



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월05일
(11) 등록번호 10-0857026
(24) 등록일자 2008년08월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0030315

(22) 출원일자 2007년03월28일

심사청구일자 2007년03월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030067773 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

(주)그라셀

서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자

이미애

경기도 구리시 교문동 덕현APT 112-202

권혁주

서울시 동대문구 장안동 삼성래미안2차 224-2001

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 5 항

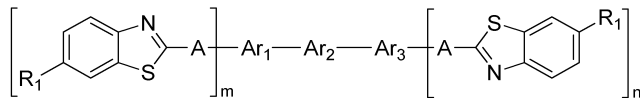
심사관 : 오세주

(54) 티아졸계 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광소자

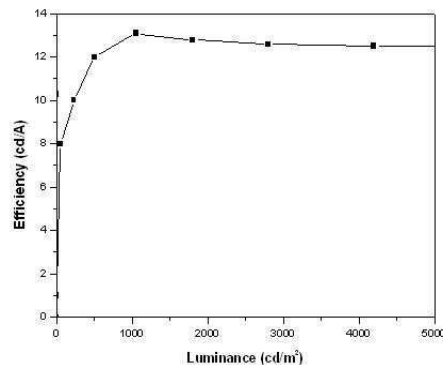
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 티아졸계 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 티아졸계 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[화학식 1]



대표도 - 도3



(72) 발명자

김봉욱

서울시 강남구 삼성동 4번지 한솔APT 101-1108

김성민

서울시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호

윤승수

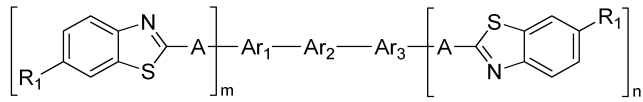
서울시 강남구 수서동 삼익APT 405-1409

특허청구의 범위

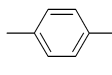
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 티아졸계 유기 발광 화합물.

[화학식 1]

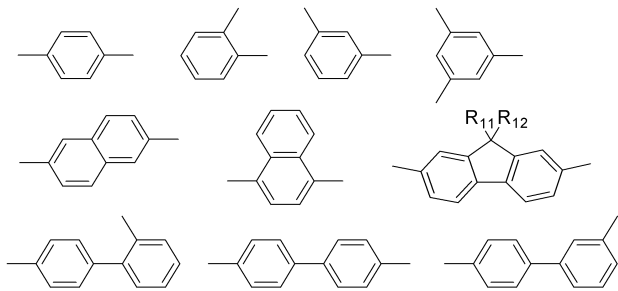


[상기 식에서,

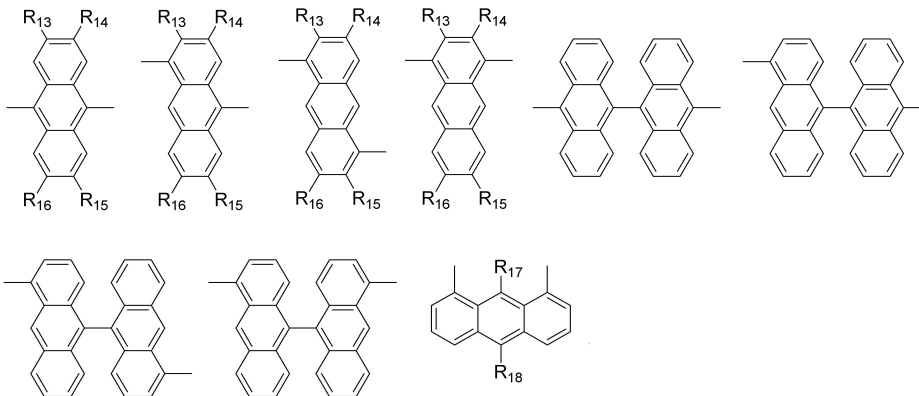
A는 화학결합이거나  이고;

m이 0인 경우 Ar₁은 수소이거나, 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고;

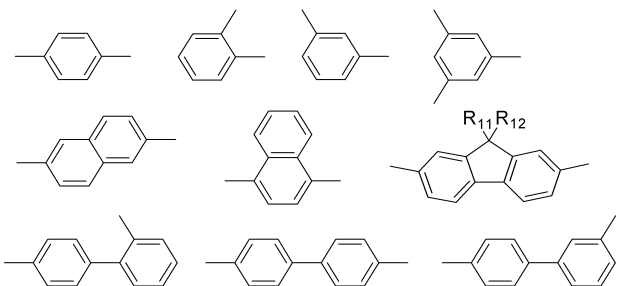
m이 1 또는 2인 경우 Ar₁은 하기 구조에서 선택되며;



Ar₂는 하기 구조에서 선택되며;



Ar₃는 하기 구조에서 선택되며;



R₁은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알킬실릴기, C₆₋₂₀의 아릴실릴기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기이며;

R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기이며;

R₁₃ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알킬실릴기, C₆₋₂₀의 아릴실릴기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기이며;

n은 1 또는 2이고;

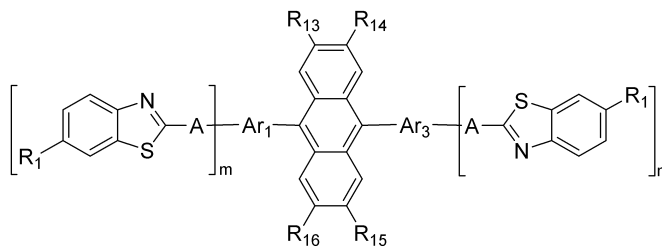
상기 R₁ 및 R₁₃ 내지 R₁₈의 아릴기는 C₁₋₂₀의 알킬기 또는 할로겐이 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

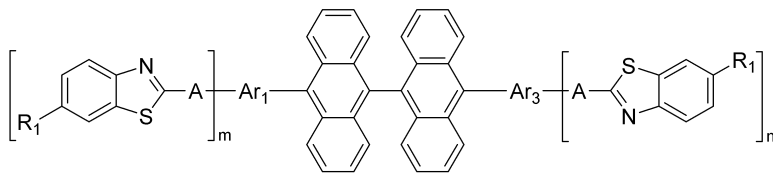
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 내지 화학식 3으로부터 선택되는 티아졸계 유기 발광 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 내지 화학식 3에서 A, Ar₁, Ar₃, R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, m 및 n은 상기 청구항 제 1항의 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.]

청구항 3

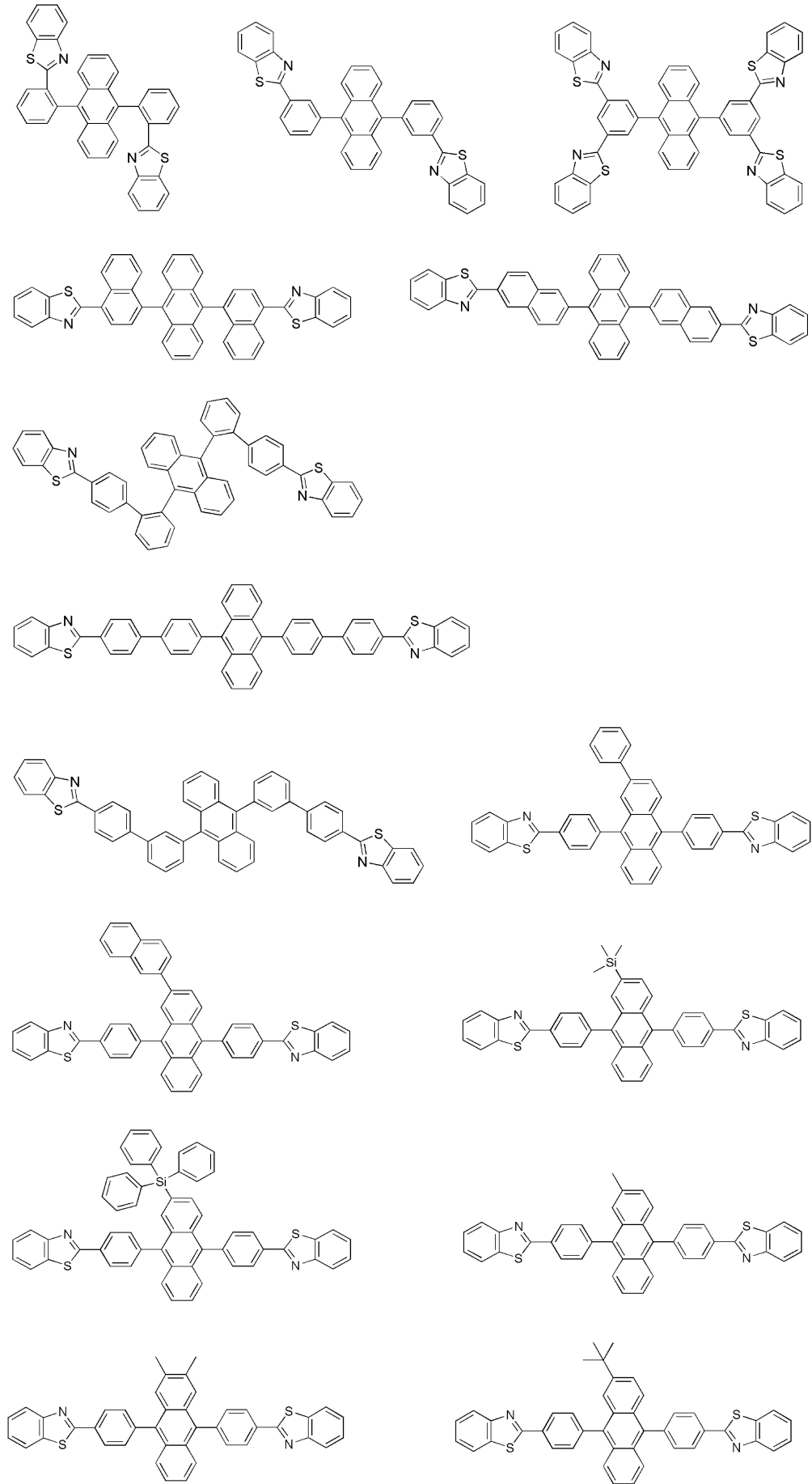
제 2항에 있어서,

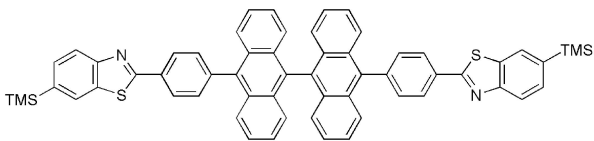
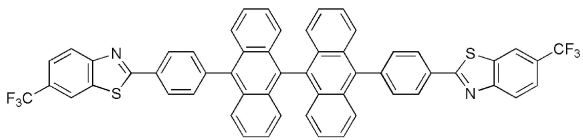
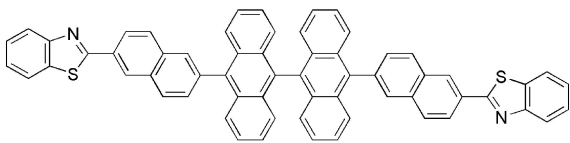
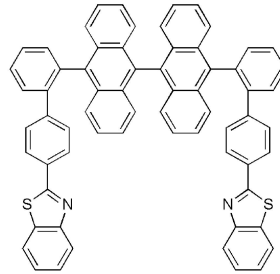
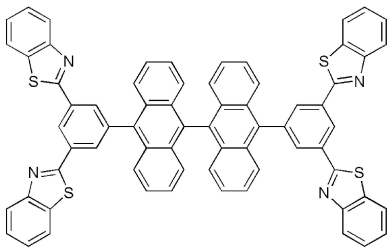
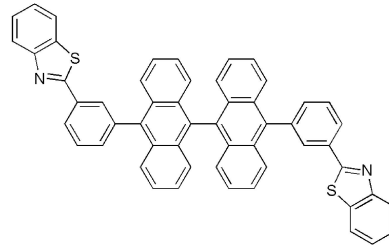
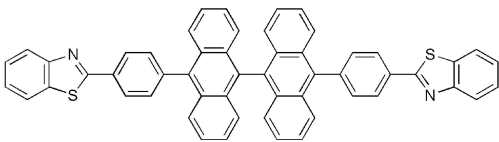
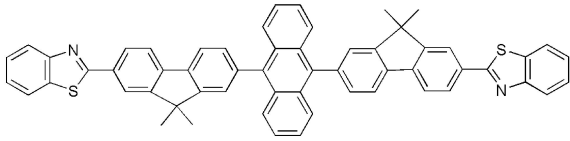
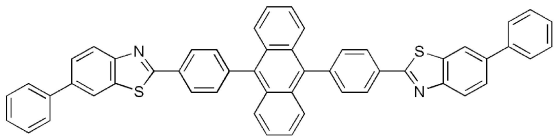
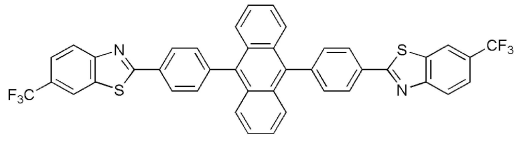
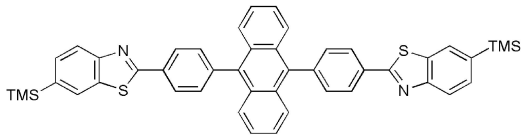
R₁ 및 R₁₃ 내지 R₁₆는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 펜타플루오르에틸, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 트리페닐실릴, 페닐디메틸실릴, 페닐, 벤질, 톨릴, 2-플루오르페닐, 4-플루오르페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트릴, 펜안트릴, 나프타세닐, 플루오레닐, 9,9-디메틸-플루오렌-2-일, 피레닐, 페닐레닐 또는 플루오란테닐에서 선택되는 것을 특징으로 하는 티아졸계 유기 발광 화합물.

