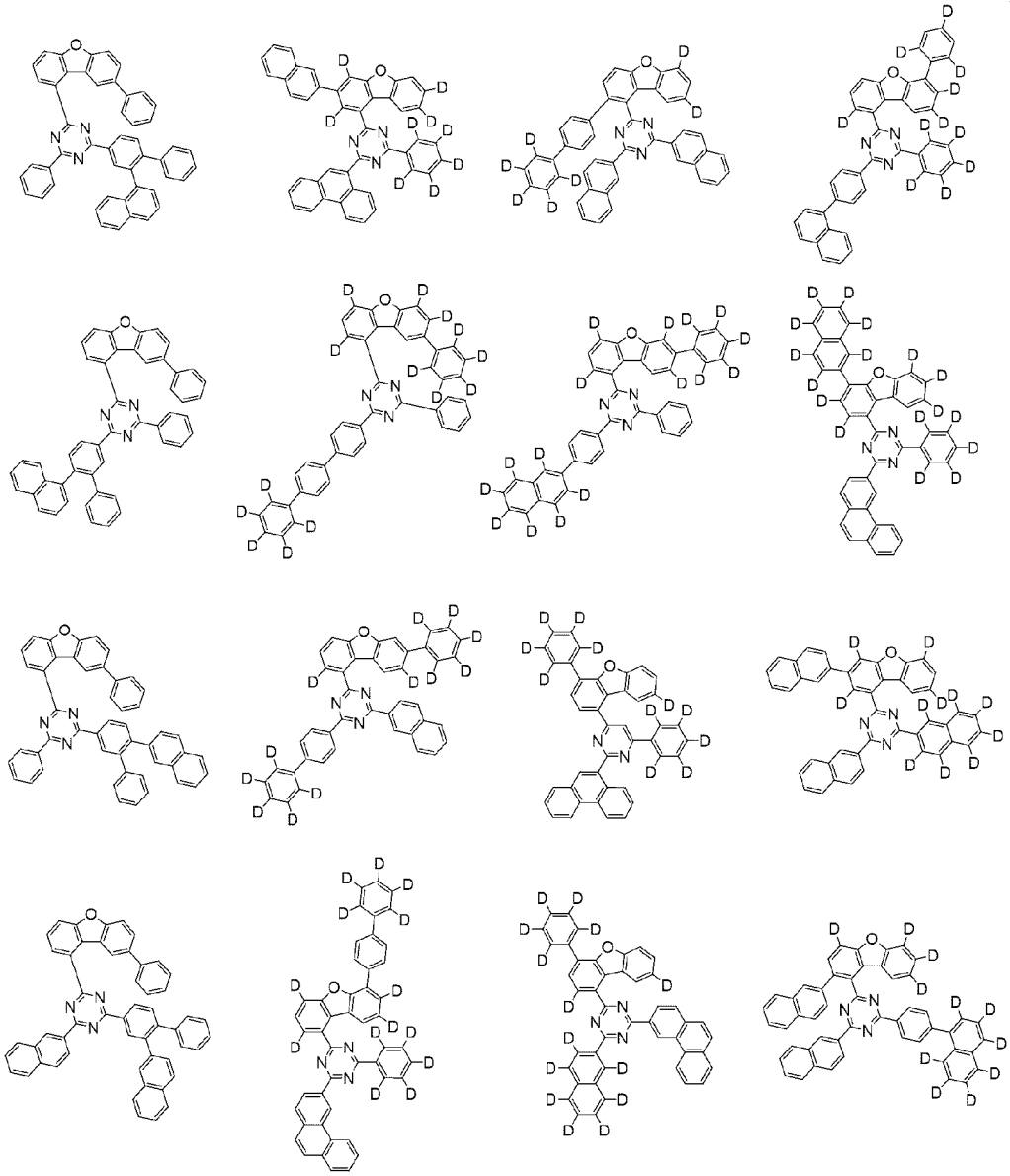


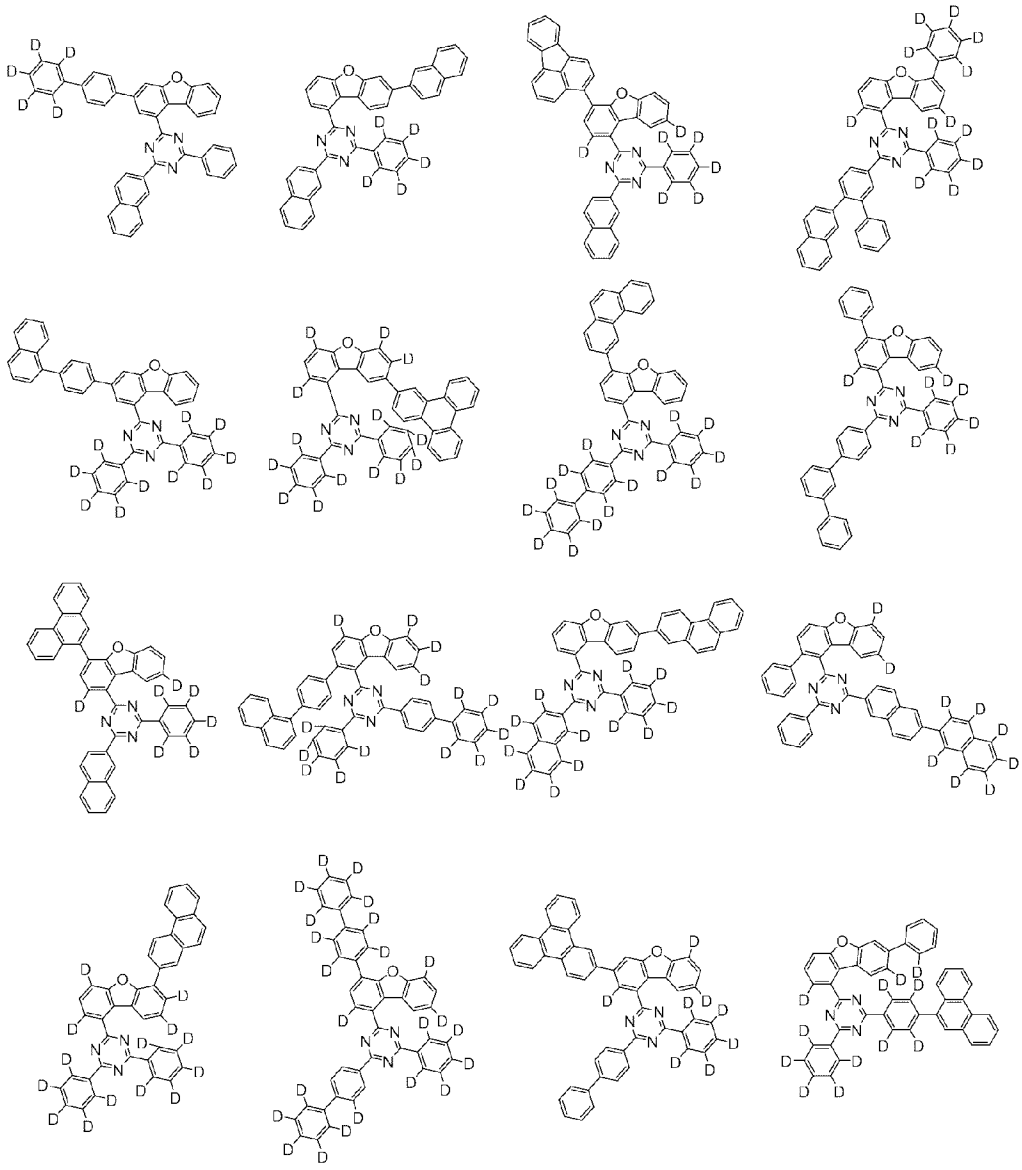


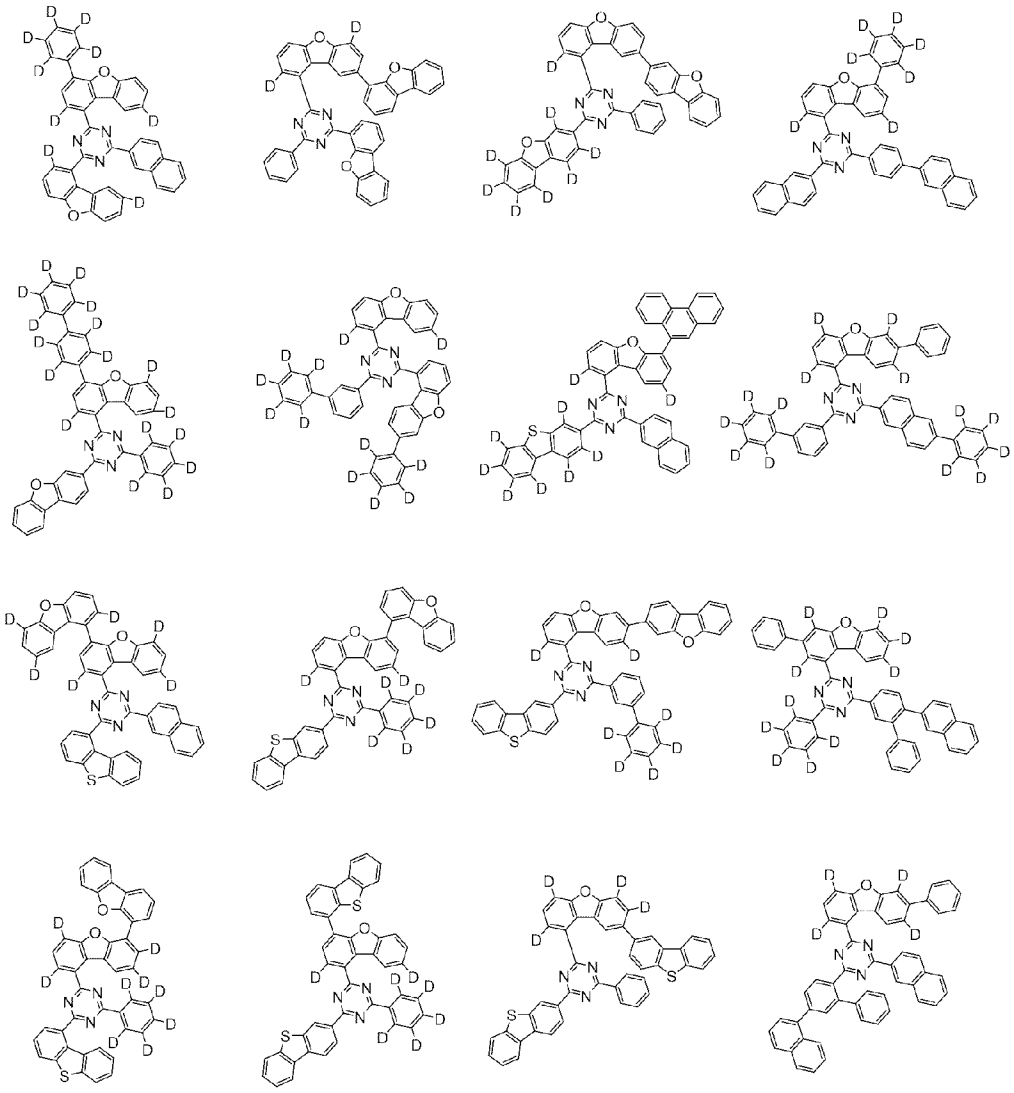


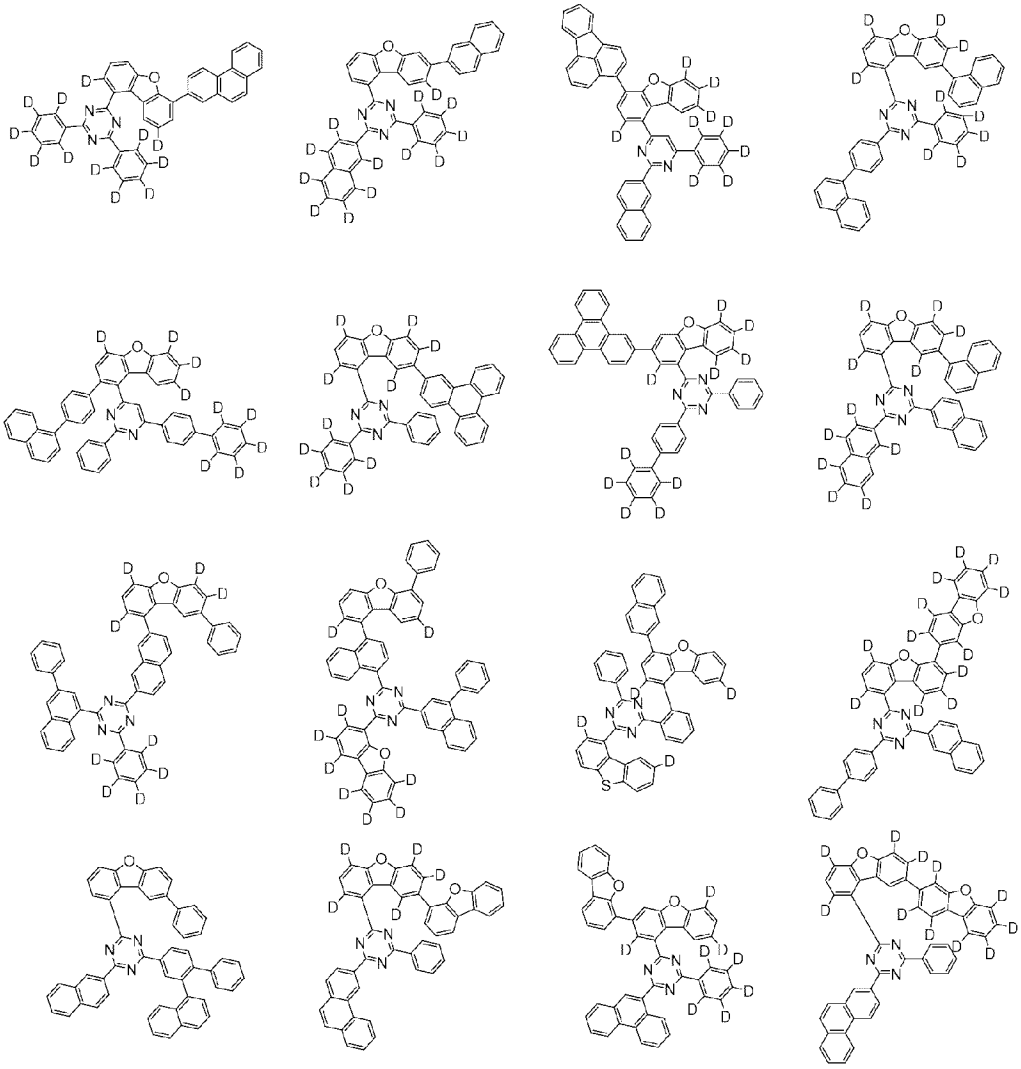


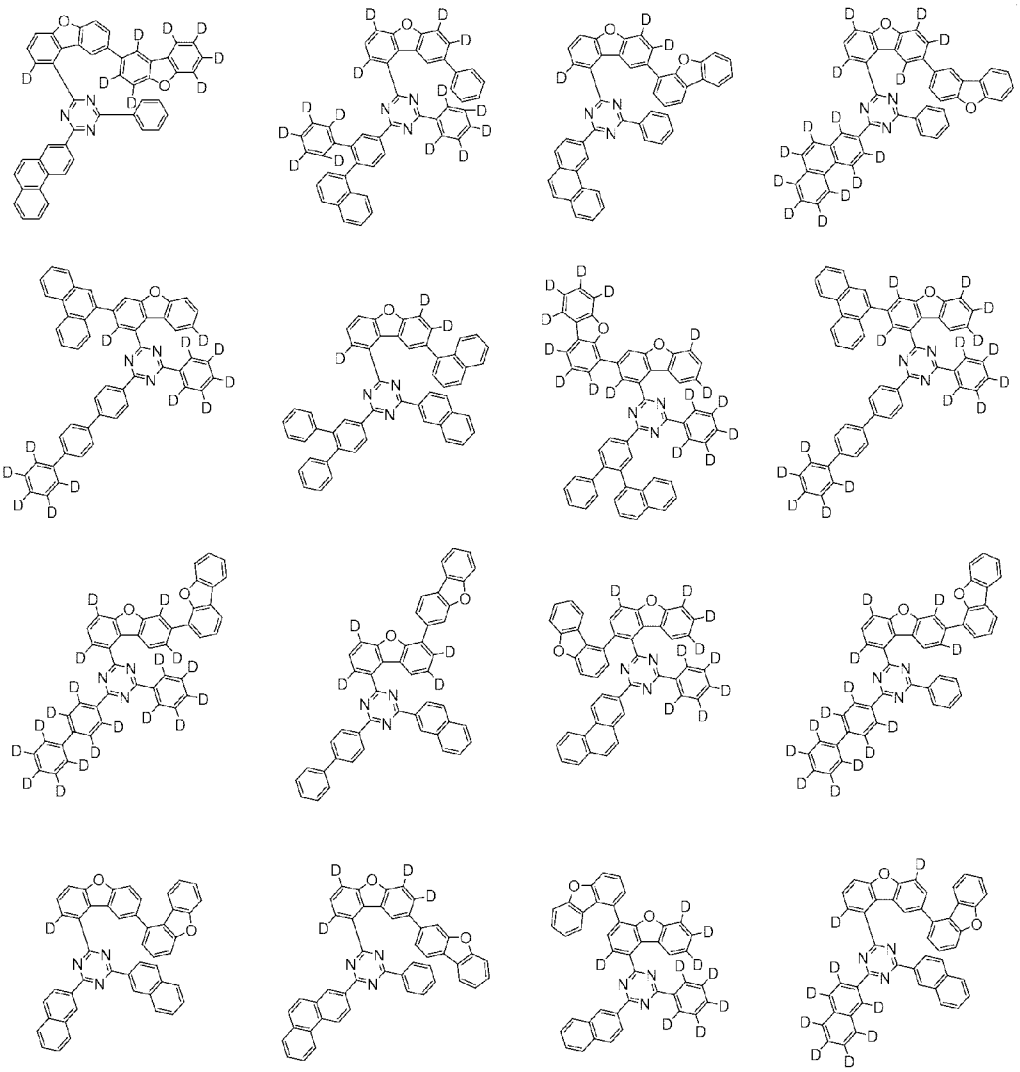


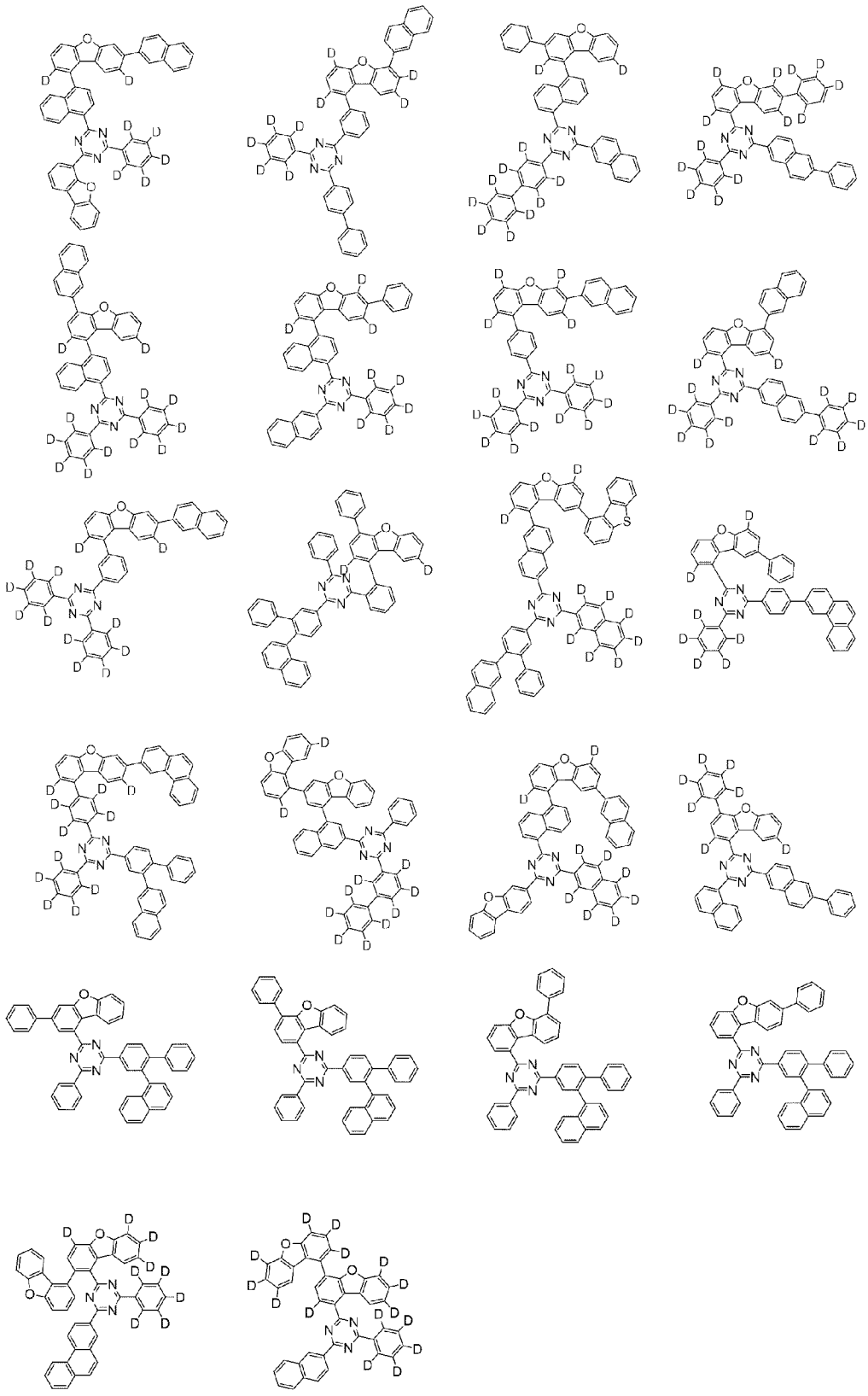


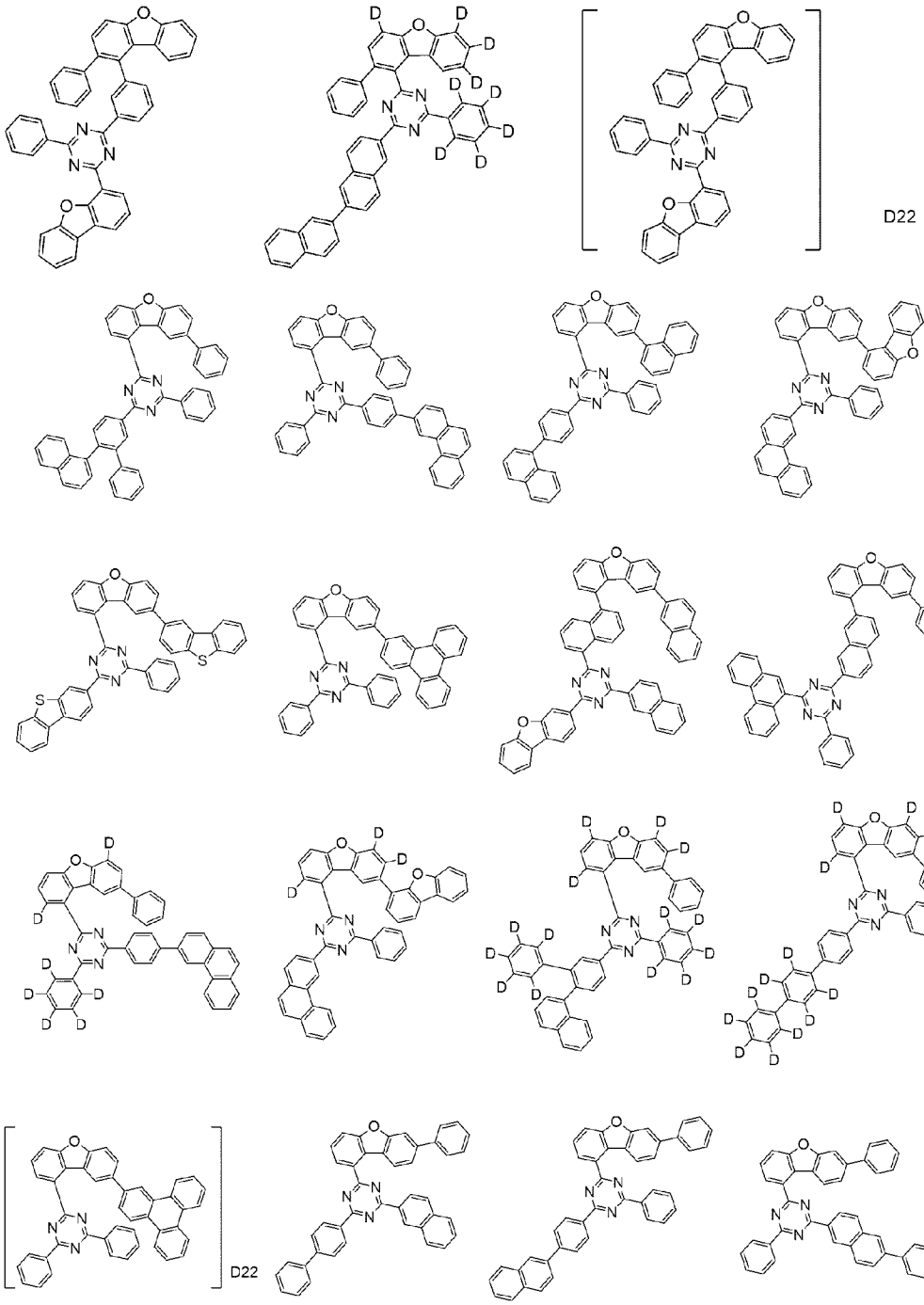


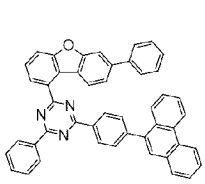
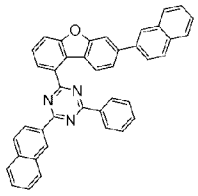
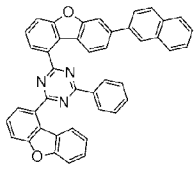
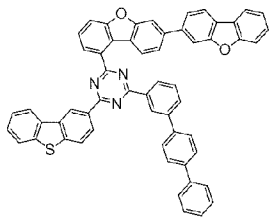
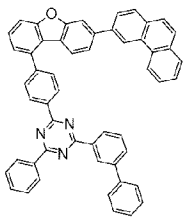
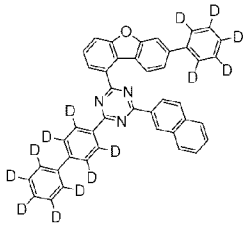
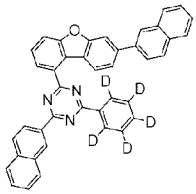
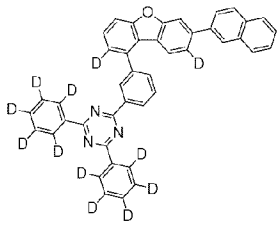
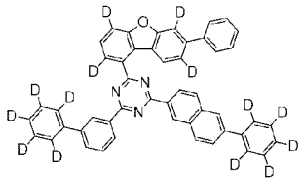
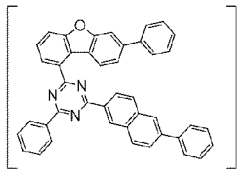
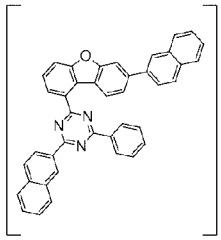
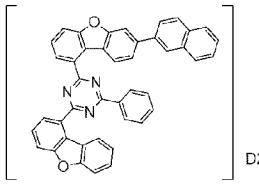
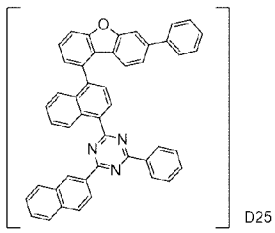
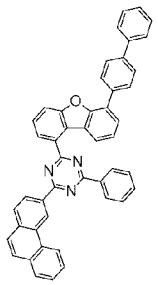
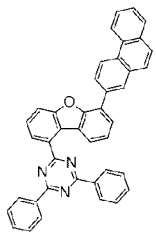


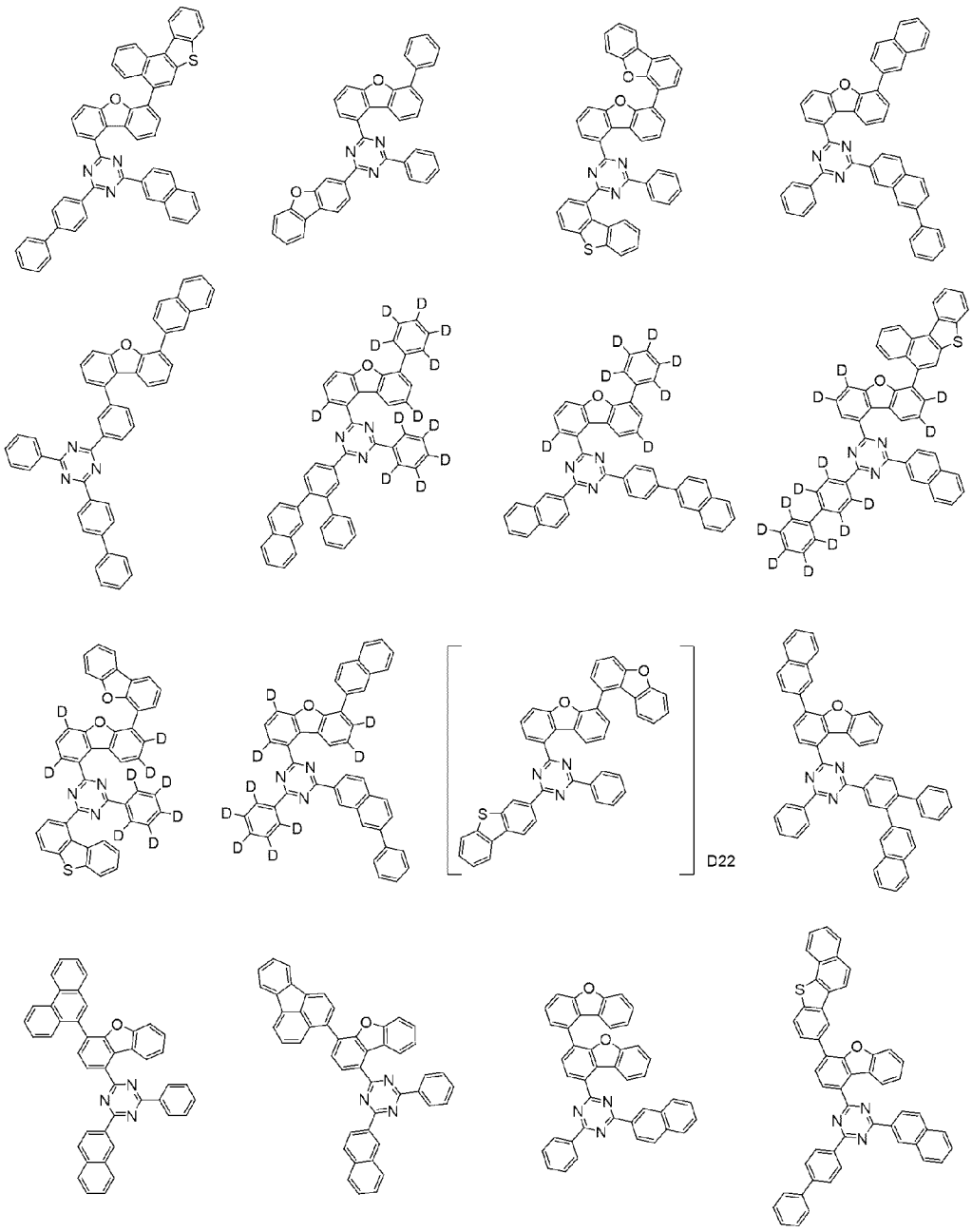


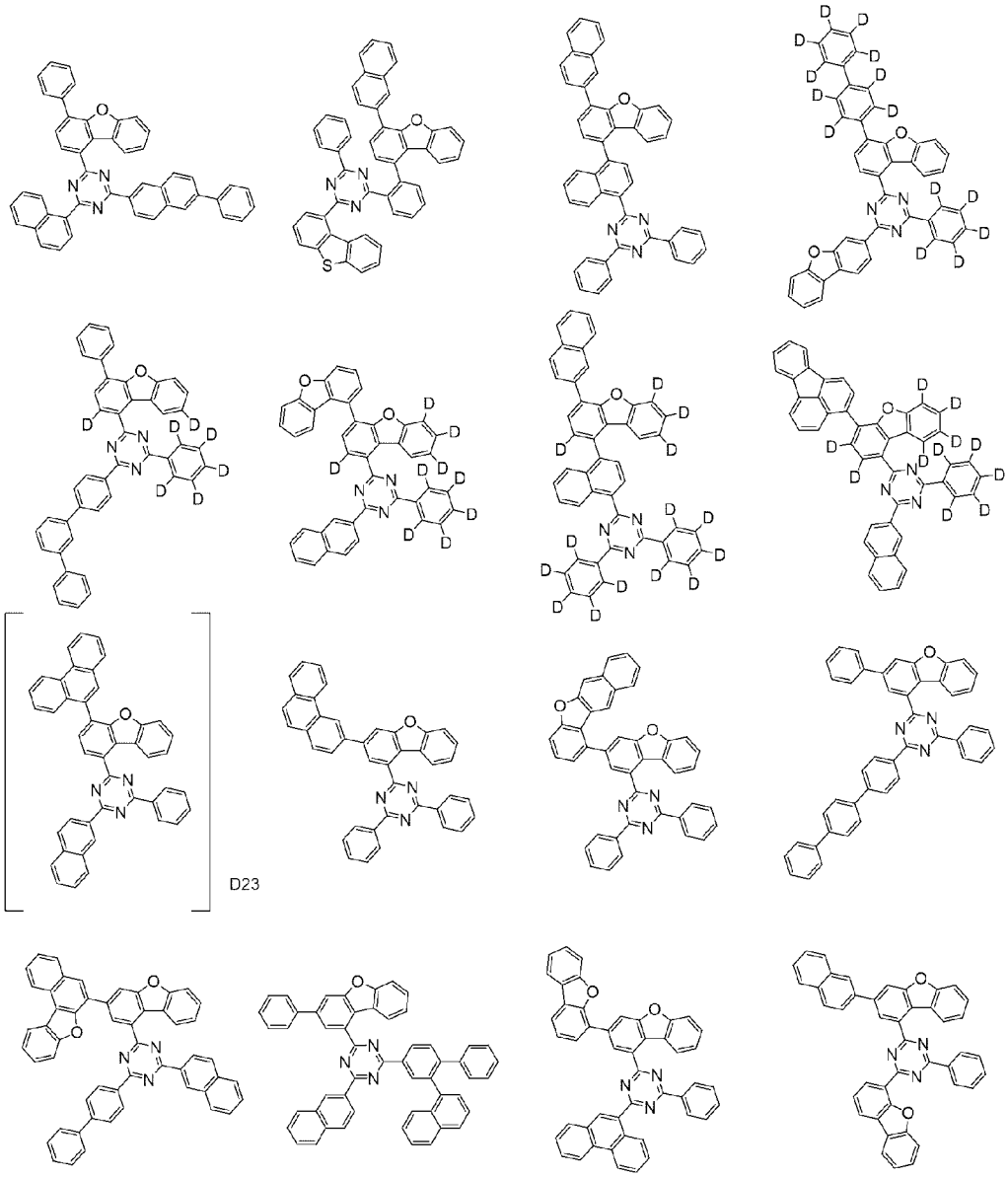


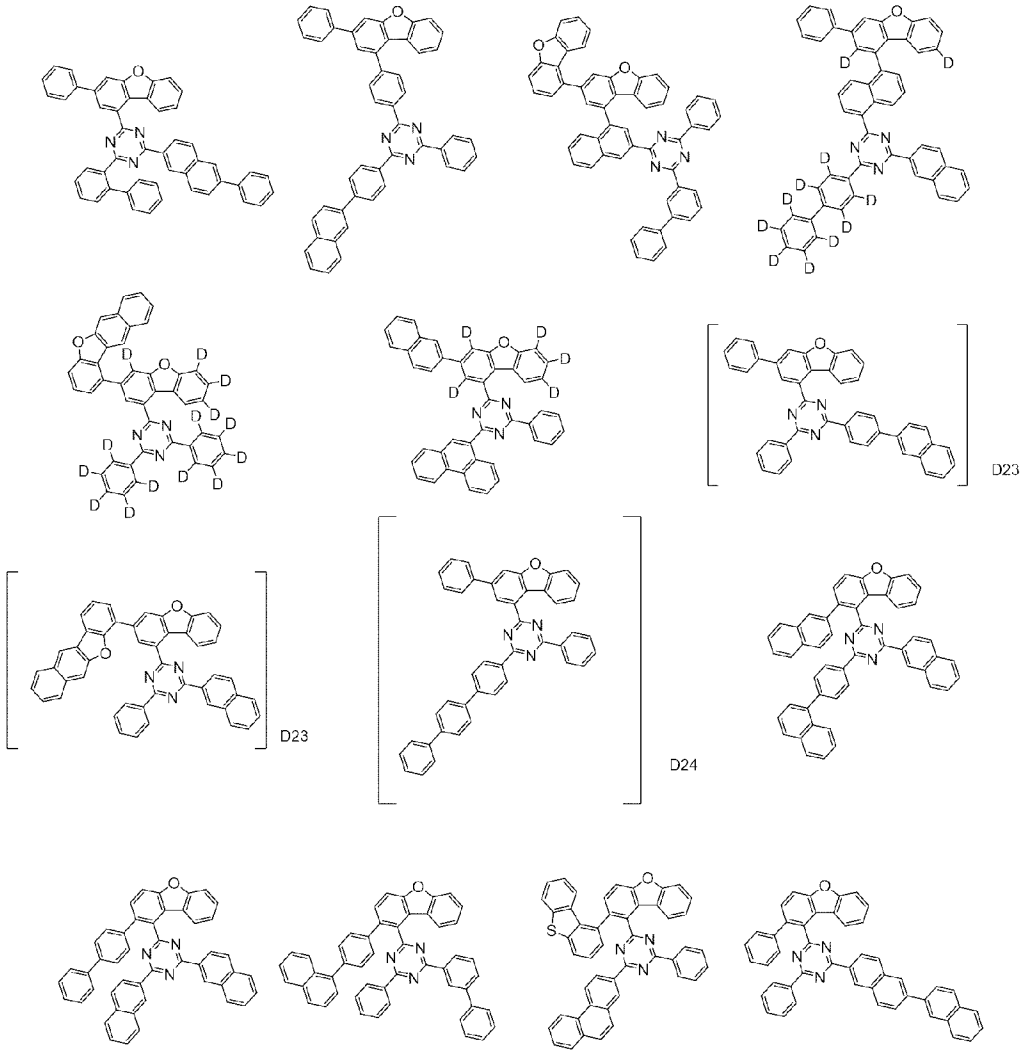



