



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0001740
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 15/0033 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7036340(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년09월03일
심사청구일자 2016년12월26일
(62) 원출원 특허 10-2015-7033289
원출원일자(국제) 2009년09월03일
심사청구일자 2015년12월04일
(85) 번역문제출일자 2016년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/055890
(87) 국제공개번호 WO 2010/028151
국제공개일자 2010년03월11일
(30) 우선권주장
61/093,967 2008년09월03일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
유니버설 디스플레이 코퍼레이션
미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
(72) 발명자
시아 추안준
미국 08648 뉴저지주 로렌스빌 클리브텐 코트 16
알레인 버트
미국 08618 뉴저지주 유잉 매스터슨 코트 543
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

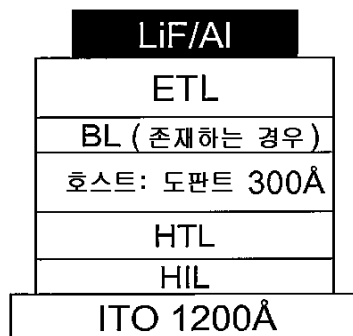
전체 청구항 수 : 총 51 항

(54) 발명의 명칭 인광성 물질

(57) 요약

뒤틀린 아릴기를 함유하는 신규한 유기 화합물이 제공된다. 구체적으로, 제공되는 화합물은 리간드의 피리딘 부분 상에 뒤틀린 아릴기를 갖는 2-페닐피리딘 리간드를 함유한다. 상기 화합물은 유기 발광 소자에서, 구체적으로는 발광 도판트로서 사용될 수 있다. 뒤틀린 아릴을 함유하는 화합물을 포함하는 소자는 향상된 색, 효율, 안정성 및 제조를 나타낼 수 있다. 또한, 뒤틀린 아릴을 함유할 수 있는 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 51/0054 (2013.01)
H01L 51/006 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/0081 (2013.01)
H01L 51/0085 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/5024 (2013.01)
H05B 33/14 (2013.01)

(72) 발명자

헝 레이몬드

미국 08536 뉴저지주 플레인스보로 버 코트 1

피오르텔리소 제임스

미국 19067 펜실베이니아주 모리스빌 저스티스 레인
401

브룩스 제이슨

미국 19147 펜실베이니아주 필라델피아 사우스 11쓰
스트리트 707

아다모비치 바딤

미국 19067 펜실베이니아주 야들리 스프링사이드 코
트 12

위버 마이클 에스

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 조나단 코트 1606

안사리 나스린

미국 08852 뉴저지주 먼마우스 제이미 코트 24

디안젤리스 앨런

미국 08534 뉴저지주 페닝팅 루트 31 사우스 108

라야바라푸 디네쉬

미국 07463 뉴저지주 월드윅 셰리던 애비뉴 96

(30) 우선권주장

61/140,459 2008년12월23일 미국(US)

61/229,088 2009년07월28일 미국(US)

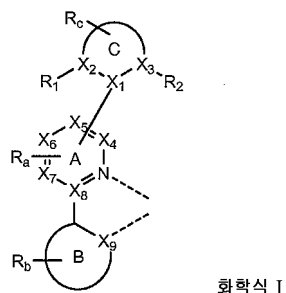
PCT/US2009/052045 2009년07월29일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 구조를 갖는 리간드 L을 포함하는 화합물:



상기 식 중,

B 및 C는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이중환 고리이고;

A-B는 고리 A 중 질소 원자 및 고리 B 중 sp^2 혼성화 원자를 통해 금속 M에 배위 결합된 탄소환 또는 이중환 고리의 결합쌍을 나타내며;

A-C는 탄소환 또는 이중환 고리의 결합쌍을 나타내고;

R_a , R_b 및 R_c 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있으며;

R_a 및 R_b 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R_c 는 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 및 X_9 는 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택되며;

R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니며;

상기 리간드 L은 원자 번호가 40보다 큰 금속 M에 배위 결합된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 A는 피리딘인 것인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬인 것인 화합물.

청구항 4

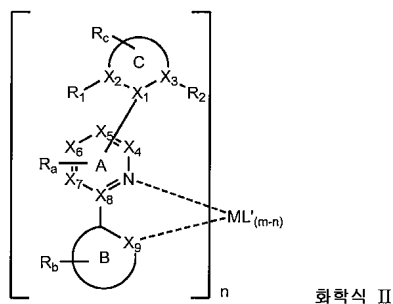
제1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 에틸인 것인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 메틸인 것인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 (II)의 구조를 갖는 것인 화합물:



상기 식 중,

m은 상기 금속 M의 산화수이고;

n은 1 이상이며;

L'은 1가 음이온성의 2자리 리간드이다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 금속 M은 Ir인 것인 화합물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 A는 피리딘인 것인 화합물.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 C에 인접한 R₁, R₂ 및 R₃ 치환기들 중 하나만이 알킬인 것인 화합물.

청구항 10

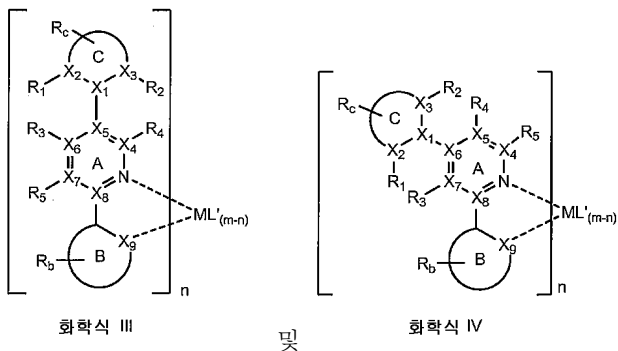
제6항에 있어서, 상기 C에 인접한 R₁, R₂ 및 R₃ 치환기들 중 하나만이 에틸인 것인 화합물.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 C에 인접한 R₁, R₂ 및 R₃ 치환기들 중 하나만이 메틸인 것인 화합물.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 화합물:



상기 식 중,

R₁, R₂, R₃, 및 R₄ 중 하나만이 수소가 아니고;

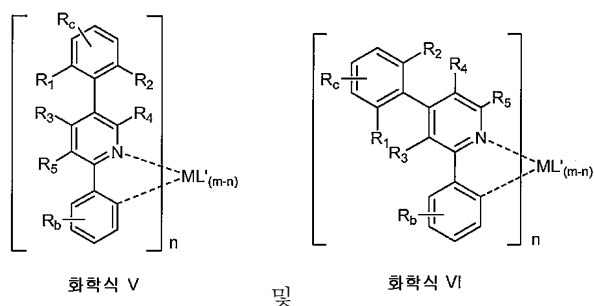
R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 는 수소이고, 상기 R_3 및 R_4 중 하나는 알킬인 것인 화합물.

청구항 14

제6항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 화합물:



R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 15

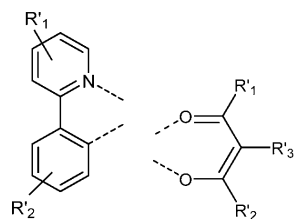
제6항에 있어서, 상기 화합물은 동종리간드성인 것인 화합물.

청구항 16

제6항에 있어서, 상기 화합물은 이종리간드성인 것인 화합물.

청구항 17

제6항에 있어서, 상기 L' 은 하기 화학식들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 화합물:



상기 식 중, R'_1 , R'_2 및 R'_3 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 알킬은 상기 피리딘 고리 상에 있는 것인 화합물.

청구항 19

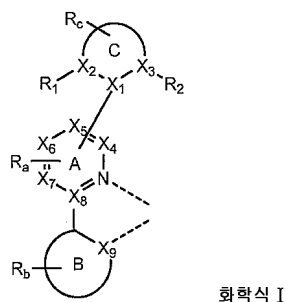
제9항에 있어서, 상기 알킬은 상기 피리딘 고리의 질소에 대해서 파라 위치에 있는 것인 화합물.

청구항 20

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층으로서, 하기 화학식을 갖는 화합물을 추가로 포함하는 유기층을 포함하는 유기 발광 소자:



상기 식 중,

B 및 C는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이고;

A-B는 고리 A 중 질소 원자 및 고리 B 중 sp^2 혼성화 원자를 통해 금속 M에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타내며;

A-C는 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타내고;

R_a , R_b 및 R_c 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있으며;

R_a 및 R_b 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

R_c 는 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 및 X_9 는 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택되며;

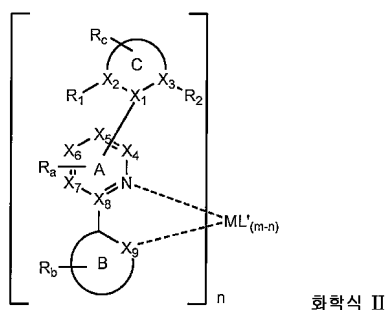
R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;

C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니며;

상기 리간드 L은 원자 번호가 40보다 큰 금속에 배위 결합된다.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 (II)의 구조를 갖는 것인 소자:



상기 식 중,

m은 상기 금속 M의 산화수이고;

n은 1 이상이며;

L'은 1가 음이온성 2자리 리간드이다.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 금속 M은 Ir인 것인 소자.

청구항 23

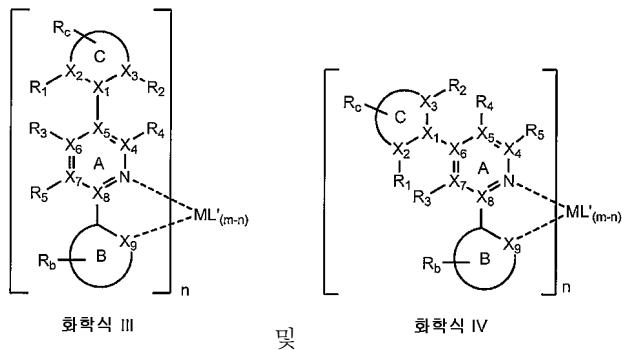
제21항에 있어서, 상기 A는 피리딘인 것인 소자.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 C에 인접한 R₁, R₂ 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬인 것인 소자.

청구항 25

제20항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 소자:



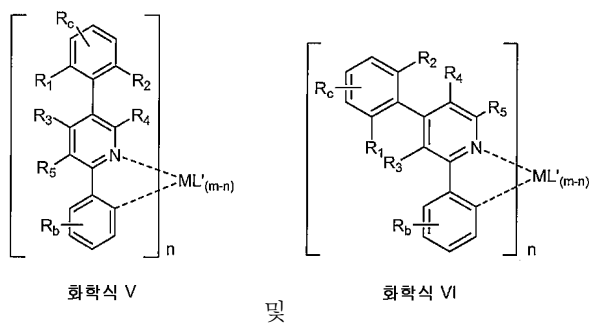
상기 식 중,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 하나만이 수소가 아니고;

R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 26

제21항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 소자:



상기 식 중,

R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 27

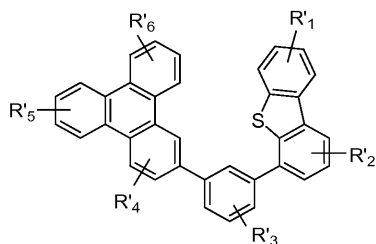
제20항에 있어서, 상기 유기층은 발광층이고, 상기 화학식 (I)을 갖는 화합물은 발광 도판트인 것인 소자.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 유기층은 호스트를 추가로 포함하는 것인 소자.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 호스트는 하기 화학식의 구조를 갖는 것인 소자:



상기 식 중, R'1, R'2, R'3, R'4, R'5 및 R'6는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

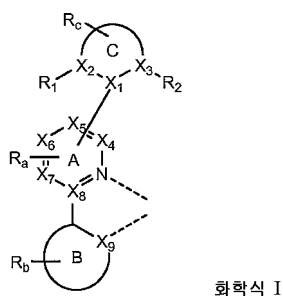
청구항 30

소자를 포함하는 소비재(consumer product)로서, 상기 소자는

애노드;

캐소드; 및

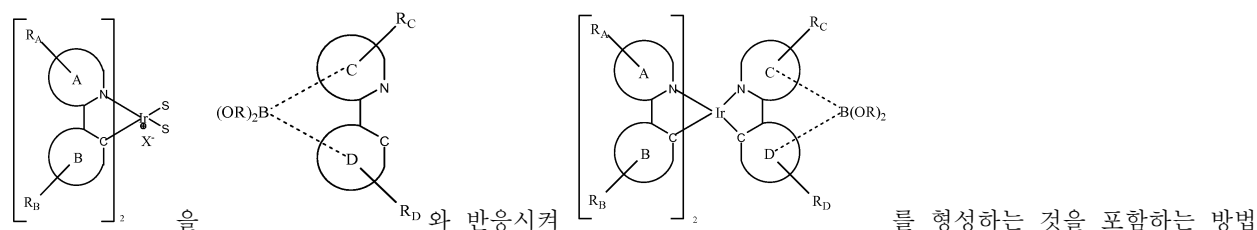
상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층으로서, 하기 화학식 (I)을 갖는 화합물을 추가로 포함하는 유기층을 포함하는 것인 소비재:



C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니며;

상기 리간드 L은 원자 번호가 40보다 큰 금속에 배위 결합된다.

청구항 31



으로서, 상기 식 중,

S는 중성 리간드이고;

X는 카운터 이온이며;

A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타내며;

C 및 D는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, C-D는 고리 C 상의 질소 고리 원자 및 고리 D 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타내며;

R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 각각 독립적으로 비치환, 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되고;

R_A , R_B , R_C 및 R_D 각각은 1 이상의 치환기를 나타내며;

R은 알킬, 헤테로알킬 또는 퍼플루오로알킬 기이고, 상기 2개의 R은 임의로 결합하여 고리를 형성하는 것인 방법.

청구항 32

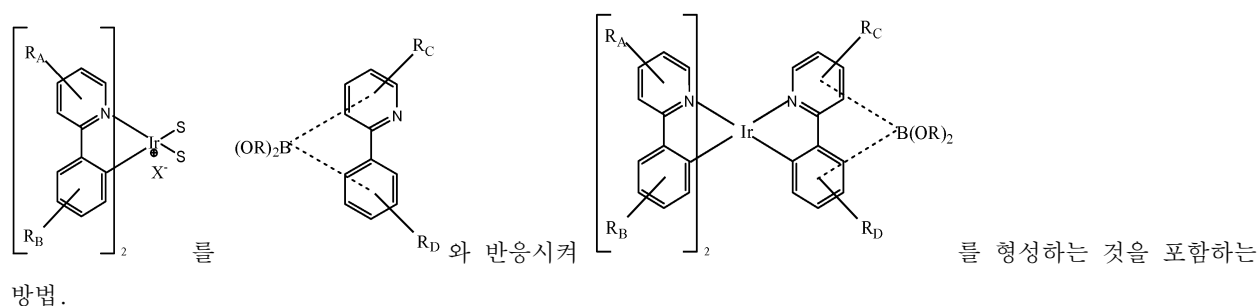
제31항에 있어서, 상기 X는 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로아세테이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 벤젠, 피리미딘, 피리딘, 티오펜, 티아나프텐, 불소, 카르바졸 및 디벤조티오펜으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 34

제31항에 있어서,



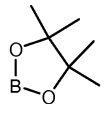
청구항 35

제31항에 있어서, 상기 $B(OR)_2$ 기는 고리 C에 결합되는 것인 방법.

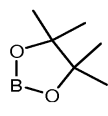
청구항 36

제31항에 있어서, 상기 $B(OR)_2$ 기는 고리 D에 결합되는 것인 방법.

청구항 37

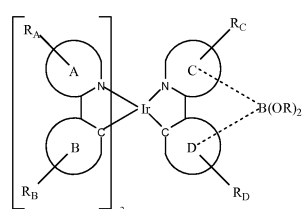
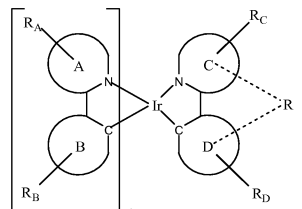
제35항에 있어서, 상기 $B(OR)_2$ 기는  인 것인 방법.

청구항 38

제36항에 있어서, 상기 $B(OR)_2$ 기는  인 것인 방법.

청구항 39

제31항에 있어서,

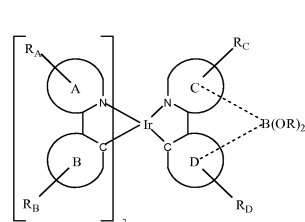
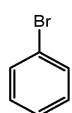
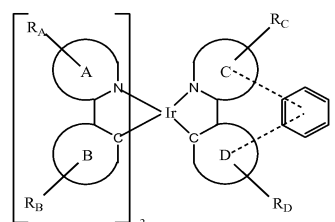
 를 RX 와 반응시켜  를 형성하는 것을 추가로 포함하며, 상기 식 중,

R 은 아릴 또는 헤테로아릴이고,

X 는 I, Br, Cl 및 OTf로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 40

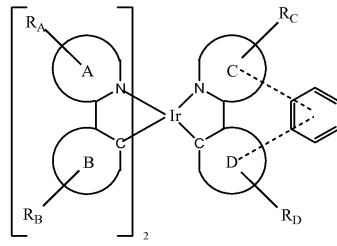
제31항에 있어서,

 를  와 반응시켜  를 형성하는 것을 추가로 포함하는 방법.

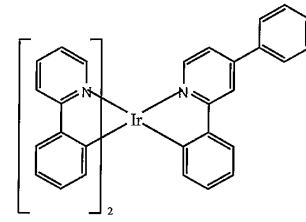
청구항 41

제40항에 있어서,

상기

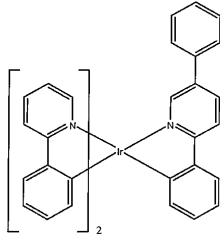


는



화합물 1

또는

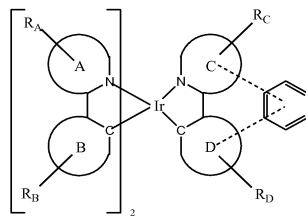


화합물 2

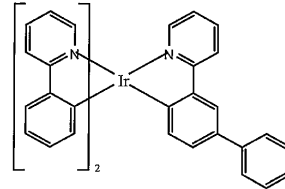
인 것인 방법.

청구항 42

제40항에 있어서, 상기



는

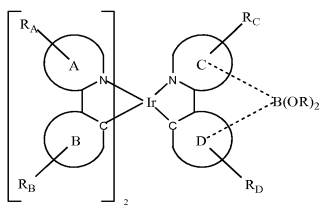


화합물 7

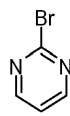
인 것인 방법.

청구항 43

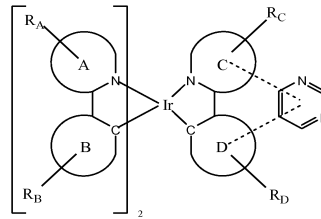
제31항에 있어서,



를



와 반응시켜

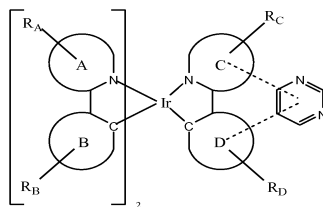


를 형성하는 것을 추가로 포함

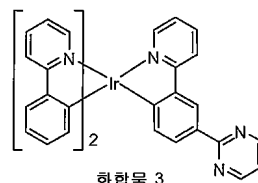
하는 방법.

청구항 44

제43항에 있어서, 상기



는

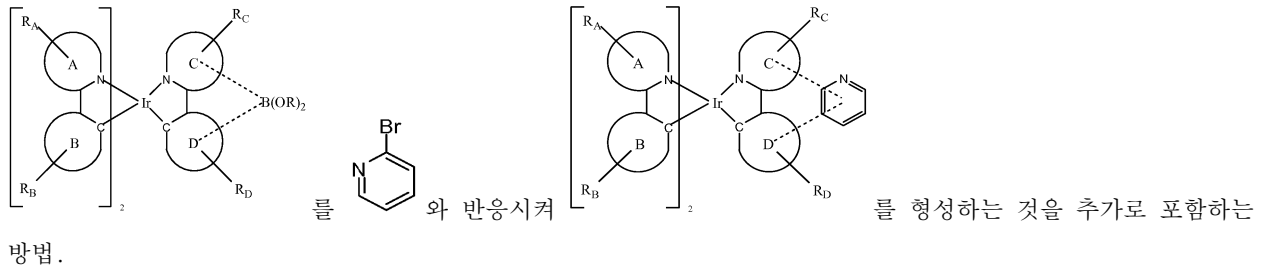


화합물 3

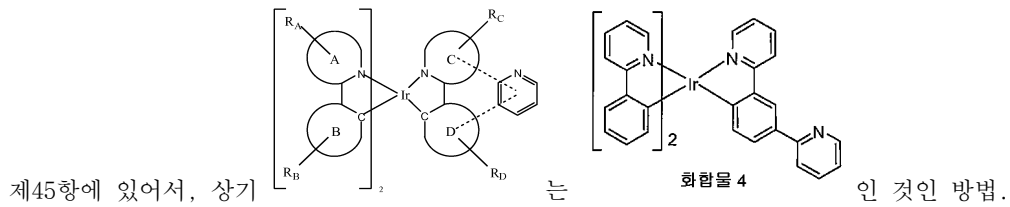
인 것인 방법.

청구항 45

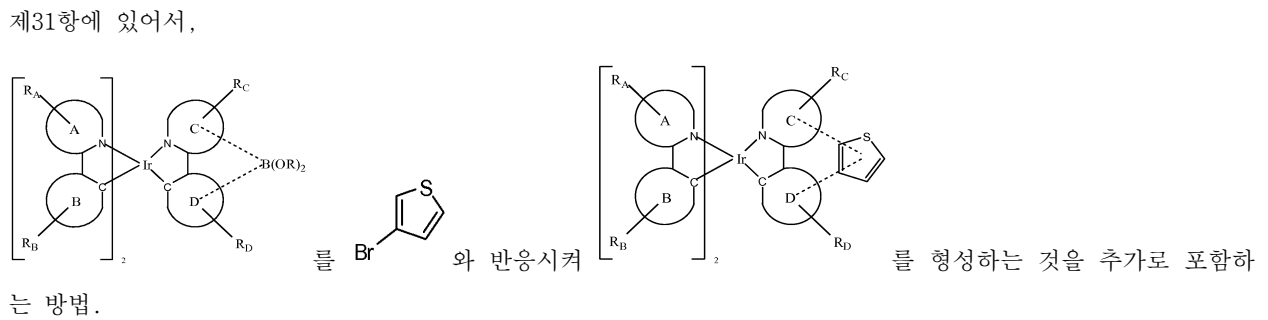
제31항에 있어서,



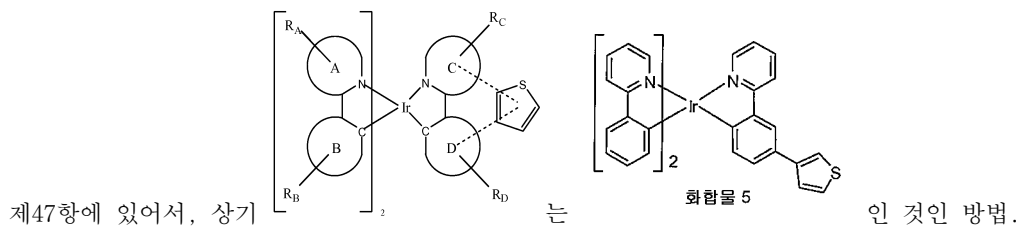
청구항 46



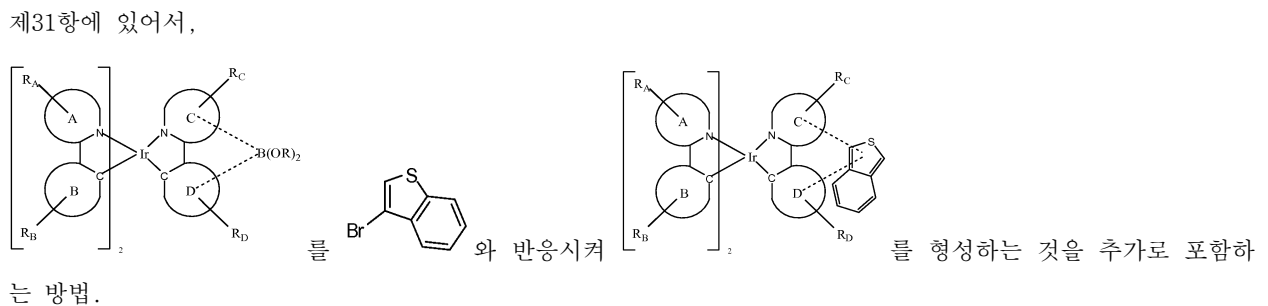
청구항 47



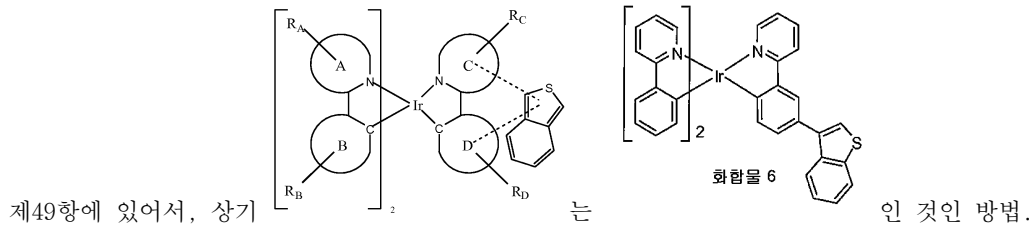
청구항 48



청구항 49

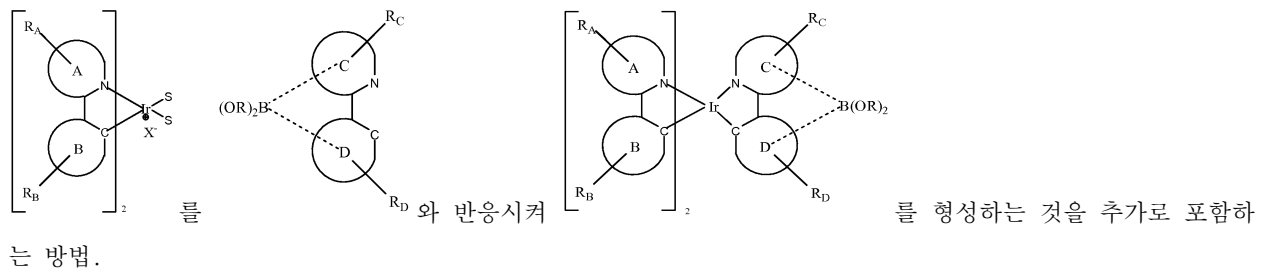
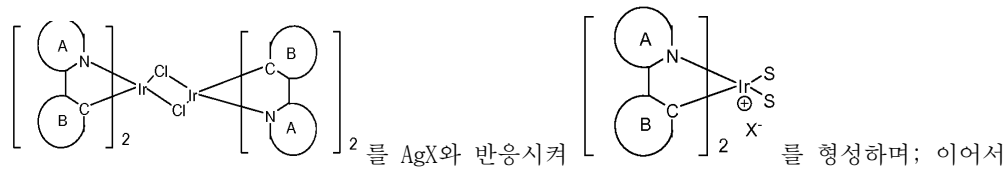
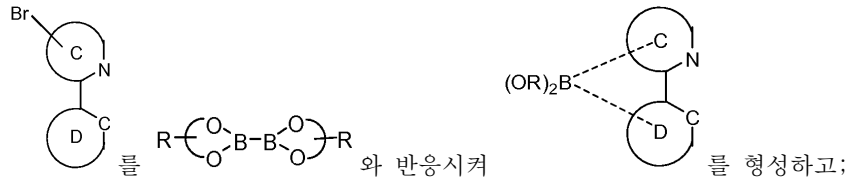


청구항 50



청구항 51

제31항에 있어서,



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 원은 2007년 5월 25일자로 출원된 미국 가출원 60/940,310, 2008년 9월 3일자로 출원된 미국 가출원 61/093,967, 2008년 12월 23일자로 출원된 미국 가출원 61/140,459, 2009년 7월 28일자로 출원된 미국 가출원 61/229,088 및 2009년 7월 29일자로 출원된 PCT/US09/52045호를 우선권으로 주장하며, 이의 개시는 그 전체로 본 원에서 참조 인용된다.

[0002] 상기 청구된 발명은 연합 산학 연구 합의로의 하기 부문들 중 1 이상에 의한, 이의 대리료 및/또는 이와 연관하여 형성되었다: 레전즈 오브 더 유니버시티 오브 미시간, 프린스턴 유니버시티, 더 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 유니버설 디스플레이 코포레이션. 상기 협의는 상기 청구된 발명이 형성될 때 및 전에 실시되었으며, 상기 청구된 발명은 상기 합의 범위 내에 실시된 활동의 결과로서 형성되었다.

기술 분야

[0004] 본 발명은 유기 발광 소자에서 이롭게 사용할 수 있는 유기 물질에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 신규한 유기 물질뿐만 아니라 상기 소자의 유기 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

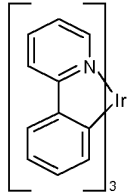
[0005] 유기 물질들을 사용하는 광전자 소자가 많은 이유에서 더욱 선호되고 있다. 이러한 소자를 제조하는 데 사용되는 많은 물질들은 상대적으로 저렴하며, 따라서 유기 광전자 소자는 무기 소자보다 비용 상 유리할 수 있다. 또한, 유기 물질의 고유 특성, 예컨대 이의 가요성이 그 물질을 연성 기관 상의 제조와 같은 특정 용도에 적합하게 할 수 있다. 유기 광전자 소자의 예로는 유기 발광 소자(OLED), 유기 광트랜지스터, 유기 광전지 및 유기 광

검출기를 들 수 있다. OLED에 있어서, 유기 물질은 통상의 물질에 비해 성능 상 이점을 보유할 수 있다. 예를 들어, 유기 발광층이 발산하는 파장은 일반적으로 적절한 도판트에 의해 용이하게 변경될 수 있다.

[0006] OLED는 소자에 걸쳐 전압이 인가될 시 발광하는 얇은 유기 필름 사용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 백라이트와 같은 용도에서 사용하기 위한 더욱 관심을 끄는 기술이 되고 있다. 몇몇 OLED 물질 및 배치가 미국 특허 5,844,363호, 6,303,238호 및 5,707,745호에 기술되어 있으며, 이는 본 원에 그 전체로 참조 인용된다.

[0007] 인광성 발광 분자에 대한 한 용도는 풀 칼러 디스플레이이다. 이러한 디스플레이에 대한 공업 규격은 '포화' 칼라라 언급되는 특정 칼라를 발광하도록 적용된 픽셀을 요한다. 특히, 상기 표준은 포화 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 요한다. 당업계에 공지된 1931 CIE 좌표를 이용하여 색을 측정할 수 있다.

[0008] 녹색 발광 분자의 한 예로는 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐이 있으며, 하기 구조를 갖는 Ir(ppy)₃를 의미한다:



[0009]

[0010] 본 원에서의 본 및 이후 도에서, 본 발명자는 직쇄로서 질소에서 금속(여기서는 Ir)까지의 배위 결합을 도시한다.

[0011] 본 원에서 사용된 바와 같이, 용어 '유기'는 중합체 물질뿐만 아니라 유기 광전자 소자 제조에 사용될 수 있는 소분자 유기 물질을 포함한다. '소분자'는 중합체가 아닌 임의의 유기 물질을 의미하며, '소분자들'은 실질적으로 상당히 클 수 있다. 소분자는 일부 환경에서 반복 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기로서 장쇄 알킬기를 사용하는 것은 상기 '소분자' 부류로부터의 분자를 제거하지 않는다. 소분자는 또한, 예를 들어 중합체 주쇄 상의 펜던트기로서 또는 그 주쇄의 일부로서 중합체에 포함될 수 있다. 소분자는 또한 덴드리머의 중심 부분으로서 작용할 수 있으며, 이는 그 중심 부분 상에 형성된 일련의 화학적 쉘(shell)로 구성되어 있다. 덴드리머의 중심 부분은 형광성 또는 인광성 소분자 발광체일 수 있다. 덴드리머는 '소분자'일 수 있으며, OLED 분야에 서 현재 사용되는 모든 덴드리머는 소분자인 것으로 생각된다.

[0012] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '정상부'는 기재로부터 가장 먼 것을 의미하는 반면에, '바닥부'는 기재에 가장 가까운 것을 의미한다. 제1층이 제2층 '상'에 배치된 것으로 기술된 경우, 제1 층은 기재로부터 더 멀리 배치되어 있다. 제1 층이 제2 층 '과' 접촉하는 것'으로 명시되지 않는 한, 제1 및 제2 층 사이에 다른 층이 존재할 수 있다. 예를 들어, 다양한 유기층이 사이에 존재할 수 있지만, 캐소드가 애노드 '상'에 배치되는 것으로 기술될 수 있다.

