



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월01일
(11) 등록번호 10-1671277
(24) 등록일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 211/54 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0019250
(22) 출원일자 2016년02월18일
심사청구일자 2016년02월18일
(30) 우선권주장
1020150064670 2015년05월08일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030093240 A*
JP2002151273 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
머티어리얼사이언스 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털1로 196, 805(가산동, 에이스테크노타워10차)
(72) 발명자
이순창
서울특별시 송파구 오금로 432, 1동 501호 (가락동, 삼환가락아파트)
서명수
경기도 안산시 상록구 땡이길 78-1 (사동)
박성민
서울특별시 금천구 두산로3가길 18 (가산동)
(74) 대리인
특허법인 정안

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기전계 발광소자에 적용되는 아민 화합물의 제조 방법에 관한다. 유기 전계 발광 소자의 성분으로써 낮은 구동전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 부여할 수 있는 아민계 화합물을 높은 수율로 용이하게 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

명세서

청구범위

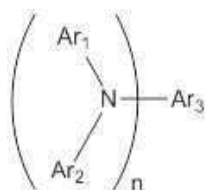
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 방법으로서,

(a) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 용매 및 촉매를 pH 8 내지 14의 범위 내에서 반응시키는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계로부터 형성된 생성물을 분리하거나 정제하지 않고, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 원팟(one pot) 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법;

[화학식 1]



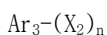
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



여기서,

n은 1 내지 4의 정수이며,

X₁ 및 X₂는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 Cl, Br, I, 및 (CF₃)₃CSO₃로 이루어진 군으로부터 선택되며

Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

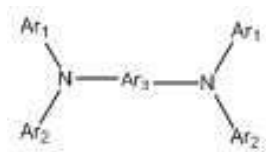
상기 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조 방법:

[화학식 5]



여기서,

Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃ 각각은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법.

청구항 4

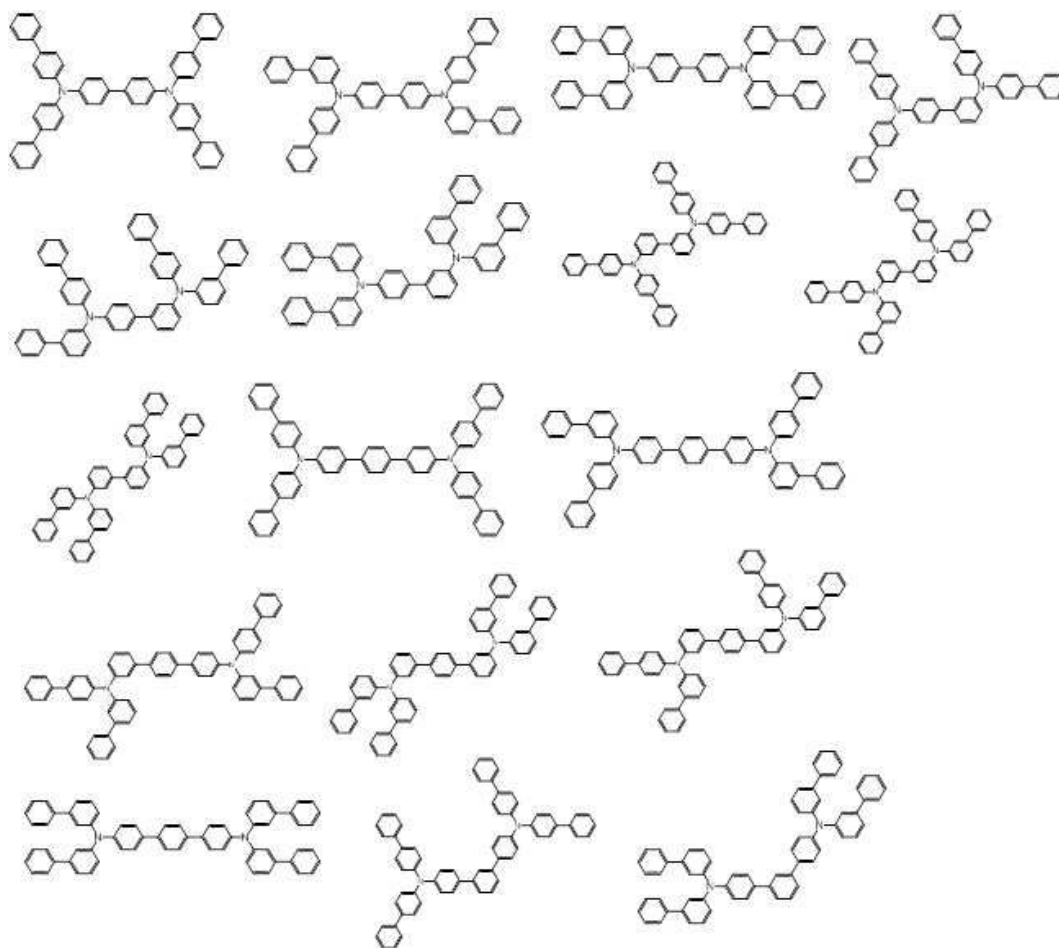
제 3항에 있어서,

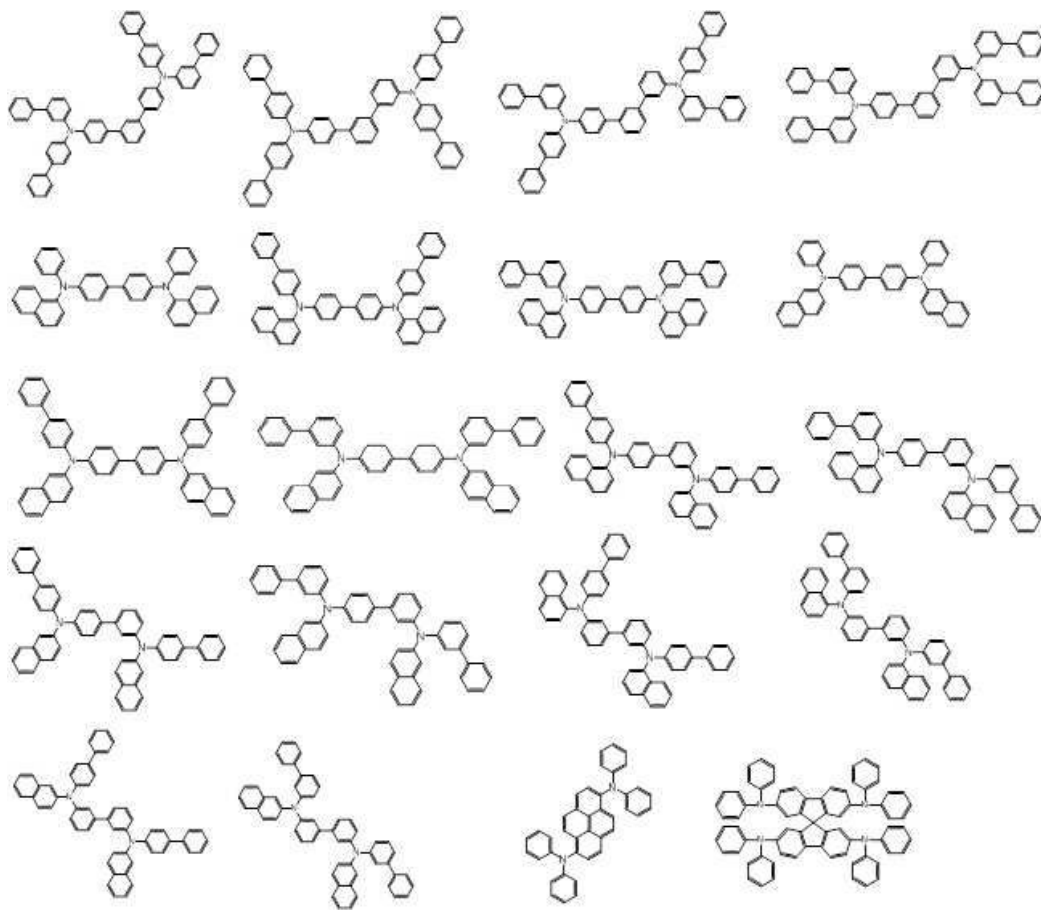
Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 피렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌 및 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 아래의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법:





청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔, 자일렌 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 유기 전이금속촉매로,

상기 유기전이금속촉매는 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Pd_2dba_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI 및 NiCl_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조 방법은 50 내지 150℃의 온도 범위에서 1~48시간 동안 수행하는 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화합물의 몰당량비인 [화학식 2]:[화학식 3]:[화학식 4]는 1:1:1/m 이며,

상기 m 은 $0.5n \leq m \leq 1.5n$ 이며,

n 은 1 내지 4의 정수인 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자에 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 부여할 수 있는 디아민계 화합물을 제조하는 방법으로 보다 높은 수율로 제조할 수 있는 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 전계발광 소자는 직류 전압을 인가하였을 때 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며 이 엑시톤이 안정한 바닥 상태로 돌아오면서 그에 해당하는 에너지를 빛으로 방출하는 소자이다. 일반적으로 양극/유기물층/음극의 구조로 이루어져있으며, 유기물층은 다층의 구조를 가질 수 있다. 아민 화합물은 유기물층 중에서 정공 수송 재료 혹은 발광 도펀트의 재료로 사용될 수 있으며, 특히 정공 수송 재료로써 이용되었을 때 발광 소자의 발광수명 및 내구성을 상승시킨 결과가 보고되었다.