D22
D22











D23

D21

D22

D25




D22


D23



[청구항 8] 제1항에 있어서,

Ar'_1는 수소, 중수소, 또는 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환된 페닐인,

유기 발광 소자.

[청구항 9] 제1항에 있어서,

Ar'_2 및 Ar'_3는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 또는 페닐 디벤조퓨라닐이고,

상기 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 쿼터페닐릴, 나프틸, 페닐 나프틸, 나프틸 페닐, 테트라히드로나프틸, 페난트레닐, 페닐 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 디벤조퓨라닐, 디벤조티오페닐, 및 페닐 디벤조퓨라닐은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소, 또는 하나 이상의 C_{1-10} 알킬로 치환된,

유기 발광 소자.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

L'_1 내지 L'_3는 각각 독립적으로, 단일결합, 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 또는 디메틸플루오레닐렌이고,

상기 페닐렌, 비페닐릴렌, 나프틸렌, 페닐 나프틸렌, 페난트레닐렌, 카바졸일렌, 페닐 카바졸일렌, 디벤조퓨라닐렌, 페닐 디벤조퓨라닐렌, 및 디메틸플루오레닐렌은 각각 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 중수소로 치환된,

유기 발광 소자.

[청구항 11] 제1항에 있어서,

L'_4은 단일결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 비페닐릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 나프틸렌인,

유기 발광 소자.