[0013] 본 원에서 사용되는 바와 같이, '용액 가공가능한'이란 용액 또는 현탁액 형태로 액체 매질에 및/또는 이로부터 이송되거나, 분산되거나 또는 용해될 수 있다는 것을 의미한다.

[0014] 리간드는 그 리간드가 발광성 물질의 광활성 특성에 직접적으로 기여하는 것으로 고려되는 경우 '광활성'이라 언급된다. 보조 리간드가 광활성 리간드의 특성을 변경할 수 있더라도, 그 리간드가 발광 물질의 광활성 특성에 기여하지 않는 경우, 리간드는 '보조적'이라 일컬을 수 있다.

[0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그리고 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 같이, 제1 에너지 준위가 진공 에너지 준위에 보다 가깝다면, 제1 "최고 점유 분자 궤도"(HOMO) 또는 "최저 비점유 분자 궤도"(LUMO) 에너지 준위가 제2 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위"보다 더 크거나" 또는 "보다 더 높다". 이온화 포텐셜(IP)은 진공 준위에 대하여 음의 에너지로서 측정되기 때문에, 더 높은 HOMO 에너지 준위는 더 작은 절대값을 갖는 IP(음의 값이 더 작은 IP)에 상응한다. 유사하게, 더 높은 LUMO 에너지 준위는 더 작은 절대값을 갖는 전자 친화력(EA) (음의 값이 더 작은 EA)에 상응한다. 진공 준위가 맨 위에 있는 종래의 에너지 준위 다이어그램에서, 물질의 LUMO 에너지 준위는 동일한 물질의 HOMO 에너지 준위보다 더 높다. "더 높은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위는 "더 낮은" HOMO 또는 LUMO 에너지 준위보다 그러한 다이어그램의 맨 위에 더 가깝게 나타난다.

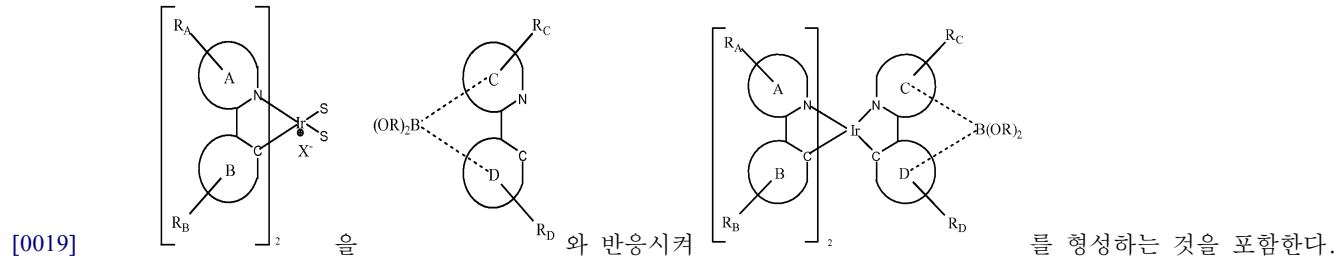
[0016] 본 원에서 사용되고, 당업자에게 일반적으로 이해되게 되는 바와 같이, 제1 작용도가 보다 높은 절대값을 갖는 경우 제1 작용도는 제2 작용도에 대해 '보다 크다' 또는 '보다 높다'. 작용도는 일반적으로 진공 수준에 대한 음수로서 특정하기 때문에, 이는 '더욱 높은' 작용도가 더욱 음성이라는 것을 의미한다. 진공 수준이 정상부에

있는 통상의 에너지 준위도에서, '보다 높은' 작용도는 상기 진공 수준으로부터 하향으로 더 멀리 예시된다. 따라서, HOMO 및 LUMO 에너지 수준의 정의는 작용도 이외의 상이한 통상예를 따른다.

[0017] OLED에 대한 추가 세부 사항, 및 전술한 정의는 미국 특허 7,279,704호에서 확인할 수 있으며, 이는 그 전체로 본원에서 참조 인용된다.

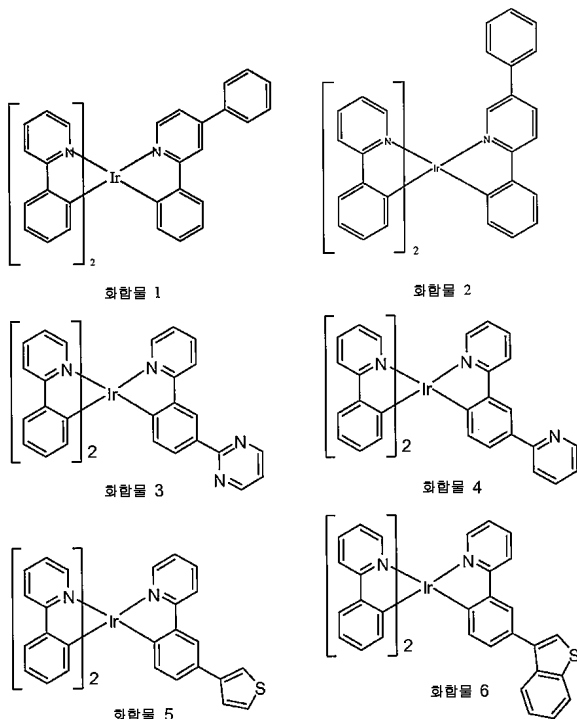
발명의 내용

[0018] 연장된 컨주게이팅을 갖는 이종리간드성 Ir(III) 착물의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은



[0020] S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, S는 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로아세테이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군으로부터 선택된다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 상기 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. C 및 D는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, C-D는 고리 C 상의 질소 고리 원자 및 고리 D 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 상기 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 각각 독립적으로 비치환, 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택된다. R_A , R_B , R_C 및 R_D 각각은 1 이상의 치환기를 나타낸다. 바람직하게는, R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 벤젠, 피리미딘, 피리딘, 티오펜, 티아나프텐, 불소, 카르바졸 및 디벤조티오펜으로 구성된 군으로부터 선택된다. R은 알킬, 헤테로알킬 또는 퍼플루오로알킬 기이고, 상기 2개의 R은 임의로 결합하여 고리를 형성한다.

[0021] 또한, 인광성 발광 물질이 제공된다. 상기 물질은 이중환 고리 상에서 연장 컨주게이팅된 이종리간드성 착물이다. 상기 물질은 유기 발광 소자에서 이롭게 사용될 수 있다. 특히, 상기 물질은 상기 소자의 발광 도판트로서 유용할 수 있다. 상기 물질은 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



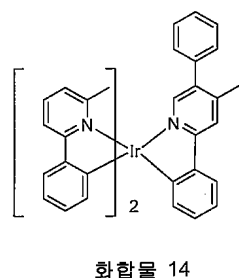
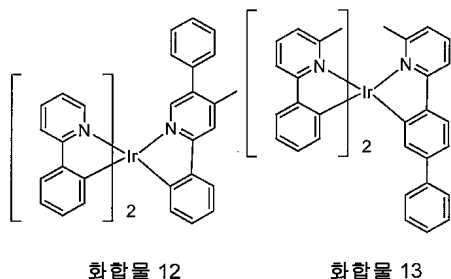
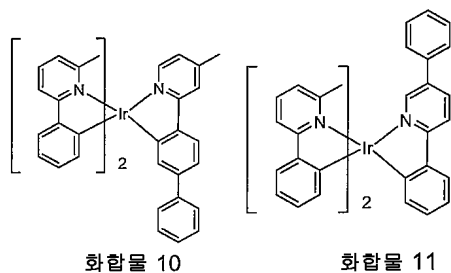
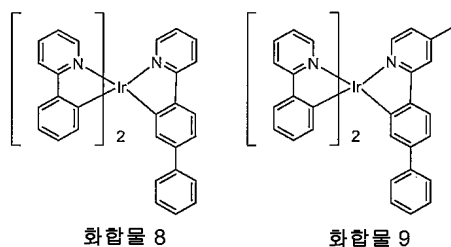
[0022]

[0023] 한 양태에서, 화합물 1이 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 화합물 2가 바람직할 수 있다.

[0024] 또한, 유기 발광 소자가 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 가지며, 여기서 상기 유기층은 화합물 1~6으로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 상기 유기층은 호스트를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 호스트는 트리페닐렌기를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 호스트는 터페닐로 추가 치환된 트리페닐렌을 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 호스트는 H1이다.

[0025] 소비재가 또한 제공된다. 상기 생성물을 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 가지며, 여기서 상기 유기층은 화합물 1~6으로부터 선택되는 화합물을 추가로 포함한다.

[0026] 이중리간드성 이리듐 화합물이 제공되며, 이는 유기 발광 소자에 이롭게 사용될 수 있다. 상기 이중리간드성 화합물은 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



[0027]

[0028] 한 양태에서, 화합물 8이 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 화합물 9가 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 화합물 10이 바람직할 수 있다. 추가 양태에서, 화합물 11이 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 화합물 12가 바람직할 수 있다. 추가 양태에서, 화합물 13이 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 화합물 14가 바람직할 수 있다.

[0029] 또한, 유기 발광 소자가 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 가지며, 상기 유기층은 화합물 8~14로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 상기 유기층은 아릴 또는 헤테로아릴에 의해 추가로 치환된 트리페닐렌기를 갖는 호스트를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 상기 호스트는 터페닐

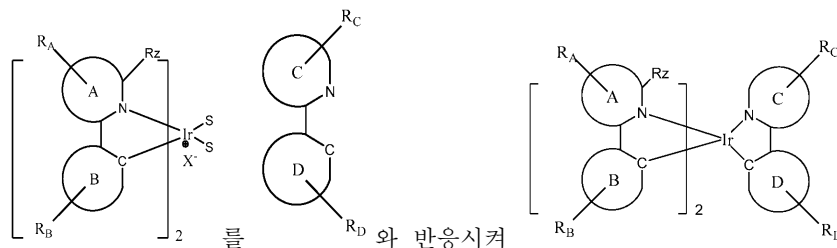
또는 디벤조티오펜에 의해 추가로 치환되는 트리페닐렌기를 함유한다. 더욱 바람직하게는, 상기 호스트는 H1 또는 H2 이다.

[0030]

소비재가 또한 제공된다. 상기 생성물은 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 갖는 소자를 함유하며, 여기서 상기 유기층은 화합물 8~14로부터 선택되는 화합물을 추가로 포함한다.

[0031]

또한, 유의적인 리간드 스캐램블링 없는 이중리간드성 화합물의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은

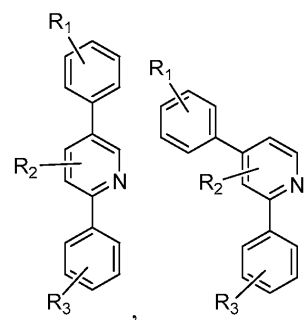
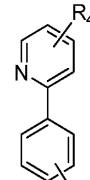


[0032]

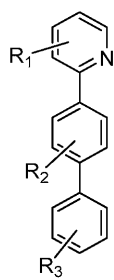
를 R_D 와 반응시켜 R_D 을 형성하는 것을 포함한다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, X는 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군으로부터 선택된다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. C 및 D는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, C-D는 고리 C 상의 질소 고리 원자 및 고리 D 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 각각 독립적으로 비치환, 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되고, R_A , R_B , R_C 및 R_D 각각은 1 이상의 치환기를 나타낸다. 바람직하게는, R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 벤젠, 피리미딘, 피리딘, 티오펜, 티아나프텐, 불소, 카르바졸 및 디벤조티오펜으로 구성된 군으로부터 선택된다. R_z 는 H가 아니다. 바람직하게는, R_z 는 메틸이다.

[0033]

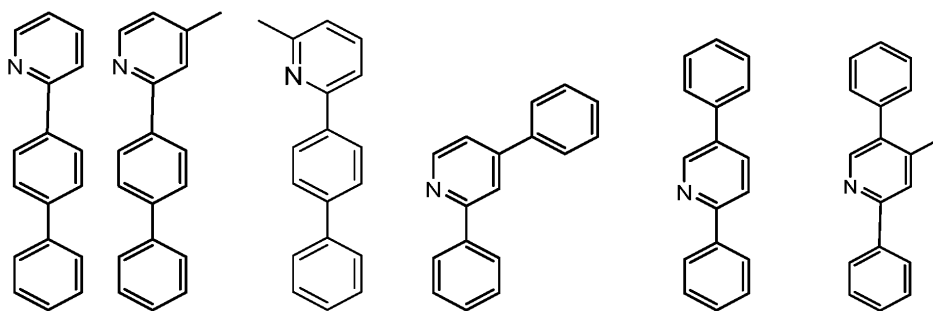
화학식 $Ir(L_{A-B})_2(L_{C-D})$ 를 갖는 이중리간드성 화합물이 제공된다. L_{A-B} 는



, 또는



로 구성된 군으로부터 선택된다. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 및 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 각각은 모노, 디, 트리, 테트라 또는 펜타 치환을 나타낼 수 있다. 바람직하게는, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸이다. 더욱 바람직하게는, L_{C-D} 는 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



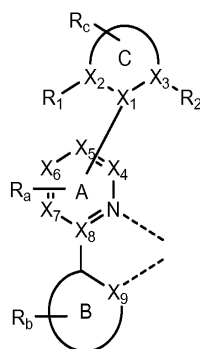
[0034]

[0035]

신규한 인광성 유기 물질이 제공된다. 상기 유기 물질은 상기 치환기 아릴이 통상의 비치환된 페닐-페닐보다 많이 평면으로부터 뒤틀리도록 아릴 치환기(즉, 본 문헌에서는 뒤틀린 아릴) 및 알킬 치환기를 갖는 1 이상의 리간드를 함유하는 화합물이다. 상기 화합물은 유기 발광 소자에 이롭게 사용될 수 있다. 특히, 상기 화합물은 상기 소자에서 발광 도판트로서 유용할 수 있다.

[0036]

하기 구조의 리간드 L을 포함하는 화합물이 제공된다:



[0037]

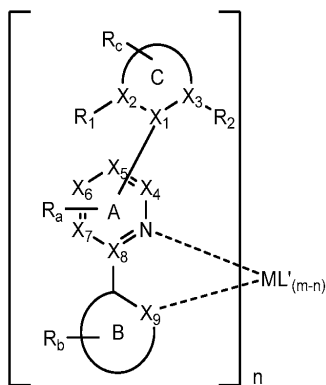
화학식 (I)

[0038]

B 및 C는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 금속 M에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. A-C는 탄소환 및 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_a , R_b 및 R_c 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_a , R_b 및 R_c 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 및 X_9 은 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. 바람직하게는, A는 피리딘이다. R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. 고리 C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 1 이상이 수소가 아니다. 바람직하게는, 고리 C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니다. 바람직하게는, 고리 C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬이다. 더욱 바람직하게는, 고리 C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 에틸이다. 가장 바람직하게는, 고리 C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 메틸이다. 상기 리간드 L은 원자 번호가 40보다 큰 금속 M에 배위 결합된다. 바람직하게는, 금속 M은 Ir이다.

[0039]

상기 화합물의 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다:



[0040]

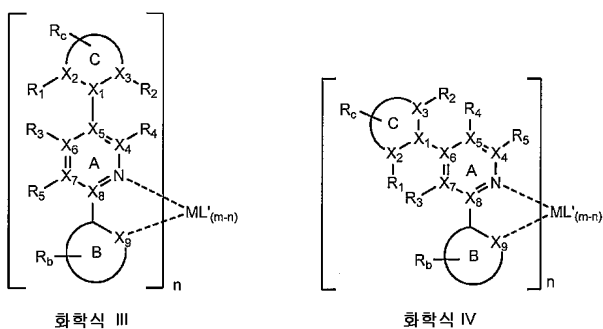
화학식 (II)

[0041] m 은 금속 M 의 산화수이다. 바람직하게는 상기 금속 M 은 Ir이다. 바람직하게는, A 는 피리딘이고, n 은 1 이상이다. L' 은 1가 음이온성의 2자리 리간드이다. 바람직하게는, C 에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니다. 바람직하게는, C 에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬이다. 더욱 바람직하게는, C 에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 에틸이다. 가장 바람직하게는, C 에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 메틸이다.

[0042] 화학식 (II)를 갖는 화합물의 구체적인 예가 제공되고, 화합물 15~20을 들 수 있다. R 은 수소가 아니다. 바람직하게는 R 은 알킬이다.

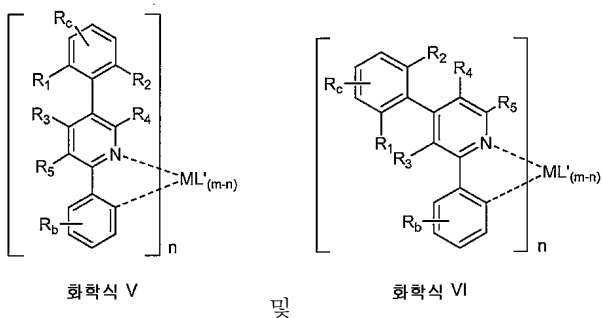
[0043] 화합물 21~화합물 37을 비롯한 화학식 (II)을 갖는 화합물의 특정예가 제시된다. 한 양태에서, 화합물 21, 22, 25, 29, 30, 31 및 34가 바람직한 화합물일 수 있다.

[0044] 한 양태에서, 하기로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이 제공된다:



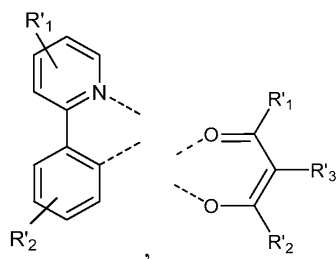
[0045] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 중 1 이상이 수소가 아니다. R_5 는 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알킬닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, A 는 피리딘이다. 한 양태에서, R_1 및 R_2 는 수소이고, R_3 및 R_4 중 하나는 알킬이다. 예시적 화합물로는 화합물 21~24, 29~34, 36 및 37을 들 수 있다. 또다른 양태에서, R_1 및 R_2 중 1 이상은 알킬이고, R_3 및 R_4 는 수소이다. 예시적 화합물로는 화합물 25~28 및 35를 들 수 있다.

[0047] 또다른 양태에서, 상기 화합물은 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



[0048] 화학식 (II)를 갖는 화합물은 동종리간드성 화합물 및 이종리간드성 화합물을 포함한다. 동종리간드성 화합물의 예로는 화합물 21~24 및 35를 들 수 있다. 이종리간드성 화합물의 예로는 25~34, 36 및 37을 들 수 있다.

[0050] 한 양태에서, 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 리간드 L'을 갖는 화합물이 제공된다:



[0051]

[0052] R'1, R'2 및 R'3는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

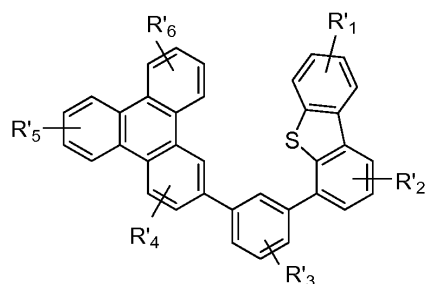
[0053] 한 양태에서, 상기 치환기(즉, 상기 아릴 치환기 중에 뒤틀림을 유도하는 알킬 치환기)가 상기 리간드 L의 피리딘 고리 상에 존재하는 화합물이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 화합물은 화합물 21~23, 29~31, 34, 36 및 37로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0054] 또다른 양태에서, 알킬 치환기가 상기 피리딘 고리의 질소에 대해서 파라 위치에 존재하는 화합물이 특히 바람직할 수 있다. 바람직하게는, 상기 화합물은 화합물 21, 22, 29~31, 34, 36 및 37로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0055] 유기 발광 소자가 또한 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 포함하며, 여기서 상기 유기층은 전술한 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함한다. 화학식 (I)을 갖는 화합물에 바람직한 것으로 기술된 치환기에 대한 선택 사항은 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 소자에 적용하는 데 또한 바람직하다. 상기 선택 사항으로는 금속 M; 화학식 (II)~(VI); C에 인접한 치환기 R, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6 치환기; 고리 C의 위치; 고리 A, B 및 C에 대해 기술된 것을 들 수 있다.

[0056] 한 양태에서, 상기 소자는 전술한 바와 같은 화학식 (II)을 갖는 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속 M은 Ir이다. 바람직하게는 A는 피리딘이다. 또다른 양태에서, 상기 소자는 전술한 바와 같은 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)를 갖는 화합물을 포함한다. C에 인접한 R1, R2 및 R6 중 하나만이 알킬인 화합물을 함유하는 소자가 또한 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 상기 소자는 전술한 바와 같은 화학식 (V) 또는 화학식 (VI)을 갖는 화합물을 포함한다. 상기 소자가 화합물 21~화합물 37로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 특정 소자가 제공된다. 바람직하게는, 상기 소자는 화합물 21, 화합물 22, 화합물 25, 화합물 29, 화합물 30, 화합물 31 또는 화합물 34를 함유한다.

[0057] 한 양태에서, 상기 유기층이 발광층이고, 화학식 (I)을 갖는 화합물이 발광 도판드인 소자가 제공된다. 더욱이, 상기 유기층은 호스트를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 호스트는 하기 구조를 가진다:



[0058]

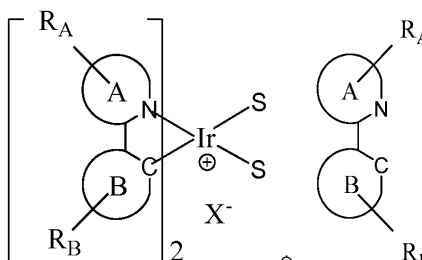
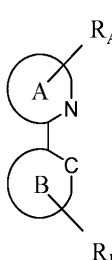
[0059] R'1, R'2, R'3, R'4, R'5 및 R'6는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

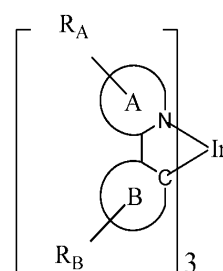
[0060] 소자를 포함하는 소비재가 또한 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 포함하고, 여기서 상기 유기층은 전술한 바와 같은 화학식 (I)을 갖는 화합물을 포함한다. 화학식 (I)을 갖는 화합물에 대해 바람직한 것으로 기술된 치환기에 대한 선택 사항이 또한 화학식 (I)을 갖는 화합물을 포함하는 소자를 함유하는 소비재에 적용하는 데 바람직하다. 상기 선택 사항으로는 금속 M; 화학식 (II)~(VI); C에 인접한 치환기 R, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6 치환기; 고리 C의 위치; 고리 A, B 및 C에 대해 기술된 것

을 들 수 있다.

[0061] 또한, 동종리간드성 화합물의 저온 제조 방법이 제공된다. 특히, 상기 방법은 동종 Ir(III) 화합물을 제조하기 위한 것이다. 이러한 화합물은 바람직하게는 뒤틀린 아릴을 함유할 수 있다.

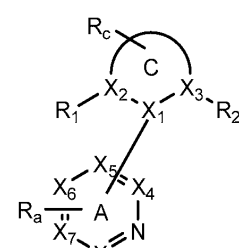
[0062] 동종리간드성 Ir(III) 착물의 제1 제조 방법이 제공된다. 상기 제1 방법은

[0063] 저비점 알콜의 존재 하에  을  와 반응시켜

[0064]  을 형성하는 것을 포함한다.

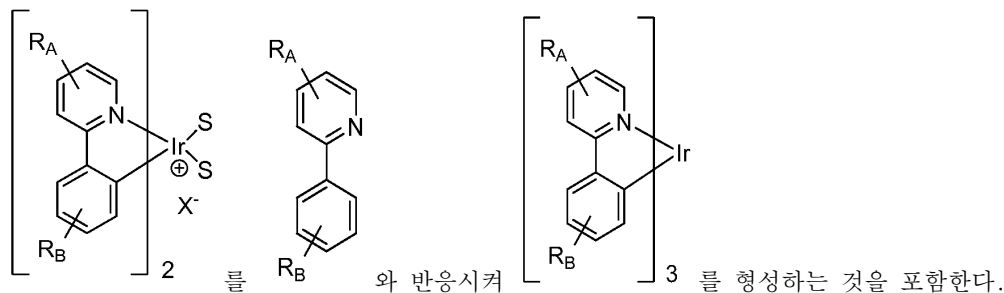
[0065] R_A 및 R_B 중 1 이상이 알킬기이고, 상기 알킬기는 피리딘 고리 상의 질소에 인접하지 않는다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, X는 트리플레이트이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소 환 또는 이종환 고리이다. A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp² 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_B 각각은 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_B는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0066] 한 양태에서, 상기 저비점 알콜은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 1:1 비율의 에탄올과 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 108℃에서 비등하는 이소프로판올, 78℃에서 비등하는 에탄올, 65~78℃의 비등점을 갖는 1:1 비율의 에탄올과 메탄올로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 에탄올이거나, 1:1 비율의 에탄올과 메탄올이다. 가장 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 1:1 비율의 에탄올과 메탄올이다.

[0067] 바람직하게는, A는  이다.

[0068] C는 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-C는 탄소환 및 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_C는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_C는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇, X₈ 및 X₉는 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. C에 인접한 R₁, R₂ 및 R_A 치환기들 중 1 이상이 수소가 아니다.

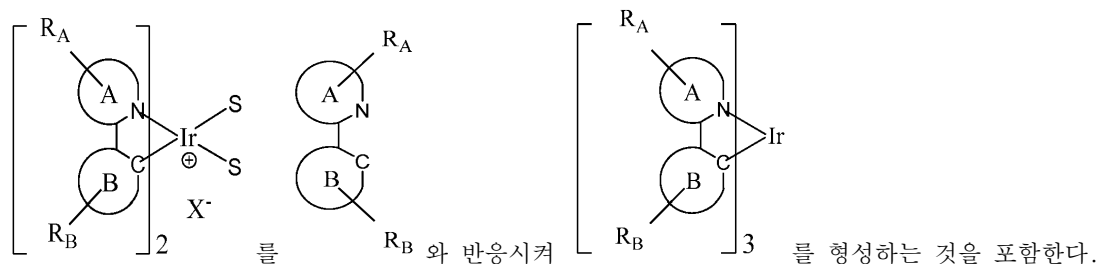
[0069] 한 양태에서, 제1 방법은 저비점 알콜의 존재 하에



[0070] 를 R_B 와 반응시켜 [3] 를 형성하는 것을 포함한다.

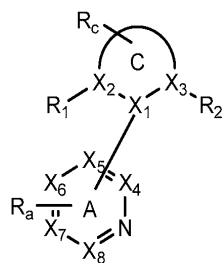
[0071] 화합물 21, 화합물 22 및 화합물 24를 비롯한 특정 화합물은 이러한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0072] 동종리간드성 Ir(III)의 제2 제조 방법이 또한 제공된다. 상기 제2 방법은 용매의 부재 하에



[0073] 를 R_B 와 반응시켜 [3] 를 형성하는 것을 포함한다.

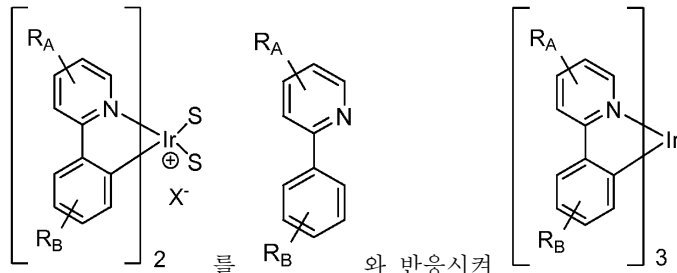
[0073] R_A 및 R_B 중 1 이상은 알킬기이고, 상기 알킬기는 피리딘 고리 상의 질소에 인접한다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, X는 트리플레이트이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이중환 고리이다. A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 탄소환 또는 이중환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_B 각각은 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_B 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.



[0074] 바람직하게는, A는 이다.

[0075] C는 5원 또는 6원 탄소환 또는 이중환 고리이다. A-C는 탄소환 및 이중환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_C 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_C 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 및 X_9 은 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_3 치환기들 중 1 이상은 수소가 아니다.

[0076] 한 양태에서, 제2 방법은 용매의 부재 하에



[0077] 를 와 반응시켜 를 형성하는 것을 포함한다.

[0078] 화합물 23을 비롯한 특정 화합물을 이러한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 유기 발광 소자를 나타낸다.

도 2는 개별 전자 수송층을 갖지 않는 역전 유기 발광 소자(inverted organic light emitting device)를 나타낸다.

도 3은 특정 구조를 갖는 PHOLED를 나타낸다.

도 4는 이중리간드성 Ir(III) 화합물의 제조 방법을 나타낸다.

도 5는 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 이중리간드성 Ir(III) 착물을 나타낸다.

도 6는 이중리간드성 Ir(III) 화합물의 제조 방법을 나타낸다.

도 7은 뒤틀린 아릴을 함유하는 리간드 및 뒤틀린 아릴을 함유하는 리간드를 포함하는 화합물을 나타낸다.

도 8은 예시적 화합물을 나타낸다.

도 9는 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 제조 방법을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 일반적으로, OLED는 애노드와 캐소드 사이에 배치되고 이에 전기적으로 연결되어 있는 1 이상의 유기층을 포함할 수 있다. 전류가 인가되는 경우, 상기 유기층(들)에 상기 애노드는 정공을 주입할 수 있고, 상기 캐소드는 전자를 주입한다. 주입된 정공 및 전자는 각각 반대로 충전된 전극으로 이동한다. 전자 및 정공이 동일한 분자에서 로컬화하는 경우, 여기된 에너지 상태를 갖는 로컬화된 전자-정공쌍인 '엑시톤'이 형성된다. 엑시톤이 광 발광 메커니즘을 통해 이완되는 경우에 발광된다. 일부 경우에서, 상기 엑시톤은 엑시머 또는 엑시플렉스 상에서 로컬화될 수 있다. 비방사성 메커니즘, 예컨대 열이완(thermal relaxation)이 또한 발생할 수 있으나, 일반적으로 바람직하지 않은 것으로 고려된다.

[0081] 예를 들어, 미국 특허 4,769,292호(이는 그 전체로 참조 인용됨)에 개시된 바와 같이 초기 OLED는 싱글렛 상태로부터 발광하는('형광성') 발광 분자를 이용하였다. 형광성 발광은 일반적으로 약 10 나노초 미만의 시간 프레임으로 발생한다.

[0082] 더욱 최근에 트리플렛 상태로부터 발광하는('인광성') 발광 물질을 갖는 OLED가 증명되었다. 문헌[Baldo ET AL., "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," NATURE, 395권, 151~154, 1998;('Baldo-I')] 및 [Baldo ET AL., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," APPL. PHYS. LETT., vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) ('Baldo-II')]을 참조할 수 있으며, 이는 이의 전체로 참조 인용된다. 인광성은 US 특허 7,279,704호의 칼럼 5~6에서 더욱 상세히 설명되며, 이는 참조 인용된다.

[0083] 도 1은 유기 발광 소자(100)을 도시한다. 상기 도는 실질적으로 일정 비율로 도시되어 있지 않다. 소자(100)는 기재(110), 애노드(115), 정공 주입층(120), 정공 이송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 정공 차단층(140), 전자 이송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155) 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 소자(100)는 기술된 층들을 순서대로 침착시켜 제조할 수 있다. 상기 다양한 층들뿐만 아니라 실시예 물질의 특성 및 기능이 US 7,279,704호의 칼럼 6~10에 더욱 상세히 기술되어 있으며, 이는 참조 인용된다.

