



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0118324  
(43) 공개일자 2009년11월18일

(51) Int. Cl.

*C09K 11/61* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0044042

(22) 출원일자 2008년05월13일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 동진세미켄

인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자

안현철

경기 화성시 양감면 요당리 387-6번지

배호기

경기 평택시 안중읍 현화리 820-1 이화마을건영캐스빌 105-1103

(74) 대리인

원영호

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 안트론을 이용한 청색발광물질 중간체의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 안트론을 이용한 청색발광물질 중간체의 제조방법에 관한 것으로, 에틸에테르 용매 중에서 -40 내지 20 ℃의 온도에서 안트론을 이용하여 청색발광물질 중간체를 제조하는 것을 특징으로 하며, 이러한 본 발명의 방법에 의하면, 기존의 스킵 커플링의 단점을 보완하여 일정하면서도 향상된 수율로 경제적이고 간편하게 목적하는 유기발광소자용 청색발광물질의 중간체를 제조할 수 있다.

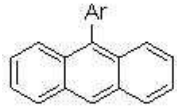
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

에틸에테르 용매 중에서 -40 내지 20℃의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 알킬리튬과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4의 화합물을 강산과 반응시키는 것을 포함하는,

하기 화학식 1로 표시되는 청색발광물질 중간체의 제조방법:

[화학식 1]



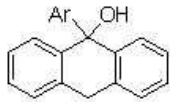
[화학식 2]

Ar-Br

[화학식 3]

Ar-Li

[화학식 4]



상기 식에서,

Ar은 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>3-50</sub> 아릴 할라이드이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar이 하나 이상의 할로겐으로 치환된, 페닐, 나프틸, 안트릴, 피레닐 또는 페난트릴이며, 임의로 하나 이상의 C<sub>1-50</sub> 알킬, C<sub>3-30</sub> 아릴 또는 C<sub>3-30</sub> 헤테로아릴로 치환되는 것임을 특징으로 하는 제조방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 할로겐이 브롬 또는 요오드임을 특징으로 하는 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 온도가 -20 내지 10 ℃의 범위임을 특징으로 하는 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방법이 질소 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에틸에테르 용매를 화학식 2의 화합물 1몰을 기준으로 3 내지 10몰의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 안트론을 화학식 2의 화합물 1몰을 기준으로 0.5 내지 2몰의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 강산을 화학식 2의 화합물 1몰을 기준으로 5 내지 15몰의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 강산이 4 내지 8 M 염산인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

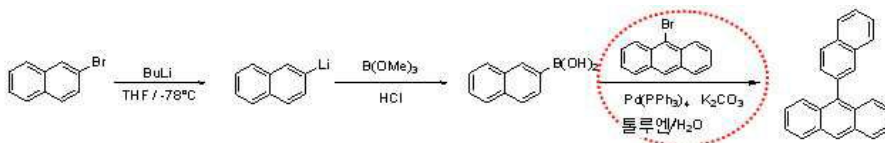
<1> 본 발명은 특정 구조를 갖는 유기발광소자용 청색발광물질의 중간체를 안트론을 이용하는 신규한 합성 방법을 통해 향상된 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 유기발광소자용 청색발광물질로서 다양한 구조의 것들이 알려져 있는데, 이러한 청색발광물질의 공통적인 구조에 해당하는 9-(나프탈렌-2-일)안트라센 유도체가 청색발광물질의 중간체로서 가장 널리 사용되고 있다.

<3> 청색발광물질의 중간체인 상기 9-(나프탈렌-2-일)안트라센 유도체는 탄소와 탄소 간의 결합시 사용되는 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 방법에 의해 예전부터 제조되어 왔는데, 그 제법상 구체적인 일례는 하기 반응식 1로 나타내어질 수 있다:

<4> [반응식 1]

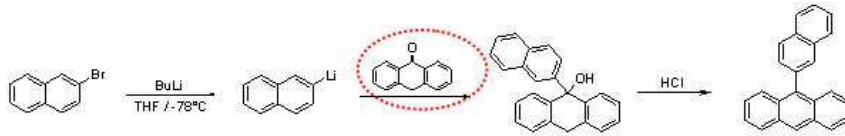


<5>

<6> 상기 기존의 스즈키 커플링 방법은 합성 수율이 70% 이상으로 비교적 높아 널리 사용되어 왔으나, 반응물질, 특히 반응에 사용되는 Pd 촉매 및 9-브로모안트라센의 원가가 비싸 반응단가가 높고, 두 단계(2-step)의 반응을 거쳐야 한다는 단점을 가졌다.