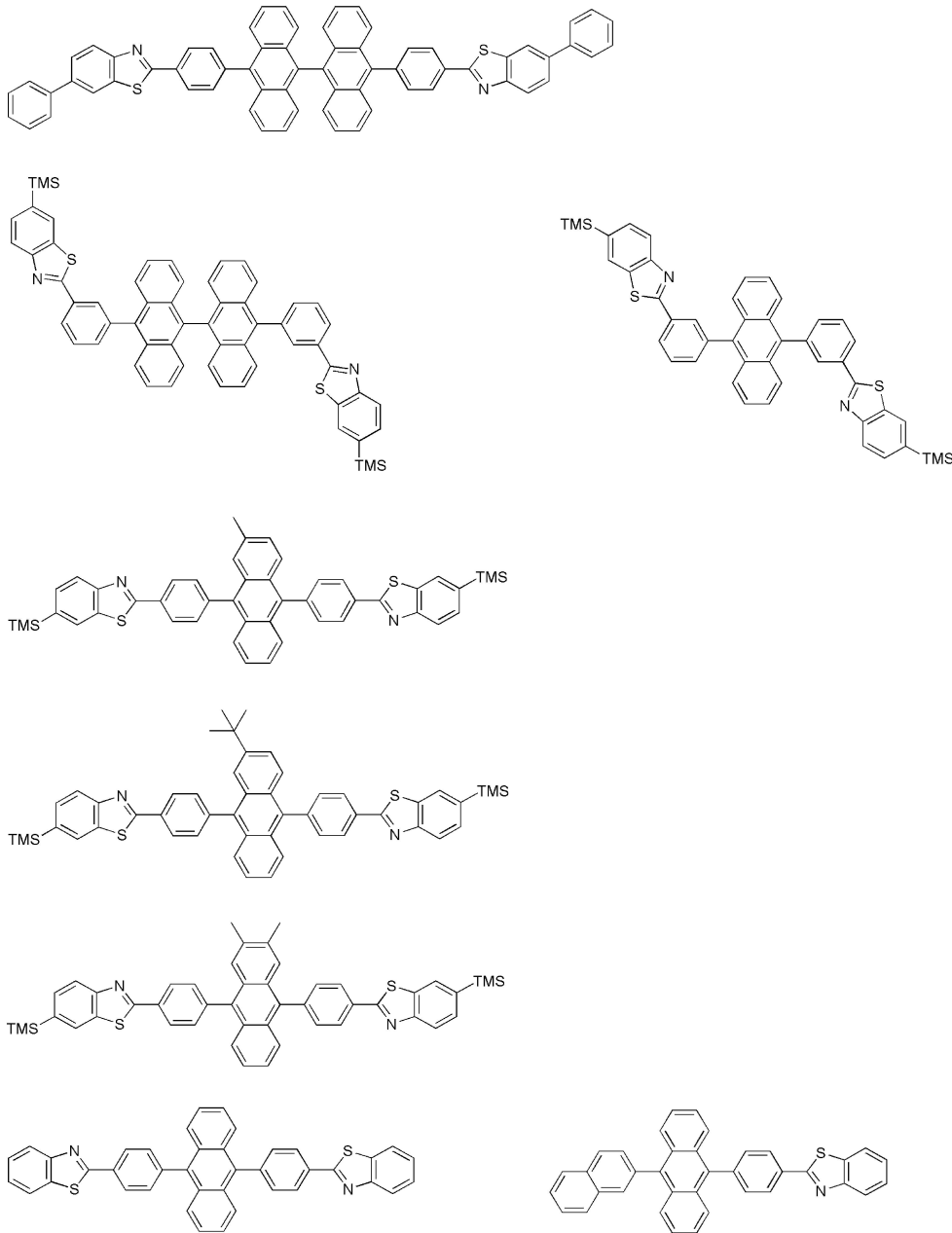
청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 티아졸계 유기 발광 화합물.







청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 티아졸계 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

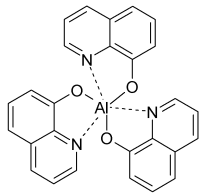
- <11> 본 발명은 신규한 티아졸계 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <12> 현대 사회가 정보화 시대로 급속히 진입하면서, 전자 정보기기와 인간의 인터페이스 역할을 하는 디스플레이의 중요성이 더욱 커지고 있다. 새로운 평판 디스플레이 기술로서 OLED가 전 세계적으로 활발하게 연구되고 있는데, 이는 OLED가 자발광형으로 우수한 디스플레이 특성을 가질 뿐 아니라, 소자 구조가 간단하여 제작이 용이하고 초박형, 초경량 디스플레이 제작이 가능하기 때문이다.

<13> OLED 소자는 일반적으로 금속으로 이루어진 음극과 양극사이에 여러 유기화합물의 박막층으로 구성되어 있는데 음극과 양극을 통해 주입된 전자와 정공이 각각 전자 주입층 및 전자 수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층을 통해 발광층으로 전달되어 엑시톤을 형성하고 이렇게 형성된 엑시톤이 안정한 상태로 붕괴되면서 빛을 방출하게 된다. 특히, OLED 소자의 특성은 채용되는 유기 발광 화합물의 특성에 크게 의존하고 있어, 보다 성능이 개선된 핵심 유기 재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

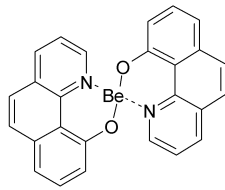
<14> 핵심 유기 재료는 기능적인 측면에서 발광 재료 및 캐리어 주입, 전달 재료로 구별할 수 있으며, 발광 재료는 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데, 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트-도판트 도핑 시스템을 채택한 핵심 유기 박막층을 가진 구조로 알려져 있다. 소형 디스플레이가 상용화되고 있는 최근에 이르러 고효율, 장수명 OLED의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있으며, 이는 중대형 OLED 패널의 상용화에 있어서 중요한 이정표가 될 것으로 생각되며, 이를 위해서는 기존의 핵심 유기 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이라고 하겠다. 이러한 측면에서 호스트 재료 및 캐리어 주입, 전달 재료 등의 개발이 해결해야 할 중요한 과제 중의 하나이다.

<15> OLED 소자에서 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 재료 또는 캐리어 주입, 전달 재료의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한, 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되고, 무정형박막을 형성하기 용이해야 한다. 특히, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동이 잘 되지 않는 특성은 매우 중요하다고 하겠다.

<16> 기존 전자 전달 재료의 대표적인 예로는, 1987년 Kodak이 발표한 다층박막 OLED 이전부터 사용되어진 tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq)과 같은 알루미늄 착체와 1990년대 중반 일본에서 발표되었던 bis(10-hydroxybenzo- [h]quinolinato)beryllium (Bebq)과 같은 베릴륨 착체(Bebq)[T. Sato et.al. *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1151] 등이 있다. 그러나, 이들 재료의 경우, 그 한계가 2002년 이후로 OLED가 상용화되면서 대두되기 시작하였고, 이후로 고성능의 전자 전달 재료가 다수 연구 발표되어, 상용화에 근접하게 되었다.



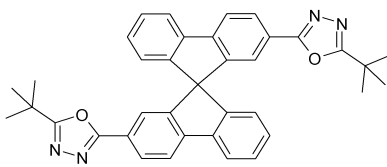
Alq



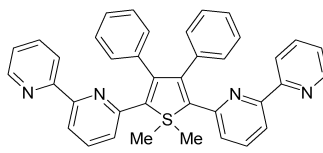
Bebq

<17>

<18> 한편, 비 금속착체 계열로, 현재까지 발표된 좋은 특성의 전자 전달재료로는 *spiro-PBD*[N. Johansson et.al. *Adv. Mater.* 10 (1998) 1136], *PyPySPyPy*[M. Uchida et.al. *Chem. Mater.* 13 (2001) 2680] 및 Kodak의 *TPBI*[Y.-T. Tao et.al. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1575] 등이 있으나, 전기 발광 특성 및 수명 측면에서 아직 많은 개선의 여지가 남아 있다.

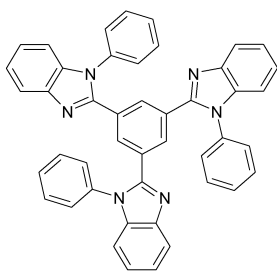


spiro-PBD



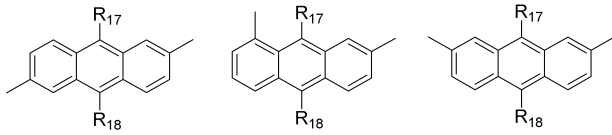
PyPySPyPy

<19>



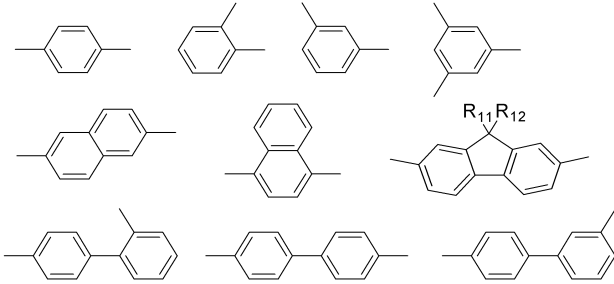
TPBI

<20>



<34>

<35> Ar₃는 하기 구조에서 선택되며;



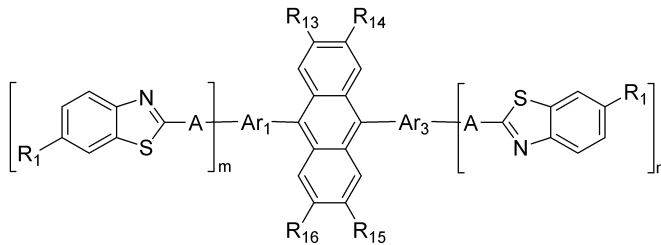
<36>

<37> R₁은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알킬실릴기, C₆₋₂₀의 아릴실릴기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기이며; R₁₁ 및 R₁₂는 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기이며; R₁₃ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알킬실릴기, C₆₋₂₀의 아릴실릴기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기이며; n은 1 또는 2이고; 상기 R₁ 및 R₁₃ 내지 R₁₈의 아릴기는 C₁₋₂₀의 알킬기 또는 할로겐이 더 치환될 수 있다.]

<38> 본 발명의 화학식에서 A에 원소가 존재하지 않고 단순히 Ar₁ 또는 Ar₃가 티아졸의 2번 탄소와 연결되어 있는 상태를 ‘화학결합’ 이라고 한다.

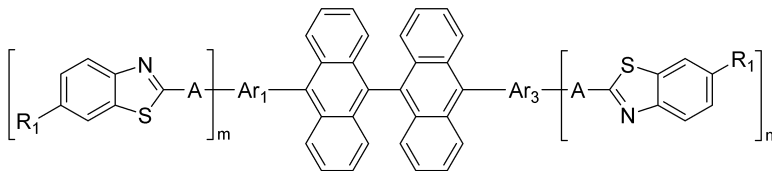
<39> 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 티아졸계 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 4의 화합물로 예시될 수 있다.

<40> [화학식 2]



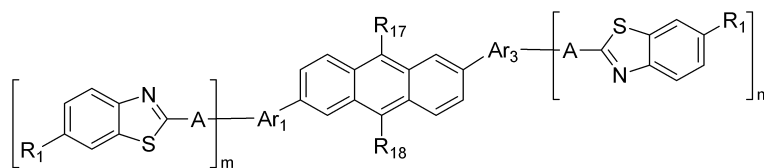
<41>

<42> [화학식 3]



<43>

<44> [화학식 4]



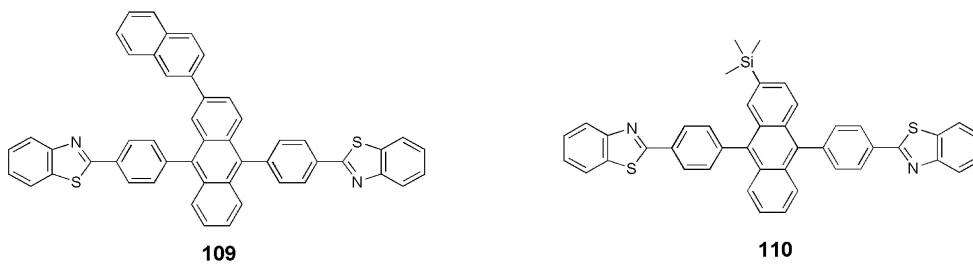
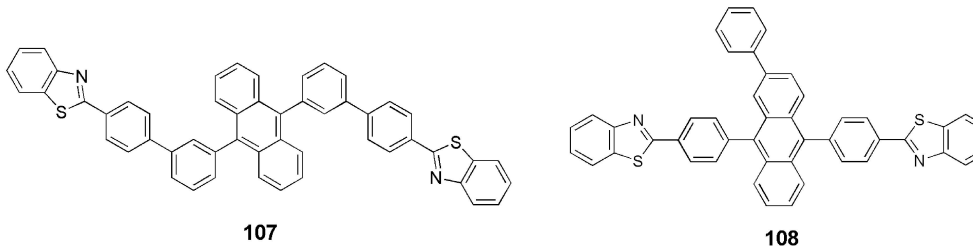
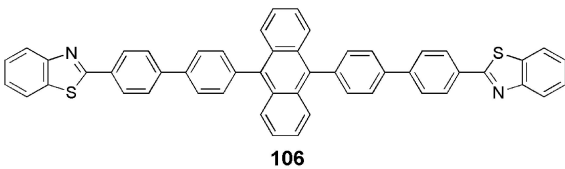
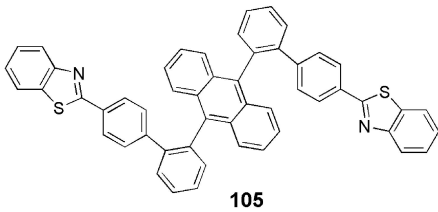
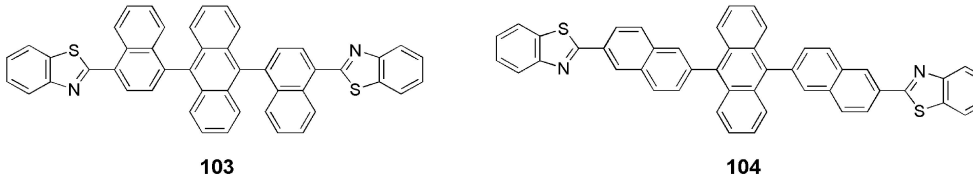
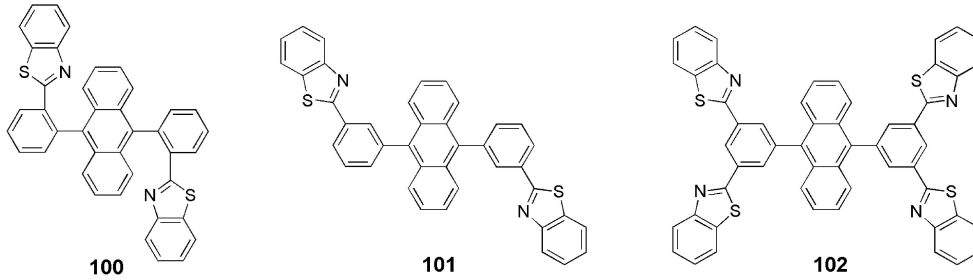
<45>

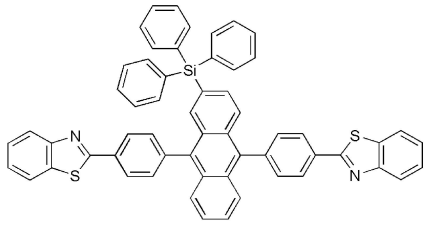
<46> [상기 화학식 2 내지 화학식 4에서 A, Ar₁, Ar₃, R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정

의한 바와 동일하다.]

<47> 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서 R₁ 및 R₁₃ 내지 R₁₈는 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 펜타플루오르에틸, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 트리페닐실릴, 페닐디메틸실릴, 페닐, 벤질, 톨릴, 2-플루오르페닐, 4-플루오르페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트릴, 펜안트릴, 나프타세닐, 플루오레닐, 9,9-디메틸-플루오렌-2-일, 피레닐, 페닐레닐 또는 플루오란테닐로부터 선택된다.

