



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월27일
(11) 등록번호 10-0788262
(24) 등록일자 2007년12월17일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0018938
(22) 출원일자 2006년02월27일
심사청구일자 2006년02월27일
(65) 공개번호 10-2007-0088986
(43) 공개일자 2007년08월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR 2005-37479 A

(73) 특허권자

(주)그라셀

서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자

정소영

서울 성동구 성수동2가 289-195번지

진성민

서울 성동구 성수1가2동 685-392번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 6 항

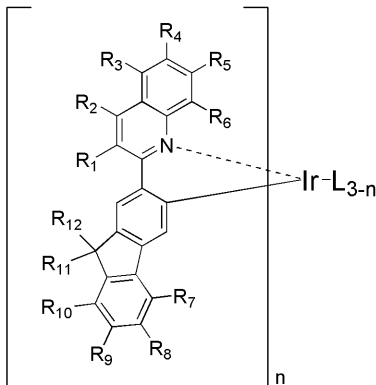
심사관 : 손창호

(54) 적색 발광 화합물 및 이를 발광재료로서 채용하고 있는발광소자

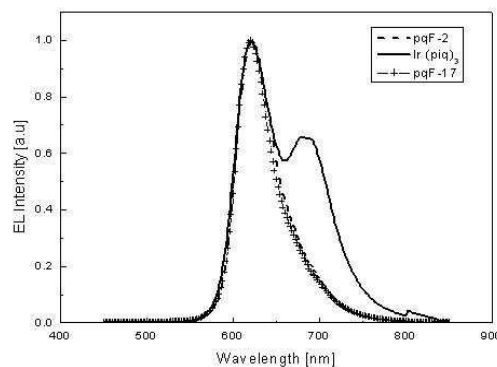
(57) 요약

본 발명은 높은 발광효율을 보이는 유기 발광 화합물과 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



대표도 - 도2



(72) 발명자

최경훈

서울 성북구 길음동 1280-2 길음뉴타운아파트
304-601호

권정수

서울 광진구 군자동 100-109 서원APT 가동 601호

김현

서울 노원구 하계2동 273번지

민병우

서울 성동구 성수1가685-343번지

시상만

서울 관악구 봉천3동 관악현대아파트 117-1403호

한근희

경기 광명시 광명4동 한진아파트 104-1605호

오민영

서울 도봉구 창1동 삼성아파트 111-1801호

이재선

서울 성동구 성수동1가 685-340

곽미영

서울 강남구 청담1동 65 진흥 APT 5-607

임효정

경기 부천시 오정구 고강본동 365-31 새한2차
4-101

남은정

경기 용인시 기흥읍 영덕리 신일아파트 201-601호

박노길

서울 노원구 공릉2동 754번지 삼익2차아파트 201동
303호

김복영

경기 용인시 수지구 상현동 쌍용2차아파트
218-601호

김봉욱

서울특별시 광진구 군자동 99번지 일성파크APT
101-801

김성민

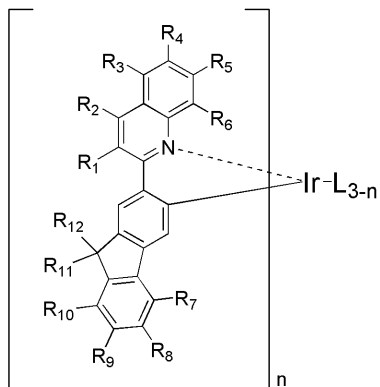
서울특별시 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 10
2호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



L은 유기리간드이며;

R₁ 내지 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, C₆₋₂₀의 아릴기, C₁₋₂₀의 알킬기가 치환된 C₆₋₂₀의 아릴기, C₅₋₂₀의 헤테로 고리 또는 헤테로 아릴기, 케톤기, C₁₋₂₀의 알킬실릴, 아릴실릴, 알킬아릴실릴, 디시아노에틸렌기이거나, 인접한 치환체와 C₂₋₁₀의 알킬렌 또는 융합고리를 포함하는 C₂₋₁₀의 알킬렌으로 연결되어 알킬고리 또는 융합고리를 형성하며, 상기 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기와 C₂₋₁₀의 알킬렌 또는 융합고리를 포함하는 C₂₋₁₀의 알킬렌으로 연결되어 형성되는 알킬고리 또는 융합고리는 하나 이상의 할로젠 또는 페닐기로 치환될 수 있으며;

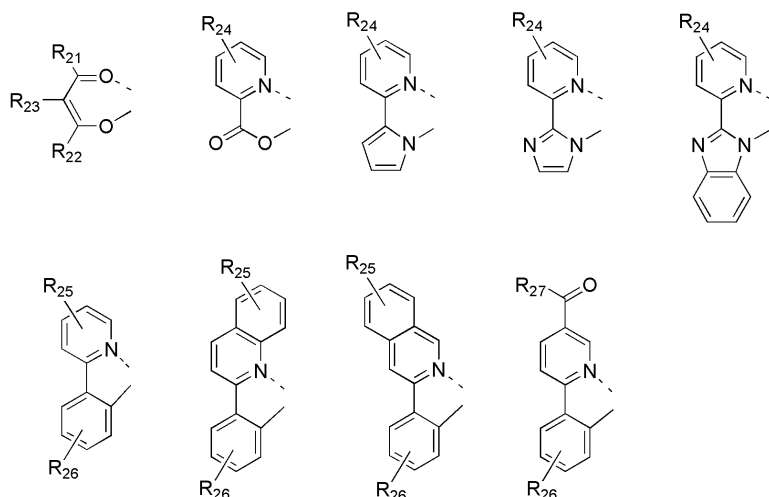
R₁₁ 및 R₁₂은 서로 독립적으로 C₁₋₁₂의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₅₋₁₀시클로알킬기, C₆₋₁₀의 방향족 고리, C₁₋₂₀의 알킬기가 치환된 C₆₋₂₀의 방향족 고리, 또는 C₆₋₂₀의 헤테로 고리 또는 헤테로 방향족 고리이고;

n은 1 내지 3이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

리간드 L은 하기의 구조인 유기 발광 화합물.



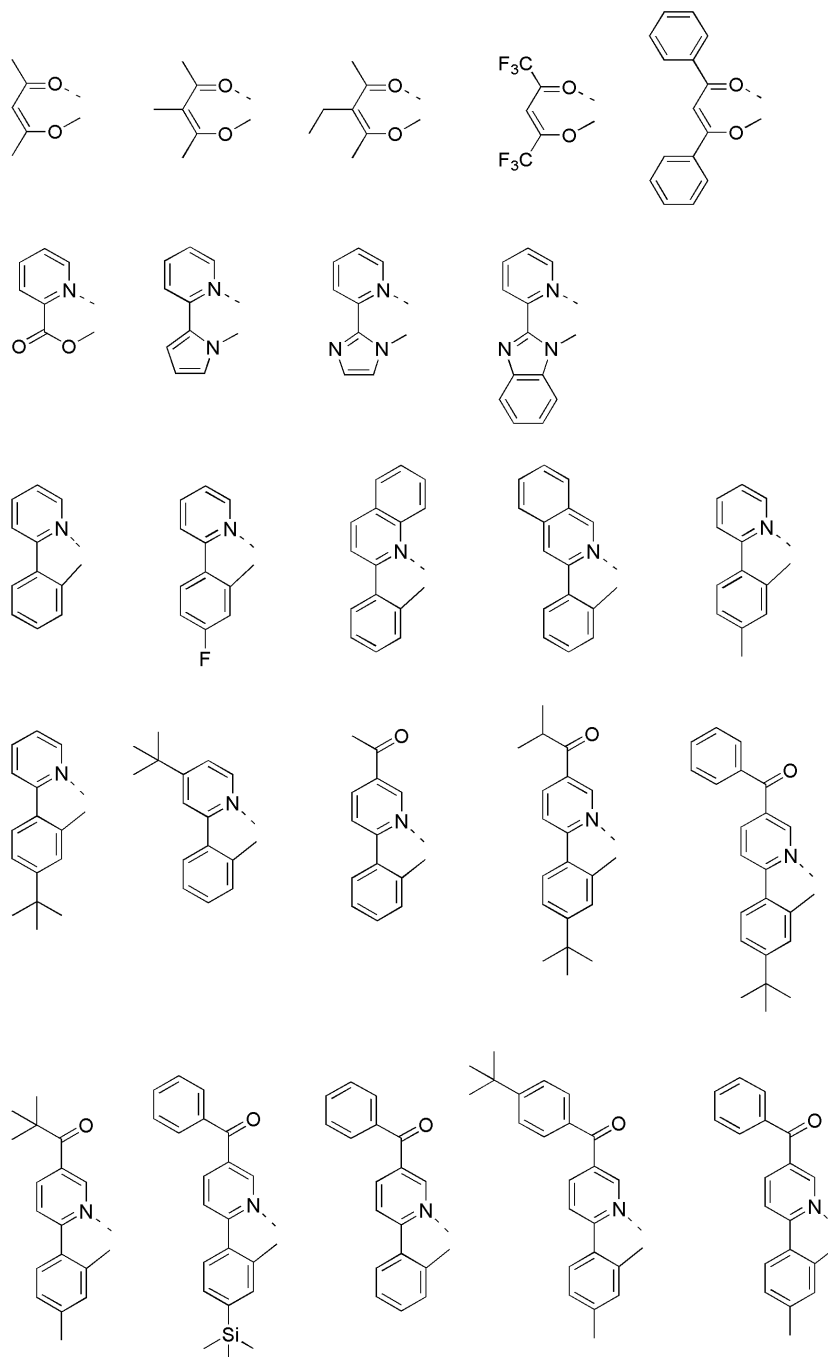
R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₁₋

$_7$ 의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 또는 할로젠이고; R_{23} 내지 R_{26} 은 서로 독립적으로 수소, C_{1-7} 의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C_{1-7} 알킬실릴기 또는 할로젠이며; R_{27} 은 C_{1-7} 의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기 또는 C_{1-7} 의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 또는 할로젠이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

리간드 L은 하기의 구조인 유기 발광 화합물.



청구항 4

제 1 항에 있어서,

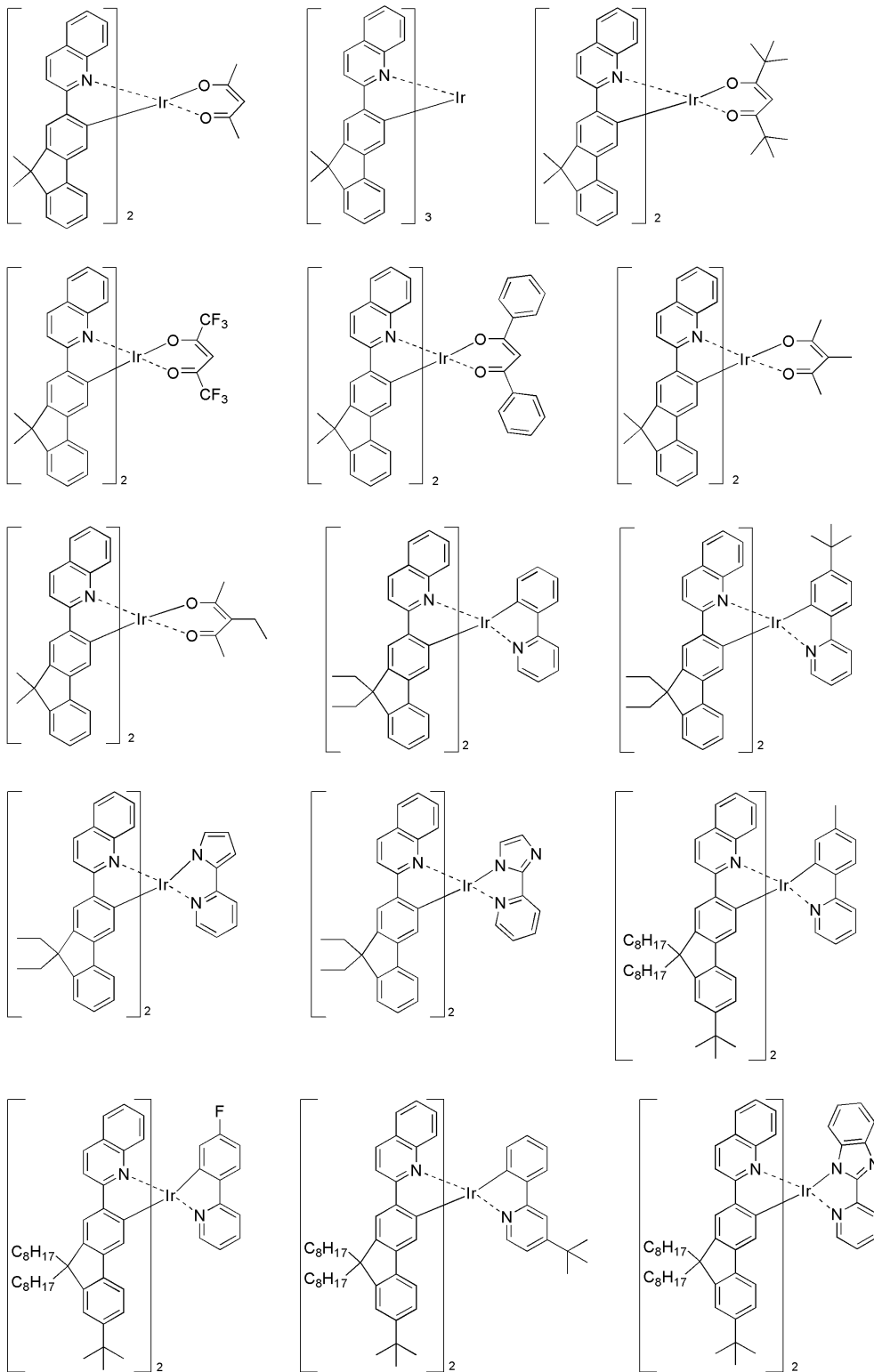
R_1 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, 플로오르, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 트리페닐실릴, 페닐디메틸실릴 또는 페닐이고, R_{11}

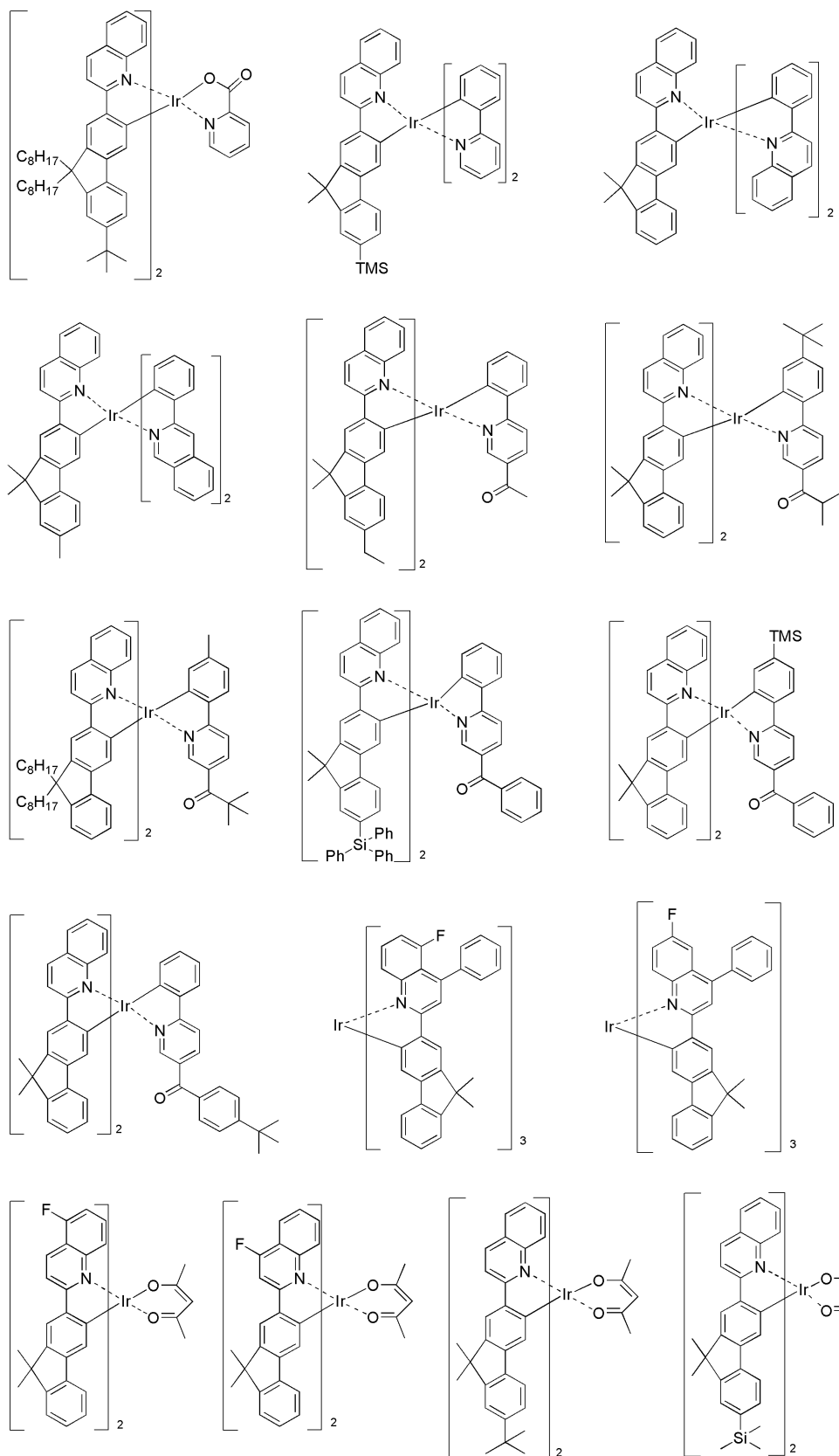
및 R₁₂은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, n-옥틸, 2-에틸헥실인 유기 발광 화합물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 유기 발광 화합물.





청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

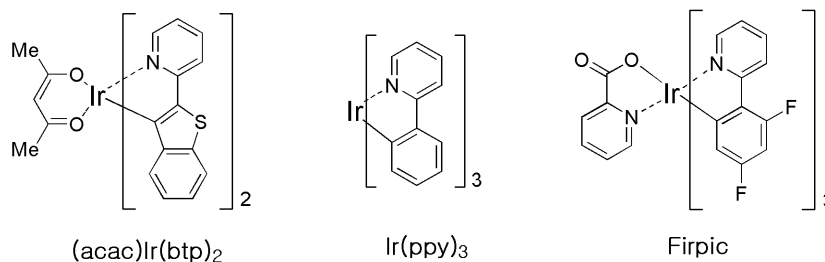
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

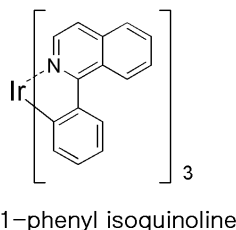
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <11> OLED에서 발광 효율의 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기 발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다.
- <12> 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되어지고 있다.



<13>

- <14> 종래의 적색 인광 재료 중, 좋은 EL 특성을 보이는 재료로 보고된 재료는 몇 가지 보고가 되고 있으나, 아직까지 상용화 수준에 도달한 재료는 아주 미미한 것으로 알려져 있다. 가장 좋은 재료로는 1-phenyl isoquinoline의 이리듐 착물이 있는데, EL 특성이 매우 우수하여 진적색의 색순도 및 고 발광효율을 보이는 것으로 알려져 있다.(참고문헌 : A. Tsuboyama, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(42), 12971-12979)



<15>

- <16> 더구나, 적색 재료의 경우, 수명 상의 큰 문제가 없어 색순도나 발광 효율이 우수하면 상용화가 용이한 경향을 가지고 있다. 따라서 상기의 이리듐 착물은 뛰어난 색순도 및 발광효율로 인해 상용화 가능성이 매우 높은 재료라고 할 수 있다.

- <17> 그러나, 이리듐 착물은 아직 소형 디스플레이 정도에서나 적용이 가능한 재료로 판단되어지며, 실상 중대형 OLED 패널에서 요구되는 EL 특성 수준은 공지된 재료들 보다 더욱 우수해야 하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

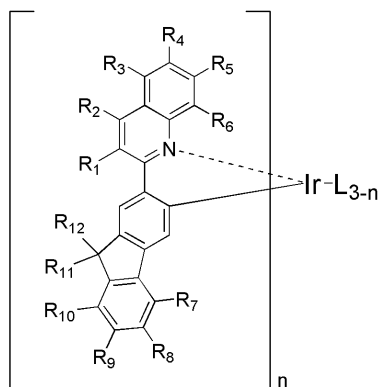
- <18> 따라서, 본 발명은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 기존의 적색 인광 재료보다 특성이 더욱 우수한 골격의 화합물을 제공하는 것이며, 또한 본 발명의 또 다른 목적은 중대형 OLED 패널에 적용가능한 신규한 발광화합물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <19> 본 발명자들은 상기의 종래의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 발광 효율이 뛰어나고 수명이 획기적으로 개선된 유기 EL 소자를 실현하기 위한 새로운 적색 인광 화합물을 발명하게 되었다.

- <20> 따라서 본 발명은 새로운 적색 발광 화합물 및 상기 발광 화합물을 발광층에 채용하는 전기발광소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 적색 발광 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

<21> [화학식 1]



<22>

<23> L은 유기리간드이며;

<24> R₁ 내지 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C₁₋₂₀의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기, C₆₋₂₀의 아릴기, C₁₋₂₀의 알킬기가 치환된 C₆₋₂₀의 아릴기, C₅₋₂₀의 헤테로 고리 또는 헤테로 아릴기, 케톤기, C₁₋₂₀의 알킬실릴, 아릴실릴, 알킬아릴실릴, 디시아노에틸렌기이거나, 인접한 치환체와 C₂₋₁₀의 알킬렌 또는 융합고리를 포함하는 C₂₋₁₀의 알킬렌으로 연결되어 알킬고리 또는 융합고리를 형성하며, 상기 C₁₋₂₀의 알킬기, C₁₋₂₀의 알콕시기 또는 C₆₋₂₀의 아릴기와 C₂₋₁₀의 알킬렌 또는 융합고리를 포함하는 C₂₋₁₀의 알킬렌으로 연결되어 형성되는 알킬고리 또는 융합고리는 하나 이상의 할로젠 또는 페닐기로 치환될 수 있으며;

<25> R₁₁ 및 R₁₂은 서로 독립적으로 C₁₋₁₂의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₅₋₁₀의 시클로알킬기, C₆₋₁₀의 방향족 고리, C₁₋₂₀의 알킬기가 치환된 C₆₋₂₀의 방향족 고리, 또는 C₆₋₂₀의 헤테로 고리 또는 헤테로 방향족 고리이고;

<26> n은 1 내지 3이다.