- [0084] 상기 층들 각각에 대한 추가 예가 있을 수 있다. 예를 들어, 가용성 및 투명 기재-애노드 조합이 미국 특허 5,844,363호에 개시되어 있으며, 이는 그 전체로 참조 인용된다. P 도핑된 정공 이송층의 예로는 미국 특허 출원 공개 2003/0230980호에 개시된 바와 같은 약 50:1의 몰비로 F_4TCNQ 로 도핑된 m-MTDATA가 있으며, 상기 특허는 그 전체로 참조 인용된다. 발광 및 호스트 물질의 예가 Thompson 등의 미국 특허 6,303,238호에 개시되어 있으며, 이는 그 전체로 참조 인용된다. n-도핑된 전자 이송층의 예로는 약 1:1의 몰비로 Li에 의해 도핑된 BPhen이 있으며, 이는 그 전체로 참조 인용되는 미국 특허 출원 공개 2003/0230980호에 개시되어 있다. 그 전체로 참조 인용되는 미국 특허 5,703,436호 및 5,707,745호는 중첩하는 투명, 전기 전도성의 스퍼터 침착된(sputter-deposited) ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 얇은 층을 갖는 화합물 캐소드를 포함하는 캐소드의 예를 개시한다. 차단층의 이론 및 용도가 미국 특허 6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 2003/0230980호에 더욱 상세히 기술되어 있으며, 이는 그 전체로 참조 인용된다. 주입 층의 예가 미국 특허 출원 공개 2004/0174116호에 제공되며, 이는 그 전체로 참조 인용된다. 보호층의 설명은 미국 특허 출원 공개 2004/0174116호에서 확인할 수 있으며, 이는 그 전체로 참조 인용된다.
- [0085] 도 2는 역전 OLED(200)를 도시한다. 상기 소자는 기재(210), 캐소드(215), 발광층(220), 정공 이송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 소자(200)는 기술된 층들을 순서대로 침착시켜 제조할 수 있다. 가장 일반적인 OLED 배치는 캐소드를 애노드 상에 배치시키거나, 상기 소자(200)가 캐소드(215)를 애노드(230) 하에 배치시키기 때문에, 상기 소자(200)는 '역전' OLED라 언급될 수 있다. 소자(100)와 관련하여 설명된 것과 유사한 물질이 소자(200)의 상응하는 층에 사용될 수 있다. 도 2는 일부 층들이 소자(100) 구조로부터 어떻게 생략될 수 있는지에 대한 한 예를 제공한다.
- [0086] 도 1 및 2에 예시된 단순한 층상 구조가 비한정적인 예로서 제공되며, 본 발명의 실시양태가 광범위한 다른 구조와 관련하여 사용될 수 있다. 설명되는 특정 물질 및 구조는 실질적으로 예시적이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수 있다. 기능성 OLED는 상이한 방법으로 기술된 다양한 층들을 조합하여 달성할 수 있거나, 디자인, 성능 및 비용 인자를 기준으로 층들은 완전히 생략할 수 있다. 구체적으로 설명되지 않은 다른 층들이 또한 포함될 수 있다. 구체적으로 설명된 것 이외의 물질을 사용할 수 있다. 본원에서 제공된 많은 예가 싱글렛 물질을 포함하는 다양한 층들을 설명하지만, 호스트 및 도판트의 혼합물과 같은 물질의 조합, 또는 더욱 일반적으로는 혼합물이 사용될 수 있음이 이해된다. 또한, 상기 층들은 다양한 하위층들을 가질 수 있다. 본원에서 다양한 층에 제시되는 명칭은 엄밀히 한정하려는 의도는 아니다. 예를 들어, 소자(200)에서, 정공 이송층(225)은 정공을 이송하고 정공을 발광층(220)에 주입하며, 정공 이송층 또는 정공 주입층으로서 기술될 수 있다. 한 실시양태에서, OLED는 캐소드와 애노드 사이에 배치된 '유기층'을 갖는 것으로 기술될 수 있다. 상기 유기층은 단일층을 포함할 수 있거나, 예를 들어 도 1 및 2와 관련하여 기술된 바와 같이 상이한 유기 물질의 다중층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0087] 구체적으로 기재되지 않은 구조 및 재료가 또한 사용될 수 있는데, 예를 들어, 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제5,247,190호(Friend et al.)에 개시된 것과 같은 중합체 재료로 구성된 OLED(PLED)와 같은 것이다. 추가의 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제5,707,745호(Forrest et al.)에 기재된 바와 같이 적층될 수 있다. OLED 구조는 도 1 및 도 2에 예시된 단순 층상 구조로부터 벗어날 수 있다. 예를 들어, 기판은 아웃-커플링(out-coupling)을 개선하기 위해서 각을 이루는 반사성 표면을 포함할 수 있으며, 예를 들어 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제6,091,195호(Forrest et al.)에 기재된 메사(mesa) 구조 및/또는 미국 특허 제5,834,893호(Bulovic et al.)에 기재된 피트(pit) 구조와 같은 것이다.
- [0088] 달리 명시되지 않는다면, 다양한 실시 형태의 임의의 층은 임의의 적합한 방법에 의해 피착될 수 있다. 유기층의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발, 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제6,013,982호 및 제6,087,196호에 기재된 것과 같은 잉크젯, 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제6,337,102호(Forrest et al.)에 기재된 것과 같은 유기 기상 증착(OVPD) 및 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 출원 제10/233,470호에 기재된 것과 같은 유기 증기 제트 인쇄(OVJP)에 의한 피착이 포함된다. 다른 적합한 피착 방법에는 스핀 코팅 및 다른 용액 기반 공정이 포함된다. 용액 기반 공정은 바람직하게는 질소 또는 불활성 분위기 내에서 수행된다. 나머지 다른 층들의 경우, 바람직한 방법에는 열 증발이 포함된다. 바람직한 패터닝 방법에는 마스크를 통한 증착, 전체적으로 참고로 포함되는 미국 특허 제6,294,398호 및 제6,468,819호에 기재된 것과 같은 저온 용접 및 몇몇 피착 방법, 예를 들어 잉크젯 및 OVJP와 관련된 패터닝이 포함된다. 다른 방법이 또한 사용될 수 있다. 피착시킬 재료는 이것이 특정 피착 방법과 양립될 수 있게 하기 위해 개질될 수 있다. 예를 들어, 분지형 또는 비분지형이고 바람직하게는 3개 이상의 탄소를 함유하는, 알킬 및 아릴 기와 같은 치환기를 소분자에 사용하여, 소분자가 용

액 가공될 수 있는 능력을 향상시킬 수 있다. 20개의 탄소 또는 그 이상을 갖는 치환기가 사용될 수 있으며, 3 내지 20개의 탄소가 바람직한 범위이다. 비대칭 구조를 갖는 재료는 대칭 구조를 갖는 것들보다 더 우수한 용액 가공성을 가질 수 있는데, 그 이유는 비대칭 재료가 재결정화 경향이 더 적을 수 있기 때문이다. 소분자가 용액 가공될 수 있는 능력을 향상시키기 위해서, 텐드리머 치환기가 사용될 수 있다.

[0089] 본 발명의 실시 형태에 따라 제작된 소자는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 광고게시판, 실내 또는 실외 조명 및/또는 시그널링을 위한 라이트, 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 연성 디스플레이, 레이저 프린터, 전화기, 휴대폰, 개인 휴대 단말기(PDA), 랩탑 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰파인더, 마이크로 디스플레이, 차량, 대면적 벽, 극장 또는 스타디움 스크린, 또는 간판을 포함한 매우 다양한 소비재 내로 도입될 수 있다. 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스를 포함한, 본 발명에 따라 제작되는 소자를 제어하기 위해 다양한 제어 메커니즘이 사용될 수 있다. 소자의 다수는 사람에게 안락한 온도 범위, 예를 들어 18℃ 내지 30℃에서, 그리고 더 바람직하게는 실온(20 내지 25℃)에서 사용하기 위한 것으로 의도된다.

[0090] 본 명세서에 기재된 재료 및 구조는 OLED 이외의 소자에 적용될 수 있다. 예를 들어, 유기 태양 전지 및 유기 광검출기와 같은 다른 광전자 소자가 이들 재료 및 구조를 이용할 수 있다. 더 일반적으로는, 유기 트랜지스터와 같은 유기 소자가 이들 재료 및 구조를 이용할 수 있다.

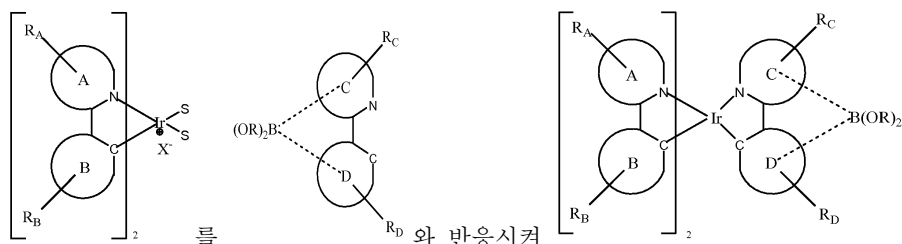
[0091] 용어 할로, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴킬, 이종환 기, 아릴, 방향족 기 및 헤테로아릴이 당업계에 공지되어 있으며, US 7,279,704의 칼럼 31~32에 정의되어 있으며, 이는 본 원에서 참조 인용된다.

[0092] 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 이종리간드성 Ir(III) 착물을 갖는 화합물이 제공된다. 특히, 상기 착물은 질소를 통해 금속에 배위 결합되는 이종환 고리 상에 연장된 컨쥬게이팅을 가진다. 그 물리적, 열적 및 전자적 특성을 금속 중심에 결합된 리간드에 따라 조정할 수 있기 때문에 이종리간드성 이리듐 착물이 큰 관심의 대상이다. 이종리간드성 이리듐 착물을 이용하는 한 장점은 이들이 향상된 소자 수명 및 낮은 승화 온도를 제공하며, 따라서, 동종리간드성 Ir(III) 착물에 비해 향상된 제조를 제공한다는 점이다. 예를 들어, 2-페닐피리딘 및 2-(비페닐-3-일)피리딘을 함유하는 이종리간드성 착물은 관련 동종리간드성 착물에 비해 향상된 수명을 나타낸다. 또한, 상기 이종리간드성 착물의 승화 온도는 상기 동종리간드성 착물보다 거의 70℃ 낮다. 미국 가출원 60/940,310호를 참조할 수 있다. 본 원에서 개시된 바와 같은, 향상된 안정성 및 낮은 승화 온도를 나타내는 이종리간드성 착물은 OLED에 사용하는 데 매우 바람직하다. 구체적으로, 상기 이종리간드성 Ir(III) 착물은 백색 유기 발광 소자(WOLED)에 사용하는 데 특히 바람직할 수 있다.

[0093] 많은 이종리간드성 이리듐 착물을 제조하기 위한 기존의 합성 방법은 현실적이지 않을 수 있다. 구체적으로, 기존의 합성 루트는 이리듐 착물을 할로젠화시키고 추가로 작용화시키는 것(문헌[Stossel et al., *Rhodium complexes and iridium complexes*, 2005, EP1504015B1; Stossel et al., *Rhodium and iridium complexes*, 2006, 미국 출원 7,125,998] 참조), 할로젠화된 착물로부터 생성된 보론산 에스테르 치환된 이리듐 착물을 사용하고 추가로 작용화시키는 것(문헌[Kwong et al., *Method or synthesis of iridium (III) complexes with sterically demanding ligands*, 2006, 미국 출원 일련 번호 12/044848] 참조), 및 저온 BuLi/ZnCl₂ 방법(문헌[Huo et al, *OLEDs with mixed ligand cyclometallated complexes*, 2006, US20060134459A1] 참조)을 포함한다. 상기 저온 BuLi/ZnCl₂ 방법은, 예를 들어 상기 착물의 mer-이성질체를 생성하며, 이는 일반적으로 원치 않는 것이며, 따라서 상기 착물의 유용한 fac-이성질체로 전환되어야 한다. 문헌[Huo et al, *OLEDs with mixed ligand cyclometallated complexes*, 2006, US20060134459A1] 참조. 따라서, 상기 방법은 상기 착물의 대규모 합성에 현실적이지 않을 수 있다. 향상된 수율을 제공하는 한편, 브롬화된 이리듐 착물을 보론산 에스테르로 전환시켜 궁극적으로 최종 생성물을 산출하는 것을 포함하는 방법은 간접적이다. 문헌 [Kwong et al., *Method for synthesis of iridium (III) complexes with sterically demanding ligands*, 2006, 미국 출원 일련 번호 12/044848] 참조. 따라서, 이종리간드성 Ir(III) 착물을 더욱 현실적이고 직접적으로 합성하는 방법을 제공하는 것이 매우 바람직하다.

[0094] 본 원에서 기술한 방법을 이용하여 OLED, 특히 WOLED에 특히 이롭게 사용할 수 있는 이종리간드성 Ir(III) 착물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 원에서 기술된 방법을 이용하여 특히 바람직한 이종리간드성 Ir(III) 착물, 예컨대 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 7을 제조할 수 있다.

[0095] 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 Ir(III) 이종리간드성 착물의 제조 방법은



[0096]

를

와 반응시켜

를 형성하는 단계를 포함한다.

[0097]

S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. C 및 D는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, C-D는 고리 C 상의 질소 원자 및 고리 D 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 각각 독립적으로 비치환, 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택된다. R_A , R_B , R_C 및 R_D 각각은 1 이상의 치환기를 나타낸다. R은 알킬, 헤테로알킬 또는 퍼플루오로알킬 기이고, 상기 2개의 R은 임의로 결합하여 고리를 형성한다.

[0098]

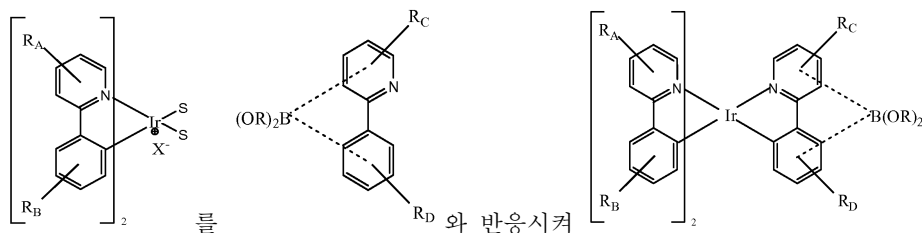
상기 방법의 한 양태에서, 상기 카운터 이온 X는 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로아세테이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0099]

한 양태에서, R_A , R_B , R_C 및 R_D 는 벤젠, 피리미딘, 피리딘, 티오펜, 티아나프텐, 불소, 카르바졸 및 디벤조티오펜으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0100]

또다른 양태에서, 상기 방법은



[0101]

를

와 반응시켜

를 형성하는 것을 포함한다.

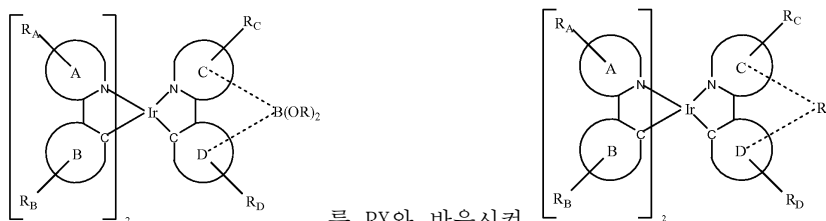
[0102]

상기 방법의 한 양태에서, 상기 $B(OR)_2$ 기는 고리 C에 결합한다. 또다른 양태에서, 상기 $B(OR)_2$ 기는 고리 D에

결합한다. 상기 방법의 특정 양태에서, 상기 $B(OR)_2$ 기는 이다.

[0103]

한 양태에서, 상기 방법은



[0104]

를 RX와 반응시켜

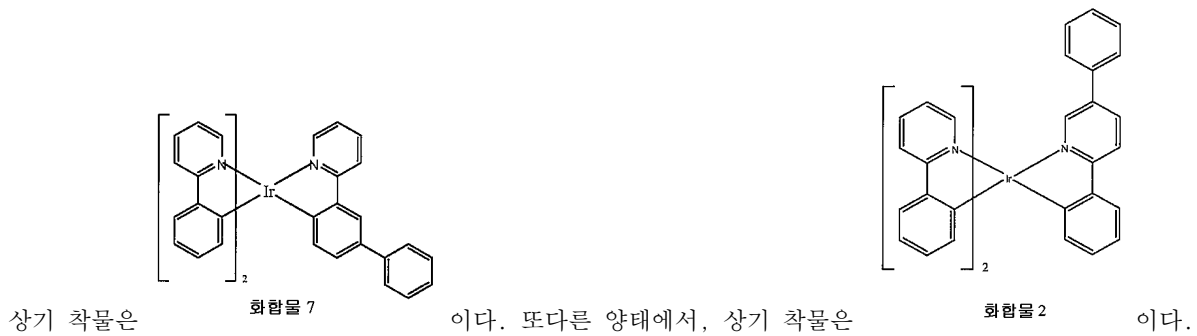
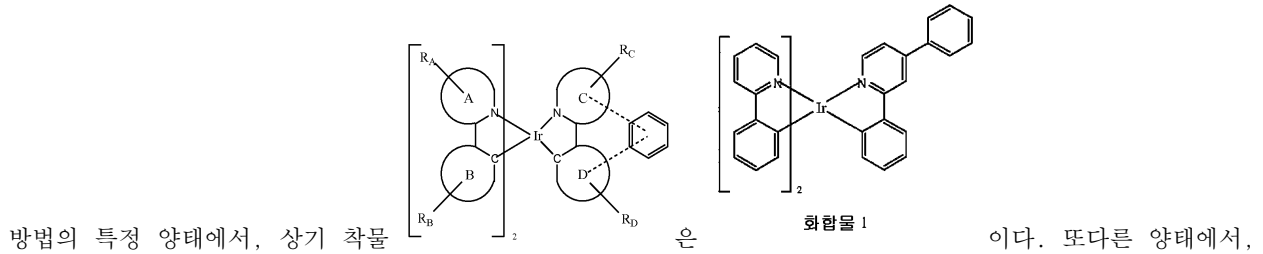
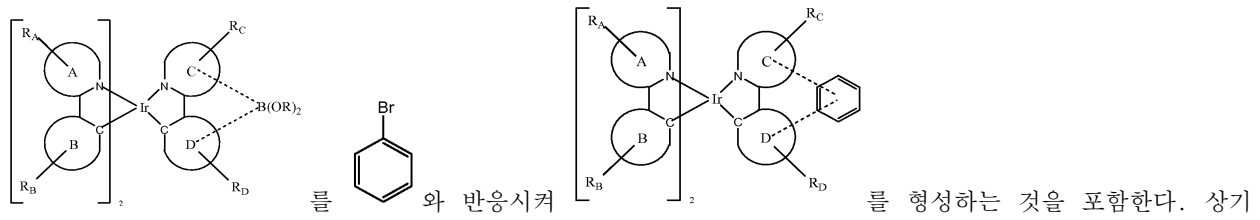
를 형성하는 것을 포함하며, 상기 식

중, R은 아릴 또는 헤테로아릴이고, X는 I, Br, Cl 및 OTf로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0105]

한 양태에서, 상기 방법은

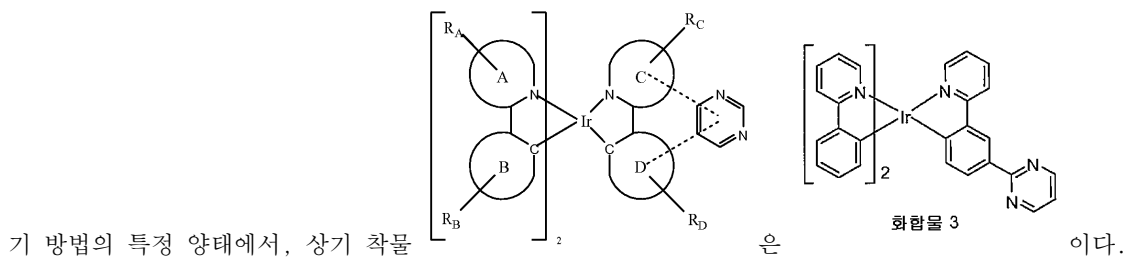
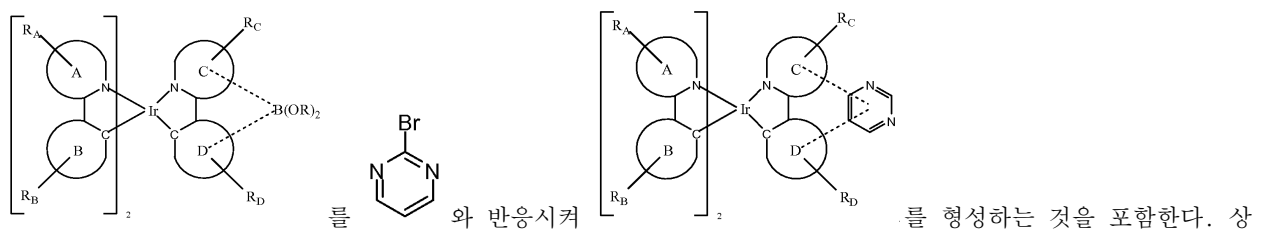
[0106]



[0107]

또다른 양태에서, 상기 방법은

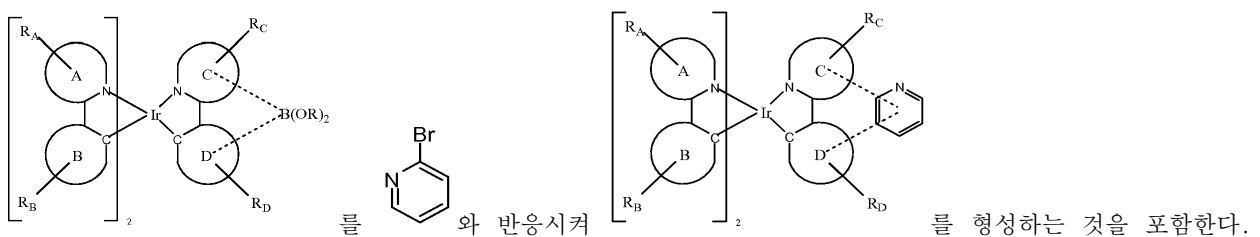
[0108]

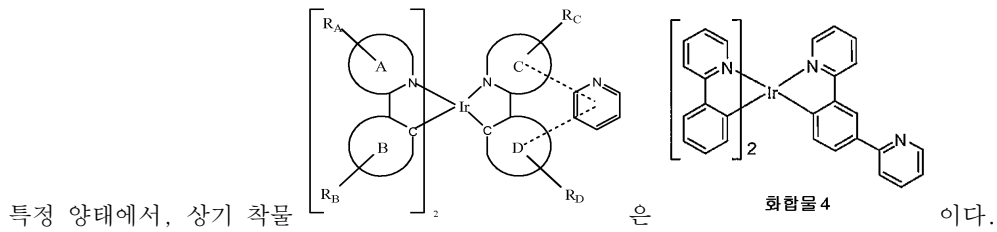


[0109]

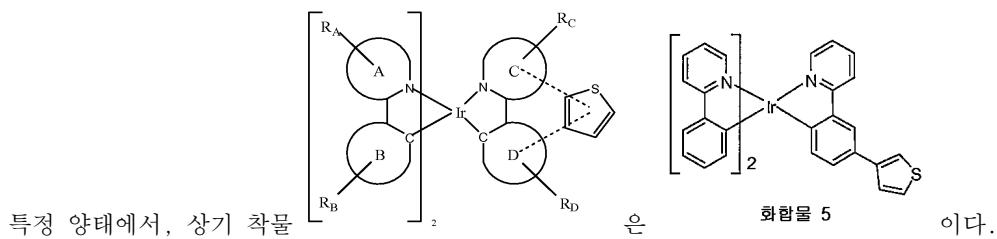
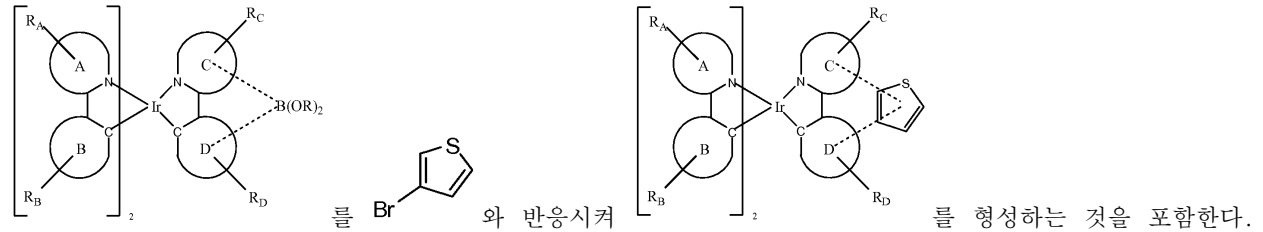
또다른 양태에서, 상기 방법은

[0110]

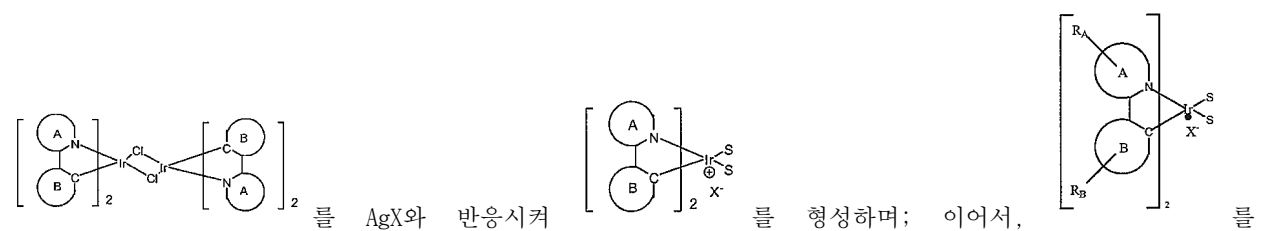
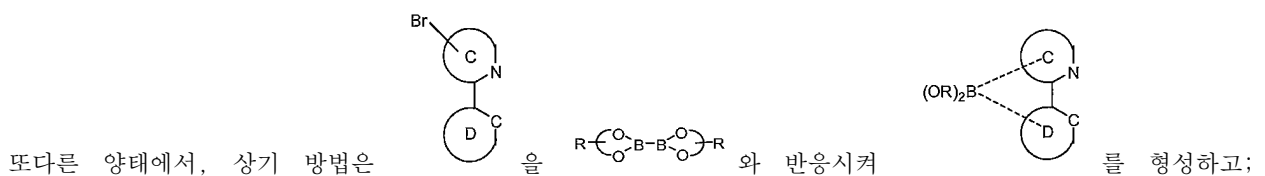
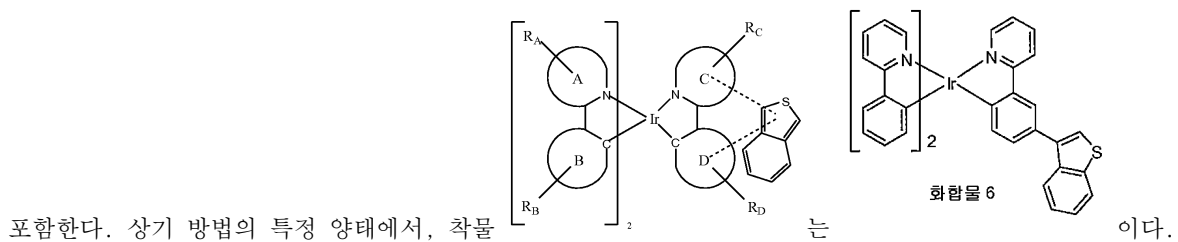
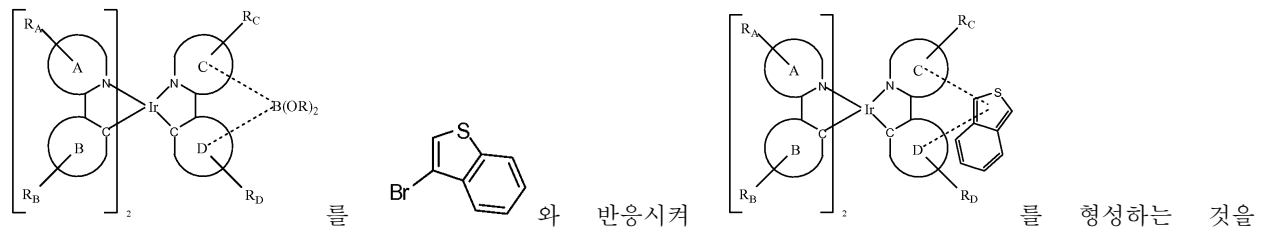


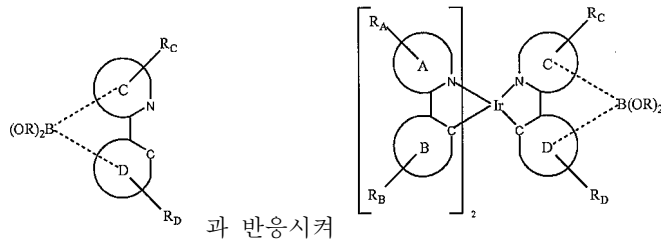


또다른 양태에서, 상기 방법은



또다른 양태에서, 상기 방법은

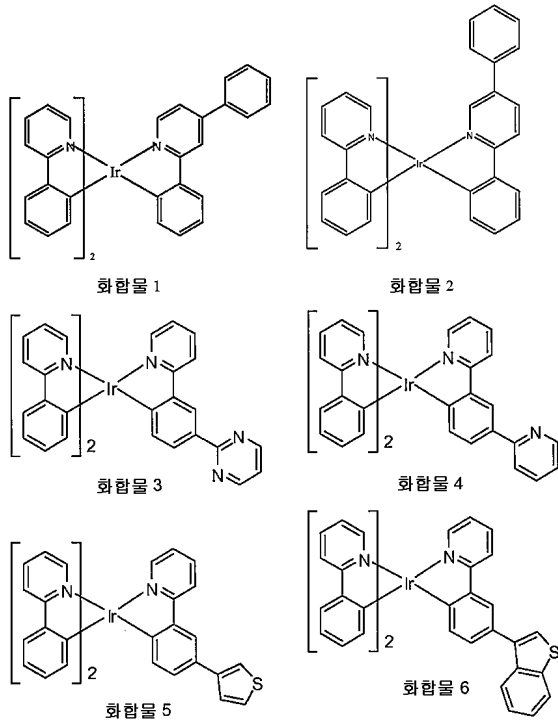




를 형성하는 것을 포함한다.

[0116]

또한, 인광성 발광 화합물이 제공된다. 특히, 상기 화합물은 질소를 통해 상기 금속에 배위 결합한 이중환 고리 상에 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 Ir(III) 이종리간드성 착물이다. 상기 제공되는 화합물은 하기로 구성된 군으로부터 선택된 화학식을 가진다:



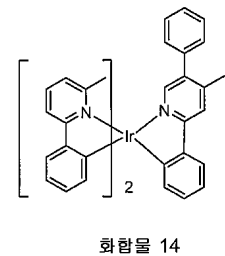
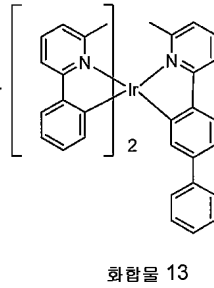
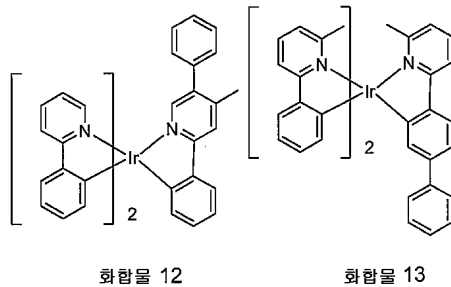
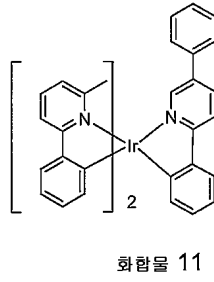
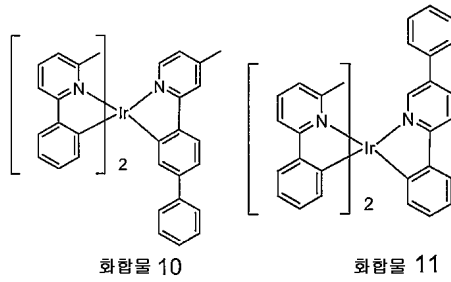
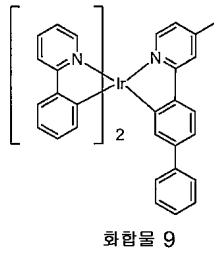
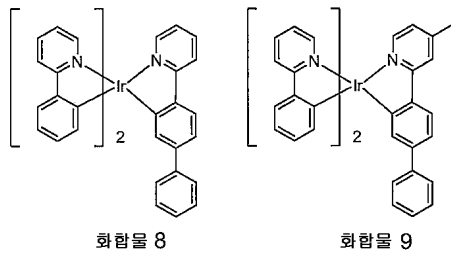
[0117]

[0118]

특정 화합물이 특히 이로울 수 있다. 한 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 1이다. 또다른 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 2이다.