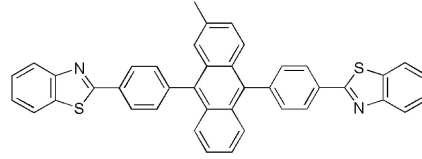
<48> 본 발명에 따른 티아졸계 유기 발광 화합물은 구체적으로는 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기의 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



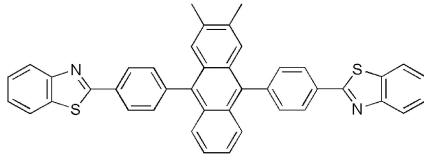


111

<55>

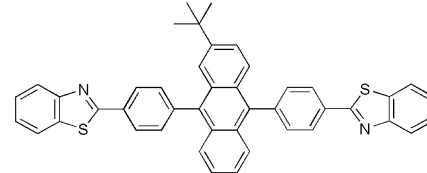


112

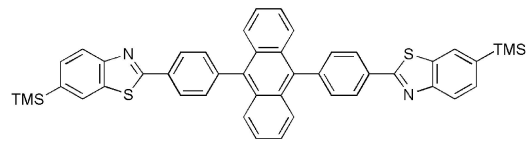


113

<56>

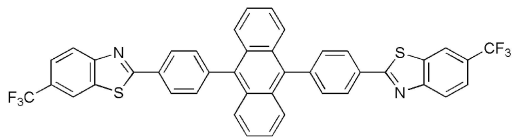


114



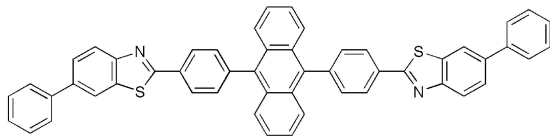
115

<57>



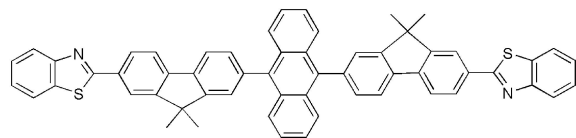
116

<58>



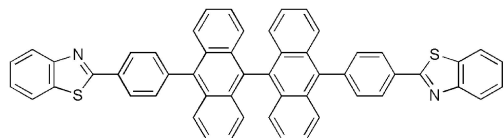
117

<59>



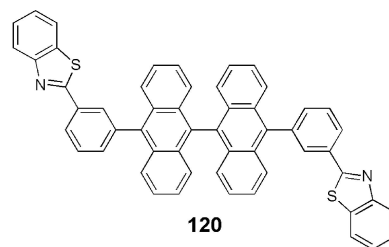
118

<60>

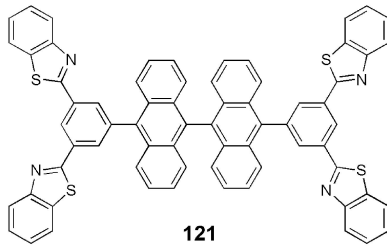


119

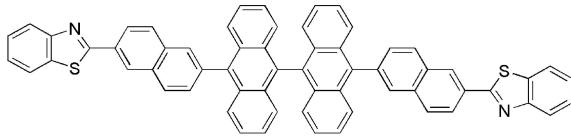
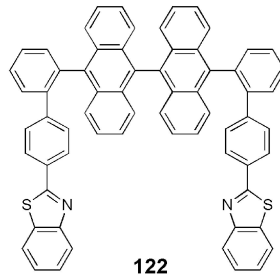
<61>



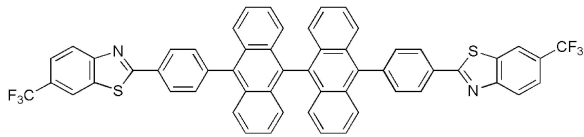
120



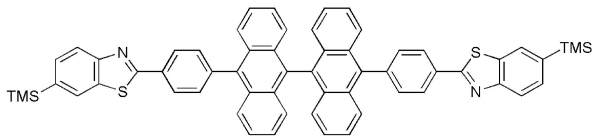
<62>



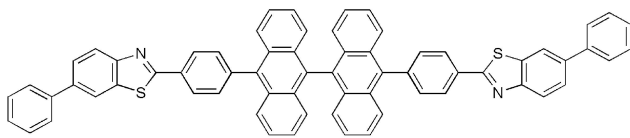
<63>



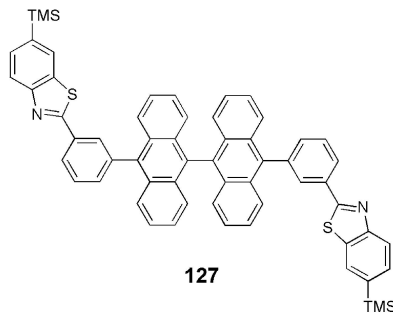
<64>



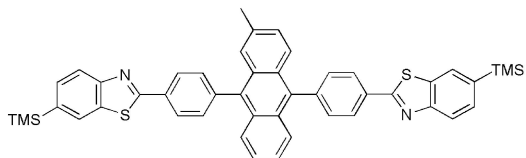
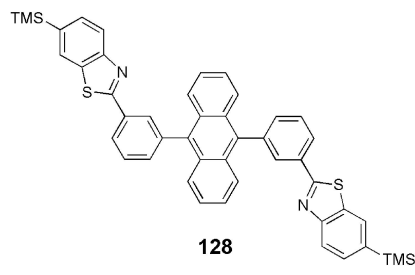
<65>



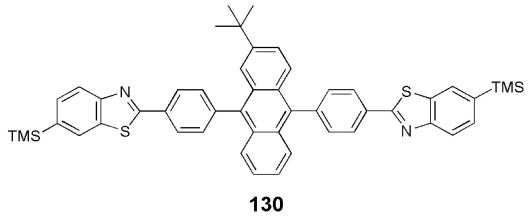
<66>



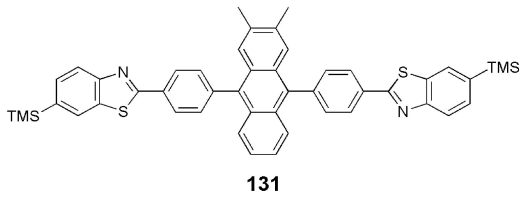
<67>



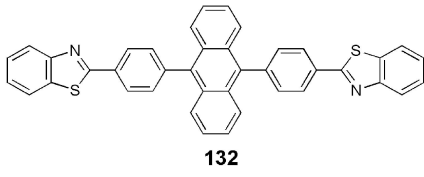
<68>



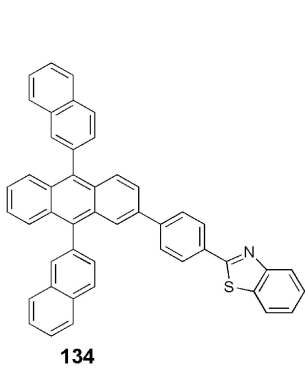
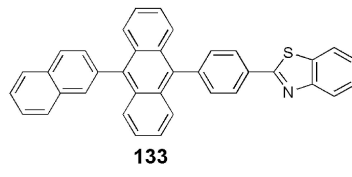
<69>



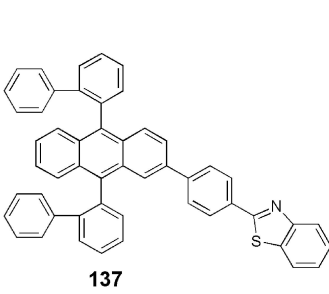
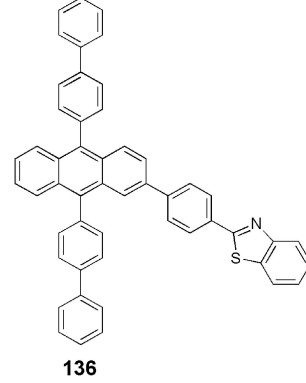
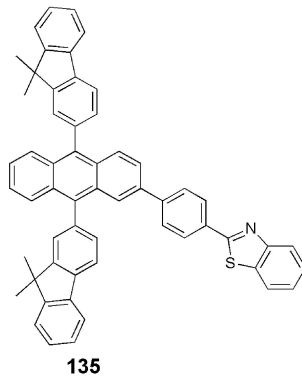
<70>



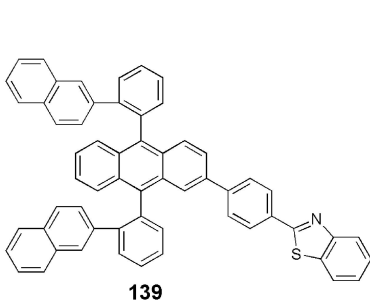
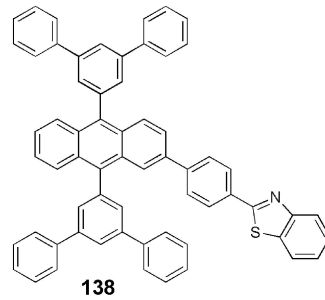
<71>



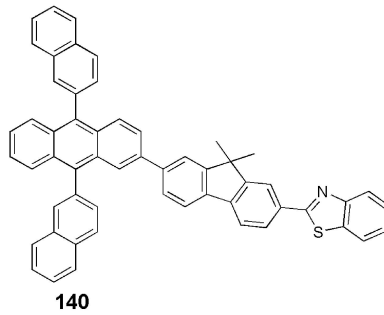
<72>

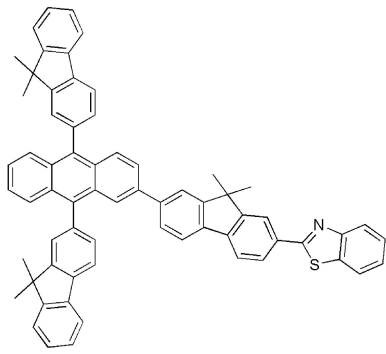


<73>



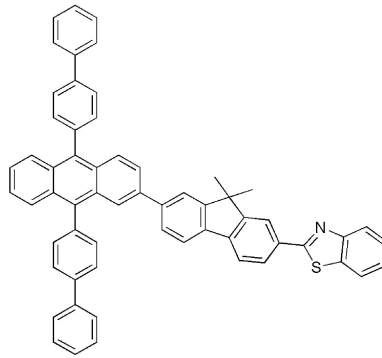
<74>



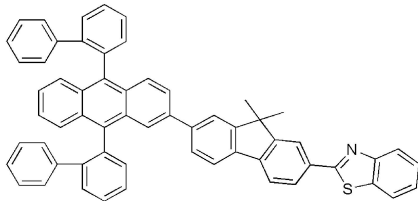


141

<75>

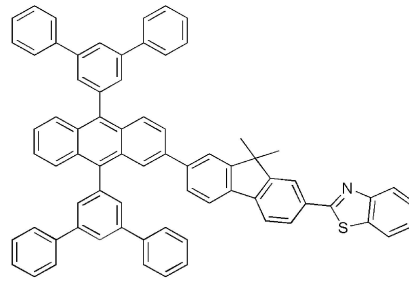


142

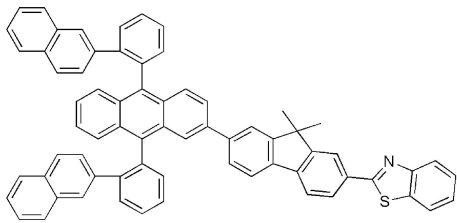


143

<76>

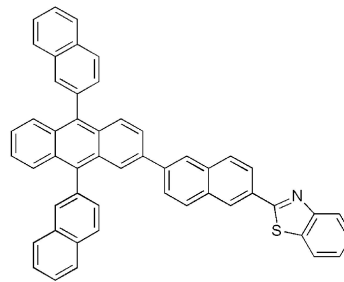


144

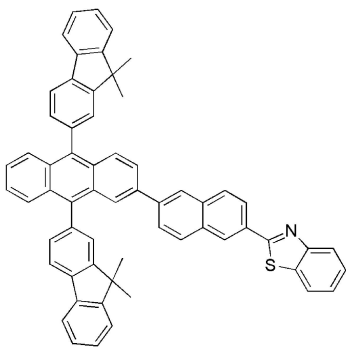


145

<77>

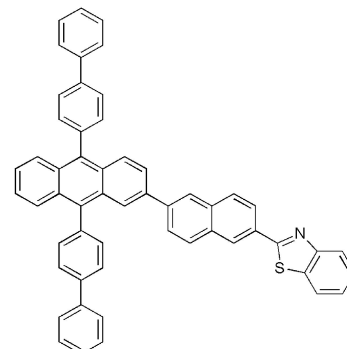


146

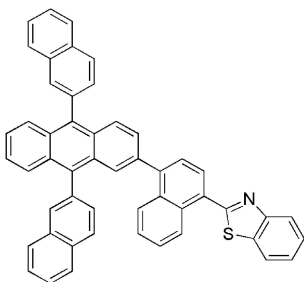


147

<78>

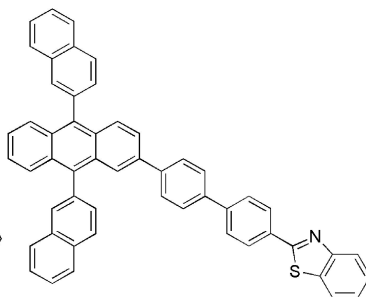


148

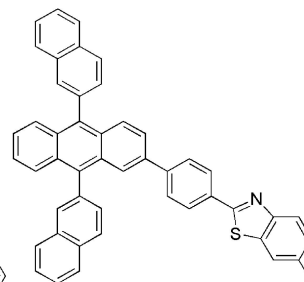


149

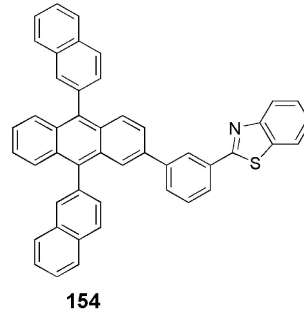
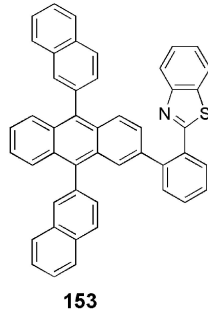
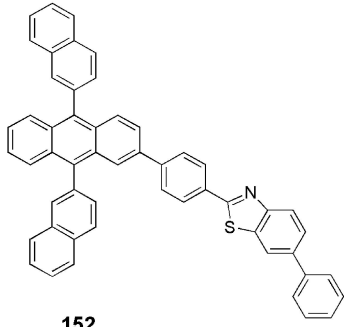
<79>



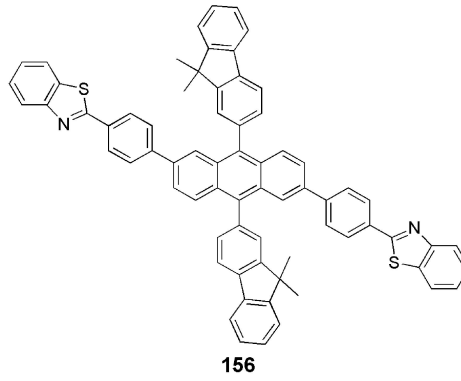
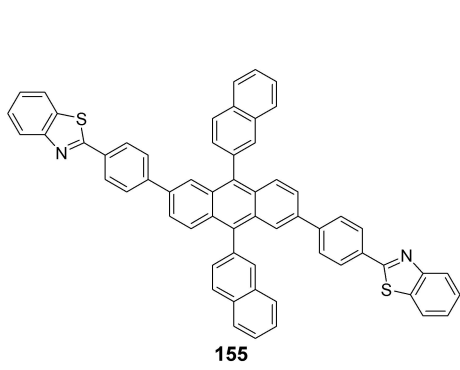
150