[청구항 12] 제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고,

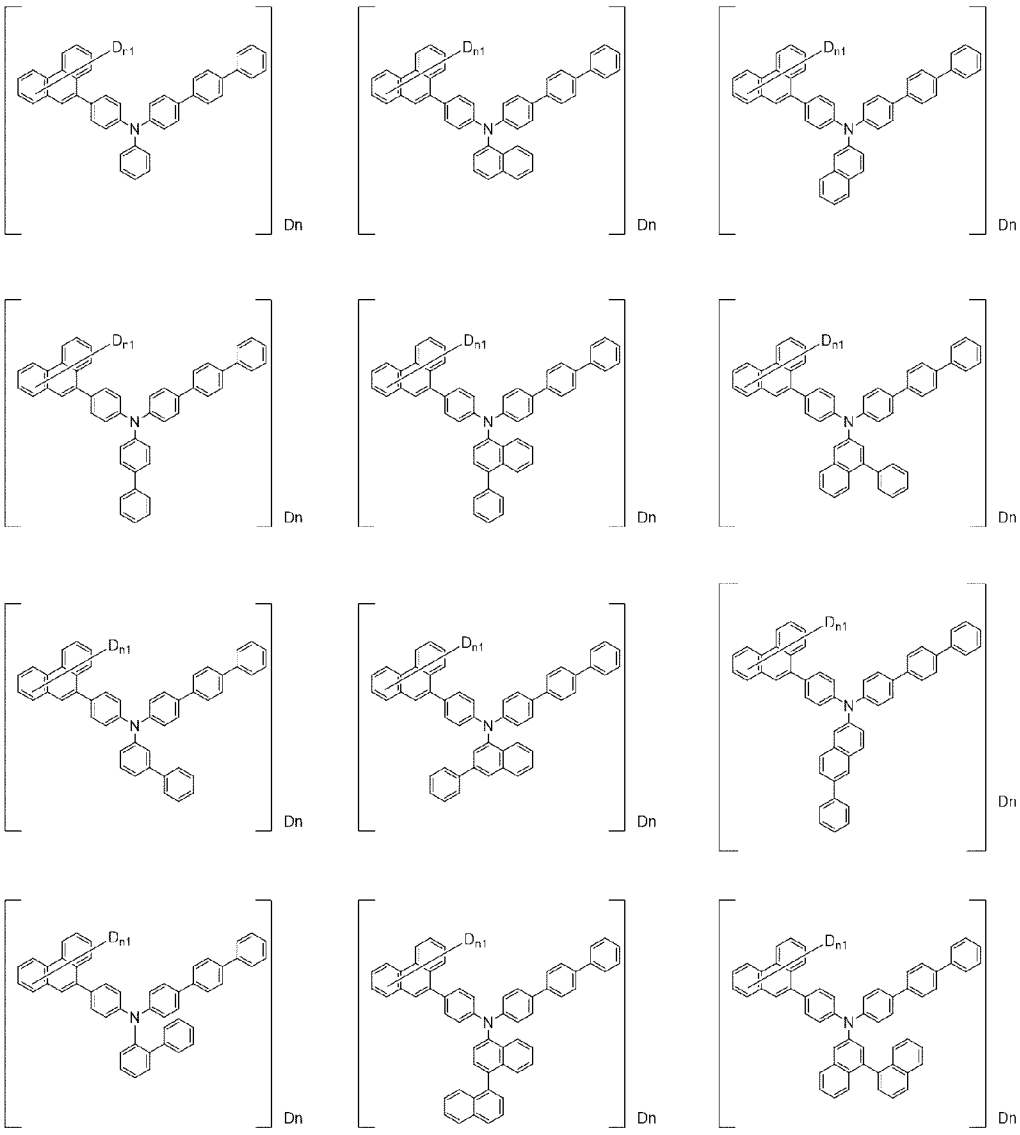
하기 군에서 D는 중수소이고,

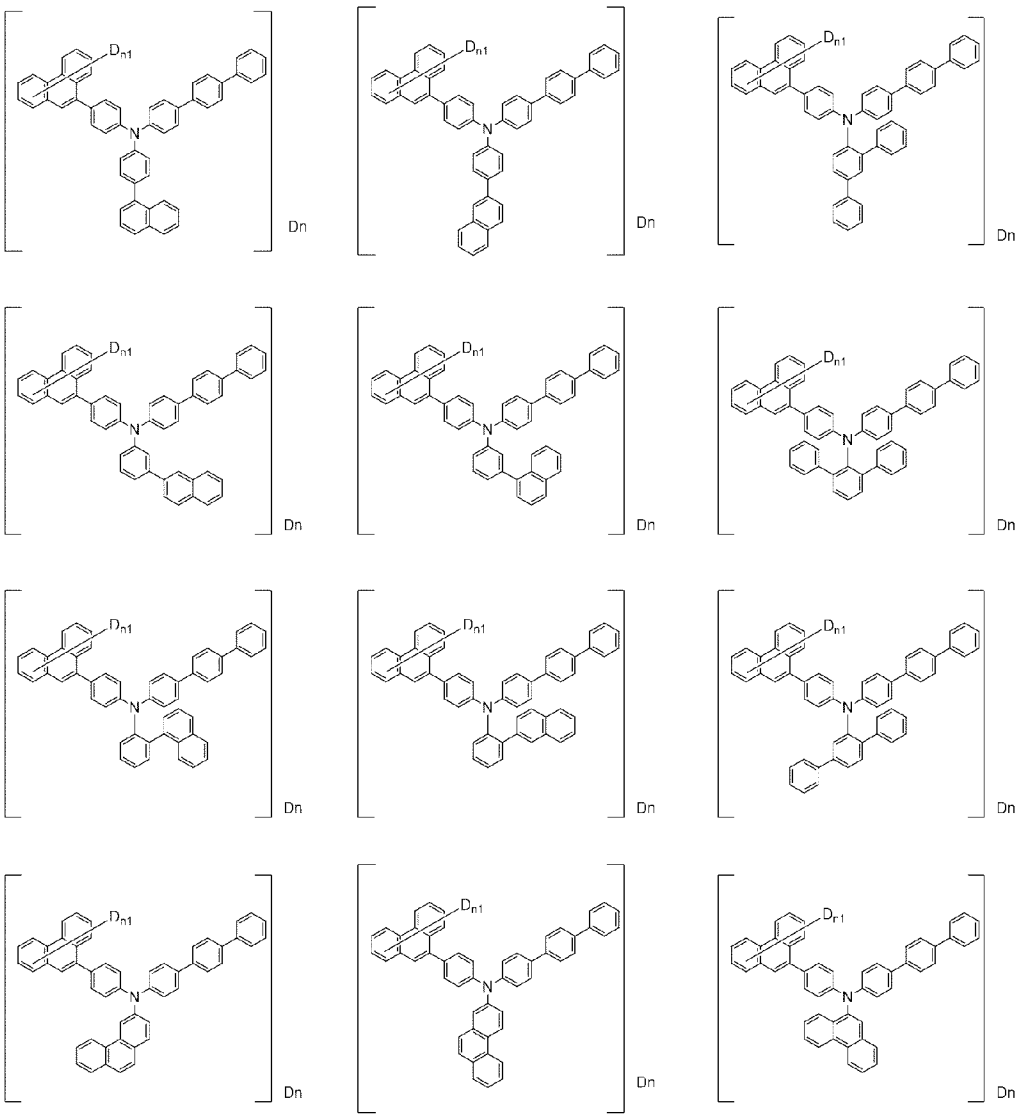
n1은 1 내지 9의 정수이고,

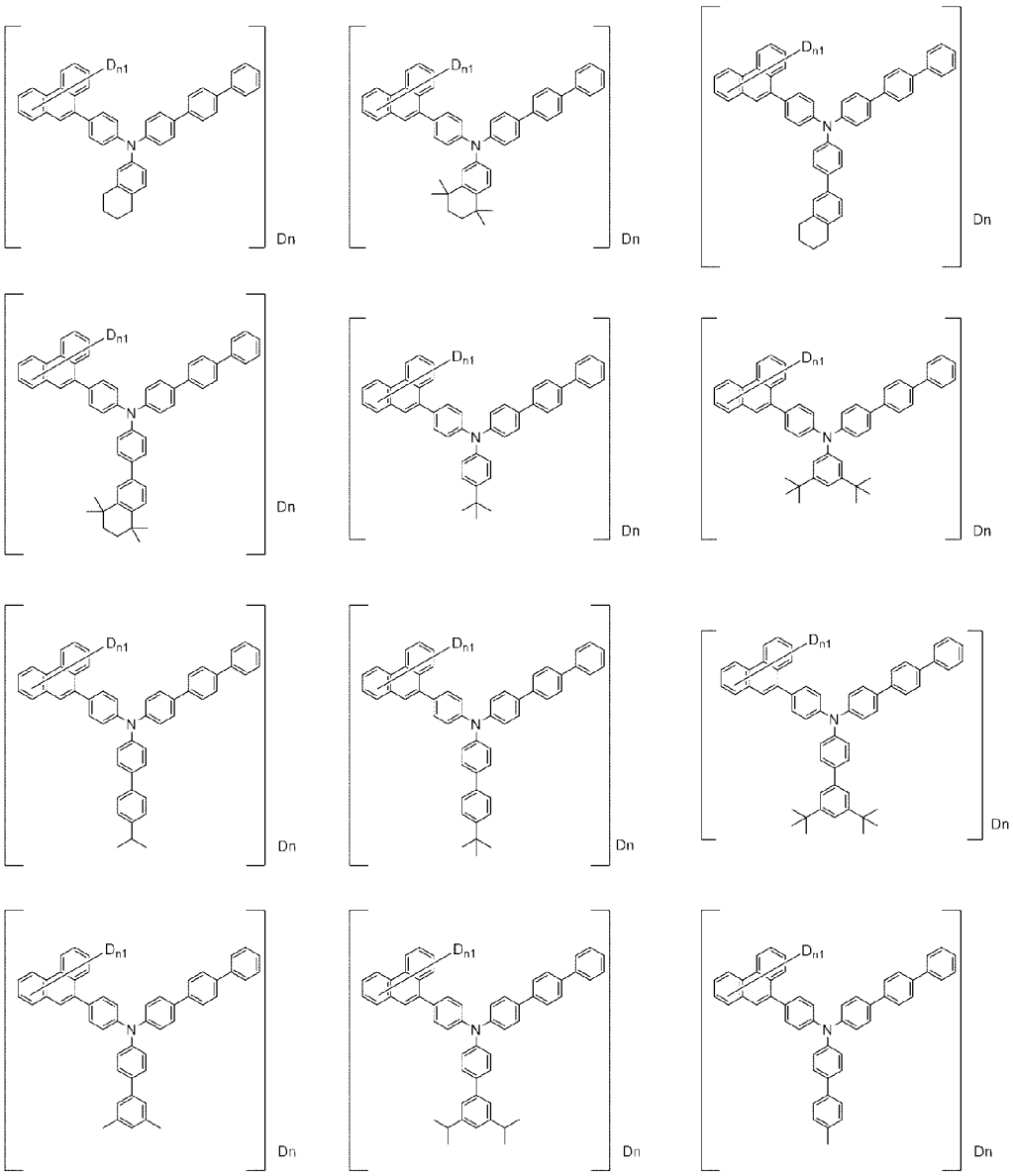
n은 화합물에 치환된 중수소의 총 개수이고,

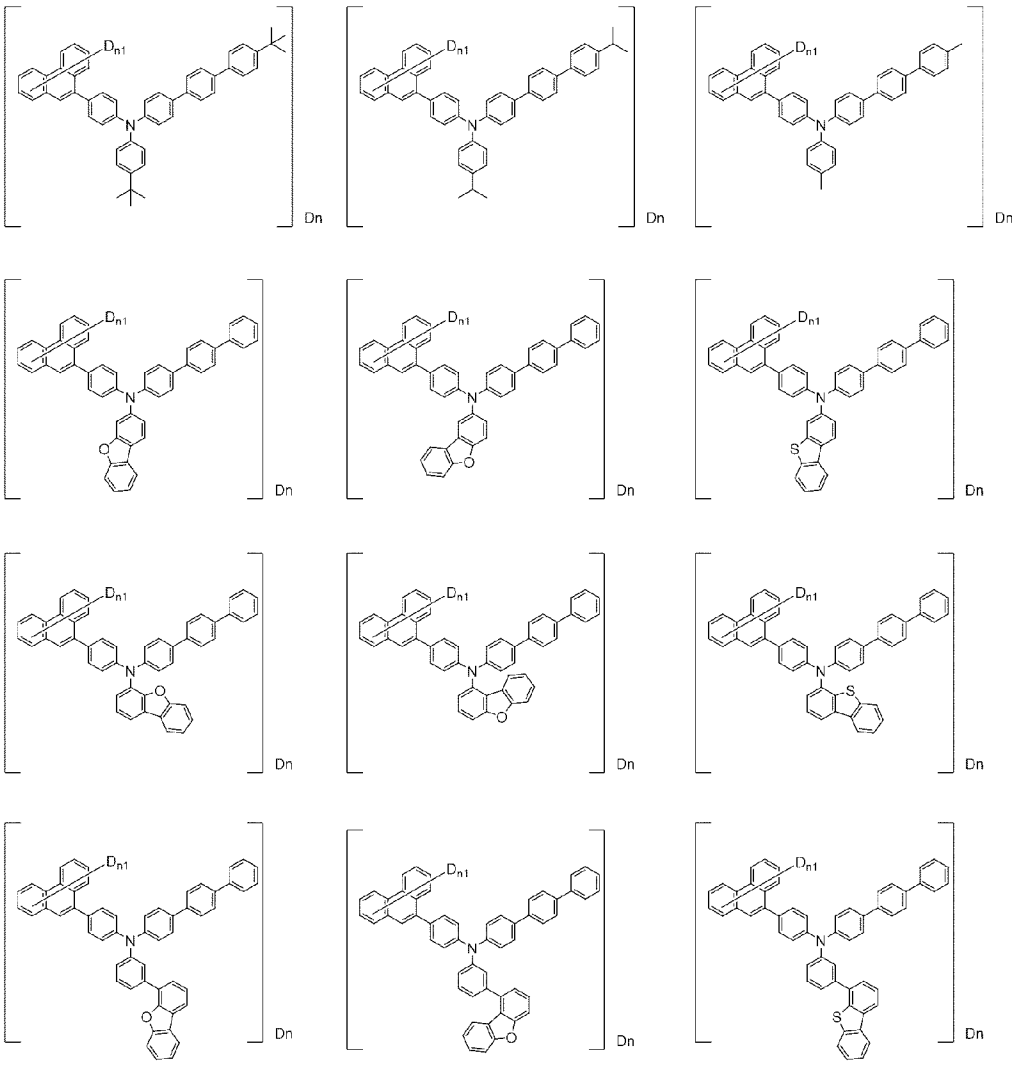
하기 군의 각 화합물은 중수소 치환율이 50% 이상인,

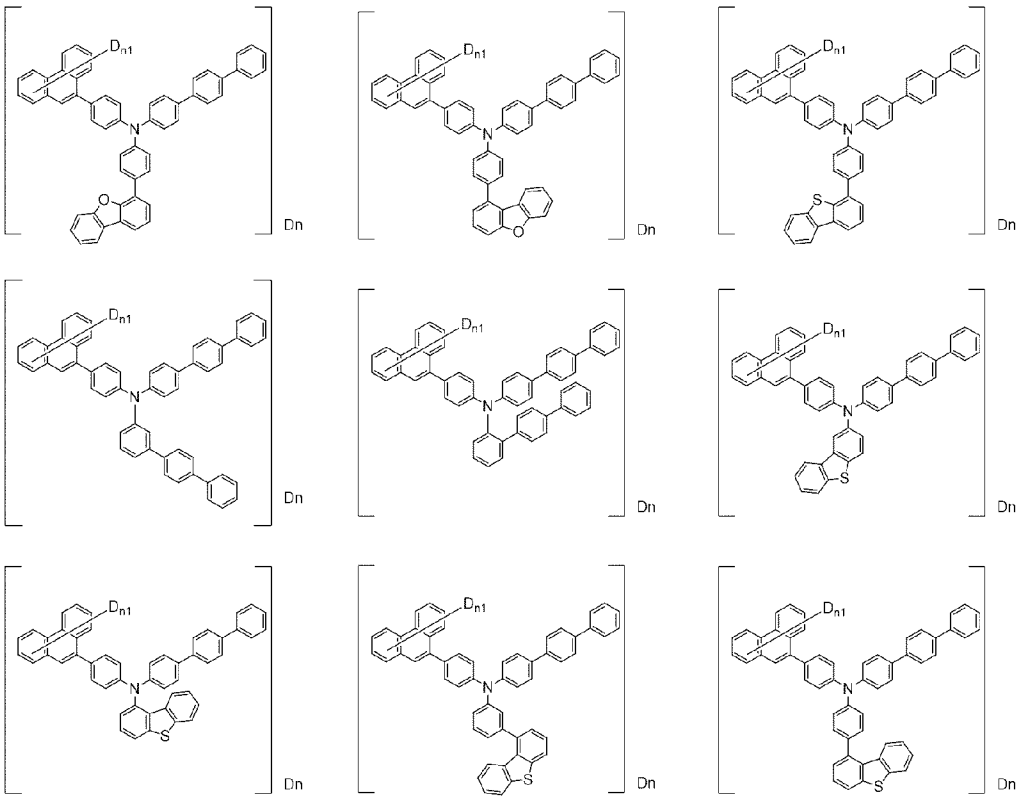
유기 발광 소자:

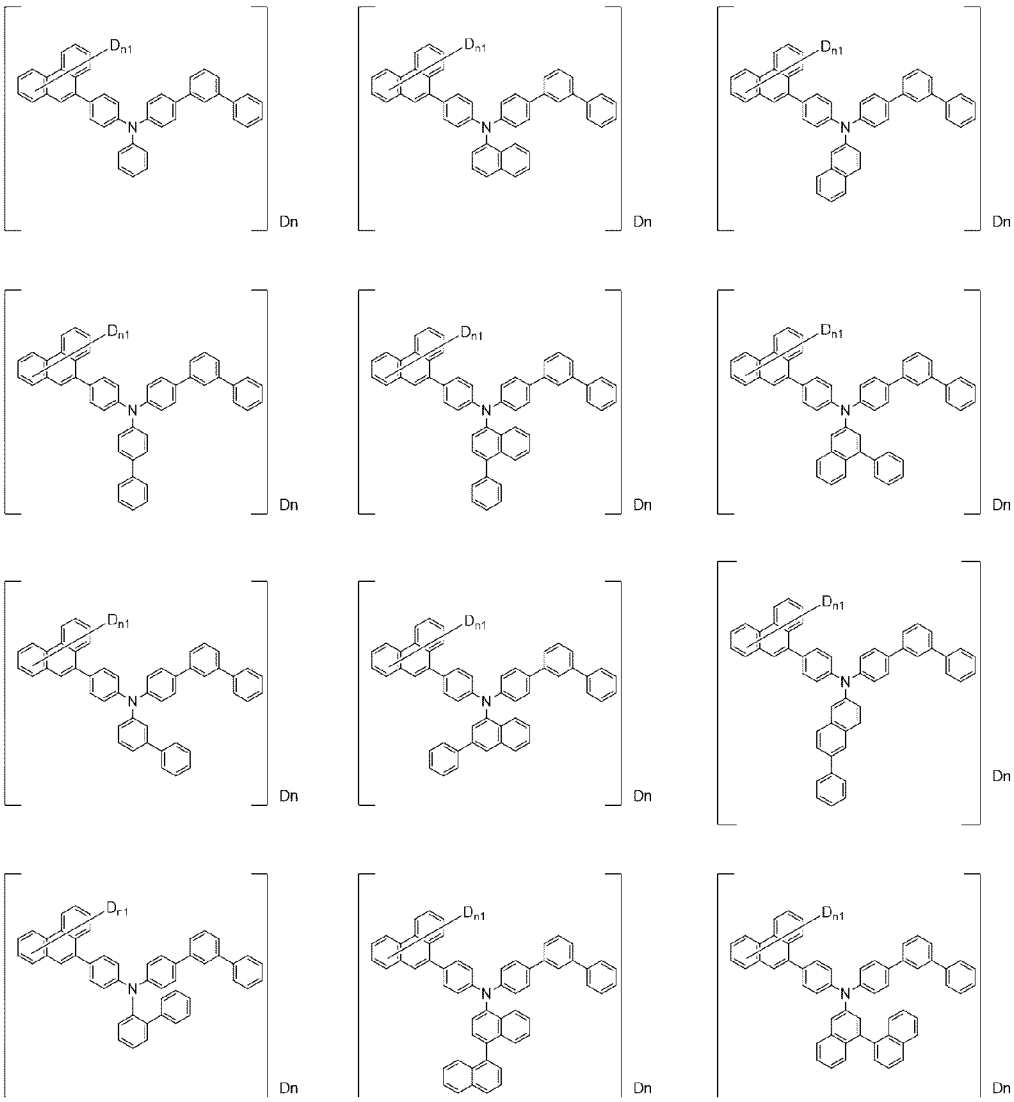


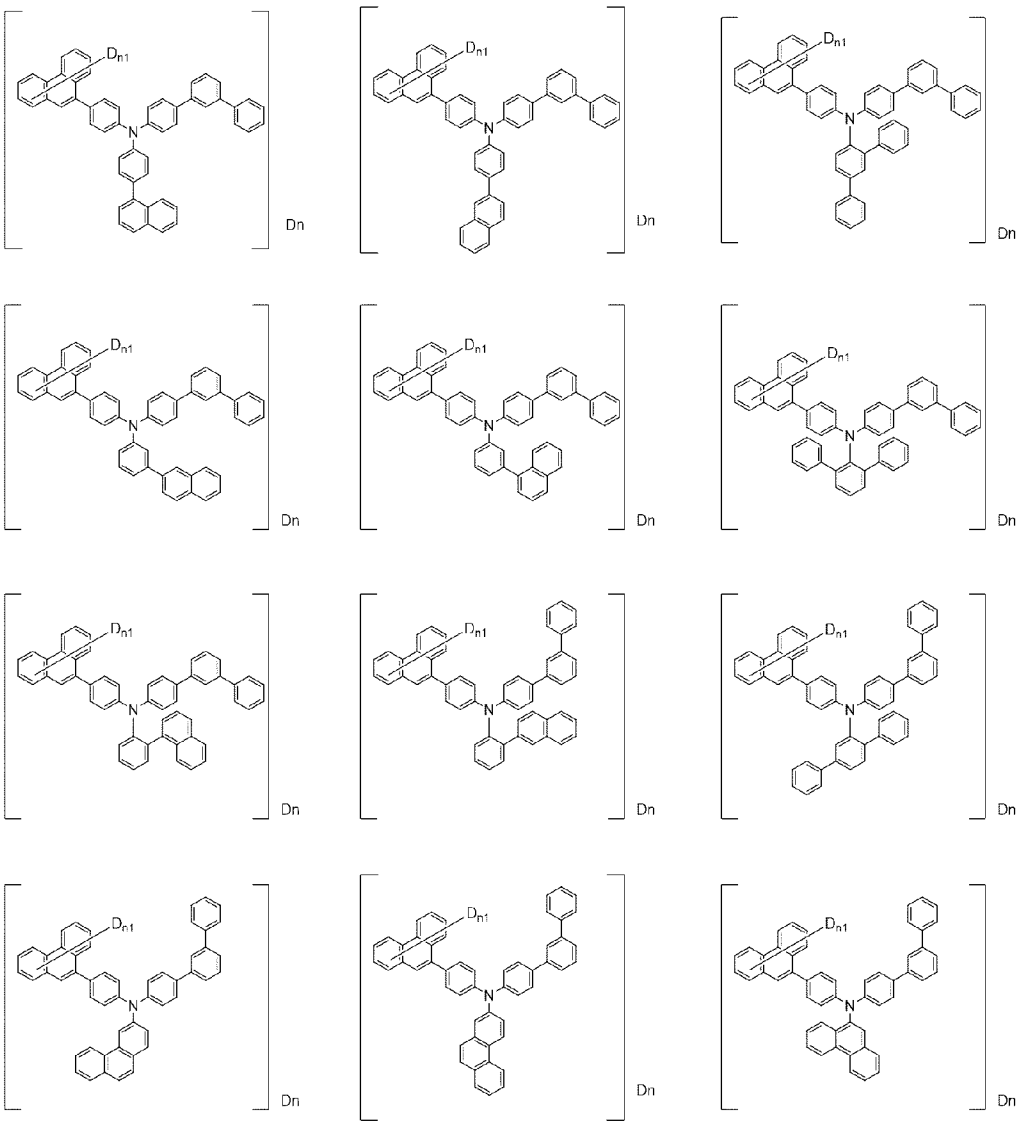

Dn1
N
Dn

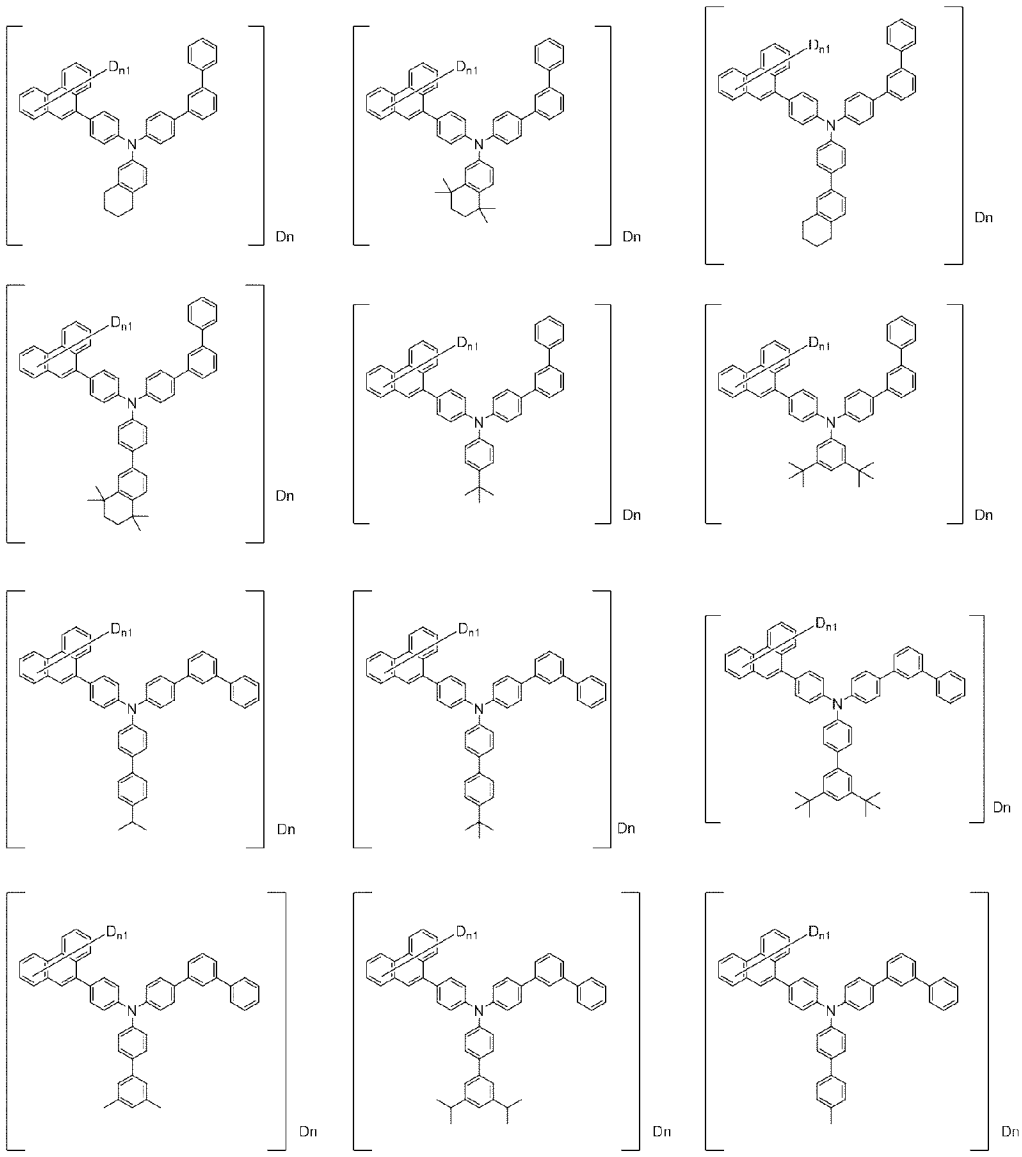

Dn1
N
Dn

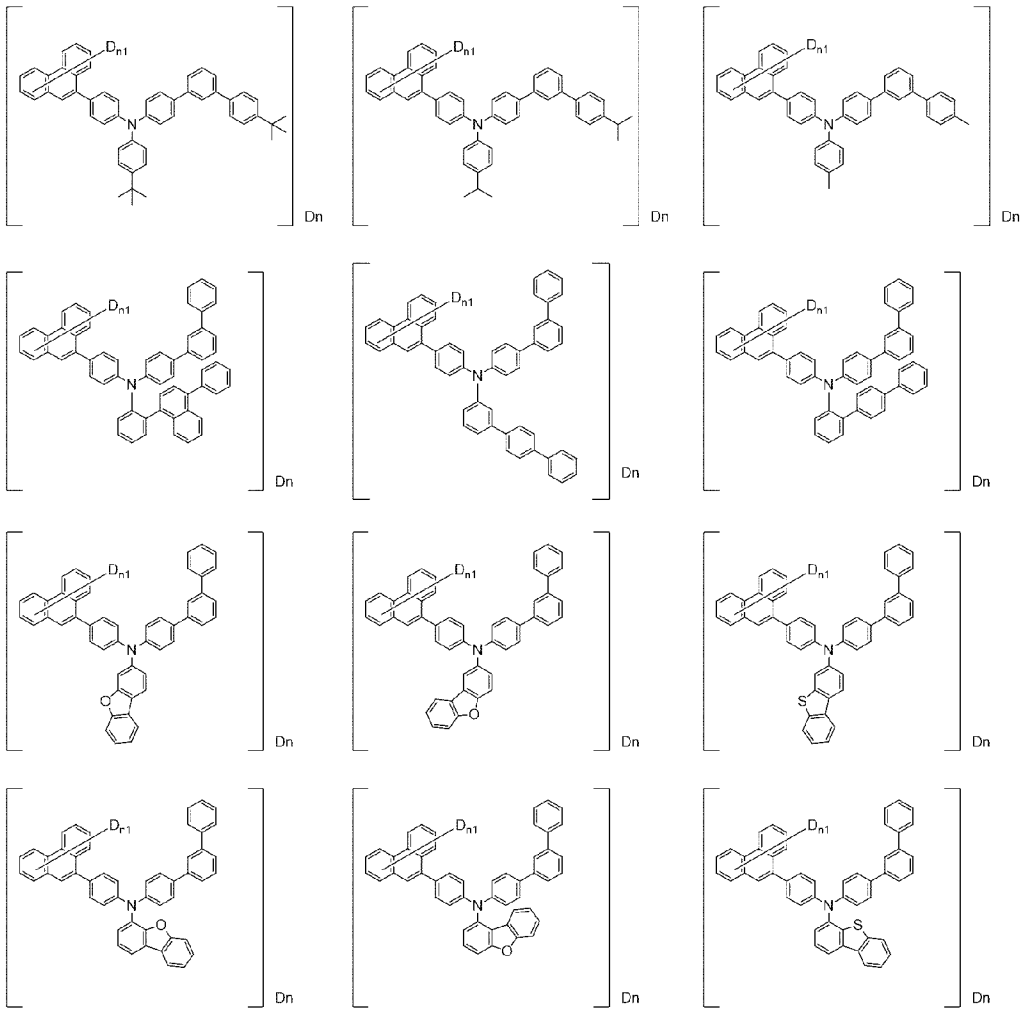


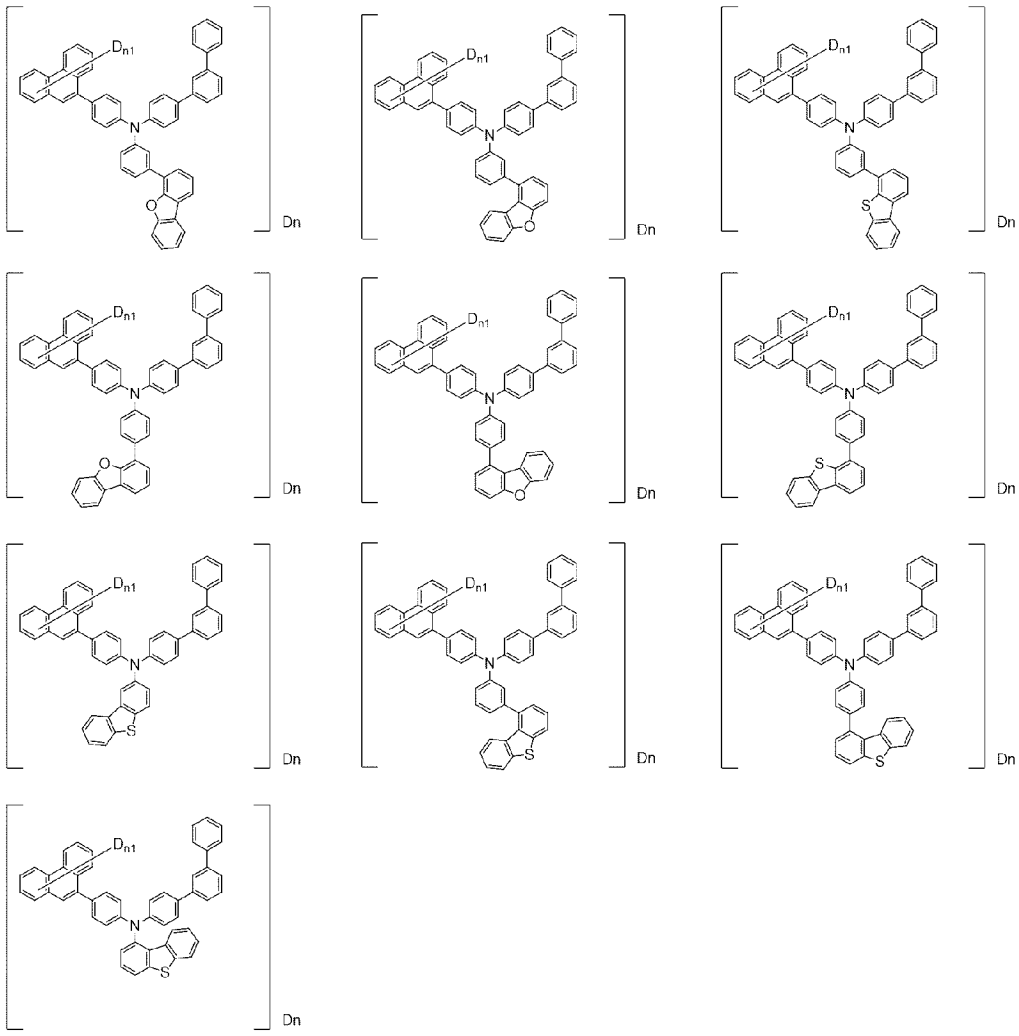

Dn1
Dn
O
S
N

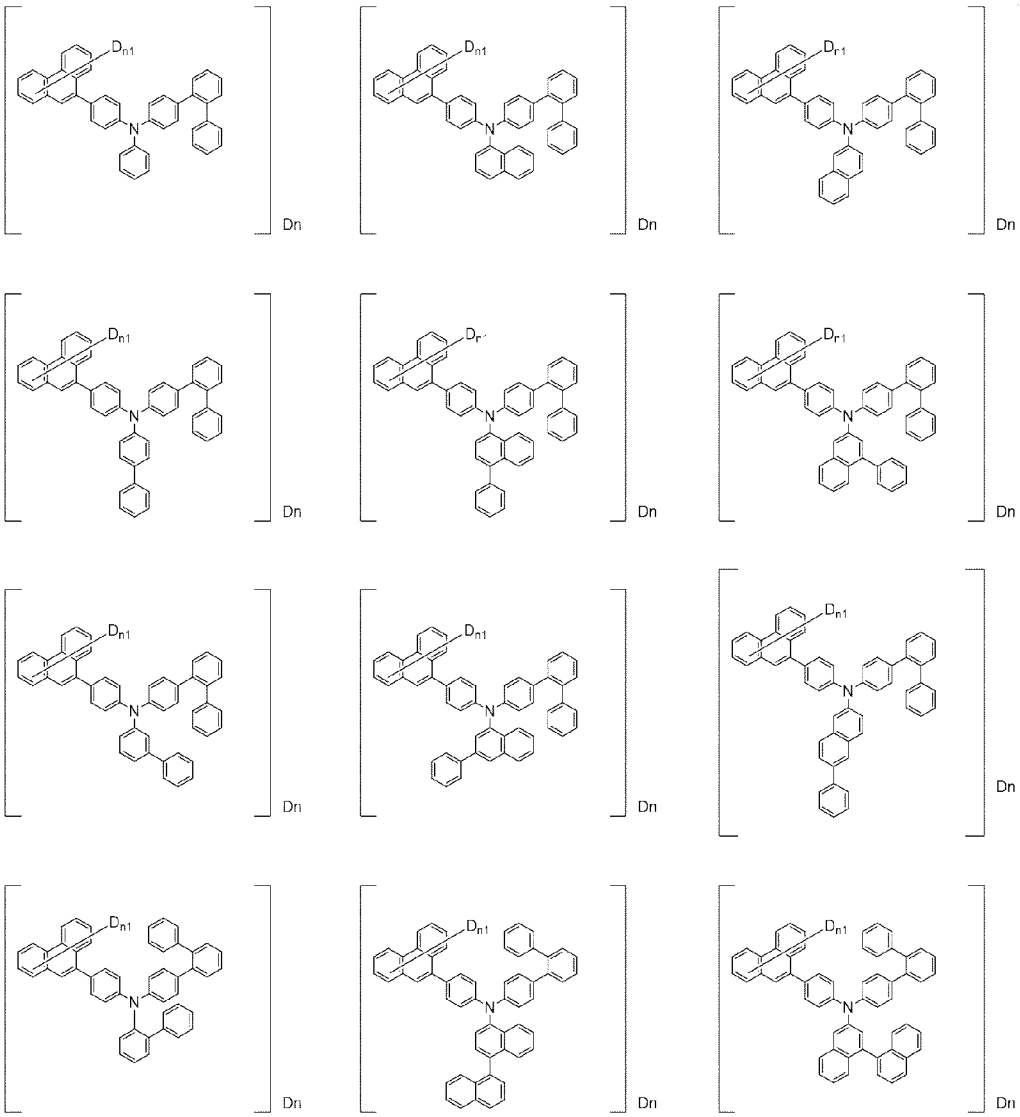


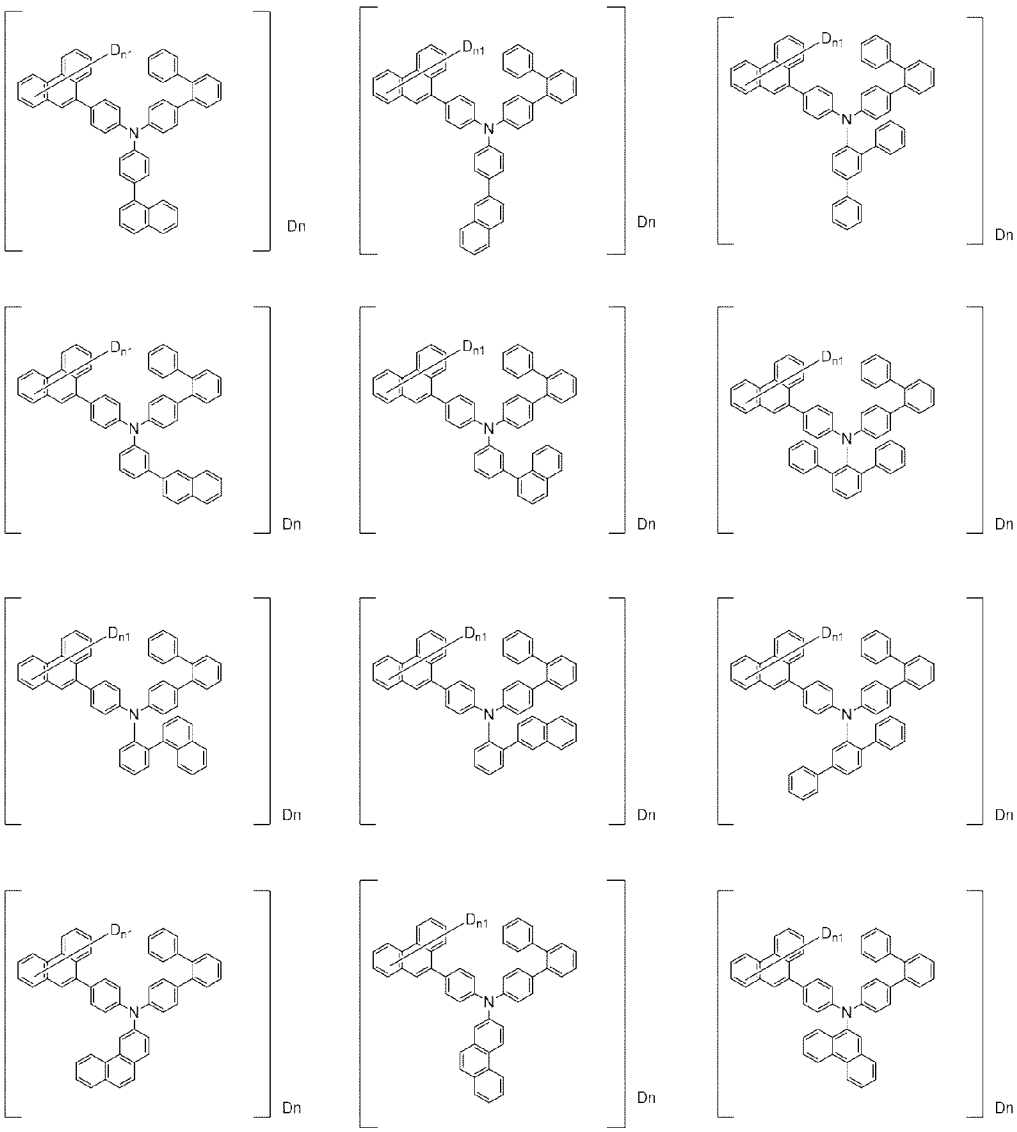

Dn1
N
Dn

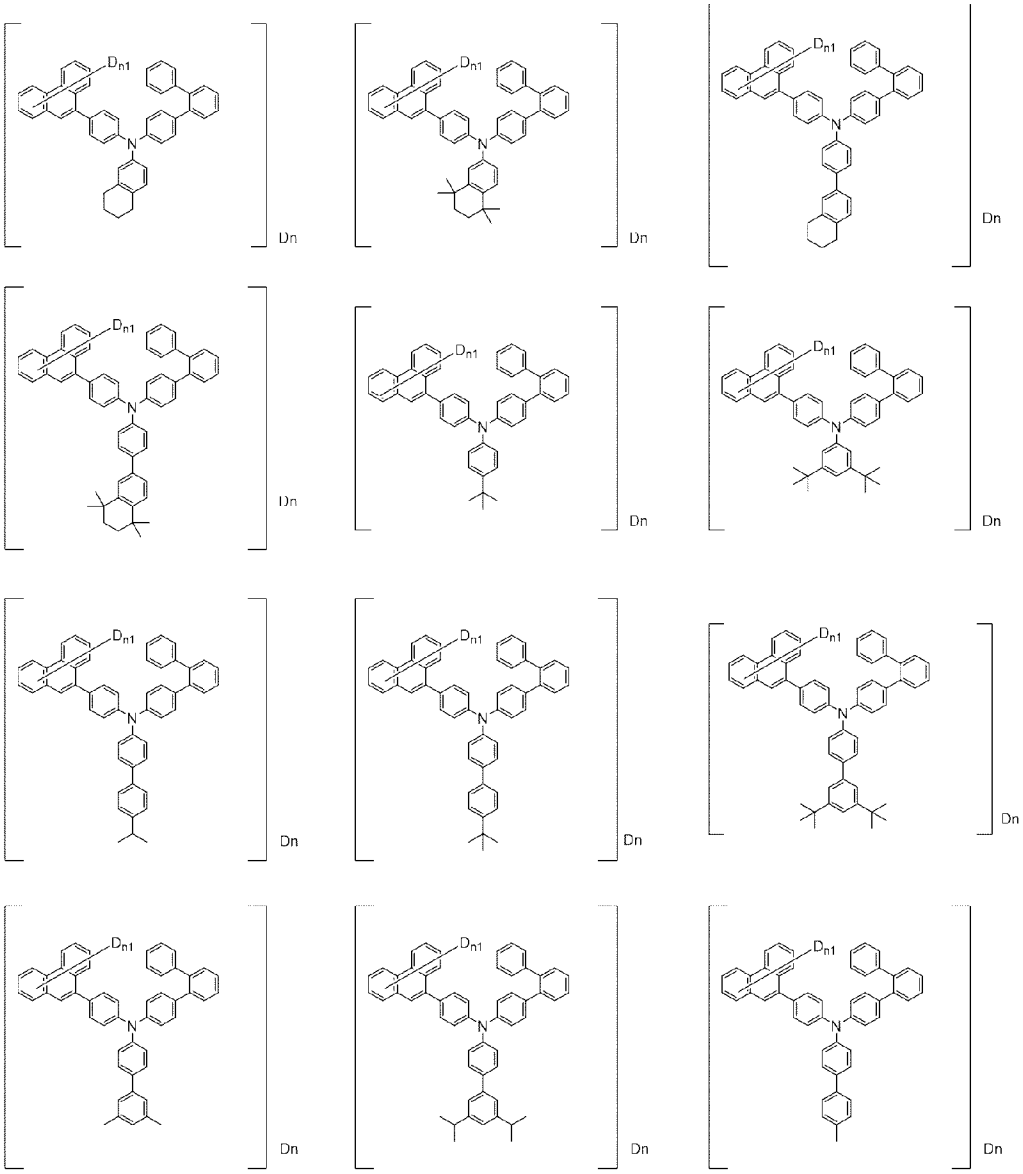


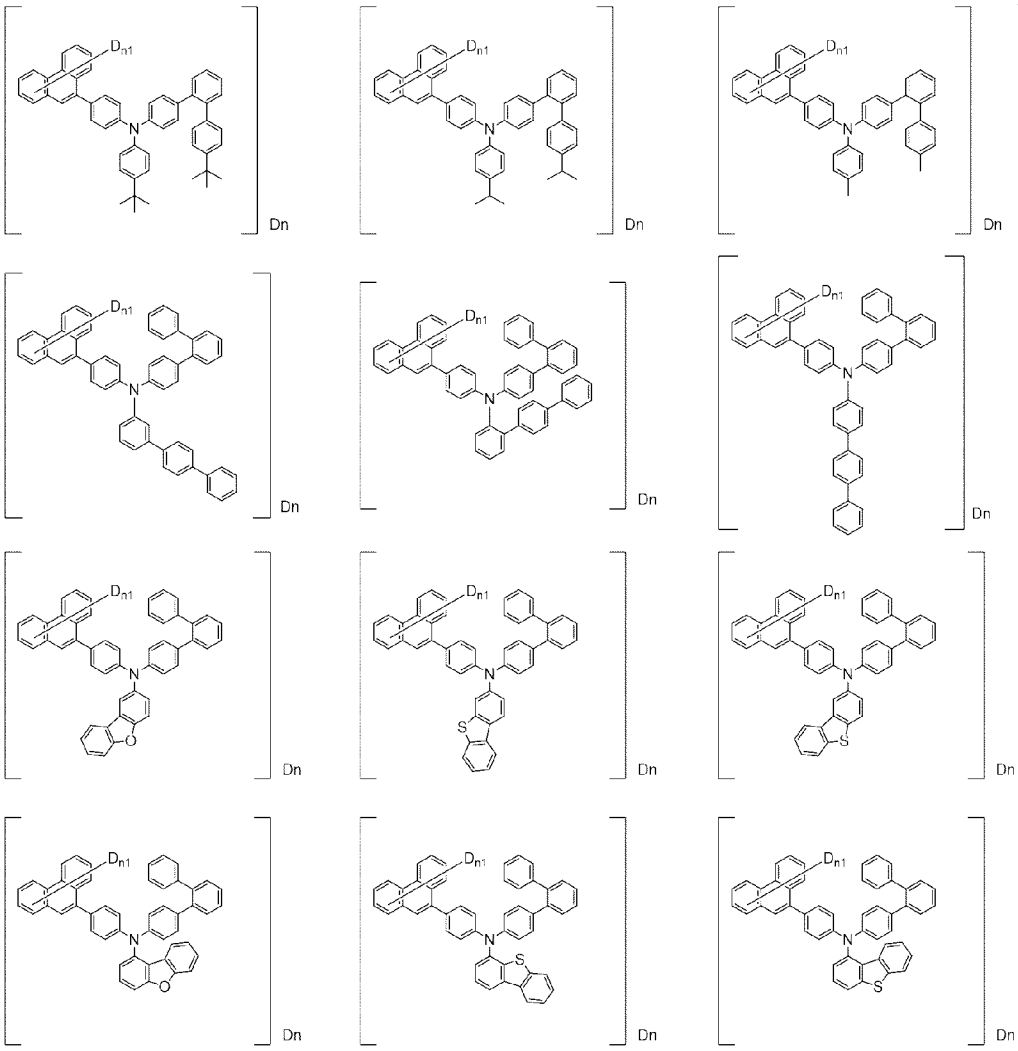


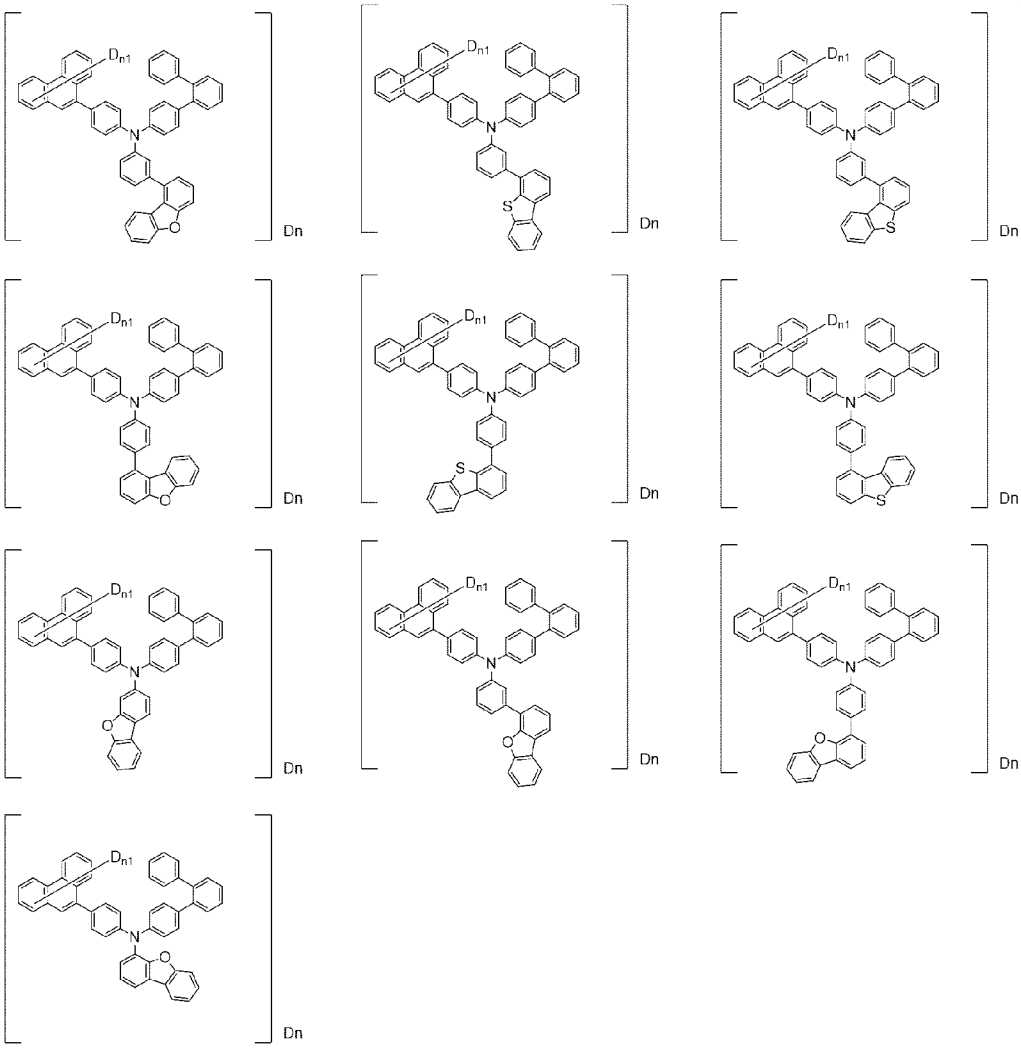


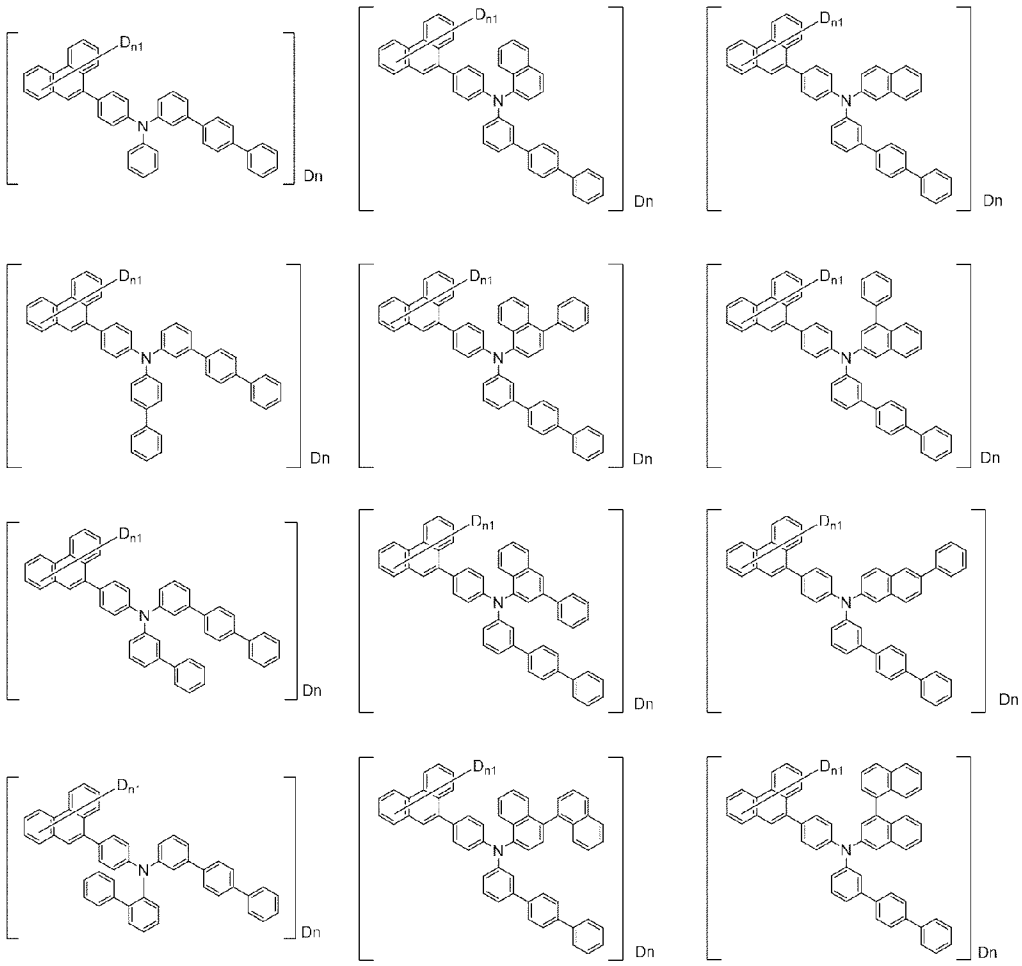


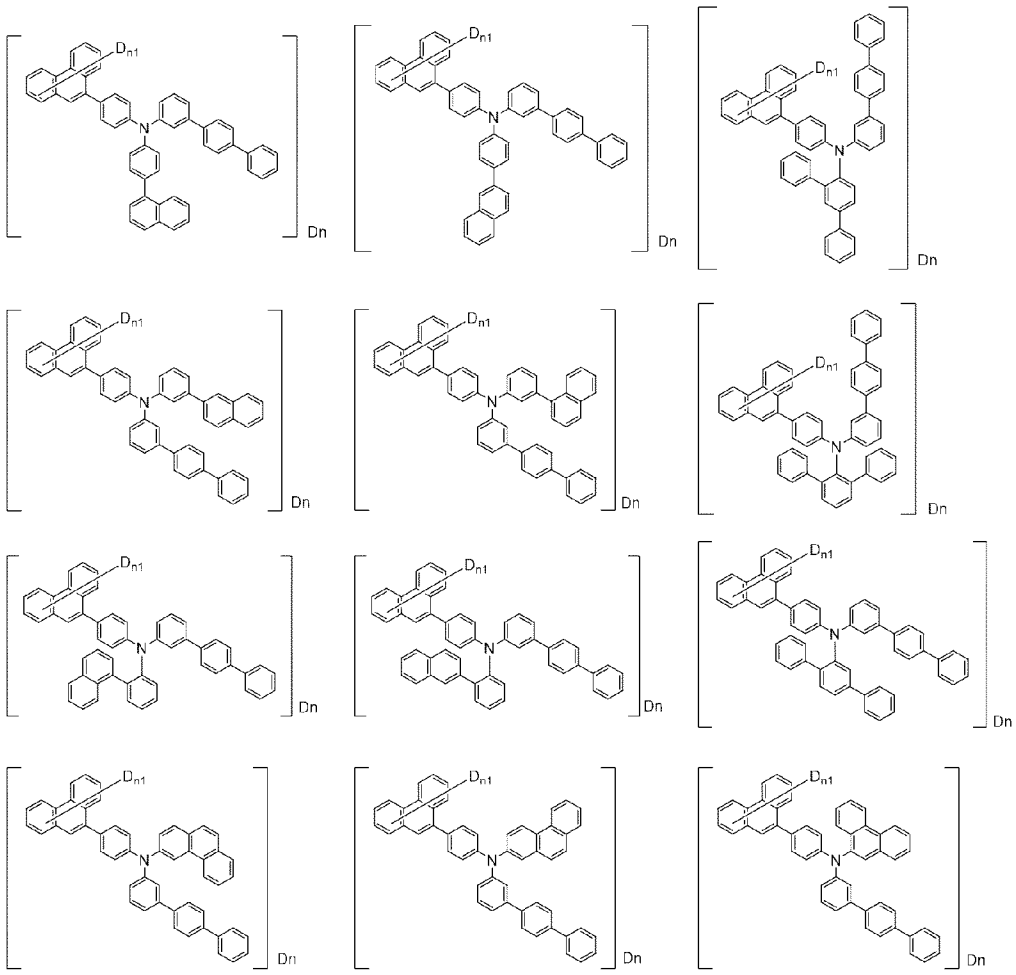


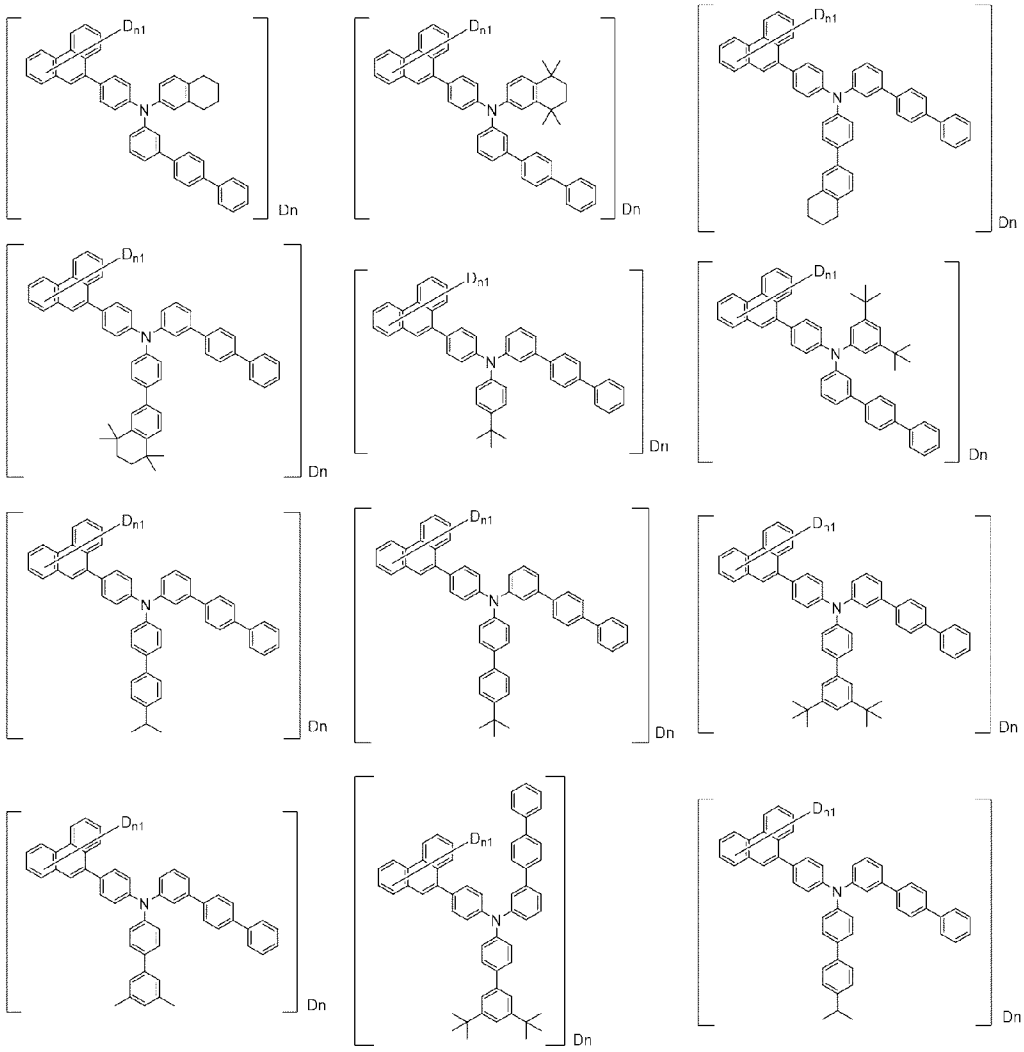


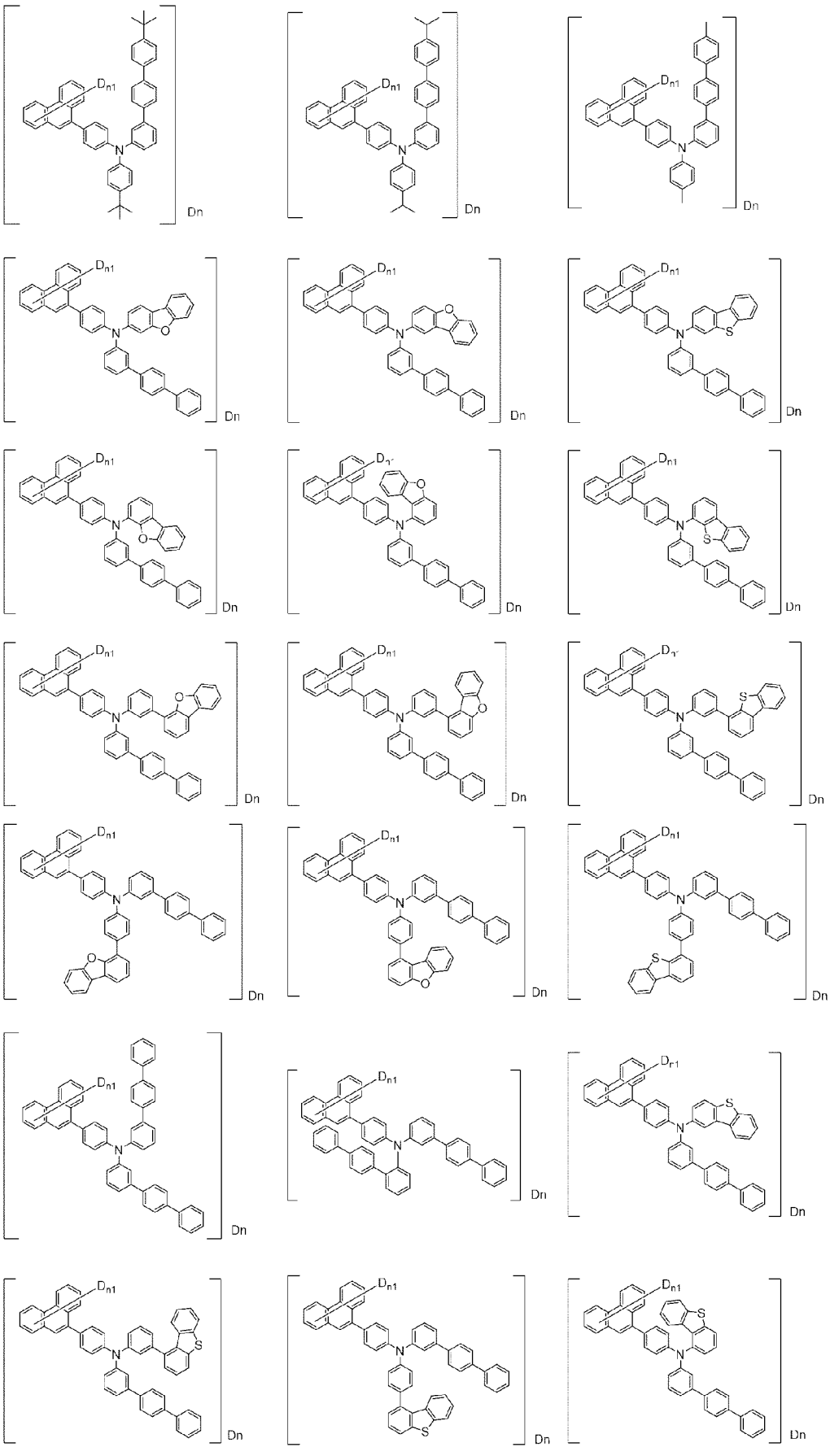


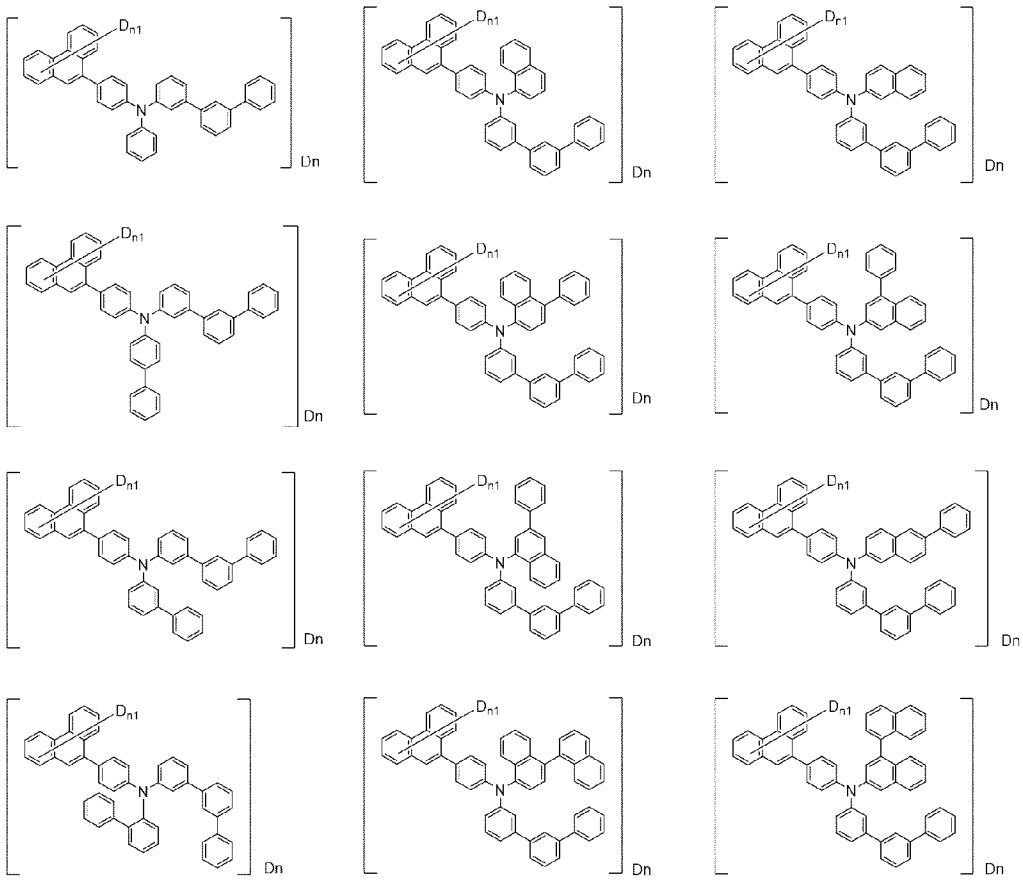


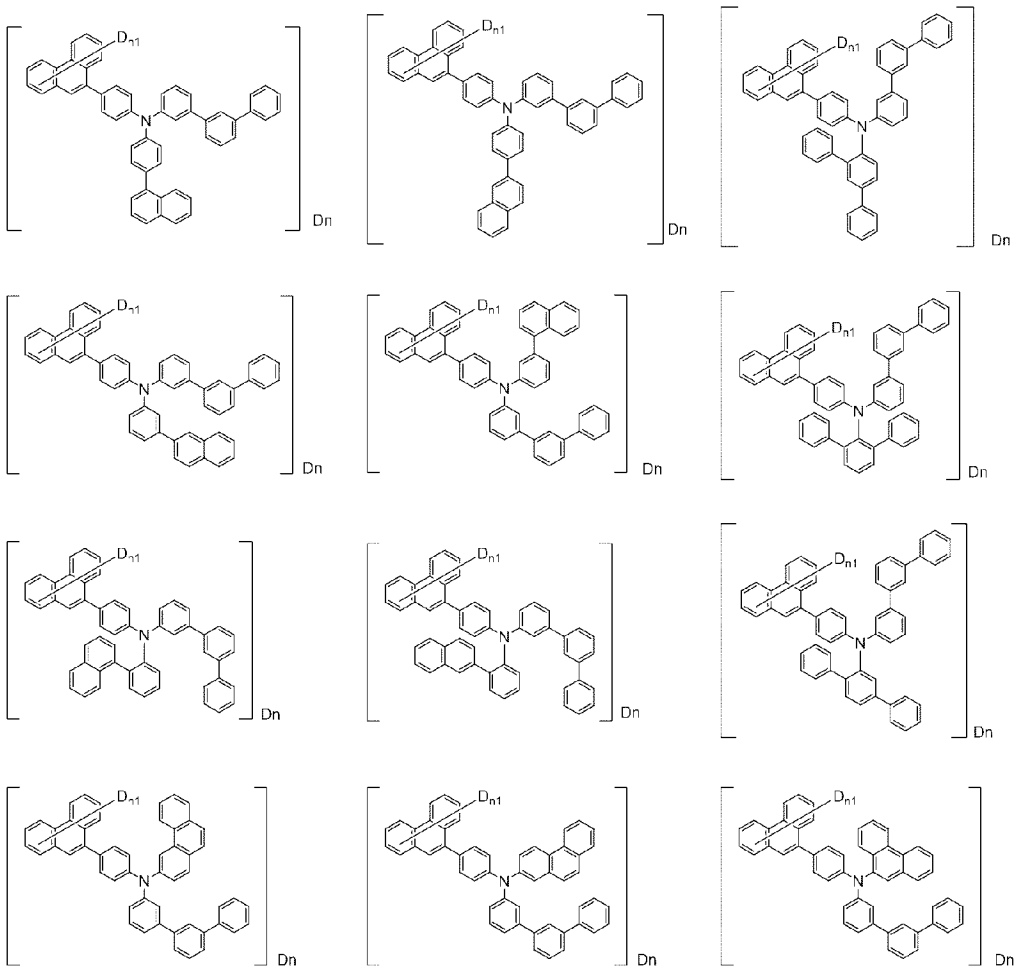


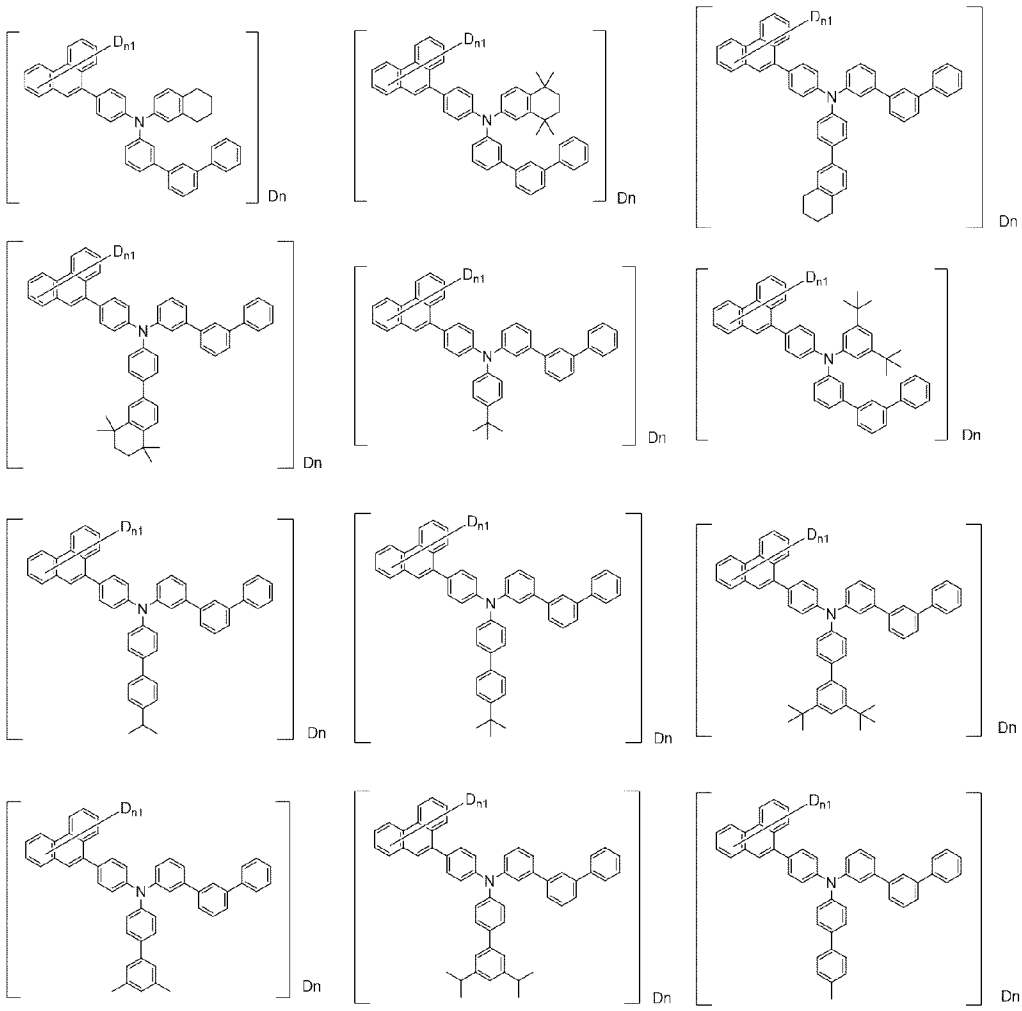

Dn1
N
Dn

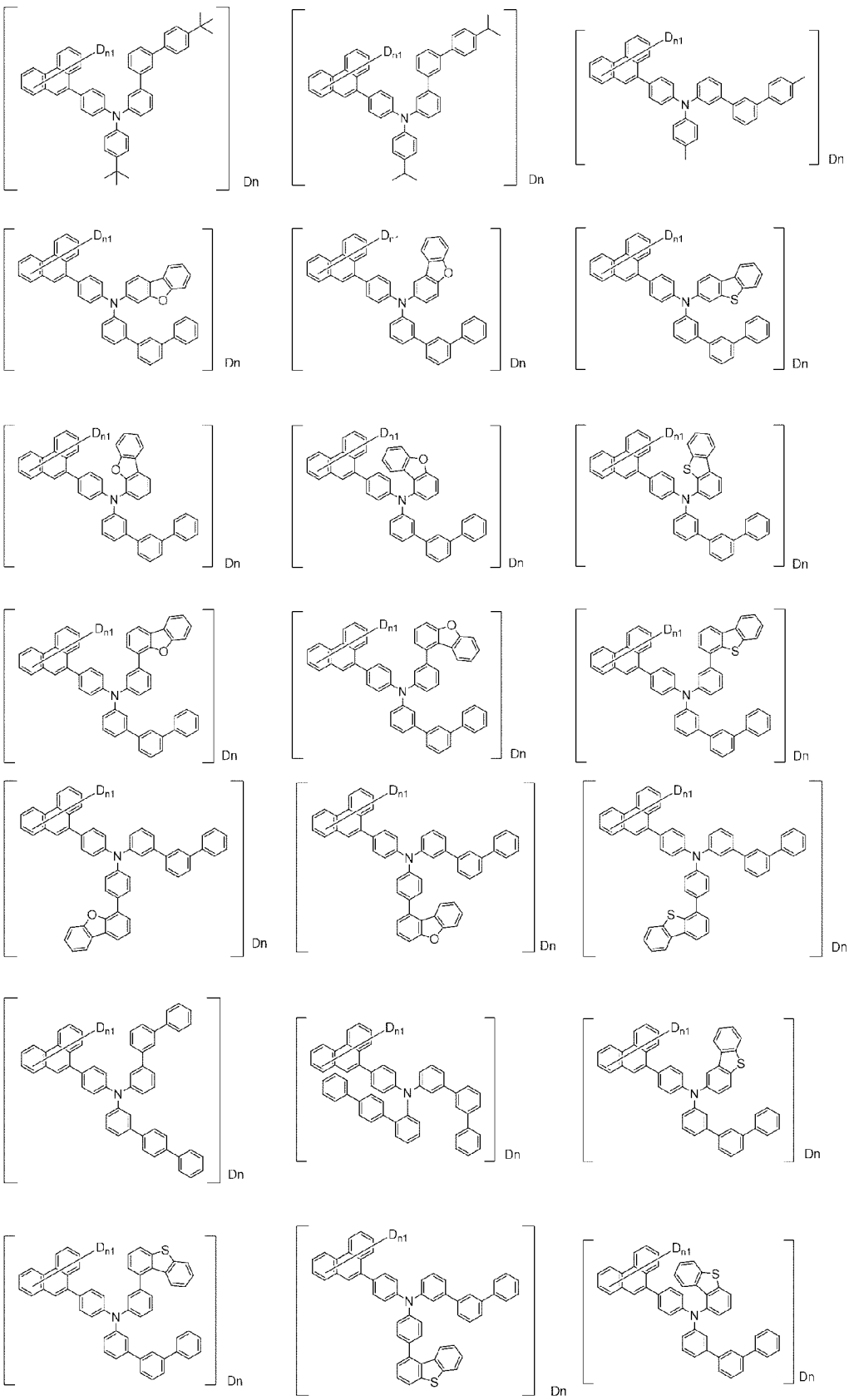


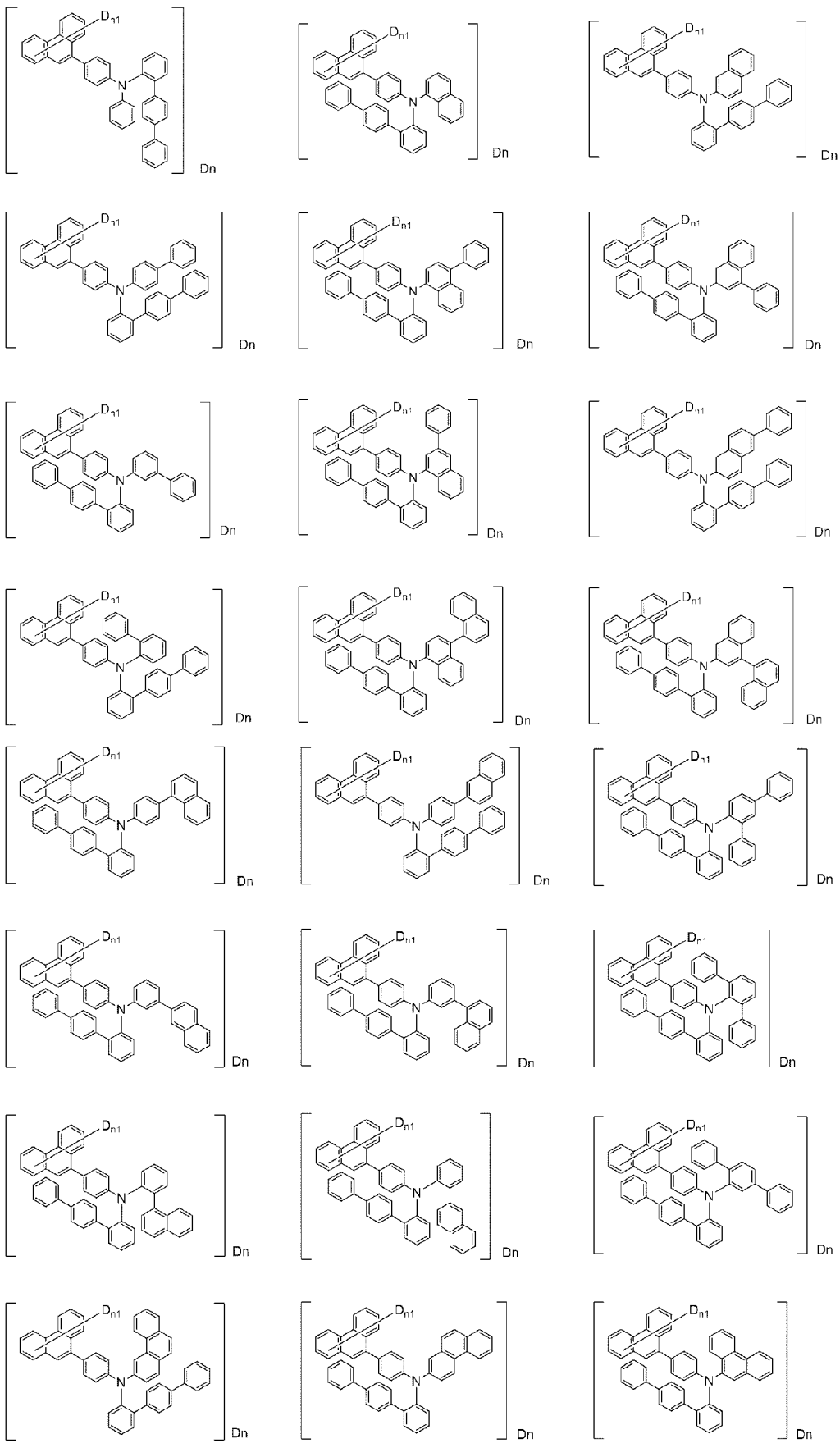


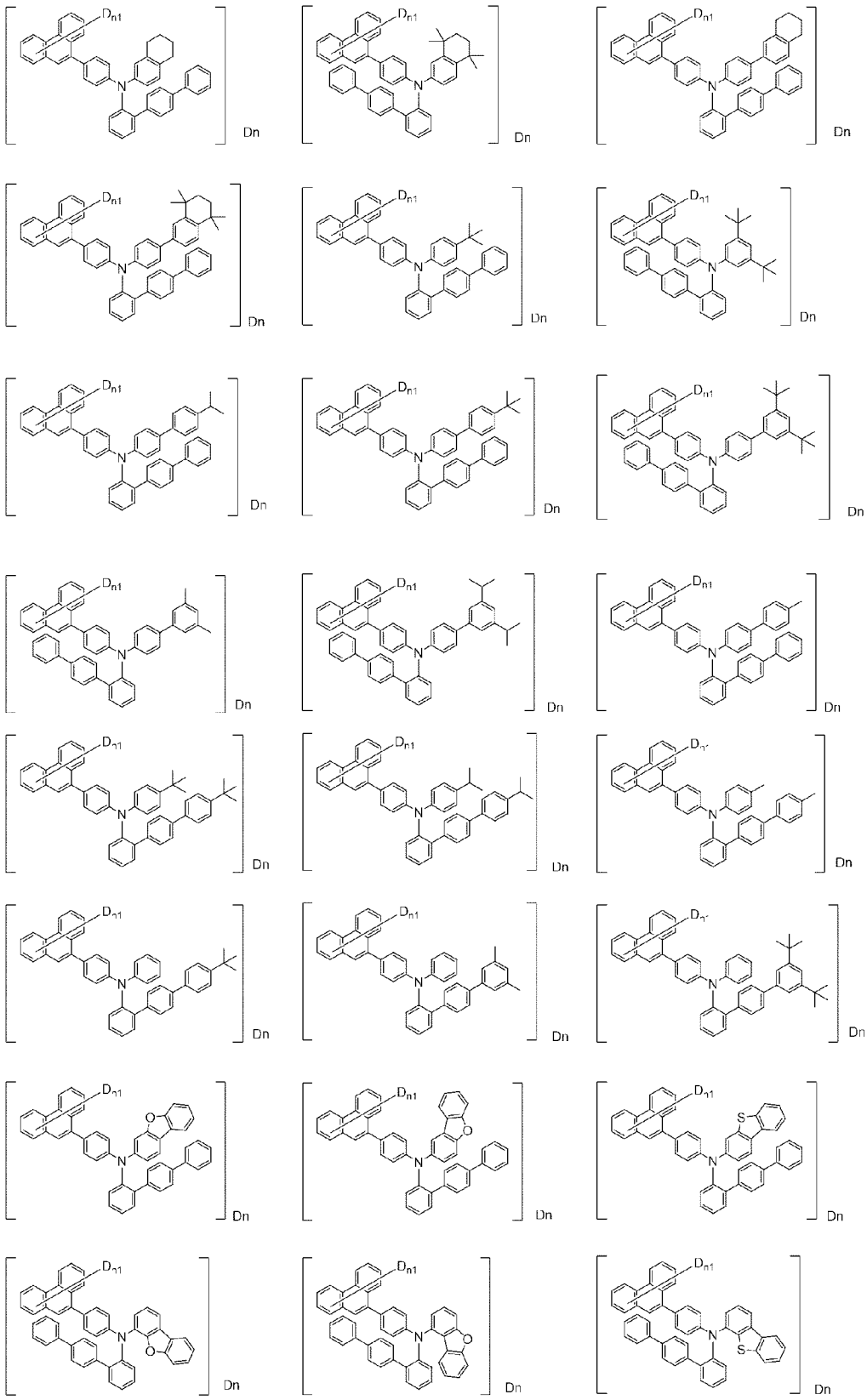


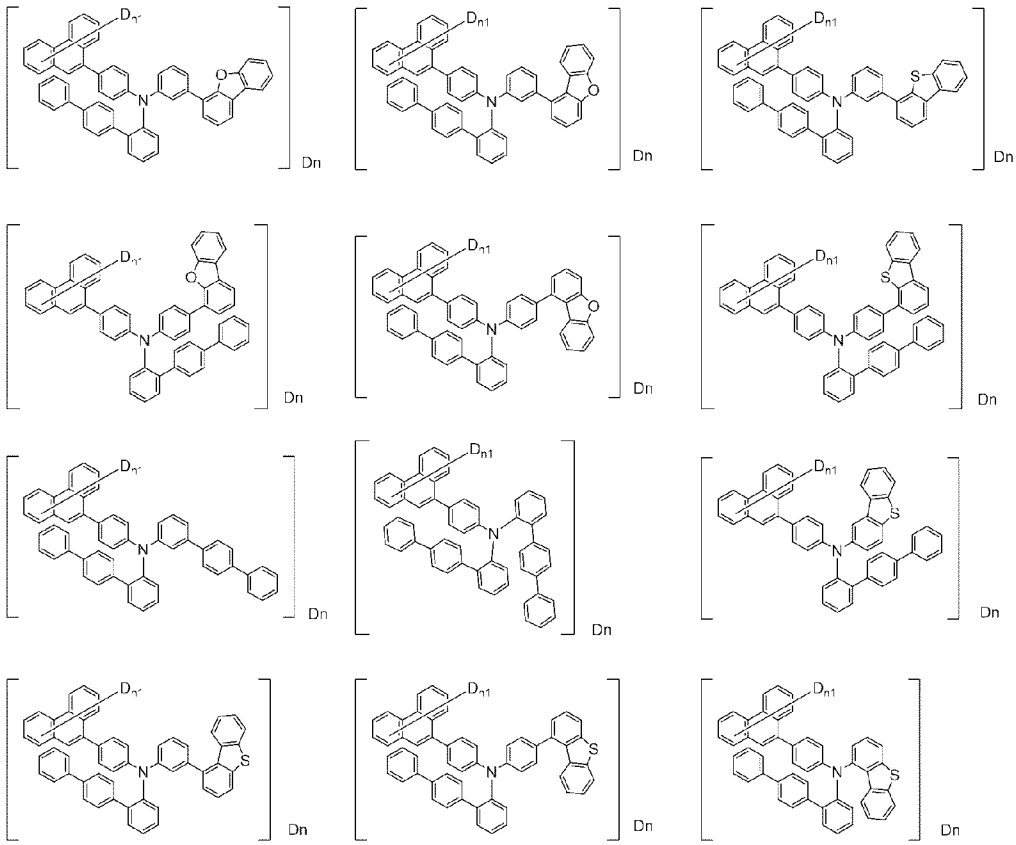


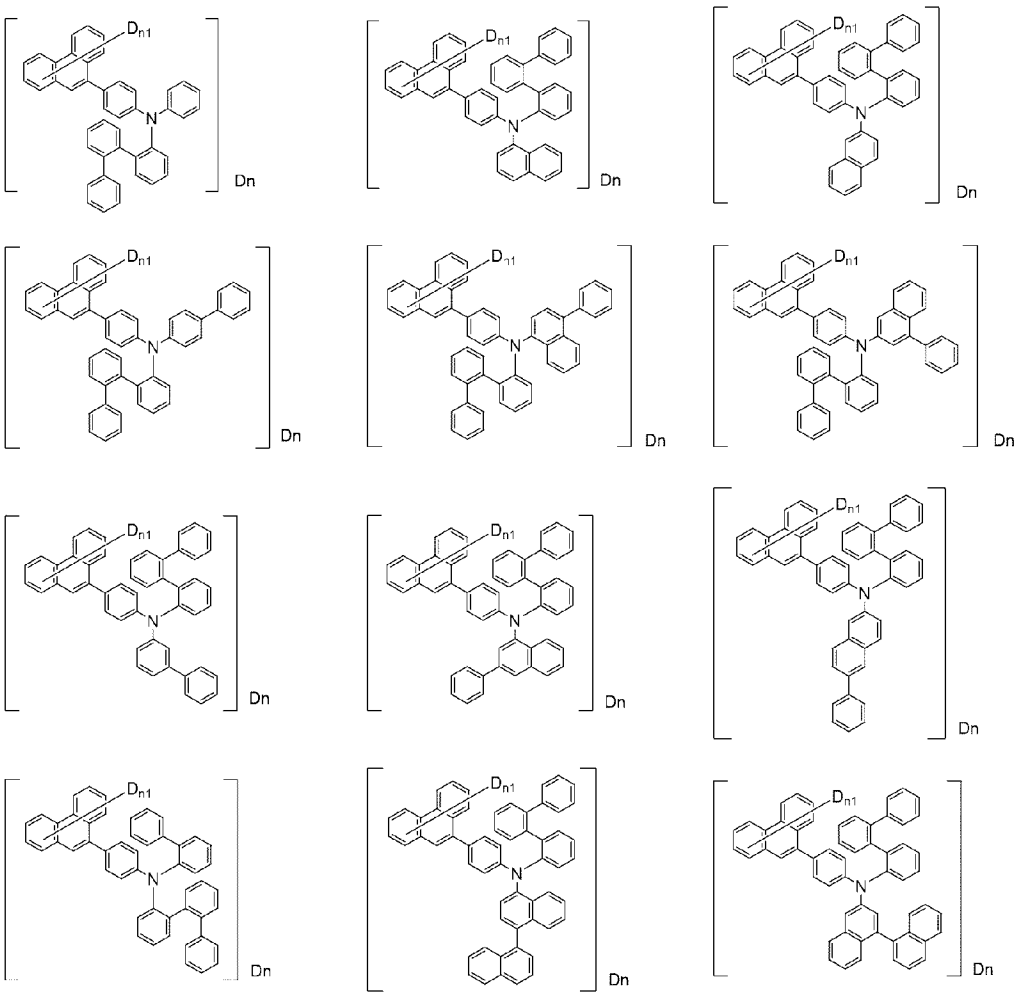


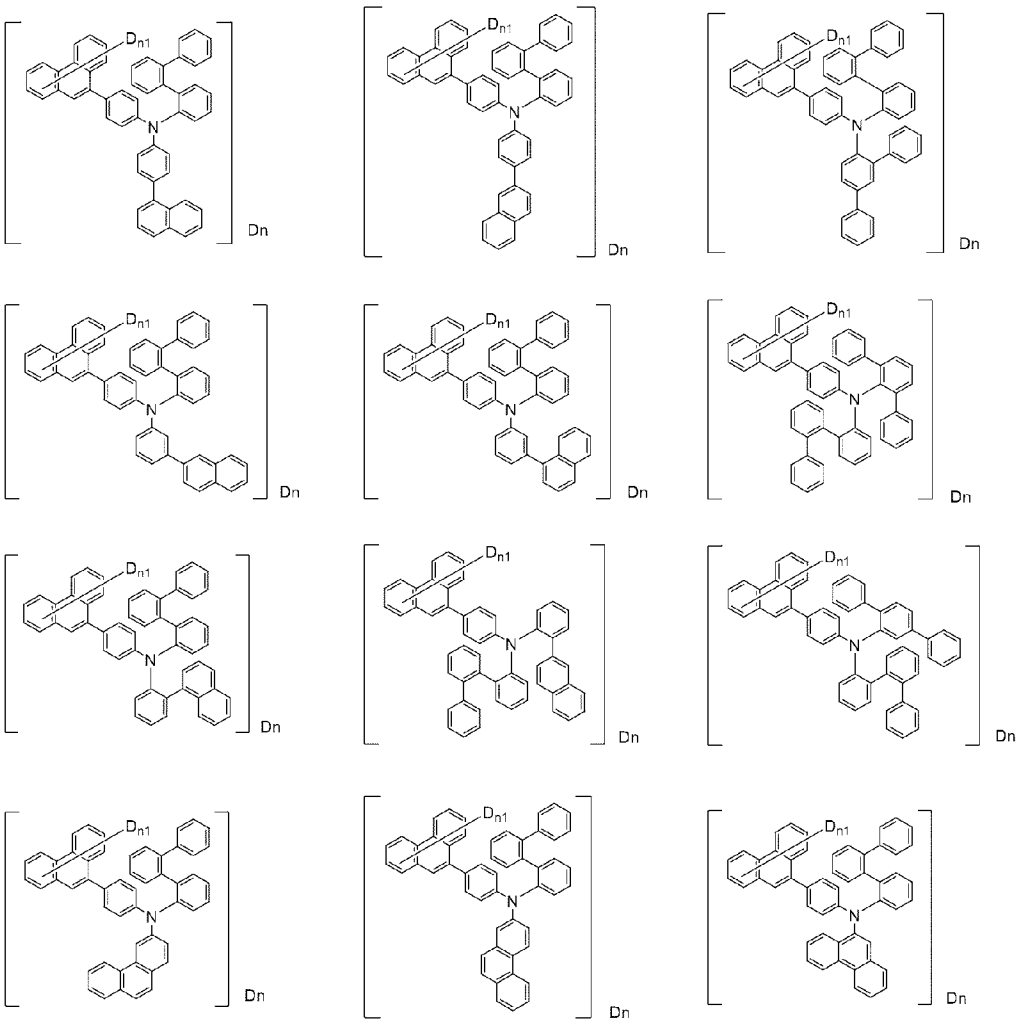


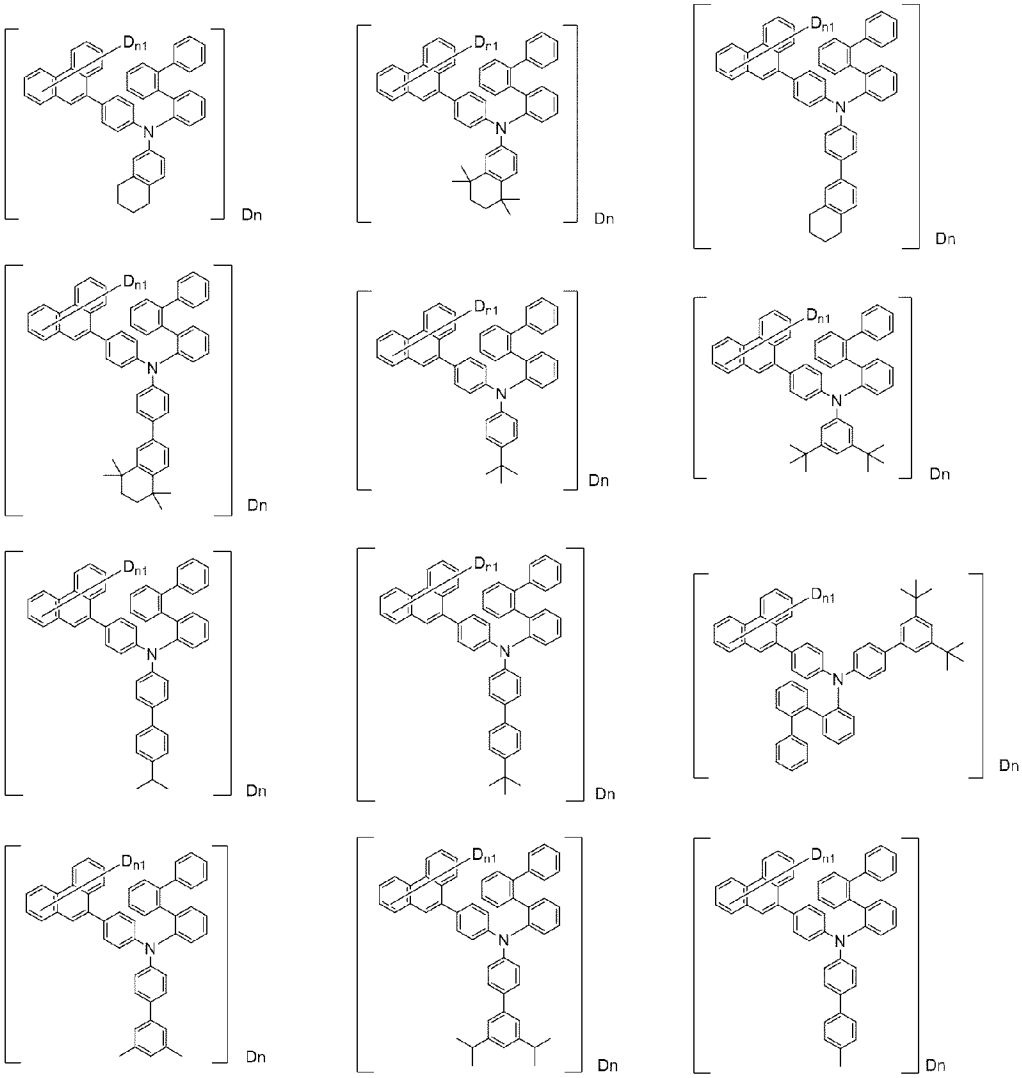

Dn1
Dn

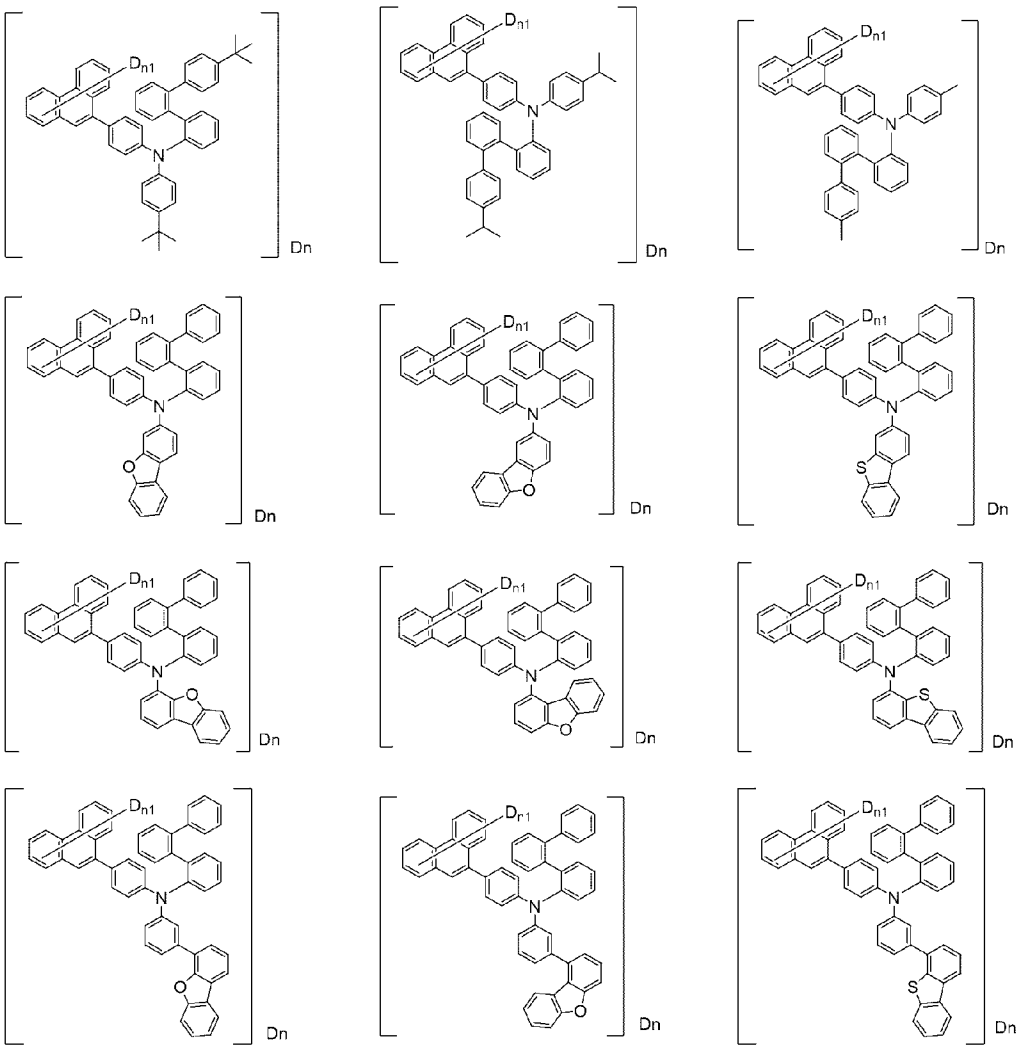


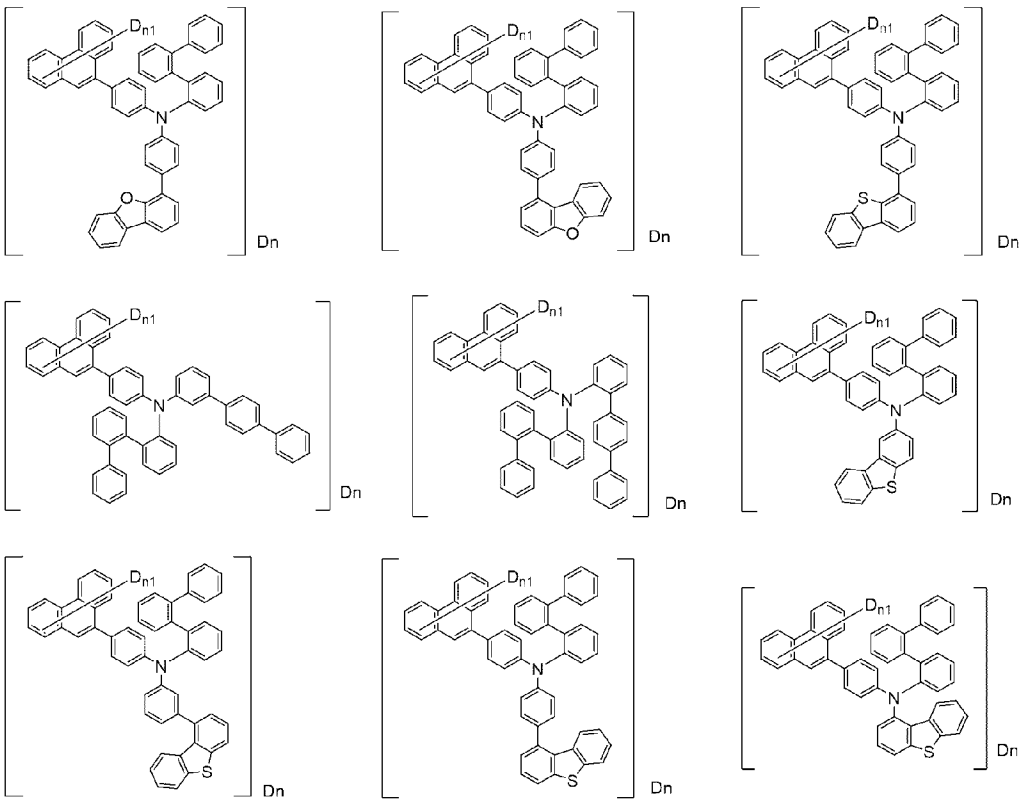


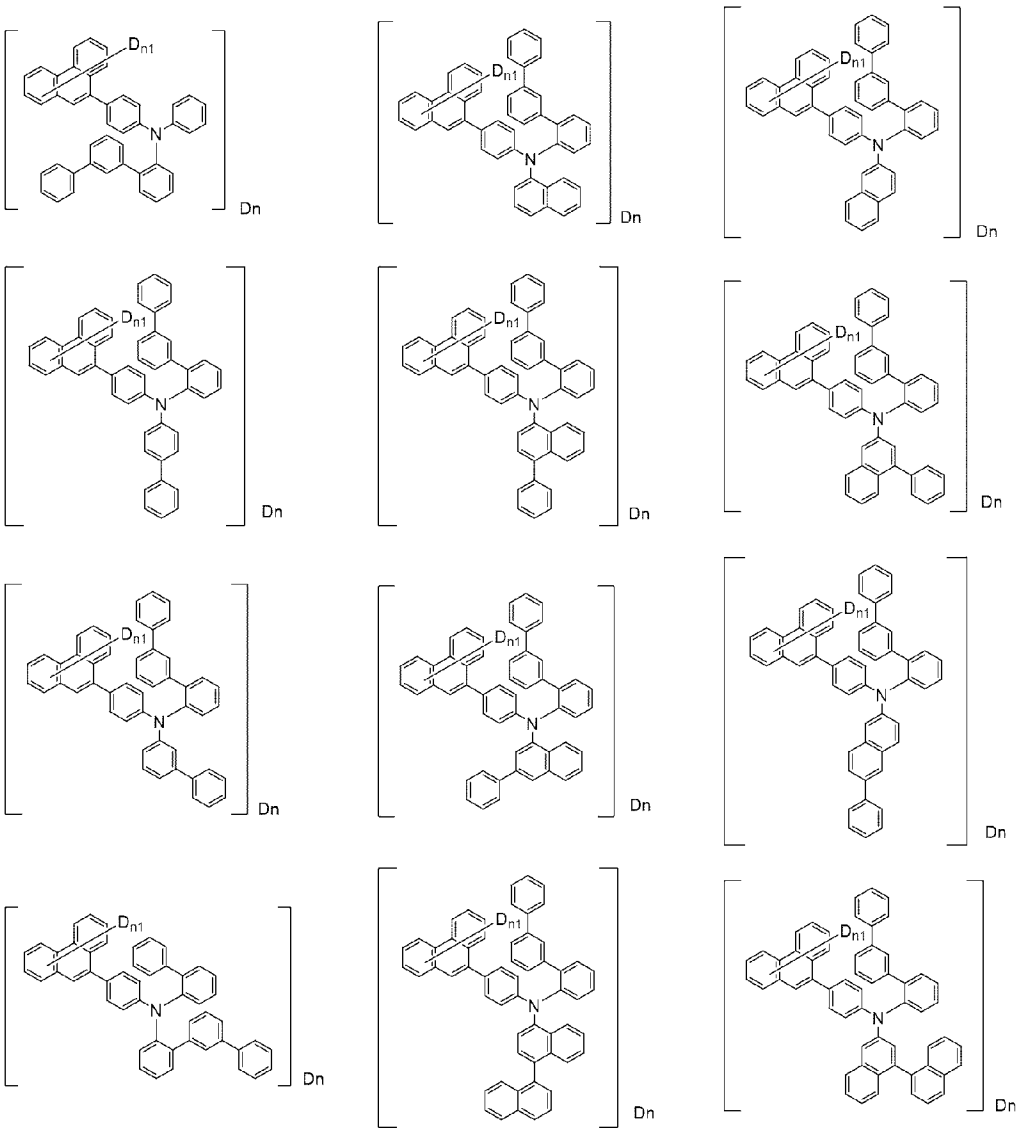


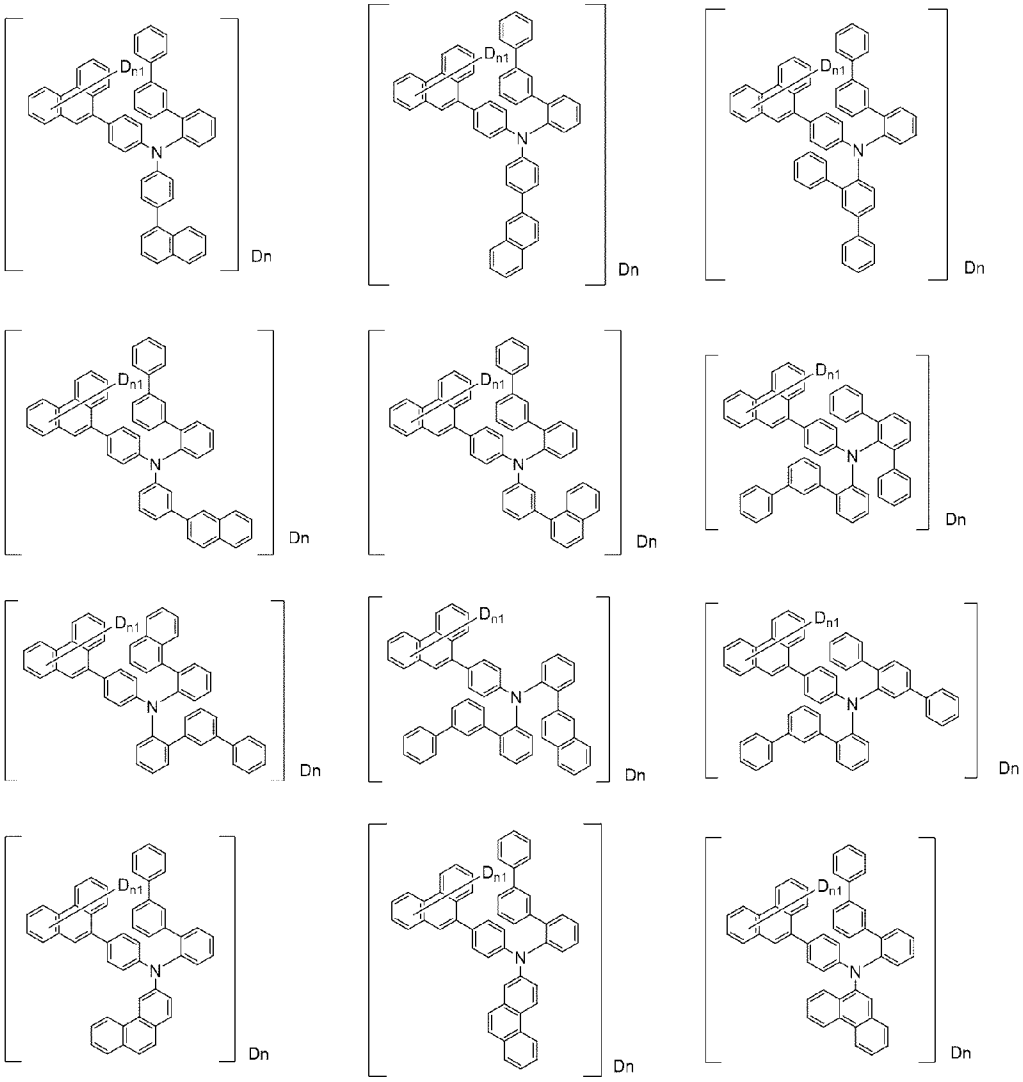


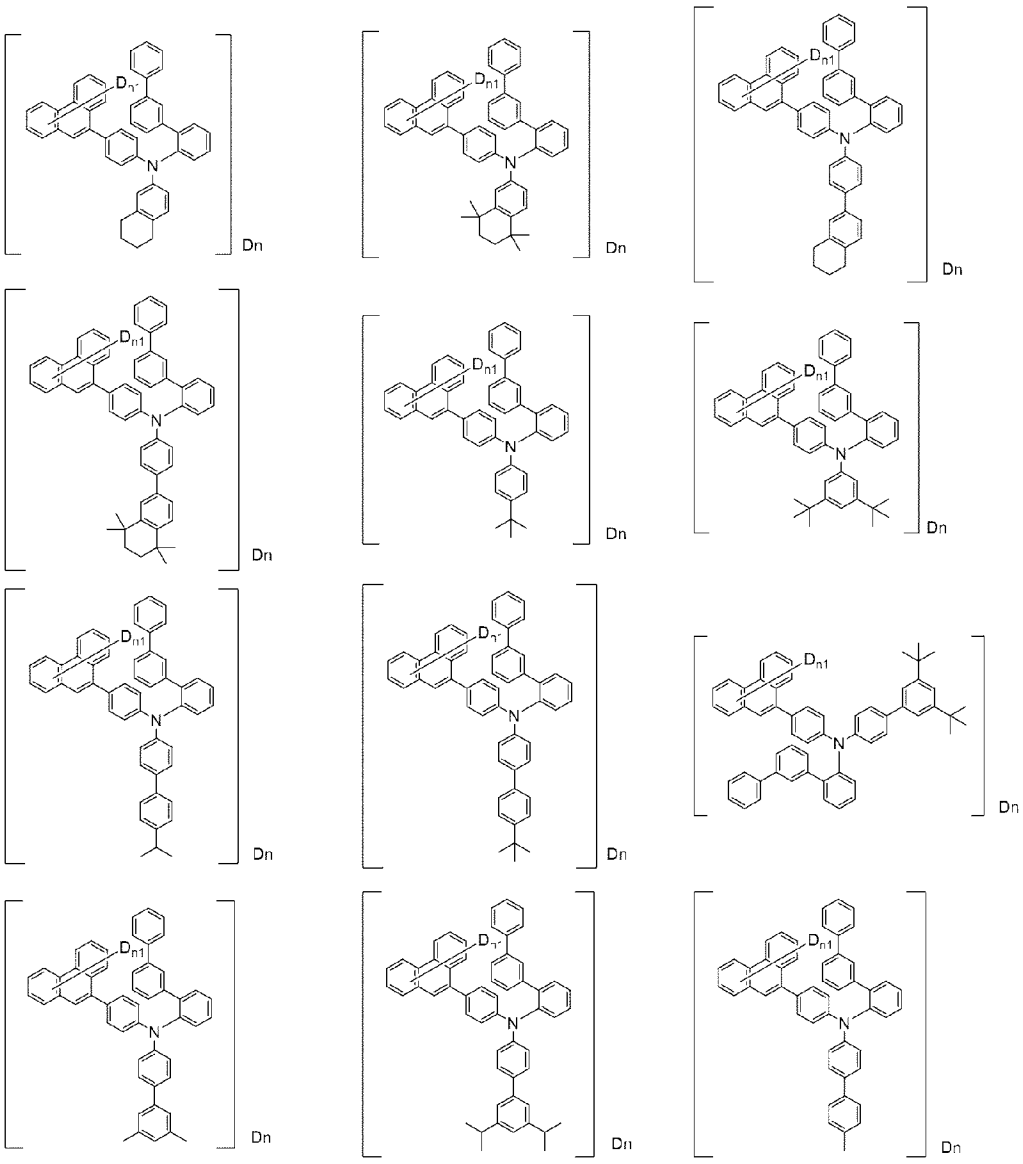