- [0003] 이러한 아민 화합물은 일반적으로 Buchwald-Hartwig 아민화 반응을 이용하여 제조할 수 있다. 유기 전계 발광 소자에 적용되는 아민 화합물은 3차아민으로써, 1차아민 화합물로부터 합성된다. 일본등록특허 제5258562호와 같이, 종래에 알려진 합성방법은 두 단계의 반응을 진행시킨다. 첫 번째 단계는 1차아민 화합물과 할로젠 화합물을 촉매와 함께 혼합시켜서 반응시킨 후 분리 및 정제과정을 거쳐서 2차아민 중간체 화합물을 합성하는 단계이다. 두 번째 단계는 이전의 단계에서 얻어진 중간체를 또 다른 할로젠 화합물과 혼합시켜서 첫 번째 단계와 동일한 반응을 진행하는 단계이다. 하지만 두 단계로부터 합성된 아민 화합물은 수율이 현저하게 낮을 뿐만 아니라, 동일한 반응을 두 단계 거치면서 고가의 촉매를 이중으로 사용하게 되어서 비용적인 문제가 발생하게 된다.

발명의 내용

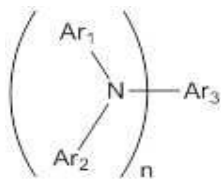
해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 목적은 유기 전계 발광 소자에 적용할 수 있으며, 전기적 안정성이 높고, 전자의 주입 및 수송 능력이 우수한 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제조하는 방법으로, 높은 수율로 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 방법으로서,
- [0006] (a) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 용매 및 촉매를 pH 8 내지 14의 범위 내에서 반응시키는 단계; 및
- [0007] (b) 상기 (a) 단계로부터 형성된 생성물을 분리하거나 정제하지 않고, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 원팟(one pot) 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 화합물의 제조방법.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] [화학식 2]

[0011] Ar_1-NH_2

[0012] [화학식 3]

[0013] Ar_2-X_1

[0014] [화학식 4]

[0015] $Ar_3-(X_2)_n$

[0016] 여기서,

[0017] n 은 1 내지 4의 정수이며,

[0018] X_1 내지 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 Cl, Br, I 및 $(CF_3)_3CSO_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며

[0019] Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아틸기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아틸기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성하며,

[0020] 상기 Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아틸기, 헤테로아틸기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 할로젠 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아틸기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아틸기, 탄소수 6 내지 60의 아틸옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아틸보론기, 탄소수 6 내지 60의 아틸포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아틸실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 제조 방법으로 제조된 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0022] 본 발명에서 "알킬"은 탄소수 1 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0023] 본 발명에서 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0024] 본 발명에서 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 10개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0025] 본 발명에서 "아릴"은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 4 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0026] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 20개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0027] 본 발명에서 "사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 10개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0028] 본 발명에서 "헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 10개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 적용할 수 있으며, 전기적 안정성, 전자 또는 정공의 주입 및 수송능과 발광 특성이 우수한 화합물을 제조할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에서 제공하는 제조 공정은 매우 간단하고 용이하면서도 높은 수율로 상기 화합물을 제조할 수 있다.

[0032] 더욱이, 본 발명에서 상기와 같이 제조하는 화합물을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하는 경우, 낮은 구동 전압과, 높은 발광 효율을 가지며 장수명의 특성을 확보할 수 있다.

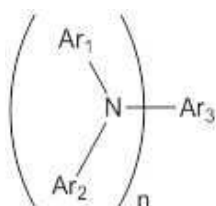
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 화합물을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 전계 발광 소자에 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율 및 장수명 등의 우수한 특성을 부여할 수 있는 디아민계 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0035] 구체적으로 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 방법에 관한 것으로, (a) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 용매 및 촉매를 pH 8 내지 14의 범위 내에서 반응시키는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계로부터 형성된 생성물을 분리하거나 정제하지 않고, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 원 팟(one pot) 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계를 포함한다:

[0036] [화학식 1]

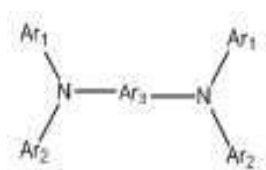


[0037]

[0038] [화학식 2]

- [0039] Ar_1-NH_2
- [0040] [화학식 3]
- [0041] Ar_2-X_1
- [0042] [화학식 4]
- [0043] $Ar_3-(X_2)_n$
- [0044] 여기서,
- [0045] n은 1 내지 4의 정수이며,
- [0046] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 Cl, Br, I 및 $(CF_3)_3CSO_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며
- [0047] Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 3 내지 탄소수 12의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성하며,
- [0048] 상기 Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 헤테로아릴알킬기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 할로젠 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 40의 알킬옥시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴아민기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 40의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 40의 알킬보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴보론기, 탄소수 6 내지 60의 아릴포스핀기 및 탄소수 6 내지 60의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 바람직한 한 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 것일 수 있다:

[0051] [화학식 5]



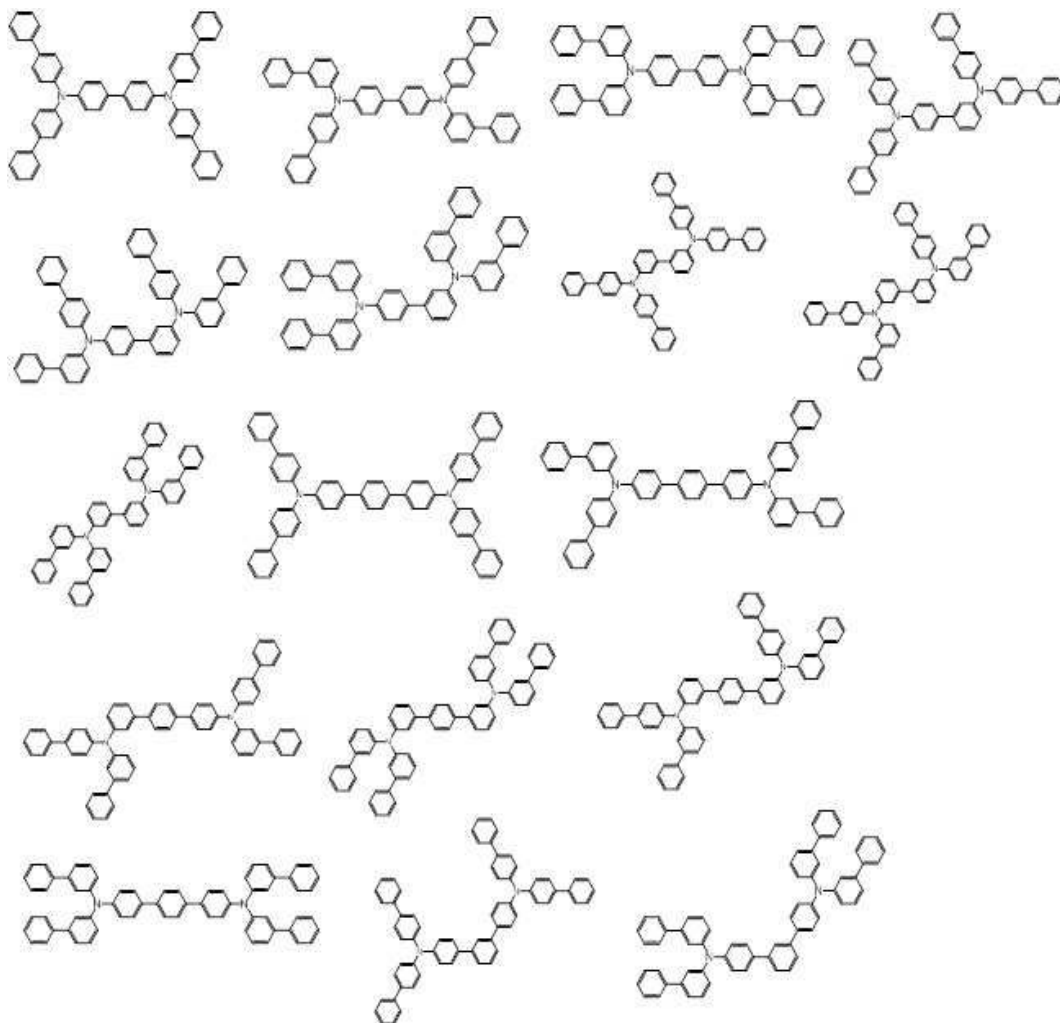
- [0052]
- [0053] 여기서,
- [0054] Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 각각은 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서 정의된 바와 같다.
- [0056] 본 발명의 바람직한 한 구현예에 따르면, Ar_1 , Ar_2 및 Ar_3 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있으며, 바람직하게는 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 피렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌 및 안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있지만, 예시에 국한되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명의 바람직한 한 구현예에 따르면, 원 팻(one-pot) 반응은 화학식 2로 표시되는 화합물과 화합물 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜서, 중간체 생성을 확인한 후에 동일 용기 내에 화학식 4로 표시되는 화합물을 가하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 형성하는 반응이다. 이때, 각 화합물의 몰당량비는 [화학식 2]:[화학식 3]:[화학식 4] = 1:1:1/m이며, m은 $0.5n \leq m \leq 1.5n$ 의 값을 가지며, 보다 바람직하게는 $0.8n \leq m \leq 1.2n$ 이며, n은 1 내지 4의 정수이다. m=n이면, 오직 화학식 1의 물질만 존재하게 된다. 만일 m이 1.0n의 값보다 작을 경우는 화