<27> 상기 R₁ 내지 R₁₀은 서로 독립적으로 수소, 플루오르, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐, 나프타세닐, 2-메틸페닐, 4-메틸페닐, 2-에틸페닐, 2-프로필페닐, 2-t-부틸페닐, 2-메틸나프틸, 4-메틸나프틸, 퓨란, 피리딘, 피롤, 싸이오펜, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 트리페닐실릴, 페닐디메틸실릴, 디시아노에틸렌기이거나, 인접한 치환체와 C₂₋₄의 알킬렌으로 연결되어 5원 내지 7원의 알킬고리를 형성하거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하는 C₂₋₄의 알킬렌으로 연결되어 융합고리를 형성하며, 상기 C₂₋₁₀의 알킬기, C₂₋₄의 알콕시기 또는 C₆₋₁₈의 아릴기와 C₂₋₄의 알킬렌 또는 융합고리를 포함하는 C₂₋₄의 알킬렌으로 연결되어 형성되는 알킬고리 또는 융합고리는 하나 이상의 할로젠 또는 페닐기로 치환될 수 있으며;

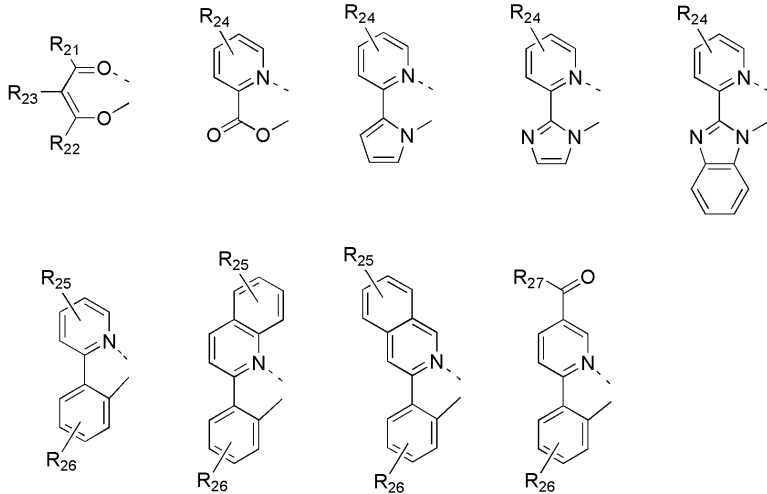
<28> R₁₁ 및 R₁₂은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 2-메틸페닐, 4-메틸페닐, 에틸페닐, 메틸나프틸, 에틸나프틸, 테트라하이드로싸이오펜, 테트라하이드로퓨란, 피롤리딘, 퓨란, 피리딘, 피롤 또는 싸이오펜이고;

<29> n은 1 내지 3이다.

<30> 상기 화학식 1에서 [] 내의 화합물은 이리듐의 주리간드로서 작용을 하며, L은 보조리간드의 역할을 하게 되며, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 상기 보조리간드 L이 없는 n=3 인 트리스 배위(tris-chelated) 착물 구조 이외에 n=2 인 주리간드 : 보조리간드가 2 : 1 인 착물도 포함한다.

<31> 상기 화학식 1의 리간드 L은 하기 화학식 2의 구조를 포함한다.

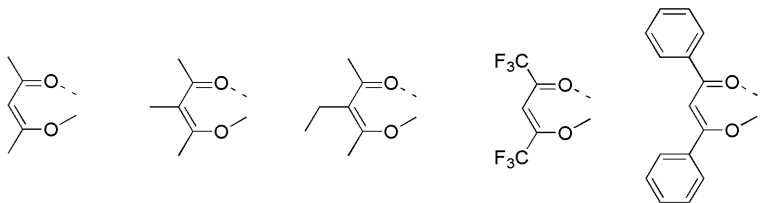
<32> [화학식 2]



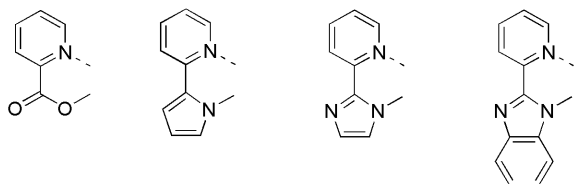
<33>

<34> 상기 구조식에서 R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 또는 할로겐이고; R₂₃ 내지 R₂₆은 서로 독립적으로 수소, C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기, C₁₋₇알킬실릴기 또는 할로겐이며; R₂₇은 C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기 또는 C₁₋₇의 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 또는 할로겐이다.

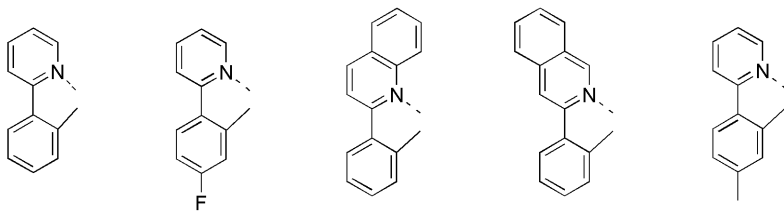
<35> 본 발명에 따른 유기발광화합물에 포함되는 보조리간드 L은 하기의 구조로 예시된다.



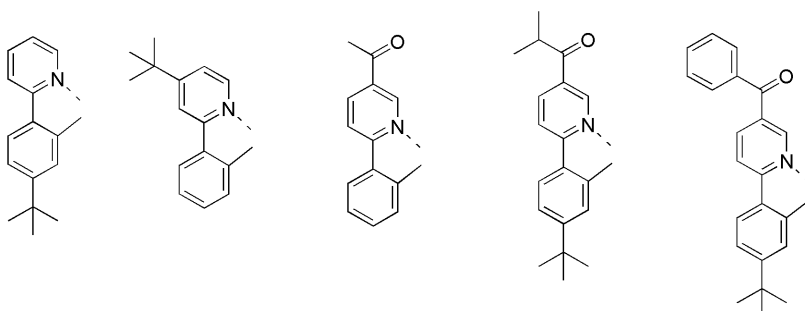
<36>



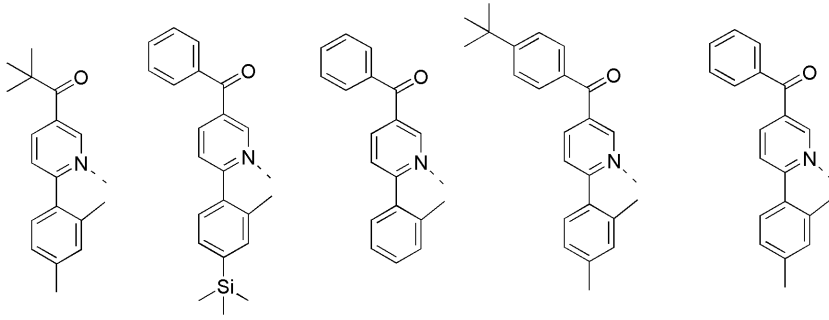
<37>



<38>



<39>



<40>

<41>

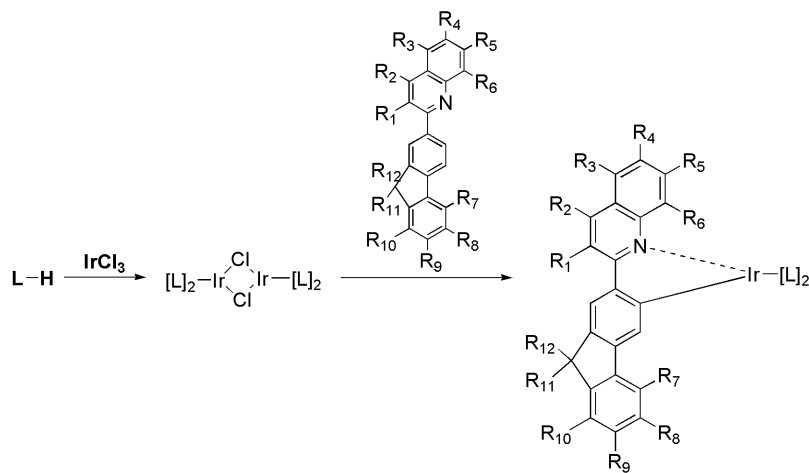
화학식 1 화합물을 구체적으로 예시하면, R_1 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, 플로오르, 트리메틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 트리페닐실릴, 페닐디메틸실릴 또는 페닐이고, R_{11} 및 R_{12} 은 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, n-옥틸, 2-에틸헥실인 화합물이다.

<42>

본 발명에 따른 이리듐 착화합물의 제조방법은 하기 반응식 1 내지 3을 바탕으로 설명한다.

<43>

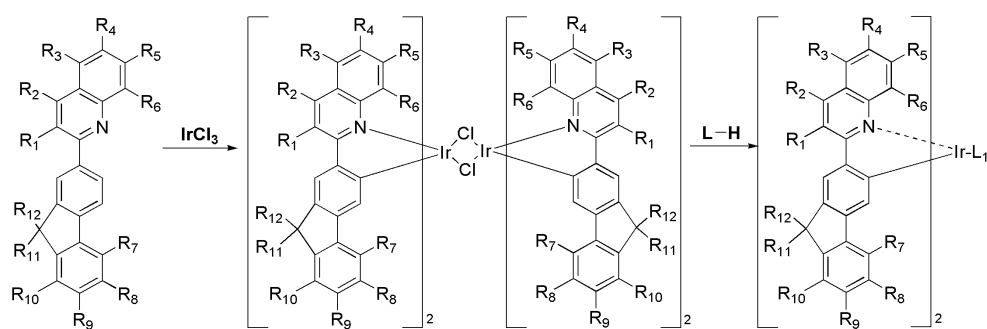
[반응식 1]



<44>

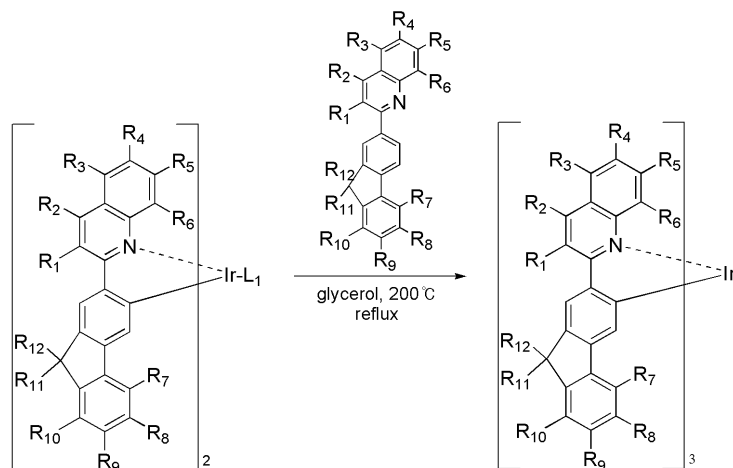
<45>

[반응식 2]



<46>

<47> [반응식 3]



<48>

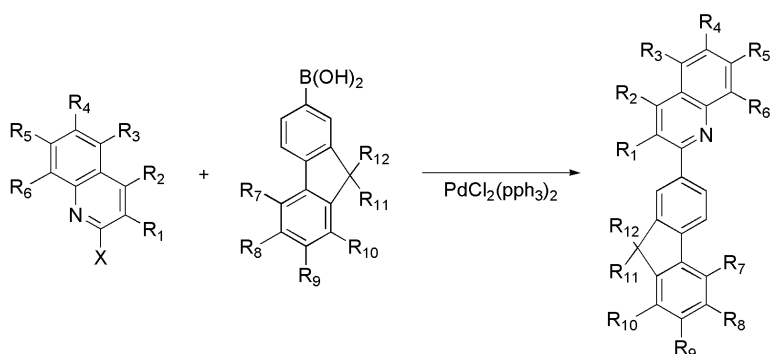
<49> 상기 반응식 1은 화학식 1의 화합물의 $n=1$ 인 경우로, 삼염화이리듐(IrCl_3)과 보조리간드 L인 화학식 2의 화합물을 1 : 2~3 몰의 비율로 용매에 혼합하여 환류시킨 후 디이리듐 다이머를 분리한다. 상기의 반응단계에서의 용매는 알콜 또는 알콜/물 혼합용매가 바람직하며, 그 예로 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에탄올/물 혼합용매가 사용된다. 분리된 디이리듐 다이머는 주리간드인 화학식 1의 화합물을 유기용매에 함께 혼합하여 가열하여 최종 생성물로 주리간드 : 보조리간드가 1 : 2인 유기 발광 이리듐 화합물을 제조한다. 이때 AgCF_3SO_3 , Na_2CO_3 , NaOH 등을 유기용매 2-에톡시에탄올, 2-메톡시에틸에테르에 함께 혼합하여 반응시킨다.

<50> 상기 반응식 2는 화학식 1의 화합물의 $n=2$ 인 경우이며, 삼염화이리듐(IrCl_3)과 주리간드로 화학식 1의 화합물을 1 : 2~3 몰의 비율로 용매에 혼합하여 환류시킨 후 디이리듐 다이머를 분리한다. 상기의 반응단계에서의 용매는 알콜 또는 알콜/물 혼합용매가 바람직하며, 그 예로 2-에톡시에탄올, 2-에톡시에탄올/물 혼합용매가 사용된다. 분리된 디이리듐 다이머는 보조리간드 L인 화학식 2의 화합물을 유기용매에 함께 혼합하여 가열하여 최종 생성물로 주리간드 : 보조리간드가 2 : 1인 유기 발광 이리듐 화합물을 제조한다. 최종 생성물의 주리간드인 화학식 1의 화합물 리간드와 보조리간드 L은 그 조성비에 따라 반응하는 몰비를 적절히 결정하여 사용하며 이때 AgCF_3SO_3 , Na_2CO_3 , NaOH 등을 유기용매 2-에톡시에탄올, 2-메톡시에틸에테르, 1,2-디클로로에탄에 함께 혼합하여 반응시킨다.

<51> 상기 반응식 3은 화학식 1의 화합물의 $n=3$ 인 경우이며, 상기 반응식 2에서 제조된 이리듐 착화합물과 주리간드로 사용된 화학식 1의 화합물을 1 : 2~3 몰의 비율로 글리세롤에 혼합하여 환류시켜 3개의 주리간드가 배워진 유기 발광 이리듐 착화합물을 제조한다.

<52> 본 발명에서 주리간드로 사용되는 화학식 1의 화합물은 공지의 방법을 바탕으로 하기의 반응식 4로 제조할 수 있다.

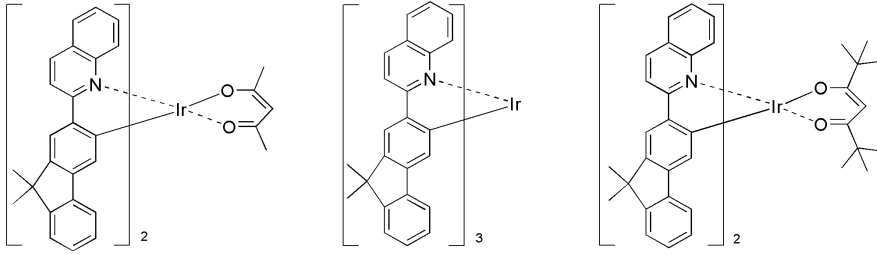
<53> [반응식 4]



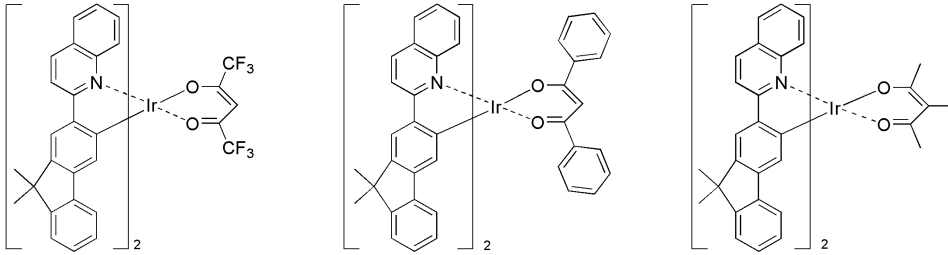
<54>

<55> 2-할로젠 퀴놀린 유도체와 플루오레닐 보론산 유도체로부터 다양한 치환체를 가진 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다.

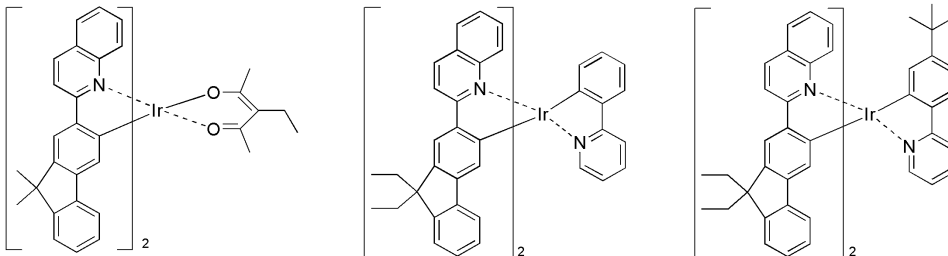
<56> 상기 반응식에 따라 제조된 화학식 1의 화합물 구조는 다음과 같다.



