



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0123716
(43) 공개일자 2010년11월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7020242

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년02월02일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년09월10일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051109

(87) 국제공개번호 WO 2009/100991

국제공개일자 2009년08월20일

(30) 우선권주장

08151313.7 2008년02월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자

슈미트할터, 베아트

스위스 체하-4416 부벤도르프 달리엔스트라쎄 25

세퍼, 토마스

스위스 체하-4410 리에스탈 바이트벡 15 데

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

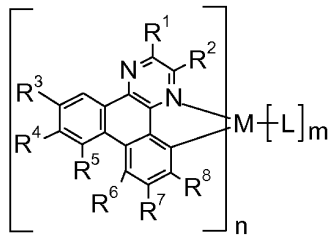
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

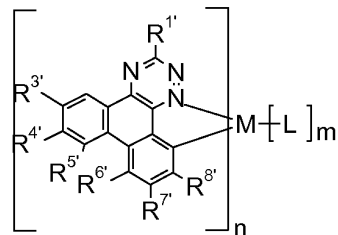
(54) 디벤조 [F, H] 퀴놀살린과의 전계발광 금속 착물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 전계발광 금속 착물, 그의 제조 방법, 상기 금속 착물을 포함하는 전자 장치, 및 전자 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의, 산소 감수성 지시제로서의, 생물학적 분석에서 인광 지시제로서의, 및 촉매로서의 그들의 용도에 관한 것이다.



(I)



(II)

(72) 발명자

무러, 페터

스위스 체하-4104 오버빌 호에스트라쎄 166

바르돈, 크리스티나

독일 79761 발트슈트 칼바리엔베르크스트라쎄 5

알렌바흐, 스테판

스위스 체하-4334 지셀른 뢰티스트라쎄 5

리치, 안드레아

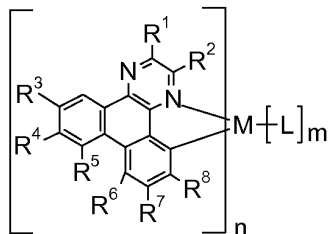
스위스 체하-4052 바젤 크리스토프 메리안-플라츠
2

특허청구의 범위

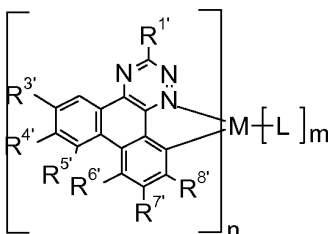
청구항 1

하기 화학식 I 또는 II의 화합물.

<화학식 I>



<화학식 II>



상기 식에서,

R^1 , R^2 및 $R^{1'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나

D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} 또는 ---CO---R^{28} 이거나, 또는

R^1 및 R^2 는 함께 고리를 형성하고,

R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO---R^{28} , $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$, ---SR^{29} 또는 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ 이고,

R^4 , R^7 , $R^{4'}$ 및 $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO---R^{28} , $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$, ---SR^{29} 또는 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ 이고,

R^5 , R^6 , $R^{5'}$ 및 $R^{6'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO---R^{28} , $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$, ---SR^{29} 또는 $\text{Si}(\text{R}^{30})_3$ 이고,

로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 -CO-R²⁸,
 —BU—N—R^{25}
 R^{26} , -NR²⁵R²⁶, -SR²⁹, Si(R³⁰)₃이고,

R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이거나, 또는

R²⁵ 및 R²⁶은 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 헤테로방향족 고리 또는 고리계를 형성하고,

BU는 가교 단위이고,

D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR^{25'}-; -SiR³⁰R³¹-; -POR³²-; -CR²³=CR²⁴-; 또는 -C≡C-이고,

E는 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR^{25'}R^{26'}; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR^{25'}R^{26'}; -CN; 또는 할로젠, 특히 F이고, G는 E, C₁-C₁₈알킬, D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₂-C₁₈알케닐이고,

R²³, R²⁴, R^{25'} 및 R^{26'}은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