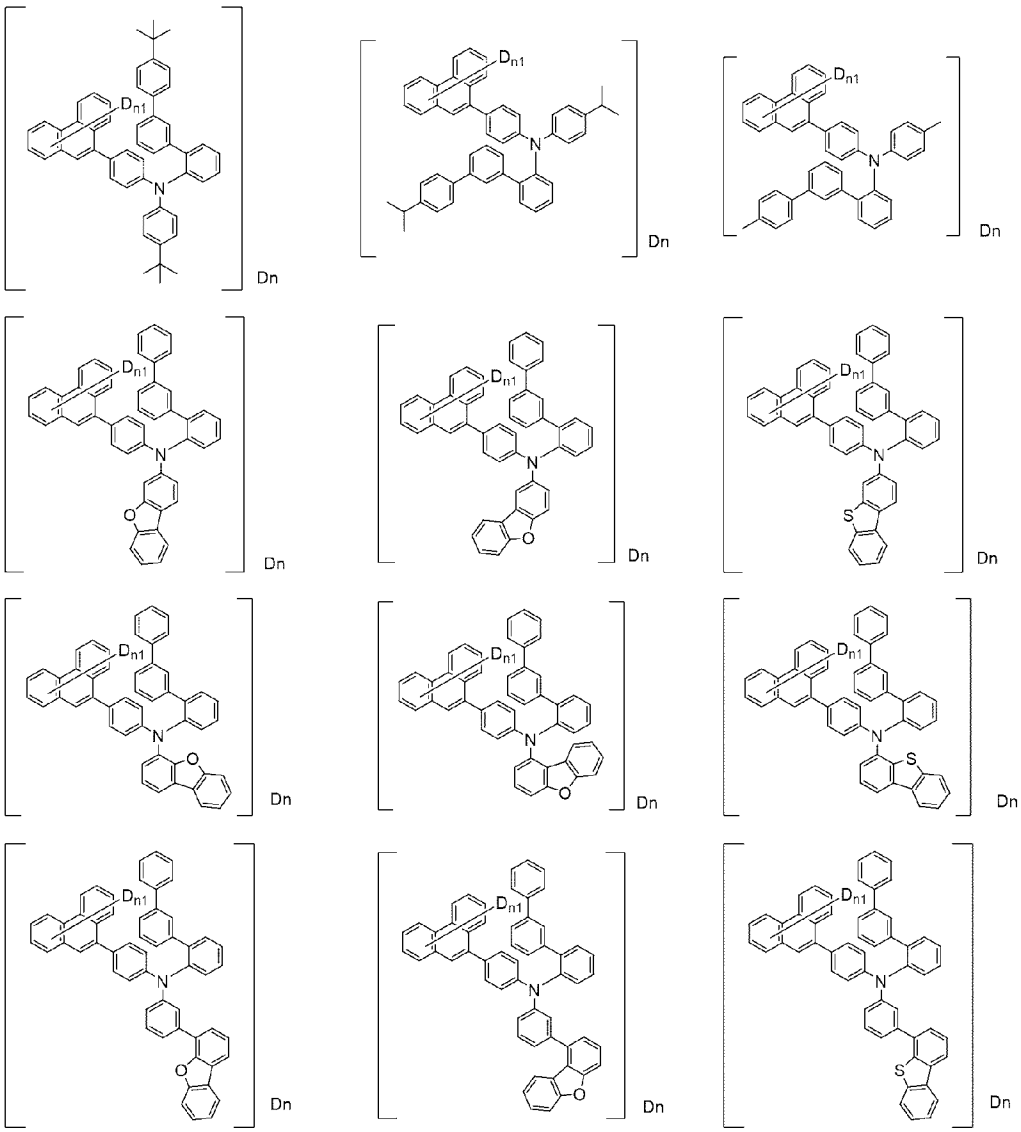

Dn1
N
O
S
Dn

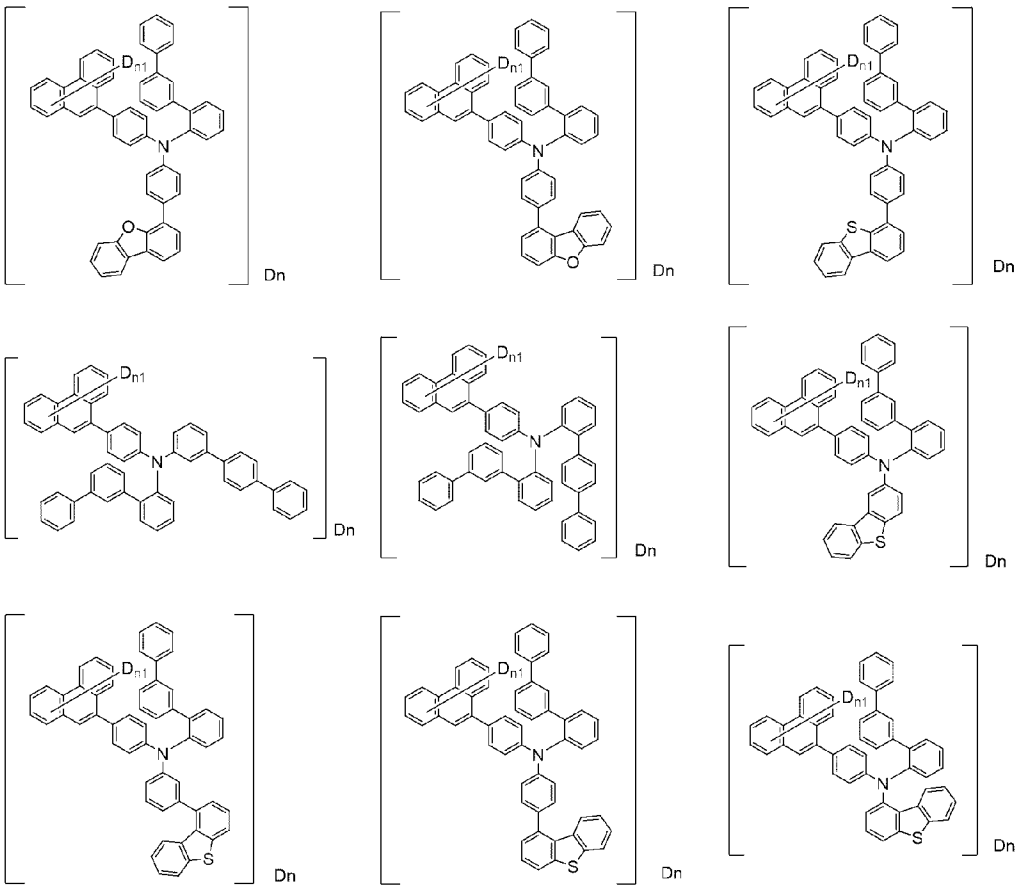


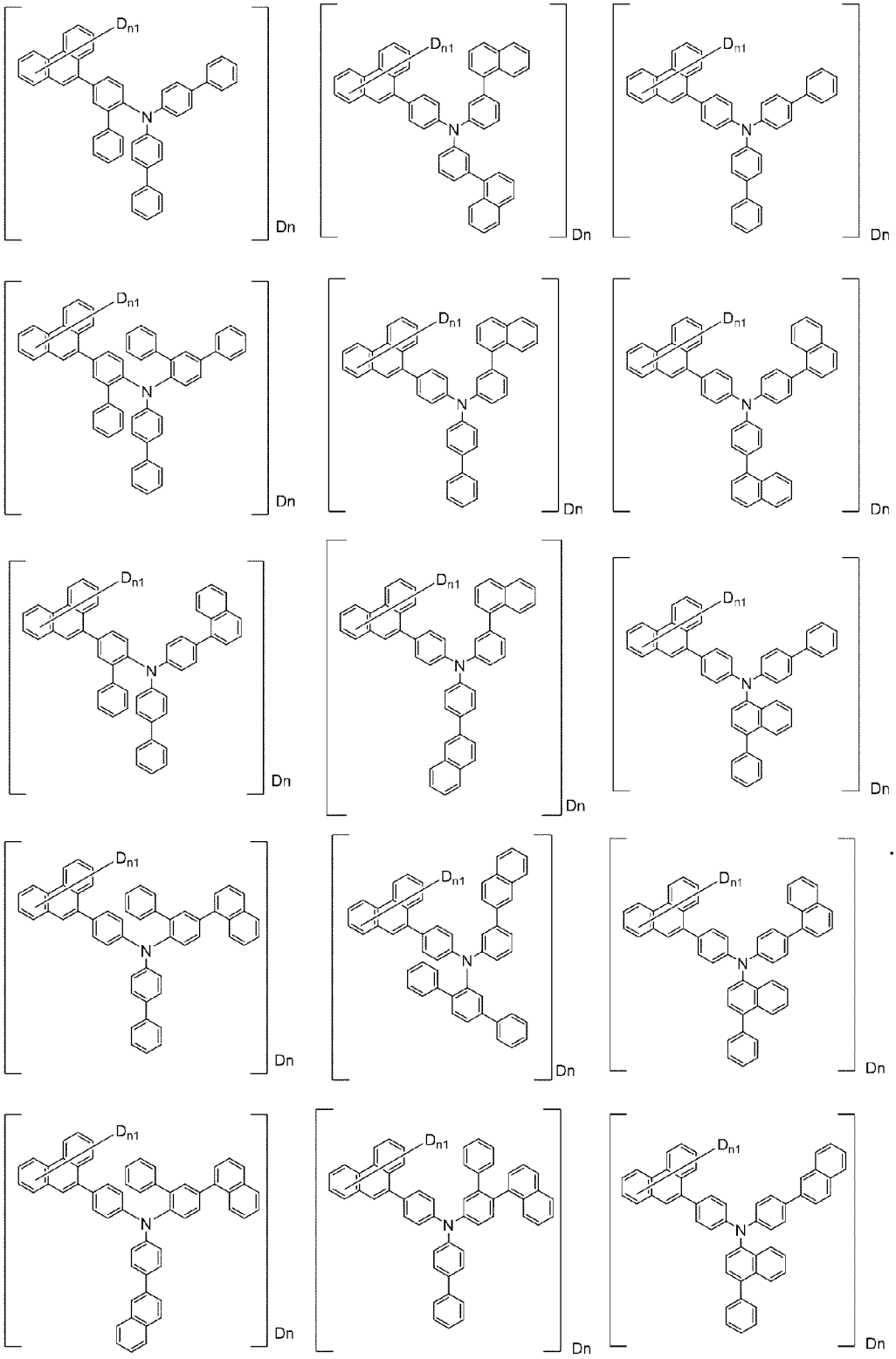




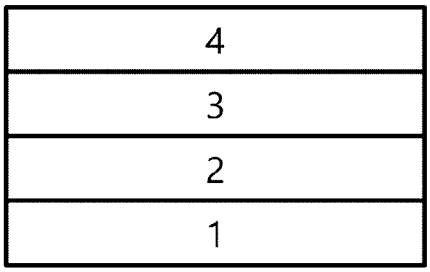




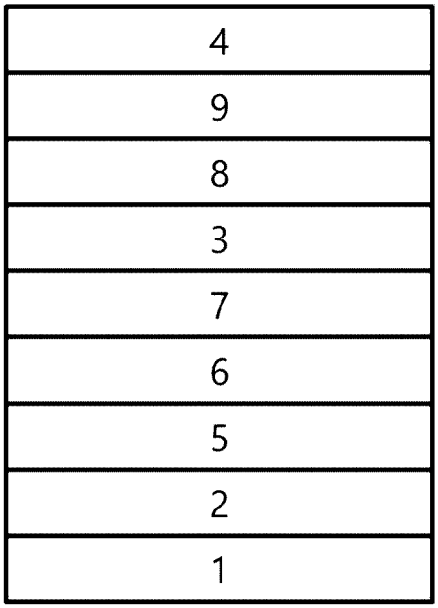



Dn1
N
Dn

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/007838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K 85/60(2023.01)i; **H10K 50/11**(2023.01)i; **C09K 11/06**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H10K 85/60(2023.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H10K 50/00(2023.01); H10K 99/00(2023.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 유기발광소자(organic light-emitting device), 발광층(light-emitting layer), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 페난트렌(phenanthrene), 중수소(deuterium)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0147538 A (LG CHEM, LTD.) 03 November 2022 (2022-11-03) See claims 1, 6 and 10.	1-12
A	KR 10-2021-0114892 A (LG CHEM, LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) See claims 1, 8 and 17; and paragraph [0038].	1-12
A	KR 10-2020-0129334 A (DUK SAN NEOLUX CO., LTD.) 18 November 2020 (2020-11-18) See claims 1, 5 and 6.	1-12
A	KR 10-2023-0069868 A (LG CHEM, LTD.) 19 May 2023 (2023-05-19) See entire document.	1-12