화학식 1의 물질과 반응에 참여하지 못한 화학식 4, 그리고 화학식 4의 일부에만 아민이 치환된 물질이 공존하게 되며, m 이 1.0 n 의 값보다 클 경우는 화학식 1과 화학식 2 및 3에 의해 만들어진 중간체가 공존하게 된다. 이러한 화학식 1 이외의 물질들은 재결정/재침전법으로 제거가 가능하다. 따라서 화학 반응 진행 정도에 따라 적당하게 당량비를 조정하는 것이 가능하지만, m 이 1.5 n 의 값을 초과하거나 0.5 n 미만의 값을 가지게 되면 실제 화학식 5의 합성 수율이 낮아져서 경제적이지 못하다.

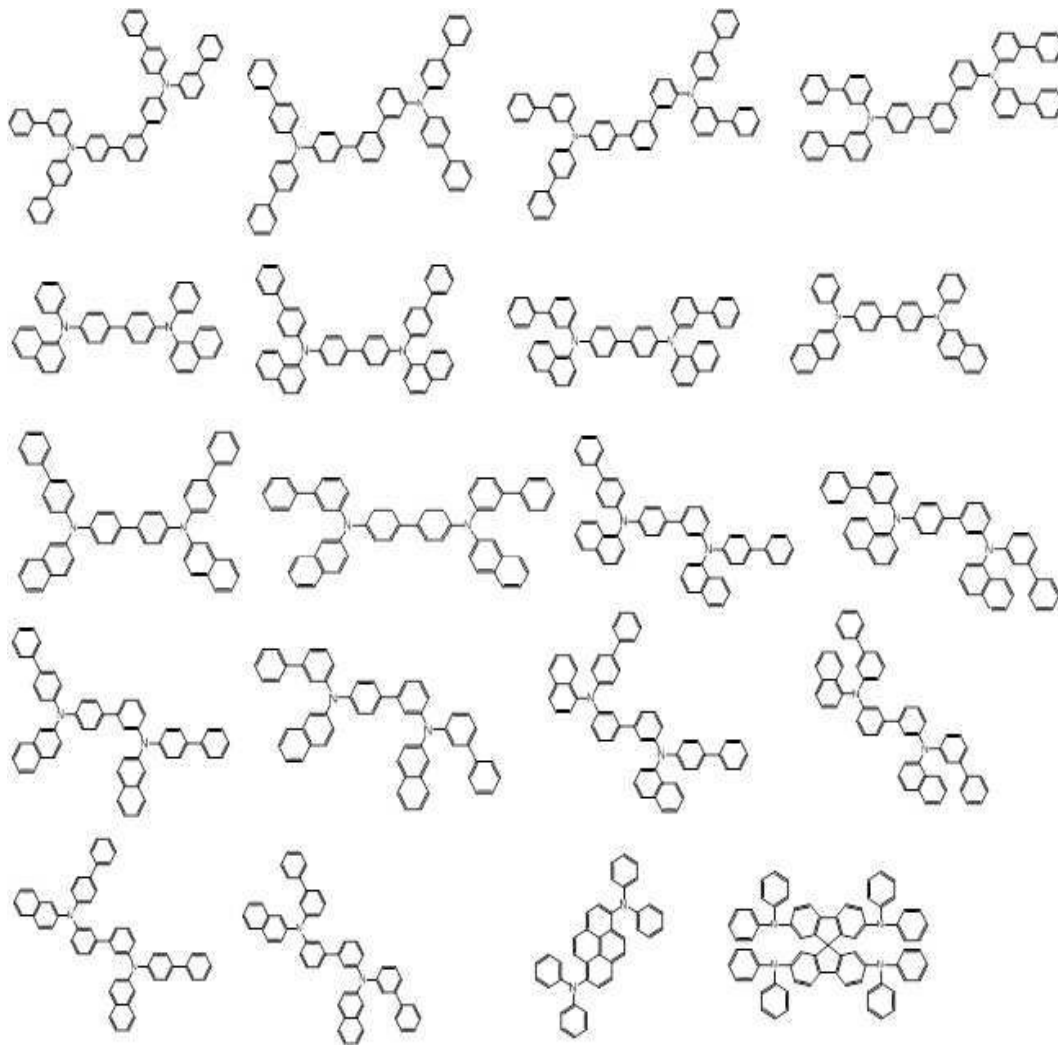
[0060] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 본 발명의 반응은 50℃~150℃ 하에서 1~48시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게 70℃~140℃하에서 1~24시간 동안 수행될 수 있다. 화학 반응이 일어나기 위한 기본적인 활성화 에너지는 가열함으로 주어지지만, 반응 온도가 활성화 에너지를 넘을 만큼 크지 않은 50℃ 미만의 경우에는 반응이 진행되지 않으며, 150℃를 초과하여 반응을 진행시킬 경우에는 부반응이 일어나, 수율이 떨어지는 문제가 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 본 발명의 반응은 당업계의 통상적인 불활성 용매 하에서 수행될 수 있다. 상기 불활성 용매의 비제한적인 예를 들면, 예컨대, 펜탄, 헥산, 헵테인, 옥테인, 사이클로헥세인 등의 포화 탄화수소류, 1,2-다이메톡시에탄, 디에틸에테르, 메틸-*t*-부틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 다이옥산 등의 에테르류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 등이 있으며, 이들은 단독 또는 혼합 사용될 수 있다. 또한 상기 반응에서 사용되는 촉매는 유기금속촉매이며, 상기 촉매의 비제한적인 예를 들면, 예컨대 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Pd_2dba_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI 및 NiCl_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상이며, 예시에 국한되는 것은 아니다. 상기 촉매의 당량은 화학식 2로 표시되는 화합물에 대하여 0.01mol%~20mol%의 당량으로 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적으로 아래의 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0065]



- [0066]
- [0067] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 제조 방법으로 제조된 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0068] 여기서, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 발광 보조층, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 전자 수송층에 사용될 수 있으며, 상기 유기 전계 발광 소자용 화합물은 인광 호스트로도 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 유기 전계 발광 소자는 바람직하게는 투명기관에 의하여 지지된다. 투명기관의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 양극 재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO₂ 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.
- [0071] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 음극 재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO₂, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극필름의 두께는 10 내지 200nm가 바람직하다.
- [0072] 유기 전계 발광 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을

가지는 것이 바람직하다. 전극의 쉬트 저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm 내지 1 μm , 보다 바람직하게는 10 내지 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명의 목적에 적합하게 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물이 사용될 때, 공지된 정공수송 물질, 정공주입 물질, 발광층 물질, 발광층의 호스트 물질, 전자수송 물질, 및 전자주입 물질이 상기 각각의 유기물층에서 단독으로 사용되거나 또는 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 화합물과 선택적으로 병행하여 사용될 수 있다.

[0074] 상기한 정공 수송 물질로서 N,N-디카바졸릴-3,5-벤젠(mCP), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리스티렌설포네이트(PEDOT:PSS), N, N' -디(1-나프틸)-N,N' -디페닐벤지딘(NPD), N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체, 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차 아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스틸벤계 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 및 폴리실란 등을 들 수 있다.

[0075] 상기한 전자 수송 물질로서 디페닐포스핀 옥사이드-4-(트리페닐실릴)페닐 (TSPO₁), Alq₃, 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이트드 화합물(PF-6P), 팔치환된(Octasubstituted) 사이클로옥타테트라엔 화합물(COTs)을 들 수 있다.

[0076] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 수송층 및 정공 주입층은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일 층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.

