



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2010-0085284

(43) 공개일자

2010년07월29일

(51) Int. Cl.

C07C 209/60 (2006.01) C07C 211/61 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2009-0004471

(22) 출원일자

2009년01월20일

심사청구일자

2009년01월20일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

이재열

서울시 서대문구 홍제3동 373 태영으뜸아파트 10 1동 1702호

주동준

서울시 강남구 압구정동 현대아파트 86동 603호

(74) 대리인

유수미

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 인데노플루오렌아민 화합물의 제조방법

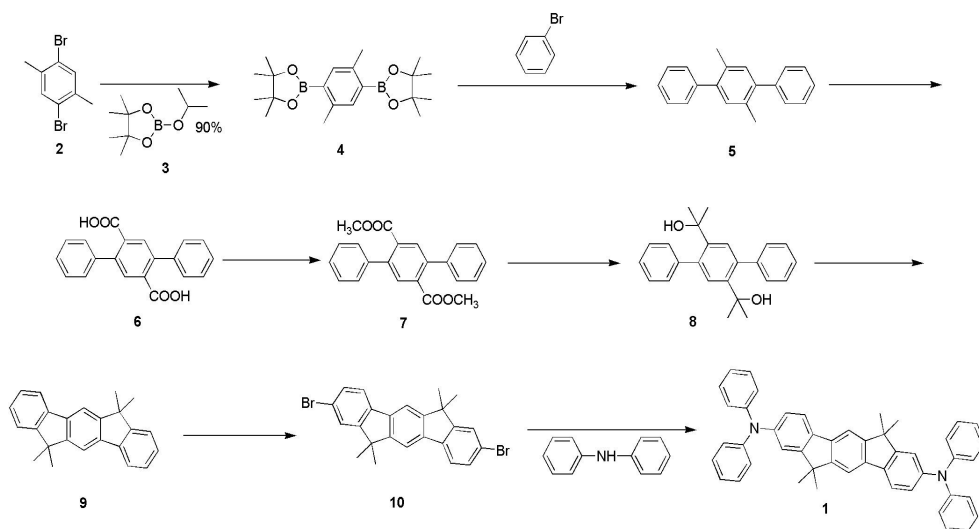
(57) 요약

본 발명은 유기발광다이오드(OLED)에 사용되는 인데노플루오렌아민 화합물을 고수율 및 고순도로 그리고 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 아울러, 본 발명은 상기 인데노플루오렌아민 화합물의 핵심 제조 중간체를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 하기 화학식 2의 2,5-디브로로-p-크실렌과 하기 화학식 3의 디옥사보롤레인 화합물을 결합 반응시켜 하기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물을 수득하는 단계;
- (ii) 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물과 브로모벤젠을 스즈키 반응(Suzuki reaction)시켜 하기 화학식 5의 터페닐 화합물을 수득하는 단계;
- (iii) 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 산화 반응시켜 하기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 수득하는 단계;
- (iv) 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 수득하는 단계;
- (v) 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 그리냐르(Grignard) 반응시켜 하기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 수득하는 단계;
- (vi) 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 고리화 반응시켜 하기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 수득하는 단계;
- (vii) 상기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 브롬화 반응시켜 하기 화학식 10의 브로모인데노플루오렌 화합물을 수득하는 단계; 및
- (viii) 상기 화학식 10의 브로모인데노플루오렌 화합물과 디페닐아민을 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 인데노플루오렌아민 화합물의 제조방법:



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (i)에서 결합 반응이 t-부틸리튬의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (ii)에서 스즈키 반응이 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 와 K_2CO_3 의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (iii)에서 산화 반응이 KMnO_4 의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 (iv)에서 에스테르화 반응이 메탄올과 티오닐 클로라이드의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (v)에서 그리냐르 반응이 메틸마그네슘 브로마이드의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 (vi)에서 고리화 반응이 황산의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 (vii)에서 브롬화 반응이 산화알루미늄 상의 브롬화구리(II)의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 (viii)에서 디페닐아민과의 반응이 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline), 요오드 화구리(I) 및 수산화칼륨의 존재 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

(i) 하기 화학식 2의 2,5-디브로로-p-크실렌과 하기 화학식 3의 디옥사보롤레인 화합물을 결합 반응시켜 하기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물을 수득하는 단계;