A	KR 10-2022-0092362 A (LT MATERIALS CO., LTD.) 01 July 2022 (2022-07-01) See entire document.	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 September 2024	**13 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/007838

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0147538 A	03 November 2022	CN 116491244 A	25 July 2023
		CN 116569674 A	08 August 2023
		EP 4235830 A1	30 August 2023
		EP 4243102 A1	13 September 2023
		EP 4243102 A4	12 June 2024
		JP 2023-550374 A	01 December 2023
		JP 2024-504545 A	01 February 2024
		JP 7508742 B2	02 July 2024
		KR 10-2022-0147537 A	03 November 2022
		KR 10-2023-0170637 A	19 December 2023
		KR 10-2623895 B1	11 January 2024
		KR 10-2669564 B1	27 May 2024
		TW 202249275 A	16 December 2022
		TW 202302574 A	16 January 2023
		US 2024-0081148 A1	07 March 2024
		US 2024-0164123 A1	16 May 2024
		WO 2022-231319 A1	03 November 2022
		WO 2022-231322 A1	03 November 2022
KR 10-2021-0114892 A	24 September 2021	CN 113994496 A	28 January 2022
		EP 3972001 A1	23 March 2022
		EP 3972001 A4	27 July 2022
		EP 3972001 B1	21 June 2023
		JP 2022-534887 A	04 August 2022
		JP 7293565 B2	20 June 2023
		KR 10-2360903 B1	09 February 2022
		TW 202136475 A	01 October 2021
		TW I806011 B	21 June 2023
		US 2023-0086039 A1	23 March 2023
		WO 2021-182893 A1	16 September 2021
KR 10-2020-0129334 A	18 November 2020	WO 2020-226300 A1	12 November 2020