[0119]

이종리간드성 이리듐 화합물이 제공되며, 이는 유기 발광 소자에 이롭게 사용될 수 있다. 특히, 상기 화합물은 상기 소자의 발광 도판드로서 유용할 수 있다. 상기 이종리간드성 화합물은 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



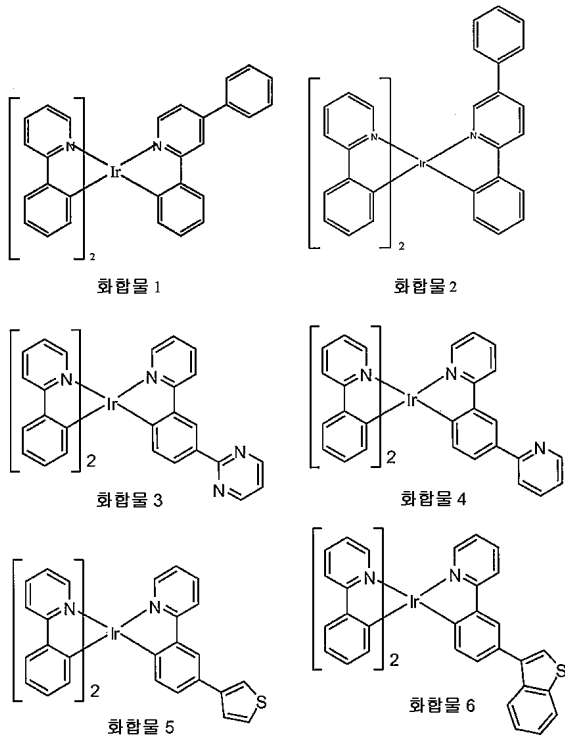
[0121]

[0122]

특정 화합물이 특히 이룰 수 있다. 한 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물이 화합물 8이다. 또다른 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 9이다. 또다른 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 10이다. 추가 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 11이다. 또다른 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 12이다. 추가 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 13이다. 또다른 양태에서, 바람직하게는 상기 화합물은 화합물 14이다.

[0123]

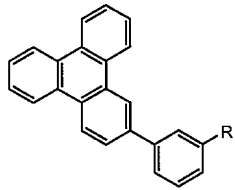
또한, 유기 발광 소자가 제공되며, 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 하기로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 추가로 포함한다.



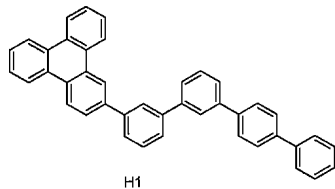
[0124]

[0125]

한 양태에서, 상기 소자의 유기층은 호스트를 추가로 포함한다. 화합물 1 및 2는 트리페닐렌기를 함유하는 호스트를 갖는 소자에서 특히 잘 작용하는 것으로 확인되었다. 특히, 상기 화합물은 상기 호스트가 화학식



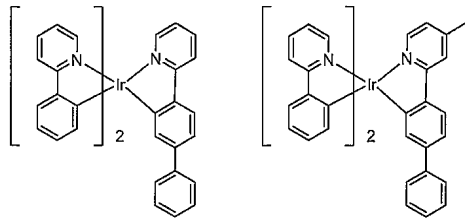
인 소자에서 이롭게 사용된다. R은 아릴 또는 헤테로아릴이다. 특정 양태에서, 상기 호스트 화합물은 R이 터페닐인 화학식을 가진다. 더욱이, 상기 본 발명의 화합물은 상기 호스트가



구조를 갖는 소자에서 특히 유용할 수 있다.

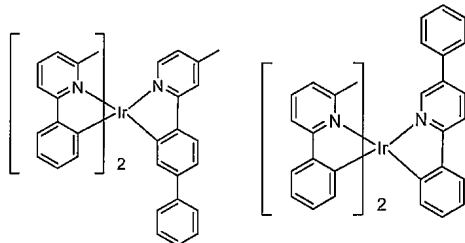
[0126]

애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 포함하는 유기 발광 소자가 제공된다. 상기 유기층은 하기로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 추가로 포함한다:



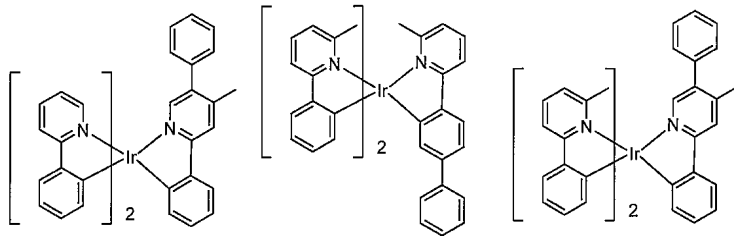
화합물 8

화합물 9



화합물 10

화합물 11



화합물 12

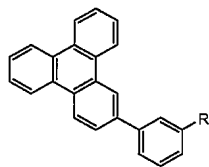
화합물 13

화합물 14

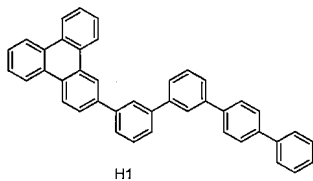
[0127]

[0128]

상기 소자의 유기층은 호스트를 추가로 포함할 수 있다. 화합물 7~12는 트리페닐렌기를 함유하는 호스트를 갖는 소자에서 특히 잘 작용하는 것으로 확인되었다. 특히, 상기 화합물은 상기 호스트가, R이 아릴 또는 헤테로

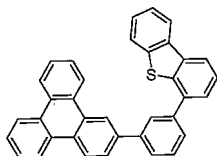


아릴인 화학식을 갖는 소자에서 사용될 수 있다. 한 양태에서, 상기 호스트 화합물은 R이 터페닐인 전술된 화학식을 가진다. 바람직하게는, 상기 화합물이 상기 호스트가



H1

구조를 갖는 소자에서 사용될 수 있다. 또다른 양태에서, 상기 화합물은 상기 호스트가 R이 디벤조티오펜인 전술한 화학식을 갖는 소자에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 화합물은 상기



H2

호스트가 구조를 갖는 소자에서 사용될 수 있다.

[0129]

또한, 상기 소자를 포함하는 소비재가 또한 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 추가로 포함한다. 상기 유기층은 화합물 1~6으로부터 선택된 화합물을 함유한다.

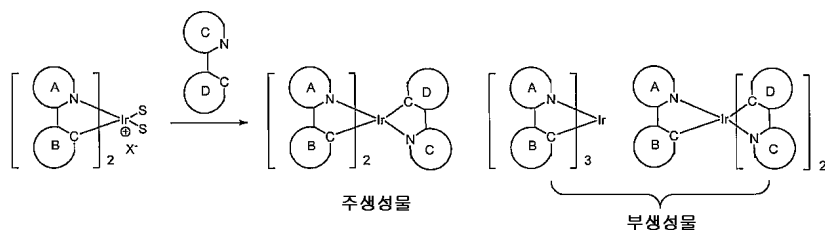
[0130]

애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 추가로 포함하는 소자를 포함하는 소비재가 제

공된다. 상기 유기층은 화합물 8~14로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 추가로 포함한다.

[0131]

앞서 논의된 바와 같이, 이중리간드성 이리듐 착물의 제조를 위한 기존의 합성 방법은 많은 화합물의 생성에 현실적이지 않을 수 있다. 일반적으로 이용되는 한 합성 경로는 이리듐 트리플레이트 중간생성물을 유기 용매 중에서 제2 리간드와 반응시켜 이중리간드성 이리듐 착물을 생성하는 것을 포함한다.



[0132]

[0133]

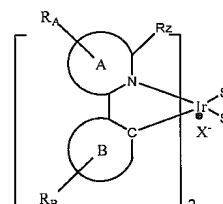
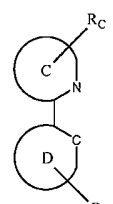
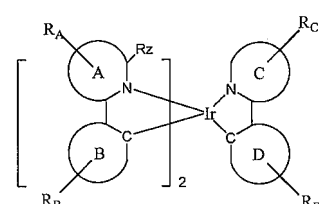
그러나, 상기 방법은 흔히 상기 반응 중의 리간드 스캐램블링에 의해 생성물들의 혼합물을 생성한다. 특히 상기 방법은 다양한 수율로 주생성물 및 부생성물을 발생시킨다. 생성물 화합물들의 혼합물은 소정의 생성물을 정제하는 데 문제를 유발시킬 수 있으며, 따라서 상기 방법의 실행 가능성을 한정할 수 있다.

[0134]

물론, 본원에서 제공되는 몇몇 이중리간드성 이리듐 화합물(즉, 화합물 10, 11 및 14)을, 알킬 치환된 트리플레이트 중간생성물(예를 들어, 6'-메틸페닐피리딘)이 사용되는 경우에 트리플레이트 중간생성물 합성을 이용하여 유의량의 오염 부생성물 없이 고수율로 발생시켰다. 화합물 10, 11 및 14의 합성 중 매우 낮은 정도의 리간드 스캐램블링이 적어도 부분적으로도 기대되지 않았는데, 이는 화합물 11과 구조적으로 유사한 다른 화합물(예를 들어, 화합물 2)을 제조하는 데 이용하는 경우에 동일한 합성이 상기 동일한 결과를 제공하지 못했기 때문이다. 실시예 8 및 실험 부분을 참조할 수 있다.

[0135]

따라서, 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 이중리간드성 화합물의 제조 방법이 본원에서 제공된다(도 6에 예시됨). 상

기 방법은  을  와 반응시켜  를 형성하는 것을 포함한다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp² 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. C 및 D는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 방향족 또는 헤테로방향족 고리이고, C-D는 고리 C 상의 질소 고리 원자 및 고리 D 상의 sp² 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위 결합된 방향족 또는 헤테로방향족 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A, R_B, R_C 및 R_D는 각각 독립적으로 비치환, 알킬, 헤테로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되며, R_A, R_B, R_C 및 R_D 각각은 1 이상의 치환기를 나타낸다. R_Z는 H가 아니다.

[0136]

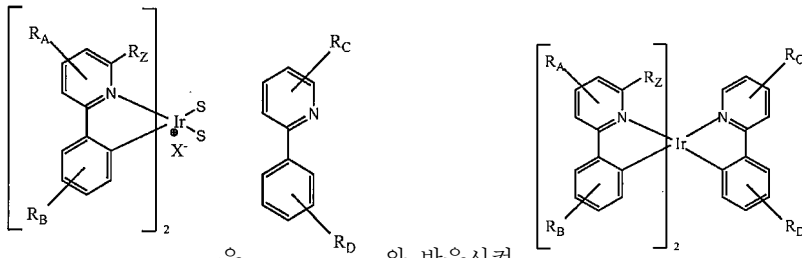
바람직하게는, 상기 카운터 이온 X는 트리플레이트, 토실레이트, 트리플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0137]

R_A, R_B, R_C 및 R_D는 바람직하게는 벤젠, 피리미딘, 피리딘, 티오펜, 티아나프텐, 불소, 카르바졸 및 디벤조티오펜으로 구성된 군으로부터 선택된다. 또한, R_Z는 바람직하게는 알킬이고, 더욱 바람직하게는 R_Z는 메틸이다.

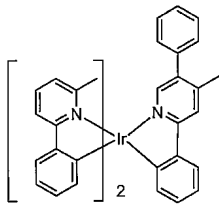
[0138]

한 양태에서, 상기 방법은



[0139] 을 와 반응시켜 을 형성하는 것을 포함한다.

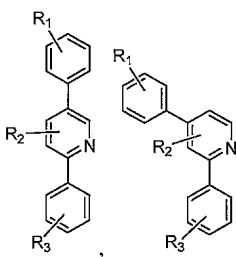
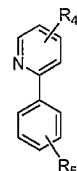
[0140] 바람직하게는, 상기 은 , 화합물 10 , 화합물 11 ,



화합물 14 로 구성된 화합물로부터 선택된다.

[0141] 상기 방법은, C-D 리간드와 반응하는 경우에 상기 반응 생성물의 유의적인 스크램블링 유도하지 않아 생성물을 정제하는 데 더욱 용이할 수 있는 상기 A-B로서, 페닐피리딘 대신에 알킬 치환된 페닐피리딘(예를 들어, 6-메틸 페닐피리딘)을 포함한다. 특히, 전술한 방법은 화합물 10, 11 및 14를 합성하는 데 사용되며, 스크램블링된 생성물로 매우 적게 오염된 고수율의 소정의 생성물을 나타낸다. 상기 반응 완결 후, 상기 반응 생성물을 크로마토그래피 분석하였다. 구체적으로는, 화합물 10, 11 및 14에 대한 주성분의 HPLC 백분율은 각각 99.4%, 99.4 및 99.4%로서 계산되었으나, 상기 부산물은 미정제된 침전 생성물 중 0.3%, 0.5% 및 0.5%의 HPLC 백분율로 배합되었다. 한편, 기존의 트리플레이트 중간생성물 방법을 이용하여 이중리간드성 화합물을 제조하는 경우, 즉, L_{A-B}의 위치가 비치환된 경우, 상기 생성물의 유의적인 스크램블링이 발생할 수 있다. 특히, 기존 방법을 이용한 화합물 2 및 7의 합성은 미정제된 반응 혼합물 중 주생성물 각각 92% 및 91%, 및 부생성물 각각 8% 및 9%를 제공하였다(HPLC에 의해 측정). 따라서, 전술한 알킬 치환된 페닐피리딘 리간드를 이용한 방법이 이중리간드성 화합물의 향상된 합성을 제공한다.

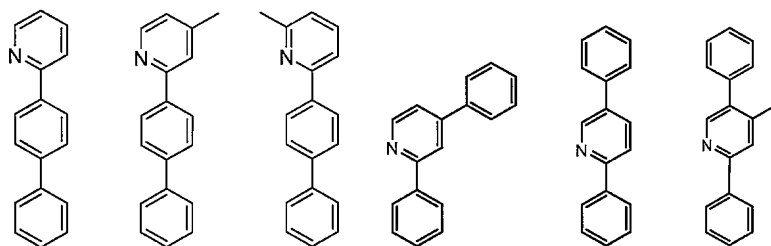
[0142] 추가로, 화학식 $\text{Ir}(\text{L}_{\text{A-B}})_2(\text{L}_{\text{C-D}})$ 를 갖는 이중리간드성 화합물이 제공된다. L_{A-B}는



및 로 구성된 군으로부터 선택된다. R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소 및 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 각각은 모노, 디, 트리, 테트라 또는 펜타 치환

을 나타낼 수 있다. 바람직하게는, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 및 메틸로부터 선택된다.

[0143] 상기 리간드 L_{C-D} 는 바람직하게는 하기로 구성된 군으로부터 선택된다:



[0144]

[0145] 2-페닐피리딘 및 알킬 치환된 2-페닐피리딘 리간드는 이로운 특성을 제공할 수 있다. 구체적으로는, 이러한 리간드는 이리듐 (III)과 강하게 결합한다. 따라서, 2-페닐피리딘 및 알킬 치환된 2-페닐피리딘은 우수한 화학적 안정성을 제공한다. 또한, 이리듐 및 2-페닐피리딘 리간드의 트리스 착물은 저온(즉, $< 250^\circ\text{C}$)의 고진공 하에서 증발한다. 그러나, 이러한 착물을 발광체로서 사용하는 PHOLED의 작동 안정성은 불량하며, 따라서 개선할 필요가 있다. 2-페닐피리딘 상의 아릴 치환이 소자 안정성을 향상시킬 수 있다. 불행하게도, 아릴 치환된 2-페닐피리딘의 트리스 이리듐 착물은 고온(즉, $> 290^\circ\text{C}$)에서만 증발할 수 있다. 높은 증발 온도는 분해로 인해 장기간 제조에 바람직하지 않다. 따라서, 이러한 트리스 아릴 치환된 2-페닐피리딘을 PHOLED에 사용하는 것은 제한될 수 있다. 본원에서 제공되는 상기 이종리간드성 화합물은 2개의 비치환된 2-페닐피리딘 리간드 또는 알킬 치환된 2-페닐피리딘 리간드, 및 하나의 아릴 치환된 2-페닐피리딘 리간드를 포함한다. 따라서, 본원에서 제공되는 이종리간드성 화합물은 낮은 증발 온도를 제공하고 소자 작동 수명을 향상시킬 수 있다.

[0146]

구체적으로는, 2개의 2-페닐피리딘 리간드 및 하나의 2-(비페닐-3-일)피리딘 리간드를 갖는 화합물 7은 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III)에 비해 PHOLED 중 향상된 안정성을 나타낸다. 화합물 7의 발광 스펙트럼은 약간 적색 이동하였다. 그러나, 상기 발광은 트리스(2-(비페닐-3-일)피리딘)이리듐(III)에 비해 청색 이동하였다. 이와 함께, 이는 상기 둘 모두의 리간드, 즉, 2-페닐피리딘 및 2-(비페닐-3-일)피리딘은 아마도 상기 발광에 기여한다는 것을 제시한다. 또한, 화합물 7, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐(III), 및 트리스(2-(비페닐-3-일)피리딘)이리듐(III)의 산화 및 환원 특성을 순환전류전압법(cyclic voltammetry)에 의해 측정하였으며, 상기 3개의 상이한 화합물에 대한 수치들 간에 유의적인 차이는 없었다. 따라서, 상기 화합물의 치환 패턴은 상기 착물의 HOMO 및 LUMO 수준을 유의적으로 이동시키지 않을 수 있다.

[0147]

본원에서 제공되는 이종리간드성 화합물 $\text{Ir}(L_{A-B})_2(L_{C-D})$ 에서, 리간드 L_{A-B} 와 리간드 L_{C-D} 의 조합은 LUMO가 위치하는 피리딘 고리에 보다 우수한 컨쥬게이팅을 제공한다. 이론에 얽매임 없이, 상기 제공된 이종리간드성 화합물의 LUMO는 상기 컨쥬게이팅 결과로서 유의적으로 감소되고, 상기 피리딘 고리를 안정화시키는 것으로 생각된다. 동시에, 상기 발광 스펙트럼은 $\text{Ir}(L_{C-D})_3$, 즉, 피리딘 상에 아릴을 갖는 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 (III)과 거의 동일하게 되었으며, 이는 발광이 L_{C-D} 에 의해 주도되는 동안 L_{A-B} 는 비발광 리간드임을 나타낸다. 본원에서 개시되는 이종리간드성 화합물 $\text{Ir}(L_{A-B})_2(L_{C-D})$ 는 높은 소자 안정성을 제공한다. 본원에서 제공되는 이종리간드성 화합물 $\text{Ir}(L_{A-B})(L_{C-D})_2$ 에서, 상기 효과는 유사하다.

[0148]

앞선 단락에서 논의된 바와 같이, 이종리간드 $\text{Ir}(\text{III})$ 착물의 합성은 보론산 에스테르 작용화된 에스테르가 이리듐 착물 중간생성물과 직접 반응하는 방법에 의해 향상될 수 있다. 상기 방법은 또한 도 4에 도시되어 있다. 구체적으로, 상기 합성은 상기 착물의 대규모 합성에 더욱 현실적일 수 있다. 상기 반응의 생성물은 칼럼 또는 기타 방법에 의해 분리할 수 있다. 또한, 상기 이종환 고리로부터의 연장된 컨쥬게이팅을 갖는 이종리간드 $\text{Ir}(\text{III})$ 착물은 본원에서 기술된 방법에 따라 제조할 수 있다. 이러한 화합물이 또한 도 5에 도시되어 있다. 소자 중 상기 착물을 사용하여 소자 안정성 및 제작을 향상시킬 수 있다.

[0149]

전술한 바와 같이, 이종리간드성 $\text{Ir}(\text{III})$ 화합물의 합성은, 치환된 트리플레이트 이리듐 중간생성물이 제2 리간드와 반응하는 방법에 의해 향상될 수 있다. 상기 방법이 또한 도 6에 도시되어 있다. 구체적으로, 상기 합성은 상당히 감소된 리간드 스크램블링으로 인해 향상된 생성물 정제를 제공할 수 있다.

[0150]

뒤틀린 아릴을 함유하는 1 이상의 리간드를 함유하는 신규한 화합물이 제공된다(도 7에 예시됨). 제공되는 특정 화합물은 뒤틀린 페닐 고리를 함유하는 $\text{Ir}(\text{2-페닐피리딘})$ 유형의 화합물을 포함한다(도 8에 예시됨). 이러한 뒤

틀린 아릴 화합물은 향상된 효율, 안정성 및 제조를 제공하는 데 OLED에서 이롭게 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 화합물은 상기 소자에서 발광 도판트로서 사용될 수 있다.

[0151] 뒤틀린 아릴기를 함유하는 화합물이 문헌(예를 들어, US2007/0003789 및 US2009/0124805 참조)에 보고되어 있다.

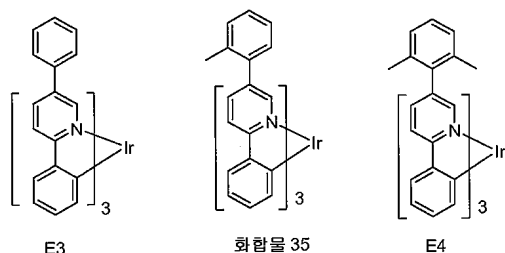
[0152] 2-페닐피리딘 및 알킬 치환된 2-페닐피리딘 리간드가 우수한 특성을 갖는 이리듐(III) 화합물을 형성하는 반면에, 이러한 화합물은 소자에서의 실질적인 사용이 제한될 수 있다(예를 들어, 빈약한 작동 안정성). 2-페닐피리딘 상의 아릴 치환은 소자 효율을 향상시킬 수 있으나, 아릴 치환된 2-페닐피리딘의 트리스 이리듐 화합물은 고온(예를 들어, 290°C 이상)에서만 증발하여, 상기 화합물의 용도도 제한할 수 있다(즉, 제조 중 분해). 특정 치환 패턴을 갖는 2-페닐피리딘 유형의 리간드가 특히 이로울 수 있다는 것이 확인되었다. 특히, 상기 2-페닐피리딘 유형의 리간드 상의 알킬 및 페닐 치환의 전략적인 조합은 평면으로부터 뒤틀리는 치환 아릴기(즉, 뒤틀린 아릴)를 유도하여, 패키징을 감소시키고 증발 온도를 낮출 수 있다. 본원에서 제공되는 화합물은, 치환기 아릴이 뒤틀린 아릴이 되도록 알킬 및 아릴 치환기를 갖는 1 이상의 리간드를 포함한다. 따라서, 이러한 화합물은 낮은 증발 온도를 제공하고, 소자 제조를 향상시키며, 소자 작동 수명을 향상시킬 수 있다.

[0153] 2-페닐피리딘 상에 치환된 아릴기는 또한 상기 리간드의 컨จู게이팅을 증가시켜 적색 이동 발광을 유도할 수 있다. 상기 스펙트럼의 황색 부분의 장파장, 예컨대 540~580 nm에서의 발광을 갖는 상기 화합물은 한정된 용도를 가질 수 있는데, 이는 그 발광이 상기 스펙트럼의 황색 부분에 한정되기 때문이다. 따라서, 상이한 범위, 예컨대 청색 이동 범위에서 발광하는 화합물이 바람직할 수 있다. 구체적으로, 약 521 ~ 약 540 nm의 표적 에너지 범위에서 발광하는 화합물이 특히 바람직할 수 있다. 상기 치환기 아릴 고리가 알킬기 첨가에 의해 뒤틀린 화합물은 컨จู게이팅이 한정되고, 청색 이동 발광을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본원에서 제공되는 뒤틀린 아릴 화합물은 뒤틀리지 않은 아릴 치환기를 함유하는 상응하는 화합물에 비해 청색 이동하는 발광 에너지를 보유할 수 있다. 따라서, 이러한 청색 이동 화합물이 특히 바람직할 수 있다.

[0154] 뒤틀린 아릴을 갖는 1 이상의 리간드를 함유하는 화합물이 제공된다. 발광성 리간드에 대한 상이한 뒤틀린 아릴 치환 패턴의 효과를 연구하여 치환된 Ir(2-페닐피리딘) 유형의 인광성 물질 및 이러한 물질을 함유하는 소자에 대한 구조-특성 관계를 수립하였다. 뒤틀린 페닐을 함유하는 화합물을 이용하는 PHOLED의 소자 특성뿐만 아니라, 증발 온도, 증발 안정성 및 용해도를 비롯한 물질 가공성의 몇몇 양태를 연구하였다. 상기 화합물에 존재하는, 전략적으로 위치하는 치환기는 치환기 아릴 고리의 뒤틀림을 유도할 수 있다. 상기 아릴기(즉, 고리 C) 또는 상기 뒤틀린 아릴에 인접하는 피리딘 고리(즉, 고리 A) 상에 존재하는 치환기는 상기 아릴기의 추가적인 뒤틀림을 유도할 수 있다. 결과적으로, 뒤틀린 아릴 부분을 갖는 화합물은 (i) 감소된 컨จู게이팅, 따라서 일반적으로 컨จู게이팅 증가(즉, 페닐의 첨가)와 관련이 있는 적색 이동 효과의 최소화, (ii) 스택킹(stackings) 감소, 따라서 증발 온도 감소 및 장기 열안정성 및 가공성 증가, 및 (iii) 좁은 발광, 따라서 높은 발광 효율(즉, 높은 LE:EQE)의 유도를 제공할 수 있다.

[0155] 뒤틀린 아릴 및 한정된 수의 치환기(예를 들어, 단일 치환기)를 함유하는 화합물은 향상된 안정성을 제공할 수 있는 동시에, 뒤틀린 아릴의 이점, 예컨대 향상된 효율 및 제조를 유지한다. 또한, 본원에서 제공되는 특정 화합물은 특히 좁은 발광을 나타내어, 기타 공지된 향상 이외에도 특히 우수한 발광 효율을 갖는 소자를 제공할 수 있다. 따라서, 본원에서 제공된 화합물이 특히 바람직할 수 있다.

[0156] 이론에 얽매임 없이, 치환기 아릴 중에 뒤틀림을 유도하는 단 하나의 치환기를 갖는 화합물이 특히 이로울 수 있을 것으로 생각된다. 특히, 아릴 치환기의 뒤틀림을 유도하는 단일 치환기를 갖는 화합물은 다중 치환기를 함유하는 상응하는 화합물보다 더욱 안정적일 수 있다. 평면으로부터의 뒤틀림 정도가 보다 높을 수 있는 다중 치환기를 갖는 화합물에 비해, 단일 치환기를 갖는 화합물은 치환기 아릴과 상기 리간드의 나머지 사이의 뒤틀림 정도가 더욱 적어, 컨จู게이팅이 더욱 많을 수 있는 것으로 생각된다. 특히, 단일 메틸 치환기를 갖는 화합물은 다중 메틸 치환기를 갖는 화합물에 비해 향상된 안정성을 보유할 수 있다. 예를 들어, 소자에 28 및 비교 소자에 6은, 소자에 28이 발광 도판트로서 화합물 35를 사용하는 반면, 비교 소자에 6은 발광 도판트로서 E4를 사용한다는 것을 제외하고 동일한 소자 구조 및 조성을 가진다. 화합물 35 및 E4 둘 모두는 2-페닐피리딘의 5번 위치에 결합된 뒤틀린 아릴기를 갖는 리간드를 갖는 트리스 동중리간드성 화합물(즉, IrL₃)이다. 이의 유일한 차이점은, 화합물 35에서 아릴이 2-메틸페닐기인 반면에, E4에서는 아릴이 2,5-디메틸페닐이라는 점이다.



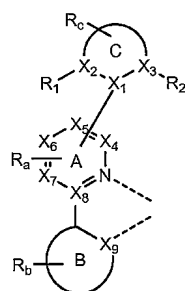
[0157]

[0158]

E4에서의 여분의 메틸기는 화합물 35에서보다 상기 뒤틀린 아틸을 더욱 뒤틀리게 한다. 상기 결과(표 8)는 화합물 35를 갖는 소자(소자에 28, $RT_{80\%} = 200$ h)가 E4를 갖는 소자(비교 소자에 6, $RT_{80\%} = 42$ h)보다 더욱더 안정하다는 것을 나타낸다. 더욱 컨쥬게이팅된 리간드가 더욱 안정한 발광 도판트를 유도할 수 있는 것으로 생각된다. 일련의 E3, 화합물 35 및 E4에서의 컨쥬게이팅은 메틸기의 수가 0에서 1로, 2로 증가함에 따라(즉, 피리딘과 C 고리 사이의 뒤트립 증가) 감소한다. 따라서, 발광 도판트로서 E3를 갖는 소자가 발광 도판트로서 화합물 35를 갖는 소자보다 더욱 안정할 수 있는 것으로 생각하는 것은 합당하다. 그러나, 컨쥬게이팅의 증가는 또한 상응하는 Ir 착물의 발광에서의 적색 이동을 유도할 수 있다. 표7은 E3(비교 소자에 5)가 548 nm의 λ_{max} 및 (0.430, 0.560) CIE를 갖는 반면, 화합물 35(소자에 28)가 532 nm의 λ_{max} 및 (0.368, 0.607)의 CIE를 갖고, E4(비교 소자에 6)가 520 nm의 λ_{max} 및 (0.320, 0.632)의 CIE를 갖는다는 것을 나타낸다. 따라서, E3가 더욱 안정할 수 있지만, 상기 발광은 충분한 RGB 컬러 디스플레이에 적합하지 않은 황색이다. 화합물 35는 E3과 E4 사이에 컨쥬게이팅을 가져, E4(컨쥬게이팅 거의 없음)에 대한 더욱 향상된 안정성 및 E3(컨쥬게이팅 너무 많음)에 대한 보다 녹색의 색을 달성할 수 있다.

[0159]

치환기 아틸이 뒤틀리고 하기 구조를 갖도록 알킬 치환기 및 아틸 치환기를 갖는 리간드 L을 포함하는 화합물이 제공된다:

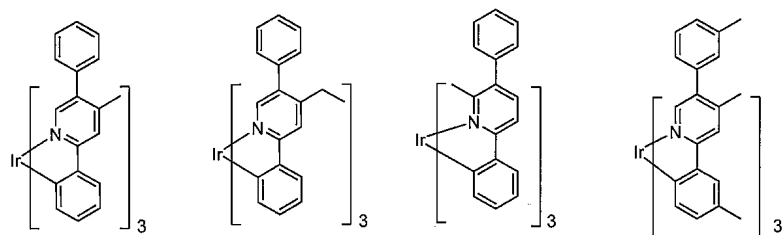


화합식 I.

[0160]

[0161]

B 및 C는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-B는 고리 A 중의 질소 원자 및 고리 B 중의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 금속 M에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. A-C는 탄소환 및 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_a , R_b 및 R_c 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_a , R_b 및 R_c 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 , X_8 및 X_9 는 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. 바람직하게는, A는 피리딘이다. R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 1 이상은 수소가 아니다. 바람직하게는, C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 수소가 아니다. 바람직하게는, C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬이다. 더욱 바람직하게는, C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 에틸이다. 가장 바람직하게는, C에 인접한 R_1 , R_2 및 R_a 치환기들 중 하나만이 메틸이다. 상기 리간드 L은 원자 번호가 40보다 큰 금속 M에 배위 결합된다. 바람직하게는, 상기 금속 M은 Ir이다.