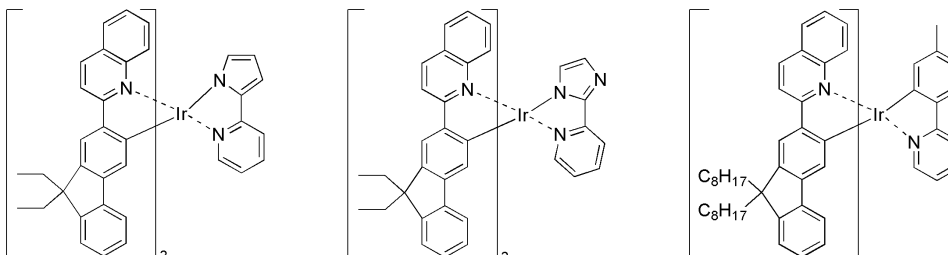
<57>



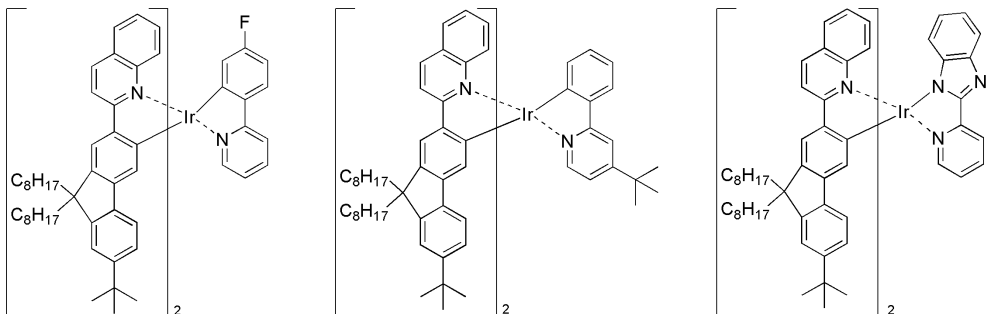
<58>



<59>

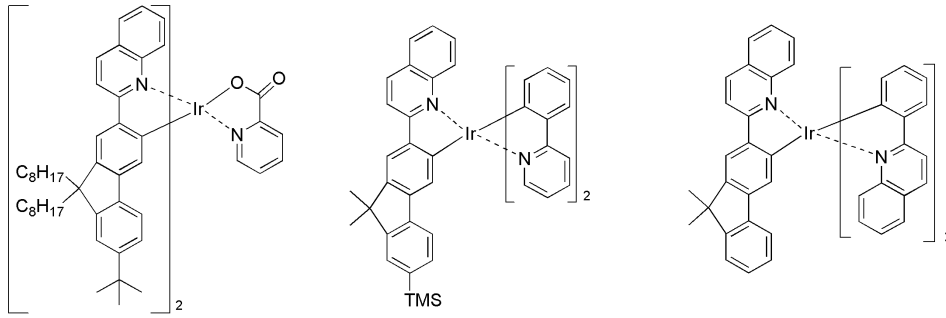


<60>

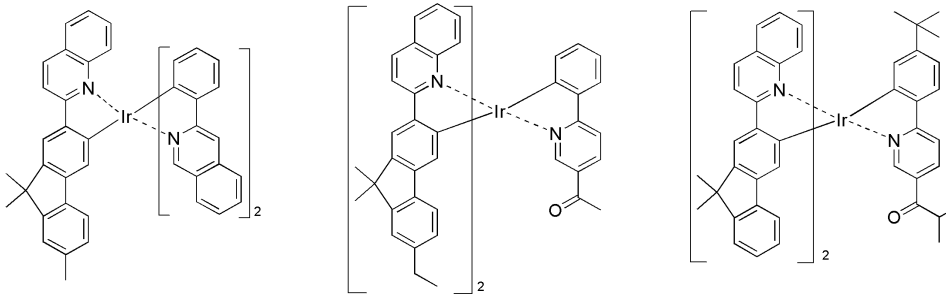


<61>

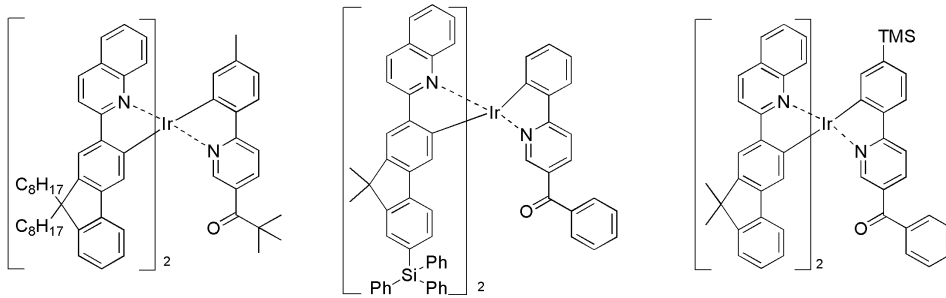
<62>



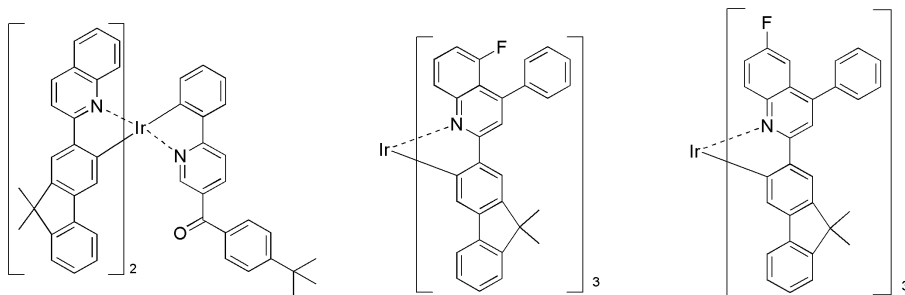
<63>



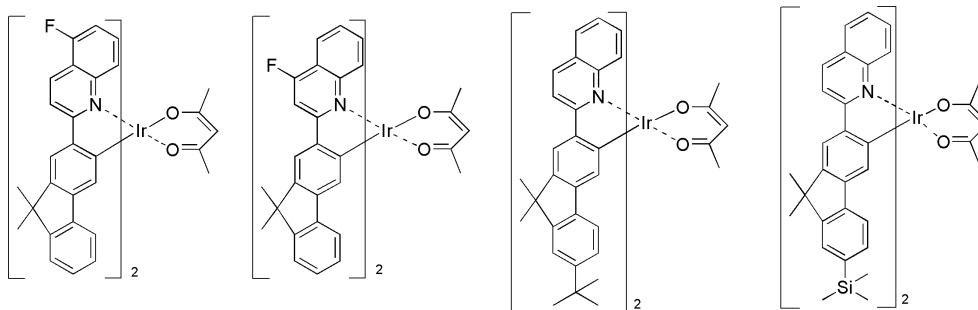
<64>



<65>



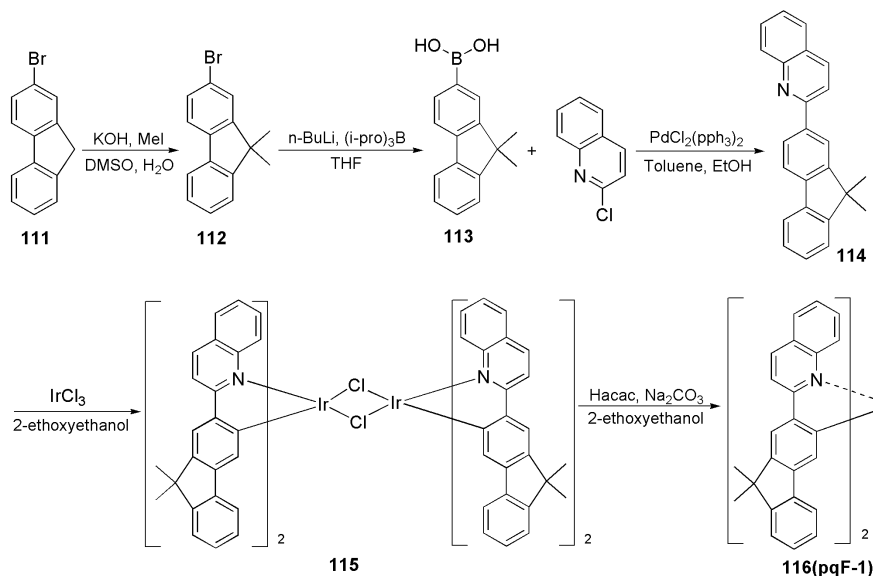
<66>



<67>

이하에서, 본 발명을 실시예에 의거하여 본 발명에 따른 신규한 유기 발광 화합물의 제조방법을 예시한다. 그러나, 하기의 실시예들은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 여기에 국한되는 것은 아니다.

<68> [제조예 1] pqF-1(화합물 116)의 제조



<69>

<70> 화합물 112의 제조

<71> 화합물 111인 2-브로모플루오렌(2-bromofluorene) 5.0 g(20.0 mmol), 수산화칼륨 9.2 g(0.16 mol)을 디메틸설폭시드(DMSO) 80 mL에 넣은 후 증류수 12 mL를 적가한 다음 상기 반응물에 천천히 요오도메탄(methyl iodide) 11 g(81.5 mmol)을 첨가하고 25 °C에서 12 시간 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 후, 상기 반응 혼합물에 증류수 100 mL를 가한 후 디클로로메탄 100 mL로 추출, 감압 건조하여 화합물 112 5.6 g(20.0 mmol)을 얻었다.

<72> 화합물 113의 제조

<73> 5.6 g(20.0 mmol)의 화합물 112를 THF 100 mL에 넣고, -78 °C에서 n-부틸리튬(2.5 M in n-Hexane) 12 mL(30.7 mmol)를 천천히 첨가하여 2 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합액에 이소프로필보레이트((i-pro)B) 9.4 mL(41 mmol)을 천천히 적가한 뒤, 12 시간 동안 교반시키고 1 N HCl 20 mL를 첨가하여 반응을 종료시켰다. 반응이 종료된 후, 반응 혼합물을 농축, 감압 건조하여 화합물 113 3.3 g(13.7 mmol)을 얻었다.

<74> 화합물 114의 제조

<75> 3.3 g(13.7 mmol)의 화합물 113과 2-클로로퀴놀린(2-chlororquinoline) 2.3 g(13.7 mmol)을 톨루엔 50 mL, 에탄올 25 mL에 넣고, PdCl₂(PPh₃)₂ 0.3 g(0.4 mmol), 2 M 탄산나트륨 25 mL를 첨가하여 5 시간 동안 130°C에서 환류시켰다. 환류가 끝난 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 114 3 g(9.3 mmol)을 얻었다.

<76> 화합물 115의 제조

<77> 3 g(9.3 mmol)의 화합물 114와 염화이리듐(IrCl₃) 1.4 g(4.7 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수 (3:1) 혼합 용매 80 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130°C에서 환류시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 115 3.4 g(1.9 mmol)을 얻었다.

<78> 화합물 116의 제조

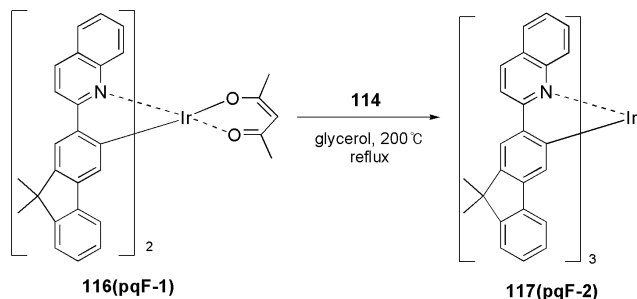
<79> 3.4 g(1.9 mmol)의 화합물 115를 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.38 g(3.8 mmol)에 넣고, 탄산나트륨 1.0 g(9.5 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 40 mL에 넣고 4 시간 동안 90°C로 가열시켰다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 100 mL로 추출, 감압 농축하였다. 농축잔사를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =15 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 50 mL 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-1(화합물 116) 2.5 g(2.7 mmol, 총 수율 30 %)을 수득하였다.

<80> mp. > 270 °C

<81> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 6.1(s, 1H), 2.30(s, 3H), 1.71(s, 3H), 1.6(s, 12H).

<82> MS/FAB : 931(found), 932.15(calculated)

<83> [제조예 2] pqF-2(화합물 117)의 제조



<84>

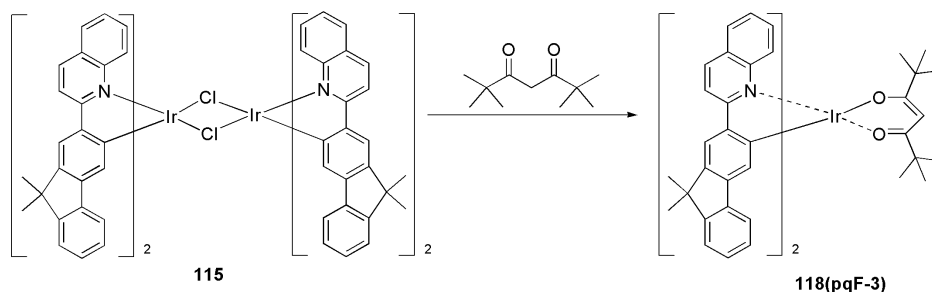
<85> 상기 제조예 1에서 제조된 pqF-1(화합물 116) 1 g(1 mmol)과 화합물 114 943 mg (3 mmol)을 글리세롤 30 mL에 넣고 24시간동안 220°C로 환류교반 시켰다. 교반이 끝난 후 반응 혼합물에 1N 염산 수용액 50 mL를 첨가하여 고체 침전물을 여과한 후 디클로로메탄 100 mL로 추출, 감압 농축하였다. 농축잔사를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =20 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 50 mL의 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-2(화합물 117) 0.1 g(0.87 mmol, 수율 30%)을 수득하였다.

<86> mp. > 320°C

<87> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, H), 8.0-7.95(m, 2H), 7.81-7.71(m, 2H), 7.65-7.61(m, 2H), 7.55(d, 1H), 7.44-7.42(m, 2H), 7.35-7.30(m, 2H), 1.6(s, 6H).

<88> MS/FAB : 1154.4(found), 1154.4(calculated)

<89> [제조예 3] pqF-3(화합물 118)의 제조



<90>

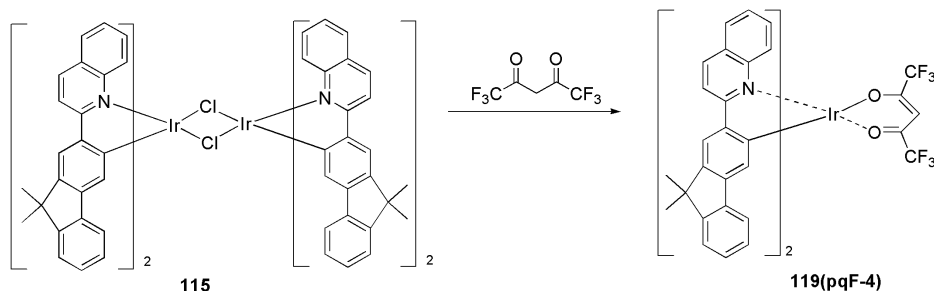
<91> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 0.5 g(0.28 mmol)과 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) 0.12 mL(0.59 mmol), 탄산나트륨 0.12 g(1.1 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 5 mL에 넣고 6시간동안 환류교반시킨 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 100 mL로 추출, 감압 농축하였다. 농축잔사를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =20 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 50 mL의 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-3(화합물 118) 29 mg(0.03 mmol, 수율 13%)을 수득하였다.

<92> mp. > 270 °C

<93> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 6.1(s, 1H), 1.6(s, 12H), 1.19(s, 18H).

<94> MS/FAB : 1014.4(found), 1016.3(calculated)

<95> [제조예 4] pqF-4(화합물119)의 제조



<96>

<97> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 0.5 g(0.28 mmol)과 1,1,1,5,5,5-헥사플루오로펜탄-2,4-디온(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione) 0.084 mL (0.594 mmol), 탄산나트륨 0.12 g (1.13 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 5 mL에 넣고 6시간동안 90℃에서 환류교반시킨 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 20 mL로 추출, 감압 농축하였다. 농축잔사를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =15 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 40 mL의 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-4(화합물 119) 22 mg(0.02 mmol, 수율 5.1%)을 수득하였다.

<98>

mp. > 290℃

<99>

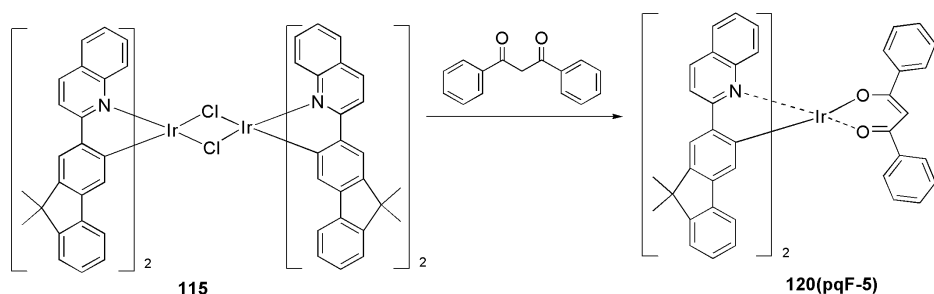
^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 6.1(s, 1H), 1.6(s, 12H).

<100>

MS/FAB : 1041.2(found), 1040.08(calculated)

<101>

[제조예 5] pqF-5(화합물 120)의 제조



<102>

<103>

상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 0.5 g(0.28 mmol)과 1,3-디페닐프로판-1,3-디온(1,3-diphenylpropane-1,3-dione) 133 mg (0.59 mmol), 탄산나트륨 0.12 g(1.13 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 5 mL에 넣고 6시간동안 환류교반시킨 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 20 mL로 추출, 감압 농축하였다. 농축잔사를 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =18 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 40 mL의 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-5(화합물 120) 31 mg(0.03 mmol, 수율 7%)을 수득하였다.

<104>

mp. >310 ℃

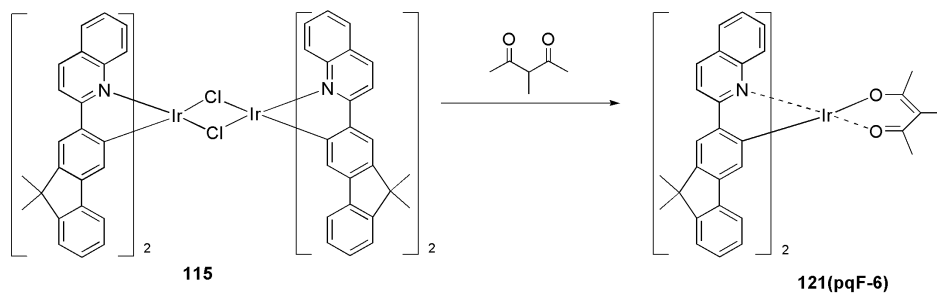
<105>

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, 2H), 8.01- 7.95(m, 4H), 7.84- 7.81(m, 4H), 7.71-7.68(m,4H), 7.61(m, 2H), 7.55-7.53(m, 3H), 7.44-7.36(m, 8H) ,7.29-7.27(m, 4H),7.2-7.16(m, 3H) , 6.3(s,1H), 1.6(s, 6H)

<106>

MS/FAB : 1057.3(found), 1056.28(calculated)

<107> [제조예 6] pqF-6(화합물 121)의 제조



<108>

<109> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 0.3 g(0.17 mmol)과 3-메틸펜탄-2,4-디온(3-methylpentane-2,4-dione) 40 mg (0.351 mmol), 탄산나트륨 72 mg(0.68 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 5 mL에 넣고 6시간동안 90℃로 환류교반시킨 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 20 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =10 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 40 mL 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-6(화합물 121) 20 mg(0.021 mmol, 수율 6.2%)을 수득하였다.

<110>

mp. >270℃

<111>

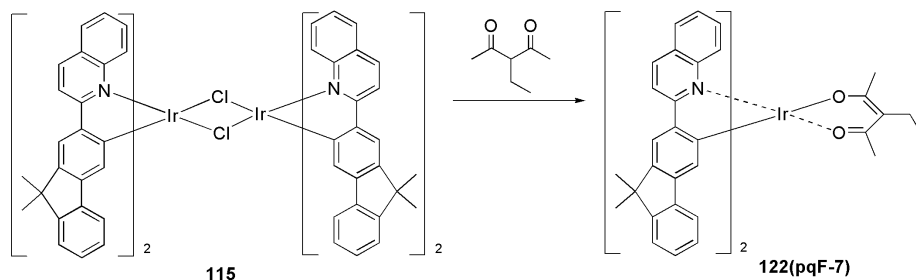
^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 2.3(s, 3H), 1.9(s, 3H), 1.7(s, 3H), 1.6(s, 12H).

<112>

MS/FAB : 947.3(found), 946.16(calculated)

<113>

[제조예 7] pqF-7(화합물 122)의 제조



<114>

<115> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 0.3 g(0.17 mmol)과 3-에틸펜탄-2,4-디온(3-ethylpentane-2,4-dione) 45 mg (0.351 mmol), 탄산나트륨 72 mg(0.68 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 5 mL에 넣고 6시간동안 90℃에서 환류교반시켰다. 교반이 완료된 후, 생성된 고체 침전물을 여과하고 디클로로메탄 20 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =10 :1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 40 mL 혼합 용매로 재결정하여, 표제화합물인 암적색 고체의 pqF-7(화합물 122) 20 mg(0.02 mmol, 수율 14%)을 수득하였다.

<116>

mp. >270℃

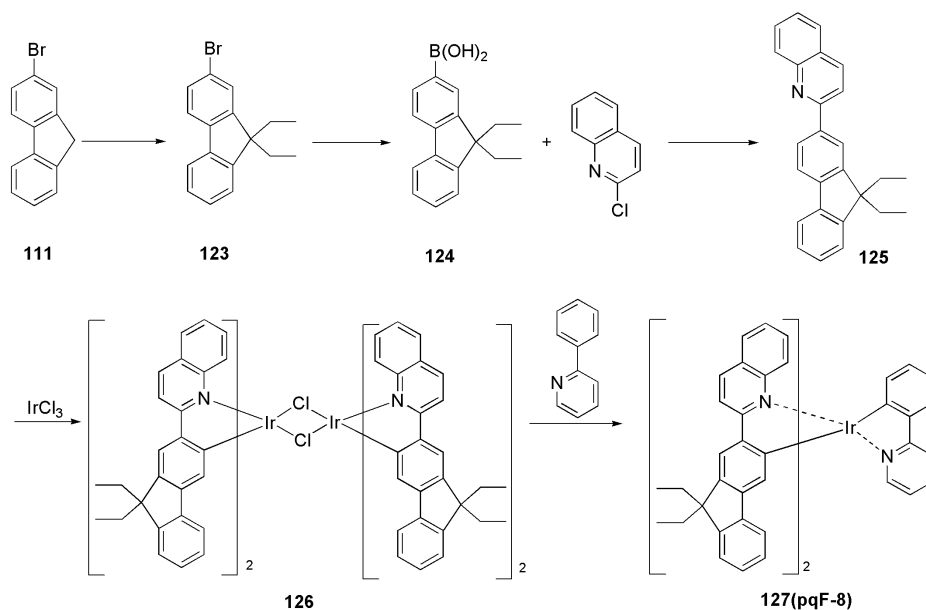
<117>

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 2.3(s, 3H), 2.1(q, 2H), 1.7(s, 3H), 1.6(s, 12H), 1(t, 3H).

<118>

MS/FAB : 961.3(found), 960.19(calculated)

<119> [제조예8] pqF-8(화합물 127)의 제조



<120>

<121> 화합물 123의 제조

<122> 화합물 111인 2-브로모플루오렌(2-Bromofluorene) 10 g (40.8 mmol)을 디에틸에테르 100 mL에 용해시킨 후 -78 °C에서 n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5M in n-Hexane) 40.8 mL(102 mmol)를 천천히 적가하여 2시간동안 교반하고 브로모에탄(bromoethane) 16g (143 mol)을 천천히 첨가한 다음 25°C로 온도를 유지시키면서 12시간동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 증류수 200 mL을 가하고 디클로로메탄 200 mL로 추출 및 감압 건조하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 20 : 1)로 생성물을 분리한 후 건조시켜 화합물 123 9.8 g을 얻었다.

<123>

<124> 화합물 124의 제조

<125> 9.8 g(32.5 mmol)의 화합물 123를 THF 200 mL에 넣고, -78 °C에서 n-부틸리튬(2.5 M in n-Hexane) 20 mL(48.8 mmol)를 천천히 첨가하여 2 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합액에 이소프로필보레이트((i-pro)₃B) 15 mL(65 mmol)을 천천히 적가한 뒤, 12 시간 동안 교반시키고 1 N HCl 40 mL를 첨가하여 반응을 종료시켰다. 반응이 종료된 후, 반응 혼합물을 농축, 감압 건조하여 화합물 124 5.2 g(19.5 mmol)을 얻었다.

<126>

<127> 화합물 125의 제조

5.2 g(19.5 mmol)의 화합물 124과 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 3.5 g(21.4 mmol)을 톨루엔 80 mL, 에탄올 40 mL에 넣고, PdCl₂(PPh₃)₂ 0.4 g(0.6 mmol), 2 M 탄산나트륨 40 mL를 첨가하여 5 시간 동안 130°C에서 환류시켰다. 환류가 끝난 후 상온으로 냉각시키고 증류수를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 125 5.5 g(15.6 mmol)을 얻었다.

<128>

<129> 화합물 126의 제조

5.5 g(15.6 mmol)의 화합물 125와 염화이리듐(IrCl₃) 2.1 g(7 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수(3:1) 혼합 용매 120 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130°C에서 환류시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 126 4.8 g(2.6 mmol)을 얻었다.

<130>

<131> 화합물 127의 제조

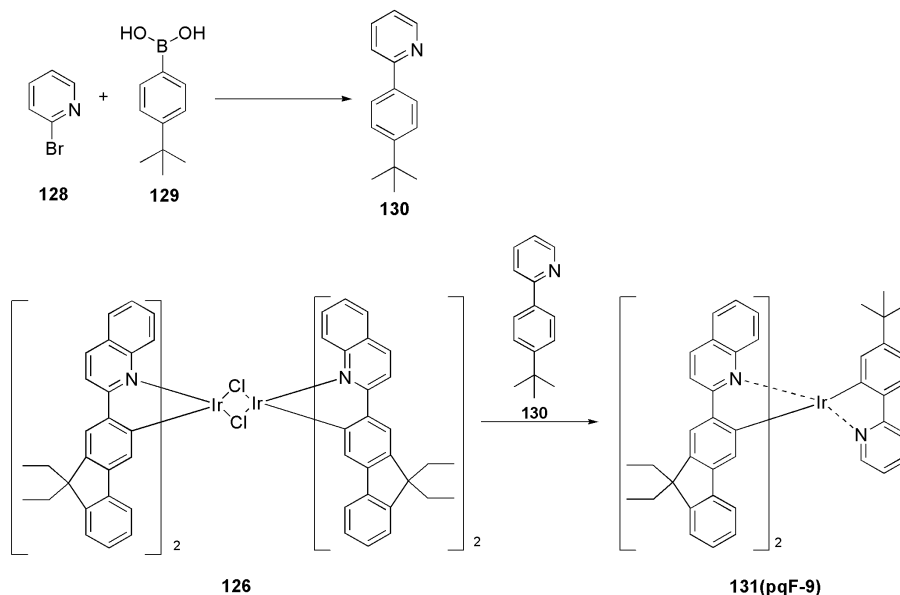
상기 제조예 1의 화합물 113, 화합물 114 및 화합물 115의 제조방법과 동일한 방법으로 얻은 화합물 126 1 g(0.56 mmol), 2-페닐피리딘(2-phenylpyridine) 0.26 g(1.7 mmol), AgCF₃SO₃ 0.44 g(1.7 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 20 mL을 사용하여 표제화합물인 선휘색 결정의 pqF-8(화합물 127) 90.2 mg(0.02 mmol, 총수율 18%)을 수득하였다.