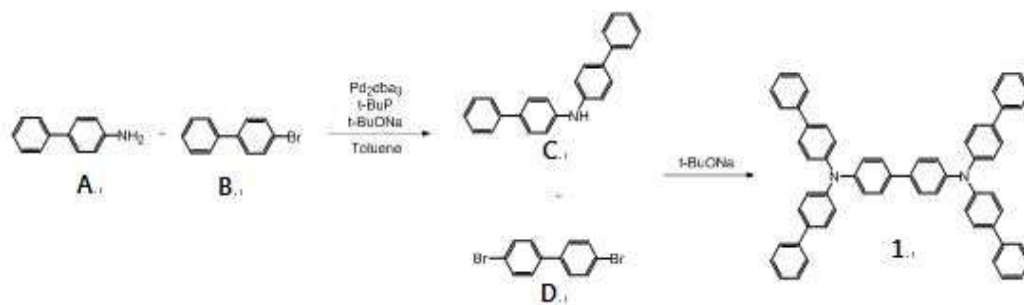
[0077] 발광 재료로서 예를 들면 촉광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광 분석용 시약을 들 수 있다. 구체적으로는, 카바졸계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 카바졸계 포스핀옥사이드 화합물, 비스((3,5-디플루오로-4-시아노페닐)피리딘) 이리듐 퍼콜리네이트(FCNIrpic), 트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(Alq₃), 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리스텐, 페틸렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물, 쿼테닐과 같은 올리고페닐렌 화합물, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)사이오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터, 옥신 유도체의 금속착체, 쿠마린 색소, 디시아노메틸렌피란 색소, 디시아노메틸렌사이오피란 색소, 폴리메틴 색소, 옥소벤즈안트라센 색소, 크산텐 색소, 카르보스티릴 색소, 페틸렌 색소, 옥사진 화합물, 스티벤 유도체, 스피로 화합물, 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.

[0078] 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은 진공 증착, 스핀 코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막 두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm 내지 5,000nm의 범위에서 결정될 수 있다.

[0080] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] [실시예 1]

[0083] 화합물 1(N4,N4,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조 (Pd₂dba₃ 촉매 이용)



[0084]

[0085] 상기 화합물 A 16.92g(100mmol), 화합물 B 23.31g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후, 화합물 D 12.48g(40mmol)와, t-BuONa 21.14g(220mmol)을 첨가하고 8시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인하였다. 이후, 얻어진 생성물을 상온으로 냉각하고 메탄올을 첨가하여 여과한 뒤 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 1 29.81g을 94% 수율로 얻었다.

[0086] [실시예 1-1]

[0087] 화합물 1(N4,N4,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

[0088] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 1 28.54g을 제조하였다.

[0089] (수율: 90%)

[0091] [실시예 2]

[0092] 화합물 2 (N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0093] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 2 27.91g을 제조하였다.

[0094] (수율: 88%)

[0096] [실시예 3]

[0097] 화합물 3 (N4,N4,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0098] 상기 화합물 A 와 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 3 29.18g을 제조하였다.

[0099] (수율: 92%)

[0101] [실시예 4]

[0102] 화합물 4 (N4,N4,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0103] 상기 화합물 D 대신 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 4 28.86g을 제조하였다.

[0104] (수율: 91%)

[0106] [실시예 5]

[0107] 화합물 5 (N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0108] 상기 화합물 A 와 화합물 D 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 5 27.91g을 제조하였다.

[0109] (수율: 88%)

[0111] [실시예 6]

[0112] 화합물 6 (N3,N3,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0113] 상기 화합물 A, 화합물 B 그리고 화합물 D 대신 각각 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol), 그리고 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 6 28.20g을 제조하였다.

[0114] (수율: 89%)

[0116] [실시예 7]

[0117] 화합물 7 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

[0118] 상기 화합물 D 대신 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 7 28.22g을 제조하였다.

[0119] (수율: 89%)

[0121] [실시예 8]

[0122] 화합물 8 (N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

[0123] 상기 화합물 A 와 화합물 D 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 8 28.23g을 제조하였다.

[0124] (수율: 89%)

[0126] [실시예 9]

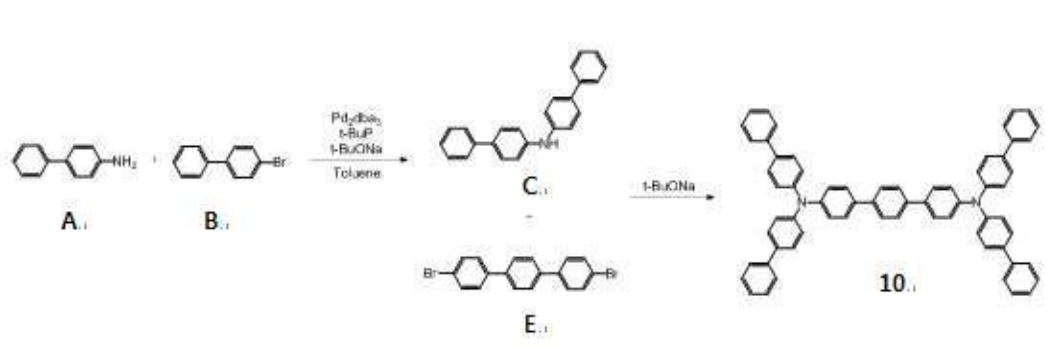
[0127] 화합물 9 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

[0128] 상기 화합물 A, 화합물 B 및 화합물 D 대신 각각 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol), 그리고 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 화합물 9 29.18g을 제조하였다.

[0129] (수율: 92%)

[0131] [실시예 10]

[0132] 화합물 10(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조



[0133]

[0134] 상기 화합물 A 16.92g(100mmol), 화합물 B 23.31g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후, 화합물 E 15.52g(40mmol)와, t-BuONa 21.14g(220mmol)을 첨가하고 8시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인하였다. 이후, 얻어진 생성물을 상온으로 냉각하고 메탄올을 첨가하여 여과한 뒤 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 생성물인 화합물 10 32.00g을 92% 수율로 얻었다.

[0136] [실시예 10-1]

[0137] 화합물 10(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조

(Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

- [0138] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 10 32.00g을 제조하였다.
- [0139] (수율: 92%)
- [0141] [실시예 11]
- [0142] **화합물 11(N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**
- [0143] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 11 29.50g을 제조하였다.
- [0144] (수율: 85%)
- [0146] [실시예 12]
- [0147] **화합물 12(N₃,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조**
- [0148] 상기 화합물 E 대신 3,4''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 12 27.81g을 제조하였다.
- [0149] (수율: 80%)
- [0151] [실시예 13]
- [0152] **화합물 13(N₃,N₃,N₃'',N₃''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조**
- [0153] 상기 화합물 A, B 및 E 대신에 각각 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol) 및 3,3''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 13 27.79g을 제조하였다.
- [0154] (수율: 80%)
- [0156] [실시예 14]
- [0157] **화합물 14(N₃,N₃''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₃''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조**
- [0158] 상기 화합물 A 와 화합물 E 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,3''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 14 28.85g을 제조하였다.
- [0159] (수율: 83%)
- [0161] [실시예 15]
- [0162] **화합물 15(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**
- [0163] 상기 화합물 A 와 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 15 31.28g을 제조하였다.
- [0164] (수율: 90%)
- [0166] [실시예 16]
- [0167] **화합물 16(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**
- [0168] 상기 화합물 D 대신 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 16 31.63g을 제조하였다.
- [0169] (수율: 91%)
- [0171] [실시예 17]

[0172] **화합물 17(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**

[0173] 상기 화합물 A, 화합물 B 및 화합물 E 대신 각각 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol) 및 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 17 29.55g을 제조하였다.

[0174] (수율: 85%)

[0176] **[실시예 18]**

[0177] **화합물 18(N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**

[0178] 상기 화합물 A 와 화합물 E 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 18 28.51g을 제조하였다.

[0179] (수율: 82%)

[0181] **[실시예 19]**

[0182] **화합물 19(N₃,N₃,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조**

[0183] 상기 화합물 E 대신 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 19 30.60g을 제조하였다.

[0184] (수율: 88%)

[0186] **[실시예 20]**

[0187] **화합물 20(N₃,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조**

[0188] 상기 화합물 A 및 화합물 E 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 20 29.90g을 제조하였다.

[0189] (수율: 86%)

[0191] **[실시예 21]**

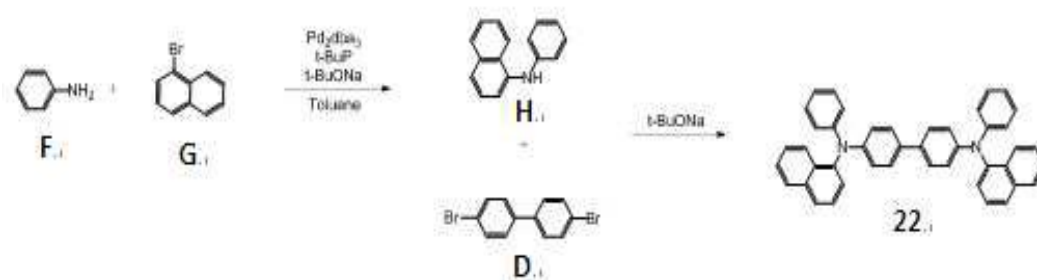
[0192] **화합물 21(N₃,N₃,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조**

[0193] 상기 화합물 A, 화합물 B 및 화합물 E 대신 각각 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol) 및 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 15.52g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 21 28.85g을 제조하였다.