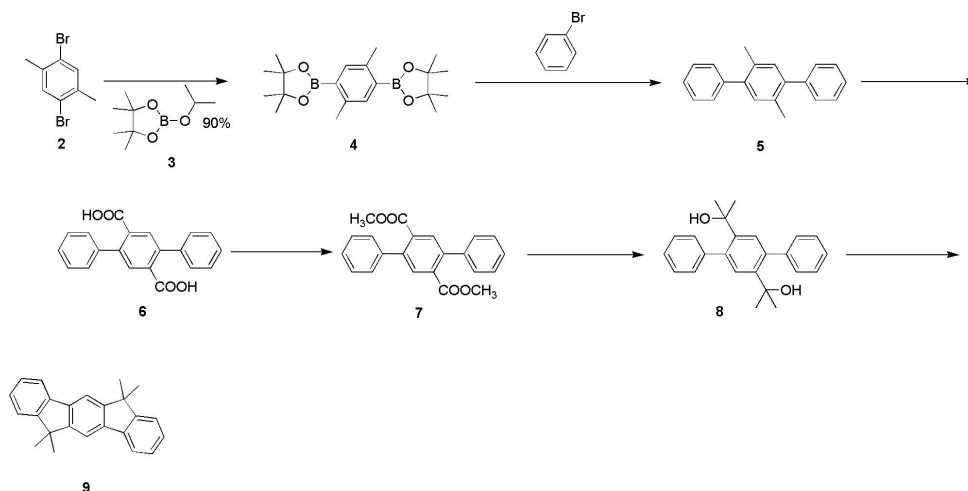
(ii) 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물과 브로모벤젠을 스즈키 반응(Suzuki reaction)시켜 하기 화학식 5의 터페닐 화합물을 수득하는 단계;

(iii) 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 산화 반응시켜 하기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 수득하는 단계;

(iv) 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 수득하는 단계;

(v) 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 그리냐르(Grignard) 반응시켜 하기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 수득하는 단계; 및

(vi) 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 고리화 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물의 제조방법:



명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인테노플루오렌아민 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 유기발광다이오드(OLED)에 사용되는 인테노플루오렌아민 화합물을 고수율 및 고순도로 그리고 경제적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode: OLED)는 유기EL(Electro Luminescence)이라고도 하며, 형광성 유기화합물에 전류가 흐르면 빛을 내는 전계 발광현상을 이용하여 스스로 빛을 내는 자체발광형 유기물질을 말한다. 상기 소자의 일반적인 구조는, 예를 들어 미국특허 제4,539,507호, 미국특허 제5,151,629호, 유럽특허 제0676461호 및 국제공개 WO 98/27136호에 기재되어 있다. 그러나, 상기 소자들은 하기와 같이 시급한 개선이 요구되는 상당한 문제점들을 나타낸다.

[0003] 1. 특히 형광성 OLED의 경우에 효율이 여전히 너무 낮아 개선이 요구된다.

[0004] 2. 특히 청색 발광의 경우에 작동 수명이 여전히 짧으며, 이는 지금까지는 상업적으로 단순한 용도밖에 달성할 수 없었음을 의미한다.

[0005] 3. 특히 형광성 OLED의 경우에는 작동 전압이 매우 높으므로 전력 효율을 개선시키기 위해 추가로 감소되어야 한다. 이는 특히 휴대형 용도에 있어 매우 중요하다.

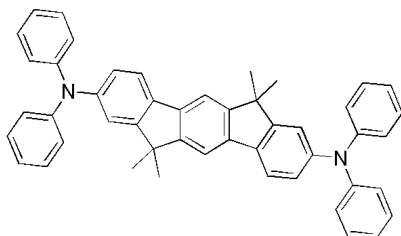
[0006] 4. 방향족 아민과 비닐기를 둘 모두 포함하는 다수의 청색 발광체는 열적으로 불안정하며 승화 또는 기상 증착 시 분해된다. 따라서 이러한 시스템의 사용은 상당한 손실 또는 높은 기술적 복잡성의 수반 하에서만 가능하다.

[0007] 5. 선행 기술에 따른 정공 수송 물질에 있어서, 전압은 수송층의 층 두께에 의존적이다. 실제로, 정공 수송층의 층 두께는 클수록 바람직할 것이다. 그러나 이는 전압의 비례 증가로 인해 선행 기술에 따른 물질로는 달성될 수 없다.