<7> 이에, 상기 스즈키 커플링 방법을 대체할 수 있는 방법으로서, 반응물질의 원가가 저렴하고 중간생성물을 분리할 필요 없이 한 단계(1-step) 반응을 통해 목적하는 반응을 달성할 수 있는, 안트론을 이용하는 합성방법이 소개된 바 있으며, 그 제법상 구체적인 일례는 하기 반응식 2와 같다:

<8> [반응식 2]



<9>

<10> 그러나, 상술한 장점에도 불구하고, 상기 합성방법은 실험자에 따른 합성 수율의 변동이 너무 크고 60% 이상의 합성 수율을 얻는 데에 한계가 있다는 단점 때문에 실제로 거의 사용되지 않고 있는 실정이다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

<11> 따라서, 본 발명은 기존의 스즈키 커플링과 [반응식 2] 합성방법의 단점을 보완하여 유기발광소자용 청색발광물질의 중간체를 일정하면서도 향상된 수율로 안정적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

<12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<13> 에틸에테르 용매 중에서 -40 내지 20 °C의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 알킬리튬과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4의 화합물을 강산과 반응시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 청색발광물질 중간체의 제조방법을 제공한다:

<14> [화학식 1]



<15>

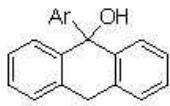
<16> [화학식 2]

<17> Ar-Br

<18> [화학식 3]

<19> Ar-Li

<20> [화학식 4]



<21>

<22> 상기 식에서,

<23> Ar은 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>3-50</sub> 아릴 할라이드이다.

**효 과**

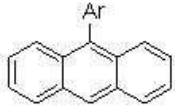
<24> 본 발명의 방법에 의하면, 기존의 스즈키 커플링의 단점을 보완하여 유기발광소자용 청색발광물질의 중간체를 일정하면서도 향상된 수율로 안정적으로 제조할 수 있으며, 반응물질의 원가가 저렴하고 중간생성물을 분리할 필요 없이 한 단계(1-step) 반응을 통해 목적하는 반응을 달성할 수 있어 경제적이고 간편하게 청색발광물질의 중간체를 제조할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

<25> 본 발명자들은, 실험자에 따른 합성 수율의 변동이 너무 크고 60% 이상의 합성 수율을 얻는 데에 한계가 있는 기존의 [반응식 2] 방법을 개선하고자 예의연구한 결과, 기존의 [반응식 2] 방법에 근거하되 반응용매와 반응온도를 변화시킴으로써 상술한 단점을 해소시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

<26> 본 발명에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 청색발광물질 중간체의 제조방법은, 에틸에테르 용매 중에서 -40 내지 20 °C 의 온도에서, 하기 화학식 2의 화합물을 알킬리튬과 반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 하기 화학식 4의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4의 화합물을 강산과 반응시키는 것을 포함한다.

<27> [화학식 1]



<28>

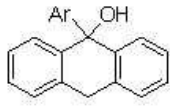
<29> [화학식 2]

<30> Ar-Br

<31> [화학식 3]

<32> Ar-Li

<33> [화학식 4]



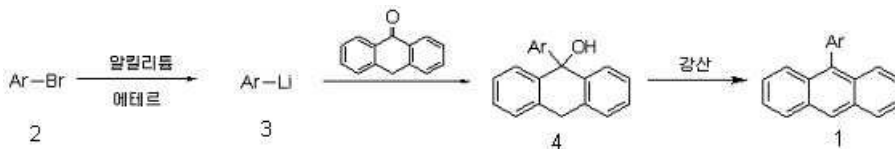
<34>

<35> 상기 식에서,

<36> Ar은 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>3-50</sub> 아릴 할라이드이다.

<37> 이러한 본 발명에 따른 화학식 1의 청색발광물질 중간체의 제법을 반응식으로 나타내면 하기 반응식 3과 같다.

<38> [반응식 3]



<39>

<40> 상기 식에서, Ar은 상기에서 정의한 바와 같다.

<41> 바람직하게는, 상기 Ar은 하나 이상의 할로겐으로 치환된, 페닐, 나프틸, 안트릴, 피레닐 또는 페난트릴이며, 임의로 하나 이상의 C<sub>1-50</sub> 알킬, C<sub>3-30</sub> 아릴 또는 C<sub>3-30</sub> 헤테로아릴로 치환될 수 있다. 상기 할로겐은 바람직하게는 브롬 또는 요오드일 수 있다.

<42> 본 발명에 따른 화학식 1의 청색발광물질 중간체의 제조는 에틸에테르 용매 중에서 -40 내지 20 °C, 바람직하게는 -20 내지 10 °C, 더욱 바람직하게는 0 °C 근처의 온도에서 질소 분위기 하에 수행할 수 있다. 에틸에테르 용매는 화학식 2의 화합물 1몰을 기준으로 3 내지 10몰, 바람직하게는 4 내지 7몰의 양으로 사용할 수 있다.