[0194] (수율: 83%)

[0196] **[실시예 22]**

[0197] **화합물 22(N₄,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-N₄,N₄'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**



[0198]

[0199] 상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 G 20.71g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂(dba)₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반

응 완결을 확인한 후, 화합물 D 12.48g(40mmol)와, t-BuONa 21.14g(220mmol)을 첨가하고 8시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인하였다. 이후, 얻어진 생성물을 상온으로 냉각하고 메탄올을 첨가하여 여과한 뒤 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 22 20.72g을 88% 수율로 얻었다.

[0201] [실시예 22-1]

[0202] 화합물 22(N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

[0203] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 실시예 10과 동일한 방법으로 화합물 22 21.18g을 제조하였다.

[0204] (수율: 90%)

[0206] [실시예 23]

[0207] 화합물 23(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0208] 상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 23 25.48g을 제조하였다.

[0209] (수율: 86%)

[0211] [실시예 24]

[0212] 화합물 24(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0213] 상기 화합물 F 대신 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 24 24.60g을 제조하였다.

[0214] (수율: 83%)

[0216] [실시예 25]

[0217] 화합물 25(N4,N4'-디(나프탈렌-2-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0218] 상기 화합물 G 대신 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 25 19.54g을 제조하였다.

[0219] (수율: 83%)

[0221] [실시예 26]

[0222] 화합물 26(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0223] 상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 26 24.90g을 제조하였다.

[0224] (수율: 84%)

[0226] [실시예 27]

[0227] 화합물 27(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0228] 상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 27 24.30g을 제조하였다.

[0229] (수율: 82%)

[0231] [실시예 28]

[0232] 화합물 28(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

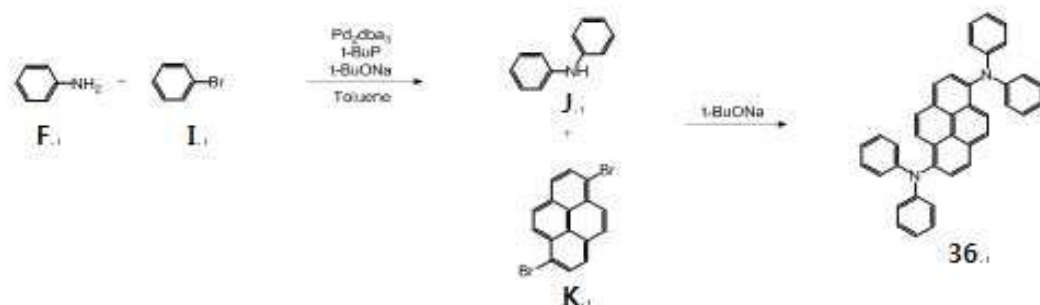
[0233] 상기 화합물 F 와 화합물 D 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 28 25.48g을 제조하였다.

[0234] (수율: 86%)

- [0236] [실시예 29]
- [0237] **화합물 29**(3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0238] 상기 화합물 F 와 화합물 D 대신 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 29 24.92g을 제조하였다.
- [0239] (수율: 84%)
- [0241] [실시예 30]
- [0242] **화합물 30**(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0243] 상기 화합물 F, 화합물 G 및 화합물 D 대신 각각 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol), 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol) 및 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 30 25.20g을 제조하였다.
- [0244] (수율: 85%)
- [0246] [실시예 31]
- [0247] **화합물 31**(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0248] 상기 화합물 F, 화합물 G 및 화합물 D 대신 각각 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol) 및 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 31 24.60g을 제조하였다.
- [0249] (수율: 83%)
- [0251] [실시예 32]
- [0252] **화합물 32**(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0253] 상기 화합물 F 와 화합물 D 대신 [[1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 32 25.20g을 제조하였다.
- [0254] (수율: 85%)
- [0256] [실시예 33]
- [0257] **화합물 33**(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0258] 상기 화합물 F 및 화합물 D 대신 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 33 25.50g을 제조하였다.
- [0259] (수율: 86%)
- [0261] [실시예 34]
- [0262] **화합물 34**(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0263] 상기 화합물 F 화합물 G 및 화합물 D 대신 각각 [[1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol), 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol) 및 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 34 25.22g을 제조하였다.
- [0264] (수율: 85%)
- [0266] [실시예 35]
- [0267] **화합물 35**(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0268] 상기 화합물 F 화합물 G 및 화합물 D 대신 각각 [[1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol), 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol) 및 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 12.48g(40mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 화합물 35 24.85g을 제조하였다.
- [0269] (수율: 84%)

[0271] [실시예 36]

[0272] 화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조



[0273]

[0274] 상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 I 15.70g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd_2dba_3 1.8g(2mmol), $\text{t-Bu}_3\text{P}$ (50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후, 화합물 K 14.40g(40mmol)와, t-BuONa 21.14g(220mmol)을 첨가하고 8시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인하였다. 이후, 얻어진 생성물을 상온으로 냉각하고 메탄올을 첨가하여 여과한 뒤 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 36 18.25g을 85% 수율로 얻었다.

[0276] [실시예 36-1]

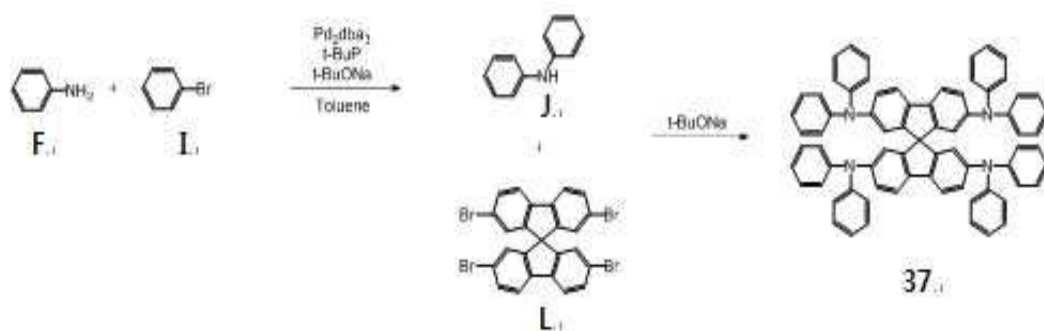
[0277] 화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 촉매 이용)

[0278] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd_2dba_3 대신 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 실시예 36과 동일한 방법으로 화합물 36 17.80g을 제조하였다.

[0279] (수율: 83%)

[0281] [실시예 37]

[0282] 화합물 37(N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의 제조



[0283]

[0284] 상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 I 15.70g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd_2dba_3 1.8g(2mmol), $\text{t-Bu}_3\text{P}$ (50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후, 화합물 L 25.28g(40mmol)와, t-BuONa 21.14g(220mmol)을 첨가하고 8시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인하였다. 이후, 얻어진 생성물을 상온으로 냉각하고 메탄올을 첨가하여 여과한 뒤 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 31.53g을 80% 수율로 얻었다.

[0286] [실시예 37-1]

[0287] 화합물 37(N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의 제조 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 촉매 이용)

[0288] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd_2dba_3 대신 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 실시예 37과 동일한

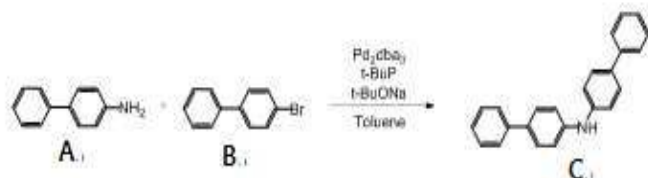
방법으로 화합물 37 35.46g을 제조하였다.

(수율: 90%)

[비교예 1]

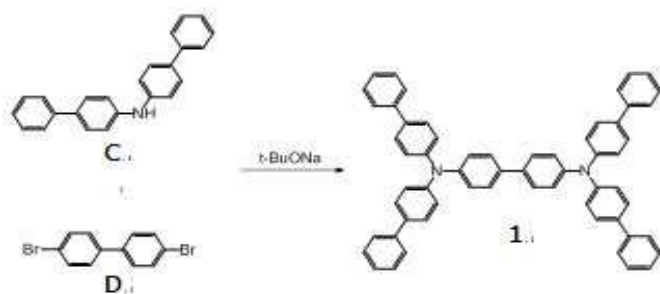
화합물 1(N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

<단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조



상기 화합물 A 16.92g(100mmol), 화합물 B 23.31g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 실온으로 냉각시켰다. 이후, 메탄올을 과량 첨가하고 교반 후 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 화합물 C 21.54g을 67%의 수율로 얻었다.

<단계 2> 화합물 1(N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조



상기 단계 1에서 얻어진 화합물 C 20.00g(62mmol)에 화합물 D 9.71g(31mmol)을 톨루엔 187mL에 용해 시킨 후, Pd₂dba₃ 570mg(0.62mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 1.01g(2.50mmol), t-BuONa 13.16g(137mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 메탄올을 첨가하고 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 1 23.44g을 95%의 수율로 얻었다. 단, 상기 화합물 1에 있어서 단계 1 및 2로부터의 수율은 64%에 해당하였다.