[0008] 따라서 OLED의 우수한 효율과 더불어 긴 수명을 초래하며 기술적 문제 없이 가공 처리될 수 있는 청색 발광 화합물이 요구되어 왔다.

[0009] 미국특허공개 제2008/0220285호에는 호스트 물질 내의 청색 발광 도펀트로서, 보다 긴 수명과 더불어 높은 효율을 수득할 수 있고, 비교적 많은 양의 경우에도 유의적인 분해 없이 승화될 수 있어 선행 기술에 따른 물질에 비해 취급이 현저히 용이한 인테노플루오렌 화합물이 개시되어 있다. 특히, 대표적인 화합물로서 하기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물이 개시되어 있으며, 상기 화합물은 선행 기술에 비해 상당히 개선된 것으로 알려져 있다.

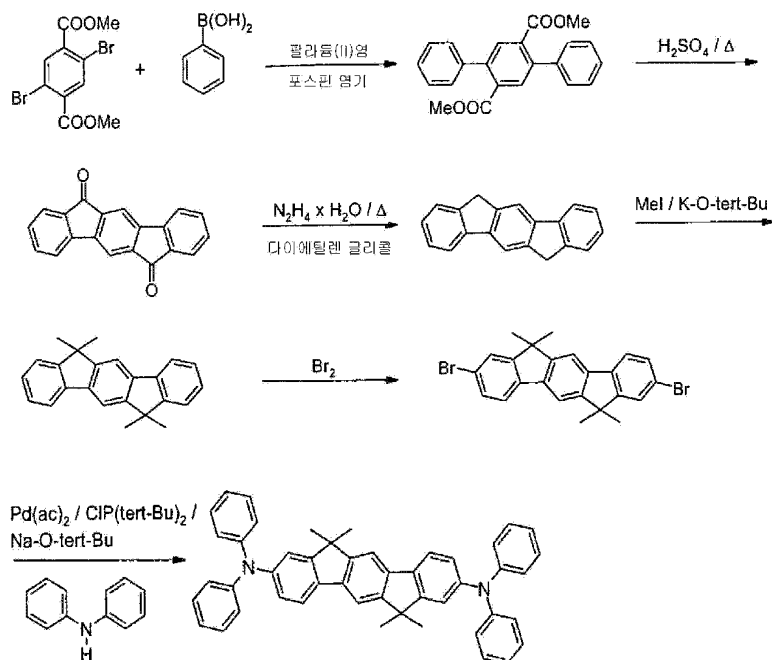
[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물은 하기 반응식 1에 도시된 바와 같이 제조할 수 있는 것으로 제시되어 있다.

[0013] [반응식 1]



[0014]

[0015]

[0016] 그러나 상기 방법은 디메틸화 반응 및 선택적인 브롬화 반응에 있어서 어려움이 있었다.

[0017] 한편, 치환된 인데노플루오렌 화합물의 제조방법으로는, 참고문헌[Kelley 등, *J. Chem. Res. Miniprint* 1997, 12, 2701-2733; Anemian 등, *Chem. Commun.* 2002, 15, 1608-1609]에 플루오렌 모(parent) 구조를 디메틸포름아마이드(DMF) 중 칼륨 tert-부톡사이드의 존재 하에서 알킬화시키는 방법이 개시되어 있다. 또한, 참고문헌[*Macromolecules* 2000, 33, 2016-2020]에는 인데노플루오렌 모 구조를 저온에서 THF 중 n-부틸 리튬의 존재 하에서 알킬화시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 방법들은 수율과 순도가 낮고, 특히 후자의 방법은 반응 조건 및 선택된 시약 때문에 제조 단가가 상대적으로 비싸다.

[0018] 따라서 한편으로는 목표 화합물을 높은 수율과 높은 순도로 제공하고, 다른 한편으로는 경제적으로 인데노플루오렌아민 화합물을 제조할 수 있는 방법의 개발에 대한 요구가 계속되어 왔다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 유기발광다이오드(OLED)에 사용되는 상기 화학식 1의 인데노플루오렌아민 화합물을 고수율 및 고순도로 그리고 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 화학식 1의 인데노플루오렌아민 화합물의 핵심 제조 중간체를 고수율 및 고순도로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