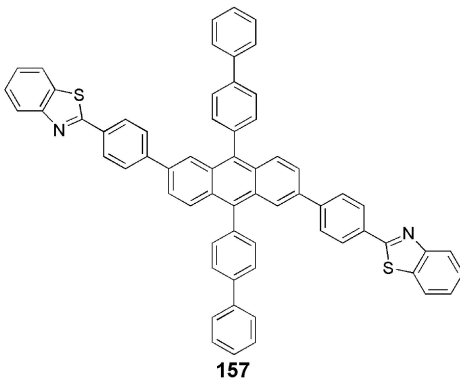
151



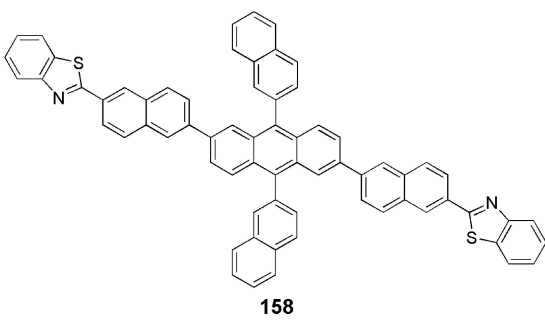
<80>



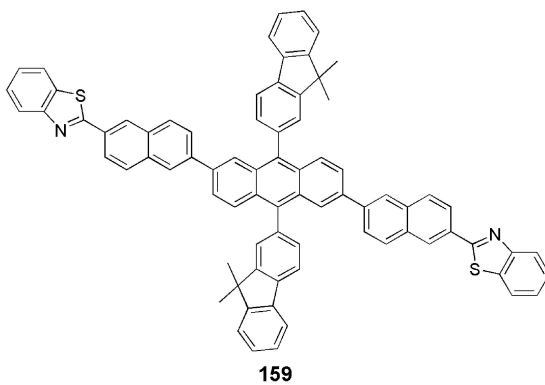
<81>



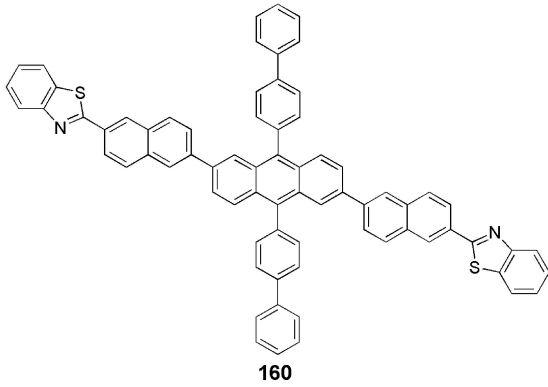
<82>



<83>



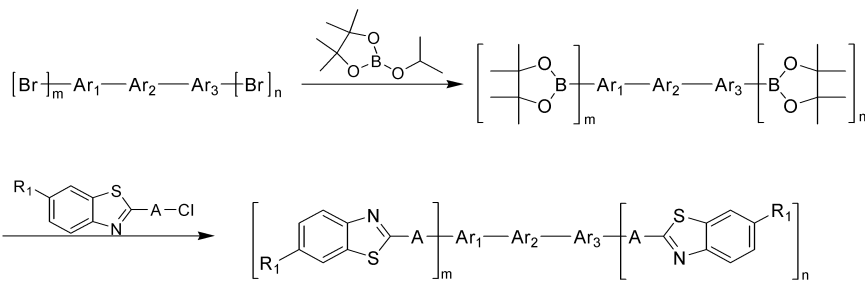
<84>



<85>

<86> 본 발명에 따른 티아졸계 유기 발광 화합물은 하기 반응식 1에 도시된 바와 같은 반응 경로를 통하여 제조될 수 있다.

<87> [반응식 1]

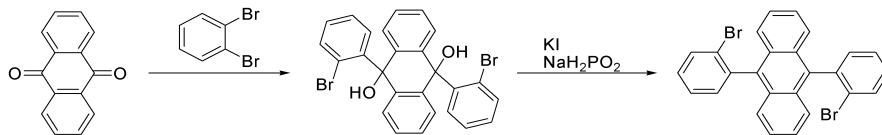


<88>

<89> [상기 반응식 1에서, A, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, m 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.]

<90> 또한 상기 반응식 1에서 출발물질로 사용되는 브로모 화합물 중에서 예를 들어 9,10-비스(2-브로모페닐)안트라센(9,10-bis(2-bromophenyl)anthracene)의 반응 경로를 하기 반응식 2에 예시하였으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

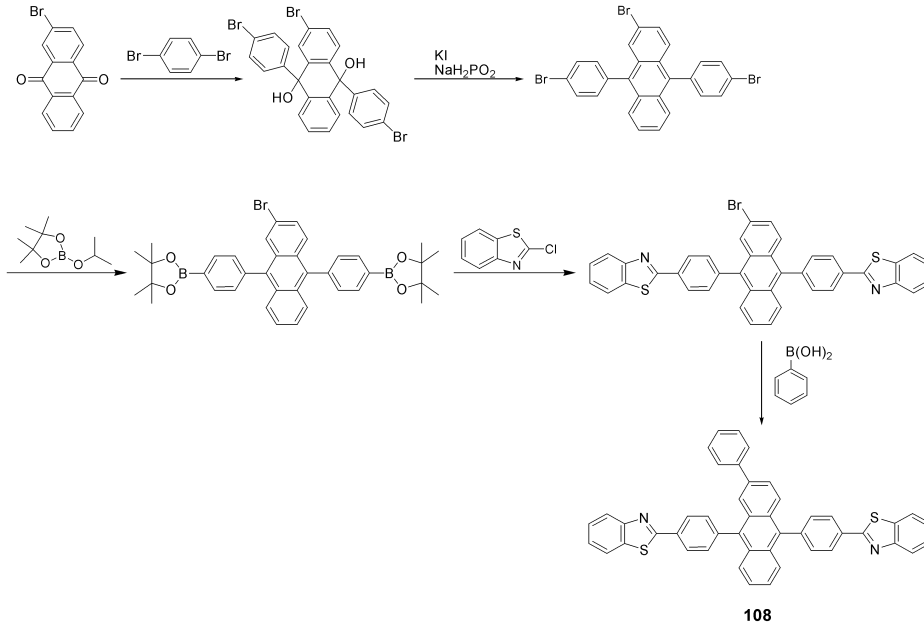
<91> [반응식 2]



<92>

<93> 상기 반응식 2에서 브로모 화합물을 제조하기 위한 출발물질인 디온 또는 모노온 화합물은 브롬 등의 할로겐 원자가 더 치환되어 있을 수 있으며, 할로겐 원자가 치환된 디온 또는 모노온 화합물을 출발물질로 하여 본 발명에 따른 티아졸계 유기 발광 화합물을 제조하는 경로는 하기 반응식 3과 같이 예시될 수 있으나, 이로 제한되는 것은 아니다.

<94> [반응식 3]



<95>

<96>

이하, 본 발명을 제조에 및 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 티아졸계 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 예시하나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<97>

[제조예]

<98>

[제조예 1] 화합물 100의 제조

<99>

질소대기 하에서 1,2-디브로모벤젠(1,2-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol)을 테트라하이드로퓨란 500 mL에 녹인 후 -78°C에서 *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 115.3 mL(288.2 mmol)을 천천히 넣어 2시간 동안 교반하였다. 그런 후 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol)을 첨가하고 천천히 실온까지 온도를 올려 16시간동안 교반하였다. 그런다음 반응 혼합물을 물과 에틸아세테이트로 추출, 감압, 건조하였다. 이를 에틸아세테이트 300 mL와 *n*-헥산 500 mL로 재결정하여 9,10-비스(2-브로모페닐)-9,10-디하이드로안트라센-9,10-디올(9,10-bis(2-bromophenyl)-9,10-dihydro-anthracene-9,10-diol) 35.1 g(67.2 mmol)을 얻었다.

<100>

얻어진 9,10-비스(2-브로모페닐)-9,10-디하이드로안트라센-9,10-디올 35.1 g(67.2 mmol), 요오드화칼륨(potassium iodide) 44.7 g(268.9 mmol), 소듐하이드로포스파이트(sodium hydrophosphite) 57.0 g(537.9 mmol)을 초산(acetic acid) 500 mL 녹여 18시간동안 100°C에서 환류 교반하였다. 환류가 끝난 후 실온까지 온도를 내리고 물 150 mL을 천천히 가하여 반응을 종결시킨 다음 디클로로메탄(Dichloromethane)으로 추출, 감압, 건조하였다. 메탄올 300 mL와 에틸아세테이트 100 mL로 재결정 하여 9,10-비스(2-브로모페닐)안트라센(9,10-bis(2-bromophenyl)anthracene) 29.5 g(60.5 mmol)을 얻었다.

<101>

9,10-비스(2-브로모페닐)안트라센 29.5 g(60.5 mmol)를 질소대기 하에서 테트라하이드로퓨란 400 mL에 녹인 후 *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 16.8 mL(181.7 mmol)을 -78°C에서 천천히 첨가하고 2시간동안 교반 하였다. 그런 후 온도를 유지하면서 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 49.4 mL(24.2 mmol)을 첨가하고 실온까지 온도를 올린 후 2시간동안 교반시켰다. 반응 혼합물을 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 감압, 건조한 다음 에틸아세테이트 300 mL와 *n*-헥산 500 mL로 재결정하여 4,4,5,5-테트라메틸-2-(2-(10-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보로란(4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(10-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)anthracen-9-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane) 17.6 g(30.3 mmol)을 얻었다.

<102>

4,4,5,5-테트라메틸-2-(2-(10-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보로란 17.6 g(30.3 mmol), 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 15.2 mL(121.0 mmol),

알리콰트336(Aliquat 336) 6.9 mL(15.1 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 17.5 g(15.1 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 16.7 g(121.0 mmol)을 톨루엔 300 mL에 녹여 120°C에서 6시간동안 환류 교반 하였다. 반응물의 온도를 실온으로 내리고 물을 천천히 첨가하여 반응을 종결하였다. 여기서 생성된 고체를 여과하여 아세톤(acetone)으로 씻어 목적 화합물 **100** 13.4 g(22.5 mmol, 전체수율 23.4 %)을 수득하였다.

<103> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.28-7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67(d, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(s, 2H)

<104> MS/FAB: 596.14(found), 596.76(calculated)

<105> [제조예 2] 화합물 **101**의 제조

<106> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,3-디브로모벤젠(1,3-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 16.7 mL(133.3 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 **101** 15.5 g (26.0 mmol 전체수율 27.1 %)을 수득하였다.

<107> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.44(m, 10H), 7.55(t, 4H), 7.67-7.70(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<108> MS/FAB: 596.14(found), 596.76(calculated)

<109> [제조예 3] 화합물 **102**의 제조

<110> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene) 75.6 g(240.2 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 23.7 mL(188.9 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적화합물 **102** 17.3 g(20.1 mmol, 전체수율 20.9 %)을 수득하였다.

<111> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 4H), 7.55(t, 8H), 7.66-7.67(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<112> MS/FAB: 862.14(found), 863.1(calculated)

<113> [제조예 4] 화합물 **103**의 제조

<114> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모나프탈렌(1,4-dibromonaphthalene) 68.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 13.0 mL(103.7 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적화합물 **103** 13.6 g(19.5 mmol, 전체 수율 20.0 %)을 수득하였다.

<115> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 8H), 7.55(t, 4H), 7.60(s, 4H) 7.67(m, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<116> MS/FAB: 696.17(found), 696.88(calculated)

<117> [제조예 5] 화합물 **104**의 제조

<118> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 2,6-디브로모나프탈렌(2,6-dibromonaphthalene) 68.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 13.3 mL(105.5 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적화합물 **104** 14.2 g(20.3 mmol, 전체수율 21.1 %)을 수득하였다.

<119> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67(m, 4H), 7.73(d, 4H), 7.89(s, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<120> MS/FAB: 696.17(found), 696.88(calculated)

<121> [제조예 6] 화합물 **105**의 제조

<122> 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 10.0 g(59.0 mmol), 4-클로로페닐보론산(4-chlorophenylboronic acid) 11.1 g(70.7 mmol), 트랜스-디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂) 4.2 g(5.9 mmol)을 톨루엔 100 mL에 녹인 후 2M 탄산나트륨 용액 87 mL을 첨가하고 3시간동안 환류 교반 하였다. 반응이 완결되면

실온까지 냉각시키고 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 감압, 건조한 다음 디클로로메탄 100 mL와 헥산 100 mL로 재결정하여 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazole) 13.0 g(53.1 mmol, 수율 90.0%)을 얻었다.

<123> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,2-디브로모벤젠(1,2-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸 29.7 g(120.9 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **105** 13.1 g(17.5 mmol, 전체수율 18.2 %)을 수득하였다.

<124> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.28-7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 16H), 7.67(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<125> MS/FAB: 748.20(found), 748.95(calculated)

<126> [제조예 7] 화합물 **106**의 제조

<127> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazole) 25.3 g(103.0 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **106** 14.5 g(19.4 mmol, 전체수율 20.2 %)을 수득하였다.

<128> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 20H), 7.67(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<129> MS/FAB: 748.20(found), 748.95(calculated)

<130> [제조예 8] 화합물 **107**의 제조

<131> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,3-디브로모벤젠(1,3-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazole) 32.7 g(133.3 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **107** 13.8 g(18.4 mmol, 전체수율:19.2 %)을 얻었다.

<132> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.44(m, 10H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67-7.70(m, 6H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<133> MS/FAB: 748.20(found), 748.95(calculated)

<134> [제조예 9] 화합물 **108**의 제조

<135> 2-브로모안트라센-9,10-디온(2-bromoanthracene-9,10-dione) 27.6 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 19.8 mL(103.4 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 2-(4-(9-(4-(벤조티아졸-2-일)페닐)-2-브로모안트라센-10-일)페닐)벤조티아졸(2-(4-(9-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-2-bromo-anthracen-10-yl)phenyl)benzo[d]thiazole) 15.5 g(22.9 mmol)을 수득하였다.

<136> 2-(4-(9-(4-(벤조티아졸-2-일)페닐)-2-브로모안트라센-10-일)페닐)벤조티아졸 15.5 g(22.9 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) 3.4 g(27.5 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 2.6 g(2.3 mmol)을 톨루엔 300 mL과 에탄올 150 mL 혼합용액에 녹이고, 2M 탄산나트륨(2M Na₂CO₃) 수용액 250 mL를 첨가하여 6시간 동안 환류 교반 하였다. 환류 후 실온으로 온도를 내리고, 물을 천천히 첨가하여 반응을 종결하였다. 상기 반응액을 디클로로메탄 300 mL로 추출, 감압, 건조한 다음 에틸아세테이트 200 mL와 메탄올 100 mL로 재결정하여 목적 화합물 **108** 13.9 g(20.6 mmol, 전체수율: 21.4 %)을 수득하였다.

<137> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.22-7.32(m, 5H), 7.48-7.55(m, 15H), 7.67-7.73(m, 3H), 7.89(s, 1H) 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<138> MS/FAB: 672.17(found), 672.86(calculated)

<139> [제조예 10] 화합물 **109**의 제조

<140> 2-(4-(9-(4-(벤조티아졸-2-일)페닐)-2-브로모안트라센-10-일)페닐)벤조티아졸(2-(4-(9-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-2-bromoanthracen-10-yl)phenyl)benzo[d]thiazole) 15.5 g(22.9 mmol)과 2-나프탈렌보론산(2-

Naphthalen boronic acid) 5.9 g(34.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 2.6 g(2.3 mmol), 2M 탄산나트륨(2M Na₂CO₃) 12.1g(114.5 mmol), 톨루엔 300 mL을 사용하여 상기 제조예 9와 동일한 방법으로 목적화합물 **109** 13.2 g(18.3 mmol, 전체수율:19.0 %)을 수득하였다.