<132> mp. >300℃

<133> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.3(s, 2H), 8.0-7.95(m, 5H), 7.85(d, J = 8 Hz, 2H), 7.7-7.68(m, 4H), 7.6-7.55(m, 5H), 7.46-7.4(m, 5H), 7.35-7.28(m, 7H), 6.8(t, J = 6.5 Hz, 1H), 1.9(q, 4H), 0.9(t, 6H).

<134> MS/FAB : 1041.4(found), 1043.32(calculated)

<135> [제조예 9] pqF-9(화합물 131)의 제조



<136>

<137> 화합물 130의 제조

<138> 화합물 128인 2-브로모피리딘(2-Bromopyridine) 1 g(6.3 mmol), 화합물 129인 4-tert-부틸페닐보로닉 산(4-tert-butylphenylboronic acid) 1.1 g(6.9 mmol), 톨루엔(30 mL), 에탄올 (15 mL), 2M 탄산나트륨(15 mL) 및 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.13 g(0.19 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1의 화합물 114의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 130 0.93 g(4.41 mmol)을 얻었다.

<139> 화합물 131의 제조

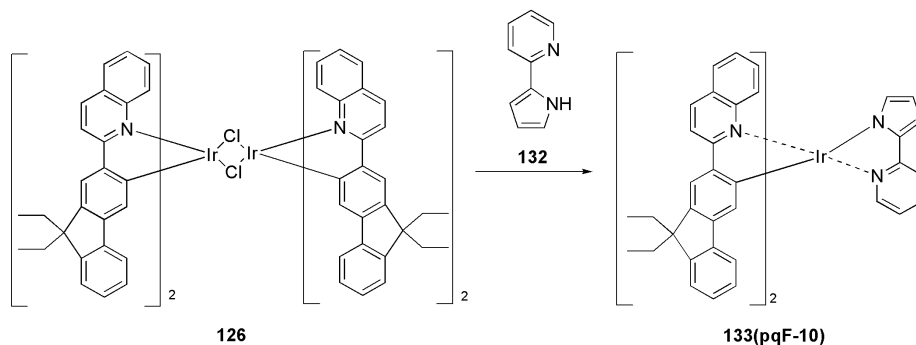
<140> 화합물 126 1 g(0.56 mmol), 화합물 128 189 mg(1.08 mmol), AgCF_3SO_3 0.28 g(1.08 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 15 mL를 사용하여 상기 제조예 8과 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-9(화합물 131) 90.2 mg(0.2 mmol, 수율 3%)을 수득하였다.

<141> mp. >300℃

<142> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.3(s, 2H), 8.0-7.95(m, 5H), 7.85(d, J = 8 Hz, 2H), 7.7-7.68(m, 4H), 7.6-7.55(m, 5H), 7.46- 7.42(m, 5H), 7.36-7.28(m, 6H), 6.8(t, J = 6.5 Hz, 1H), 1.9(q, 4H), 1.4(s, 9H), 0.9(t, 6H).

<143> MS/FAB : 1100.4(found), 1099.43(calculated)

<144> [제조예 10] pqF-10(화합물 133)의 제조



<145>

<146> 상기 제조예 8에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 126 0.3 g(0.16 mmol)과 화합물 132인 2-피롤-피리딘(2-Pyrrole-pyridine) 70 mg (0.49 mmol) 및 1,2-디클로로 에탄(1,2-dichloroethane) 10 mL를 사용하여 상기 제조예 8과 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-10(화합물 133) 80 mg(0.08 mmol, 수율 23%)을 수득하였다.

<147>

mp. >290℃

<148>

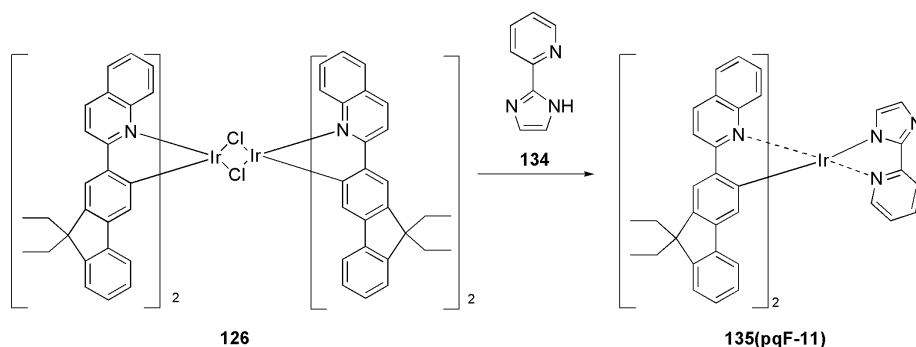
^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.66(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.3(s, 2H), 8.0(s, 2H), 7.92(d, 2H), 7.83-7.81(m, 3H), 7.7-7.68(m, 4H), 7.6-7.55(m, 5H), 7.42-7.4(m, 4H), 7.36-7.28(m, 5H), 6.5(d, J = 6.0 Hz, 1H), 6(m, 2H), 1.9(q, 4H), 0.9(t, 6H).

<149>

MS/FAB : 1030.4(found), 1032.3(calculated)

<150>

[제조예 11] pqF-11(화합물 135)의 제조



<151>

<152> 상기 제조예 8에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 126 0.3 g(0.16 mmol), 화합물 134인 2-이미다졸-피리딘(2-imidazole-pyridine) 70 mg (0.49 mmol) 및 1,2-디클로로 에탄(1,2-dichloroethane) 10 mL를 사용하여 상기 제조예 8과 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-11(화합물 135) 80 mg(0.08 mmol, 수율 22%)을 수득하였다.

<153>

mp. >290℃

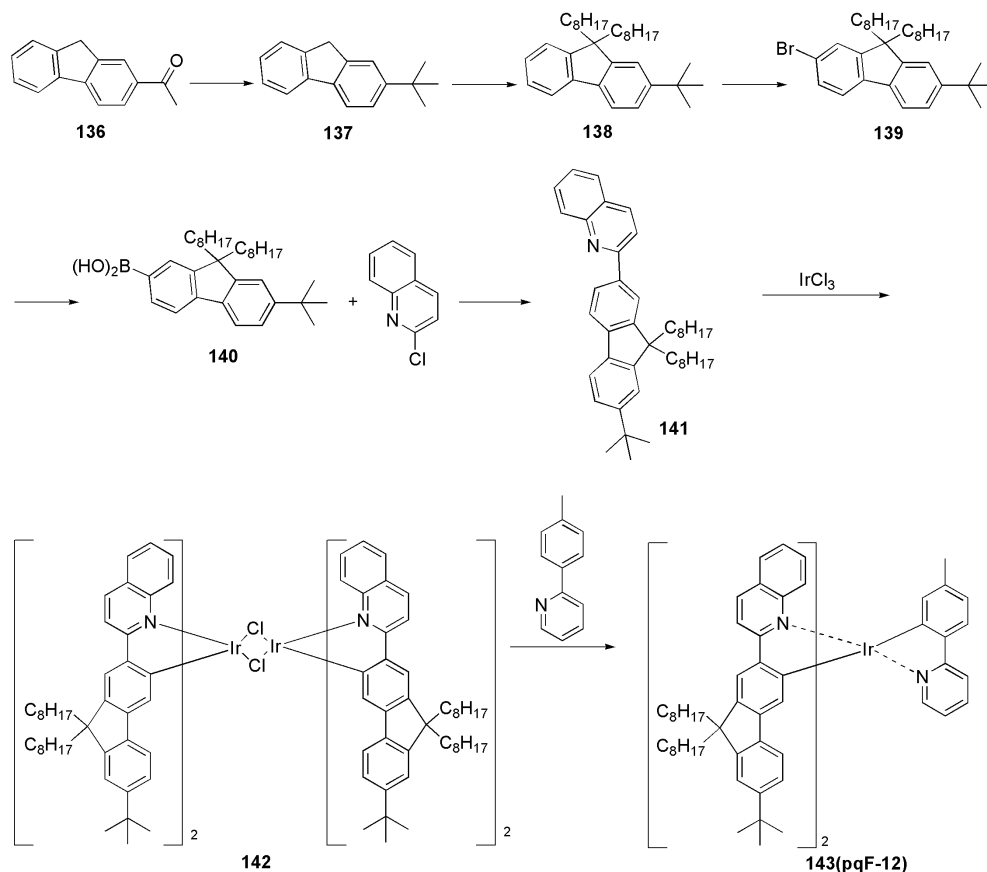
<154>

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.66(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.3(s, 2H), 8.0(d, 2H), 7.92(s, 2H), 7.83-7.81(m, 3H), 7.7-7.68(m, 4H), 7.6-7.55(m, 5H), 7.42-7.4(m, 4H), 7.36-7.28(m, 5H), 7.1(m, 2H), 1.9(q, 4H), 0.9(t, 6H).

<155>

MS/FAB : 1031.4(found), 1033.29(calculated).

<156> [제조예 12] pqF-12(화합물 143)의 제조



<157>

<158> 화합물 137의 제조

<159> 화합물 136인 2-아세틸플로렌(2-acetylfluorene) 20 g(408 mmol)을 톨루엔 500 mL에 녹인 뒤 트리메틸알루미늄(AlMe_3) 14 g(12 mmol)를 첨가하고 10시간동안 환류교반시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 뒤 차가운 1N 염산 용액 200 mL를 천천히 첨가하였다. 상기 반응액에 증류수 200 mL를 가하고 디클로로메탄 200 mL로 추출 및 감압 농축하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 15 : 1)로 분리한 후 건조시켜 화합물 137 12 g(54 mmol)을 얻었다.

<160> 화합물 138의 제조

<161> 화합물 137 12 g(54 mmol)을 디에틸에테르 300 mL에 녹인 뒤 -78°C 에서 n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 54 mL(135 mmol)를 천천히 첨가하고 -78°C 를 유지하면서 2시간동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합물에 n-브로모옥탄(bromooctane) 36.5 g (189 mmol)을 천천히 적가하고 25°C 로 온도를 유지하면서 12시간동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합물에 증류수 50 mL를 가하고 클로로포름 300 mL로 추출 및 감압 농축하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 12 : 1)로 생성물을 분리하여 화합물 138 21 g(47 mmol)을 얻었다.

<162> 화합물 139의 제조

<163> 화합물 138 21 g(47 mmol)을 디클로로메탄 500 mL에 용해시키고 0°C 에서 브롬 8.26 g(51.7 mmol)을 천천히 적가하고, 25°C 에서 12시간동안 교반하였다. 교반이 끝난 후, 반응 혼합물에 1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 수용액 1 L를 첨가 후 에틸 아세테이트로 추출, 건조시켜 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 8 : 1)로 분리한 후 건조시켜 화합물 139 20 g (38 mmol)을 얻었다.

<164> 화합물 140의 제조

<165> 화합물 139 20 g(38 mmol)을 테트라히드로퓨란 400 mL를 넣고 -78°C 에서 n-부틸리튬(n-BuLi, 1.6 M in n-Hexane) 35.6 mL(57 mmol)을 천천히 첨가하고 -78°C 를 유지하면서 2시간동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후 이 소프로필 보레이트($\text{i-}n\text{-}pr_3\text{B}$) 14.3 g(76 mmol)을 첨가하고 25°C 의 온도를 유지하면서 12시간동안 교반시켰다. 상기 혼합 반응물에 증류수 100 mL를 가하고 디클로로메탄 200 mL으로 추출, 건조시켜 n-헥산 1 L을 넣어 생성된

결정을 감압 여과하여 화합물 140 12.1 g(24.7 mmol)을 얻었다.

<166> 화합물 142의 제조

<167> 화합물 140을 이용하여 상기 제조에 1의 화합물 114, 화합물 115의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 142 2 g(0.7 mmol)을 얻었다.

<168> 화합물 143의 제조

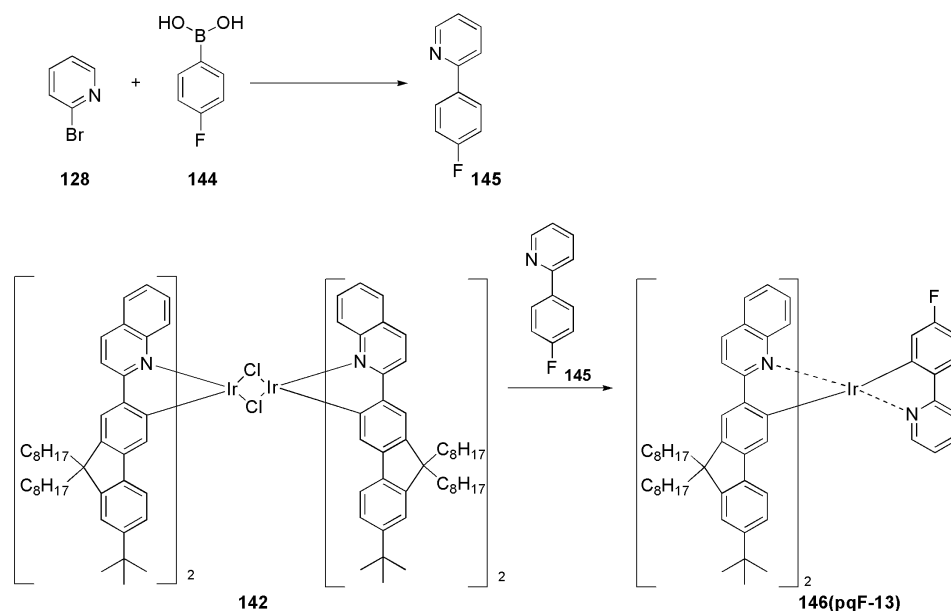
<169> 화합물 142 2 g(0.7 mmol)와 2-파라 톨리피리딘(2-p-tolylpyridine) 355 mg(2.1 mmol), AgCF_3SO_3 540 mg(2.1 mmol), 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 20 mL을 이용하여 상기 제조에 10과 동일한 방법으로 표제 화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-12(화합물 143) 0.32 g(0.2 mmol, 수율 3%)을 수득하였다.

<170> mp. > 340°C

<171> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.28(s, 2H), 8-7.94(m, 4H), 7.86-7.84(m, 3H), 7.71-7.67(m, 4H), 7.6-7.56(m, 5H), 7.46-7.43(m, 5H), 7.38(d, 2H), 7.1-6.99(m, 3H), 3.3(s, 8H), 2.38(s, 3H), 1.8(s, 8H), 1.33-1.30(m, 58H), 1(s, 12H).

<172> MS/FAB : 1506.9(found), 1506.2(calculated).

<173> [제조예 13] pqF-13(화합물 146)의 제조



<174> 화합물 145의 제조

<175> 화합물 128인 2-브로모피리딘(2-Bromopyridine) 1 g (6.3 mmol), 화합물 144인 4-플루오로페닐보론산(4-fluorophenylboronic acid) 0.97 g(6.9 mmol), 톨루엔 30 mL, 에탄올 15 mL, 2 M 수산화 나트륨수용액(15 mL) 및 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.13 g(0.19 mmol)을 사용하여 상기 제조에 1의 화합물 114의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 145 0.98 g(5.65 mmol)을 얻었다.

<176> 화합물 146의 제조

<177> 상기 제조예 12에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 142 1 g(0.36 mmol)와 화합물 145 189 mg(1.08 mmol), AgCF_3SO_3 0.277 g(1.08 mol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 15 mL을 사용하여 상기 제조에 10과 동일한 방법으로 표제 화합물인 이리듐 착화합물 pqF-13(화합물 146) 0.4 g(0.3 mmol, 수율 4%)을 수득하였다.

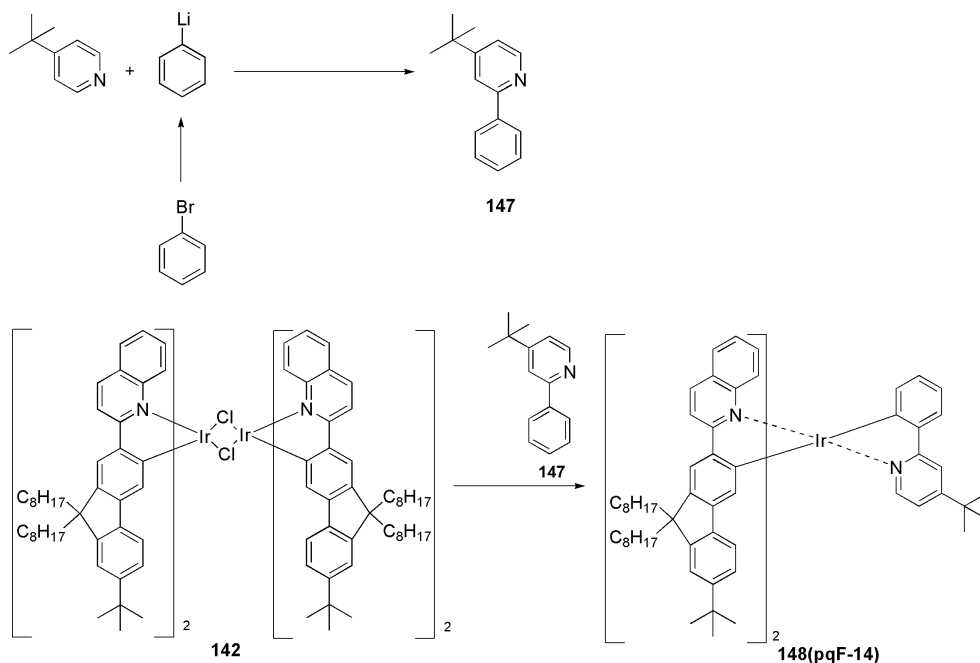
<179> mp. > 340°C

<180> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.28(s, 2H), 8-7.94(m, 4H), 7.86-7.84(m, 3H), 7.71-7.67(m, 4H), 7.6-7.56(m, 5H), 7.46-7.43(m, 5H), 7.38(d, 2H), 7.1-6.99(m, 3H), 3.3(s, 8H), 1.8(s,

8H), 1.33-1.30(m, 58H), 1(S, 12H).

<181> MS/FAB : 1508.9(found), 1510.17(calculated).

<182> [제조예14] pqF-14(화합물 148)의 제조



<183>

<184> 화합물 147의 제조

<185> 브로모 벤젠(bromobenzene) 5 g(31.8 mmol)을 디에틸에테르 20 mL에 녹인 후 -78℃에서 n-부틸리튬(n-BuLi, 2.5 M in n-Hexane) 15.3 mL(38.2 mmol)를 천천히 첨가한 뒤 25℃에서 2시간동안 교반시켰다. 상기 반응물에 사용된 디에틸 에테르를 감압건조 시킨 뒤 20 mL 톨루엔에 녹인 4-t-부틸피리딘(4-tert-Buthylpyridine) 4.3 g(31.8 mmol)을 반응물에 첨가한 후 12시간동안 130℃에서 환류교반하였다. 교반이 끝난 후, 상기 반응물에 증류수 250 mL를 천천히 첨가하고 소금물 200 mL로 세척한 다음 디에틸에테르 200 mL로 추출하여 감압 건조하여 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 16 : 1)로 화합물 147 2 g(9.46 mmol)을 얻었다.

<186> 화합물 148의 제조

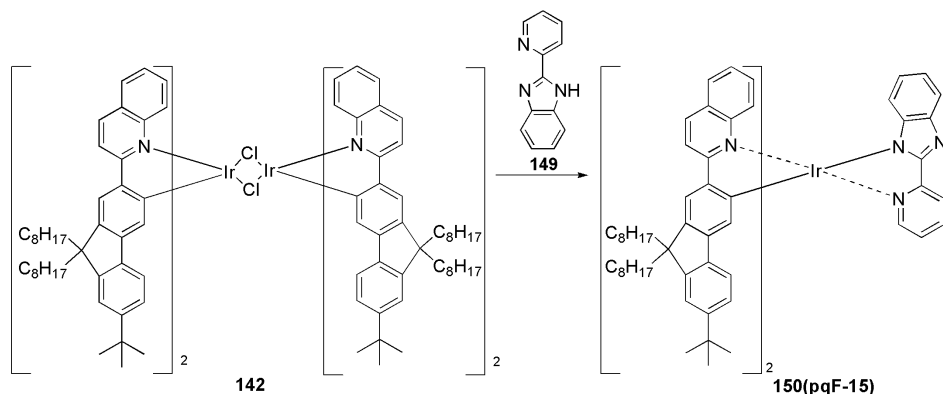
<187> 상기 제조예 12에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 142 1 g(0.36 mmol) 와 화합물 147 189 mg(1.08 mmol), AgCF₃SO₃ 0.28 g(1.08 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) (15 mL)을 사용하여 상기 제조예 10과 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-14(화합물 148) 0.32 g(0.025 mmol, 수율 4%)을 수득하였다.

<188> mp. > 340℃

<189> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.28(s, 2H), 8-7.94(m, 4H), 7.86-7.84(m, 3H), 7.71-7.67(m, 4H), 7.6-7.56(m, 5H), 7.46-7.43(m, 5H), 7.38(d, 2H), 7.1-6.99(m, 3H), 3.3(s, 8H), 2.38(s, 3H), 1.8(s, 8H), 1.33-1.30(m, 58H), 1.01(s, 12H).

<190> MS/FAB : 1504.9(found), 1506.2(calculated).

<191> [제조예15] pqF-15(화합물 150)의 제조



<192>

<193> 상기 제조예 12에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 142 0.3 g(0.12 mmol)과 화합물 149인 2-(피리딘)벤조이미다졸 43 mg (0.374 mmol) 및 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethan) 10 mL을 사용하여 상기 제조예 10과 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-15(화합물 150) 29 mg(0.02 mmol, 수율 13%)을 수득하였다.