R²⁷ 및 R²⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

R²⁹는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

R³⁰ 및 R³¹은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이고,

R³²는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이고,

M은 Pd, Rh 또는 Re, 특히 Pt 또는 Ir이고,

L은 한자리 또는 두자리 리간드이고,

L이 한자리 리간드인 경우,

M이 Pd 또는 Pt인 경우, m은 0 또는 2이고, n은 1 또는 2이고,

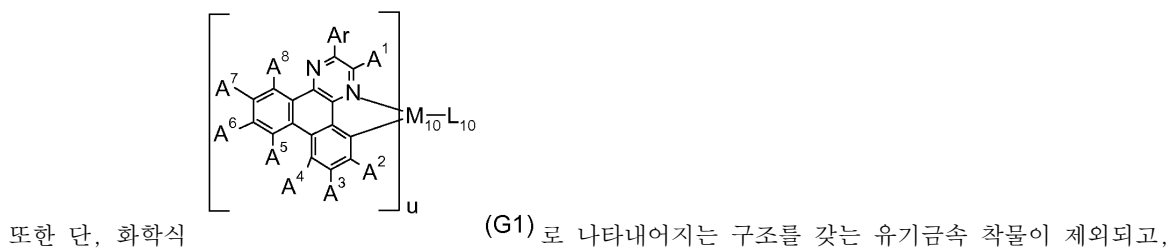
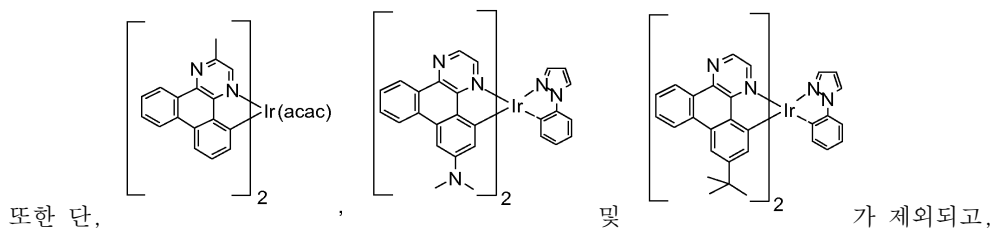
M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m은 0, 2 또는 4이고, n은 1, 2 또는 3이고,

L이 두자리 리간드인 경우,

M이 Pd 또는 Pt인 경우, m은 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고,

M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m은 0, 1 또는 2이고, n은 1, 2 또는 3이되,

단, R¹, R², R³, R⁸, R⁴, R⁷, R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 하나는 H가 아니고,



상기 식에서, Ar은 6 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 나타내고,

A¹은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기 중 임의의 하나를 나타내고,

A² 내지 A⁸은 각각 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 및 할로젠 기 중 임의의 하나를 나타내고,

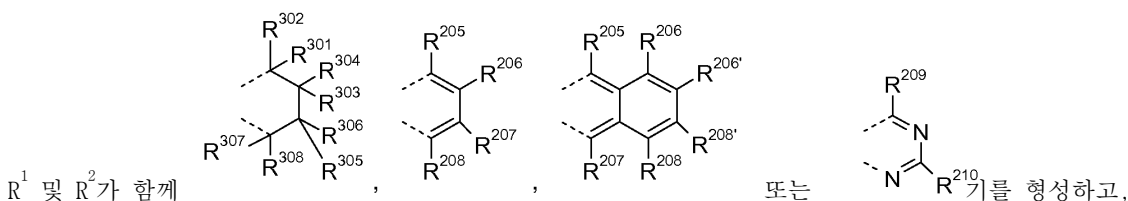
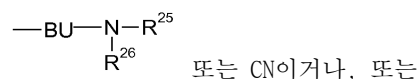
M₁₀은 9족 원소 및 10족 원소의 금속을 나타내고,

L₁₀은 1가 음이온성 리간드를 나타내고,

금속이 9족 원소인 경우, u는 2이고, 금속이 10족 원소인 경우, u는 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R¹, R^{1'} 및 R²가 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴,



R^{206'}, R^{208'}, R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷, R²⁰⁸, R²⁰⁹ 및 R²¹⁰이 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, 또는 C₆-C₂₄아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₂₄아릴이고,

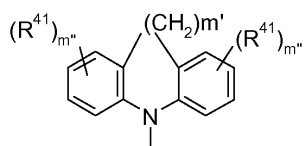
R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵, R³⁰⁶, R³⁰⁷ 및 R³⁰⁸이 서로 독립적으로 H 또는 C₁-C₁₈알킬이고,

R³, R⁸, R^{3'} 및 R^{8'}가 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 -NR²⁵R²⁶이고,