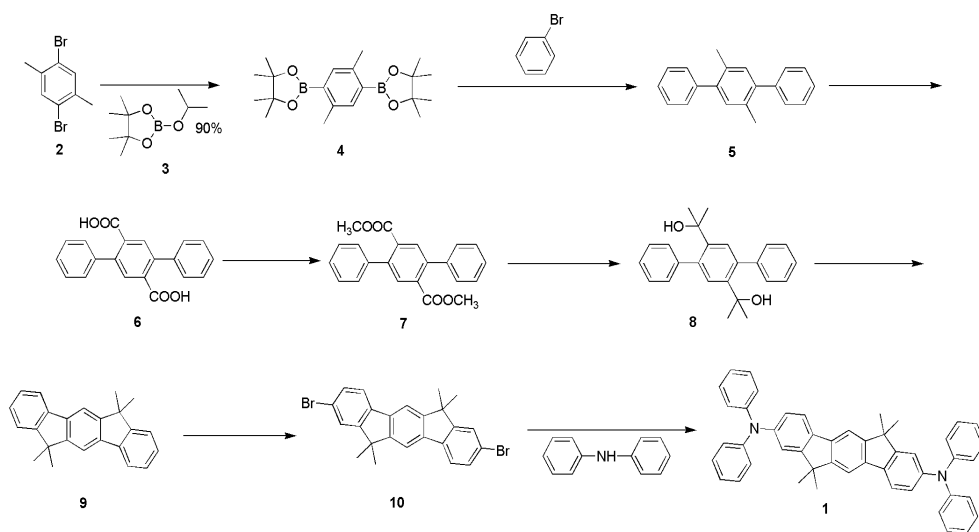
[0021] 본 발명은 유기발광다이오드(OLED)에 사용되는 하기 화학식 1의 인데노플루오렌아민 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 인데노플루오렌아민 화합물의 제조방법은

[0022] (i) 하기 화학식 2의 2,5-디브로로-p-크실렌과 하기 화학식 3의 디옥사보롤레인 화합물을 결합 반응시켜 하기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물을 수득하는 단계;

[0023] (ii) 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물과 브로모벤젠을 스즈키 반응(Suzuki reaction)시켜 하기 화학식 5의 터페닐 화합물을 수득하는 단계;

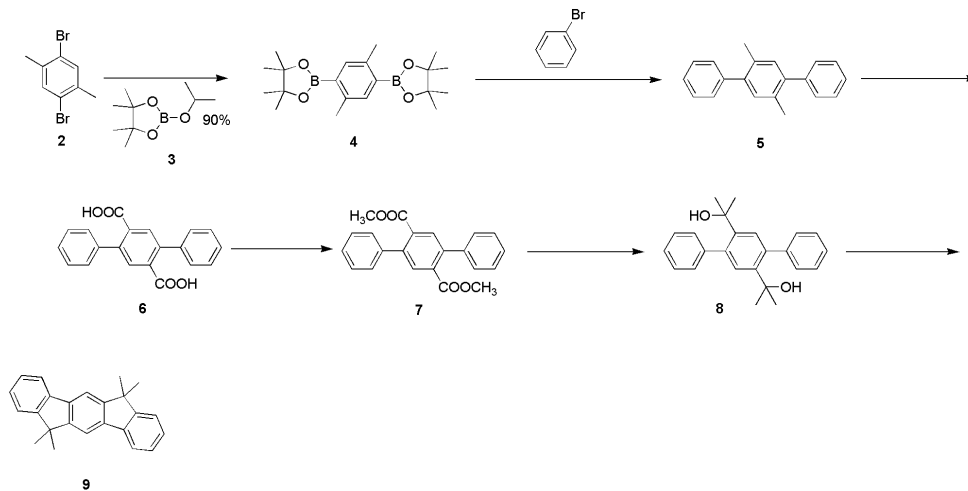
[0024] (iii) 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 산화 반응시켜 하기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 수득하는 단계;

- [0025] (iv) 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 수득하는 단계;
- [0026] (v) 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 그리냐르(Grignard) 반응시켜 하기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 수득하는 단계;
- [0027] (vi) 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 고리화 반응시켜 하기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 수득하는 단계;
- [0028] (vii) 상기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 브롬화 반응시켜 하기 화학식 10의 브로모인데노플루오렌 화합물을 수득하는 단계; 및
- [0029] (viii) 상기 화학식 10의 브로모인데노플루오렌 화합물과 디페닐아민을 반응시켜 하기 화학식 1의 인데노플루오렌아민 화합물을 수득하는 단계를 포함한다.