[비교예 1-1]

화합물 1(N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

<단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조

상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 22.49g을 제조하였다.

(수율: 70%)

<단계 2> 화합물 1(N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 1 26.36g을 제조하였다.

(수율: 95%, 최종수율: 67%)

- [0309] **[비교예 2]**
- [0310] **화합물 2 (N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**
- [0311] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0312] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 20g을 제조하였다.
- [0313] (수율: 65%)
- [0314] <단계 2> 화합물 2 (N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조
- [0315] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19g(59mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 2 (N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 21.33g을 제조하였다.
- [0316] (수율: 91%, 최종수율: 59%)
- [0318] **[비교예 3]**
- [0319] **화합물 3 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**
- [0320] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조
- [0321] 상기 화합물 A 및 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol) 및 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.
- [0322] (수율: 60%)
- [0323] <단계 2> 화합물 3 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조
- [0324] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 3 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 19.32g을 제조하였다.
- [0325] (수율: 87%, 최종수율: 52%)
- [0327] **[비교예 4]**
- [0328] **화합물 4 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**
- [0329] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조
- [0330] 비교예 1과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민을 21.54g을 제조하였다.
- [0331] (수율: 67%)
- [0332] <단계 2> 화합물 4 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0333] 상기 화합물 D 대신 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 9.71g (31mmol)을 사용한 것을 제외하고는 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 4 (N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)을 22.45g을 제조하였다.
- [0334] (수율: 91%, 최종수율: 61%)
- [0336] **[비교예 5]**
- [0337] **화합물 5 (N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄'-디(1,1'-비페닐)-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**
- [0338] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0339] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민을 20.89g을 제조하였다.

- [0340] (수율: 65%)
- [0341] <단계 2> 화합물 5 (N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(1,1'-비페닐)-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0342] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19.00g(59mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 9.22g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 5 (N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(1,1'-비페닐)-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 20.16g을 제조하였다.
- [0343] (수율: 86%, 최종수율: 56%)
- [0345] **[비교예 6]**
- [0346] **화합물 6 (N3,N3,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**
- [0347] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조
- [0348] 상기 화합물 A 및 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol) 및 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.
- [0349] (수율: 60%)
- [0350] <단계 2> 화합물 6 (N3,N3,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조
- [0351] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 D 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol) 및 4'-디브로모-1,1'-비페닐 8.74g(28mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 6 (N3,N3,N4',N4'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 20.43g을 제조하였다.
- [0352] (수율: 92%, 최종수율: 55%)
- [0354] **[비교예 7]**
- [0355] **화합물 7 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조**
- [0356] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조
- [0357] 비교예 1과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 21.54g을 제조하였다. (수율: 67%)
- [0358] <단계 2> 화합물 7 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0359] 상기 화합물 D 대신 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 9.71g(31mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 7 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 21.96g을 제조하였다.
- [0360] (수율: 89%, 최종수율: 60%)
- [0362] **[비교예 8]**
- [0363] **화합물 8 (N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조**
- [0364] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0365] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 20.89g을 제조하였다.
- [0366] (수율: 65%)
- [0367] <단계 2> 화합물 8 (N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조
- [0368] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19.00g(59mmol) 및 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 9.22g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 8 (N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)

20.63g을 제조하였다.

(수율: 88%, 최종수율: 57%)

[비교예 9]

화합물 9 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

<단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조

상기 화합물 A 와 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.25g을 제조하였다.

(수율: 60%)

<단계 2> 화합물 9 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

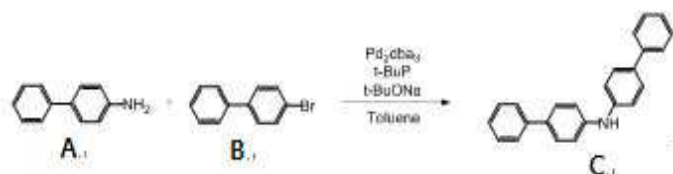
상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 D 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol) 및 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 8.74g(28mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 화합물 9 (N3,N3,N3',N3'-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 20.43g을 제조하였다.

(수율: 92%, 최종수율: 55%)

[비교예 10]

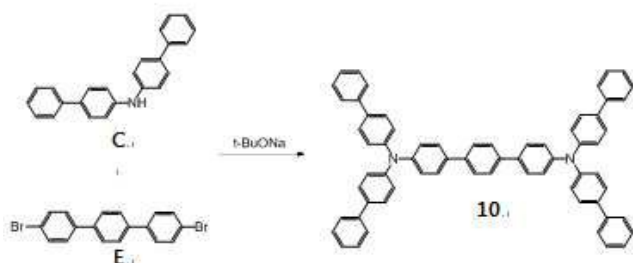
화합물 10(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조

<단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조



상기 화합물 A 16.92g(100mmol), 화합물 B 23.31g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd_2dba_3 1.8g(2mmol), $\text{t-Bu}_3\text{P}$ (50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 실온으로 냉각시켰다. 이후, 메탄올을 과량 첨가하고 교반 후 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 화합물 C 21.54g을 67%의 수율로 얻었다.

<단계 2> 화합물 10(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조



상기 단계 1에서 얻어진 화합물 C 20.00g(62mmol)에 화합물 E 12.07g(31mmol)을 톨루엔 187mL에 용해시킨 후, Pd_2dba_3 570mg(0.62mmol), $\text{t-Bu}_3\text{P}$ (50% 톨루엔 용해) 1.01g(2.50mmol), t-BuONa 13.16g(137mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 메탄올을 첨가하고 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 화합물 10 31.28g을 93%의 수율로 얻었다. 단, 상기 화합물 10에 있어서 단계 1 및 2로부터의 수율은 62%에 해당하였다.

[비교예 10-1]

- [0390] **화합물 10**(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)
- [0391] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조
- [0392] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 비교예 10과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 21.21g을 제조하였다.
- [0393] (수율: 66%)
- [0395] <단계 2> 화합물 10(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0396] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 10 28.68g을 제조하였다.
- [0397] (수율: 90%, 최종수율: 59%)
- [0399] **[비교예 11]**
- [0400] **화합물 11**(N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0401] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0402] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 20g을 제조하였다.
- [0403] (수율: 65%)
- [0404] <단계 2> 화합물 11(N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0405] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19g(59mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 11(N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민) 30.36g을 제조하였다.
- [0406] (수율: 95%, 최종수율: 62%)
- [0408] **[비교예 12]**
- [0409] **화합물 12**(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조
- [0410] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0411] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 20g을 제조하였다.
- [0412] (수율: 65%)
- [0413] <단계 2> 화합물 12(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조
- [0414] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 대신 3,4''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 19g(59mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 12(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,4''-디아민) 28.76g을 제조하였다.
- [0415] (수율: 90%, 최종수율: 59%)
- [0417] **[비교예 13]**
- [0418] **화합물 13**(N3,N3,N3'',N3''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조

- [0419] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조
- [0420] 상기 화합물 A 와 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.
- [0421] (수율: 60%)
- [0422] <단계 2> 화합물 13(N3,N3,N3'',N3''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조
- [0423] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민과 화합물 E 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol)과 3,3''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 18g(56mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 13(N3,N3,N3'',N3''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민) 27.85g을 제조하였다.
- [0424] (수율: 92%, 최종수율: 55%)
- [0426] [비교예 14]
- [0427] 화합물 14(N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조
- [0428] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0429] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민을 20.89g을 제조하였다.
- [0430] (수율: 65%)
- [0431] <단계 2> 화합물 14(N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민)의 제조
- [0432] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 E 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19.00g(59mmol) 및 3,3''-디브로모-1,1':4',1''-터페닐 11.47g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 14(N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-3,3''-디아민) 29.40g을 제조하였다.
- [0433] (수율: 92%, 최종수율: 60%)
- [0435] [비교예 15]
- [0436] 화합물 15(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0437] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조
- [0438] 상기 화합물 A 및 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol) 및 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.
- [0439] (수율: 60%)
- [0440] <단계 2> 화합물 15(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0441] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 15(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민) 28.15g을 제조하였다.
- [0442] (수율: 93%, 최종수율: 56%)
- [0444] [비교예 16]
- [0445] 화합물 16(N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0446] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조

- [0447] 비교예 10과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 21.54g을 제조하였다. (수율: 67%)
- [0448] <단계 2> 화합물 16(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0449] 상기 화합물 E 대신 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 12.07g(31mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 16(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민) 29.60g을 제조하였다.
- [0450] (수율: 88%, 최종수율: 59%)
- [0452] **[비교예 17]**
- [0453] **화합물 17(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**
- [0454] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조
- [0455] 상기 화합물 A 및 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol) 및 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.
- [0456] (수율: 60%)
- [0457] <단계 2> 화합물 17(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0458] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 E 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol) 및 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 10.87g(28mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 17(N₄,N₄,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민) 26.64g을 제조하였다.
- [0459] (수율: 88%, 최종수율: 53%)
- [0461] **[비교예 18]**
- [0462] **화합물 18(N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조**
- [0463] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조
- [0464] 상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민을 20.89g을 제조하였다.
- [0465] (수율: 65%)
- [0466] <단계 2> 화합물 18(N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민)의 제조
- [0467] 상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 E 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19.00g(59mmol) 및 4,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 11.47g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 18(N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-4,4''-디아민) 28.76g을 제조하였다.
- [0468] (수율: 90%, 최종수율: 59%)
- [0470] **[비교예 19]**
- [0471] **화합물 19(N₃,N₃,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조**
- [0472] <단계 1> 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민의 제조
- [0473] 비교예 10과 동일한 방법으로 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 21.54g을 제조하였다. (수율: 67%)
- [0474] <단계 2> 화합물 19(N₃,N₃,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조
- [0475] 상기 화합물 E 대신 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 12.07g(31mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 19(N₃,N₃,N₄'',N₄''-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아

민) 30.27g을 제조하였다.