<141> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 14H), 7.67(m, 4H), 7.73(d, 2H), 7.89(s, 2H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<142> MS/FAB: 722.19(found), 722.92(calculated)

<143> [제조예 11] 화합물 **110**의 제조

<144> 2-(4-(9-(4-(벤조티아졸-2-일)페닐)-2-브로모안트라센-10-일)페닐)벤조티아졸(2-(4-(9-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-2-bromoanthracen-10-yl)phenyl) benzo[d]thiazole) 15.5 g(22.9 mmol)을 질소 대기 하에서 테트라하이드로퓨란 300 mL에 녹이고, -78℃로 온도를 내린 후 *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 6.4 mL(68.9 mmol)을 천천히 첨가하고 1시간 동안 교반한 다음 상기 온도를 유지하면서, 클로로트리메틸실란(Chlorotrimethyl silane) 7.5 g(68.8 mmol)을 첨가하였다. 온도를 천천히 실온까지 올려 24시간동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후 염화나트륨(sodium chloride)용액 50 mL를 첨가하여 반응을 종결시키고 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 감압, 건조한 다음 에틸아세테이트 200 mL와 메탄올 100 mL로 재결정하여 목적 화합물 **110** 6.9 g(10.3 mmol, 전체 수득율 10.7 %)를 수득하였다.

<145> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 0.66(s, 9H), 7.32(m, 2H), 7.54-7.55(m, 13H), 7.65-7.67(m, 3H), 7.89(s, 1H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<146> MS/FAB: 668.12(found), 668.94(calculated)

<147> [제조예 12] 화합물 **111**의 제조

<148> 2-(4-(9-(4-(벤조티아졸-2-일)페닐)-2-브로모안트라센-10-일)페닐)벤조티아졸(2-(4-(9-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)-2-bromoanthracen-10-yl)phenyl) benzo[d]thiazole) 15.5 g(22.9 mmol) 및 클로로트리페닐실란(chlorotriphenylsilane) 10.1 g(34.3 mmol), *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 6.4 mL(68.9 mmol), 테트라히드로퓨란 300 mL을 사용하여 상기 제조예 11과 동일한 방법으로 목적화합물 **111** 7.8 g(9.1 mmol, 전체 수율 9.5 %)을 수득하였다.

<149> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.36(m, 11H), 7.54-7.55(m, 18H), 7.60-7.67(m, 3H), 7.77(d, 1H), 7.94(s, 1H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<150> MS/FAB: 854.22(found), 855.15(calculated)

<151> [제조예 13] 화합물 **112**의 제조

<152> 2-메틸안트라퀴논(2-methylantraquinone) 21.4 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 19.8 mL(103.4 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **112** 14.0 g(22.9 mmol, 전체수득율 23.8 %)을 수득하였다.

<153> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 2.46(s, 3H), 7.18(d, 1H), 7.32(m, 2H), 7.46(s, 1H), 7.54-7.67(m, 15H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<154> MS/FAB: 610.15(found), 610.79(calculated)

<155> [제조예 14] 화합물 **113**의 제조

<156> 2,3-디메틸안트라센-9,10-디온(2,3-dimethylantracene-9,10-dione) 22.7 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d] -thiazol) 19.8 mL(103.4 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **113** 13.1 g(21.0 mmol, 전체수득율 21.9 %)을 수득하였다.

<157> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 2.46(s, 6H), 7.32(m, 2H), 7.40(s, 2H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67(m, 2H),

8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<158> MS/FAB: 624.17(found), 624.82(calculated)

<159> [제조예 15] 화합물 114의 제조

<160> 2-tert-부틸안트라센-9,10-디온(2-tert-butylanthracene-9,10-dione) 25.4 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]-thiazol) 19.8 mL(103.4 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 114 12.2 g(18.7mmol, 전체수득율 19.5 %)을 수득하였다.

<161> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.40(s, 9H), 7.18(d, 1H), 7.32(m, 2H), 7.46(s, 1H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.61-7.67(m, 3H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<162> MS/FAB: 652.2(found), 652.87(calculated)

<163> [제조예 16] 화합물 115의 제조

<164> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 24.9 g(103.0 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 115 3.8 g(5.2 mmol, 전체 수득율 5.4 %)을 수득하였다.

<165> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 0.66(s, 9H), 7.32(m, 4H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 4H), 7.77(d, 2H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)

<166> MS/FAB: 740.22(found), 741.12(calculated)

<167> [제조예 17] 화합물 116의 제조

<168> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리플루오로메틸)벤조티아졸(2-chloro-6-(trifluoromethyl)benzo[d]thiazole) 24.5 g(103.0 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 116 8.2 g(11.2 mmol, 전체수득율 11.6 %)을 수득하였다.

<169> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 4H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 4H), 7.74(d, 2H), 8.16(d, 2H), 8.31(s, 2H)

<170> MS/FAB: 732.11(found), 732.76(calculated)

<171> [제조예 18] 화합물 117의 제조

<172> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-페닐벤조티아졸(2-chloro-6-phenylbenzo[d]thiazole) 25.3 g(103.0 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 117 15.1 g(20.1 mmol, 전체수득율 20.9 %)을 수득하였다.

<173> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.22-7.32(m, 10H), 7.48(d, 4H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 4H), 7.77(s, 2H), 8.29(d, 2H), 8.34(s, 2H)

<174> MS/FAB: 748.20(found), 748.95(calculated)

<175> [제조예 19] 화합물 118의 제조

<176> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 2,7-디브로모-9,9 ‘-디메틸플로렌(2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene) 84.5 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 8.2 mL(65.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 118 9.5 g(11.4 mmol, 전체수득율 11.9 %)을 수득하였다.

<177> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.67(s, 12H), 7.32(m, 4H), 7.55-7.67(m, 12H), 7.77(s, 4H), 7.90(d, 4H), 8.12(t, 2H), 8.23(t, 2H)

- <178> MS/FAB: 828.26(found), 829.08(calculated)
- <179> [제조예 20] 화합물 119의 제조
- <180> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.3 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 13.0 mL(103.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 119 15.0 g(19.4 mmol, 전체수율 20.2 %)을 수득하였다.
- <181> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 12H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67(t, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)
- <182> MS/FAB: 772.2(found), 772.98(calculated)
- <183> [제조예 21] 화합물 120의 제조
- <184> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)-ylidene) anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,3-디브로모벤젠(1,3-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 16.7 mL(133.3 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 120 20.1 g(26.0 mmol, 전체수율 27.1 %)을 수득하였다.
- <185> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.44(m, 14H), 7.55(t, 4H), 7.67-7.70(m, 10H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)
- <186> MS/FAB: 772.2(found), 772.98(calculated)
- <187> [제조예 22] 화합물 121의 제조
- <188> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)-ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tri-bromobenzene) 75.6 g(240.2 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 23.7 mL(188.9 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 121 20.9 g(20.1 mmol, 전체수율 20.9 %)을 수득하였다.
- <189> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 8H), 7.55(m, 8H), 7.66-7.67(m, 14H), 8.12(d, 4H), 8.23(d, 4H)
- <190> MS/FAB: 1038.2(found), 1039.32(calculated)
- <191> [제조예 23] 화합물 122의 제조
- <192> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)-ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,2-디브로모벤젠(1,2-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazole) 13.3 mL(105.5 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 122 17.7 g(20.3 mmol, 전체수율 21.1 %)을 수득하였다.
- <193> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.28-7.32(m, 12H), 7.54-7.55(m, 16H), 7.67(m, 8H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)
- <194> MS/FAB: 924.26(found), 925.17(calculated)
- <195> [제조예 24] 화합물 123의 제조
- <196> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)-ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 2,6-디브로모나프탈렌(2,6-dibromonaphthalene) 68.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 13.3 mL(105.5 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 123 17.7 g(20.3 mmol, 전체수율 21.1 %)을 수득하였다.
- <197> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 8H), 7.54-7.55(m, 8H), 7.67-7.73(m, 12H), 7.89(s, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)
- <198> MS/FAB: 872.23(found), 873.09(calculated)
- <199> [제조예 25] 화합물 124의 제조

- <200> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9 (10H)ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4 -dibromobenzene) 56.7 g(240.3 mmol) 및 2-클로로-6-(트리플루오르메틸)벤조티아졸 (2-chloro-6-(trifluoromethyl)benzo[d]thiazole) 24.5 g(103.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **124** 17.6 g(19.4 mmol, 전체수율 20.2 %)을 수득하였다.
- <201> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 8H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 8H), 7.74(d, 2H), 8.16(d, 2H), 8.31(s, 2H)
- <202> MS/FAB: 908.18(found), 908.97(calculated)
- <203> [제조예 26] 화합물 **125**의 제조
- <204> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9 (10H)ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4 -dibromobenzene) 56.7 g(240.3 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 25.0 g(103.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **125** 16.7 g(18.2 mmol, 전체수율 18.9 %)을 수득하였다.
- <205> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 0.66(s,18H), 7.32(m, 8H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 8H), 7.77(d, 2H), 8.21(d, 2H), 8.34(s, 2H)
- <206> MS/FAB: 916.28(found), 917.34(calculated)
- <207> [제조예 27] 화합물 **126**의 제조
- <208> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9 (10H)ylidene)anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4 -dibromobenzene) 56.7 g(240.3 mmol) 및 2-클로로-6-페닐벤조티아졸(2-chloro-6-phenyl benzo[d]thiazole) 25.3 g(103.0 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **126** 10.4 g(11.2 mmol, 전체수율을 11.6 %) 을 수득하였다.
- <209> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 14H), 7.48(d, 4H), 7.54(s, 8H), 7.67(m, 8H), 7.77(d, 2H), 8.29(d, 2H), 8.34(s, 2H)
- <210> MS/FAB: 924.26(found), 925.17(calculated)
- <211> [제조예 28] 화합물 **127**의 제조
- <212> 9-(10-옥소안트라센-9(10H)-일든)안트라센-10(9H)-온(9-(10-oxoanthracen-9(10H)-ylidene) anthracen-10(9H)-one) 36.9 g(96.1 mmol), 1,3-디브로모벤젠(1,3-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 25.0 g(103.4 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **127** 16.7 g(18.2 mmol, 전체수율 18.9 %)을 수득하였다.
- <213> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 0.66(s, 18H), 7.30-7.38(m, 10H), 7.42-7.45(m, 4H), 7.65-7.68(m, 10H), 8.21-8.12(m, 2H), 8.34(s, 2H)
- <214> MS/FAB: 916.28(found), 917.34(calculated)
- <215> [제조예 29] 화합물 **128**의 제조
- <216> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,3-디브로모벤젠(1,3-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 32.2 g(133.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **128** 13.8 g(18.6 mmol, 전체수율:7.7 %)을 얻었다.
- <217> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 0.66(s,18H), 7.32-7.38(m, 6H), 7.42-7.46(m, 4H), 7.67-7.70(m, 6H), 7.77(d, 2H), 8.21(d, 2H), 8.34(s, 2H)
- <218> MS/FAB: 740.22(found), 741.12(calculated)
- <219> [제조예 30] 화합물 **129**의 제조

- <220> 2-메틸안트라퀴논(2-methylanthraquinone) 21.4 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 25.1 g(103.8 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **129** 14.0 g(19.8 mmol, 전체수득율 23.8 %)을 수득하였다.
- <221> $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 0.67(s, 18H), 2.43(s, 3H), 7.20-7.29(m, 3H), 7.45(s, 1H), 7.53-7.56(m, 8H), 7.61-7.65(m, 3H), 7.75-7.77(d, 2H), 8.19-8.21(d, 2H), 8.32(d, 2H)
- <222> MS/FAB: 754.23(found), 755.15(calculated)
- <223> [제조예 31] 화합물 **130**의 제조
- <224> 2-tert-부틸안트라센-9,10-디온(2-tert-butylanthracene-9,10-dione) 25.4 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 25.0 g(103.4 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **130** 12.2 g(15.3 mmol, 전체수득율 19.5 %)를 수득하였다.
- <225> $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 0.65(s, 18H), 1.42(m, 3H), 7.16-7.28(m, 3H), 7.45(s, 1H), 7.50-7.54(m, 8H), 7.62-7.66(m, 3H), 7.74-7.77(d, 2H), 8.19-8.21(d, 2H), 8.34(d, 2H)
- <226> MS/FAB: 796.28(found), 797.23(calculated)
- <227> [제조예 32] 화합물 **131**의 제조
- <228> 2,3-디메틸안트라센-9,10-디온(2,3-dimethylanthracene-9,10-dione) 22.7 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로-6-(트리메틸실릴)벤조티아졸(2-chloro-6-(trimethylsilyl)benzo[d]thiazole) 24.4 g(100.9 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **131** 13.1 g(17.1 mmol, 전체수득율 21.9 %)을 수득하였다.
- <229> $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 0.67(s, 18H), 2.47(s, 6H), 7.31(d, 2H), 7.41(m, 2H), 7.56(d, 8H), 7.66(m, 2H), 8.21(d, 2H), 8.34(d, 2H)
- <230> MS/FAB: 768.25(found), 769.18(calculated)
- <231> [제조예 33] 화합물 **132**의 제조
- <232> 안트라센-9,10-디온(anthracene-9,10-dione) 20.0 g(96.1 mmol), 1,4-디브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 56.7 g(240.1 mmol) 및 2-클로로벤조티아졸(2-chlorobenzo[d]thiazol) 17.5 mL(103.0 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **132** 8.2 g(11.2 mmol, 전체수득율 11.6 %)을 수득하였다.
- <233> $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 7.32(m, 4H), 7.54-7.55(m, 12H), 7.67(m, 4H), 8.12(d, 2H), 8.23(d, 2H)
- <234> MS/FAB: 597.74(found), 596.14(calculated)
- <235> [제조예 34] 화합물 **133**의 제조
- <236> 질소조제하에서 9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) 20.0 g(77.8 mmol)을 테트라히드로퓨란 200 mL에 녹이고 -78 °C로 온도를 낮춘후 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 2.5M in 헥산) 37.4 mL(93.4 mmol)을 천천히 적가해 주었다. 30분 후 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 17.7 mL(155.6 mmol)을 적가해 주었다. 온도를 서서히 올려 실온에서 하루동안 교반하였다. 여기에 1N 염산수용액 200 mL를 넣고 30분 교반한 다음 물 300 mL와 디클로로메탄 200 mL로 추출, 감압 건조한 다음 에틸아세테이트 30 mL와 헥산 500 mL로 재결정, 9-안트라센보론산(9-anthraceneboronic acid) 9.3 g(41.9 mmol)을 얻었다.
- <237> 9-안트라센보론산 9.3 g(41.9 mmol), 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]thiazol) 29.7 g(120.9 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 2.1 g(1.8 mmol)을 톨루엔 200 mL와 에탄올 100 mL에 녹인다음, 2M 탄산나트륨수용액 100 mL을 넣고 120°C에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 그런 다음 온도를 25°C로 낮추고 증류수 100 mL를 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 100 mL로 추출, 감압 건조하였다. 이를 테트라히드로퓨란 20 mL와 메탄올 300 mL로 재결정, 2-(4-안트라센-10-닐)페닐)벤조티아졸(2-(4-

(anthracen-10-yl)phenyl)benzo[d]thiazole) 6.5 g(15.1 mmol) 을 얻었다.