R^4 , R^7 , R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

R^5 , R^6 , $R^{5'}$ 및 $R^{6'}$ 가 H이고,

R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계



를 형성하고, m' 가 0, 1 또는 2이고,

m'' 가 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

R^{41} 이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1 - C_{25} 알킬 기, C_4 - C_{18} 시클로알킬 기, C_1 - C_{25} 알콕시 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, -O-, -S- 또는 $-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6 - C_{24} 아릴 기 또는 C_6 - C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있거나, 또는

2개 이상의 R^{41} 기가 고리계를 형성하고,

R^{45} 가 H, C_1 - C_{25} 알킬 기, C_4 - C_{18} 시클로알킬 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6 - C_{24} 아릴 기 또는 C_6 - C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있고,

$R^{45''}$ 가 H, C_1 - C_{25} 알킬 기 또는 C_4 - C_{18} 시클로알킬 기이고,

E가 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25'}R^{26'}$, CN 또는 F이고, G가 E, CF_3 , C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_2 - C_{18} 알케닐이고,

M이 Pd, Rh 또는 Re, 특히 Pt 또는 Ir이고,

L이 두자리 리간드이고,

M이 Pd 또는 Pt인 경우, m 이 0 또는 1이고, n 이 1 또는 2이고,

M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m 이 0, 1 또는 2이고, n 이 1, 2 또는 3이고,

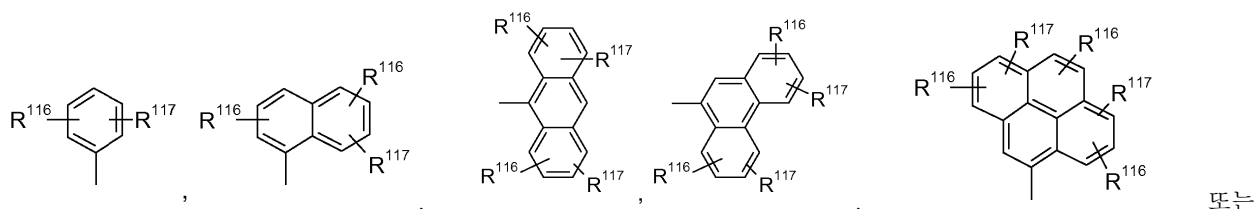
R^{29} ; R^{29} ; $R^{25'}$ 및 $R^{26'}$ 가 제1항에서 정의된 바와 같되,

단, R^3 , R^8 , R^4 및 R^7 중 적어도 하나가 H가 아닌

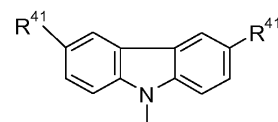
화학식 I 또는 II의 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 치환기 R^1 , R^4 및 R^7 중 적어도 하나가 $-NR^{25}R^{26}$ 기 또는 C_6 - C_{24} 아릴, 예컨대 $-NR^{25}R^{26}$ 으로 치환된 1- 또는 2-나프틸 또는 페닐이고, 여기서, R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로



이고, 여기서 R^{116} 및 R^{117} 이 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬 또는



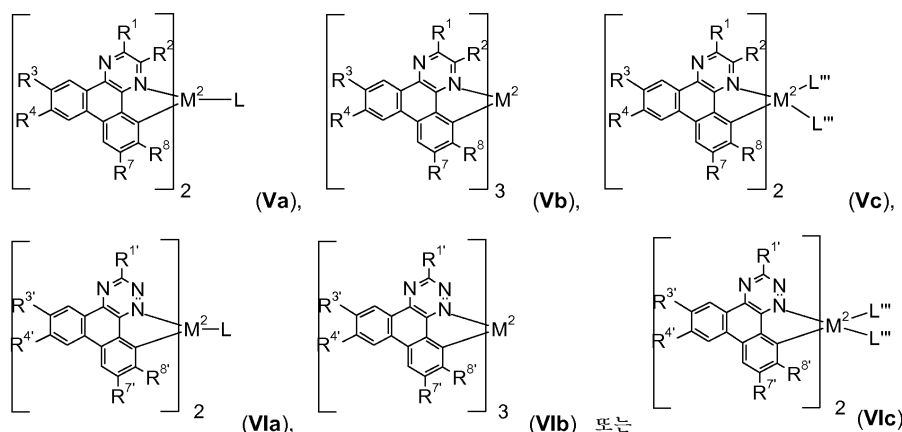
C_1 - C_{25} 알콕시이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 화학식

의 기를 형성하고, R^{41} 이 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬인

화학식 I의 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 화학식 (Va), 화학식 (Vb), 화학식 (Vc), 화학식 (VIa), 화학식 (VIb) 또는 화학식 (VIc)의 구조를 갖는 화합물, 또는 하기 화학식 (VIIa), 화학식 (VIIb), 화학식 (VIIIa) 또는 화학식 (VIIIb)의 구조를 갖는 화합물.