<43> 화학식 2의 화합물을 알킬리튬(예: n-부틸리튬)과 반응시켜 화학식 3의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 화학식 4의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4의 화합물을 강산(예: 염산)과 반응시키는데, 안트론 및 강산은 각각 화학식 2의 화합물 1몰을 기준으로 0.5 내지 2몰 및 5 내지 15몰의 양으로 사용할 수 있다. 강산은 4 내지 8M 농도의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<44> 본 발명의 방법에 출발물질로서 사용되는 화학식 2의 화합물은 Ar의 종류에 따라 각각 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.

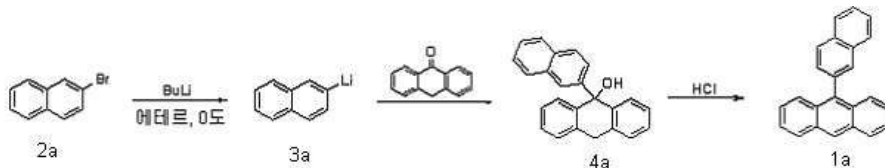
<45> 이와 같이, 본 발명의 방법에 의하면, 기존의 스즈키 커플링 방법에 비해 반응물질의 원가가 저렴하고 중간생성물을 분리할 필요 없이 한 단계 반응을 통해 목적 화합물을 경제적이고 간편하게 합성할 수 있고(50% 이상의 원가 절감 효과), 기존의 [반응식 2] 방법에 비해 목적 화합물을 일정하면서도 훨씬 향상된 수율로 안정적으로 합성할 수 있다(60% 이상의 합성 수율 획득 효과).

<46> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<47> [실시예]

<48> [실시예 1] 본 발명에 따른 화학식 1a의 9-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성

<49> [반응식 4]

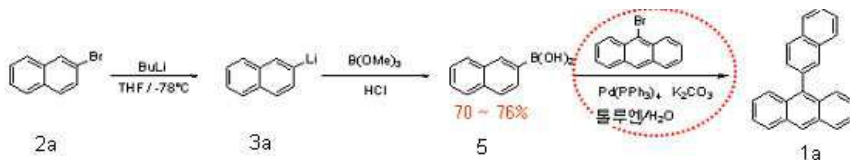


<50> 에틸에테르 용매 중에서 0 °C의 온도 및 질소 분위기 조건 하에서, 화학식 2a의 2-브로모나프탈렌을 n-부틸리튬과 반응시켜 화학식 3a의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 화학식 4a의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4a의 화합물을 6M 염산과 반응시켜 화학식 1a의 표제 화합물을 제조하였다. 이때 에틸에테르 용매, 안트론 및 염산을 각각 화학식 2a의 2-브로모나프탈렌 1몰을 기준으로 5몰, 0.83몰 및 10몰의 양으로 사용하였으며, 리튬화반응(0 °C)에 소요된 반응시간은 60분, 안트론 첨가 후 12시간 동안 실온에서 반응하였다.

<51> 상기 실시예 1의 반응을 3회 반복 수행하여 얻어진 표제 화합물의 수율이 각각 68%, 65% 및 69%로서, 표제 화합물의 평균 수율은 67.3%이었다. 3회 실험을 통해 얻어진 수율들의 재현성을 판정해 본 결과, 실시예 1의 반응은 재현성이 있어 대량생산에 적용할 수 있음을 확인하였다.

<52> [비교예 1] 스즈키 커플링 방법에 근거한 화학식 1a의 9-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성

<53> [반응식 5]

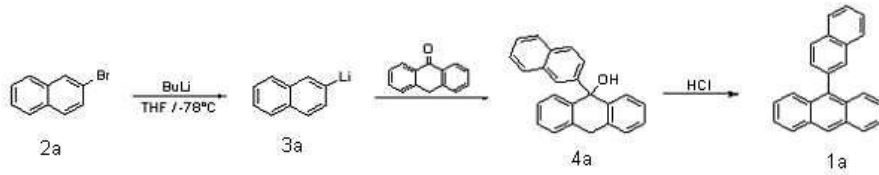


<54> 테트라하이드로퓨란(THF) 용매 중에서 -78 °C의 온도 및 질소 분위기 조건 하에서, 화학식 2a의 2-브로모나프탈렌을 n-부틸리튬과 반응시켜 화학식 3a의 화합물을 제조하고 이를 트리메톡시보론 및 염산과 반응시킨 후 결과적으로 얻어진 생성물을 여과분리 및 정제하여 화학식 5의 화합물을 수득하였다(수율 70 내지 76%). 수득된 화학식 5의 화합물을 톨루엔과 물의 혼합용매 중에서 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 촉매 존재 하에서 9-브로모안트라센과 반응시켜 화학식 1a의 표제 화합물을 제조하였다.