- <238> 2-(4-안트라센-10-닐)페닐)벤조티아졸 6.5 g(15.1 mmol), *N*-브로모숙시니미드(*N*-bromosuccinimide) 3.0 g(16.6 mmol)을 질소기류하에서 디클로로메탄 200 mL에 녹인다음 25℃에서 하루동안 교반하였다. 그런다음 증류수 200 mL를 가해 반응을 종료하고 디클로로메탄 100 mL로 추출, 감압 건조하였다. 이를 테트라히드로퓨란 20 mL와 메탄올 200 mL로 재결정, 2-(4-(10-브로모안트라센-9-닐)페닐)벤조티아졸(2-(4-(10-bromoanthracen-9-yl)phenyl)benzo[d]thiazole) 6.9 g(13.5 mmol) 을 얻었다.
- <239> 2-(4-(10-브로모안트라센-9-닐)페닐)벤조티아졸 6.9 g(13.5 mmol), 2-나프틸보론산(2-naphthylboronic acid) 2.0 g(16.2 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 1.6 g(1.4 mmol)을 톨루엔 150 mL와 에탄올 70 mL에 녹인다음, 2M 탄산나트륨수용액 70 mL을 넣고 120℃에서 6시간 동안 환류 교반하였다. 그런 다음 온도를 25℃로 낮추고 증류수 100 mL를 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트 100 mL로 추출, 감압 건조하였다. 이를 테트라히드로퓨란 20 mL와 메탄올 200 mL로 재결정, 목적화합물 **133** 5.8 g(11.4 mmol) 을 얻었다.
- <240> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.32(m, 6H), 7.54-7.55(m, 7H), 7.67-7.73(m, 7H), 7.89(d, 2H), 8.12-8.23(m, 2H)
- <241> MS/FAB: 514.16(found), 513.16(calculated)
- <242> [제조예 35] 화합물 **134**의 제조
- <243> 질소대기 하에서 2-(4-클로로페닐)벤조티아졸(2-(4-chlorophenyl)benzo[d]-thiazole) 20.0 g(68.9 mmol)을 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 700 mL에 녹인 후, -78℃로 온도를 낮춘 후 *n*-부틸리튬 (*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 33.0 mL(82.7 mmol)을 천천히 넣고 1시간 동안 교반하였다. 그런 후 -78℃로 온도를 유지하면서 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 10.7 g(103.3 mmol)을 넣었다. 온도를 천천히 올려 실온에서 18시간 동안 교반하였다. 여기에 물 700 mL를 부어 1시간 동안 교반한 후 에틸아세테이트(Ethylacetate)용매로 추출, 감압 건조하고 *n*-헥산 300 mL으로 재결정하여 4-(벤조티아졸-2-닐)페닐보론산(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenylboronic acid) 17.0 g(66.6 mmol)를 수득하였다.
- <244> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 6.8 g(27.8 mmol), 4-(벤조티아졸-2-닐)페닐보론산 10.6 g(41.7 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 3.2 g(2.8 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 150 mL과 에틸렌 글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 300 mL, 에탄올 150 mL용액에 녹여 20시간 동안 환류 교반 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 내리고 물 200 mL를 넣어 교반한 후 에틸아세테이트 용매 300 mL로 추출, 감압 건조하였다. 그런 다음 *n*-헥산 300 mL로 재결정하여 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 11.6 g(27.7 mmol)로 수득하였다.
- <245> 질소 대기하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 19.8 g(95.8 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(24.0 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **134** 5.5 g(8.5 mmol, 전체수율 42.5 %)을 수득하였다.
- <246> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.34-7.36 (m, 6H), 7.55-7.58 (m, 9H), 7.67-7.73 (m, 9H), 7.86-7.89 (m, 3H), 8.14 (d, 1H), 8.26 (d, 1H)
- <247> MS/FAB: 640.21(found), 639.80(calculated)
- <248> [제조예 36] 화합물 **135**의 제조
- <249> 2-브로모-9,9-디메틸플로렌(2-Bromo-9,9-dimethylfluorene) 13.7 g(50.3 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(16.7 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **135** 5.0 g(전체 수율 30.2 %)를 얻었다
- <250> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.63 (d, 12H), 7.30-7.38 (m, 6H), 7.53-7.55 (m, 5H), 7.55-7.57 (m, 4H), 7.58-7.60 (m, 2H), 7.62-7.65 (m, 2H), 7.70-7.74 (m, 3H), 7.84-7.89 (m, 5H), 8.13 (d, 1H), 8.24 (d, 1H)
- <251> MS/FAB: 772.30(found), 772.01(calculated)
- <252> [제조예 37] 화합물 **136**의 제조

- <253> 4-브로모바이페닐(4-Bromobiphenyl) 11.7 g(50.3 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(16.7 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **136** 6.0 g(전체수득율 20.3 %)를 얻었다
- <254> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.20-7.21 (m, 2H), 7.31-7.33 (m, 8H), 7.47-7.54 (m, 19H), 7.68-7.72 (m, 3H), 7.89-7.91 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.21 (d, 1H)
- <255> MS/FAB: 692.24(found), 691.88(calculated)
- <256> [제조예 38] 화합물 **137**의 제조
- <257> 2-브로모바이페닐(2-Bromobiphenyl) 11.7 g(50.3 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(16.7 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **137** 3.8 g(전체수득율 15.3 %)를 얻었다
- <258> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.25-7.31 (m, 8H), 7.46-7.51 (m, 4H), 7.52-7.60 (m, 11H), 7.68-7.73 (m, 3H), 7.87 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)
- <259> MS/FAB: 691.23(found), 691.88(calculated)
- <260> [제조예 39] 화합물 **138**의 제조
- <261> 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-Tribromobenzene) 20.0 g(63.5 mmol), 페닐보론산(phenyl boronic acid) 16.2 g(133.4 mmol), 트랜스-디클로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(trans-Dichlorobis(triphenylphosphine)palladium(0), Pd(PPh₃)₂Cl₂) 4.4 g(6.3 mmol)을 넣고, 톨루엔 600 mL와 2M의 탄산나트륨(2M Na₂CO₃) 200 mL를 넣어 90℃에서 교반하였다. 4시간 후에 실온으로 온도를 낮추고 물 200 mL를 첨가하여 반응을 종결 한 후 디클로로메탄 300 mL로 추출, 감압, 건조하였다. *n*-헥산으로 컬럼 분리하여 1-브로모-3,5-디페닐벤젠(1-bromo-3,5-diphenylbenzene) 9.6 g(31.0 mmol)을 수득하였다.
- <262> 1-브로모-3,5-디페닐벤젠 9.6 g(31.0 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(16.7 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **138** 5.0 g(전체수득율 32.8 %)를 얻었다
- <263> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.19-7.22 (m, 4H), 7.24-7.31 (m, 10H), 7.48-7.58 (m, 15H), 7.62-7.65 (m, 8H), 7.66-7.70 (m, 3H), 7.87 (d, 1H), 8.11(d, 1H), 8.21 (d, 1H)
- <264> MS/FAB: 843.30(found), 844.07(calculated)
- <265> [제조예 40] 화합물 **139**의 제조
- <266> 1,2-디브로모벤젠(1,2-Dibromobenzene) 20.0 g(84.8 mmol), 2-나프탈렌보론산(2-naphthalene boronic acid) 16.0 g(93.3 mmol), 트랜스-디클로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂) 5.9 g(8.4 mmol)을 넣은 후에, 2M 탄산나트륨(2M Na₂CO₃) 150 mL과 톨루엔 500 mL 하에서 환류교반 하였다. 두 시간 후에 디클로로메탄 500 mL로 추출, 감압, 여과한 다음 메탄올 300 mL로 재결정하여 2-(2-브로모페닐)나프탈렌(2-(2-bromophenyl)naphthalene) 20.0 g(70.6 mmol)을 얻었다.
- <267> 2-(2-브로모페닐)나프탈렌 14.24 g(50.3 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(16.7 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **139** 5.0 g(전체수득율 21.7 %)를 얻었다
- <268> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.22-7.38 (m, 10H), 7.48-7.51 (m, 13H), 7.61-7.67 (m, 6H), 7.70-7.74 (d, 3H), 7.89-7.90 (s, 3H), 8.12 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)
- <269> MS/FAB: 791.26(found), 792.0(calculated)
- <270> [제조예 41] 화합물 **140**의 제조
- <271> 질소 대기 하에서 2,7-브로모-9,9-디메틸플로렌(2,7-dibromo-9,9-dimethylfluorene) 100.0 g(284.0 mmol), 테

트라하이드로퓨란 800 mL, *n*-부틸리튬(*n*-butyllithium, 2.5M solution in *n*-Hexane) 124.9 mL(312.4 mmol), N,N-디메틸포름알데하이드(N,N-Dimethylformaldehyde) 41.5 g(568.0 mmol) 및 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 13.7 g(109.5 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 7-(벤조티아졸-2-닐)-9,9'-디메틸-9H-플루오렌-2-닐-2-보론산(7-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl-2-boronic acid) 19.0 g(51.18 mmol)을 수득하였다.

<272> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 7.8 g(32.3 mmol), 7-(벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-닐-2-보론산 18.0 g(48.4 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 3.7 g(3.2 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 150 mL을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 16.3 g(30.7 mmol)로 수득하였다.

<273> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 8.15 g(39.35 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온 7.0 g(13.1 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **140** 5.2 g(전체수득율 31.5 %)를 얻었다

<274> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.67 (s, 6H), 7.35-7.39 (m, 6H), 7.51-7.63 (m, 7H), 7.64-7.70 (m, 6H), 7.72-7.81 (m, 5H), 7.91-7.94 (m, 5H), 8.11 (d, 1H), 8.21 (d, 1H)

<275> MS/FAB: 756.27(found), 755.96(calculated)

<276> [제조예 42] 화합물 **141**의 제조

<277> 2-브로모-9,9-디메틸플로렌(2-Bromo-9,9-dimethylfluorene) 3.58 g(39.36 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(13.12 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **141** 6.64 g(전체수득율 32.5 %)를 얻었다

<278> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.67(s, 18H), 7.25-7.38 (m, 6H), 7.51-7.90 (m, 22H), 8.14 (d, 1H), 8.22 (d, 1H)

<279> MS/FAB: 887.36(found), 888.17(calculated)

<280> [제조예 43] 화합물 **142**의 제조

<281> 4-브로모바이페닐(4-Bromobiphenyl) 9.17 g(39.3 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(13.1 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **142** 5.69 g(전체수득율 36.2 %)를 얻었다.

<282> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.66 (d, 6H), 7.21-7.28 (m, 2H), 7.31-7.37 (m, 6H), 7.47-7.51 (m, 4H), 7.52-7.63 (m, 13H), 7.65-7.69 (m, 2H), 7.72-7.79 (m, 3H), 7.90-7.92 (m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.24 (d, 1H)

<283> MS/FAB: 807.30(found), 808.04(calculated)

<284> [제조예 44] 화합물 **143**의 제조

<285> 2-브로모바이페닐(2-Bromobiphenyl) 9.17 g(39.36 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(13.1 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **143** 3.63 g(23.9 %)를 얻었다.

<286> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.64 (s, 6H), 7.19-7.34 (m, 12H), 7.49-7.51 (d, 4H), 7.52-7.62 (m, 9H), 7.68-7.72 (m, 3H), 7.73-7.78 (m, 2H), 7.88-7.91 (m, 3H), 8.11 (d, 1H), 8.25 (d, 1H)

<287> MS/FAB: 807.30(found), 808.04(calculated)

- <288> [제조예 45] 화합물 144의 제조
- <289> 1-브로모-3,5-디페닐벤젠(1-bromo-3,5-diphenylbenzene) 12.1 g(39.3 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온 (2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(13.12 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 144 7.42 g(전체수득율 43.3 %)를 얻었다.
- <290> ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.66 (s, 6H), 7.21-7.27 (m, 4H), 7.29-7.34 (m, 10H), 7.48-7.50 (d, 8H), 7.51-7.64 (m, 5H), 7.65-7.71 (m, 8H), 7.71-7.76 (m, 3H), 7.89-7.91 (m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.24 (d, 1H)
- <291> MS/FAB: 959.36(found), 960.23(calculated)
- <292> [제조예 46] 화합물 145의 제조
- <293> 2-(2-브로모페닐)나프탈렌(2-(2-bromophenyl)naphthalene) 11.15 g(39.36 mmol), 2-(2-벤조티아졸-2-닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-7-닐)안트라센-9,10-디온 (2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)anthracene-9,10-dione) 7.0 g(13.12 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 145 3.82 g(전체수득율 23.5 %)를 얻었다.
- <294> ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.65 (d, 6H), 7.22-7.30 (m, 10H), 7.51-7.65 (m, 11H), 7.67-7.78 (m, 11H), 7.89-7.92(m, 5H), 8.12 (d, 1H), 8.22 (d, 1H)
- <295> MS/FAB: 907.23(found), 908.16(calculated)
- <296> [제조예 47] 화합물 146의 제조
- <297> 질소 대기 하에서 2,6-디브로모나프탈렌(2,6-Dibromonaphthalene) 100.0 g(349.69 mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 153.87 ml(384.67 mmol), N,N-디메틸포름알데하이드(N,N-Dimethylformaldehyde) 51.13 g(699.38 mmol) 및 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 17.57 g(140.38 mmol) 및 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 18.36 g(176.34 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 6-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-2-닐-2-보론산(6-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-2-yl-2-boronic acid) 24.62 g(80.68 mmol)를 수득하였다.
- <298> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 10.0 g(41.21 mmol), 6-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-2-닐-2-보론산 15.09 g(49.45 mmol), 테트라키스 팔라듐(II) 트리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 4.76 g(4.12 mmol), 2M 탄산칼륨(K_2CO_3) 200 mL를 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml과 에탄올200 mL을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한방법으로 2-(2-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)-anthracene-9,10-dione) 18.11 g(38.74 mmol)로 수득하였다.
- <299> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 13.29 g(64.17 mmol), 2-(2-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(21.39 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 146 8.02 g(전체수득율 36.2 %)를 얻었다
- <300> ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 7.30-7.32 (m, 4H), 7.34-7.36 (d, 2H), 7.53-7.56 (m, 7H), 7.64-7.67 (d, 6H), 7.71-7.73 (m, 5H), 7.86-7.88 (s, 5H), 8.12 (d, 1H), 8.21 (d, 1H)
- <301> MS/FAB: 689.22(found), 689.86(calculated)
- <302> [제조예 48] 화합물 147의 제조
- <303> 2-브로모-9,9-디메틸플루오렌(2-Bromo-9,9-dimethylfluorene) 17.53 g (64.17 mmol), 2-(2-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g (21.39 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 147 9.06 g(전체수득율 21.3 %)를 얻었다
- <304> ^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 1.66 (s, 12H), 7.31-7.37 (m, 6H), 7.51-7.56 (m, 8H), 7.62-7.37 (m, 4H), 7.73-7.77 (m, 4H), 7.83-7.91 (m, 6H), 8.06 (s, 1H), 8.11 (d, 1H) 8.22 (d, 1H)

- <305> MS/FAB: 821.31(found), 822.07(calculated)
- <306> [제조예 49] 화합물 148의 제조
- <307> 4-브로모바이페닐(4-Bromobiphenyl) 14.94 g(64.08 mmol), 2-(2-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2-(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g(21.39 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 148 7.79 g(52.5 %)를 얻었다.
- <308> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.21-7.23 (m, 2H), 7.30-7.33 (m, 6H), 7.46-7.49 (m, 4H), 7.51-7.54 (m, 12H), 7.67-7.66 (m, 2H), 7.72-7.74 (d, 3H), 8.12 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)
- <309> MS/FAB: 741.25(found), 741.94(calculated)
- <310> [제조예 50] 화합물 149의 제조
- <311> 질소 대기 하에서 1,4-디브로모나프탈렌(1,4-Dibromonaphthalene) 100.0 g(349.69 mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 153.87 ml(384.67 mmol), N,N-디메틸포름알데하이드(N,N-Dimethylformaldehyde) 51.13 g(699.38 mmol) 및 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 17.57 g(140.38 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(1-브로모나프탈렌-4-닐)벤조티아졸(2-(1-bromonaphthalen-4-yl)benzo[d]thiazole) 31.26 g(91.89 mmol)을 수득하였다.
- <312> 질소대기 하에서 2-(1-브로모나프탈렌-4-닐)벤조티아졸 30.0 g(88.17 mmol), n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 38.79 ml(96.99 mmol), 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 18.36 g(176.34 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 4-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-1-닐-1-보론산(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-1-yl-1-boronic acid) 18.57 g(80.68 mmol)를 수득하였다.
- <313> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 10.0 g(41.21 mmol), 4-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-1-닐-1-보론산 15.09 g(49.45 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 4.76 g(4.12 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 200 ml을 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올 200 ml 에 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(1-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-4-닐)안트라센-9,10-디온(2-(1-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-4-yl) anthracene-9,10-dione) 16.74 g(35.81 mmol)로 수득하였다.
- <314> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 13.29 g(64.17 mmol), 2-(1-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-4-닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(21.39 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 149 6.65 g(전체수득율 26.5 %)를 얻었다
- <315> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.31-7.34 (m, 8H), 7.55-7.58 (m, 5H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.67-7.70 (m, 8H), 7.73-7.75 (m, 3H), 7.87-7.89 (s, 3H), 8.11 (d, 1H), 8.21 (d, 1H)
- <316> MS/FAB: 690.22(found), 689.86(calculated)
- <317> [제조예 51] 화합물 150의 제조
- <318> 질소 대기 하에서 4,4'-디브로모바이페닐(4,4'-Dibromobiphenyl) 100.0 g(320.51 mmol), 2.5M n-부틸리튬(n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 141.03 ml(352.56 mmol), N,N-디메틸포름알데하이드(N,N-Dimethylformaldehyde) 46.86 g(641.02 mmol) 및 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 15.82 g(126.38 mmol) 및 n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 36.04 ml(90.09 mmol), 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 12.796 g(122.86 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 4-(벤조[d]티아졸-2-닐)바이페닐-4-닐-4-보론산(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-biphenyl-4'-boronic acid) 20.07 g(80.68 mmol)를 수득하였다.
- <319> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 10.0 g(41.21 mmol), 4-(벤조티아졸-2-닐)바이페닐-4-닐-4-보론산 20.47 g(61.82 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 4.76 g(4.12 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 200 ml을 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올 200 ml 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)바이페닐-4'-닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-biphenyl-4'-yl)anthracene-9,10-dione) 17.82 g(36.09 mmol)로 수득하였다.