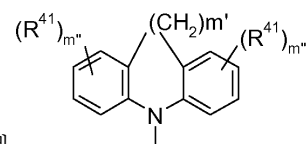
상기 식에서,

R^1 , $R^{1'}$ 및 R^2 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴 또는 CN이고,

R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

R^4 , R^7 , $R^{4'}$ 및 $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬, 또는 -O-가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이거나, 또는



R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고, m' 는 0, 1 또는 2이고,

m'' 는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

R^{41} 은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, -O-, -S- 또는 $-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6-C_{24} 아릴 기 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있거나, 또는

2개 이상의 R^{41} 기가 고리계를 형성하고,

R^{45} 는 H, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, -O-, -S-, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6-C_{24} 아릴 기 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있고,

$R^{45''}$ 는 H, C_1-C_{25} 알킬 기 또는 C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고,

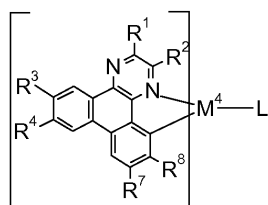
E는 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25'}R^{26'}$, CN 또는 F이고, G가 E, C_1-C_{18} 알킬, CF_3 또는 C_2-C_{18} 알케닐이고,

R^{29} ; R^{29} ; $R^{25'}$ 및 $R^{26'}$ 는 제1항에서 정의된 바와 같고,

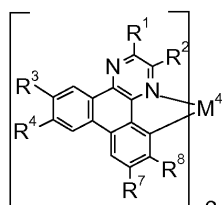
M^2 는 Rh 또는 Re, 특히 Ir이고,

L은 두자리 리간드이고,

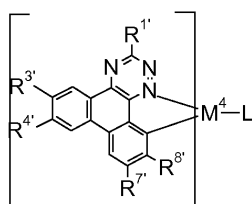
L'' 는 한자리 리간드이고;



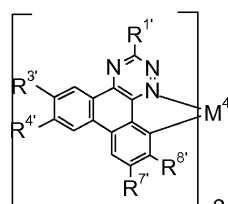
(VIIa),



2 (VIIb),



(VIIIa) 또는



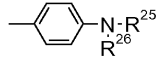
2 (VIIIb)

상기 식에서, M^4 는 Pd 또는 Pt이고, L, R^1 , R^2 , $R^{1'}$, R^3 , R^4 , $R^{3'}$, $R^{4'}$, R^7 , R^8 , $R^{7'}$ 및 $R^{8'}$ 는 앞서 정의된 바와 같다.

청구항 5

제1항에 있어서, R^2 가 H 또는 CH_3 이고,

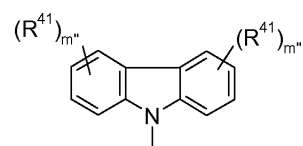
R^1 및 $R^{1'}$ 가 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G

로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴,  또는 CN이고,

R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

R^4 , R^7 , R^4 및 $R^{7'}$ 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로; C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시 또는 C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는



R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고, 여기서 G, R^{41} 및 m가 제3항에서 정의된 바와 같고,

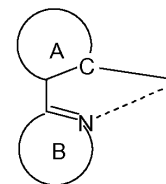
M^2 가 Ir이고,

M^4 가 Pd, 특히 Pt이고,

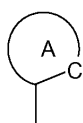
L이 두자리 리간드인

화학식 I의 화합물.

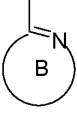
청구항 6

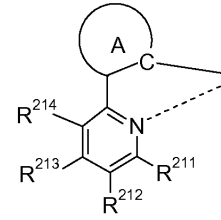


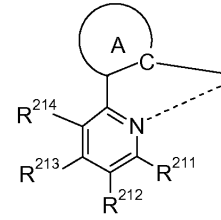
제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 두자리 리간드 L이 화학식

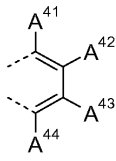
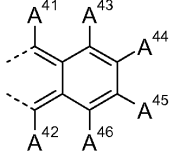


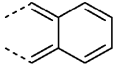
고, 여기서 고리 A, 가 헤테로 원자를 임의로 함유할 수 있는 임의로 치환된 아릴 기를 나타내고, 고리