<55> 상기 비교예 1의 반응을 3회 반복 수행하여 얻어진 표제 화합물의 수율이 각각 83%, 78% 및 75%로서, 표제 화합물의 평균 수율은 78.7%이었다. 비교예 1에서 얻어진 수율은 실시예 1에 비해 높았으나, 반응에 사용된 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 촉매 및 9-브로모안트라센의 원가가 높고 두 단계 반응을 거쳐야 하는 등 반응원가가 실시예 1에 비해 훨씬 높아 비경제적임을 확인할 수 있었다.

<56> [비교예 2] 기존 [반응식 2] 방법에 근거한 화학식 1a의 9-(나프탈렌-2-일)안트라센의 합성

<59> [반응식 6]



<60>

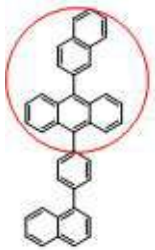
<61> 테트라하이드로퓨란(THF) 용매 중에서  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 질소 분위기 조건 하에서, 화학식 2a의 2-브로모나프탈렌을 n-부틸리튬과 반응시켜 화학식 3a의 화합물을 제조하고 이를 안트론과 반응시켜 화학식 4a의 화합물을 제조한 다음, 화학식 4a의 화합물을 6M 염산과 반응시켜 화학식 1a의 표제 화합물을 제조하였다. 이때 에틸에테르 용매, 안트론 및 염산을 각각 화학식 2a의 2-브로모나프탈렌 1몰을 기준으로 5몰, 0.83몰 및 10몰의 양으로 사용하였으며, 리튬화반응( $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ )에 소요된 반응시간은 30분, 안트론 첨가 후 12시간 동안 실온에서 반응하였다.

<62> 상기 비교예 2의 반응을 3회 반복 수행하여 얻어진 표제 화합물의 수율이 각각 47%, 53% 및 51%로서, 표제 화합물의 평균 수율은 50.3%이었다. 비교예 2에서 얻어진 수율은 실시예 1에 비해 훨씬 낮을 뿐만 아니라 재현성 또한 좋지 않음을 확인할 수 있었다.

<63> [참조예] 청색발광물질 및 발광소자의 제조

<64> 상기 실시예 1에서 합성된 9-(나프탈렌-2-일)안트라센을 사용하여 미국 특허출원 제2006-43858호(이데미쯔 코산 (Idemitsu Kosan)사)에 개시된 방법에 따라 하기 화학식 5의 구조를 갖는 상용되는 청색발광물질을 제조하였다. 제조된 청색발광물질을 발광층에 포함하는 통상적인 구조의 발광소자를 제작하고, 소자의 물성을 측정하여 하기 표 1에 물성 측정결과를 나타내었다. 이때 발광층의 도핑량을 0, 3, 5, 7 및 9%로 각각 변화시켰다.

<65> [화학식 5]



<66>

<67> [표 1]

도핑량 (%)	Volt (V)	Cd/A	lm/W	Q. E(%)	Cd/m2	CIEx	CIey
<b>Ref (7%)</b>	<b>4.4</b>	<b>9.26</b>	<b>6.56</b>	<b>7.52</b>	<b>1853</b>	<b>0.134</b>	<b>0.171</b>
0	5.6	4.7	2.6	3.7	940	0.186	0.174
3	4.7	9.1	6.1	7.2	1828	0.144	0.178
5	4.8	9.5	6.2	7.2	1907	0.144	0.189
<b>7</b>	<b>5.0</b>	<b>9.9</b>	<b>6.3</b>	<b>7.3</b>	<b>1974</b>	<b>0.145</b>	<b>0.197</b>
9	6.0	10.6	5.6	7.7	2117	0.146	0.202

<68>

<69> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 화합물은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가져, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용될 수 있음을 확인하였다.

专利名称(译)	用葱酮制备蓝色发光材料中间体的方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020090118324A</a>	公开(公告)日	2009-11-18
申请号	KR1020080044042	申请日	2008-05-13
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
[标]发明人	AN HYUN CHEOL 안현철 BAE HO GI 배호기		
发明人	안현철 배호기		
IPC分类号	C09K11/61		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及使用葱酮制造蓝色发光材料中间体的方法。并且使用葱酮在-40至20°C的温度下在乙醚溶剂中制造蓝色发光材料中间体。并且即使当现有的Suzuki联轴器的缺点得到补充和固定时，它也可以是经济的，并且根据这种方法可以方便地制造用于有机发光装置的蓝色发光材料的中间体。发明。葱酮和蓝光发光。