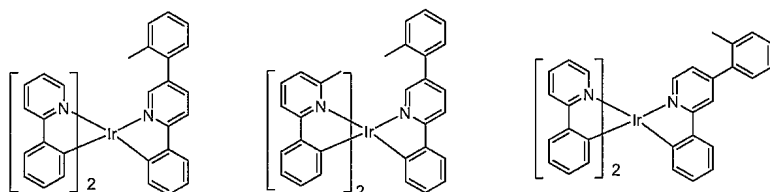


화합물 21

화합물 22

화합물 23

화합물 24

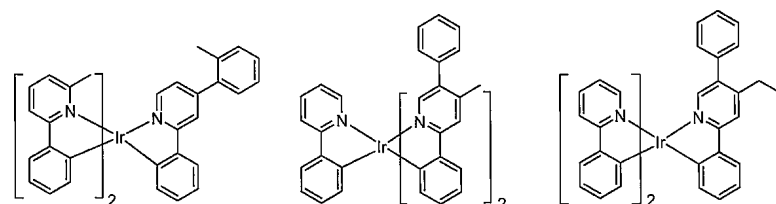


화합물 25

화합물 26

화합물 27

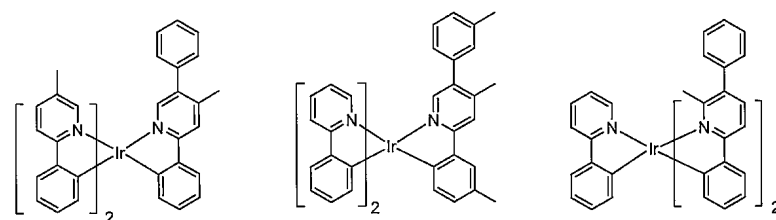
[0169]



화합물 28

화합물 29

화합물 30

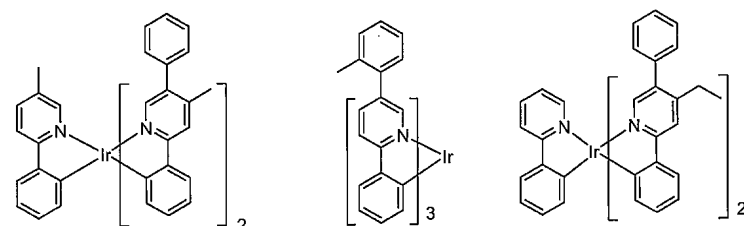


화합물 31

화합물 32

화합물 33

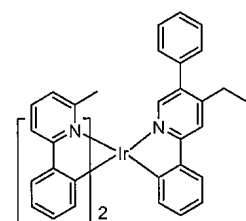
[0170]



화합물 34

화합물 35

화합물 36

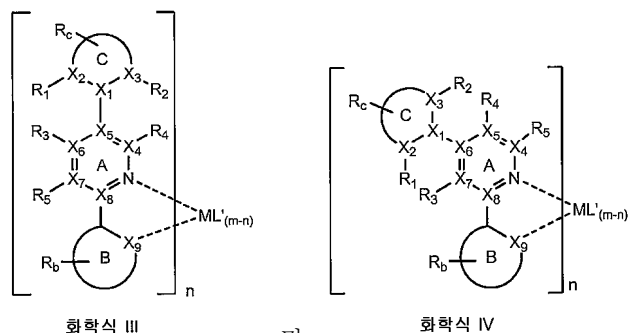


화합물 37

[0171]

[0172] 바람직하게는, 상기 화합물은 화합물 21, 화합물 22, 화합물 25, 화합물 29, 화합물 30, 화합물 31 및 화합물 34로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0173] 한 양태에서, 하기로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이 제공된다:



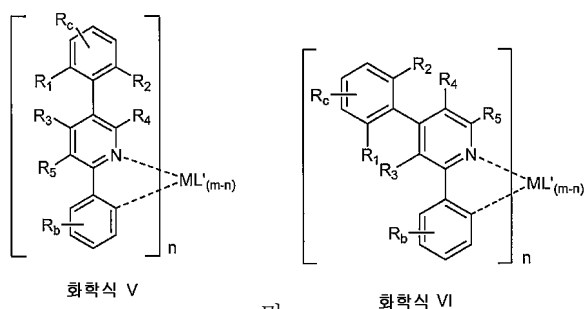
[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

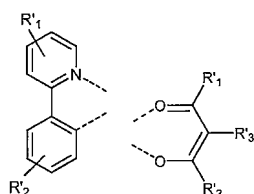
[0178]



[0179]

[0180]

[0181]



[0182]

[0183]

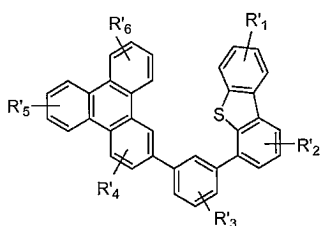
[0184]

물 29-31, 화합물 34, 화합물 36 및 화합물 37이 있다. 이는, 이러한 치환이 상기 뒤틀림, 및 또한 약간의 청색 이동 효과를 제공할 수 있어 상기 화합물이 보다 진한 녹색 발광을 내게 할 수 있기 때문이다. 예를 들어, 소자에 13는 525 nm의 $\lambda_{\max}$ 및 (0.342, 0.612)의 CIE를 갖는 반면에, 소자에 19는 532 nm의 $\lambda_{\max}$ 및 (0.372, 0.599)의 CIE를 가진다. 실시예 13은 상기 2-페닐피리딘 리간드의 4번 위치에 메틸기를 갖는 발광 도판트로서 화합물 12를 사용하는 반면에, 실시예 19는 뒤틀린 페닐의 2번 위치에 메틸기를 갖는 발광 도판트로서 화합물 25를 사용한다. 상기 둘 모두의 경우에서 구조적으로 유도된 뒤틀림은 유사한 것으로 생각되지만, 상기 피리딘 질소에 대한 파라 위치에 있는 메틸은 전자 공여 효과를 제공하여, 착물의 LUMO 에너지 수준 및 또한 트리플렛 에너지를 상승시켜 발광에서의 청색 이동을 유도한다.

[0185] 유기 발광 소자가 또한 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 가지며, 여기서 그 유기층은 전술한 화학식 (I)을 갖는 화합물을 포함한다. 화학식 (I)을 갖는 화합물에 바람직한 것으로 기술된 치환기에 대한 선택 사항은 또한 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 소자에 적용하는 데 또한 바람직하다. 이러한 선택 사항은 금속 M; 화학식 II~IV; C에 인접한 R, R₁, R₂ 및 R_a 치환기; 고리 C의 위치; 및 고리 A, B 및 C에 대해서 기술된 것을 포함한다.

[0186] 한 양태에서, 상기 소자는 전술한 바와 같은 화학식 (II)를 갖는 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 금속 M은 Ir이다. 바람직하게는, A는 피리딘이다. 또다른 양태에서, 상기 소자는 전술한 바와 같은 화학식 (III) 또는 화학식 (IV)를 갖는 화합물을 포함한다. C에 인접한 R₁, R₂ 및 R_a 치환기들 중 하나만이 알킬인 화합물을 함유하는 소자가 또한 바람직할 수 있다. 또다른 양태에서, 상기 소자는 전술한 화학식 (V) 또는 화학식 (VI)의 화합물을 포함한다. 화합물 21 ~ 화합물 37로 구성된 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 특정 소자가 제공된다. 바람직하게는, 상기 소자는 화합물 21, 화합물 22, 화합물 25, 화합물 29, 화합물 30, 화합물 31 또는 화합물 34를 함유한다.

[0187] 한 양태에서, 유기층이 발광층이고 화학식 (I)을 갖는 화합물이 발광 도판트인 소자가 제공된다. 더욱이, 상기 유기층은 호스트를 추가로 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 호스트는 하기 화학식을 가진다:



[0188]

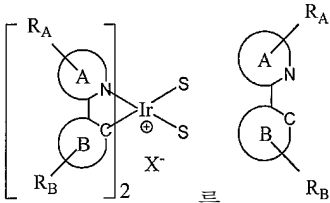
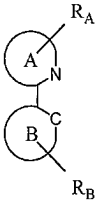
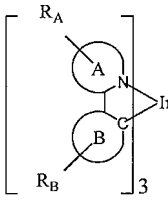
[0189] R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R'₅ 및 R'₆는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알킬닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0190] 소자를 포함하는 소비재가 또한 제공된다. 상기 소자는 애노드, 캐소드, 및 그 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기층을 포함하며, 여기서 상기 유기층은 전술한 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 포함한다. 화학식 (I)을 갖는 화합물에 바람직한 것으로 기술된 치환기에 대한 선택 사항은 또한 화학식 (I)을 갖는 화합물을 포함하는 소자를 함유하는 소비재에 적용하는 데 또한 바람직하다. 이러한 선택 사항은 금속 M; 화학식 II~IV; C에 인접한 R, R₁, R₂ 및 R_a 치환기; 고리 C의 위치; 및 고리 A, B 및 C에 대해서 기술된 것을 포함한다.

[0191] 또한, 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 신규한 제조 방법이 제공된다(도 9에 예시됨). 동종리간드성 Ir(III) 화합물을 제조하는 데 일반적으로 이용되는 방법은 상기 리간드와 Ir(acac)₃의 혼합물을 환류 글리세롤(~180℃)에 의해 또는 >230℃의 용매 없이 가열하는 것을 포함한다. 이러한 높은 반응 온도는 상기 리간드 및 생성된 착물의 열분해와 같은 문제를 야기시킬 수 있다. 따라서, 저온에서 동종리간드성 Ir(III) 화합물을 제조하는 신규한 방법을 제공하는 것이 매우 바람직하다. 본 원에서 기술된 바와 같은 상기 방법을 이용하여 OLED에서 이롭게 사용할 수 있는 동종리간드성 Ir(III) 화합물을 제조할 수 있다. 특히, 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 제1 제조 방법이 제공된다. 제1 방법을 이용하여 상기 리간드의 이중리간드 고리에, 질소에 인접하지 않은 알킬기를 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예를 들어, 화합물 21, 22 및 24는 제공된 제1 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 제2 제조 방법도 또한 제공된다. 제2 방법을 이용하여 상기 리간드의 이중환 고리에, 질소에 인접하는 알킬기를 갖는 화합물을 제조할 수 있다. 화합물 23은, 예를 들어 제공되는 제2 방법을 이

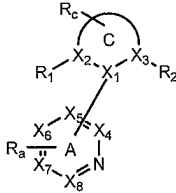
용하여 합성할 수 있다.

[0192] 동종리간드성 Ir(III) 착물의 제1 제조 방법이 제공된다. 제1 방법은

[0193] 저비점 알콜의 존재 하에  를  와 반응시켜  를 형성하는 것을 포함한다.

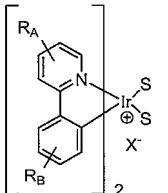
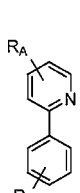
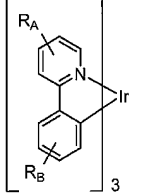
[0194] R_A 및 R_B 중 1 이상은 알킬기이고, 상기 알킬기는 피리딘 고리 상의 질소에 인접하지 않는다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, X는 트리플레이트이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소 환 또는 이종환 고리이다. A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp² 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리이 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_B 각각은 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_B는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0195] 저비점 알콜은 비등 온도가 108℃ 이하인 임의의 알콜을 포함할 수 있다. 한 양태에서, 상기 저비점 알콜은 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 1:1 비율의 에탄올과 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 108℃에서 비등하는 이소프로판올, 78℃에서 비등하는 에탄올, 및 64~78℃에서 비등하는 1:1 비율의 에탄올과 메탄올로 구성된 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 에탄올 또는 1:1 비율의 에탄올과 메탄올이다. 가장 바람직하게는, 상기 저비점 알콜은 1:1 비율의 에탄올과 메탄올이다

[0196] 바람직하게는, A는  이다.

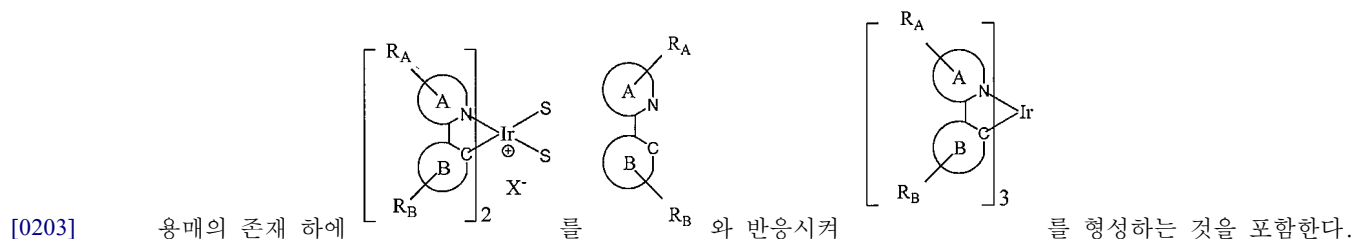
[0198] C는 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-C는 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_C는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_C는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇, X₈ 및 X₉은 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. C에 인접한 R₁, R₂ 및 R₃ 치환기들 중 1 이상은 수소가 아니다.

[0199] 한 양태에서, 상기 제1 방법은

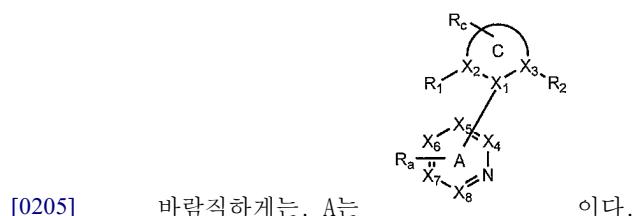
[0200] 저비점 알콜의 존재 하에  를  와 반응시켜  를 형성하는 것을 포함한다.

[0201] 화합물 21, 22 및 24를 비롯한 특정 화합물은 이러한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0202] 동종리간드성 Ir(III) 화합물의 제2 제조 방법이 제공된다. 상기 제2 방법은

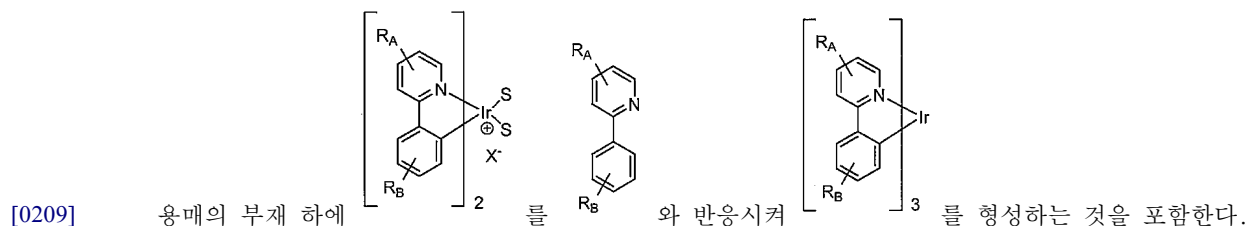


[0204] R_A 및 R_B 중 1 이상은 알킬기이고, 상기 알킬기는 피리딘 고리 상의 질소에 인접한다. S는 중성 리간드이다. X는 카운터 이온이다. 바람직하게는, X는 트리플레이트이다. A 및 B는 각각 독립적으로 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-B는 고리 A 상의 질소 원자 및 고리 B 상의 sp^2 혼성화 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위 결합된 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_B 각각은 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_B 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다.



[0207] C는 5원 또는 6원 탄소환 또는 이종환 고리이다. A-C는 탄소환 또는 이종환 고리의 결합쌍을 나타낸다. R_A 및 R_C 는 모노, 디, 트리 또는 테트라 치환을 나타낼 수 있다. R_A 및 R_C 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8$ 및 X_9 는 독립적으로 탄소 및 질소로부터 선택된다. R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알콕시, 아미노, 알케닐, 알키닐, 아릴킬, 아릴 및 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된다. C에 인접한 R_1, R_2 및 R_3 치환기들 중 1 이상은 수소가 아니다.

[0208] 한 양태에서, 상기 제2 방법은

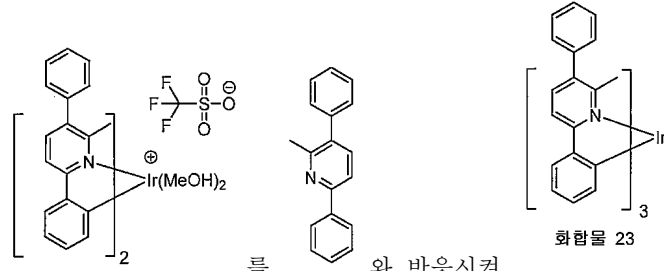


[0210] 화합물 23을 비롯한 특정 화합물을 이러한 방법을 이용하여 형성할 수 있다.

[0211] 구체적으로는, 화합물 23을

[0212]

용매의 부재 하에 130℃에서 16 시간 동안
하는 것을 따른 합성 방법을 이용하여 제조할 수 있다.



를 와 반응시켜

를 형성

[0213]

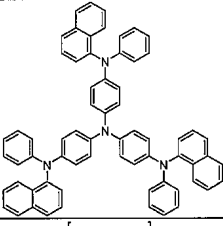
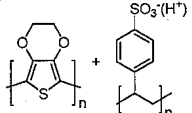
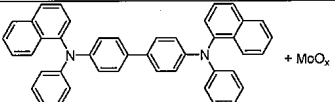
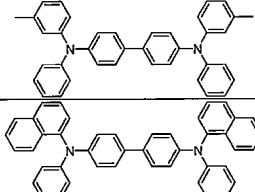
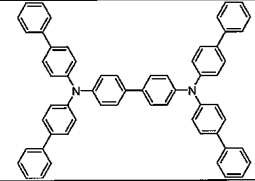
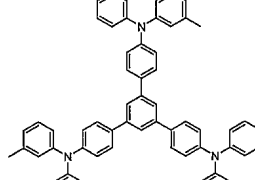
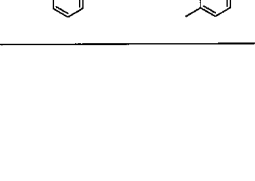
유기 발광 소자 중 특정 층에 유용한 것으로 본 원에서 기술된 물질을 상기 소자에 존재하는 광범위한 기타 물질과 병용할 수 있다. 예를 들어, 본 원에서 개시되는 발광 도판트를 호스트, 수송층, 차단층, 주입층, 전극 및 존재할 수 있는 기타 층과 함께 사용할 수 있다. 하기 기술되거나 참조되는 물질은 본 원에서 개시된 화합물과 조합하여 유용할 수 있는 물질의 비한정적인 예이며, 당업자는 문헌을 용이하게 참조하여 조합에 유용할 수 있는 기타 물질을 확인할 수 있다.

[0214]

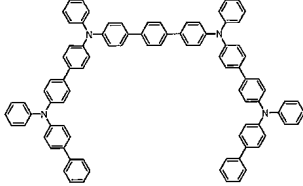
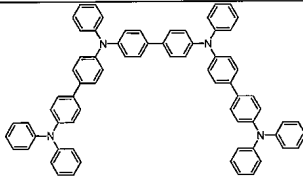
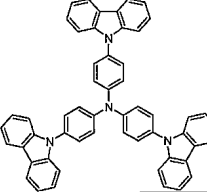
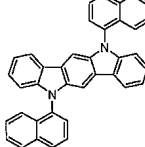
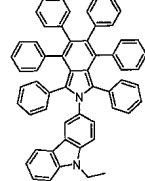
본 원에서 개시된 물질 이외에 및/또는 그와 함께, 많은 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 호스트 물질, 도판트 물질, 엑시톤/정공 차단층 물질, 전자 수송 및 전자 주입 물질을 OLED에 사용할 수 있다. 본 원에서 개시된 물질과 함께 OLED에 사용될 수 있는 물질의 비한정적인 예가 하기 표1에 기재되어 있다. 표 1은 물질의 비한정 부류, 각각의 부류에 대한 화합물의 비한정 예 및 상기 물질을 개시하는 참조 문헌을 기재한다.

물질	물질예	공개문헌
정공 주입 물질		
프탈로시아닌 및 포르피린 화합물		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)

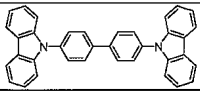
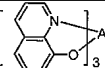
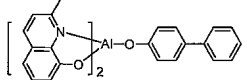
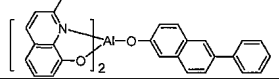
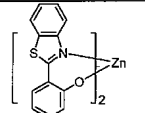
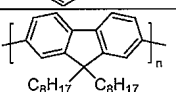
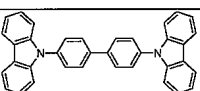
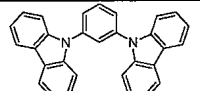
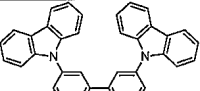
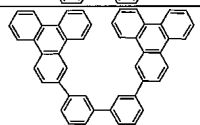
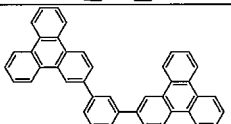
[0215]

물질	물질 예	공개문헌
스타버스트 트리아릴아민		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 불화탄화수소 중합체	$\left[\text{CH}_2\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
전도성 중합체 (예를 들어, PEDOT:PSS, 폴리아닐린, 폴리티오펜)		Synth. Met. 87, 171 (1997)
금속 산화물, 예컨대 올리브덴 및 텅스텐 산화물과 함께 착화된 아릴아민		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)
정공 수송 물질		
트리아릴아민 (예를 들어, TPD, α-NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)

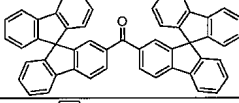
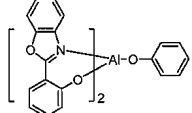
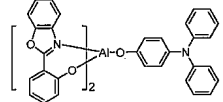
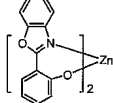
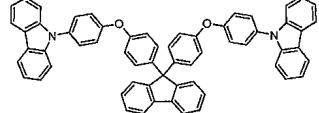
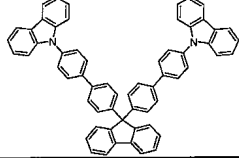
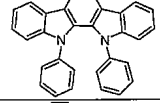
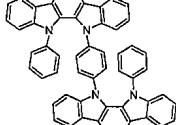
[0216]

물질	물질예	공개문헌
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
스피로플루오렌 코어 상의 트리아릴아민		Synth. Met. 91, 209 (1997)
아릴아민 카르바졸 화합물		Adv. Mater. 6, 677 (1994)
인돌로카르바졸		Synth. Met. 111, 421 (2000)
이소인돌 화합물		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
인광성 OLED 호스트 물질		
적색 호스트		

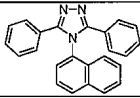
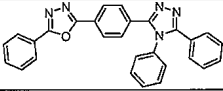
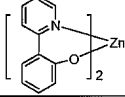
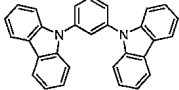
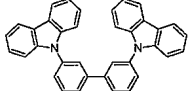
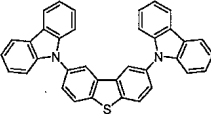
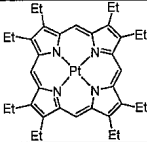
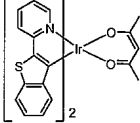
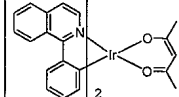
[0217]

물질	물질예	공개문헌
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
금속 8-하이드록시퀴놀레이트 (예를 들어, Alq ₃ , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
금속 페녹시벤조티아졸 화합물		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
컨쥬게이팅된 올리고머 및 중합체 (예를 들어, 폴리플루오렌)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
녹색 호스트		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
아릴트리페닐렌 화합물		US20060280965
		US20060280965

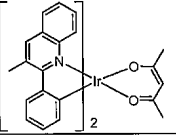
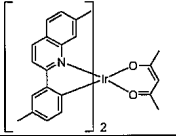
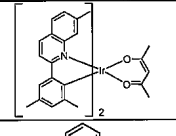
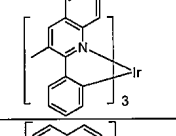
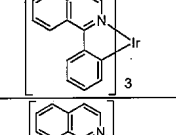
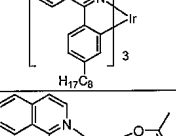
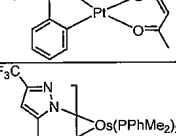
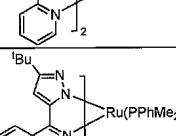
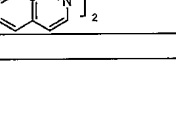
[0218]

물질	물질예	공개문헌
중합체 (예를 들어, PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
스피로플루오렌 화합물		WO2004093207
금속 페녹시벤조옥사졸 화합물		WO05089025
		WO06132173
		JP200511610
스피로플루오렌-카르바졸 화합물		JP2007254297
		JP2007254297
인돌로카르바졸		WO07063796
		WO07063754

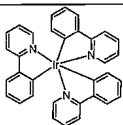
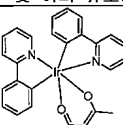
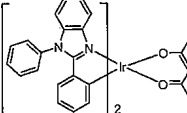
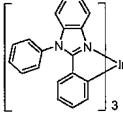
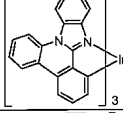
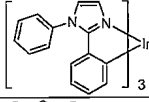
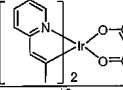
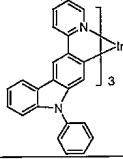
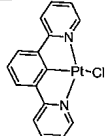
[0219]

물질	물질예	공개문헌
5원 고리 전자 결핍 이중환 (예를 들어, 트리아졸, 옥사디아졸)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO04107822
금속 페녹시피리딘 화합물		WO05030900
형색 호스트		
아릴카르바졸		Appl. Phys. Lett. 82, 2422 (2003)
		US20070190359
디벤조티오펜-카르바졸 화합물		WO2006114966
인광성 도판트		
적색 도판트		
중금속 포르피린 (예를 들어, PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
인듐(III) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US06835469

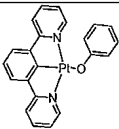
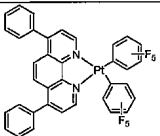
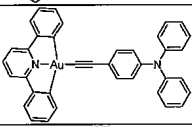
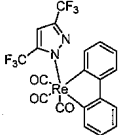
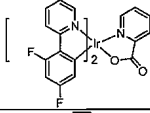
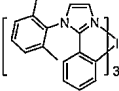
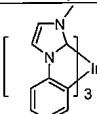
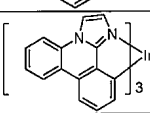
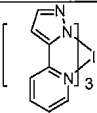
[0220]

물질	물질예	공개문헌
		US06835469
		US20060202194
		US20060202194
		US07087321
		US07087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2003040257
백금(II) 유기금속 착물		
오스뮴(III) 착물		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
루테튬(II) 착물		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
녹색 도판트		

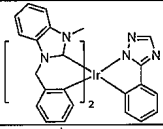
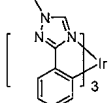
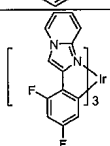
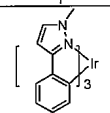
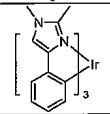
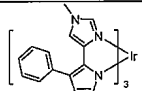
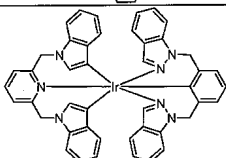
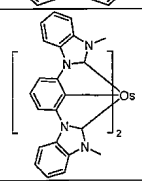
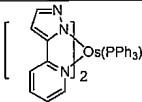
[0221]

물질	물질예	공개문헌
인듐(III) 유기금속 착물	 및 이의 유도체	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US2007190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
Pt(II) 유기금속 착물		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)

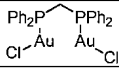
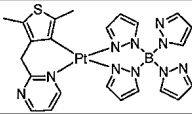
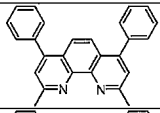
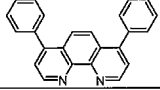
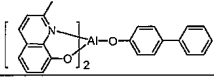
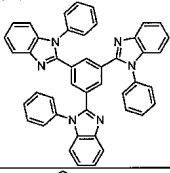
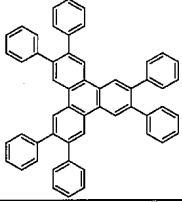
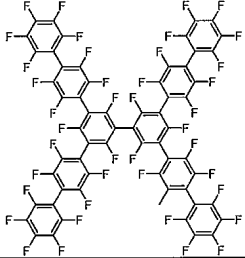
[0222]

물질	물질예	공개문헌
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
금 착물		Chem. Commun. 2906 (2005)
레늄(III) 착물		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
청색 도판트		
이리듐(III) 유기금속 착물		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		WO2006056418, US2005260441
		US2007190359
		US2002134984

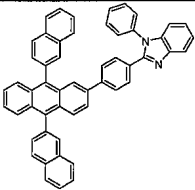
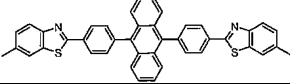
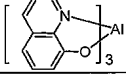
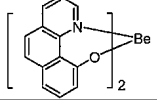
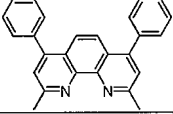
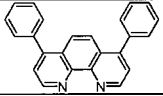
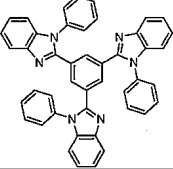
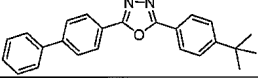
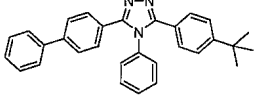
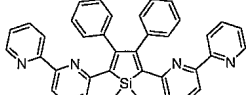
[0223]

물질	물질예	공개문헌
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO05123873
		WO05123873
		WO07004380
		WO06082742
오스뮴(II) 착물		US2005260449
		Organometallics 23, 3745 (2004)

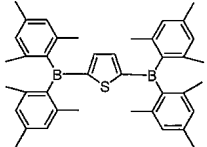
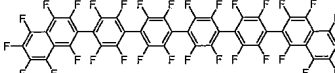
[0224]

물질	물질예	공개문헌
금 착물		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
백금(II) 착물		WO06098120, WO06103874
엑시트론/정공 차단층 물질		
바도쿠프린 화합물 (예를 들어, BCP, BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
금속 8-히드록시퀴놀레이트 (예를 들어, BAlq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5원 고리 전자 결핍 이중환, 예컨대 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
트리페닐렌 화합물		US20050025993
불화 방향족 화합물		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
전공 수송 물질		

[0225]

물질	물질예	공개문헌
안트라센-벤조이미다졸 화합물		WO03060956
안트라센-벤조티아졸 화합물		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
금속 8-히드록시퀴놀레이트 (예를 들어, Alq ₃)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
금속 히드록시벤조퀴놀레이트		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
바토쿠프린 화합물, 예컨대 BCP, BPhen 등		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5원 고리 전자 결핍 이중환 (예를 들어, 트리아졸, 옥사디아졸, 이미다졸, 벤조이미다졸)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
실물 화합물		Org. Electron. 4, 113 (2003)

[0226]

물질	물질예	공개문헌
아릴보란 화합물		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
불화 방향족 화합물		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)

[0227]

[0228]

실시예

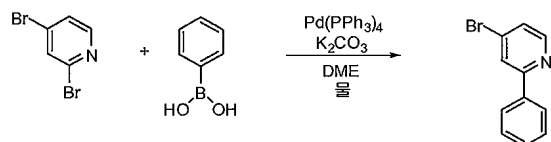
[0229]

화합물예

[0230]

일부 이종리간드성 Ir(III) 착물을 하기와 같이 합성하였다.

[0231] 실시예 1. 화합물 1의 합성.



[0232]

[0233] **2-페닐-4-브로모피리딘의 합성.** 디메톡시에탄 100 mL 및 물 40 mL 중 2,4-디브로모피리딘(10 g, 42.21 mmol), 페닐보르산(5.1 g, 42.21 mmol) 및 탄산칼륨(11.7 g, 84.42 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 이어서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(244 mg, 2.11 mmol)를 첨가하고, 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 밤새 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고 아세트산에틸 및 물로 희석하였다. 상기 층을 분리시키고, 수성상을 아세트산에틸로 추출하였다. 상기 유기층을 염수로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 증발시켜 잔류물을 산출하였다. 상기 잔류물을 0%, 2%, 및 5% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 황색 액체 4.28 g(43%)을 수득하였다.

[0234]

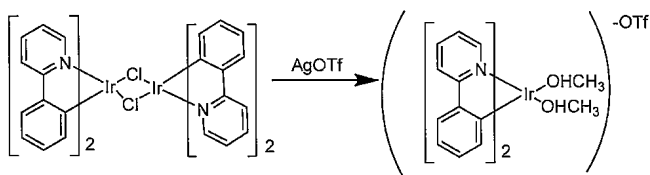
[0235] **2-페닐-4(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2일)피리딘의 합성.** 디옥산 100 mL 중 2-페닐-4-브로모피리딘(4.28 g, 18.28 mmol), 비스(피나콜라토)디보론(9.29 g, 36.57 mmol) 및 아세트산칼륨(5.38 g, 54.84 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 디클로로[1,1'-페로세닐비스(디페닐포스핀)]팔라듐(II) 디클로로메탄(448 mg, 0.55 mmol)을 첨가하고, 추가 15 분 동안 질소 버블링하였다. 상기 반응 혼합물을 내부 90℃로 가열하였다. 1 시간 후, 반응이 완료되었으며, 가열을 중지하였다. 용매를 증발시켜 오일을 산출하였다. 상기 오일을 200℃에서 Kugelrohr에 의해 정제하여 과량의 비스(피나콜라토)디보론을 제거하였다. 보일링팟에 남아 있는 잔류물을 아세트산에틸에 용해시키고, 황산마그네슘을 통해 여과시키며, 아세트산에틸로 세정하고, 여과물을 증발시켰다. 다음 단계에서 기술되는 바와 같이 사용하였다. 산출량은 생성물 대략 4 g이었다.

[0236]

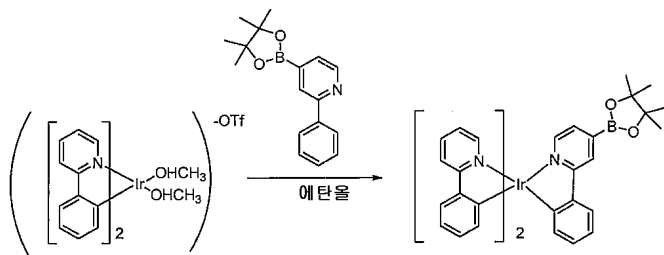
[0237] **PPY 이량체의 합성.** 염화이리듐 14.7 g(0.04 mol) 및 2-페닐피리딘 26.0 g(0.17 mol)을 1L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 300 ml 및 물 100 ml를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 밤새 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전물을 여과시키고, 메탄올로 세척하였다. 건조 후, 이량체 22 g을 수득하였다. (99% 수율).