B,  가 추가의 헤테로 원자를 임의로 함유할 수 있는 임의로 치환된 질소 함유 아릴 기를 나타내거나, 또



는 고리 A가 고리 A에 결합된 고리 B와 함께 취하여져 고리; 특히 화학식  의 기를 형성하고, 여기서 R^{211} , R^{212} , R^{213} 및 R^{214} 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{24} 알킬, C_2 - C_{24} 알케닐, C_2 - C_{24} 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, C_1 - C_{24} 알콕시, C_1 - C_{24} 알킬티오, 시아노, 아실, 알킬옥시카르보닐, 니트로 기 또는 할로젠 원자이고, 고리 A가 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 나타내거나, 또는 고리 A가 고리 A에 결합된 피리딜 기와 함께 취하여져 고리를 형성할 수 있고, R^{211} , R^{212} , R^{213} 및 R^{214} 로 나타내어지는 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 아릴 기, 헤테로아릴 기, 알콕시 기, 알킬티오 기, 아실 기 및 알킬옥시카르보닐 기가 치환될 수 있거나, 또는 R^{213} 및

R^{214} 또는 R^{212} 및 R^{213} 이 화학식  또는  의 기이고, 여기서 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} 및 A^{46} 이 서로 독립적으로 H, 할로젠, CN, C_1 - C_{24} 알킬, C_1 - C_{24} 퍼플루오로알킬, C_1 - C_{24} 알콕시, C_1 - C_{24} 알킬티오, G'로 임

의로 치환될 수 있는 C_6 - C_{18} 아릴, $-NR^{25'}R^{26'}$, $-CONR^{25'}R^{26'}$ 또는 $-COOR^{27'}$ 또는 C_2 - C_{10} 헤테로아릴; 특히,  또는  이고, 여기서

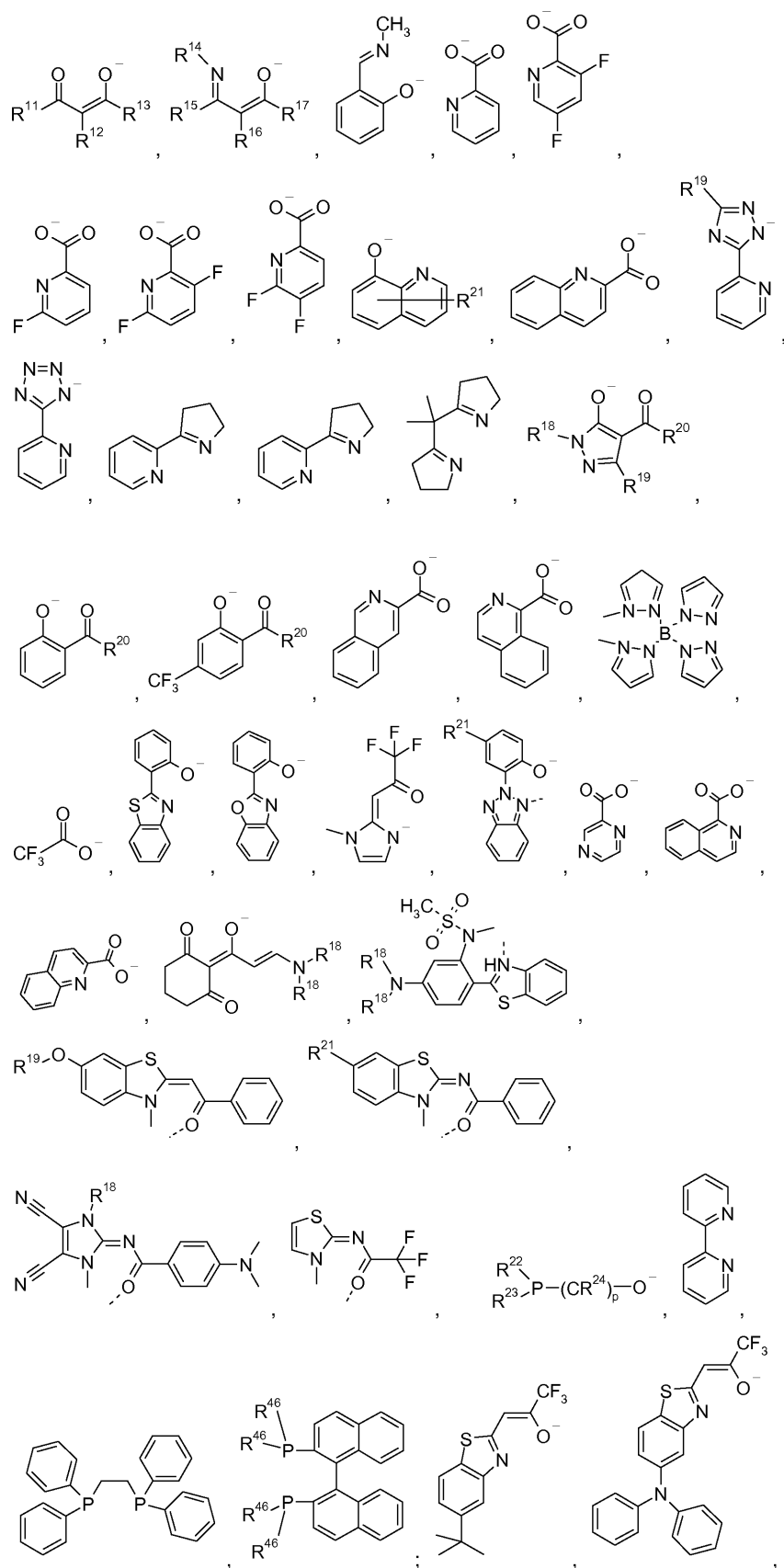
$R^{25'}$ 및 $R^{26'}$ 가 서로 독립적으로 C_6 - C_{18} 아릴, C_7 - C_{18} 아르알킬 또는 C_1 - C_{24} 알킬이고,