- [0030]
- [0031] 상기 단계 (i)에서는 상기 화학식 2의 2,5-디브로로-p-크실렌과 상기 화학식 3의 디옥사보롤레인 화합물을 결합 반응시켜 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물을 수득한다. 이 때, 결합 반응은 강염기, 특히 t-부틸리튬의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응용매는 테트라히드로퓨란(THF)이 바람직하다.
- [0032] 상기 단계 (ii)에서는 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물과 브로모벤젠을 스즈키 반응시켜 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 수득한다. 이 때, 스즈키 반응은 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 와 K_2CO_3 의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응용매는 테트라히드로퓨란(THF)과 물의 혼합용매가 바람직하다.
- [0033] 상기 단계 (iii)에서는 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 산화 반응시켜 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 수득한다. 이 때, 산화 반응은 과량의 강 산화제, 특히 KMnO_4 의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응용매는 피리딘과 물의 혼합용매가 바람직하다.
- [0034] 상기 단계 (iv)에서는 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 에스테르화 반응시켜 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 수득한다. 이 때, 에스테르화 반응은 메탄올과 티오닐 클로라이드의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 메탄올은 반응 물질 뿐만 아니라 반응용매로서도 작용한다.
- [0035] 상기 단계 (v)에서는 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 그리냐르 반응시켜 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 수득한다. 이 때, 그리냐르 반응은 과량의 메틸마그네슘 브로마이드를 사용하는 것이 바람직하며, 반응용매는 테트라히드로퓨란(THF)이 바람직하다.
- [0036] 상기 단계 (vi)에서는 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 고리화 반응시켜 상기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 수득한다. 이 때, 고리화 반응은 산, 특히 황산의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 단계 (vii)에서는 상기 화학식 9의 인데노플루오렌 화합물을 브롬화 반응시켜 상기 화학식 10의 브로모인데노플루오렌 화합물을 수득한다. 이 때, 브롬화 반응은 산화알루미늄 상의 브롬화구리(II)의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응용매는 사염화탄소(CCl_4)가 바람직하다.

- [0038] 상기 단계 (viii)에서는 상기 화학식 10의 브로모인테노플루오렌 화합물과 디페닐아민을 반응시켜 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물을 수득한다. 이 때, 디페닐아민과의 반응은 1,10-페난트롤린(1,10-phenanthroline), 요오드화구리(I) 및 수산화칼륨의 존재 하에서 수행하는 것이 바람직하며, 반응용매는 톨루엔이 바람직하다.
- [0039] 다른 한편으로, 본 발명은 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물의 핵심 제조 중간체인 하기 화학식 9의 인테노플루오렌 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 인테노플루오렌 화합물의 제조방법은
- [0040] (i) 하기 화학식 2의 2,5-디브로로-p-크실렌과 하기 화학식 3의 디옥사보롤레인 화합물을 결합 반응시켜 하기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물을 수득하는 단계;
- [0041] (ii) 상기 화학식 4의 비스디옥사보롤레인 화합물과 브로모벤젠을 스즈키 반응(Suzuki reaction)시켜 하기 화학식 5의 터페닐 화합물을 수득하는 단계;
- [0042] (iii) 상기 화학식 5의 터페닐 화합물을 산화 반응시켜 하기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 수득하는 단계;
- [0043] (iv) 상기 화학식 6의 터페닐디카복실산 화합물을 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물을 수득하는 단계;
- [0044] (v) 상기 화학식 7의 터페닐디에스테르 화합물에 그리냐르(Grignard) 반응시켜 하기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 수득하는 단계; 및
- [0045] (vi) 상기 화학식 8의 터페닐디프로판올 화합물을 고리화 반응시켜 하기 화학식 9의 인테노플루오렌 화합물을 수득하는 단계를 포함한다.



- [0046]
- [0047] 상기 각 단계에 대한 구체적인 설명은 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물의 제조방법에서 설명한 것과 동일하므로, 중복을 피하기 위해 생략한다.