(수율: 90%, 최종수율: 60%)

[비교예 20]

화합물 20(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민의 제조

상기 화합물 A 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민을 20.89g을 제조하였다.

(수율: 65%)

<단계 2> 화합물 20(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조

상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민과 화합물 E 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-3-아민 19.00g(59mmol)과 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 11.47g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 20(N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4''-디([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민) 30.36g을 제조하였다.

(수율: 95%, 최종수율: 62%)

[비교예 21]

화합물 21(N3,N3,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조

<단계 1> 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민의 제조

상기 화합물 A 및 화합물 B 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol) 및 3-브로모-1,1'-비페닐 23.31g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 19.29g을 제조하였다.

(수율: 60%)

<단계 2> 화합물 21(N3,N3,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민)의 제조

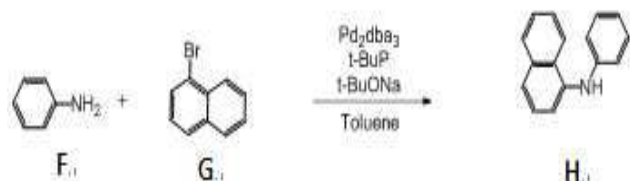
상기 화합물 디([1,1'-비페닐]-4-일)아민 및 화합물 E 대신 디([1,1'-비페닐]-3-일)아민 18.00g(56mmol) 및 3,4''-디브로모-1,1':3',1''-터페닐 10.87g(28mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 10과 동일한 방법으로 화합물 21(N3,N3,N4'',N4''-테트라([1,1'-비페닐]-3-일)-[1,1':3',1''-터페닐]-3,4''-디아민) 26.94g을 제조하였다.

(수율: 89%, 최종수율: 53%)

[비교예 22]

화합물 22(N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

<단계 1> N-페닐나프탈렌-1-아민의 제조



[0499]

상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 G 20.71g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 실온으로 냉각시켰다. 이후, 메탄올을 과량 첨가하고 교반 후 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산

/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 화합물 C 15.35g을 70%의 수율로 얻었다.

[0501] <단계 2> 화합물 22(N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조



[0502]

[0503] 상기 단계 1에서 얻어진 화합물 H 19.00g(59mmol)에 화합물 D 11.47g(30mmol)을 톨루엔 177mL에 용해시킨 후, Pd₂dba₃ 585mg(0.59mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 0.96g(2.36mmol), t-BuONa 12.50g(130mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 메탄올을 첨가하고 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 생성물인 화합물 22 17.85g을 95%의 수율로 얻었다. 단, 상기 화합물 22에 있어서 단계 1 및 2로부터의 수율은 67%에 해당하였다.

[0505] [비교예 22-1]

[0506] 화합물 22(N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

[0507] <단계 1> N-페닐나프탈렌-1-아민의 제조

[0508] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 22와 동일한 방법으로 N-페닐나프탈렌-1-아민 15.78g을 제조하였다.

[0509] (수율: 72%)

[0510] <단계 2> 화합물 22(N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0511] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 19.71g을 제조하였다.

[0512] (수율: 93%, 최종수율: 67%)

[0514] [비교예 23]

[0515] 화합물 23(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0516] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민의 제조

[0517] 상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 19.79g을 제조하였다.

[0518] (수율: 67%)

[0519] <단계 2> 화합물 23(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0520] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 18g(61mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 23(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 20.32g을 제조하였다.

[0521] (수율: 90%, 최종수율: 60%)

[0523] [비교예 24]

[0524] 화합물 24(N4,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0525] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민의 제조

[0526] 상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법

으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 20.09g을 제조하였다.

[0527] (수율: 68%)

[0528] <단계 2> 화합물 24(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0529] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 19g(64mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 24(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 20.49g을 제조하였다.

[0530] (수율: 86%, 최종수율: 58%)

[0532] [비교예 25]

[0533] **화합물 25(N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-N₄,N₄'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**

[0534] <단계 1> N-페닐나프탈렌-2-아민의 제조

[0535] 상기 화합물 G 대신 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-페닐나프탈렌-2-아민 14.69g을 제조하였다. (수율: 67%)

[0536] <단계 2> 화합물 25(N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-N₄,N₄'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0537] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 대신 N-페닐나프탈렌-2-아민 13g(59mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 25(N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-N₄,N₄'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 16.06g을 제조하였다. (수율: 92%, 최종수율: 62%)

[0539] [비교예 26]

[0540] **화합물 26(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**

[0541] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민의 제조

[0542] 상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 20.09g을 제조하였다.

[0543] (수율: 68%)

[0544] <단계 2> 화합물 26(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0545] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 19g(64mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 26(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 20.97g을 제조하였다.

[0546] (수율: 88%, 최종수율: 60%)

[0548] [비교예 27]

[0549] **화합물 27(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조**

[0550] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민의 제조

[0551] 상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 19.20g을 제조하였다.

[0552] (수율: 65%)

[0553] <단계 2> 화합물 27(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민)의 제조

[0554] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 18g(61mmol)을 사용한 것을

제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 27(N₄,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₄,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민) 20.54g을 제조하였다.

[0555] (수율: 91%, 최종수율: 59%)

[0557] [비교예 28]

[0558] **화합물 28(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**

[0559] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민의 제조

[0560] 상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 19.79g을 제조하였다.

[0561] (수율: 67%)

[0562] <단계 2> 화합물 28(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0563] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 18g(61mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 9.51g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 28(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 20.32g을 제조하였다.

[0564] (수율: 90%, 최종수율: 60%)

[0566] [비교예 29]

[0567] **화합물 29(3,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**

[0568] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민의 제조

[0569] 상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 20.09g을 제조하였다.

[0570] (수율: 68%)

[0571] <단계 2> 화합물 29(3,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0572] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 19g(64mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 10.03g(32mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 29(3,N₄'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 20.97g을 제조하였다.

[0573] (수율: 88%, 최종수율: 60%)

[0575] [비교예 30]

[0576] **화합물 30(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조**

[0577] <단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민의 제조

[0578] 상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 20.09g을 제조하였다.

[0579] (수율: 68%)

[0580] <단계 2> 화합물 30(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

[0581] 상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 19g(64mmol)과 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 10.03g(32mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 30(N₃,N₄'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N₃,N₄'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 22.16g을 제조하였

다.

(수율: 93%, 최종수율 : 63%)

[비교예 31]

화합물 31(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민의 제조

상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 19.20g을 제조하였다.

(수율: 65%)

<단계 2> 화합물 31(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민)의 제조

상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 및 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 18g(61mmol) 및 3,4'-디브로모-1,1'-비페닐 9.51g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 31(N3,N4'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N4'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,4'-디아민) 19.87g을 제조하였다.

(수율: 88%, 최종수율: 57%)

[비교예 32]

화합물 32(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민의 제조

상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 19.79g을 제조하였다.

(수율: 67%)

<단계 2> 화합물 32(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-1-아민 18g(61mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 9.51g(30mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 32(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 19.64g을 제조하였다.

(수율: 87%, 최종수율: 58%)

[비교예 33]

화합물 33(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민의 제조

상기 화합물 F 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 20.09g을 제조하였다.

(수율: 68%)

<단계 2> 화합물 33(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-1-아민 19g(64mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 9.51g(32mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 33(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-1-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 21.21g을 제조하였다.

다.

(수율: 89%, 최종수율: 61%)

[비교예 34]

화합물 34(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민의 제조

상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-4-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 20.09g을 제조하였다.

(수율: 68%)

<단계 2> 화합물 34(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-4-일)나프탈렌-2-아민 19g(64mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 10.03g(32mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 34(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-4-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 20.97g을 제조하였다.