<194>

mp. > 340℃

<195>

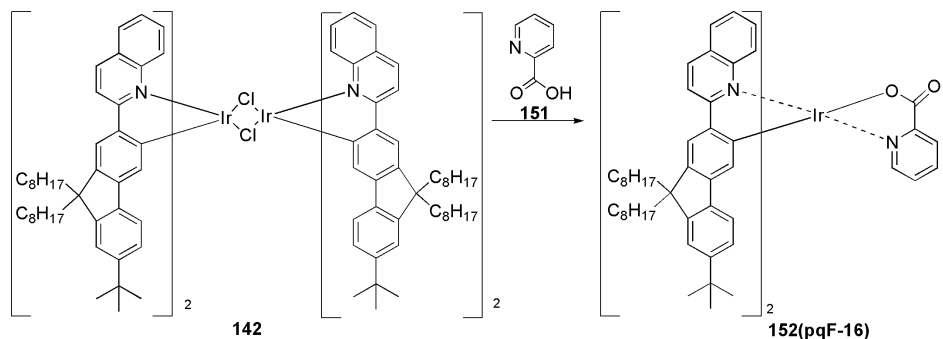
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.56(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.28(s, 2H), 8-7.94(m, 4H), 7.84-7.81(m, 3H), 7.73-7.7(m, 6H), 7.6-7.56(m, 5H), 7.42-7.39(m, 6H), 7.3-7.28(m, 3H), 3.3(s, 8H), 1.8(S, 8H), 1.33-1.30(m, 58H), 1(S, 12H).

<196>

MS/FAB : 1531.9(found), 1532.3(calculated).

<197>

[제조예16] pqF-16(화합물 152)의 제조



<198>

<199> 상기 제조예 12에서 제조된 디클로로 디이리듐 화합물 142 0.3 g(0.12 mmol), 화합물 151인 피콜리닉 산(picolinic acid) 43 mg (0.37 mmol) 및 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethan) 10 mL을 사용하여 상기 제조예 8과 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-16(화합물 152) 29 mg(0.02 mmol, 수율 13%)을 수득하였다.

<200>

mp. > 340℃

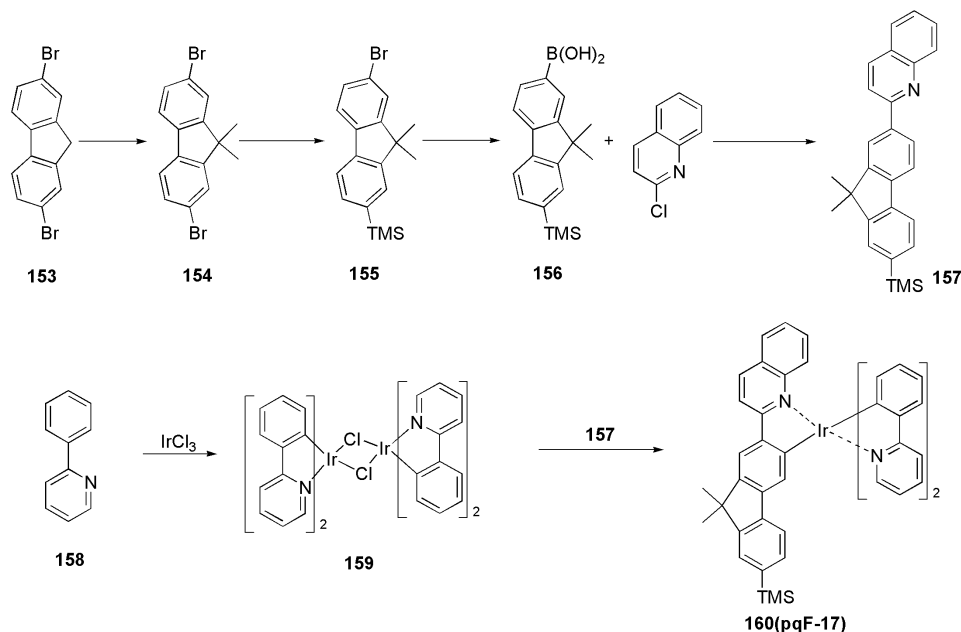
<201>

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9(d, 1H), 8.33-8.28(m, 3H), 8.15(t, 1H), 8-7.94(m, 4H), 7.85-7.84(m, 3H), 7.73-7.7(m, 4H), 7.6-7.56(m, 4H), 7.42-7.39(m, 6H), 3.3(s, 8H), 1.8(S, 8H), 1.33-1.30(m, 58H), 1(S, 12H).

<202>

MS/FAB : 1456.8(found), 1460.09(calculated).

<203> [제조예17] pqF-17(화합물 160)의 제조



<204>

<205> 화합물 154의 제조

<206> 화합물 153인 2,7-디브로모플루오렌(2,7-dibromofluorene) 60 g(185.1 mmol), 수산화칼륨 83.1 g(1.1 mol), 디메틸설폭시드(DMSO) 750 mL, 증류수 135 mL 및 요오도메탄 62 g(433.8 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1의 화합물 112와 동일한 방법으로 화합물 154 58.8 g(166.8 mmol)을 얻었다.

<207> 화합물 155의 제조

<208> 화합물 154 50.0 g(142 mmol)을 테트라히드로푸란 87 mL에 넣고, -78℃에서 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 89 mL(142 mmol)을 30분 동안 천천히 적가하고 클로로트리메틸실란(TMSCl) 18.5 g(170.5 mmol)을 천천히 가한 후 25℃에서 12시간동안 교반시켰다. 상기 반응물에 증류수 100 mL를 가하고 디에틸에테르 200 mL로 추출한 후 디클로로메탄 200 mL를 첨가하고 1 L의 *n*-헥산에 가하여 침전을 감압여과하여 화합물 155 25.0 g(72.4 mmol)을 얻었다.

<209> 화합물 156의 제조

<210> 화합물 155 18 g(52.1 mmol), 테트라히드로푸란 350 mL, *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 32.6 mL(52.1 mmol) 및 이소프로필보레이트((*i*-pro)₃B) 19.6 g(104.4 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 156 15.5 g(50.0 mmol)을 얻었다.

<211> 화합물 157의 제조

<212> 화합물 156 15.5 g(50.0 mmol), 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 9.8 g(60 mmol), 톨루엔 200 mL, 에탄올 100 mL, 2 M 탄산 나트륨 100 mL 및 PdCl₂(PPh₃)₂ 1.75 g(2.5 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 157 17.7 g(45.0 mmol)을 얻었다.

<213> 화합물 159의 제조

<214> 화합물 158인 2-페닐피리딘(2-Phenylpyridine) 30 g(193 mmol), 염화이리듐(IrCl₃) 10.7 g(88 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 450 mL 및 증류수 150 mL,을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 159 35 g(32.6 mmol)을 얻었다.

<215> 화합물 160의 제조

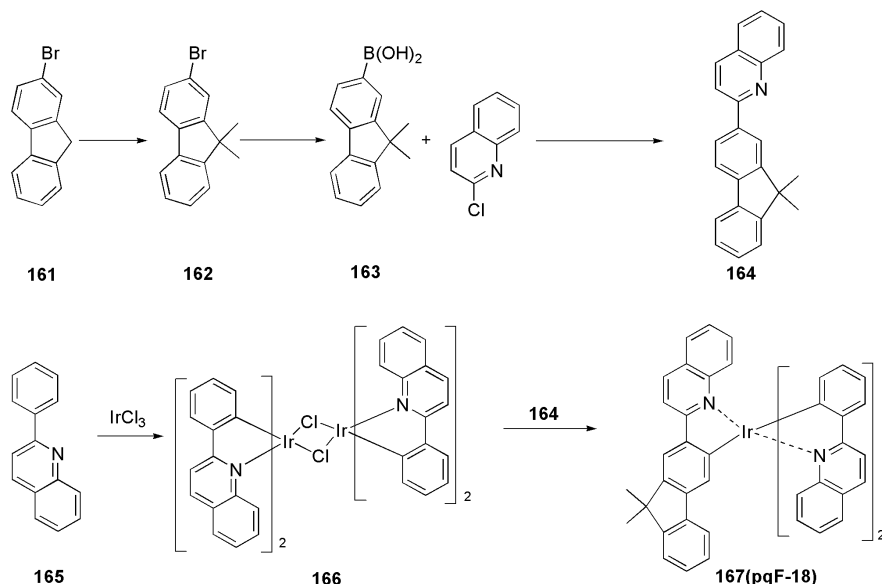
<216> 16.1 g(15 mmol)의 화합물 159, 17.7 g(45.0 mmol)의 화합물 157, AgCF₃SO₃ 11.6 g(45.0 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 240 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 선홍색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-17(화합물 160) 15.2 g(17 mmol, 수율 9%)을 수득하였다.

<217> mp. > 300℃

<218> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.56(d, 2H), 8.1-8(m, 3H), 7.8(s, 2H), 7.7(d, 2H), 7.6(d, 2H), 7.45-7.42(m, 3H), 7.33-7.3(m, 6H), 6.96(m, 2H), 1.67(s, 6H), 0.55(s, 9H).

<219> MS/FAB : 894.3(found), 893.18(calculated).

<220> [제조예 18] pqF-18(화합물 167)의 제조



<221>

<222> 화합물 162의 제조

<223> 화합물 161인 2-브로모플루오렌(2-bromofluorene) 50 g(204 mmol), 수산화칼륨 68.7 g(1224 mmol), 디메틸설폭시드(DMSO) 850 mL, 증류수 150 mL 및 요오도메탄 12.4 g(87 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 162 51.9 g(190 mmol)을 얻었다.

<224> 화합물 163의 제조

<225> 51.9 g(190 mmol)의 화합물 162, 테트라히드로퓨란 700 mL, *n*-부틸리튬 (*n*-BuLi, 1.6 M in hexane) 118.8 mL(190 mmol) 및 이소프로필보레이트((*i*-pro)₃B) 71.2 g(380 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 163 39.3 g(165 mmol)을 얻었다.

<226> 화합물 164의 제조

<227> 39.3 g(165 mmol)의 화합물 163과 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinolin) 29.7 g(181.5 mmol), 톨루엔 600 mL, 에탄올 300 mL, 2 M 탄산 나트륨 300 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 5.8 g(8.25 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 164 48.9 g(152 mmol)을 얻었다.

<228> 화합물 166의 제조

<229> 화합물 165인 2-페닐퀴놀린(2-phenylquinoline) 50 g(243.9 mmol), 염화이리듐(IrCl_3) 32.7 g(109.8 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 600 mL 및 증류수 200 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 166 67.7 g(53.2 mmol)을 얻었다.

<230> 화합물 167의 제조

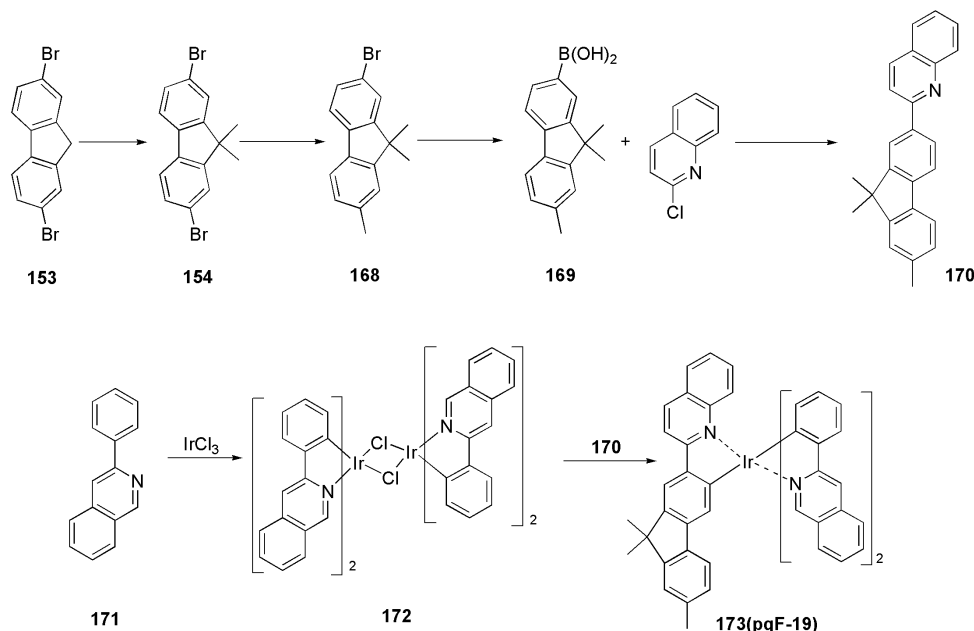
<231> 51 g(51 mmol)의 화합물 166, 48.9 g(152 mmol)의 화합물 164, AgCF_3SO_3 39.1 g(152 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-Methoxyethylether) 800 mL를 사용하여 상기 제조예 14와 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-18(화합물 167) 56.2 g(61 mmol, 수율 30 %)을 수득하였다.

<232> mp. 300 > °C

<233> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.3(s, 1H), 8(m, 3H), 7.9(s, 1H), 7.85(d, 1H), 7.7-7.69(m, 6H), 7.53(d, 1H), 7.43-7.41(m, 6H), 7.35-7.3(m, 8H), 1.67(s, 6H)

<234> MS/FAB : 919.3(found), 921.12(calculated).

<235> [제조예19] pqF-19(화합물 173)의 제조



<236>

<237> 화합물 154의 제조

<238> 화합물 153인 2,7-다이브로모플루오렌(2,7-dibromofluorene) 60 g(185.1 mmole), 수산화칼륨 83.1 g(1.1 mol), 디메틸설폭사이드(DMSO) 750 mL, 증류수 135 mL 및 요오도메탄 62 g(433.8 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 154 58.8 g(166.8 mmol)을 얻었다.

<239> 화합물 168의 제조

<240> 상기 얻어진 화합물 154 50.0 g(142 mmol), THF 875 mL, n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 89 mL(142 mmol) 및 요오도메탄 24.2 g(170.5 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 168 20.8 g(72.4 mmol)을 얻었다.

<241> 화합물 169의 제조

<242> 20.8 g(72.4 mmol)의 화합물 168, THF 500 mL, n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 45.3 mL(72.4 mmol) 및 이소프로필보레이트(*i*-pro)₃B 27.2 g(144.8 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 169 15.4 g(61 mmol)을 얻었다.

<243> 화합물 170의 제조

<244> 15.4 g(61 mmol)의 화합물 169, 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 12 g(73.2 mmol), 톨루엔 240 mL, 에탄올 120 mL, 2 M 탄산나트륨 120 mL 및 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 2.2 g(3.1 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 170 17.8 g(53.0 mmol)을 얻었다.

<245> 화합물 172의 제조

<246> 화합물 171인 2-페닐퀴놀린 (2-phenylquinoline) 50 g(244 mmol), 염화이리듐(IrCl_3) 13.5 g(111 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 600 mL, 증류수 200 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 172 46 g(36.2 mmol)을 얻었다.

<247> 화합물 173의 제조

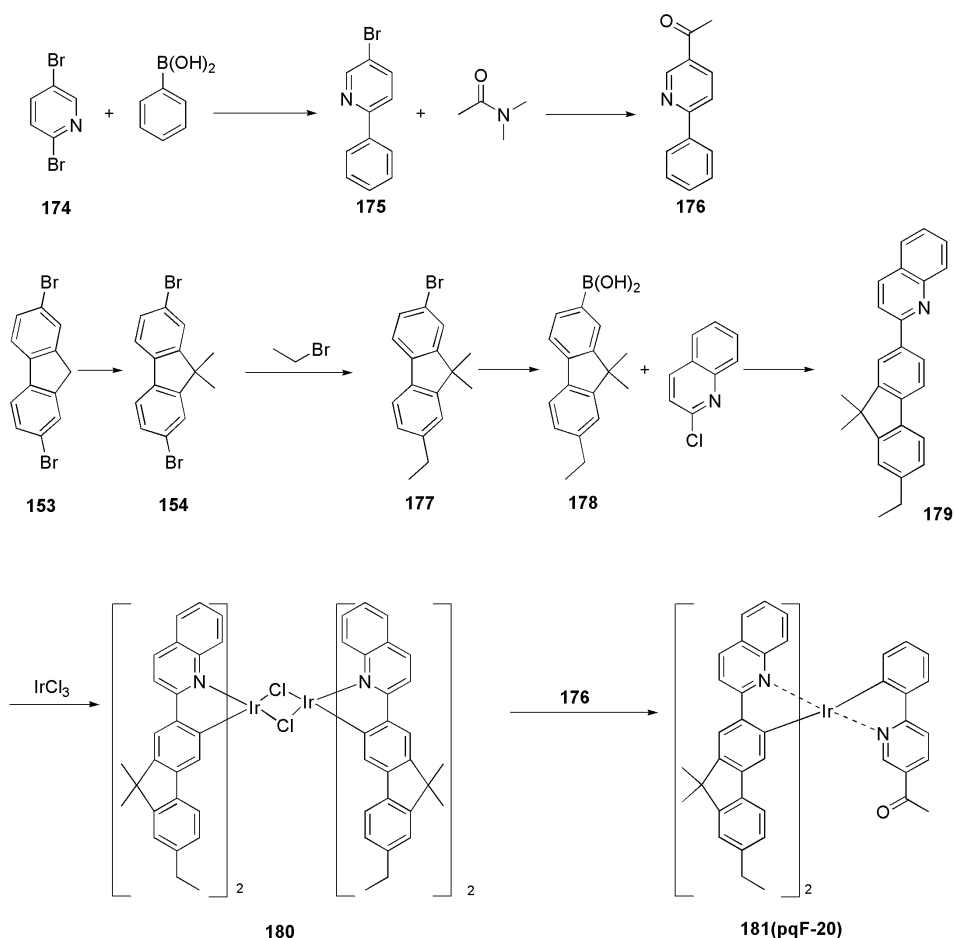
<248> 화합물 172 22.5 g(17.7 mmol), 화합물 170 17.8 g(53.0 mmol), AgCF_3SO_3 13.6 g(53.0 mmol) 및 2-메톡시에틸 에테르 (2-methoxyethylether) 280 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-19(화합물 173) 9.4 g(10 mmol, 수율 6%)을 수득하였다.

<249> mp. > 300℃

<250> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.2(s, 2H), 8.3(s, 1H), 8.1(d, J = 8 Hz, 1H), 8.0(d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.9-7.88(m, 3H), 7.72-7.7(m, 5H), 7.64-7.6(m, 3H), 7.55-7.51(m, 4H), 7.4 7.39-7.35(m, 6H), 7.29-7.26(m, 3H), 7.2(d, J = 5.3 Hz, 1H), 2.35(s, 3H), 1.64(s, 6H).

<251> MS/FAB : 935.3(found), 935.14(calculated).

<252> [제조예20] pqF-20(화합물 181)의 제조



<253>

<254> 화합물 175의 제조

<255> 화합물 174인 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromopyridine) 200 g(844.2 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) 113.2 g(928.6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 17.8 g(25.33 mmol), 톨루엔 600 mL, 에탄올 300 mL 및 2 M 수산화나트륨 300 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 175 143 g(611 mmol)을 얻었다.

<256> 화합물 176의 제조

<257> 화합물 175 143 g(611 mmol)을 디에틸에테르 1.5 L에 용해시키고 -78℃에서 n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 366.6 mL(916.5 mmol)을 천천히 가한 다음 N,N-디메틸아세트아마이드 84.4 g(733.2 mmol)를 첨가한 후 25℃에서 12시간동안 교반시켰다. 상기 반응혼합물에 염화암모늄 200 mL를 가하고 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 감압건조하여 화합물 176 90.1 g(400 mmol)을 얻었다.

<258> 화합물 177의 제조

<259> 화합물 153인 2,7-다이브로모플루오렌 60 g(185.1 mmol), 수산화칼륨 83.1 g(1.1 mol), 디메틸설폭시드 750

mL, 증류수 135 mL 및 요오도메탄 62 g(433.8 mmol) 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 154 60.2 g(171 mmol)을 얻었다. 상기 얻어진 화합물 154 49.3 g(140 mmol), 테트라히드로퓨란 875 mL, n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 87.5 mL(140 mmol) 및 브로모에탄(bromoethane) 18.9 g(154 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 177 19.7 g(65.5 mmol)을 얻었다.

<260> 화합물 178의 제조

<261> 19.7 g(65.5 mmol)의 화합물 177, 테트라히드로퓨란 400 mL, n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 45.1 mL(72.1 mmol) 및 이소프로필보레이트((*i*-pro)₃B) 24.6 g(131 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 178 16.8 g(63 mmol)을 얻었다.

<262> 화합물 179의 제조

<263> 16.8 g(63 mmol)의 화합물 178과 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 11.9 g(72.45 mmol), 톨루엔 200 mL, 에탄올 100 mL, 2M 탄산 나트륨수용액 100 mL 및 PdCl₂(PPh₃)₂ 1.3 g(1.89 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 179 17.5 g(50 mmol)을 얻었다.

<264> 화합물 180의 제조

<265> 17.5 g(50 mmol)의 화합물 179, 염화이리듐(IrCl₃) 2.74 g(22.5 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 120 mL 및 증류수 40 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 180 14.8 g(8 mmol)을 얻었다.

<266> 화합물 181의 제조

<267> 14.8 g(8 mmol)의 화합물 180, 48.9 g(24 mmol)의 화합물 176, AgCF₃SO₃ 93.4 g(24 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 120 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 선흥색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-20(화합물 181) 5.8 g(5.3 mmol, 수율 3%)을 수득하였다.

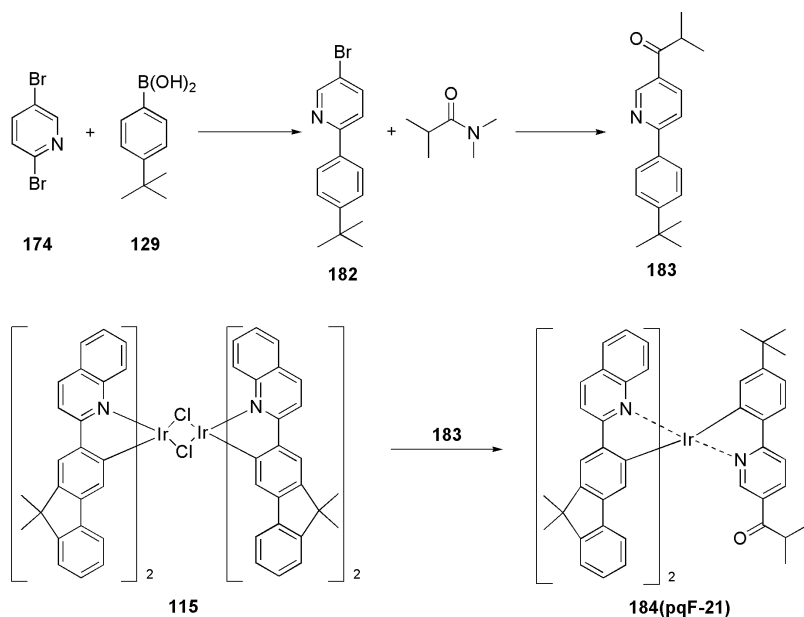
<268>

<269> mp. > 290 °C

<270> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.26(s, 1H), 8.3(s, 2H), 8.15(d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.1(d, *J* = 8 Hz, 2H), 8.0(d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.9(s, 2H), 7.8-7.84(m, 5H), 7.6-7.7(m, 6H), 7.31-7.4(m, 9H), 2.59-2.66(m, 4H), 2.55(s, 3H), 1.67(s, 12H), 1.24(t, *J* = 3.5 Hz, 6H).