효 과

- [0048] 본 발명에 따르면, OLED에 사용되는 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물을 고수율 및 고순도로 그리고 경제적으로 제조할 수 있다. 특히, 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1의 인테노플루오렌아민 화합물의 핵심 제조 중간체인 상기 화학식 9의 인테노플루오렌 화합물을 고수율 및 고순도로 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

- [0050] 실시예 1: 2,2'-(2,5-디메틸-1,4-페닐렌)비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤레인) [2,2'-(2,5-dimethyl-1,4-phenylene)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)] (4)의 합성

[0051] 250 ml의 둥근바닥 플라스크에 2,5-디브로로-p-크실렌(1.522 g, 5.7 mmol)을 가하고 질소 하에서 무수 THF와 혼합하였다. 반응 용액을 -78℃로 냉각시키고 t-부틸리튬(8.5 ml, 14.4 mmol)을 서서히 가한 다음, -78℃에서 1시간 동안 그리고 -40℃에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 -78℃로 냉각시키고 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤레인(2.6 ml, 12.6 mmol)을 가한 다음, 온도를 -78℃에서 2시간 동안 유지하고 상온으로 가온하였다. NH₄Cl의 포화 용액과 클로로포름으로 추출하여 순수한 표제 화합물(1.85g)을 수득하였다(수율: 90%).

[0052] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 1.33(s, 24H), 2.47(s, 6H), 7.53(s, 2H)

[0053] **실시예 2: 2',5'-디메틸-1,1':4',1''-터페닐 (2',5'-dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl) (5)의 합성**

[0054] 무수의 질소 대기하에서 100 ml 플라스크에 상기 실시예 1에서 수득한 화합물(1.7 g, 4.7 mmol), 브로모벤젠(1.1 ml, 1.64 g, 10.4 mmol), Pd(PPh₃)₄(0.274 g, 0.23 mmol) 및 K₂CO₃(4.26 g, 0.03 mol)을 가하고, 40 ml의 무수 THF와 15 ml의 증류수를 실린지로 가하였다. 생성된 현탁액을 격렬하게 교반하고 질소 하 80℃에서 24시간 동안 환류시켰다. 그런 다음 반응 용액을 냉각시킨 후 물로 희석하고 톨루엔으로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조시키고 용매를 제거하여 흰색 고체의 표제 화합물(1.1 g)을 수득하였다(수율: 90%). 수득한 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에서 바로 사용하였다.

[0055] **실시예 3: 1,1':4',1''-터페닐-2',5'-디카복실산 (1,1':4',1''-terphenyl-2',5'-dicarboxylic acid) (6)의 합성**

[0056] 상기 실시예 2에서 수득한 화합물(2.58 g, 10 mmol)을 60 ml의 피리딘에 녹인 후, 7.4 g의 KMnO₄을 함유하는 5.8 ml의 수용액을 가하고 2시간 동안 교반하면서 환류시켰다. 이때 10 ml의 물과 3.2 g의 KMnO₄을 30분 마다 총 4회 가하였다. 5시간 후에 60 ml의 물을 가하고 밤새도록 환류시켰다. MnO₂ 침전물을 고온 여과하고 끓는 물로 세척하였다. 여액을 진한 HCl로 중화시켜 흰색 고체를 수득하고, 80℃의 진공 오븐에서 밤새도록 건조시켜 표제 화합물(3.05 g)을 수득하였다(수율: 96%). 수득한 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에서 바로 사용하였다.

[0057] **실시예 4: 디메틸 1,1':4',1''-터페닐-2',5'-디카복실레이트 (dimethyl 1,1':4',1''-terphenyl-2',5'-dicarboxylate) (7)의 합성**

[0058] 100 ml의 2목 둥근바닥 플라스크에 상기 실시예 3에서 수득한 화합물(3.02 g, 9.5 mmol)을 상온에서 100 ml의 무수 메탄올에 현탁시키고 교반하였다. 그런 다음, 4.2 ml(6.72 g, 56.9 mmol)의 티오닐 클로라이드를 적가하고 밤새도록 환류시켰다. 용매를 감압 증류시켜 제거하고 밤새도록 진공 하에서 건조시켜 표제 화합물(3.15 g)을 수득하였다(수율: 96%).