KR 10-2023-0069868 A	19 May 2023	CN 117941487 A	26 April 2024
		WO 2023-085878 A1	19 May 2023
KR 10-2022-0092362 A	01 July 2022	CN 114671835 A	28 June 2022
		EP 4019505 A1	29 June 2022
		JP 2022-101491 A	06 July 2022
		KR 10-2685637 B1	19 July 2024
		TW 202225375 A	01 July 2022
		US 2023-0083073 A1	16 March 2023

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/007838

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H10K 85/60(2023.01)i; **H10K 50/11**(2023.01)i; **C09K 11/06**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H10K 85/60(2023.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H10K 50/00(2023.01); H10K 99/00(2023.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 유기발광소자(organic light-emitting device), 발광층(light-emitting layer), 디벤조퓨란(dibenzofuran), 페난트렌(phenanthrene), 중수소(deuterium)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0147538 A (주식회사 엘지화학) 2022.11.03 청구항 1, 6, 10	1-12
A	KR 10-2021-0114892 A (주식회사 엘지화학) 2021.09.24 청구항 1, 8, 17; 단락 [0038]	1-12
A	KR 10-2020-0129334 A (덕산네오룩스 주식회사) 2020.11.18 청구항 1, 5, 6	1-12
A	KR 10-2023-0069868 A (주식회사 엘지화학) 2023.05.19 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2022-0092362 A (엘티소재주식회사) 2022.07.01 전체 문헌	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년09월13일(13.09.2024)	**2024년09월13일(13.09.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/007838