<271> MS/FAB : 1083.4(found), 1085.36(calculated).

<272> [제조예21] pqF-21(화합물 184)의 제조



<273>

<274>

화합물 182의 제조

<275>

화합물 174인 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromopyridine) 200 g(844.2 mmol), 화합물 129인 4-tert-부틸페닐보론산(4-tert-butylphenylboronic acid) 165.3 g(928.6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 17.8 g(25.3 mmol), 톨루엔 600 mL, 에탄올 300 mL 및 2M 탄산 나트륨 300 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 182 180.2 g(621 mmol)을 얻었다.

<276>

화합물 183의 제조

<277>

180.2 g(621 mmol)의 화합물 182, 디에틸 에테르 1.8 l, n-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane), 582.2 mL(931.5 mmol), *N,N*-디메틸이소부틸아마이드(*N,N*-dimethylisobutyramide) 85.8 g(745.2 mmol) 사용하여 상기 제조예 20의 화합물 176의 제조방법과 동일한 방법으로 화합물 183 108.6 g(386 mmol)을 얻었다.

<278>

화합물 184의 제조

<279>

상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 34.8 g(20 mmol)와 화합물 183 16.9 g(60 mmol), AgCF_3SO_3 15.4 g(60 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르 250 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-21(화합물 184) 13.5 g(12.1 mmol, 수율 6%)을 수득하였다.

<280>

mp. > 290 °C

<281>

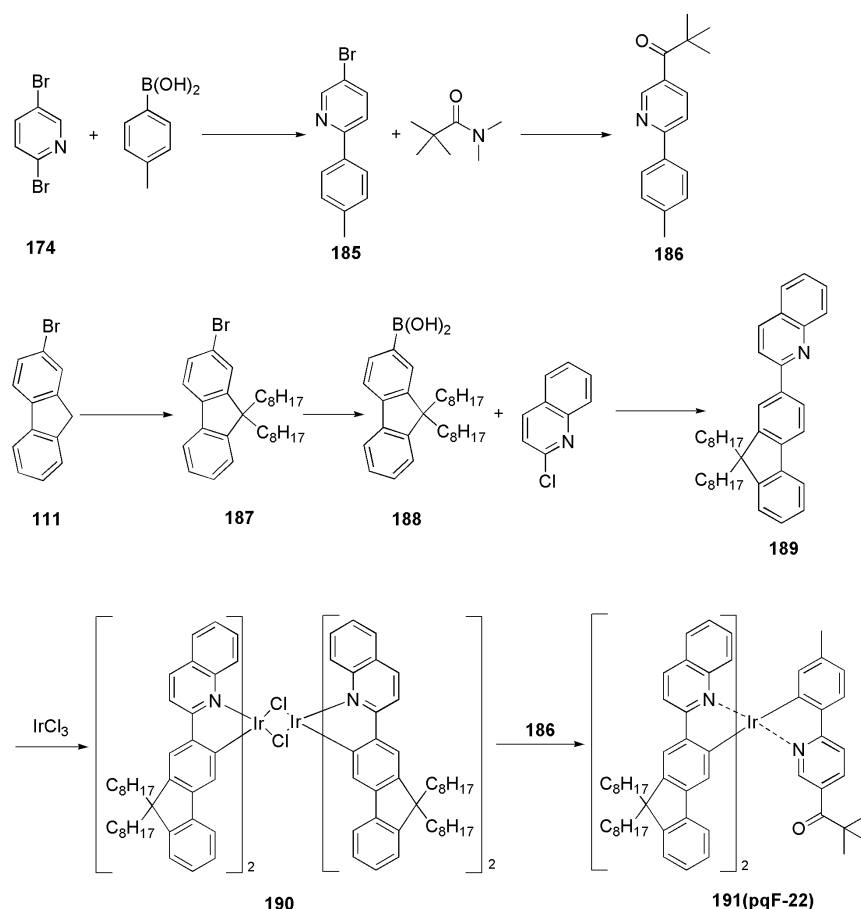
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.28(s, 1H), 8.3(s, 2H), 8.15(d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.1(d, J = 8 Hz, 2H), 7.8-7.9(m, 8H), 7.7(d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.58-7.61(m, 6H), 7.40-7.46(m, 6H), 7.3(dd, J = 4.5, 5.3 Hz, 2H), 2.7(s, 1H), 1.67(s, 12H), 1.34(s, 9H), 1.23(d, 6H).

<282>

MS/FAB : 1111.42(found), 1113.42(calculated).

<283>

[제조예22] pqF-22(화합물 191)의 제조



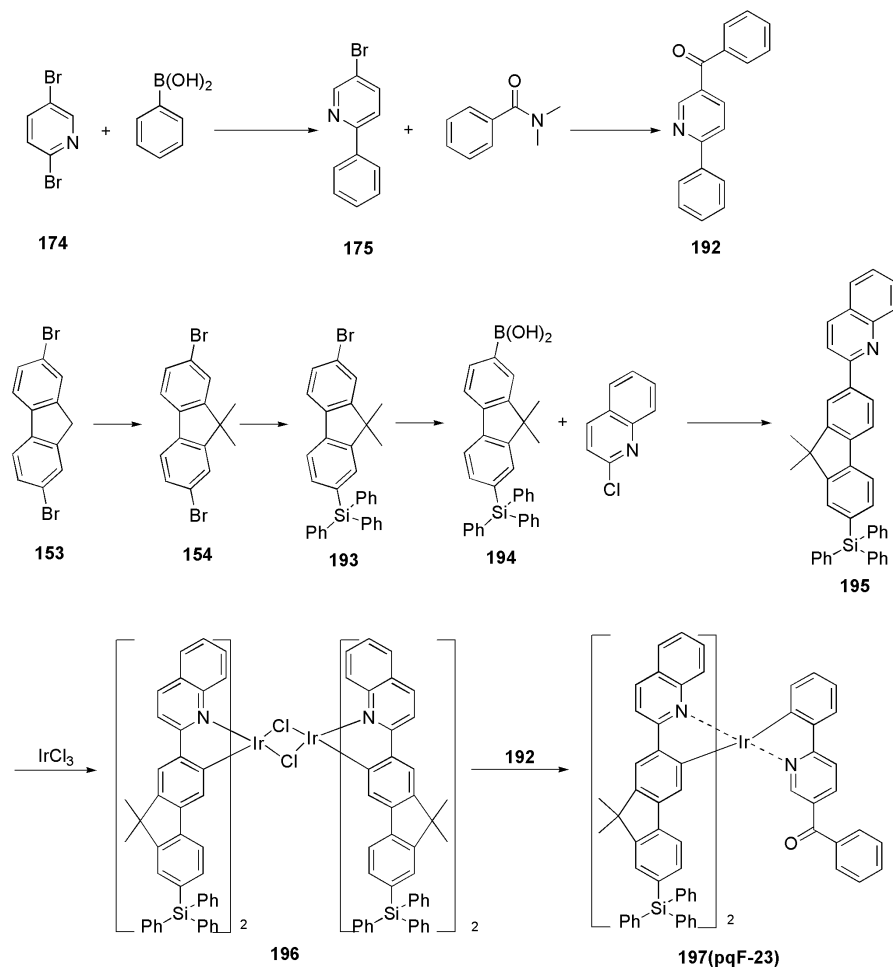
<284>

<285>

화합물 185의 제조

- <286> 화합물 174인 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromo pyridine) 100 g(422 mmol), 4-톨릴보론산(*p*-tolylboronic acid) 63.1 g(464.2 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 8.9 g(12.7 mmol), 톨루엔 300 mL, 에탄올 150 mL 및 2M 탄산 나트륨 수용액 150 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 185 77.2 g(311 mmol)을 얻었다.
- <287> 화합물 186의 제조
- <288> 77.2 g(311 mmol)의 화합물 185, 디에틸에테르 1 L, *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 213.8 mL(342.1 mmol), 2,2-*N,N*-테트라메틸프로피온아마이드(2,2-*N,N*-tetramethylpropionamide) 48.2 g(373.2 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 186 75.5 g(298 mmol)을 얻었다.
- <289> 화합물 187의 제조
- <290> 화합물 111인 2-브로모플루오렌 50 g(204 mmol), 테트라부틸암모늄브로마이드 21.9 g(68 mmol)를 50% 수산화나트륨 수용액 400 mL에 현탁시킨 후 60°C에서 60분 동안 환류교반 시켰다. 상기 반응물에 1-브로모옥탄 78.8 g(408 mmol)을 넣고 12시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합물을 디에틸에테르 200 mL로 추출, 감압 농축하여 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(*n*-헥산 : 디클로로메탄 = 25 : 1)하여 화합물 187 79.5 g(169.32 mmol)을 얻었다.
- <291> 화합물 188의 제조
- <292> 79.5 g(169.32 mmol)의 화합물 187을 테트라히드로퓨란 1 L에 넣고 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 116 mL(186.3 mmol), 트리이소프로필 보레이트(Triisopropyl borate) 63.7 g(338.6 mmol)을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 188 65.6 g(151 mmol)을 얻었다.
- <293> 화합물 189의 제조
- <294> 65.6 g(151 mmol)의 화합물 188과 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 29.5 g(181.2 mmol), 톨루엔 400 mL, 에탄올 200 mL, 2M 수산화 나트륨수용액 200 mL 및 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 5.3 g(7.55 mmol)를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 189 68.8 g(133 mmol)을 얻었다.
- <295> 화합물 190의 제조
- <296> 68.8 g(133 mmol)의 화합물 189와 염화이리듐(IrCl_3) 18.1 g(60.52 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 300 mL 및 증류수 100 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 190 55.8 g(22.1 mmol)을 얻었다.
- <297> 화합물 191의 제조
- <298> 55.8 g(22.1 mmol)의 화합물 190, 16.8 g(66.3 mmol)의 화합물 186, AgCF_3SO_3 17 g(66.3 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 280 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 선휘색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-22(화합물 191) 23.6 g(16 mmol, 수율 8%)을 수득하였다.
- <299> mp. > 290°C
- <300> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 9.28(s, 1H), 8.3(s, 2H), 8.15(d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.1(d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.8-7.9(m, 8H), 7.7(d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.55-7.6(m, 6H), 7.3-7.4(m, 6H), 7.18-7.2(m, 2H), 3.3(s, 8H), 2.35(s, 3H), 1.8(s, 8H), 1.33-1.28(m, 49H), 0.96(s, 12H).
- <301> MS/FAB : 1477.83(found), 1478.11(calculated).

<302> [제조예23] pqF-23(화합물 197)의 제조



<303>

<304> 화합물 192의 제조

<305> 화합물 174인 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromopyridine) 20 g(84.4 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) 11.3 g(92.9 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 1.8 g(2.5 mmol), 톨루엔 80 mL, 에탄올 40 mL 및 2 M 수산화나트륨 40 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 175 14.3 g(61.1 mmol)을 얻었다.

<306> 화합물 175 14.3 g(61.1 mmol)을 디에틸에테르 200 mL에 용해시키고 -78°C 에서 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 57 mL(91.6 mmol)을 천천히 가한 다음 N,N-디메틸아세트아마이드 13.7 g(91.6 mmol)를 첨가한 후 25°C 에서 12시간동안 교반시켰다. 상기 반응혼합물에 염화암모늄 50 mL를 가하고 에틸아세테이트 100 mL로 추출, 감압건조하여 화합물 192 11 g(42.4 mmol)을 얻었다.

<307> 화합물 193의 제조

<308> 화합물 154 51.4 g(146 mmol), *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 100.4 mL (160.6 mmol) 클로로트리페닐 실란(Ph_3SiCl) (23.4g, 219mmol), 테트라히드로퓨란(THF) 900 mL을 사용하여 상기 제조예 17의 화합물 155의 합성방법과 동일한 합성법으로 실릴중간체 화합물193 44.3 g(86 mmol)을 얻었다.

<309> 화합물 194의 제조

<310> 11 g(42.4 mmol)의 화합물 193을 테트라히드로퓨란(THF) 350 mL에 넣고 *n*-부틸리튬(*n*-BuLi, 1.6 M in *n*-Hexane) 64.5 mL (103.2 mmol), 트리이소프로필 보레이트(Triisopropyl borate) 24.3 g (129 mmol)을 사용하여 상기 제조예 17의 화합물 156과 동일한 합성법으로 화합물 194 33.6 g(70 mmol)을 얻었다.

<311> 화합물 195의 제조

<312> 33.6 g(70 mmol)의 화합물 194와 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 13.7 g(84 mmol), 톨루엔 200 mL과 에탄올 100 mL, 2M 탄산나트륨 수용액 100 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 1.5 g(2.1 mmol)을 사용하여 상기 제조예 17의 화합물

157과 동일한 방법으로 화합물 195 37.2 g(66 mmol, 3단계 수율 45%) 를 얻었다.

<313> 화합물196의 제조

<314> 37.2 g(66 mmol)의 화합물 195, 염화이리듐(IrCl₃) 9.0 g(30 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 600 mL 및 증류수 200 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 196 110.8 g(41 mmol)를 얻었다.

<315> 화합물197의 제조

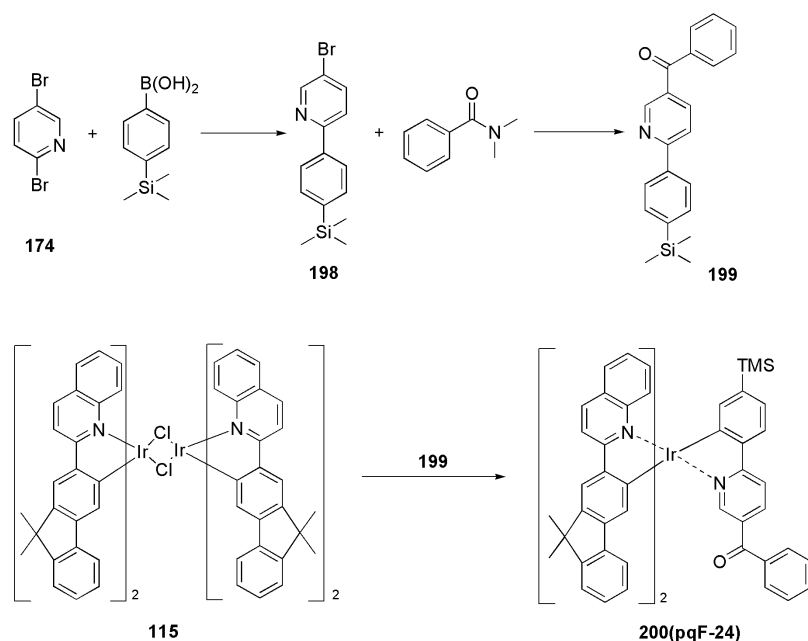
<316> 화합물 196 110.8 g(41 mmol), 화합물 192인 페닐(6-페닐피리딘-3-일)메타논(phenyl(6-phenylpyridin-3-yl)methanone) 31.9 g(123 mmol), AgCF₃SO₃ 31.6 g(123 mmol), 2-메톡시에틸에테르 800 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-23(화합물 197) 58.3 g(37 mmol, 수율 24%)을 수득하였다.

<317> mp. > 300 °C

<318> ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) : δ = 9(s, 1H), 8.3(s, 2H), 8.04-8(m, 4H), 7.95-7.9(m, 5H), 7.83-7.8(m, 4H), 7.72(d, 2H), 7.67-7.65(m, 4H), 7.6-7.56(m, 15H), 7.44-7.42(m, 6H), 7.35-7.3(m, 21H), 1.67(s, 12H).

<319> MS/FAB : 1609.52(found), 1608.1(calculated).

<320> [제조예24] pqF-24(화합물 200)의 제조



<322> 화합물 198의 제조

<323> 화합물 174인 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromo pyridine) 100 g(422.1 mmol)과 4-트리메틸실릴-페닐보론산(4-trimethylsilyl-phenylboronic acid) 90.1 g(464.3 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ 8.9 g(12.7 mmol)을 톨루엔 300 mL, 에탄올 150 mL, 2M 탄산 나트륨수용액 150 mL에 현탁시킨 후 12시간동안 130°C 환류교반시켰다. 교반이 끝난 후, 상기 반응 혼합물에 증류수 200 mL를 가하고 에틸아세테이트 200 mL로 추출, 감압농축한 다음 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 5 : 1)하여 화합물 198 98.9 g(323 mmol)을 얻었다.

<324> 화합물 199의 제조

<325> 98.9 g(323 mmol)의 화합물 196을 디에틸에테르 800 mL에 첨가하고 -78°C로 냉각하여 n-부틸리튬(n-BuLi, 1.6 M in n-Hexane) 389.2 mL(387.6 mmol)을 30분 동안 천천히 적가한 다음 N,N-디메틸-벤즈아마이드(N,N-dimethyl-benzamide) 72.3 g(484.5 mmol)를 첨가한 후 25°C에서 12시간동안 교반 시켰다. 상기 반응물에 포화 염화암모늄 100 mL를 가하고 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 건조 시킨 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 3 : 1)하여 화합물 199 94.1 g(284 mmol)을 얻었다.

<326> 화합물 200의 제조

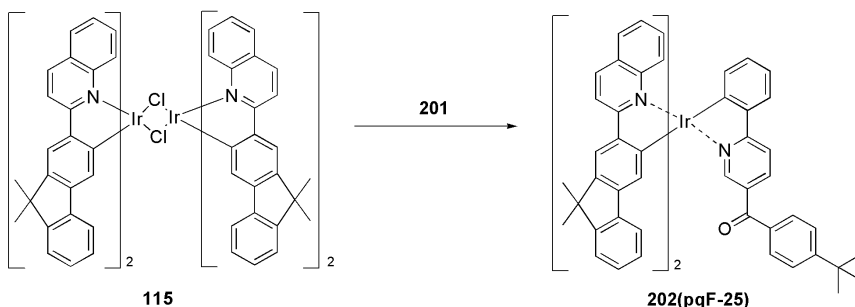
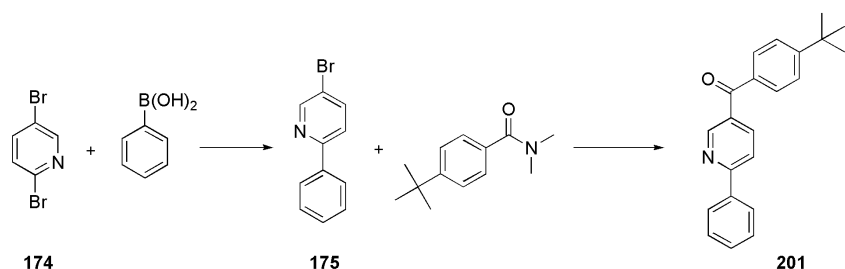
<327> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 34.8 g(20 mmol), 화합물 197 19.9 g(60 mmol), AgCF_3SO_3 15.4 g(60 mmol) 및 2-메톡시에틸 에테르 250 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 선흥색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-24(화합물 200) 14.2 g(12.1 mmol, 수율 10%)을 수득하였다.

<328> mp. > 300 °C

<329> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 9.04(s, 1H), 8.31(s, 2H), 8.12-8.01(m, 4H), 7.91-7.84(m, 7H), 7.72-7.61(m, 10H), 7.54-7.45(m, 9H), 7.32(m, 2H), 1.72(s, 12H), 0.68(s, 9H).

<330> MS/FAB : 1164.4(found), 1163.5(calculated).

<331> [제조예 25] pqF-25(화합물 202)의 제조



<332>

<333> 화합물 201의 제조

<334> 화합물 174인 2,5-디브로모 피리딘(2,5-dibromopyridine) 200 g(844.2 mmol)과 페닐보론산(phenylboronic acid) 113.2 g(928.6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 17.8 g(25.3 mmol), 톨루엔 600 mL, 에탄올 300 mL 및 2 M 탄산나트륨수용액 300 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 175 143 g(611 mmol)을 얻었다.

<335> 상기 얻어진 화합물 175 143 g(611 mmol)을 디에틸에테르 1.5 L에 가하고 -78°C로 냉각시킨 후 n-부틸리튬(n-BuLi, 1.6 M in n-Hexane) 366.6 mL(916.5 mmol)을 30분 동안 천천히 적가하고 4-tert-부틸-N,N-디메틸-아세트아마이드(4-tert-butyl-N,N-dimethyl-acetamide) 150.5 g(733.2 mmol)를 첨가한 다음 25°C에서 12시간동안 교반시킨 후 포화 염화암모늄 20 mL로 세척하여 에틸아세테이트 250 mL로 추출, 건조시켜 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 30 : 1)하여 화합물 201 117 g(371 mmol)을 얻었다.