- <320> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 12.59 g(60.78 mmol), 2-(4-(벤조티아졸-2-닐)바이페닐-4 '-일)안트라센-9,10-디온 10.0 g(20.26 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **150** 6.03 g (49.8 %)를 얻었다
- <321> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.30-7.32 (m, 6H), 7.49-7.52 (m, 13H), 7.65-7.67 (m, 6H), 7.71-7.72 (d, 3H), 7.91-7.92 (d, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.23 (d, 1H)
- <322> MS/FAB: 716.24(found), 715.9(calculated)
- <323> [제조예 52] 화합물 **151**의 제조
- <324> 질소 분위기 하에서 5-아미노-6-메틸벤조싸이아졸(5-Amino-6-methylbenzothiazole) 20.0 g(143.68 mmol)에 10 노르말 농도의 수산화칼륨 (10 N KOH)을 24.1 g(430 mmol)과량 첨가한 후에 에틸렌글리콜 용매 (ethylene glycol)을 20 ml 넣어준다. 125℃로 15시간 동안 교반한다. 교반 후에 실온으로 온도를 낮춰 주고, 진한 염산 (conc. HCl)을 5.0 g을 반응 혼합물에 넣어준다. 에틸아세테이트 (EthylAcetate) 500 ml로 추출하고 물 1000 ml로 씻어서 반응을 종결한다. 디클로로메탄/ n-헥산 용매로 컬럼 분리하여 2-아미노-4-메틸벤젠티아졸(2-amino-4-methylbenzenethiol) 17.78 g(127.73 mmol)로 수득하였다.
- <325> 2-아미노-4-메틸벤젠티아졸 20.0 g(143.68 mmol), 4-브로모벤즈알데하이드(4-Bromobenzaldehyde) 26.58 g(143.68 mmol) 및 n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 21.04 ml(52.6 mmol), 트리메틸 보레이트(Trimethylborate) 10.31 g(98.63 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 4-(6-메틸벤조티아졸-2-닐)페닐보론산(4-(6-methylbenzo[d]thiazol-2-yl)phenylboronic acid) 15.27 g(56.74 mmol)를 수득하였다.
- <326> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 10.0 g(41.21 mmol), 4-(6-메틸벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보론산 14.42 g(53.57 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 4.76 g(4.12 mmol), 2M 탄산칼륨 (K₂CO₃) 200 ml을 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올 200 ml 에 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(4-(6-메틸벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(6-methylbenzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 12.25 g(38.33 mmol)로 수득하였다.
- <327> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 14.39 g(69.52 mmol), 2-(4-(6-메틸벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(23.17 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **151** 7.45 g(전체수득율 32.1 %)를 얻었다
- <328> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 2.35 (s, 3H), 7.29-7.34 (m, 7H), 7.54-7.57 (m, 7H), 7.69-7.71 (m, 6H), 7.73-7.75 (m, 3H), 7.89-7.91 (m, 4H), 8.12 (d, 1H)
- <329> MS/FAB: 716.24(found), 715.9(calculated)
- <330> [제조예 53] 화합물 **152**의 제조
- <331> 질소 분위기 하에서 2-아미노-6-브로모벤조싸이아졸(2-Amino-6-bromobenzothiazole) 15.0 g(65.47 mmol), 10 노르말 농도의 수산화칼륨 (10 N KOH) 10 g(180 mmol)을 이용하여 상기 제조예 52와 동일한 방법으로 2-아미노-5-브로모벤젠티올(2-amino-5-bromobenzenethiol) 11.6 g(56.84 mmol)로 수득하였다.
- <332> 2-아미노-5-브로모벤젠티올 10.0 g(48.99 mmol)와 페닐보론산(phenyl boronic acid) 7.15 g(58.68 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 5.65 g(4.89 mmol), 2M 탄산나트륨(Na₂CO₃) 150 ml과 에틸렌글리콜 디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올(Ethanol) 200 ml 용액에 녹여 20시간 동안 환류 교반 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 내린 후에, 물 300 ml넣어 교반 한 후에, 에틸아세테이트 용매 600 ml로 추출하였고, 감압 증류 한 후에 n-헥산 300 ml 로 재결정하여 2-아미노-5-페닐벤젠티올(2-amino-5-phenylbenzenethiol) 8.77 g(43.45 mmol)로 수득하였다.
- <333> 2-아미노-5-페닐벤젠티올 8.77 g(43.45 mmol), 4-브로모벤자알데하이드(4-Bromobenzaldehyde) 8.04 g(43.45 mmol), 디메틸설폭시드(DMSO) 40 ml 및 n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 8.74 ml(21.84 mmol), 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 3.69 g(35.49 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 4-(6-페닐벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보론산(4-(6-phenylbenzo[d] thiazol-2-yl)phenylboronic acid)

6.06 g(18.29 mmol)를 수득하였다.

- <334> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 10.0 g(41.21 mmol)과 4-(6-페닐벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보론산 20.47 g(61.82 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 4.76 g(4.12 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 200 ml과 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올(Ethanol) 200 ml 용액에 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(4-(6-페닐벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(4-(6-phenylbenzo[d]thiazol-2-yl)phenyl) anthracene-9,10-dione) 18.92 g(38.33 mmol)로 수득하였다.
- <335> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 12.59 g(60.78 mmol), 2-(4-(6-페닐벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(20.26 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **152** 6.88 g(51.7 %)를 얻었다
- <336> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.24-7.26 (m, 1H), 7.30-7.34 (m, 8H), 7.49-7.51 (m, 2H), 7.51-7.52 (m, 7H), 7.69-7.72 (m, 6H), 7.72-7.84(m, 4H), 7.90-7.92 (s, 3H), 8.29 (d, 1H), 8.34 (d, 1H)
- <337> MS/FAB: 716.24(found), 715.9(calculated)
- <338> [제조예 54] 화합물 **153**의 제조
- <339> 2-브로모벤자알데하이드(2-Bromobenzaldehyde) 59.10 g(319.51 mmol)와 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 40.0 g(319.51 mmol), 디메틸설폭시드 400 ml 및 n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 24.81 ml(62.03 mmol), 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 10.76 g(103.35 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보론산(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenylboronic acid) 8.3 g(32.53 mmol)를 수득하였다.
- <340> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 5.26 g(21.69 mmol)과 2-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보로닉 엑시드 8.3 g(32.53 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 2.51 g(2.17 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 80 ml과 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 200 ml, 에탄올(Ethanol) 800 ml 용액에 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(2-벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(benzothiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 8.69 g(20.82 mmol)로 수득하였다.
- <341> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 19.83 g(95.8 mmol), 2-(2-벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(23.95 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **153** 6.50 g(10.17 mmol, 전체수율 51.4 %)을 수득하였다.
- <342> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.25-7.32 (m, 8H), 7.51-7.58 (m, 7H), 7.62-7.66 (m, 6H), 7.66-7.73 (m, 3H), 8.91-7.92 (s, 3H), 8.15 (d, 1H), 8.25 (d, 1H)
- <343> MS/FAB: 639.21(found), 639.80(calculated)
- <344> [제조예 55] 화합물 **154**의 제조
- <345> 3-브로모벤자알데하이드(3-Bromobenzaldehyde) 59.10 g(319.51 mmol)와 2-아미노페놀(2-Aminophenol) 40.0 g(319.51 mmol) 및 n-부틸리튬 (n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 24.81 mL(62.03 mmol), 트리메틸보레이트(Trimethylborate) 10.76 g(103.35 mmol)을 이용하여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 3-(벤조티아졸-2-닐)페닐보론산(3-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl-boronic acid) 12.61 g(49.42 mmol)를 수득하였다.
- <346> 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 7.99 g(32.95 mmol)과 3-(벤조티아졸-2-닐)페닐보론산 12.61 g(49.42 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 3.80 g(3.29 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 100 ml과 에틸렌글리콜디메틸이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 300 ml, 에탄올(Ethanol) 100 ml 용액에 녹여 상기 제조예 35와 동일한 방법으로 2-(3-(벤조티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2-(3-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 11.17 g(26.76 mmol)로 수득하였다.
- <347> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 19.83 g(95.8 mmol), 2-(3-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(23.95 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한

방법으로 목적 화합물 **154** 7.61 g(11.89 mmol, 전체수율 55.4 %)을 수득하였다.

- <348> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.29-7.47 (m, 9H), 7.48-7.57 (m, 5H), 7.61-7.72 (m, 10H), 7.88-7.91 (s, 3H), 8.09-7.12 (m, 1H), 8.18-8.22 (m, 1H)
- <349> MS/FAB: 640.21(found), 639.80(calculated)
- <350> [제조예 56] 화합물 **155**의 제조
- <351> 브롬화구리(Copper bromide) 101.0 g(0.45 mmol), 터트-부틸나이트레이트(tert-Butyl nitrite) 58.34 ml(0.49 mmol), 아세토나이트릴(Acetonitril) 800 ml을 넣고 70℃에서 교반하였다. 1시간 후에 2,6-디아미노안트라퀴논(2,6-Diaminoanthraquinone) 45.0 g(0.19 mmol)을 넣고 85℃에서 교반한다. 48시간 뒤 20% 염산 1L를 넣고 1시간 동안 교반한 후 생성된 침전물을 여과하여 물과 메탄올로 여러 차례 세척하였다. 다시 아세톤과 다이클로로메탄으로 2회씩 세척하여 2,6-디브로모안트라센-9,10-디온(2,6-dibromoanthracene-9,10-dione) 50.0 g(54.65 mmol)를 얻었다.
- <352> 2,6-디브로모안트라센-9,10-디온 10.0 g(27.32 mmol), 4-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐보론산 17.42 g (68.31 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 3.15 g(2.73 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 100 ml과 에틸렌글리콜디메틸에이써(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 300 ml, 에탄올(Ethanol) 100 ml 용액에 녹여 20시간 동안 환류 교반 하였다. 반응 혼합물을 실온으로 온도를 내리고 물 200 mL를 넣어 교반한 후 에틸아세테이트 용매 300 mL로 추출, 감압 건조하였다. 그런 다음 n-헥산 300 mL로 재결정하여 2,6-비스(4-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 14.79 g(23.60 mmol)로 수득하였다.
- <353> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 9.91 g(47.88 mmol), 2,6-비스(4-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(15.96 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **155** 8.0 g(9.18 mmol, 전체수율 62.4 %)을 수득하였다.
- <354> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.25-7.31 (m, 4H), 7.50-7.56 (m, 16H), 7.62-7.69 (m, 4H), 7.70-7.72 (d, 4H), 7.89-7.91 (s, 4H), 8.08-8.12 (m, 2H), 8.20-8.23 (m, 2H)
- <355> MS/FAB: 848.23(found), 849.07(calculated)
- <356> [제조예 57] 화합물 **156**의 제조
- <357> 2-브로모-9,9-디메틸플로렌(2-Bromo-9,9-dimethylfluorene) 13.08 g(47.87 mmol), 2,6-비스(4-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(4-(benzo[d]thiazol-2-yl)phenyl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g(15.96 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **156** 7.01 g(54.7 %)를 얻었다
- <358> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.68 (s, 12H), 7.24-7.29 (t, 2H), 7.31-7.39 (t, 2H), 7.50-7.64 (m, 18H), 7.72-7.78 (m, 4H), 7.80-7.82 (d, 2H), 7.87-7.90 (m, 4H), 8.11-8.13 (m, 2H), 8.19-8.21 (m, 2H)
- <359> MS/FAB: 982.33(found), 981.27(calculated)
- <360> [제조예 58] 화합물 **157**의 제조
- <361> 4-브로모바이페닐(4-Bromobiphenyl) 11.16 g(47.87 mmol), 2,6-비스(4-(벤조[d]티아졸-2-닐)페닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(4-(benzo[d]thiazol-2-yl) phenyl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g(15.96 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **157** 6.59 g(54.9 %)를 얻었다.
- <362> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.16-7.21 (m, 2H), 7.23-7.31 (m, 4H), 7.45-7.50 (m, 4H), 7.50-7.57(s, 22H), 7.71-7.73 (d, 2H), 8.89-8.90 (s, 2H), 8.07-8.12 (m, 2H), 8.19-8.23 (m, 2H)
- <363> MS/FAB: 902.27(found), 901.15(calculated)
- <364> [제조예 59] 화합물 **158**의 제조
- <365> 2,6-디브로모안트라센-9,10-디온 10.0 g(27.32 mmol), 6-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-2-닐-2-보론산(6-

(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-2-yl-2-boronic acid) 20.0 g (54.64 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 6.31 g(5.46 mmol), 2M 탄산칼륨(K₂CO₃) 200 ml과 에틸렌글리콜디메틸이썸(Ethylene glycol dimethyl ether, DME) 500 ml, 에탄올(Ethanol) 200 ml 용액에 녹여 상기 제조예 56과 동일한 방법으로 2,6-비스(2-(벤조티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)anthracene-9,10-dione) 28.83 g(39.67 mmol)로 수득하였다.

<366> 질소 대기 하에서 2-브로모나프탈렌(2-Bromonaphthalene) 8.55 g(41.27 mmol), 2,6-비스(2-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온 10.0 g(13.76 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **158** 6.05 g(6.37 mmol, 전체수율 67.4 %)을 수득하였다.