(수율: 88%, 최종수율: 60%)

[비교예 35]

화합물 35(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

<단계 1> N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민의 제조

상기 화합물 F 와 화합물 G 대신 [1,1'-비페닐]-3-아민 16.92g(100mmol)과 2-브로모나프탈렌 20.71g(100mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 19.20g을 제조하였다.

(수율: 65%)

<단계 2> 화합물 35(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민)의 제조

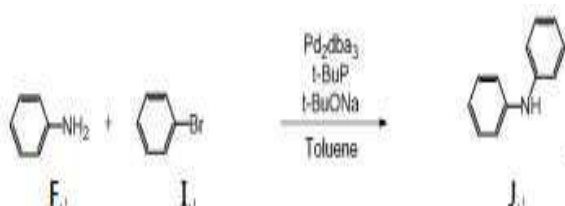
상기 화합물 N-페닐나프탈렌-1-아민 과 화합물 D 대신 N-([1,1'-비페닐]-3-일)나프탈렌-2-아민 18g(61mmol)과 3,3'-디브로모-1,1'-비페닐 10.03g(32mmol)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 22와 동일한 방법으로 화합물 35(N3,N3'-디([1,1'-비페닐]-3-일)-N3,N3'-디(나프탈렌-2-일)-[1,1'-비페닐]-3,3'-디아민) 20.32g을 제조하였다.

(수율: 90%, 최종수율: 59%)

[비교예 36]

화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조

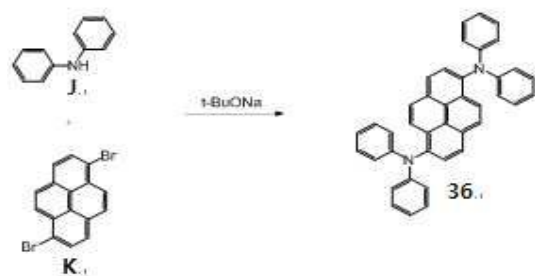
<단계 1> 디페닐아민의 제조



상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 I 15.70g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반

응 완결을 확인한 후 실온으로 냉각시켰다. 이후, 메탄올을 과량 첨가하고 교반 후 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 화합물 J 13.54g을 80%의 수율로 얻었다.

[0633] <단계 2> 화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조



[0634]

[0635] 상기 단계 1에서 얻어진 화합물 J 13.00g(76mmol)에 화합물 K 11.47g(38mmol)을 톨루엔 228mL에 용해 시킨 후, Pd₂dba₃ 558mg(0.61mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 1.23g(3.04mmol), t-BuONa 16.07g(167mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 메탄올을 첨가하고 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 생성물인 화합물 36 14.27g을 70%의 수율로 얻었다. 단, 상기 화합물 36에 있어서 단계 1 및 2로부터의 수율은 56%에 해당하였다.

[0637] [비교예 36-1]

[0638] 화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

[0639] <단계 1> 디페닐아민의 제조

[0640] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 36과 동일한 방법으로 디페닐아민 13.87g을 제조하였다.

[0641] (수율: 82%)

[0643] <단계 2> 화합물 36(N1,N1,N6,N6-테트라페닐피렌-1,6-디아민)의 제조

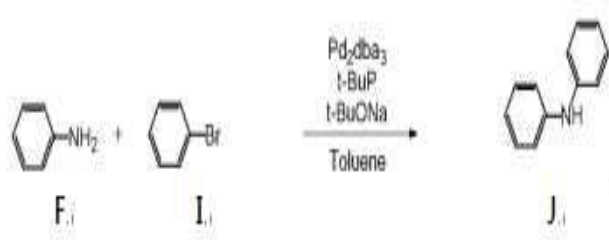
[0644] 상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol)을 사용한 것을 제외하고 비교예 36과 동일한 방법으로 화합물 36 22.00g을 제조하였다.

[0645] (수율: 75%, 최종수율: 61%)

[0647] [비교예 37]

[0648] 화합물 37(N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의 제조

[0649] <단계 1> 디페닐아민의 제조

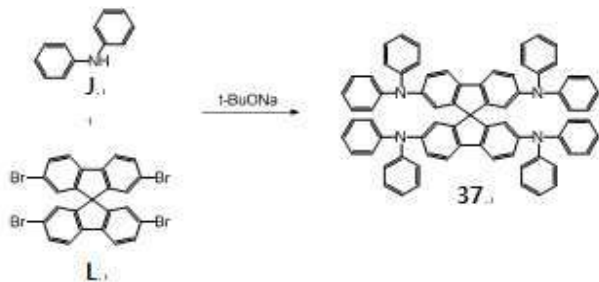


[0650]

[0651] 상기 화합물 F 9.31g(100mmol), 화합물 I 15.70g(100mmol)을 톨루엔 150mL에 용해시킨 후 Pd₂dba₃ 1.8g(2mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 3.24g(8mmol), t-BuONa 10.57g(110mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 실온으로 냉각시켰다. 이후, 메탄올을 과량 첨가하고 교반 후 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 화합물 J 13.54g을 80%의 수율로 얻었다.

[0652] <단계 2> 화합물 37(N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의

제조



상기 단계 1에서 얻어진 화합물 J 13.00g(76mmol)에 화합물 L 24.02g(19mmol)을 톨루엔 114mL에 용해시킨 후, Pd₂dba₃ 348mg(0.38mmol), t-Bu₃P(50% 톨루엔 용해) 0.62g(1.52mmol), t-BuONa 8.03g(84mmol)을 첨가하고 4시간 동안 가열 및 환류하여 반응 완결을 확인한 후 메탄올을 첨가하고 여과한 뒤 흰색 고체를 헥산/메틸렌클로라이드(Hex/MC)로 재결정하여 최종 생성물인 화합물 37 12.16g을 65%의 수율로 얻었다. 단, 상기 화합물 37에 있어서 단계 1 및 2로부터의 수율은 52%에 해당하였다.

[비교예 37-1]

화합물 37(N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의 제조 (Pd(OAc)₂ 촉매 이용)

<단계 1> 디페닐아민의 제조

상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 비교예 37과 동일한 방법으로 디페닐아민 15.23g을 제조하였다.

(수율: 81%)

<단계 2> 화합물 37(N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-옥타페닐-9,9'-스피로비[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민)의 제조

상기 반응에서 사용된 촉매 Pd₂dba₃ 대신 Pd(OAc)₂ 0.45g(2mmol) 을 사용한 것을 제외하고 비교예 37과 동일한 방법으로 화합물 37 39.00g을 제조하였다.

(수율: 63%, 최종수율: 51%)

상기에서 합성된 화합물의 실시예 및 비교예에 대한 수율 데이터를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물	실시예 수율 (%)	비교예 수율 (%)		
		최종	단계 1	단계 2
1	94	64	67	95
1-1	90	67	70	95
2	88	59	65	91
3	92	52	60	87
4	91	61	67	91
5	88	56	65	86
6	89	55	60	92
7	89	60	67	89
8	89	57	65	88
9	92	55	60	92
10	92	63	67	94
10-1	92	59	66	90
11	85	62	65	95
12	80	59	65	90
13	80	55	60	92

14	83	60	65	92
15	90	56	60	93
16	91	59	67	88
17	85	53	60	88
18	82	58	65	90
19	88	60	67	90
20	86	62	65	95
21	83	53	60	89
22	88	67	70	95
22-1	90	67	72	93
23	86	60	67	90
24	83	58	68	86
25	83	62	67	92
26	84	60	68	88
27	82	59	65	91
28	86	60	67	90
29	84	60	68	88
30	85	63	68	93
31	83	57	65	88
32	85	58	67	87
33	86	61	68	89
34	85	60	68	88
35	84	59	65	90
36	85	56	80	70
36-1	83	61	82	75
37	80	52	80	65
37-1	90	51	81	63

[0667]

상기 표1의 결과를 통해, 본 발명인 원 콧(one-pot) 반응으로부터 제조된 화합물의 수율이 종래의 분리 및 정제 과정을 거친 합성법보다 약 50% 에서 95%까지 상승되는 결과를 얻었다. 따라서, 본 발명의 제조방법으로 아민 화합물을 제조할 경우 향상된 수율로 제조할 수 있음에 따라 제조단가 절감의 효과를 얻을 수 있다.

专利名称(译)	标题：用于生产有机电致发光器件的化合物的方法		
公开(公告)号	KR101671277B1	公开(公告)日	2016-11-01
申请号	KR1020160019250	申请日	2016-02-18
申请(专利权)人(译)	层真实默里学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	层真实默里学有限公司		
[标]发明人	LEE SOON CHANG 이순창 SEO MYUNG SOO 서명수 PARK SEONG MIN 박성민		
发明人	이순창 서명수 박성민		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/0059 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07C209/10 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 C07C211/58 C07C211/61		
优先权	1020150064670 2015-05-08 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及胺化合物的制备方法，其中本发明应用于有机电致发光器件。本发明涉及容易制造胺类化合物的方法，该方法具有低驱动电压，高发光效率和长寿命等优异特性，作为有机电致发光器件的组分，具有高产率。