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0147538 A	2022/11/03	CN 116491244 A	2023/07/25
		CN 116569674 A	2023/08/08
		EP 4235830 A1	2023/08/30
		EP 4243102 A1	2023/09/13
		EP 4243102 A4	2024/06/12
		JP 2023-550374 A	2023/12/01
		JP 2024-504545 A	2024/02/01
		JP 7508742 B2	2024/07/02
		KR 10-2022-0147537 A	2022/11/03
		KR 10-2023-0170637 A	2023/12/19
		KR 10-2623895 B1	2024/01/11
		KR 10-2669564 B1	2024/05/27
		TW 202249275 A	2022/12/16
		TW 202302574 A	2023/01/16
		US 2024-0081148 A1	2024/03/07
		US 2024-0164123 A1	2024/05/16
		WO 2022-231319 A1	2022/11/03
		WO 2022-231322 A1	2022/11/03
KR 10-2021-0114892 A	2021/09/24	CN 113994496 A	2022/01/28
		EP 3972001 A1	2022/03/23
		EP 3972001 A4	2022/07/27
		EP 3972001 B1	2023/06/21
		JP 2022-534887 A	2022/08/04
		JP 7293565 B2	2023/06/20
		KR 10-2360903 B1	2022/02/09
		TW 202136475 A	2021/10/01
		TW I806011 B	2023/06/21
		US 2023-0086039 A1	2023/03/23
		WO 2021-182893 A1	2021/09/16
KR 10-2020-0129334 A	2020/11/18	WO 2020-226300 A1	2020/11/12
KR 10-2023-0069868 A	2023/05/19	CN 117941487 A	2024/04/26
		WO 2023-085878 A1	2023/05/19
KR 10-2022-0092362 A	2022/07/01	CN 114671835 A	2022/06/28
		EP 4019505 A1	2022/06/29
		JP 2022-101491 A	2022/07/06
		KR 10-2685637 B1	2024/07/19
		TW 202225375 A	2022/07/01
		US 2023-0083073 A1	2023/03/16