[0238]

[0239] **트리플레이트의 합성.** 이량체 22 g을 디클로로메탄 1 L에 용해시켰다. 은 트리플레이트 10.5 g(0.04 mol)을 상기 용액에 첨가하였다. 이어서, 메탄올 25 ml를 첨가하였다. 상기 용액을 5 시간 동안 교반하였다. 상기 염화은을 여과시켰다. 상기 용매를 증발시켰다. 생성물 26 g을 수득하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에



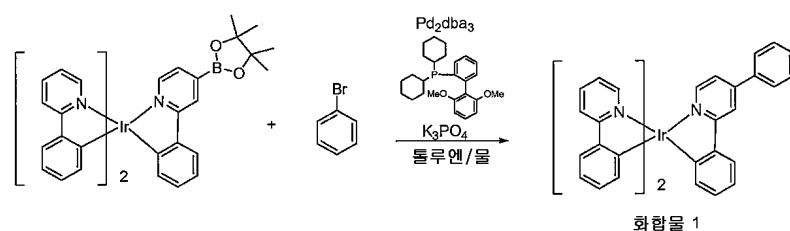
서 사용하였다.



[0240]

[0241]

보론산 에스테르 전구체의 합성. 에탄올 100 mL 중 상기 트리플레이트(4.6 g, 7.11 mmol) 및 2-페닐-4(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2일)피리딘(~4 g, ~14.23 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 6 시간 동안 가열하였다. 상기 용매를 증발시키고, 헥산을 첨가하였다. 상기 고체를 여과시키고, 이를 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피로 정제한 후, 일부 메탄올을 첨가하였다. 오렌지색 고체 0.92 g(대략 17%)을 수득하였다.



[0242]

[0243]

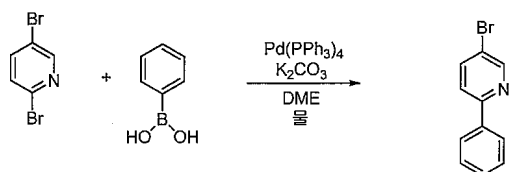
화합물 1의 합성. 톨루엔 50 mL 및 물 5 mL 중 상기 보론산 에스테르 전구체(0.92 g, 1.18 mmol), 브로모벤젠(0.6 g, 3.54 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(19 mg, 0.047 mmol) 및 제3인산칼륨(0.82 g, 3.54 mmol)을 혼합하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(11 mg, 0.0118 mmol)을 첨가하였다. 추가 5 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 1 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고, 오렌지색 고체가 침전하였다. 상기 고체를 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 여과물에 일부 고체가 확인되어, 여과물을 증발시키고, 메탄올을 첨가하였다. 더 많은 오렌지색 고체가 여과되었다. 모든 고체를 50% 디클로로메탄/헥산으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 고체는 280℃에서 승화하였다. 0.53 g(62%)을 수득하였다.

[0244]

실시예 2. 화합물 2의 합성.

[0245]

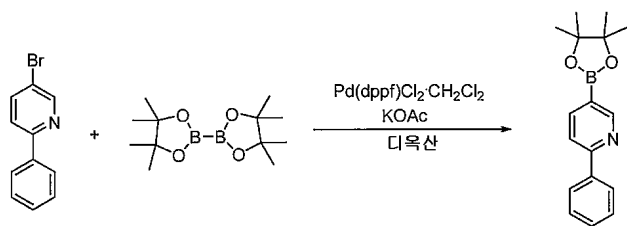
하기 합성을 이용하여 화합물 2를 제조하였다.



[0246]

[0247]

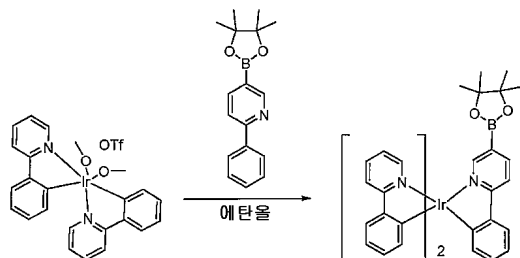
2-페닐-5-브로모피리딘의 합성. 디메톡시에탄 100 mL 및 물 40 mL 중 2,5-디브로모피리딘(10 g, 42.21 mmol), 페닐보론산(5.1 g, 42.21 mmol) 및 탄산칼륨(11.7 g, 84.42 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 이어서, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(244 mg, 2.11 mmol)를 첨가하고, 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 밤새 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고 아세트산에틸 및 물로 희석하였다. 상기 층을 분리시키고, 수성상을 아세트산에틸로 추출하였다. 상기 유기층을 염수로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 증발시켜 잔류물을 산출하였다. 상기 잔류물을 0%, 2%, 및 5% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.



[0248]

[0249]

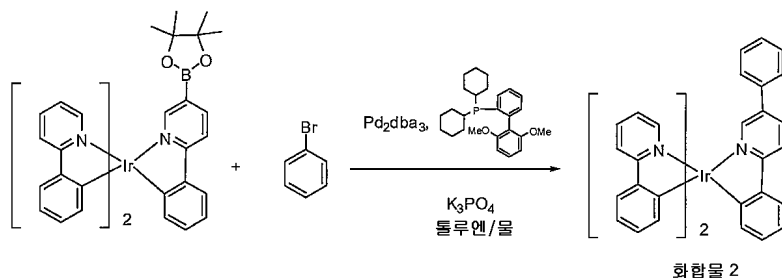
2-페닐-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)피리딘의 합성. 디옥산 100 mL 중 2-페닐-4-브로모피리딘(4.28 g, 18.28 mmol), 비스(피나콜라토)디보론(9.29 g, 36.57 mmol) 및 아세트산칼륨(5.38 g, 54.84 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 디클로로[1,1'-페로세닐비스(디페닐포스핀)]팔라듐(II) 디클로로메탄(448 mg, 0.55 mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 내부 90℃로 3 시간 동안 가열하였다. 용매를 증발시켜 오일을 산출하였다. 상기 오일을 Kugelrohr에 의해 정제하여 과량의 비스(피나콜라토)디보론을 제거하였다. 보일링팟에 남아 있는 잔류물을 아세트산에틸에 용해시키고, 황산마그네슘을 통해 여과시키며, 아세트산에틸로 세정하고, 여과물을 증발시켰다. 상기 생성물을 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용할 수 있었다.



[0250]

[0251]

보론산 에스테르 전구체의 합성. 에탄올 100 mL 중 상기 트리플레이트(4.6 g, 7.11 mmol) 및 2-페닐-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)피리딘(~4 g, ~14.23 mmol)의 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 상기 용매를 증발시키고, 헥산을 첨가하였다. 상기 고체를 여과시키고, 이를 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피로 정제한 후, 일부 메탄올을 첨가하였다.

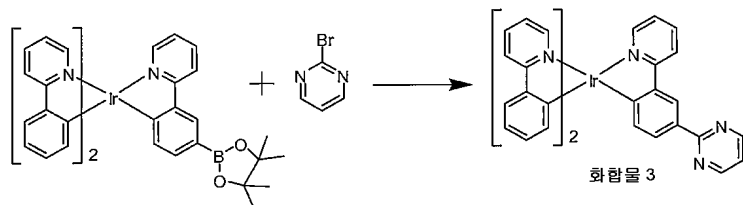


[0252]

[0253]

화합물 2의 합성. 톨루엔 50 mL 및 물 5 mL 중 상기 보론산 에스테르 전구체(0.92 g, 1.18 mmol), 브로모벤젠(0.6 g, 3.54 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(19 mg, 0.047 mmol) 및 제3인산칼륨(0.82 g, 3.54 mmol)을 혼합하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(11 mg, 0.0118 mmol)을 첨가하였다. 추가 5 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 1 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고, 오렌지색 고체를 형성하였다. 상기 고체를 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 상기 고체를 50% 디클로로메탄/헥산으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다.

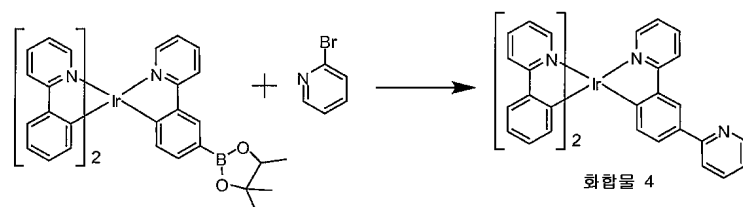
[0254] 실시예 3. 화합물 3의 합성.



[0255]

[0256] Irppy 중간생성물(0.70 g, 0.90 mmol), 2-브로모피리미딘(0.71 g, 4.5 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)[Pd₂(dba)₃](0.01 g, 1 mol%), 트리시클로헥실포스핀(0.05 g, 0.18 mmol) 및 제3인산칼륨(K₃PO₄)(0.7 g, 3.3 mmol)을 100 mL의 3목 둥근 바닥 플라스크에 계량투입하였다. 톨루엔 40 mL 및 물 10 mL을 상기 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 상기 용액을 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후, 상기 생성물을 여과시키고, 염화메틸렌에 용해시키며, 이동상으로서 염화메틸렌:헥산(50:50)에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 생성물을 진공 하에 건조시켜 생성물 0.6 g(90% 수율)을 산출하였다.

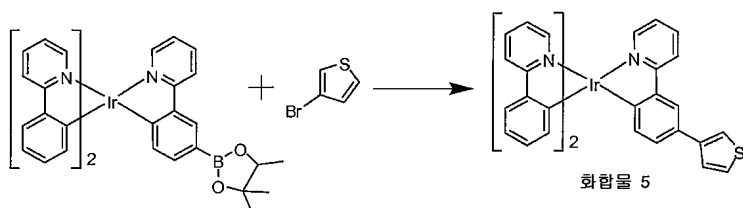
[0257] 실시예 4. 화합물 4의 합성.



[0258]

[0259] Irppy 중간생성물(1.0 g, 1.3 mmol), 2-브로모피리딘(1.01 g, 6.4 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)[Pd₂(dba)₃](0.05 g, 1 mol%), 트리시클로헥실포스핀(0.08 g, 5 mol %) 및 제3인산칼륨(K₃PO₄) (4.0 g, 19.0 mmol)을 100 mL의 3목 둥근 바닥 플라스크에 계량투입하였다. 디옥산 50 mL 및 물 10 mL을 상기 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 상기 용액을 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후, 상기 생성물을 여과시키고, 염화메틸렌에 용해시키며, 이동상으로서 염화메틸렌:헥산(50:50)에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 생성물을 진공 하에 건조시켜 생성물 0.8 g(86% 수율)을 산출하였다.

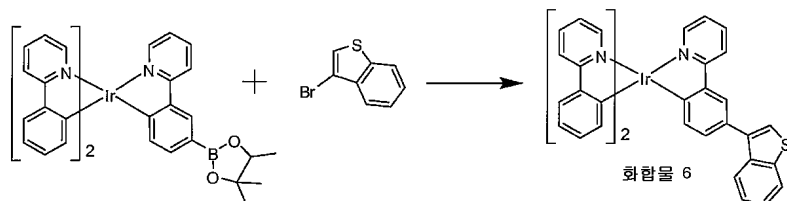
[0260] 실시예 5. 화합물 5의 합성.



[0261]

[0262] Irppy 중간생성물(1.50 g, 1.90 mmol), 3-브로모티오펜(1.61 g, 9.6 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)[Pd₂(dba)₃](0.02 g, 1 mol%), 트리시클로헥실포스핀(0.04 g, 4 mol%) 및 제3인산칼륨(K₃PO₄)(1.2 g, 5.6 mmol)을 250 mL의 3목 둥근 바닥 플라스크에 계량투입하였다. 톨루엔 100 mL 및 물 10 mL을 상기 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 상기 용액을 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후, 상기 생성물을 여과시키고, 염화메틸렌에 용해시키며, 이동상으로서 염화메틸렌:헥산(50:50)에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 생성물을 진공 하에 건조시켜 생성물 1.0 g(74% 수율)을 산출하였다.

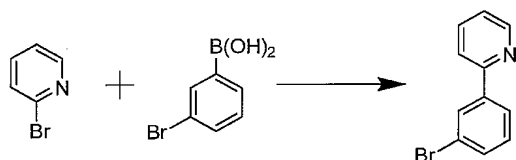
[0263] 실시예 6. 화합물 6의 합성.



[0264]

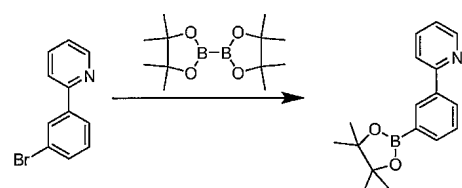
[0265] Irppy 중간생성물(1.50 g, 1.90 mmol), 3-브로모티아나프텐(2.0 g, 9.6 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)[Pd₂(dba)₃](0.08 g, 1 mol%), 트리스클로팩실포스핀(0.2 g, 0.5 mmol) 및 제3인산칼륨(K₃PO₄)(1.2 g, 5.6 mmol)을 250 mL의 3목 둥근 바닥 플라스크에 계량투입하였다. 톨루엔 100 mL 및 물 10 mL을 상기 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 상기 용액을 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후, 상기 생성물을 여과시키고, 염화메틸렌에 용해시키며, 이동상으로서 염화메틸렌:헥산(50:50)에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 생성물을 진공 하에 건조시켜 생성물 1.2 g(80% 수율)을 산출하였다.

[0266] 실시예 7. 화합물 7의 합성.



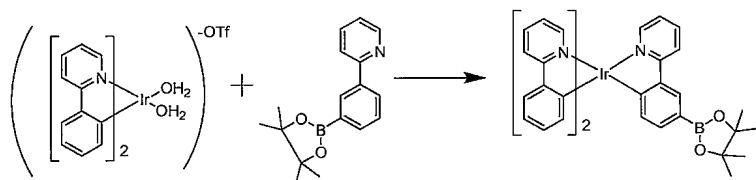
[0267]

[0268] 2-(3-브로모페닐)피리딘의 합성. 2-브로모피리딘(75.0 g, 475 mmol), 3-브로모페닐보론산(104.8 g, 520 mmol), 팔라듐 아세테이트(2.6 g, 2.5 mol%), 트리페닐포스핀(5.37 g, 5 mol%) 및 탄산칼륨(196.0 g, 1425 mmol)를 2 L의 3목 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 디메톡시 에탄 500 mL 및 H₂O 500 mL를 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 용액을 통해 질소를 30 분 동안 버블링하고, 이어서 상기 용액을 질소 분위기 하에서 8 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 반응을 실온으로 냉각시키고, 유기상을 상기 수성상으로부터 분리하였다. 상기 수성상을 에틸아세테이트로 세척하고, 유기 분리를 배합하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 상기 용매를 진공 하에 제거하였다. 상기 생성물을 용리액으로서 에틸아세테이트 및 헥산에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 상기 용매를 제거하여 맑은 오일 84.0 g(76% 수율)을 산출하였다.



[0269]

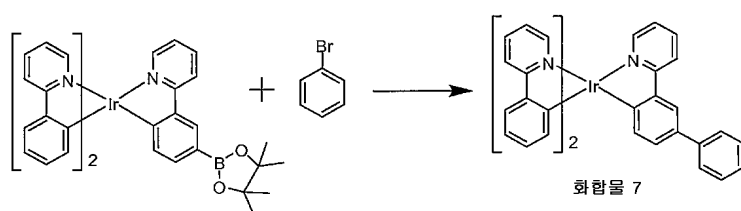
[0270] 2-(3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)피리딘의 합성. 2-(3-브로모페닐)피리딘(25.0 g, 107 mmol), 비스(피나콜라토)디보론(54.2 g, 214 mmol), Pd(dppf)₂Cl₂(1.0 g, 10 mol%) 및 아세트산칼륨(31.5 g, 321 mmol)를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 이어서, 디옥산 600 mL을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물에 통해 질소를 1 분 동안 버블링하고, 이어서 상기 플라스크를 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 90℃로 가열하였다. 상기 디옥산을 회전 증발기로 감압 하에 제거하였다. 상기 암색 고체를 디클로로메탄 400 mL에 용해시키고, 2 in 두께의 실리카 겔 플러그에 통과시켰다. 상기 디클로로메탄을 회전 증발기로 감압 하에 제거하여 황색 오일을 남겼다. 이어서, 상기 생성물은 Kuglerohr 장치를 이용하여 증발시켜 백색 고체 23 g(77% 수율)을 산출하였다.



[0271]

[0272]

Irppy 중간생성물의 합성. Irppy 트리플레이트(17.5 g, 25 mmol) 및 3 몰당량의 2-(3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐)피리딘(21.50 g, 117 mmol)을 2 L의 3목 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 알콜 600 mL를 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 밤새 환류시켰다(상기 반응 혼합물의 내부 온도는 78도임). 약 18 시간 후, 상기 생성물은 상기 고온 반응 혼합물로부터 이미 침전하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 이소프로판올 200 mL를 첨가하여 상기 반응 혼합물로부터 더욱 많은 생성물을 침전시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 여과시키고, 상기 생성물/잔류물을 이소프로판올로 세척하며(과량의 리간드 제거를 위함), 이어서 공기 건조시켜 생성물 12 g(60% 수율)을 산출하였다.



[0273]

[0274]

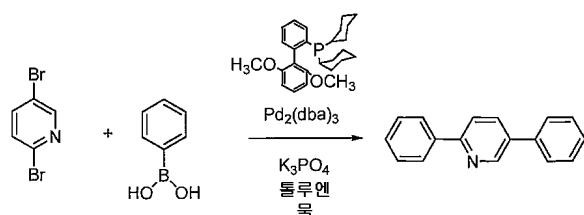
화합물 7의 합성. Irppy 중간생성물(0.50 g, 0.64 mmol), 브로모벤젠(0.5 g, 3.2 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)[Pd₂(dba)₃](0.006 g, 0.0064 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(0.10 g, 0.025 mmol) 및 제3인산칼륨(K₃PO₄)(0.4 g, 1.92 mmol)을 100 mL의 3목 둥근 바닥 플라스크에 계량투입하였다. 톨루엔 40 mL 및 물 10 mL을 상기 반응 용기에 첨가하였다. 상기 혼합물에 질소를 직접 1 시간 동안 버블링시켜 상기 반응 혼합물을 탈기시켰다. 상기 용액을 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후, 상기 생성물을 여과시키고, 염화메틸렌에 용해시키며, 이동상으로서 염화메틸렌:헥산(50:50)에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 생성물을 진공 하에 건조시켜 생성물 0.5 g(95% 수율)을 산출하였다.

[0275]

실시예 8. 화합물 2의 합성.

[0276]

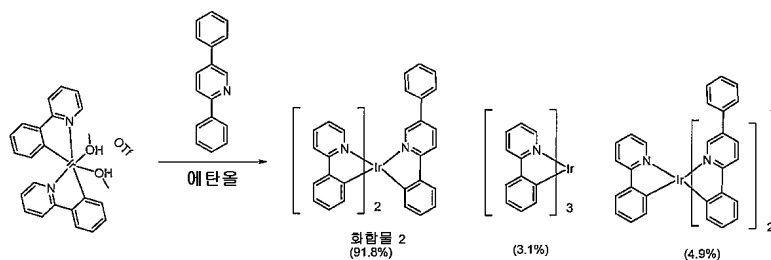
하기 대안 합성을 이용하여 화합물 2를 제조하였다.



[0277]

[0278]

2,5-디페닐피리딘의 합성. 2,5-디브로모피리딘(10 g, 42 mmol), 페닐보론산(13.4 g, 110 mmol), 디시클로헥실(2',6'-디메톡시비페닐-2-일)포스핀(S-Phos)(0.7g, 1.6 mmol) 및 인산칼륨(22 g, 105 mmol)를 톨루엔 200 mL 및 물 20 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 이어서, Pd₂(dba)₃(0.38 g, 0.4 mmol)를 첨가하고, 상기 혼합물을 질소 하에 2 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물을 냉각시키고, 유기층을 분리하였다. 상기 유기층을 염수로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 증발시켜 잔류물을 산출하였다. 상기 잔류물을 10% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 7 g을 수득하였다. (91.8% 수율).



[0279]

[0280]

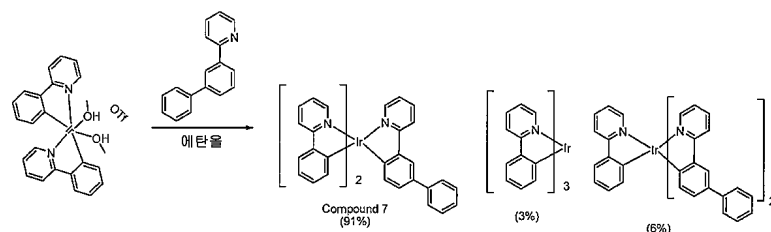
화합물 2의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 3.5 mmol) 및 2,5-디페닐피리딘(2.4 g, 11 mmol)를 에탄올 200 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.2 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.8%)

[0281]

실시예 9. 화합물 7의 대안 합성.

[0282]

하기 대안 합성을 이용하여 화합물 2를 제조하였다.



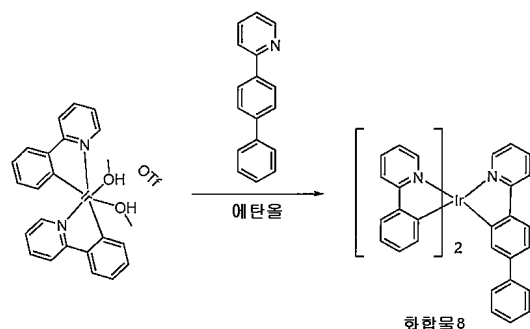
[0283]

[0284]

상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 3.5 mmol) 및 2-(비페닐-3-일)피리딘 (2.4 g, 11 mmol)을 에탄올 200 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.5 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.6%)

[0285]

실시예 10. 화합물 8의 합성.

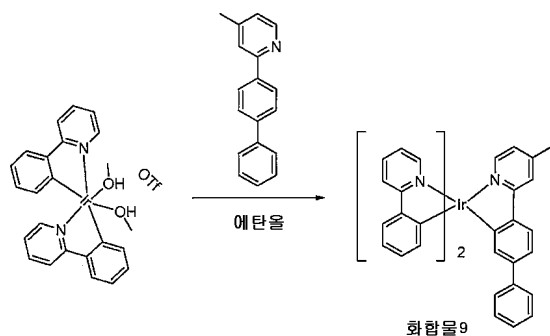


[0286]

[0287]

상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 3.5 mmol) 및 2-(비페닐-4-일)피리딘(2.4 g, 11 mmol)을 에탄올 100 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.2 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.8%)

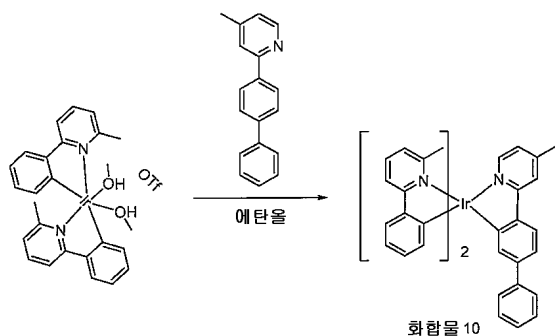
[0288] 실시예 11. 화합물 9의 합성.



[0289]

[0290] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 3.5 mmol) 및 2-(비페닐-4-일)-4-메틸피리딘(2.6 g, 11 mmol)을 에탄올 100 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.3 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.9%)

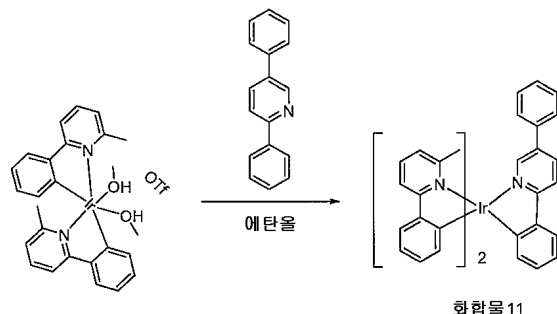
[0291] 실시예 12. 화합물 10의 합성.



[0292]

[0293] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.0 g, 2.7 mmol) 및 2-(비페닐-4-일)-4-메틸피리딘(2.0 g, 8.2 mmol)을 에탄올 60 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.6 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.4%)

[0294] 실시예 13. 화합물 11의 합성.

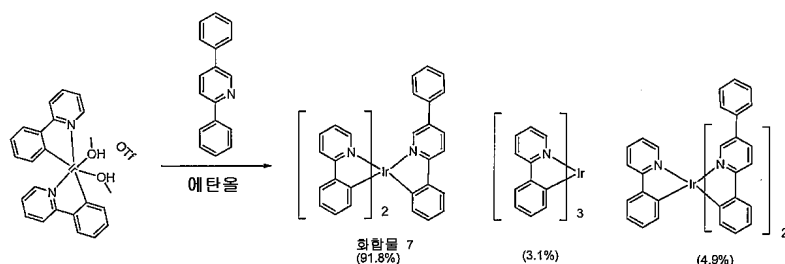


[0295]

[0296] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체 (1.2 g, 1.6 mmol) 및 2,5-디페닐피리딘 (1.2 g, 4.8 mmol)을 에탄올 50 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.0 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.3%)

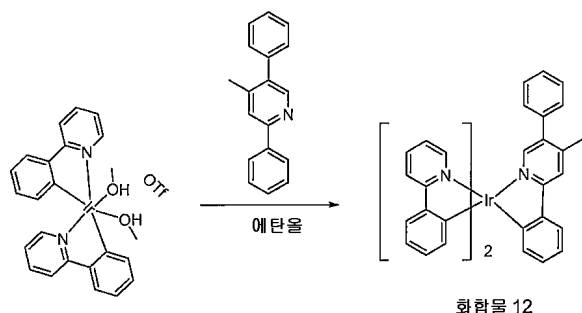
[0297] 유기 용매 중 상기 트리플레이트 중간생성물의 상기 제2 리간드와의 반응은 화합물 11에 대해서 도시된 바와 같이 흔히 그 반응 중에 스캐램블링하는 리간드로 인해 혼합물을 생성한다. 흥미롭게도, 화합물 11의 합성 중에는 유의적인 스캐램블링이 발생하지 않았다.

[0298] 그러나, 화합물 11 및 7 간의 구조적인 유사성(즉, 화합물 7은 상기 페닐 피리딘 리간드 상의 메틸기를 제외하고 화합물 7과 동일함)에도 불구하고 상기 방법을 이용한 화합물 7의 합성은 유의적인 스캐램블링을 유도하였다. 특히, 상기 이리듐 트리플레이트 중간생성물은 환류 조건 하에 2,5-디페닐피리딘과 반응하였다. 상기 생성물은 하기 도시된 바와 같은 화합물 7 및 다른 2개의 스캐램블링된 생성물의 혼합물이었다. 상기 화합물 극성의 유사성으로 인해, 정상 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 화합물 7로부터 상기 불순물들을 분리하는 것은 매우 어렵다.



[0299]

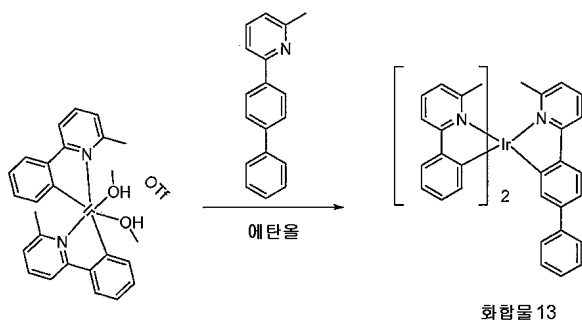
[0300] 실시예 14. 화합물 12의 합성.



[0301]

[0302] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 3.5 mmol) 및 4-메틸-2,5-디페닐피리딘(2.6 g, 10.5 mmol)을 에탄올 100 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 1.2 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.9%)

[0303] 실시예 15. 화합물 13의 합성.

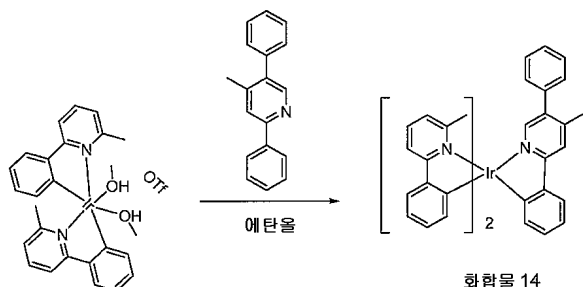


[0304]

[0305] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(2.5 g, 2.7 mmol) 및 2-(비페닐-4-일)-6-메틸피리딘(2.0 g, 8.1 mmol)을 20 mL의 반응 튜브에 투입하였다. 상기 반응 튜브를 배출시킨 후, 질소로 재충전하였다. 상기 공정을 3회 반복하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 130°C에서 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물

0.98 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.8%)

실시예 16. 화합물 14의 합성.

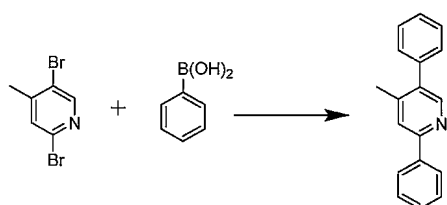


상기 이리듐 트리플레이트 전구체(0.86 g, 1.15 mmol) 및 4-메틸-2,5-디페닐피리딘(0.85 g, 3.46 mmol)을 에탄올 30 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 0.7 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.5%)

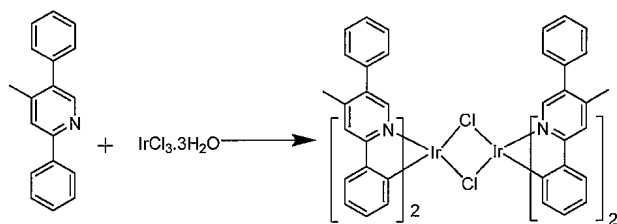
상기 유기 용매 중 상기 트리플레이트 중간생성물의 상기 제2 리간드와의 반응은 화합물 11에 대해서 도시된 바와 같이 흔히 그 반응 중에 스क्रम블링하는 리간드로 인해 생성물들의 혼합물을 생성한다. 흥미롭게는, 화합물 10, 11 및 14의 합성 중에는 유의적인 스क्रम블링이 발생하지 않았다. 상기 침전물 중 소정 생성물의 함유율은 모든 경우에서 99% 초과였다.

특히, 화합물 11 및 7 간의 구조적인 유사성(즉, 화합물 7은 상기 페닐 피리딘 리간드 상의 메틸기를 제외하고 화합물 7과 동일함)에도 불구하고 상기 방법을 이용한 화합물 7의 합성은 유의적인 스क्रम블링을 유도하였다. 특히, 상기 이리듐 트리플레이트 중간생성물은 환류 조건 하에 2,5-디페닐피리딘과 반응하였다. 상기 생성물은 하기 도시된 바와 같은 화합물 7 및 다른 2개의 스क्रम블링된 생성물의 혼합물이었다. 상기 화합물 극성의 유사성으로 인해, 정상 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 화합물 7로부터 상기 불순물들을 분리하는 것은 매우 어렵다.

실시예 17. 화합물 21의 합성.



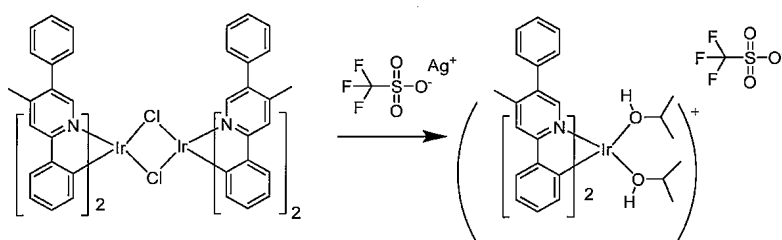
,5-디페닐-4-메틸피리딘의 합성. 페닐보론산(72.9 g, 598 mmol), 2,5-디브로모-4-메틸피리딘(50 g, 199 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(3.3 g, 8 mmol), 제3인산칼륨 일수화물(137 g, 595 mmol), 톨루엔 650 mL 및 물 150 mL를 2 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 반응 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(1.79 g, 1.96 mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물에 질소를 추가 15 분 동안 버블링한 후, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 반응 완료 후에, 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수로 세척한 후, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 황색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 10% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 생성물을 헥산으로부터 재결정시켜 추가 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 42.6 g(87.2% 수율)을 수득하였다.



[0314]

[0315]

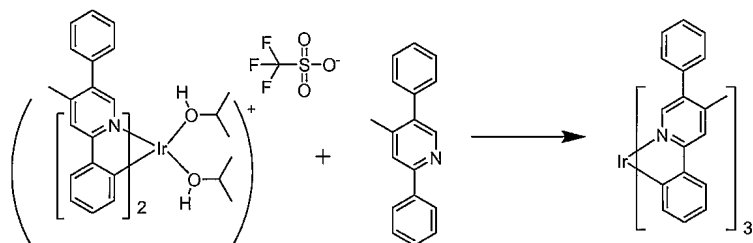
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(7.54 g, 20.4 mmol) 및 2,5-디페닐-4-메틸피리딘(15.0 g, 61 mmol)을 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 이어서, 2-에톡시에탄올 100 mL 및 물 35 mL을 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 상기 침전물을 여과시키며, 에탄올에 이어 헥산으로 세척하였다. 이리듐 이량체 13.6 g(99% 수율)을 수득하였다.