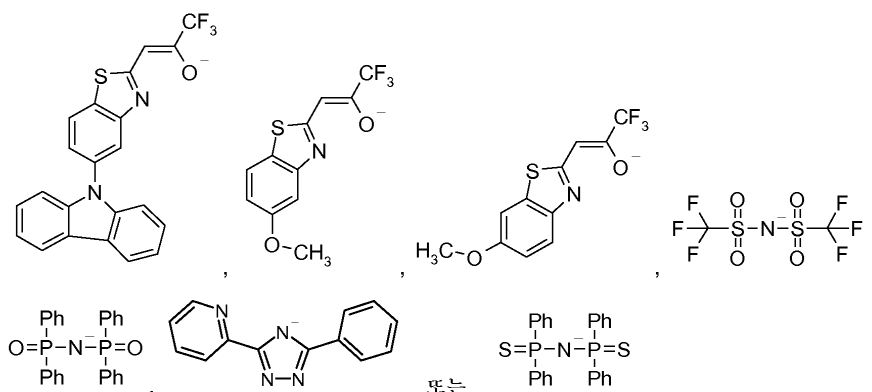
$R^{27'}$ 가 C_1 - C_{24} 알킬, C_6 - C_{18} 아릴 또는 C_7 - C_{18} 아르알킬이고,

G'가 C_1 - C_{18} 알킬, $-OR^{305}$, $-SR^{305}$, $-NR^{305}R^{306}$, $-CONR^{305}R^{306}$ 또는 $-CN$ 이고, 여기서 R^{305} 및 R^{306} 이 서로 독립적으로 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이고,

R^{305} 가 C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_6 - C_{18} 아릴이고,

R³⁰⁶이 C₁-C₁₈알킬 또는 C₆-C₁₈아릴이거나, 또는 L이





로부터 선택된 두자리 리간드

L'이고, 여기서

R^{11} 및 R^{15} 가 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_8 알킬, C_6 - C_{18} 아릴, C_2 - C_{10} 헤테로아릴 또는 C_1 - C_8 퍼플루오로알킬이고,

R^{12} 및 R^{16} 이 서로 독립적으로 수소, C_6 - C_{18} 아릴 또는 C_1 - C_8 알킬이고,

R^{13} 및 R^{17} 이 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_8 알킬, C_6 - C_{18} 아릴, C_2 - C_{10} 헤테로아릴, C_1 - C_8 퍼플루오로알킬 또는 C_1 - C_8 알콕시이고,