<336> 화합물 202의 제조

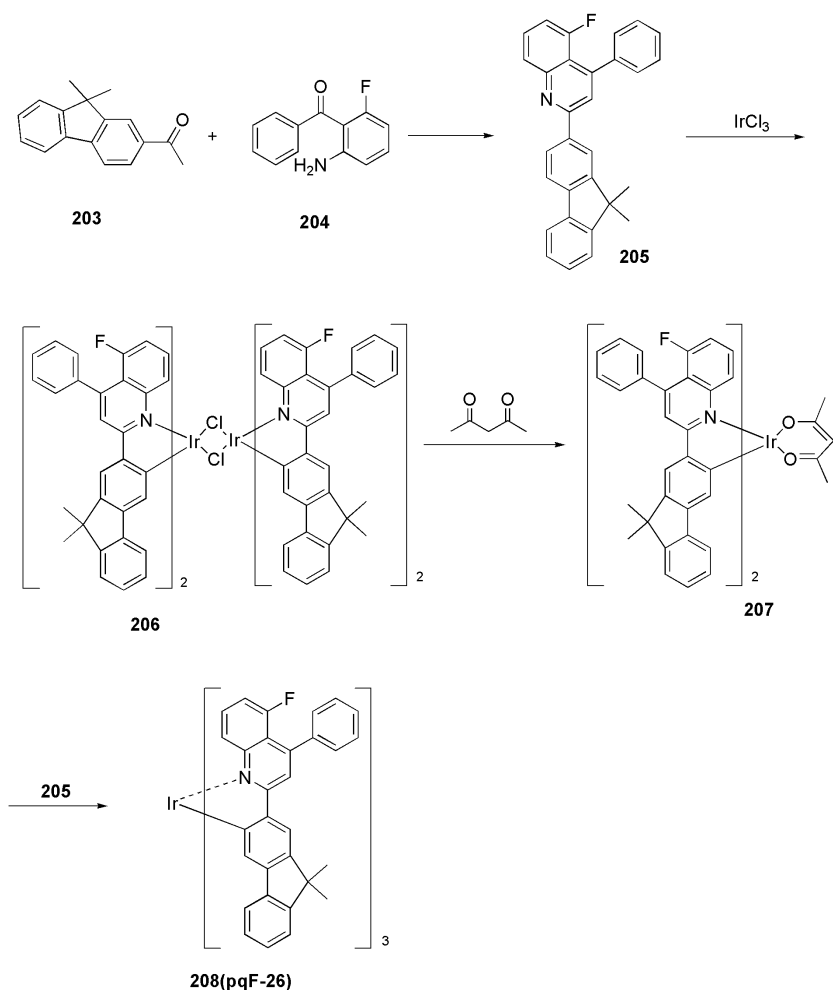
<337> 상기 제조예 1에서 제조된 화합물 115인 디클로로 디이리듐 화합물 34.8 g(20 mmol), 화합물 201 18.9 g(60 mmol), AgCF_3SO_3 15.4 g(60 mmol) 및 2-메톡시에틸에테르(2-methoxyethylether) 250 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 표제화합물인 붉은색 결정의 이리듐 착화합물 pqF-25(화합물 202) 13.9 g(12.1 mmol, 수율 6%)을 수득하였다.

<338> mp. > 300 °C

<339> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ = 9.3(s, 1H), 8.3(s, 2H), 8.12-8.03(m, 4H), 7.91-7.84(m, 5H), 7.73-7.70(m, 6H), 7.65-7.62(m, 4H), 7.43-7.35(m, 13H), 1.72(s, 12H), 1.35(s, 9H).

<340> MS/FAB : 1145.4(found), 1147.43(calculated).

<341> [제조예 26] pqF-26(화합물 208)의 제조



<342>

<343> 화합물 205의 제조

<344> 화합물 202인 9,9-디메틸-2-아세틸플루오렌(9,9-dimethyl-2-acetylfluorene) 3 g(12.7 mmol)과 화합물 204인 2-아미노-6-플로로벤조페논(2-amino-6-fluorobenzophenone) 2.7 g(12.7 mmol)을 진한 황산 0.1 mL와 염산 15 mL에 현탁시킨 뒤 24시간동안 환류교반시켰다. 교반이 끝난 뒤, 상기 반응물을 25℃로 냉각시킨 후 포화 염화암모늄 15 mL과 증류수 40mL의 혼합물에 첨가하여 생성된 침전물을 모아 물로 세척하고 에탄올 300 mL로 재결정하여 화합물 205 3.7 g (8.9 mmol)을 얻었다.

<345> 화합물 206의 제조

<346> 2 g(4.8 mmol)의 화합물 205, 염화이리듐(IrCl_3) 653 mg,(2.2 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 30 mL 및 증류수 10 mL를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 206 1.6 g(0.8 mmol)을 얻었다.

<347> 화합물 207의 제조

<348> 1.6 g(0.8 mmol)의 화합물 206, 2,4-펜타디온 152 mg(1.5 mmol), 탄산나트륨 0.4 mg(3.9 mmol) 및 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 15 mL,를 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 207 1.1 g,(0.9 mmol)를 얻었다.

<349> 화합물 208의 제조

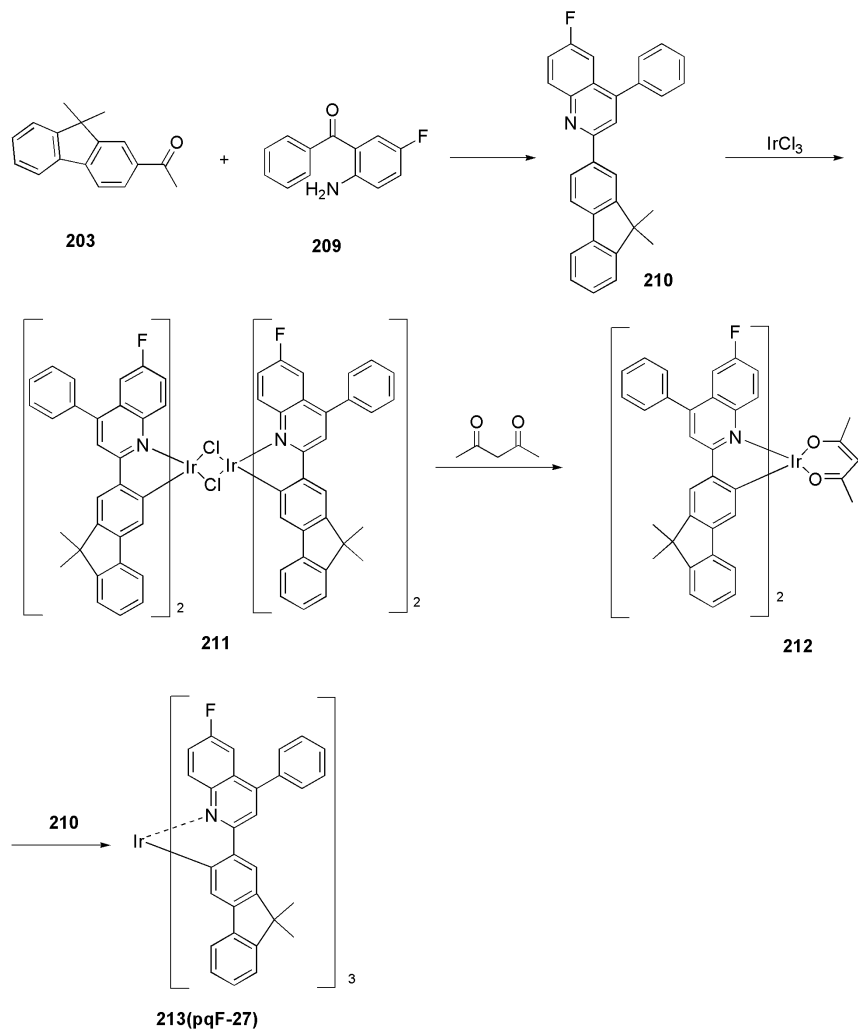
<350> 화합물 207 1.1 g,(0.9 mmol), 화합물 205 1.1 g(2.7 mmol) 및 글리세롤 30 mL를 사용하여 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-26(화합물 208) 500 mg(0.4 mmol, 수율 8%)을 수득하였다.

<351> mp. > 330℃

<352> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.27(s, 1H), 7.9(s, 1H), 7.8(d, 2H), 7.6(d, 3H), 7.48(d, 2H), 7.4(t, 1H), 7.32-7.3(m, 3H), 7.22(d, 1H), 7.1(d, 1H), 1.73(s, 6H).

<353> MS/FAB : 1433.43(found), 1435.7(calculated).

<354> [제조예 27] pqF-27(화합물 213)의 제조



<355>

<356> 화합물 210의 제조

<357> 화합물 203인 9,9-디메틸-2-아세틸플루오렌(9,9-dimethyl-2-acetylfluorene) 3 g(12.7 mmol), 화합물 209인 2-아미노-5-플로로벤조페논(2-amino-5-fluorobenzophenone) 2.7 g(12.7 mmol), 황산 0.1 mL, 염산 15mL를 혼합한 후 24시간동안 환류교반시켰다. 반응이 끝난 후, 상기 반응물을 25℃로 냉각시키고, 염화암모늄 15 mL와 물 40 mL로 이루어진 혼합용액을 냉각된 반응물에 붓고 생성된 침전물을 감압여과 후 증류수 200 mL로 세척하고 에탄올 300 mL로 재결정하여 화합물 210 3 g (7.2 mmol)을 얻었다.

<358> 화합물 211의 제조

<359> 화합물 210 2.2 g(5.3 mmol), 염화이리듐(IrCl_3) 719 mg,(2.4 mmol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 30 mL 및 물 10 mL을 사용하여 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 화합물 211 1.6 g(0.8 mmol)을 얻었다.

<360> 화합물 212의 제조

<361> 화합물 211 1.6 g(0.8 mmol), 2,4-펜타디온(2,4-pentanedione) 152 mg(1.5 mmol), 탄산나트륨 0.4 mg(3.9 mmol) 및 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol) 15 mL로 제조예1과 동일한 방법으로 화합물 212 1.1 g,(0.9 mmol)을 얻었다.

<362> 화합물 213의 제조

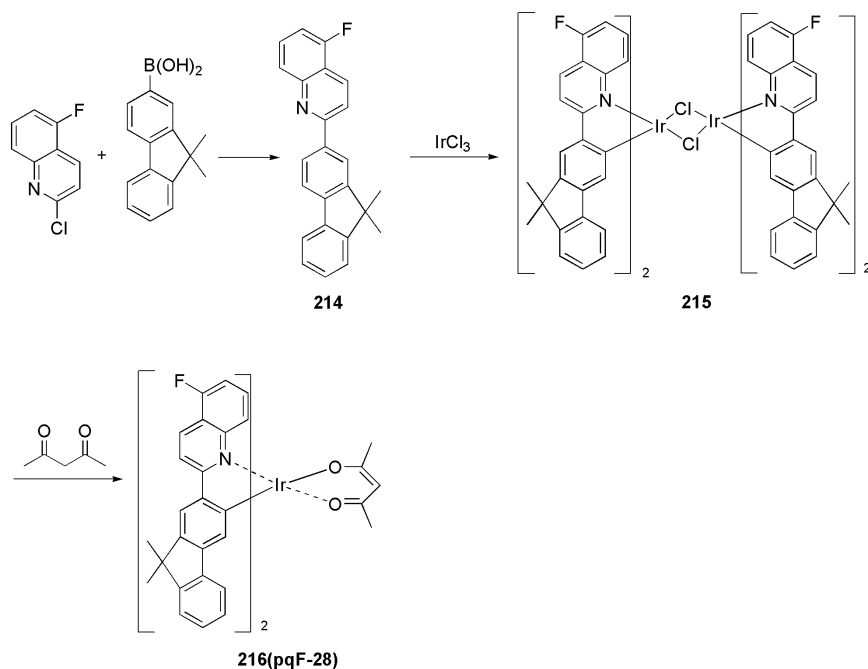
<363> 화합물 211 1.1 g(0.9 mmol), 화합물 210 1.1 g(2.7 mmol) 및 글리세롤 30 mL을 이용하여 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 표제화합물인 이리듐 착화합물 pqF-27(화합물 213) 620 mg(0.4 mmol, 수율 9%)을 수득하였다.

<364> mp. > 330 °C

<365> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.27(s, 1H), 8(d, 1H), 7.9(s, 1H), 7.8(d, 1H), 7.6(d, 2H), 7.48(d, 2H), 7.4(t, 2H), 7.32-7.3(m, 4H), 7.22(d, 1H), 1.73(s, 6H).

<366> MS/FAB : 1433.43(found), 1435.7(calculated).

<367> [제조예 28] pqF-28(화합물 216)의 제조



<368>

<369> 화합물 214의 제조

<370> 2-클로로-5-플로로퀴놀린(2-chloro-5-fluoroquinoline) 5 g(27.5mmol), 9,9-디메틸플루오렌-2-보로닉 산(9,9-dimethylfluorene-2-boronic acid) 7.2 g(30.3 mmol), 톨루엔 150 mL, 에탄올 75 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.58 g(0.83 mmol) 및 2 M 탄산나트륨 75 mL를 혼합하여 5 시간 동안 130°C에서 환류시킨 후, 상온으로 냉각하고 증류수를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 214 7g(20.6 mmol)을 얻었다.

<371> 화합물 215의 제조

<372> 화합물 214 7 g(20.6 mmol)과 염화이리듐(IrCl_3) 2 g(9.4 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수 (3:1) 혼합 용매 200 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130°C에서 환류시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 215 6 g(3.3 mmol)을 얻었다.

<373> 화합물 216의 제조

<374> 화합물 215 6 g(3.3 mmol)과 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.33 g(6.6 mmol), 탄산나트륨 1.8 g(16.5 mmol)을 넣은 뒤, 4 시간 동안 90 °C로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과, 디클로로메탄 100 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 = 10 : 1)로 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 30 mL와 n-헥산 300 mL 혼합 용매로 재결정하여 표제화합물인 암적색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-28(화합물 216) 5 g(5.2 mmol, 총 수율 43 %)을 수득하였다.

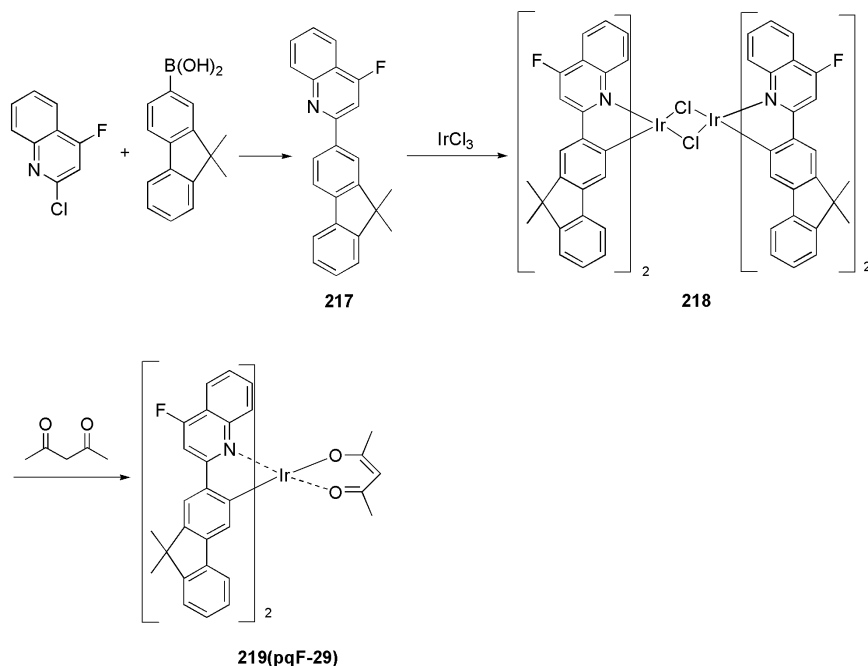
<375> mp. > 310 °C

<376> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ 8.3(s, 2H), 7.9(s, 2H), 7.8(d, 4H), 7.7(d, 2H), 7.6(m, 4H), 7.4(m, 4H),

7.3(m, 2H), 7.1(d, 2H), 6.1(s, 1H), 2.30(s, 3H), 1.71(s, 3H), 1.6(s, 12H).

MS/FAB : 966.3(found), 968.12(calculated).

[제조예 29] pqF-29(화합물 219)의 제조



화합물 217의 제조

2-클로로-4-플로로퀴놀린(2-chloro-4-fluoroquinoline) 3 g(27.5 mmol) 와 9,9-디메틸플루오렌-2-보로닉 산(9,9-dimethylfluoren-2-boronic acid) 7.2 g(30.3 mmol), 톨루엔 150 mL, 에탄올 75 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.58 g(0.83 mmol), 2 M 탄산나트륨 75 mL를 첨가하여 5 시간 동안 130℃에서 환류시킨 후, 상온으로 냉각하고 증류수 200 mL를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 217 7g(20.6 mmol)을 얻었다.

화합물 218의 제조

화합물 217 7 g(20.6 mmol)과 염화이리듐(IrCl_3) 2 g(9.4 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수(3:1) 혼합 용매 200 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130℃에서 환류시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 218 6 g(3.3 mmol)을 얻었다.

화합물 219의 제조

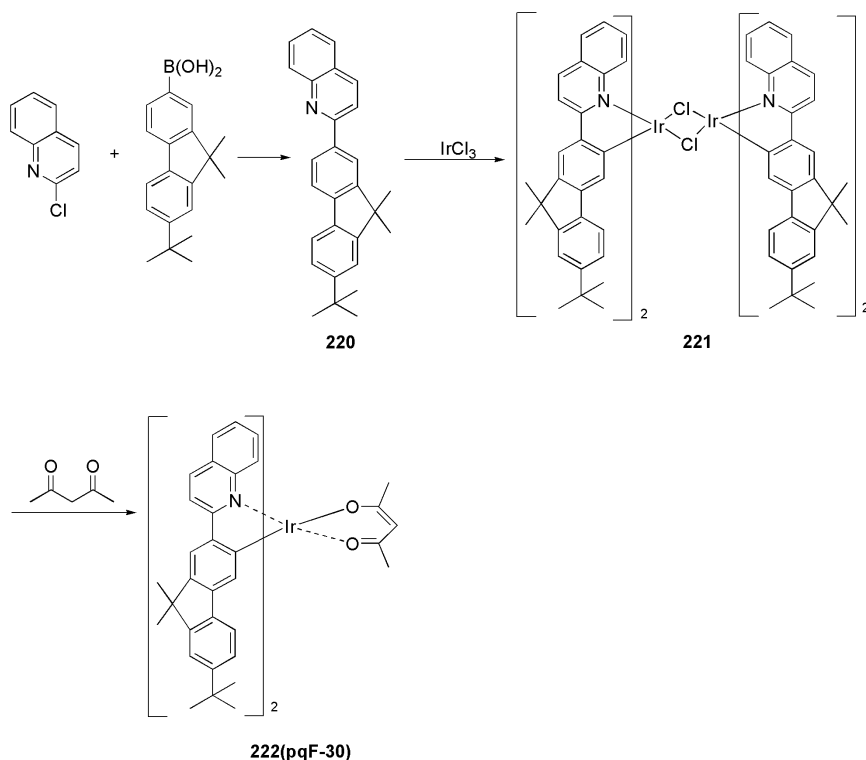
화합물 218 6 g(3.3 mmol)과 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.33 g(6.6 mmol), 탄산나트륨 1.8 g(16.5 mmol)을 넣은 뒤, 4 시간 동안 90 ℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 100 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =10 :1)를 이용하여 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 30 mL와 n-헥산 300 mL 혼합 용매로 재결정하여 표제화합물인 암적색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-29(화합물 219) 5 g(5.2 mmol, 총 수율 30%)을 수득하였다.

mp. > 310 ℃

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ 8.3(s, 2H), 8.1(d, 2H), 7.9(s, 2H), 7.8(d, 2H), 7.7(d, 2H), 7.6(m, 4H), 7.4(m, 4H), 7.3(m, 2H), 7.1(s, 2H), 6.1(s, 1H), 2.30(s, 3H), 1.71(s, 3H), 1.6(s, 12H).

MS/FAB : 966.3(found), 968.12(calculated).

<389> [제조예 30] pqF-30(화합물 222)의 제조



<390>

<391> 화합물 220의 제조

<392> 7-tert-부틸-9,9-디메틸플루오렌-2-보론산(7-tert-butyl-9,9-dimethylfluoren-2-boronic acid) 3 g(10.2 mmol)와 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 1.5 g(9.2 mmol)을 넣고, 톨루엔 50 mL, 에탄올 25 mL, PdCl₂(PPh₃)₂ 0.2 g(0.3 mmol), 2 M 탄산나트륨 25 mL를 첨가하여 5 시간 동안 130℃에서 환류시킨 후, 상온으로 냉각하고 증류수를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 220 2.4 g(6.3 mmol)을 얻었다.

<393> 화합물 221의 제조

<394> 화합물 220 2.4 g(6.3 mmol)와 염화이리듐(IrCl₃)0.85 g(2.9 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수(3:1) 혼합 용매 80 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130℃에서 환류교반시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 221 1.4 g(0.73 mmol)을 얻었다.

<395> 화합물 222의 제조

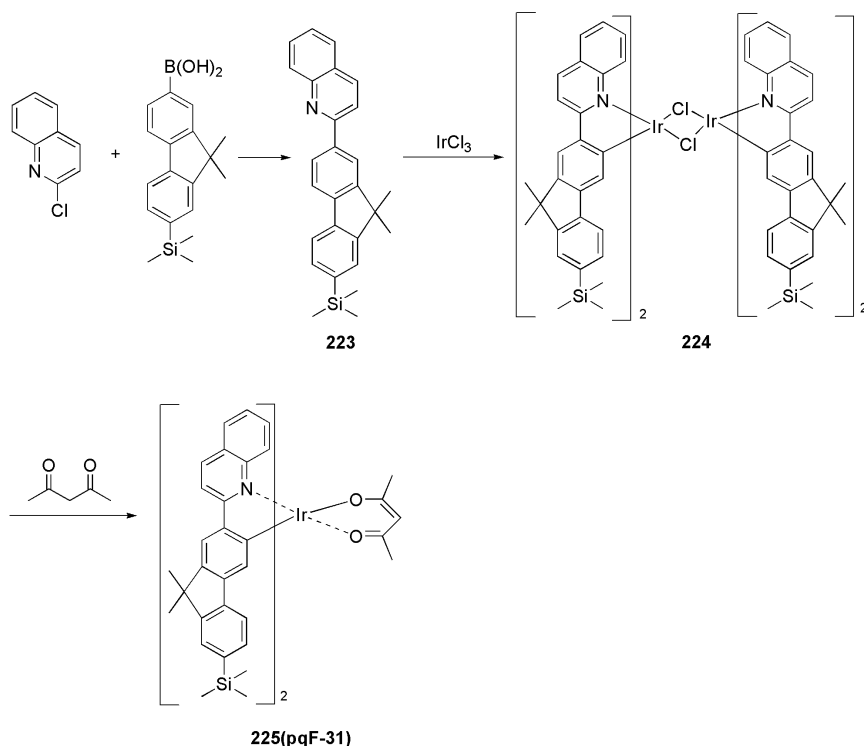
<396> 화합물 221 1.4 g(0.73 mmol)와 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.15 g(1.5 mmol), 탄산나트륨 0.39 g(3.7 mmol)을 넣은 뒤, 4 시간 동안 90 ℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 50 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =15 :1)를 한 다음, 디클로로메탄 5 mL와 n-헥산 50 mL 혼합 용매로 재결정하여 표제 화합물인 암적색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-30(화합물 222) 0.84 g(0.8 mmol, 총 수율 14%)을 수득하였다.