[0316]

[0317]

Ir 트리플레이트의 합성. 이리듐 이량체 13.3 g을 디클로로메탄 1.5 L에 용해시켰다. 은 트리플레이트(5.11 g, 19.9 mmol)를 이소프로판올 500 mL에 용해시키고, 이리듐 이량체 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 18 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 셀라이트 플러그를 통해 투입하여 염화은을 제거하고, 상기 용매를 진공 하에 증발시켜 이리듐 트리플레이트 17.0 g을 산출하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.



화합물 21

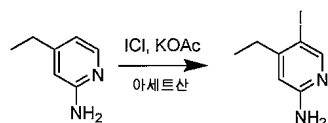
[0318]

[0319]

화합물 21의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트(17.0 g, 17.9 mmol) 및 3 몰당량의 2,5-디페닐-4-메틸피리딘(13.1 g, 53.7 mmol)을 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 150 mL을 첨가하고, 반응 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 겔 플러그를 통해 용리시켰다. 대부분의 디클로로메탄을 진공 하에 제거하고, 상기 생성물을 2-프로판올에 의해 침전시키고, 여과시키며, 헥산으로 세척하고, 건조시켜 생성물 9.69 g(90.6% 수율)을 산출하였다.

[0320]

실시예 18. 화합물 22의 합성.

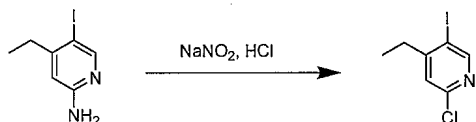


[0321]

[0322]

2-아미노-4-에틸-5-요오도피리딘의 합성. 4-에틸-2-아미노피리딘(10.0 g, 81.9 mmol) 및 아세트산칼륨(8.00 g, 81.9 mmol)을 아세트산 100 mL에 용해시키고, 연속으로 교반시키면서 80℃로 가열하였다. 개별 플라스크에, 요오도모노클로라이드(13.2 g, 81.9 mmol)를 아세트산 30 mL에 용해시키고, 상기 반응 혼합물에 적가하였다. 상기

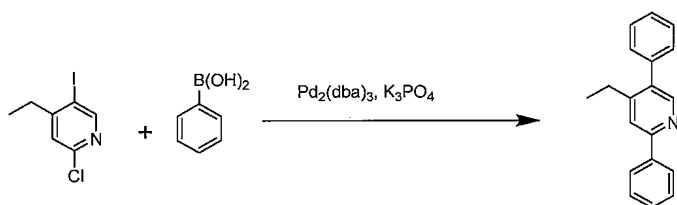
첨가 완료 후에, 상기 반응 혼합물을 추가 4 시간 동안 가열하였다. 상기 반응 진행을 기체 크로마토그래피 및 HPLC에 의해 모니터링하였다. 상기 반응이 완료될 때, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 포화 아황산나트륨(10 mL)의 수용액으로 킨칭하였다. 아세트산을 진공 하에 제거하고, 상기 잔류물을 아세트산에틸에 용해시키며, 포화 NaHCO_3 로 중화시켰다. 유기층을 수성층으로부터 분리하고, 상기 용매를 진공 하에 제거하였다. 상기 미정제물을 25% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 소정의 생성물 15 g(74% 수율)을 수득하였다.



[0323]

2-클로로-4-에틸-5-요오도피리딘의 합성. 4-에틸-5-요오도피리딘-2-아민(15.0 g, 60.48 mmol)을 농축 HCl 140 mL에 용해시켰다. NaNO_2 를 물 40 mL에 용해시키고, 0°C에서 상기 용액에 적가하였다. 상기 반응 혼합물이 0°C 이상 상승하는 것을 방지하도록 주의하였다. NaNO_2 용액 모두를 첨가할 때, 상기 반응 혼합물을 실온으로 가온되도록 하였고, 실온에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 상기 반응 진행을 GC 및 HPLC에 의해 모니터링하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 0°C로 재냉각시키고, 포화 NaOH를 첨가하여 pH를 pH=12로 조절하였다. 상기 혼합물을 디클로로메탄(2 x 200 mL)으로 추출하고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 상기 미정제물을 5% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 8.0 g(49% 수율)을 수득하였다.

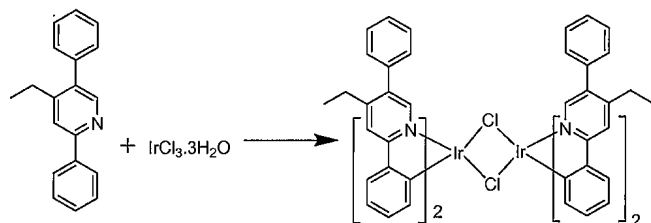
[0324]



[0325]

2,5-디페닐-4-에틸피리딘의 합성. 페닐보론산(11.0 g, 90 mmol), 2-클로로-4-에틸-5-요오도피리딘(8.00 g, 30 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(492 mg, 1.2 mmol) 및 제3인산칼륨 (20.7 g, 90 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(275 mg, 0.3 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 반응 완료 후에, 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 회백색 고체를 산출하였다. 이러한 미정제물을 10% 아세트산에틸/헥산으로 용리시키는 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 7.0 g(90.9% 수율)을 수득하였다.

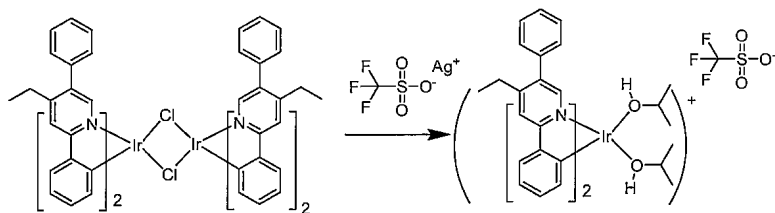
[0326]



[0327]

Ir 이량체의 합성. $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.5 g, 4.41 mmol) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(4.0 g, 15.44 mmol)을 250 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 30 mL 및 물 10 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 침전물을 여과시키며, 메탄올에 이어, 헥산으로 세척하였다. 건조 후, 이리듐 이량체 2.57 g(81% 수율)을 수득하였다.

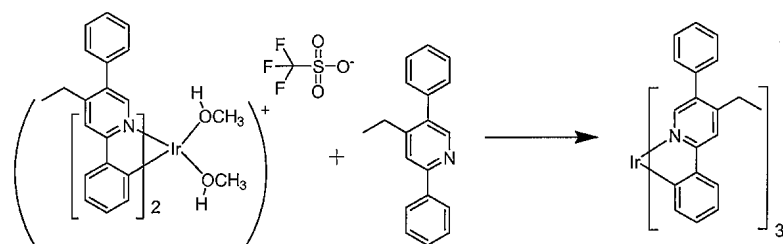
[0328]



[0329]

[0330]

Ir 트리플레이트의 합성. 상기 이리듐 이량체(2.57 g, 1.725 mmol)를 디클로로메탄 250 mL에 용해시켰다. 은 트리플레이트(1.0 g, 3.8 mmol)를 2-프로판올 150 mL에 용해시키고, 상기 이량체 용액에 첨가하였다. 상기 생성된 혼합물을 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 셀라이트 플러그를 통해 투입하여 염화은을 제거하였다. 상기 용매를 진공 하에 증발시켜 이리듐 트리플레이트 3.2 g을 산출하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.



화합물 22

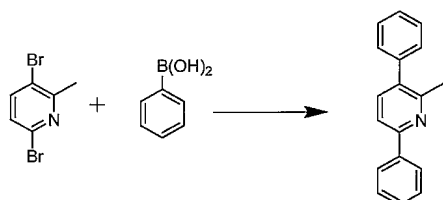
[0331]

[0332]

화합물 22의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(3.2 g) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 50 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 대부분의 디클로로메탄을 진공 하에 제거하고, 상기 생성물을 2-프로판올에 의해 침전시키고, 여과시키며, 헥산으로 세척하고, 건조시켜 생성물 1.67 g(52.8% 수율)을 산출하였다.

[0333]

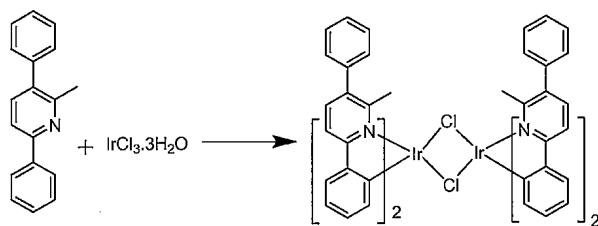
실시예 19. 화합물 23의 합성.



[0334]

[0335]

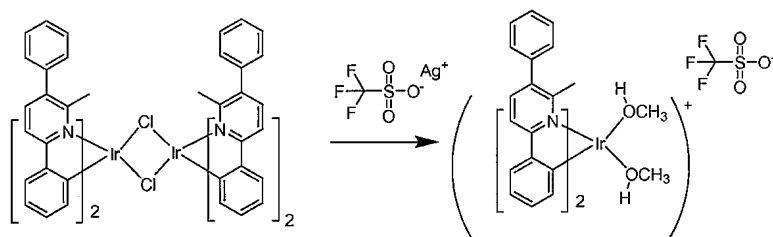
2,5-디페닐-6-메틸피리딘의 합성. 페닐보론산(24.3 g, 199.25 mmol), 2,5-디브로모-6-메틸피리딘(10 g, 39.85 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(654 mg, 1.5 mmol) 및 제3인산칼륨(27.5 g, 119.5 mmol), 톨루엔 300 mL 및 물 30 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(364 mg, 0.398 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 반응 완료 후에, 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척한 후, 황 산마그네슘 상에서 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하였다. 상기 미정제물을 고정 상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 10~20% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 9.0 g(92.7% 수율)을 수득하였다.



[0336]

[0337]

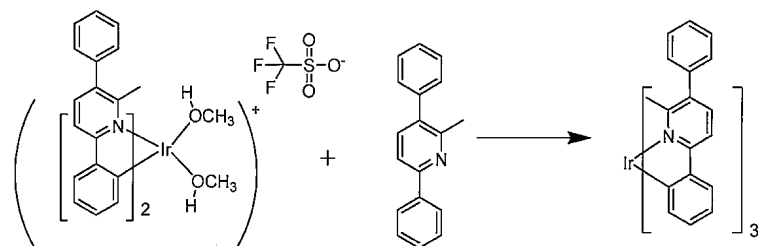
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(1.6 g, 4.66 mmol) 및 2,5-디페닐-6-메틸피리딘(4.0 g, 16.31mmol)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 45 mL 및 물 15 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하였다. 상기 침전물을 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 건조 후, 이량체 2.75 g(84.6% 수율)을 수득하였다.



[0338]

[0339]

Ir 트리플레이트의 합성. 상기 이리듐 이량체(2.75 g, 2.2 mmol)를 디클로로메탄 200 mL에 용해시켰다. 은 트리플레이트(1.19 g, 4.6 mmol)를 메탄올 100 mL에 용해시키고, 이리듐 이량체 용액에 첨가하였다. 상기 생성된 혼합물을 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 셀라이트 플러그에 통과시켜 염화은을 제거하였다. 상기 용매를 진공 하에 증발시켜 이리듐 트리플레이트 3.5 g을 산출하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.



화합물 23

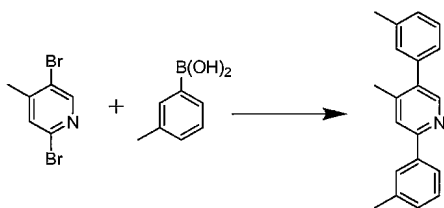
[0340]

[0341]

화합물 23의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트(3.0 g) 및 2,5-디페닐-6-메틸피리딘(3.0 g)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 고체 혼합물을 130℃로 16 시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 상기 반응 혼합물을 디클로로메탄 200 mL에 용해시켰다. 이어서, 상기 용액을 2 in의 실리카 겔 플러그에 통과시켰다. 상기 용매를 진공 하에 제거하고, 잔류물을 이동상으로서 디클로로메탄에 의해 실리카 겔을 이용하여 크로마토그래피 처리하였다. 대부분의 용매를 증발시키고, 상기 생성물을 2-프로판올에 의해 침전시키며, 여과시키고, 헥산으로 세척하며, 건조시켜 생성물 2.65 g(71% 수율)을 산출하였다.

[0342]

실시예 20. 화합물 24의 합성.

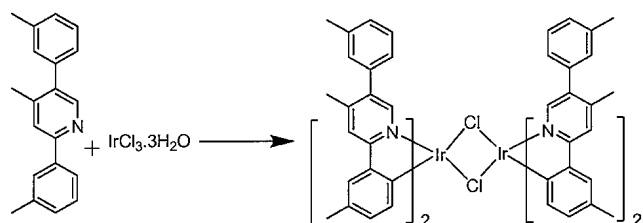


[0343]

[0344]

2,5-(m-톨릴)-4-메틸피리딘의 합성. m-톨릴보론산 에스테르(17.9 g, 132 mmol), 2,5-디브로모-4-메틸피리딘

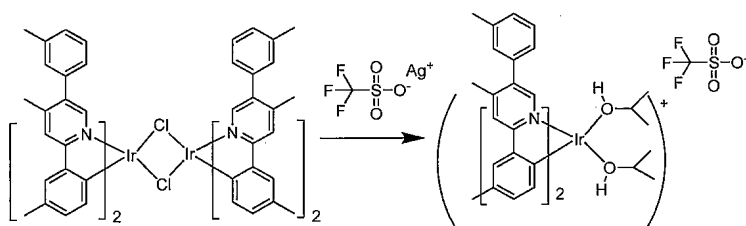
(11.0 g, 44.0 mmol), 2-디시클로펜실포스포피노-2',6'-디메톡시비페닐(726 mg, 1.77 mmol) 및 제3인산칼륨 일수화물(30 g, 130 mmol), 톨루엔 143 mL 및 물 33 mL를 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(394 mg, 43 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 유기상을 상기 수성상으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척한 후, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 회백색 생성물을 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 10% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 11.2 g을 수득하였다. (93.3% 수율).



[0345]

[0346]

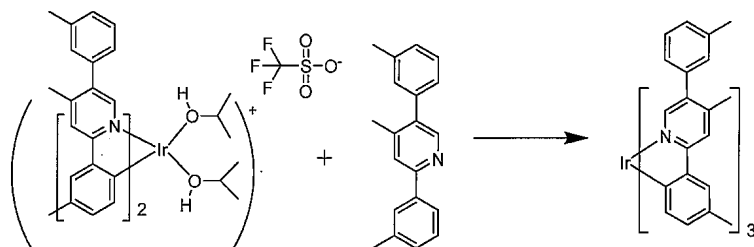
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(1.8 g, 4.86 mmol) 및 2,5-디톨릴-4-메틸피리딘(4.0 g, 14.6 mmol)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 24 mL 및 물 8 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하였다. 상기 침전물을 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 건조 후, 이리듐 이량체 3.0 g(79.6% 수율)을 수득하였다.



[0347]

[0348]

Ir 트리플레이트의 합성. 이리듐 이량체 3.0 g을 디클로로메탄 380 mL에 용해시켰다. 은 트리플레이트(1.0g, 4.08 mmol)를 이소프로판올 20 mL에 용해시키고, 이리듐 이량체 용액에 첨가하였다. 상기 생성된 혼합물을 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 셀라이트 플러그를 통해 투입하여 염화은을 제거하였다. 상기 용매를 진공 하에 증발시켜 이리듐 트리플레이트 2.7 g을 산출하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.



화합물 24

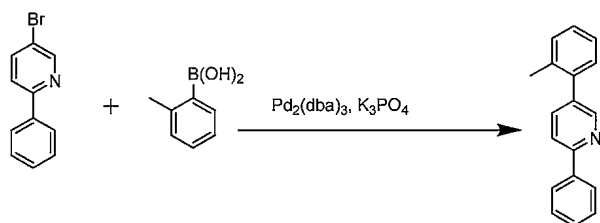
[0349]

[0350]

화합물 24의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(2.7 g, 2.95 mmol) 및 2,5-디톨릴-4-메틸피리딘(3.6 g, 13.2 mmol)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 100 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 대부분의 디클로로메탄을 진공 하에 제거하고, 상기 생성물을 2-프로판올에 의해 침전시키고, 여과시키며, 헥산으로 세척하고, 건조시켜 생성물 2.4 g(80.6% 수율)을 산출하였다.

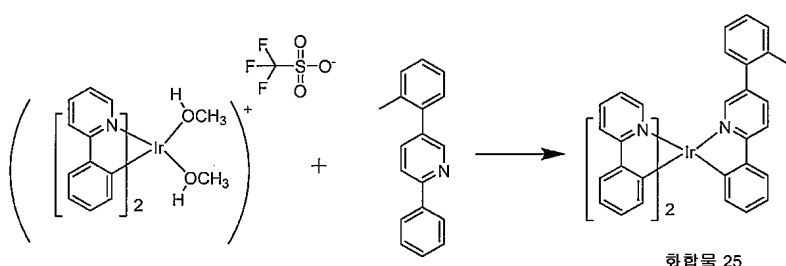
였다.

[0351] 실시예 21. 화합물 25의 합성.



[0352]

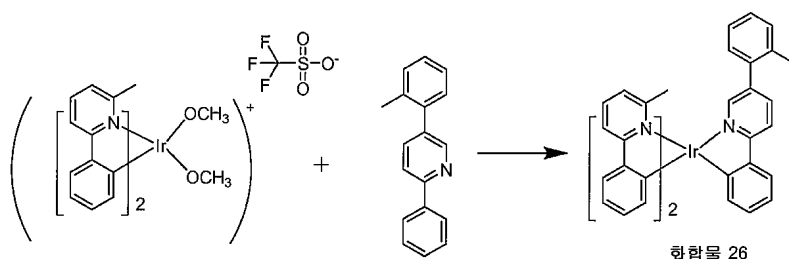
[0353] **2-페닐-5-(m-톨릴)피리딘의 합성.** 2-메틸페닐 보론산(5.1 g, 37.59 mmol), 2-페닐-5-브로모피리딘(8.0 g, 34.17 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(561 mg, 1.366 mmol) 및 제3인산칼륨(23.50 g, 102.51 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(312 mg, 0.341 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 6.5 g(78% 수율)을 수득하였다.



[0354]

[0355] **화합물 25의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(화합물의 1의 합성으로부터)(3.25 g) 및 2-페닐-5-톨릴피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 0.53 g(15.6 % 수율)을 수득하였다.

[0356] 실시예 22. 화합물 26의 합성.

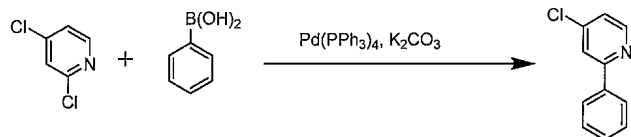


[0357]

[0358] **화합물 26의 합성.** 상기 이리듐 인플레이트(3.25 g) 및 2-페닐-5-톨릴피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로

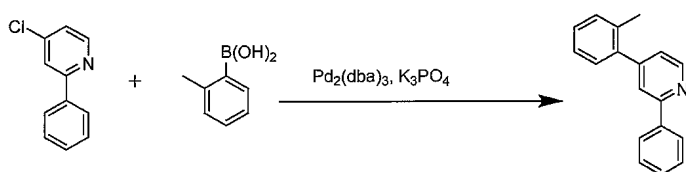
로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 3.38 g(100% 수율)을 수득하였다.

[0359] 실시예 23. 화합물 27의 합성.



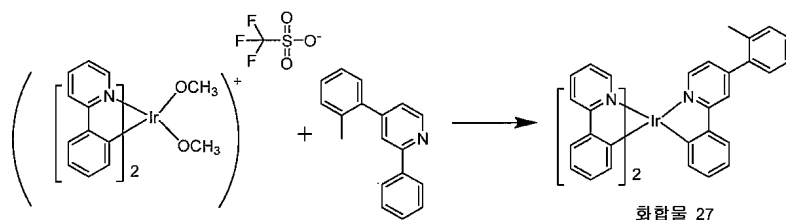
[0360]

[0361] **2-페닐-4-클로로피리딘의 합성.** 2,4-디클로로피리딘(10 g, 67.57 mmol), 페닐보론산(9.0 g, 74.32 mmol), 및 탄산칼륨(28 g, 202.70 mmol), 디메톡시 에탄 300 mL 및 물 30 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(780 mg, 0.675 mmol)을 첨가하고, 상기 반응 혼합물에 질소를 추가 15 분 동안 버블링하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 이어서, 반응을 실온으로 냉각되도록 하고, 아세트산에틸 및 물로 희석시켰다. 유기층 및 수성층을 분리시키고, 수성층을 아세트산에틸로 추출하였다. 상기 유기층을 배합하고, 포화 염수 용액으로 세척하였다. 이어서, 상기 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 8.0 g(54% 수율)을 수득하였다. 정제 후에 소정의 생성물 11.5 g(89.77% 수율)을 수득하였다.



[0362]

[0363] **2-페닐-4-(m-톨릴)피리딘의 합성.** 2-메틸페닐 보론산(6.3 g, 46.40 mmol), 2-페닐-4-클로로피리딘(8.0 g, 42.18 mmol), 2-디시클로펜실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(692 mg, 1.68 mmol) 및 제3인산칼륨(29.10 g, 126.54 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(386 mg, 0.421 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 추가 15 분 동안 질소로 버블링한 후, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 8.0 g(77.4% 수율)을 수득하였다.

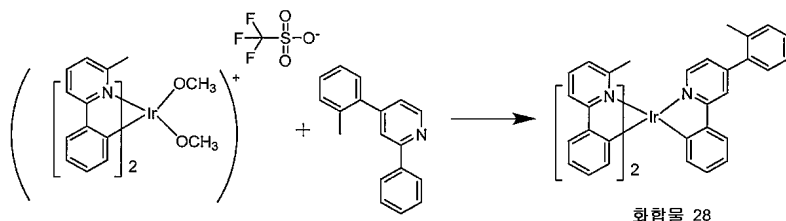


[0364]

[0365] **화합물 27의 합성.** 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g) 및 2-페닐-4-o-톨릴피리딘(4.0 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상

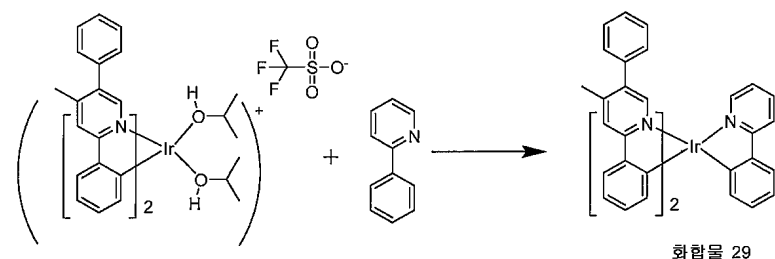
으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 2.0 g(48% 수율)을 수득하였다.

실시예 24. 화합물 28의 합성.



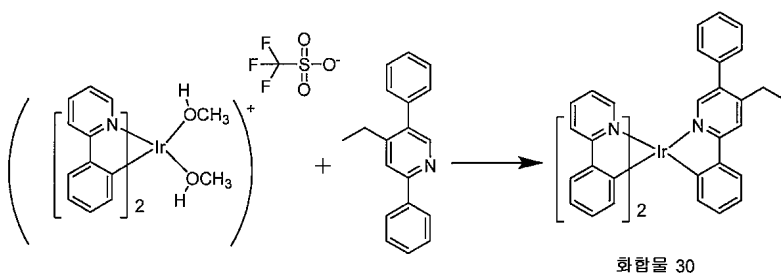
화합물 28의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g) 및 2-페닐-4-o-톨릴피리딘(4.0 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 3.6 g(86.6% 수율)을 수득하였다.

실시예 25. 화합물 29의 합성.



화합물 29의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g, 4.62 mmol) 및 2-페닐피리딘(2.15 g, 13.87 mmol)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(60 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 1.1 g(31.6% 수율)을 수득하였다.

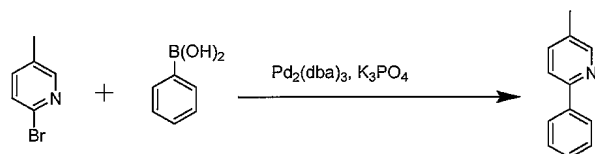
실시예 26. 화합물 30의 합성.



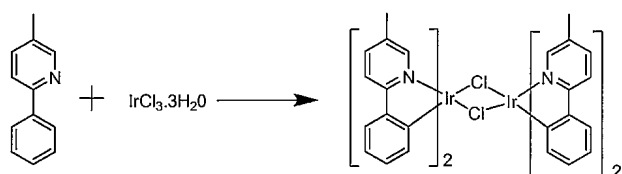
화합물 30의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트(3.2 g) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 50 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된

용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 1.22 g(31.6% 수율)을 수득하였다.

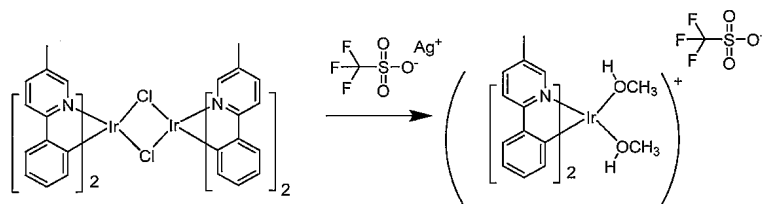
실시예 27. 화합물 31의 합성.



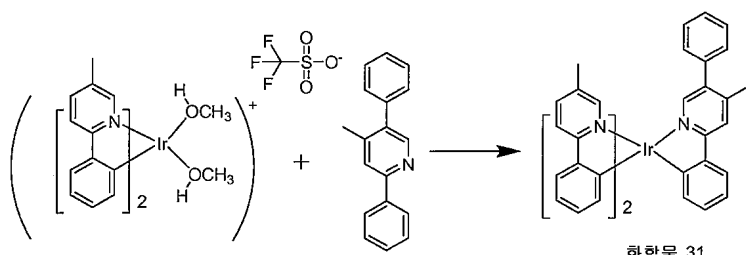
2-페닐-5-메틸피리딘의 합성. 2-브로모-5-메틸피리딘(11.25 g, 65.39 mmol), 페닐보론산(9.5 g, 78.47 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(1.0 g, 2.61 mmol) 및 제3인산칼륨(45 g, 196.17 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 500 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(598 mg, 0.653 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 5~10% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 10.11 g(92% 수율)을 수득하였다.



Ir 이량체의 합성. 2-페닐-5-메틸피리딘(10.11 g, 59.8 mmol) 및 IrCl₃·3H₂O(6.0 g, 17 mmol)를 250 mL의 둥근 플라스크 중 2-에톡시에탄올 90 mL 및 물 30 mL에 용해시켰다. 상기 반응 혼합물을 질소 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 침전물을 여과시키며, 메탄올에 이어, 헥산으로 세척하였다. 이어서, 상기 이리듐 이량체를 진공 하에 건조시키고, 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용하였다. 진공 건조 후에 이량체 8.75 g(91.0% 수율)을 수득하였다.



Ir 트리플레이트의 합성. 상기 이리듐 이량체(8.74 g, 7.75 mmol)를 디클로로메탄 1.0 L에 용해시켰다. 은 트리플레이트(4.18 g, 16.27 mmol)를 메탄올 500 mL에 용해시키고, 이리듐 이량체 용액에 첨가하였다. 상기 생성된 혼합물을 18 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 용액을 셀라이트 플리그에 통과시켜 염화은을 제거하고, 상기 용매를 증발시켜 이리듐 트리플레이트 4.0 g을 산출하였다. 상기 고체를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.



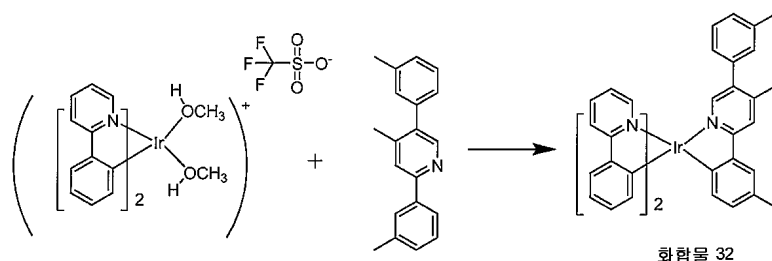
[0383]

[0384]

화합물 31의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트(4.0 g) 및 2,5-디페닐-4-메틸피리딘(4.0 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(80 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 3.75 g(90% 수율)을 수득하였다.

[0385]

실시예 28. 화합물 32의 합성.



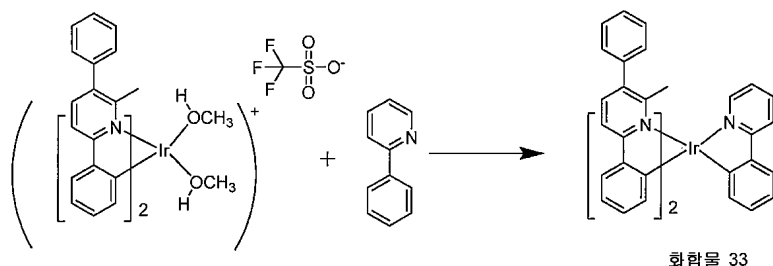
[0386]

[0387]

화합물 32의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(2.6 g, 3.66 mmol) 및 2,5-디톨릴-4-메틸피리딘(3.0 g, 11 mmol)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(50 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 0.9 g(31.8% 수율)을 수득하였다.

[0388]

실시예 29. 화합물 33의 합성.



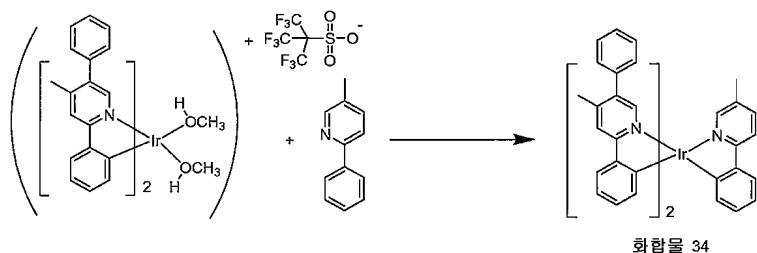
[0389]

[0390]

화합물 33의 합성. 상기 이리듐 트리플레이트(2.8 g) 및 2-페닐피리딘(2.8 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(80 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥

산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 2.3 g(73.2% 수율)을 수득하였다.

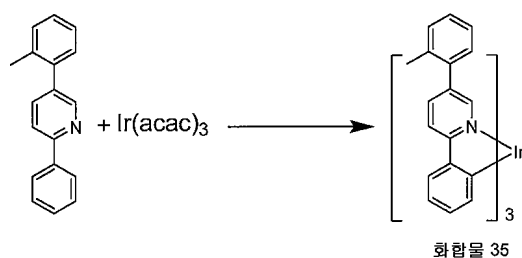
[0391] 실시예 30. 화합물 34의 합성.



[0392]

[0393] **화합물 34의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(3.5 g) 및 2-페닐-5-메틸피리딘(3.5 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(80 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 1.25 g(31.4% 수율)을 수득하였다.

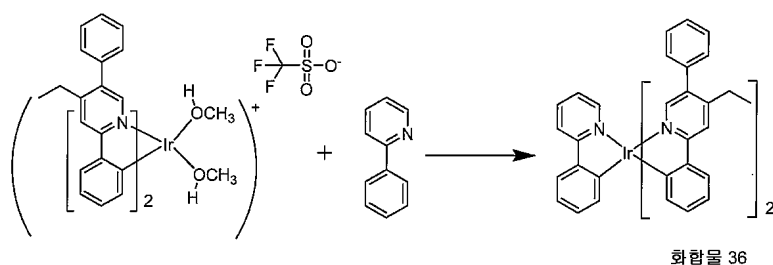
[0394] 실시예 31. 화합물 35의 합성.



[0395]

[0396] **화합물 35의 합성.** 2-페닐-5-메틸피리딘(8.8 g, 35.9 mmol, 6 eq) 및 이리듐 트리-아세틸아세토네이트(2.93 g, 5.98 mmol, 1 eq)을 50 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 플라스크를 질소에 의해 0.5 시간 동안 퍼지 처리하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 샌드 배스에서 230℃로 48 시간 동안 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 디클로로메탄 100 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 실리카 겔 플러그를 통해 여과시켰다. 상기 용매를 진공 하에 제거하여 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 0.4 g(7.2% 수율)을 수득하였다.