[0059] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ = 3.66 (s, 6H), 7.48(m, 10H), 7.83(s, 2H)

[0060] MS m/z 346(M⁺, 100)

[0061]

[0062] **실시예 5: 2,2'-(1,1':4',1''-터페닐-2',5'-디일)디프로판-2-올 [2,2'-(1,1':4',1''-terphenyl-2',5'-diyl)dipropen-2-ol] (8)의 합성**

[0063] 상기 실시예 4에서 수득한 화합물(1.3 g)을 질소 하에서 무수 THF에 용해시키고, 10 ml의 3 M 메틸마그네슘 브로마이드 용액을 가하였다. 혼합물을 밤새도록 환류시킨 후, 물을 가하여 반응을 종결시켰다. 유기용매로 생성물을 추출한 후 용매를 제거하여 표제 화합물을 수득하였다. 수득한 화합물을 정제하지 않고 다음 단계에서 바로 사용하였다.

- [0064] 실시예 6 : 6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2-*b*]플루오렌 (6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene) (9)의 합성
- [0065] 상기 실시예 5에서 수득한 화합물(1.3 g, 3.75 mmol)을 빙냉의(ice-cold) 60% 황산 용액(15 ml)에 서서히 가하고 1시간 동안 교반하였다. 얼음 중탕을 제거하고 추가로 4시간 동안 계속하여 교반하였다. 반응 용액을 증류수로 희석하고 CH₂Cl₂로 3회 추출하였다. 유기층을 분리하고 MgSO₄로 건조한 다음, 용매를 감압 증류하여 제거하고 진공 하에서 건조시켜 표제 화합물(0.99 g)을 수득하였다(수율: 80%).
- [0066] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 1.57(s, 12H), 7.76(s, 2H), 7.45(d, 2H), 7.37(m, 4H)
- [0067] MS *m/z* 310(M⁺100)
- [0068]
- [0069] 실시예 7 : 2,8-디브로모-6,6,12,12-테트라메틸-6,12-디히드로인덴노[1,2-*b*]플루오렌 (2,8-dibromo-6,6,12,12-tetramethyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene) (10)의 합성
- [0070] 상기 실시예 6에서 수득한 화합물(0.9 g, 3.2 mmol)을 60 ml의 CCl₄에 용해시키고, 산화알루미늄 상의 브롬화구리(II)(15 g)를 가하였다. 혼합물을 18시간 동안 환류시키고 반응 용액을 FD 질량분석기로 분석하였다. 브롬화 반응이 완료된 다음, 혼합물을 여과하고 유기 여액을 물로 세척한 후 황산마그네슘으로 건조시켰다. 용매를 제거하고 생성물을 에탄올로 재결정하여 표제 화합물(1.08 g)을 수득하였다(수율: 80%).
- [0071] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 1.54(s, 12H), 7.48(m, 2H), 7.56(d, 2H), 7.62(d, 2H), 7.69(s, 2H)
- [0072] MS *m/z* 468(M⁺100)
- [0073]
- [0074] 실시예 8 : 6,6,12,12-테트라메틸-*N,N,N',N'*-테트라페닐-6,12-디히드로인덴노[1,2-*b*]플루오렌-2,8-디아민 (6,6,12,12-tetramethyl-*N,N,N',N'*-tetraphenyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene-2,8-diamine) (1)의 제조
- [0075] 둥근바닥 플라스크에 10 ml의 톨루엔을 가하고, 상기 실시예 7에서 수득한 화합물(0.685 g, 1.4 mmol), 디페닐아민(0.5g, 2.9 mmol), 1,10-페난트롤린(18.4 mg, 0.1 mmol), 요오드화구리(I)(19.4 mg, 0.1 mmol) 및 수산화칼륨(0.642 g, 11.5 mmol)을 가하였다. 반응 용액을 질소로 처리하고 빠르게 가열하여 격렬하게 환류시켰다. 48시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 75℃로 냉각시키고 15 ml의 톨루엔과 15 ml의 물을 가하였다. 유기층을 분리하고 30 ml의 물로 세척한 다음, 용매를 감압 하에서 제거하여 고체를 수득하였다. 생성된 화합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(경사 용리: 헥산에서 80% 헥산/20% 톨루엔)로 정제하여 무색 고체의 표제 화합물(0.3 g)을 수득하였다(수율: 32%).
- [0076] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.62-7.59(m, 4H), 7.30-7.24(m, 8H), 7.21-7.19(m, 2H), 7.14-7.12(m, 8H), 7.03-7.00(m, 6H)
- [0077] HRMS (FAB+) C₄₈H₄₁N₂(MH⁺): 644.3191(이론값) 644.3258(측정값)