<367> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.25-7.32 (m, 4H), 7.51-7.58 (m, 12H), 7.62-7.68 (m, 4H), 7.69-7.72 (m, 8H), 7.88-7.90 (s, 8H), 8.12-8.14 (m, 2H), 8.23-8.25 (m, 2H)

<368> MS/FAB: 848.23(found), 849.07(calculated)

<369> [제조예 60] 화합물 **159**의 제조

<370> 2-브로모-9,9-디메틸플로렌(2-Bromo-9,9-dimethylfluorene) 11.27 g(41.27 mmol), 2,6-비스(2-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g(13.76 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **159** 6.09 g(57.4 %)를 얻었다

<371> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 1.65 (s, 12H), 7.21-7.28 (t, 2H), 7.30-7.37 (t, 2H), 7.50-7.61 (m, 14H), 7.70-7.78 (m, 8H), 7.82-7.91 (m, 10H), 8.08-8.10 (m, 2H), 8.22-8.24 (m, 2H)

<372> MS/FAB: 1080.36(found), 1081.39(calculated)

<373> [제조예 61] 화합물 **160**의 제조

<374> 4-브로모바이페닐(4-Bromobiphenyl) 11.16 g(47.87 mmol), 2,6-비스(2-(벤조[d]티아졸-2-닐)나프탈렌-6-닐)안트라센-9,10-디온(2,6-bis(2-(benzo[d]thiazol-2-yl)naphthalen-6-yl)anthracene-9,10-dione) 10.0 g(13.76 mmol)을 이용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 목적 화합물 **160** 6.59 g(54.9 %)를 얻었다.

<375> ¹H NMR(200MHz, CDCl₃): δ 7.14-7.22 (m, 2H), 7.24-7.32 (m, 4H), 7.47-7.49 (m, 4H), 7.49-7.56 (m, 18H), 7.71-7.76 (d, 6H), 7.88-7.90 (s, 6H), 8.11-8.13 (m, 2H), 8.24-8.26 (m, 2H)

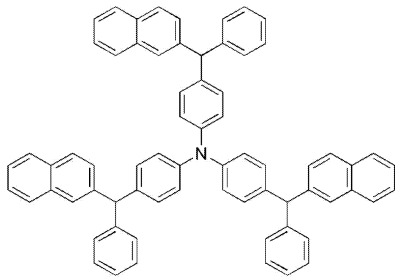
<376> MS/FAB: 902.27(found), 901.15(calculated)

<377> [실시예 1-61] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자의 제조

<378> 본 발명의 전자전달층 재료를 이용하여 도 1에서 도시한 바와 같이 OLED 소자를 제작하였다.

<379> 우선, OLED용 글래스(1)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)(2)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

<380> 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기관을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino) triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층(3)을 증착하였다.

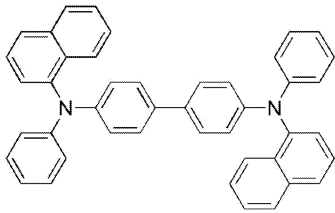


2-TNATA

<381>

<382>

이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층(4)을 증착하였다.

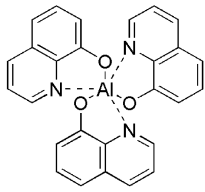


NPB

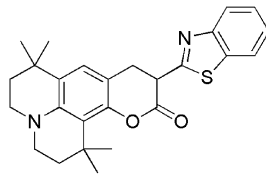
<383>

<384>

정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 장비 내의 한쪽 셀에 발광 호스트 재료인 tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq)를 넣고, 또 다른 셀에는 Coumarin 545T(C545T)를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층(5)을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는 Alq 기준으로 2 내지 5 mol%가 바람직하다.



Alq

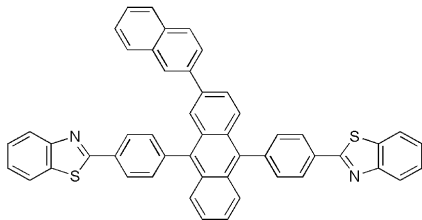


C545T

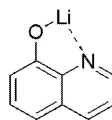
<385>

<386>

이어서 전자전달층(6)으로써 제조예 1 내지 제조예 61에서 제조된 본 발명에 따른 화합물 (예 : 화합물 109)을 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층(7)으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (리튬 퀴놀레이트, Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



109



Liq

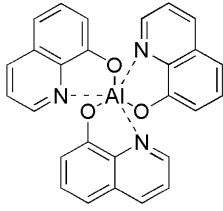
<387>

<388>

[비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제조

<389>

실시에 1-61과 동일한 방법으로 정공주입층(3), 정공전달층(4), 발광층(5)을 형성시킨 후, 전자전달층(6)으로써 하기 구조의 Alq(tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III))를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층(7)으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



Alq

<390>

<391> [실험예 1] OLED 특성 확인

<392> 제조예 1 내지 제조예 61에서 제조된 본 발명에 따른 티아졸계 유기 화합물을 함유하는 실시예 1 내지 실시예 61의 OLED 소자와 종래의 화합물을 함유하는 비교예 1의 OLED 소자의 전류 발광 효율 및 전력 효율을 1,000 cd/m² 에서 측정하여 표 1에 나타내었다.

<393> [표 1]

	전자전달층 재료	구동전압(V) @1,000 cd/m ²	발광효율(cd/A) @1,000 cd/m ²	전력효율(lm/W) @1,000 cd/m ²	색좌표 (x,y)
실시예 1	화합물 100	5	11.7	7.3	0.29, 0.65
실시예 10	화합물 109	4	13.1	10.3	0.29, 0.65
실시예 12	화합물 111	4	12.2	9.6	0.28, 0.64
실시예 19	화합물 118	4.5	12.8	8.9	0.28, 0.64
실시예 22	화합물 121	4	12.5	9.8	0.28, 0.64
실시예 26	화합물 125	3.5	11.0	9.9	0.30, 0.65
실시예 31	화합물 130	4	12.7	9.9	0.29, 0.65
실시예 42	화합물 141	4.5	13.1	9.1	0.28, 0.64
실시예 46	화합물 145	4.5	13.4	9.3	0.28, 0.64
실시예 57	화합물 156	4	12.0	9.4	0.30, 0.64
비교예1	Alq ₃	6	11.6	6.1	0.30, 0.65

<394>

<395> 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 화합물 109를 전자 전달 재료로 사용 하는 경우(실시예 10), 가장 높은 전력 효율을 보였다. 특히, 화합물 109(실시예 10), 화합물 153(실시예 54)은 종래의 Alq를 전자 전달 층으로 사용했을 때 대비 전력효율이 70 % 정도 향상되었다.

<396> 도 2는 종래의 발광재료인 Alq:C545T의 발광 효율 곡선이고, 도 3는 화합물 109를 전자 전달 재료로 채택하였을 때의 발광 효율 곡선이다. 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 화합물 109와 Alq를 전자 전달 층으로 사용하였을 때 (실시예 10)의 휘도-전압 및 전력 효율-휘도의 비교 곡선이다.

<397> 본 발명에서 개발한 화합물들을 전자 전달 층으로 사용하였을 때의 특성들이 나타난 표 1로부터, 본 발명에서 개발한 화합물들이 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

<398> 이는 본 발명의 새로운 개념인 티아졸 계열 작용기와 안트라센 골격과의 적절한 결합에 의한 결과에 의한 것이라고 분석할 수 있다. 티아졸 계열 작용기는 N, S 등의 헤테로 원자가 포함됨으로써 방향족 고리의 전자밀도를 감소시켜 우수한 전자 전달 특성을 갖는다. 또한, 안트라센은 양극성(bipolar) 특성을 갖고 있어 캐리어 전달 능력을 극대화해 주는 특성이 있다.

<399> 이러한 두 특성의 결합은 분자 자체의 발광 특성을 개선하는 방향보다는 캐리어 전달 특성의 제고 및 호스트 등의 역할까지도 기대할 수 있는 특별한 개념이라고 사료된다. 이에 걸맞게 본 발명에서는 OLED 소자에서 좋은 전

기발광 특성을 확인할 수 있었다.

<400> 한편, 본 발명에서는 전술한 개념과 더불어, 작용기의 위치 및 입체적 장애 등을 적절하게 조합시킴으로써 박막에서의 본 발명의 분자가 유기 반도체로써 최상의 전기적 특성을 가질 수 있게 분자 구조를 디자인하였다. 이러한 결과는 본 발명에서의 전자 전달 능력의 개선에 커다란 기여를 하고 있음을 알 수 있었다.

<401> 특히, 본 발명의 재료를 적용한 OLED 소자로부터 구동 전압의 저하에 따른 소비 전력의 개선은 단순한 발광 효율의 개선 효과에 따른 결과가 아니라, 전류 특성의 개선에 의한 것임을 결과로부터 알 수 있다.

발명의 효과

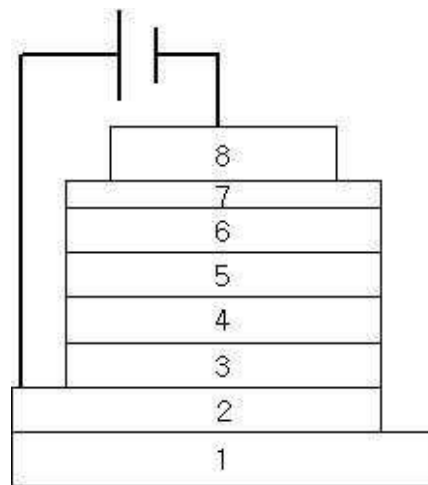
<402> 본 발명에 따른 전자전달층으로써의 화합물은 OLED 소자에서 기존 전자전달층 재료에 비해 구동전압을 현저히 낮추고, 전류 효율을 높임으로써 전력효율을 상당히 개선할 수 있는 장점이 있으며, 이러한 물질은 OLED의 소비 전력을 감소시키는데 크게 기여할 것으로 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

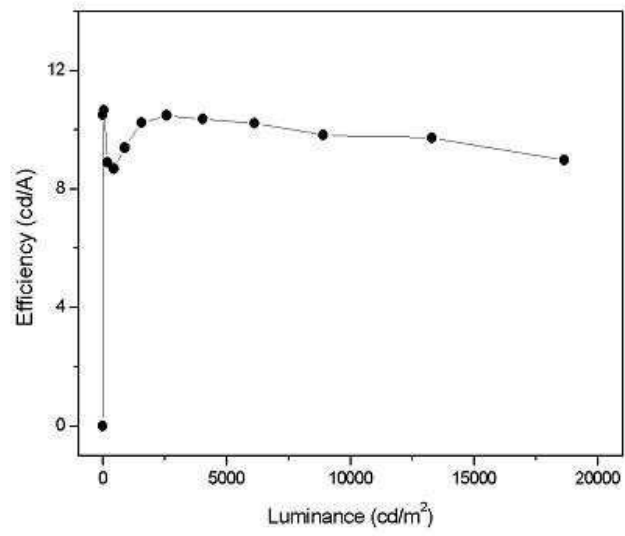
- <1> 도 1 - OLED 소자의 단면도
- <2> 도 2 - 종래의 발광재료인 Alq:C545T의 발광효율 곡선
- <3> 도 3 - 실시예 10(화합물 109)의 발광효율곡선
- <4> 도 4 - 실시예 10(화합물 109)와 비교예 1의 휘도-전압 비교곡선
- <5> 도 5 - 실시예 10(화합물 109)와 비교예 1의 전력효율-휘도 비교곡선
- <6> <도면 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <7> 1 - 글래스 2 - 투명전극
- <8> 3 - 정공주입층 4 - 정공전달층
- <9> 5 - 발광층 6 - 전자전달층
- <10> 7 - 전자주입층 8 - Al 음극

도면

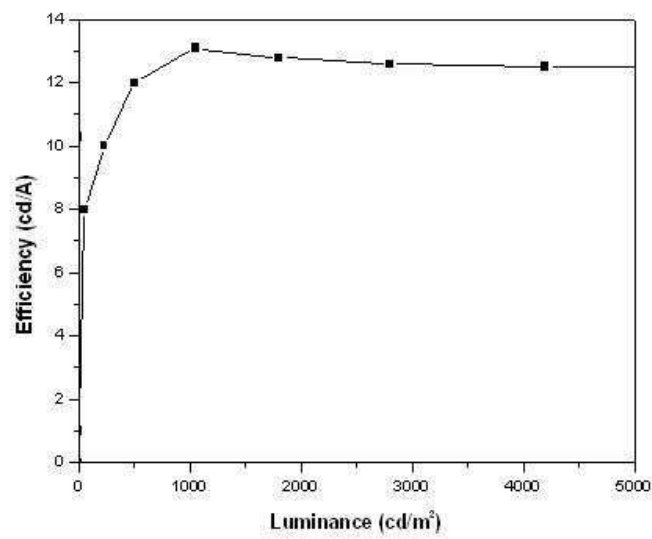
도면1



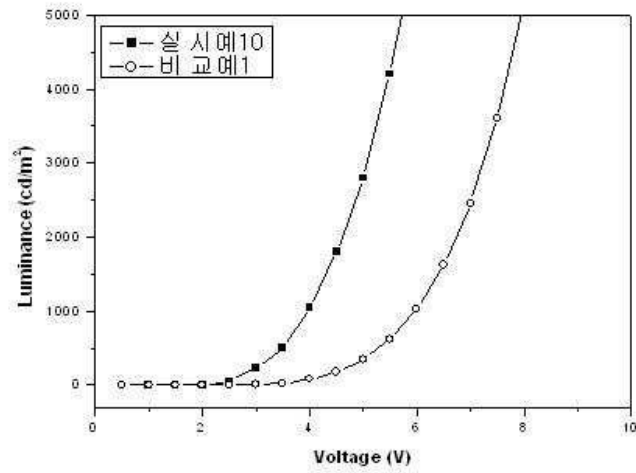
도면2



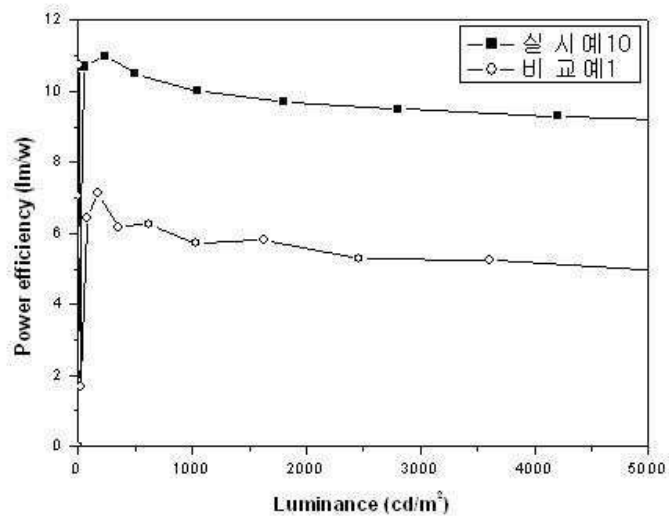
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	硫醇基有机发光化合物和含有它们的有机发光器件		
公开(公告)号	KR100857026B1	公开(公告)日	2008-09-05
申请号	KR1020070030315	申请日	2007-03-28
申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支給显示器材料有限公司		
[标]发明人	LEE MI AE 이미애 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	이미애 권혁주 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 H01L51/0071 H05B33/14 H01L51/0077 C07D277/22 H01L51/0064 C09K2211/1037 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	昌熙园		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下式(1)表示的噻唑类有机发光化合物和包含该化合物的有机发光装置。根据本发明的噻唑类有机发光化合物具有优异的发光效率和优异的使用寿命特性，有一个优点是可以制造非常好的OLED器件。[化学式1]