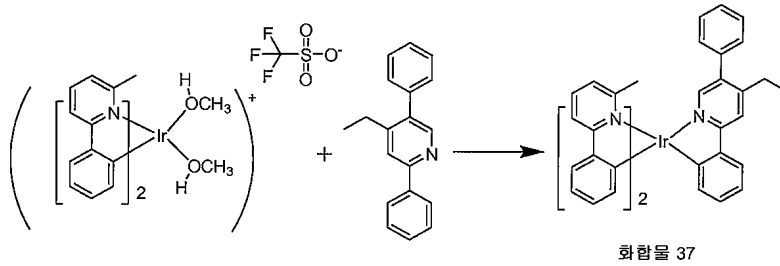
[0397] 실시예 32. 화합물 36의 합성.



[0398]

[0399] **화합물 36의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트 및 3 몰당량의 2-페닐피리딘을 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물에 용해시킬 수 있었으며, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 상기 혼합물은 실시예 30에서 기술된 것과 유사한 방법을 이용하여 정제할 수 있다.

[0400] 실시예 33. 화합물 37의 합성.



[0401]

[0402] **화합물 37의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(2.45 g) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(2.58 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 50 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 1.25 g(48% 수율)을 수득하였다.

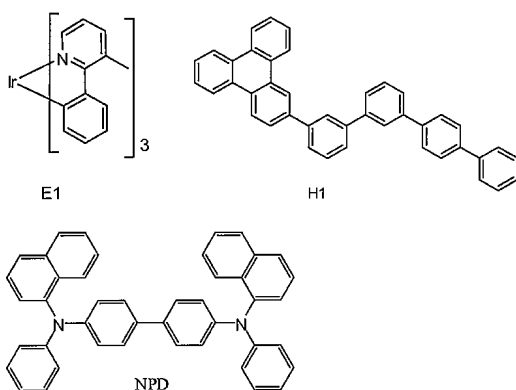
[0403] **소자예**

[0404] 모든 소자예는 고진공($<10^{-7}$ Torr) 열증발에 의해 제조하였다. 상기 애노드 전극은 1200Å의 인듐 주석 산화물(ITO)이었다. 상기 캐소드는 LiF 10Å 후에, Al 1000Å으로 구성된다. 상기 소자는 제조 직후에 질소 글러브 박스(H_2O 및 $O_2 < 1$ ppm)에서 에폭시 수지에 의해 실링된 유리 두경으로 캡슐화하고, 상기 패키지에 흡습제를 포함시켰다.

[0405] 표 2의 소자예 1 및 2의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 화합물 1의 7~10%로 도핑된 H1 300Å, 차단층으로서 H1 50Å 및 ETL로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다. 상기 소자예의 소자 구조는 도 3에 또한 요약되어 있다.

[0406] 비교예 1 및 2는 E1이 발광성 도판트로서 사용된다는 것을 제외하고 상기 소자예와 유사하게 제조하였다.

[0407] 상기 소자 구조 및 데이터는 표 2 및 3에 요약하였다. 표 2는 소자 구조를 나타내고, 표 3은 그 소자에 대한 상응하는 측정 결과를 나타낸다. 본원에서 사용되는 바와 같이, E1, H1 및 NPD는 하기 구조를 가진다:



[0408]

[0409] 표 2

소자예	HIL	HTL	호스트	도판트%	BL	ETL
1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	화합물 1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
비교예 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	화합물 1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
비교예 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å

[0410]

[0411] 표 3

실시예	$\lambda_{\max}$ (nm)	CIE		1000 cd/m ² 에서				J = 40mA/cm ² 에서		
		X	Y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	Lo (cd/m ²)	RT _{80%} (hr)	RT _{50%} (hr)
1	558	0.440	0.546	6.2	64.4	19.2	32.6	18,504	265	900
비교예 1	528	0.355	0.607	6	53.4	14.7	27.9	15,985	214	760
2	560	0.449	0.537	6	59.5	18.2	31.1	19,320	400	1400
비교예 2	529	0.357	0.607	5.9	53.2	14.6	28.3	16,781	340	1130

[0412]

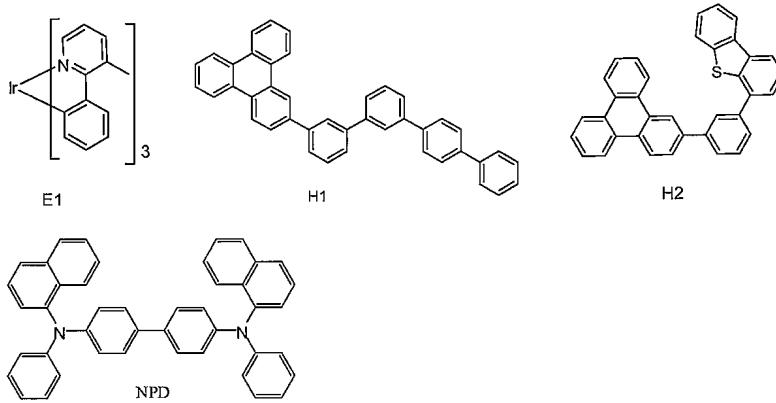
[0413] 표 3의 소자예로부터, 본 발명의 화합물을 함유하는 소자는 특히 우수한 특성을 가질 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 발광성 도판트로서 화합물 1을 함유하는 발광층을 갖는 소자가 그러하다. 이러한 소자는 화합물 1이 소자 안정성에 이로울 수 있다는 것을 증명한다. 특히, 비교예 1 및 소자예 1은 RT_{80%}(초기 휘도 L₀이 그 초기 휘도의 80%로 감소하는 데 걸리는 시간으로 정의됨)가 각각 760 시간 및 900 시간이다. 비교예 2 및 소자예 2는 RT_{80%}가 각각 1130 시간 및 1400 시간이다. 이러한 결과는 이중리간드성 Ir(III) 착물의 연장된 컨쥬게이션이 소자 안정성에 이로울 수 있다는 것을 나타낸다.

[0414] 낮은 증발 온도는 OLED 제조에 바람직하다. 물질을 장기간 가열하는 것이 OLED 제조 중에 필요하여, 낮은 증발 온도를 갖는 물질은 열응력이 보다 낮아, 전형적으로 보다 깨끗한 증발을 유도한다. 화합물 1의 이중원자 고리에 페닐을 첨가하여 달성하는 연장된 컨쥬게이션은 낮은 승화 온도를 유도한다. 따라서, 화합물 1을 갖는 소자는 향상된 제조를 보유했을 수 있다.

[0415] 표 4의 소자예 3~12의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 본 발명의 화합물의 7%, 10% 또는 15%로 도핑된 H1 또는 H2 300Å, 차단층으로서 H1 또는 H2 50Å 및 ETL로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다. 상기 소자예의 소자 구조는 도 3에 또한 요약되어 있다.

[0416] 비교예 3은 E1이 발광성 도판트로서 사용된다는 것을 제외하고 상기 소자예와 유사하게 제조하였다.

[0417] 상기 소자 구조 및 데이터는 표 4 및 5에 요약하였다. 표 4는 소자 구조를 나타내고, 표 5은 그 소자에 대한 상응하는 측정 결과를 나타낸다. 본원에서 사용되는 바와 같이, E1, H1, H2 및 NPD는 하기 구조를 가진다:



[0418]

[0419]

표 4

소자예	HIL	HTL	호스트	도판트%	BL	ETL
실시예 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	화합물 1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
실시예 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	화합물 1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
실시예 3	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 2 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 4	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 2 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 5	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 8 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 6	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 8 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 7	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 9 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 8	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 9 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 9	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 10 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 10	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 10 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 11	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 11 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 12	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 11 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 13	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 12 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 14	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 12 10%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
실시예 15	E1 100Å	NPD 300Å	H2	화합물 12 15%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å
비교예 1	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 7%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
비교예 2	E1 100Å	NPD 300Å	H1	E1 10%	H1 50Å	Alq ₃ 450Å
비교예 3	E1 100Å	NPD 300Å	H2	E1 7%	H2 100Å	Alq ₃ 400Å

[0420]

[0421] 표 5

실시예	CIE			1000 cd/m ² 에서				J = 40mA/cm ² 에서		
	λ max, nm	X	Y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	L ₀ , (cd/m ²)	RT _{80%} , (hr)	RT _{50%} , (hr)
실시예 1	558	0.440	0.546	6.2	64.4	19.2	32.6	8,504	265	900
실시예 2	560	0.449	0.537	6	59.5	18.2	31.1	19,320	400	1400
실시예 3	543	0.417	0.569	6	70.5	19.6	36.9	19,818	390	
실시예 4	545	0.426	0.562	5.3	65.5	18.4	38.8	20,393	480	
실시예 5	536	0.383	0.594	6.4	48.8	13.3	24.1	14,056	440	
실시예 6	537	0.388	0.590	6.4	42.4	11.6	20.9	13,158	440	
실시예 7	532	0.367	0.602	6.3	51.4	14.1	25.6	14,637	305	
실시예 8	533	0.37	0.602	6	42.7	11.7	22.5	13,031	340	
실시예 9	532	0.376	0.598	5.7	59.2	16.3	32.6	16,212	225	
실시예 10	533	0.378	0.597	5.2	58.2	16	35.1	17,151	240	
실시예 11	541	0.411	0.575	5.5	73.7	20.3	42.2	21,430	335	
실시예 12	545	0.420	0.568	4.9	76	21.1	48.6	24,136	480	
실시예 13	525	0.342	0.612	5.8	56.9	15.8	30.7	15,843	208	
실시예 14	527	0.337	0.619	5	62.9	17.2	39.5	18,952	330	
실시예 15	528	0.349	0.611	5	55.7	15.3	34.8	17,941	320	
비교예 1	528	0.355	0.607	6	53.4	14.7	27.9	15,985	214	760
비교예 2	529	0.357	0.607	5.9	53.2	14.6	28.3	16,781	340	1130
비교예 3	528	0.361	0.601	6.5	52.1	14.6	25.2	14,768	250	

[0422]

[0423]

표 4의 소자예로부터, 본 발명의 화합물을 함유하는 소자는 특히 우수한 특성을 가질 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 발광성 도판트로서 화합물 1, 화합물 2, 화합물 8~12를 함유하는 발광층을 갖는 소자는 상기 본 발명의 화합물이 소자 안정성에 이로울 수 있다는 것을 증명한다.

[0424]

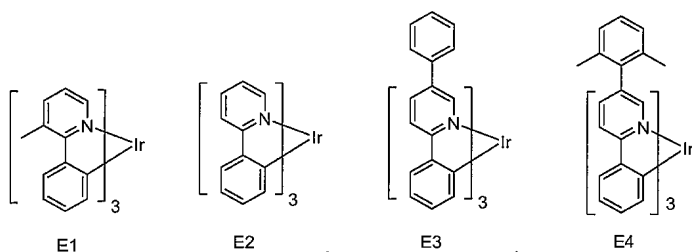
본 발명의 화합물, 화합물 21 내지 화합물 35이 발광 도판트이고, H-2가 호스트인 특정 소자가 제공된다. 소자 예 21~35의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 화합물 21~35 및 37의 7%로 도핑된 H2 300Å, 전자 이송층(ETL2)으로서 H2 100Å 및 전자 이송층(ETL1)로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다.

[0425]

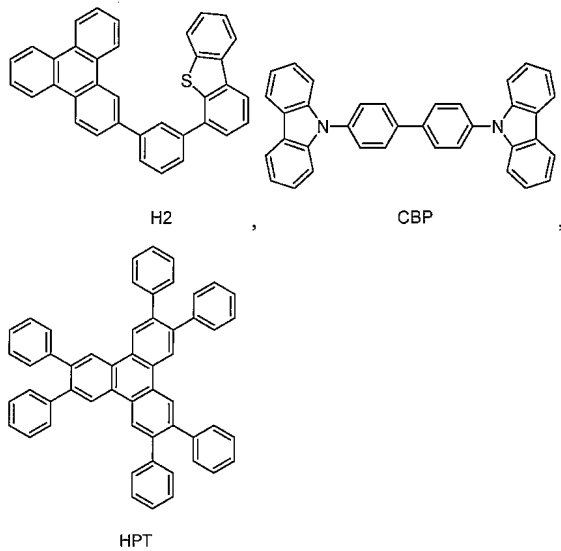
비교 소자예 4~6는 상기 소자예와 유사하게 제조하였으나, 소자 비교예 4에서 E2를 발광 도판트로서 사용하며; 소자 비교예 5에서는 CBP는 호스트로서 존재하고, E3를 발광 도판트로서 사용하며, HPT의 50Å를 ETL2로 사용하고, Alq₃의 450Å를 ETL1으로서 사용하며; 소자 비교예 6에서는 E4를 발광 도판트로서 사용한다는 점이 다르다.

[0426]

본 원에서 사용되는 바와 같이, 하기 화합물은 하기 구조를 가진다:



[0427]



[0428]

[0429] OLED에서 사용하기 위한 특정 물질이 제공된다. 상기 물질은 상기 소자의 발광층에서 발광 도판트로서 사용할 수 있다. 본원에서 제공되는 물질을 사용하여 효율이 높고 전계발광이 좁은 소자를 제공할 수 있다. 또한, 이러한 물질은 향상된 안정성 및 향상된 가공성, 예컨대 높은 용해도 및 낮은 증발 온도를 제공할 수 있다.

[0430]

표 6

소자에	화합물	증발 온도 (°C)
실시예 16	21	239
실시예 17	22	232
실시예 18	23	250
실시예 19	25	216
실시예 20	26	202
실시예 21	27	205
실시예 22	28	208
실시예 23	29	204
실시예 24	30	203
실시예 25	31	213
실시예 26	32	209
실시예 27	34	236
실시예 28	35	216
실시예 29	37	202
비교예 4	E2	230
비교예 5	E3	270
비교예 6	E4	204

[0431]

[0432] 표 6은 상기 소자에 사용된 발광 화합물, 화합물 21~33의 증발 온도를 각각 소자 비교예 4 및 5에 사용된 발광 화합물 E2 및 E3의 증발 온도와 비교한 것을 나타낸다. 특히, 화합물 21~24는 E3보다 상당히 낮은 증발 온도를 보유한다. 보다 낮은 증발 온도는 도판트의 열증발 및 장기 열안정성에 대해서 바람직한 특성일 수 있다. 화합물 21~23 중 C 고리 페닐-피리딘은 E3에서 나타낸 바와 같이 상기 2개의 고리 사이에서 상기 페닐-피리딘 뒤틀림(twist)보다 많은 뒤틀림을 보유한다. 상기 뒤틀린 C 고리 특징부를 함유하는 이종리간드성 화합물(화합물 25~33 및 37)은 C 고리를 전혀 갖지 않는 E2와 유사하거나 보다 낮은 증발 온도를 보유한다. 상기 결과는 상기 뒤틀린 C 고리 특징부가 증발 온도를 낮출 수 있는 동시에, 상기 특징부가 없는 구조 유사 화합물만큼 또는 보다 높게 분자량을 유지할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0433] 표 7

소자에	CIE			
	$\lambda_{\max}$ (nm)	FWHM (nm)	x	y
실시예 16	526	68	0.337	0.623
실시예 17	528	64	0.342	0.622
실시예 18	520	66	0.324	0.622
실시예 27	532	68	0.368	0.607
비교예 4	519	74	0.321	0.621
비교예 5	548	70	0.43	0.56
비교예 6	520	74	0.320	0.632

[0434]

[0435] 표 7은 소자에 및 소자 비교예에 대한 추가 소자 데이터를 나타낸다. 특히, 표 7은 소자 비교예 4, 5 및 6과 비교한, 소자에 16~18 및 27에 대한 $\lambda_{\max}$ 및 CIE 좌표를 제공한다. 상기 데이터로부터, 소자에 16~18 및 27은 소자 비교예 5로부터 유의적으로 청색 이동하였음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 컨슈게이팅이 상기 뒤틀린 페널 C 고리의 존재에 의해 감소될 수 있다는 것을 제시한다.

[0436] 표 8

실시예	CIE				1000 cd/m ² 에서					J = 40 mA/cm ² 에서	
	$\lambda_{\max}$	FWH M (nm)	x	y	V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	LE EQE	L ₀ (cd/m ²)	RT ₈₀ % (h)
16	526	68	0.337	0.623	6.9	49.3	13.3	22.4	3.7	16,895	210
17	528	64	0.342	0.622	6.0	55.1	14.8	28.7	3.7	18,175	260
18	520	66	0.324	0.622	6.9	43.7	12.0	19.9	3.6	16,240	54
19	532	72	0.372	0.599	5.4	65.6	17.8	38.0	3.7	18,482	245
20	532	70	0.36	0.608	5.6	69	18.6	39	3.7	19,934	142
21	538	82	0.371	0.594	5.8	59.8	16.6	32.2	3.6	17,658	174
22	532	74	0.346	0.613	7.1	59.7	16.2	26.5	3.7	14,187	90
23	528	70	0.345	0.616	5.4	62.5	17	36.5	3.7	19,280	237
24	522	70	0.327	0.623	5.4	63.3	17.3	36.7	3.7	18,212	223
25	528	70	0.342	0.618	5.2	66.6	18.1	40.5	3.7	19,280	254
26	532	74	0.369	0.600	5.9	59.7	16.3	31.6	3.7	16,240	42
27	532	72	0.361	0.608	4.9	59.6	16.0	43.2	3.7	20,057	290
28	532	68	0.368	0.607	5.2	67.6	18	40.6	3.8	20,324	200
29	522	72	0.333	0.619	5.6	62.7	17.2	35.0	3.6	17,205	121
비교예 4	519	74	0.321	0.621	6	45.1	12.6	23.6	3.6	13,835	196
비교예 6	520	74	0.320	0.632	5.5	54.9	14.9	31.2	3.7	17,153	42

[0437]

[0438] 표 8은 소자에 16~29와 소자 비교예 4 및 6 간의 소자 특성 비교를 제공한다. 상기 데이터로부터, 소자에 16 (화합물 21), 17(화합물 22), 19(화합물 25), 20(화합물 26), 21(화합물 27), 23(화합물 29), 24(화합물 30), 25(화합물 31), 27(화합물 34), 28(화합물 25), 29(화합물 37)이 높은 효율 및 장기 소자 수명을 제공한다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 발광 도판트로서 화합물 21, 22, 25, 29, 30, 31 및 34를 각각 사용하는 소자에 16, 17, 19, 23, 24, 25 및 27은 매우 우수한 소자 성능을 보유한다. 소자 비교예 4의 RT_{80%} 196 시간과 비교하여 이러한 특정 소자는 210, 260, 245 237, 223, 254 및 290 시간의 RT_{80%}(초기 휘도 L₀가 일정 DC 드라이브 하의 실온에서 100%로부터 80%로 감소하는 데 필요한 시간으로서 정의됨)를 나타낸다. 더욱이, 소자에 16, 17, 19, 23, 24, 25 및 27 모두는 소자 비교예 4보다 높은 L₀에서 작동한다. 상기 결과는 상기 페널 C 고리가 일부 컨슈게이팅을 발광 도판트에 부가함으로써 소자 안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, E-3에서와 같은

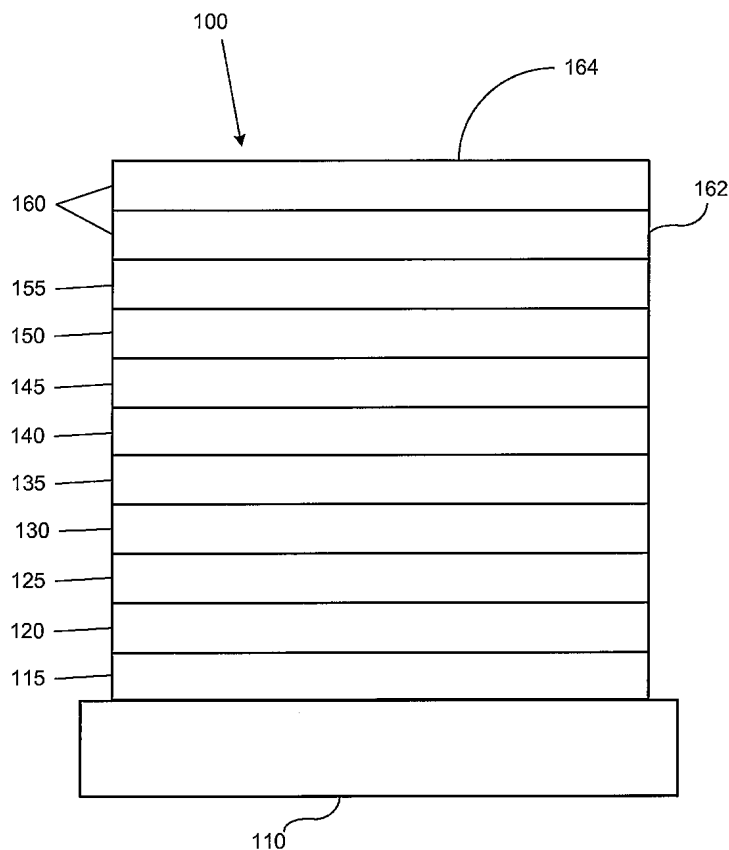
규칙적인 권쥬게이팅에서의 페널에 비해 발광에서 유의적인 적색 이동을 유발시키지 않는, 전술한 바와 같은 상기 뒤틀린 특징부의 존재에 의해 상기 권쥬게이팅은 한정된다. 또한, 소자에 16~20, 23~25 및 27~29의 EL 스펙트럼은 모두 비교예 4보다 좁다. 좁은 발광은 OLED 기술에서의 포화된 색좌표, 높은 LE:EQE 전환율, 마이크로 캐비티 터닝(microcavity tuning) 및 색필터 매칭을 달성하기 위한 바람직한 인자일 수 있다.

[0439]

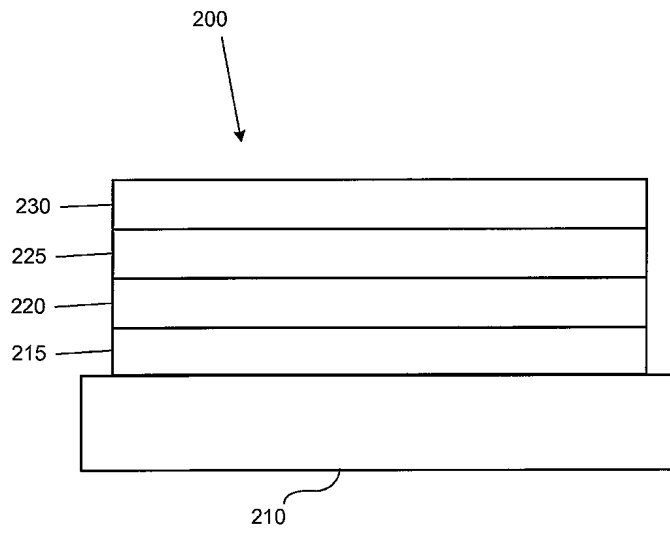
본원에서 기술된 다양한 실시양태는 단지 예로서 존재하며, 본 발명의 범위를 한정하려는 의도는 아니라는 것이 이해된다. 예를 들어, 본 원에서 기술된 많은 물질 및 구조는 본 발명의 사상을 벗어남 없이 다른 물질 및 구조로 대체할 수 있다. 따라서, 청구되는 본 발명은, 당업자에게 명백하게 되는 바와 같이, 본 원에서 기술된 특정 실시예 및 바람직한 실시예로부터의 변경예를 포함할 수 있다. 본 발명의 작용 원리에 대한 다양한 이론은 한정되지 않는다는 것이 이해되게 된다.

도면

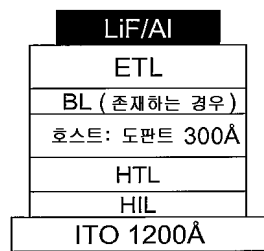
도면1



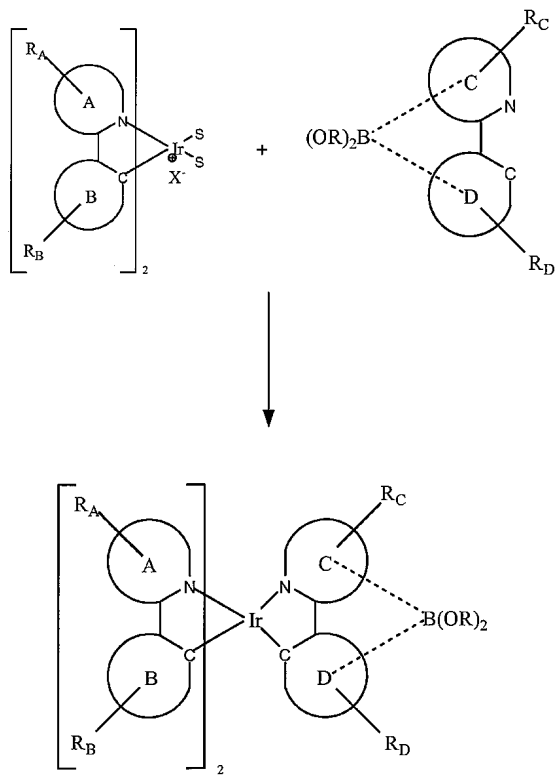
도면2



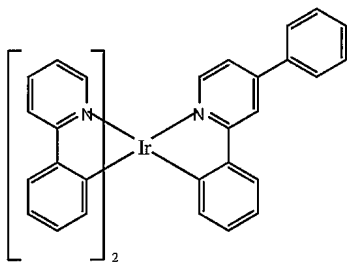
도면3



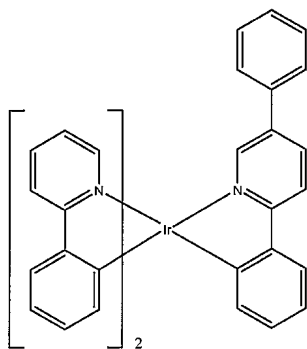
도면4



도면5

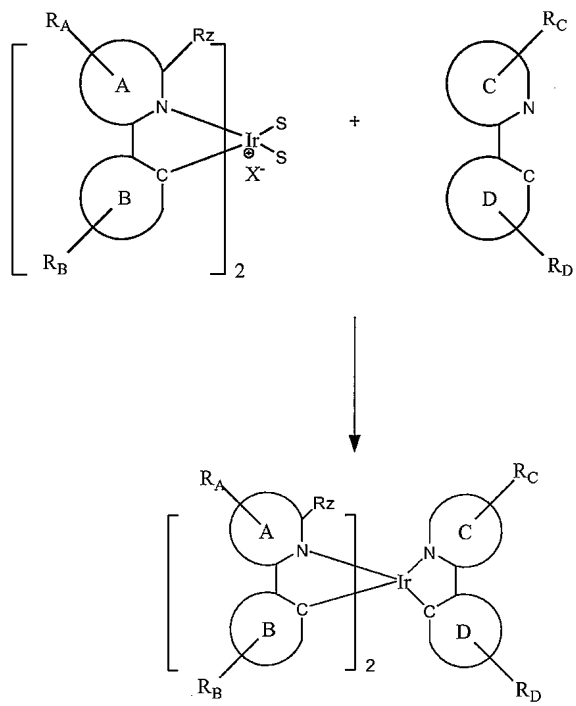


화합물 1

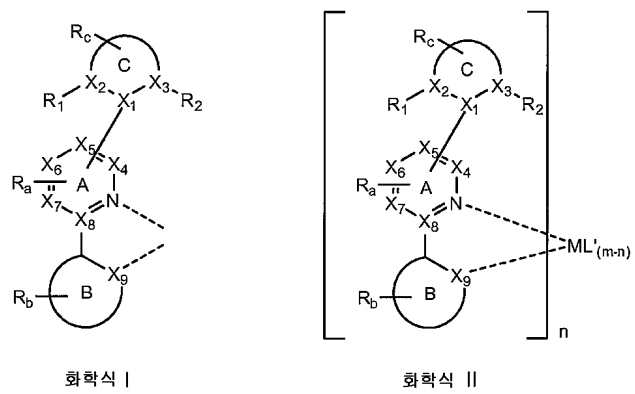


화합물 2

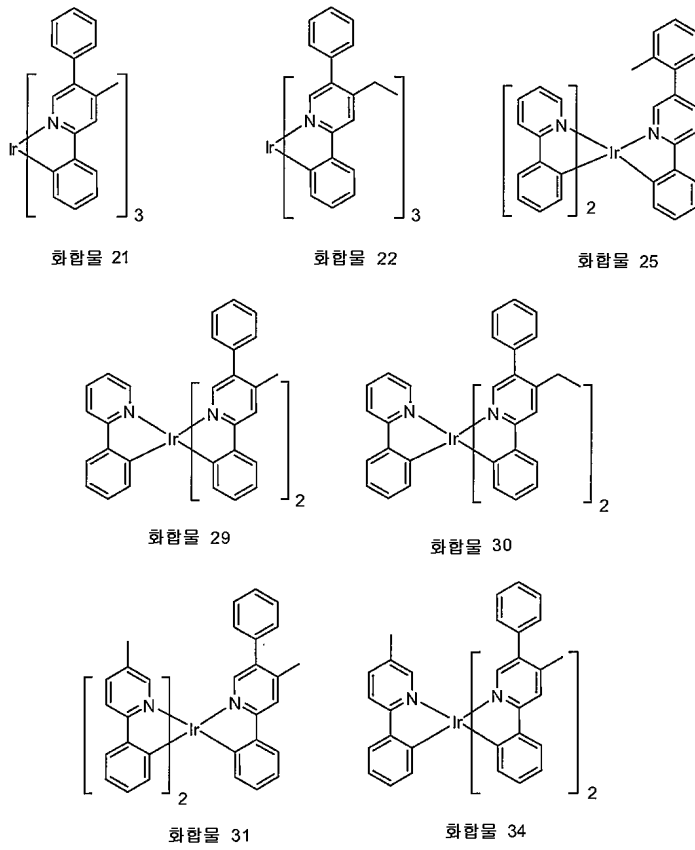
도면6



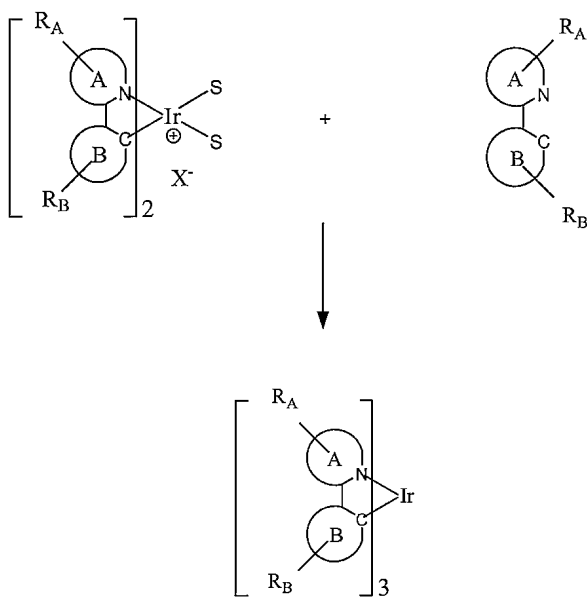
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	磷光材料		
公开(公告)号	KR1020170001740A	公开(公告)日	2017-01-04
申请号	KR1020167036340	申请日	2009-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	XIA CHUANJUN 시아추안준 ALLEYNE BERT 알레인버트 KWONG RAYMOND 쿵레이몬드 FIORDELISO JAMES 피오르델리소제임스 BROOKS JASON 브룩스제이슨 ADAMOVICH VADIM 아다모비치바딤 WEAVER MICHAEL S 위버마이클에스 ANSARI NASRIN 안사리나스린 DEANGELIS ALAN 디안젤리스앨런 RAYABARAPU DINESH 라야바라푸디네쉬		
发明人	시아추안준 알레인버트 쿵레이몬드 피오르델리소제임스 브룩스제이슨 아다모비치바딤 위버마이클에스 안사리나스린 디안젤리스앨런 라야바라푸디네쉬		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L51/0085 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0074 H01L51/0081 H05B33/14 C09K2211/185 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1092 C09K2211/1059 C09K2211/1066 C09K2211/1074		
代理人(译)	Gimjinhoe Gimtaehong		
优先权	61/093967 2008-09-03 US 61/140459 2008-12-23 US 61/229088 2009-07-28 US		

其他公开文献 KR101831916B1

外部链接 [Espacenet](#)

摘要(译)

提供了含有加捻芳基的新颖有机化合物。具体而言，所提供的化合物包含在配体的吡啶部分上具有扭曲芳基的2-苯基吡啶配体。在该化合物中是有机发光器件，具体地它可以用作发光掺杂剂。其中包含含捻合芳基的化合物的装置提高了效率，并且可以显示稳定性和制造的颜色。此外，提供了含有扭曲芳基的均配位Ir (III) 化合物的制造方法。