<397> mp. > 270 ℃

<398> ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) : δ 8.3(s, 2H), 8.1(d, 2H), 7.9(s, 2H), 7.8(d, 2H), 7.7(m, 4H), 7.6(m, 4H), 7.4(m, 6H), 6.1(s, 1H), 2.30(s, 3H), 1.71(s, 3H), 1.6(s, 12H), 1.35(s, 18H).

<399> MS/FAB : 1045.42(found), 1044.35(calculated).

<400> [제조예 31] pqF-31(화합물 225)의 제조



<401>

<402> 화합물 223의 제조

<403> 9,9-디메틸-7-(트리메틸실릴)플루오렌-2-보로닉 산(9,9-dimethyl-7-(trimethylsilyl)fluorene-2-boronic acid) 5 g(16.1 mmol)와 2-클로로퀴놀린(2-chloroquinoline) 2.4 g(14.6 mmol)을 넣고, 톨루엔 150 mL, 에탄올 75 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.31 g(0.44 mmol), 2 M 탄산나트륨 75 mL를 첨가하여 5 시간 동안 130℃에서 환류교반한 후, 상온으로 냉각하고 증류수를 첨가하여 추출, 감압 건조하여 화합물 223 4.6 g(11.7 mmol)을 얻었다.

<404> 화합물 224의 제조

<405> 화합물 223 4.6 g(11.7 mmol)와 염화이리듐(IrCl_3) 1.6 g(5.3 mmol)을 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol):증류수(3:1) 혼합 용매 80 mL에 가한 후, 24 시간 동안 130℃에서 환류교반시켰다. 상기 반응 용액을 상온으로 냉각시키고 생성된 침전물을 여과, 건조하여 화합물 224 2.7 g(1.3 mmol)을 얻었다.

<406> 화합물 225의 제조

<407> 화합물 224 2.7 g(1.3 mmol)와 2,4-펜탄디온(2,4-pentanedione) 0.27 g(2.6 mmol), 탄산나트륨 0.69 g(6.5 mmol)을 넣은 뒤, 4 시간 동안 90℃로 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 여과 후 디클로로메탄 100 mL로 추출하였다. 추출된 유기 용액을 감압 농축하여, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-헥산 : 디클로로메탄 =15 :1)를 이용하여 생성물을 분리한 후, 디클로로메탄 20 mL와 n-헥산 150mL 혼합 용매로 재결정하여 표제화합물인 암적색 고체의 이리듐 착화합물 pqF-31(화합물 225) 0.9 g(0.8 mmol, 총 수율 26%)을 수득하였다.

<408> mp. > 270℃

<409> ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) : δ 8.3(s, 2H), 8.0-8.1(d, 2H), 7.8-7.9(m, 4H), 7.6-7.75(m, 8H), 7.25-7.45(m, 8H), 6.1(s, 1H), 2.30(s, 3H), 1.71(s, 3H), 0.67(s, 12H).

<410> MS/FAB : 1077.4(found), 1076.5(calculated).

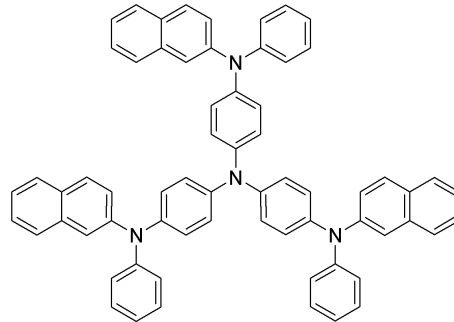
<411> [비교예 1] OLED의 제작

<412> Ir (piq)₃를 발광 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다.

<413> 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 $\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세

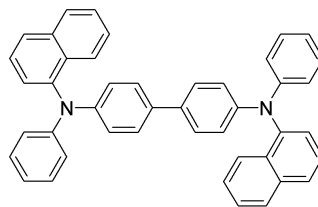
톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

<414> 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 정공주입층을 증착하였다.



2-TNATA

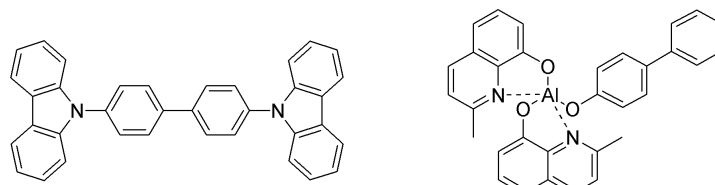
<415> 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



NPB

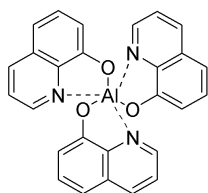
<417> 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)을 넣고, 또 다른 셀에는 본 발명에 따른 적색 발광 화합물을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는 CBP 기준으로 4 내지 10 mol%가 적당하다.

<419> 이어서, 상기 발광층 위에 정공차단층으로서 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BALq)을 10 nm의 두께로 증착시키고, 전자전달층으로서 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)을 20 nm 두께로 증착한 다음 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

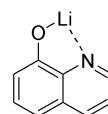


CBP

BALq

<420> 

Alq



Liq

<421> [비교예 2] 발광 재료의 광학적 특성 평가

<422>

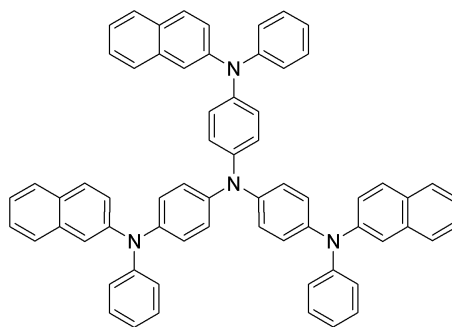
<423> Ir (piq)₃ 착물을 10⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광층의 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다. 도 2는 Ir (piq)₃ 의 EL 스펙트럼을 보여주고 있다.

<424> [실시예 1] OLED의 제작

<425> 본 발명에 따른 적색 발광 화합물을 발광 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였다.

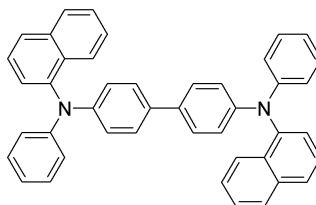
<426> 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

<427> 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 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 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.



2-TNATA

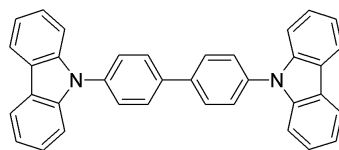
<429> 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



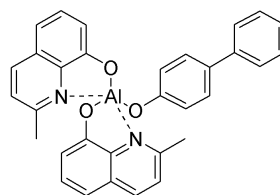
NPB

<431> 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)을 넣고, 또 다른 셀에는 본 발명에 따른 적색 발광 화합물을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는 CBP 기준으로 4 내지 10 mol%가 적당하다.

<432> 이어서, 상기 발광층 위에 정공차단층으로서 Bis(2-methyl-8-quinolino)(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BALq)을 10 nm의 두께로 증착시키고, 전자전달층으로서 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)을 20 nm 두께로 증착한 다음 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

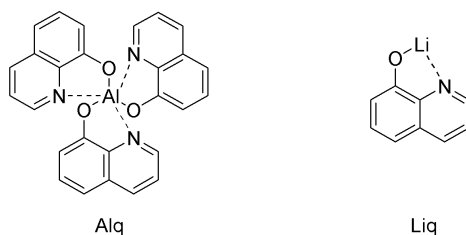


CBP



BALq

<433>



<434>

<435>

[실시예 2] 발광 재료의 광학적 특성 평가

<436>

재료 별로 합성 수율이 높은 착물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광층의 도판트로 사용하였으나, pqF-21 과 pqF-28은 합성 수율이 낮아 정제 수율 또한 낮아 PL 특성만 살펴보았다.

<437>

실시예 1에서 제조된 OLED의 성능을 확인하기 위하여 1000 cd/m^2 에서 발광효율을 측정하여 하기 표 1과 표 2에 다양한 특성을 나타내었다.

<438>

[표 1]

	재료	n	L'	색좌표 (x,y)	발광 (nm)	최대발광효율 (cd/A)
제조예 2	pqF-2	3	0	(0.67,0.32)	618	8.0
제조예 1	pqF-1	2	1	(0.67,0.33)	620	7.2
제조예 3	pqF-3	2	1	(0.67,0.33)	620	7.5
제조예 4	pqF-4	2	1	(0.67,0.33)	620	6.5
제조예 5	pqF-5	2	1	(0.66,0.34)	618	6.1
제조예 6	pqF-6	2	1	(0.67,0.33)	620	7.4
제조예 7	pqF-7	2	1	(0.66,0.34)	618	7.5
제조예 8	pqF-8	2	1	(0.65,0.35)	612	9.5
제조예 18	pqF-18	1	2	(0.64,0.36)	616	6.3
제조예 21	pqF-21	2	1	(0.64,0.35)	612	7.5
제조예 22	pqF-22	2	1	(0.64,0.36)	608	8.3
제조예 23	pqF-23	2	1	(0.65,0.35)	618	6.7
제조예 24	pqF-24	2	1	(0.67,0.33)	622	6.4
제조예 25	pqF-25	2	1	(0.66,0.34)	620	6.5

<439>

<440>

상기 표 1은 R₁부터 R₁₀까지는 치환위치에 수소치환기를 도입한 후 주리간드와 여러 가지 보조리간드를 도입하여 합성한 발광 재료의 소자 특성을 보여 준다. 상기 표 1로부터 n = 3 인 tris-chelated 착물 구조의 최대 EL 파장 618 nm, 색좌표 (0.67,0.32)로 우수한 색좌표를 보이고 있으며, 발광 효율도 8.0 cd/A 로 색좌표 대비 높은 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. n = 2, L' = acac 인 경우 초시대 EL 파장은 n = 3 일 때보다 2 nm 정도 장파장 쪽으로 이동되었으며, 이는 이리듐 금속 중심으로 결합된 리간드들의 입체 장애가 덜 하기 때문에 장파장으로 이동하는 것으로 예측된다. 보조리간드로 acac 유도체를 사용하여 합성한 발광 재료들은 618 ~ 620 nm 정도의 파장영역을 보이고 있으며, 색좌표에는 그리 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있으며, 또한 발광 효율도 7.5 cd/A 정도 수준을 보이고 있어서 좋은 발광 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

<441>

헤테로 리간드를 보조 리간드로 사용하여 합성한 발광 재료들은 604 ~ 622 nm의 다양한 발광 파장 영역을 보이고 있으므로 오렌지색부터 순적색까지 다양한 발광 영역대를 가질 뿐만 아니라 특히, ppy를 보조 리간드로 사용한 발광 재료인 pqF-8의 경우 9.5 cd/A의 높은 발광 효율을 보이고 있음을 알 수 있다.

<442>

따라서, 본 발명에 따라 다양한 보조 리간드의 특성을 이용하여 주 리간드를 고정시킨 후 보조 리간드를 변화시킴으로써 원하는 발광 파장으로 튜닝할 수 있다.

[표2]

	재료	n	L'	R ₂	R ₃	R ₄	R ₉	R ₁₁	R ₁₂	색좌표 (x,y)	발광 (nm)	최대 발광 효율(cd/A)
제조예 9	pqF-9	2	1	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(0.64,0.36)	610	5.40
제조예 10	pqF-10	2	1	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(0.57,0.43)	588	10.3
제조예 11	pqF-11	2	1	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(0.57,0.43)	588	9.95
제조예 12	pqF-12	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(0.66,0.33)	614	4.57
제조예 13	pqF-13	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(0.64,0.36)	610	4.23
제조예 14	pqF-14	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(0.66,0.34)	616	5.12
제조예 15	pqF-15	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(0.61,0.38)	604	10.9
제조예 16	pqF-16	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	(0.61,0.38)	604	8.88
제조예 17	pqF-17	1	2	H	H	H	Si-C ₃ H ₉	CH ₃	CH ₃	(0.67,0.32)	618	9.74
제조예 19	pqF-19	2	1	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(0.66,0.34)	616	6.72
제조예 20	pqF-20	2	1	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	(0.65,0.35)	616	-
제조예 26	pqF-26	3	0	Phenyl	F	H	H	CH ₃	CH ₃	(0.68,0.32)	626	6.66
제조예 27	pqF-27	3	0	Phenyl	H	F	H	CH ₃	CH ₃	(0.67,0.33)	624	-
제조예 28	pqF-28	2	1	H	F	H	H	CH ₃	CH ₃	(0.65,0.35)	618	8.43
제조예 29	pqF-29	2	1	F	H	H	H	CH ₃	CH ₃	(0.65,0.34)	616	-
제조예 30	pqF-30	2	1	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	(0.67,0.33)	622	7.56
제조예 31	pqF-31	2	1	H	H	H	Si-C ₃ H ₉	CH ₃	CH ₃	(0.68,0.32)	624	4.96

상기 표 2는 R₁ 부터 R₁₀ 의 치환 위치에 수소 또는 알킬 치환기를 갖는 주 리간드와 보조 리간드로 이루어진 발광 재료의 소자 특성을 보여 주고 있다. 상기 표 2로부터 발광 재료가 보조 리간드에 따라 다양한 발광 파장 영역을 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 상기 표 1에 나타낸 바와 같다.

다양한 알킬 치환기가 주 리간드의 플루오렌 부위에 도입이 되었고, 치환기의 전자-주게(electron-donating) 또는 전자-받게(electron-withdrawing) 특성에 따라서 발광 파장대가 결정이 되는 것을 알 수 있다. 이 때, 보조 리간드에 의하여 파장 영역이 재조정됨으로써, 더욱 세밀하게 발광 파장을 튜닝할 수 있게 된다.

특히, R₉에 trimethyl silyl(TMS) 기가 도입되고, 보조 리간드로 phenylpyridine(PPY)를 사용한 발광 재료인 pqF-17은 618 nm의 파장과 9.7 cd/A의 높은 발광 효율을 보여 주고 있다.

도 1은 OLED의 단면도이고, 도 2 내지 도 5에는 본 발명에 따른 적색 인광화합물인 pqF-2 와 pqF-17 도펀트로 채택한 OLED의 EL 스펙트럼, 전류밀도-전압 특성, 휘도-구동전압 특성 및 발광효율-휘도 특성을 도시하였다.

도 2로부터 pqF-2 와 pqF-17를 이용한 OLED 소자의 발광 파장을 확인 할 수 있으며, 두 도펀트 모두 2-phenyl isoquinoline [Ir (piq)₃] 보다 발광 파장 폭이 좁아 우수한 색좌표 특성을 나타내고 있다.

도 3 내지 도 5는 pqF-2 와 pqF-17를 이용한 OLED 소자의 전류밀도-전압 특성, 휘도-구동전압 특성 및 발광효율-휘도 특성을 보이고 있으며, 휘도 1000 cd/m²에서 pqF-2와 pqF-17모두 8 cd/A 이상의 높은 효율을 보이고 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 적색 발광 화합물은 기존의 적색 인광 재료보다 특성이 더욱 우수한 골격의 화합물로 기존 재료보다 우수한 EL 특성을 보이고 있으므로, 본 발명에 따른 적색 발광 화합물을 OLED 패널에 적용한다면 향후 중대형 OLED의 개발에 더욱 진일보하는 결과를 예상할 수 있다.

도면의 간단한 설명

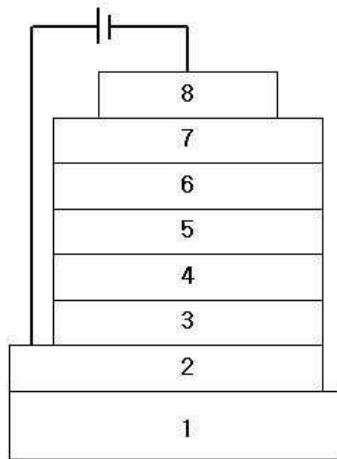
- <1> 도 1은 OLED의 단면도이고,
 <2> 도 2은 본 발명에 따른 적색 인광화합물인 pqF-2 와 pqF-17를 도펀트로 채택한 OLED의 EL 스펙트럼이며,
 <3> 도 3은 본 발명에 따른 적색 인광화합물인 pqF-2 와 pqF-17를 도펀트로 채택한 OLED의 전류밀도-전압 특성이고,
 <4> 도 4는 본 발명에 따른 적색 인광화합물인 pqF-2 와 pqF-17를 도펀트로 채택한 OLED의 휘도-구동전압 특성이며,
 <5> 도 5는 본 발명에 따른 적색 인광화합물인 pqF-2 와 pqF-17를 도펀트로 채택한 OLED의 발광효율-휘도 특성이다.

<6> *도면 주요부호의 상세한 설명*

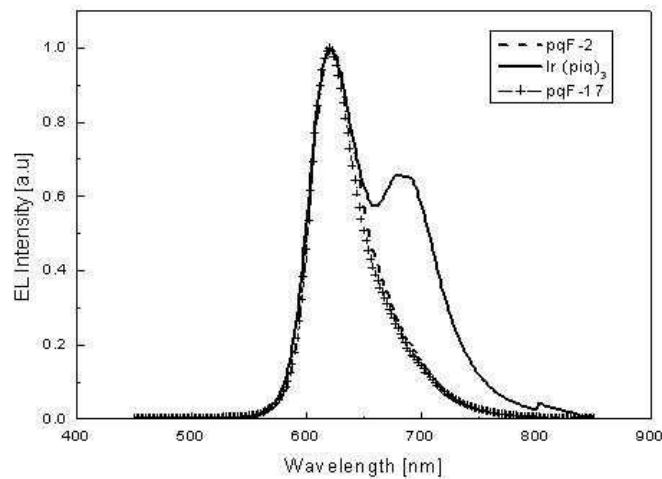
- <7> 1 - 유기 EL용 글래스 2 - 투명전극 ITO 박막
 <8> 3 - 정공전달층 4 - 발광층
 <9> 5 - 정공블로킹층 6 - 전자전달층
 <10> 7 - 전자주입층 8 - 음극

도면

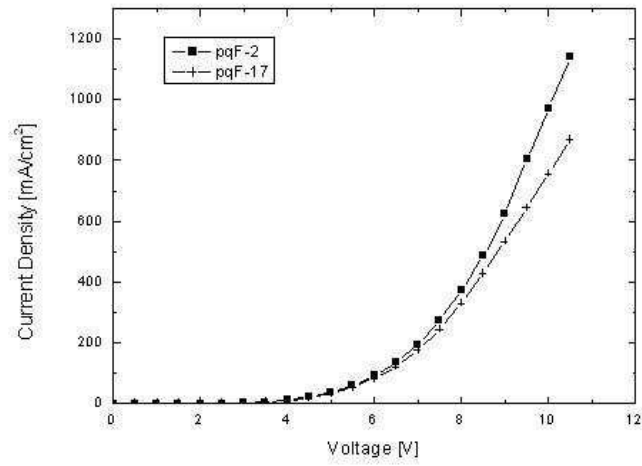
도면1



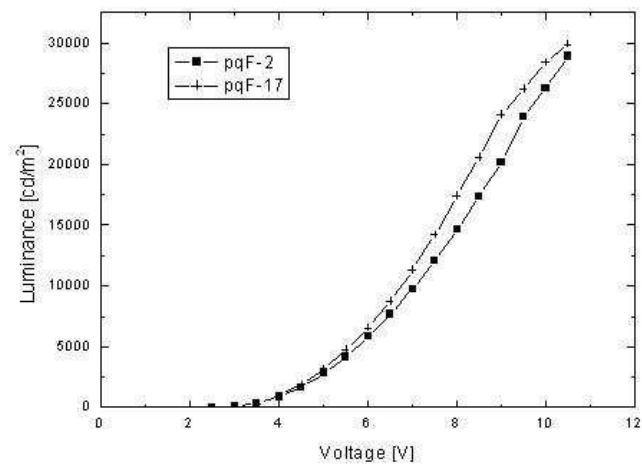
도면2



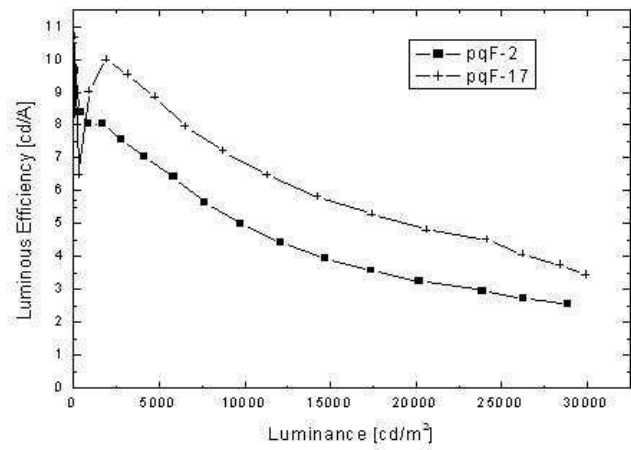
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	红色发光化合物和使用它作为发光材料的发光元件		
公开(公告)号	KR100788262B1	公开(公告)日	2007-12-27
申请号	KR1020060018938	申请日	2006-02-27
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	JUNG SO YOUNG 정소영 CHIN SUNG MIN 진성민 CHOI KYUNG HOON 최경훈 KWON JUNG SU 권정수 KIM HYUN 김현 MIN BYUNG WOO 민병우 SI SANG MAN 시상만 HAN KEUN HEE 한근희 OH MIN YOUNG 오민영 LEE JAE SUN 이재선 KWAK MI YOUNG 곽미영 LIM HYO JUNG 임효정 NAM EUN JUNG 남은정 PARK NO GIL 박노길 KIM BOK YOUNG 김복영 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민		
发明人	정소영 진성민 최경훈 권정수 김현 민병우 시상만 한근희 오민영 이재선		

곽미영
임효정
남은정
박노길
김복영
김봉옥
김성민

IPC分类号 C09K11/06

代理人(译) 昌熙园

其他公开文献 KR1020070088986A

外部链接 [Espacenet](#)

摘要(译)

本发明涉及作为有机发光化合物的本发明的有机发光化合物及其包含其的有机发光器件，其化学式1的发光效率高。 [化学式1]辐射，磷光，铽，红，发光材料。