R^{14} 가 C_1 - C_8 알킬, C_6 - C_{10} 아릴 또는 C_7 - C_{11} 아르알킬이고,

R^{18} 이 C_6 - C_{10} 아릴이고,

R^{19} 가 C_1 - C_8 알킬 또는 C_1 - C_8 퍼플루오로알킬이고,

R^{20} 이 수소, C_1 - C_8 알킬 또는 C_6 - C_{10} 아릴이고,

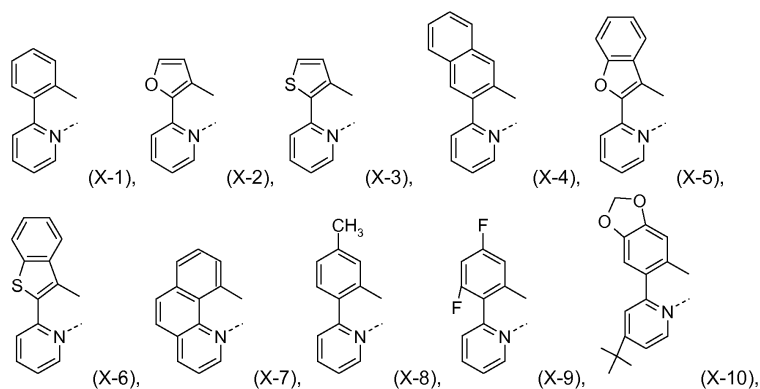
R^{21} 이 수소, C_1 - C_8 알킬 또는 C_1 - C_8 알콕시 (이는 부분적으로 또는 완전히 불소화될 수 있음)이고,

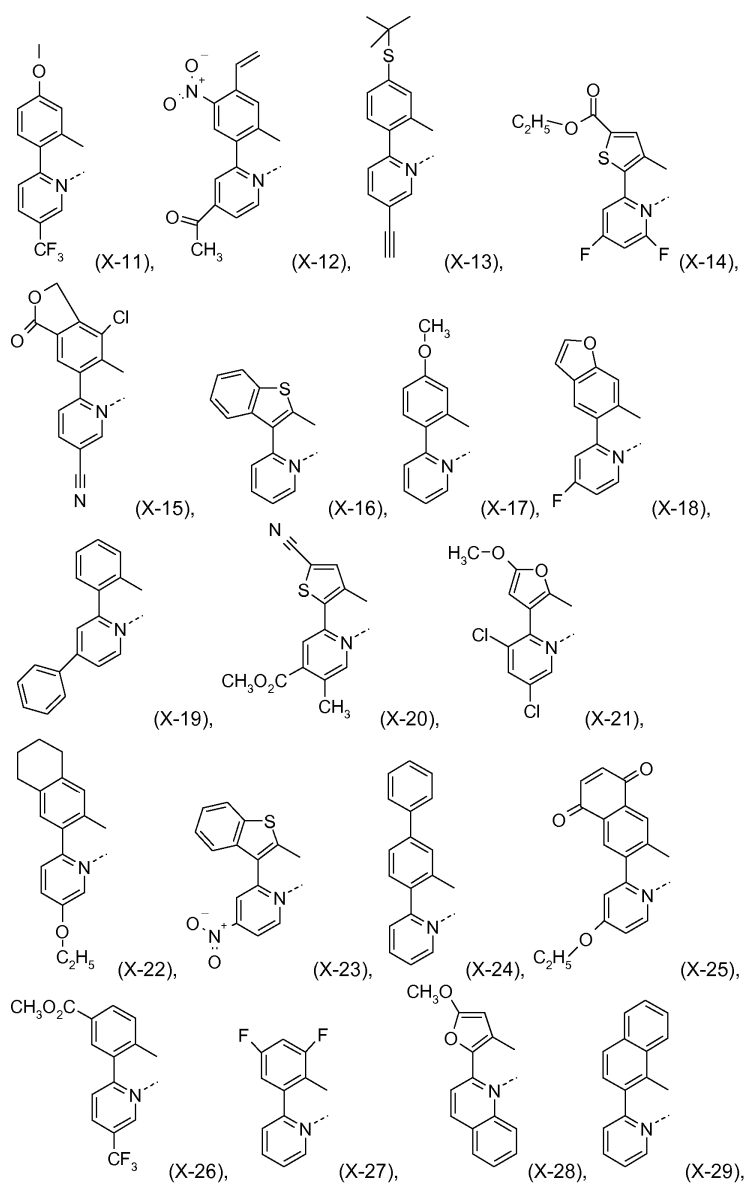
R^{22} 및 R^{23} 이 서로 독립적으로 $C_q(H+F)_{2q+1}$ 또는 $C_6(H+F)_5$ 이고,

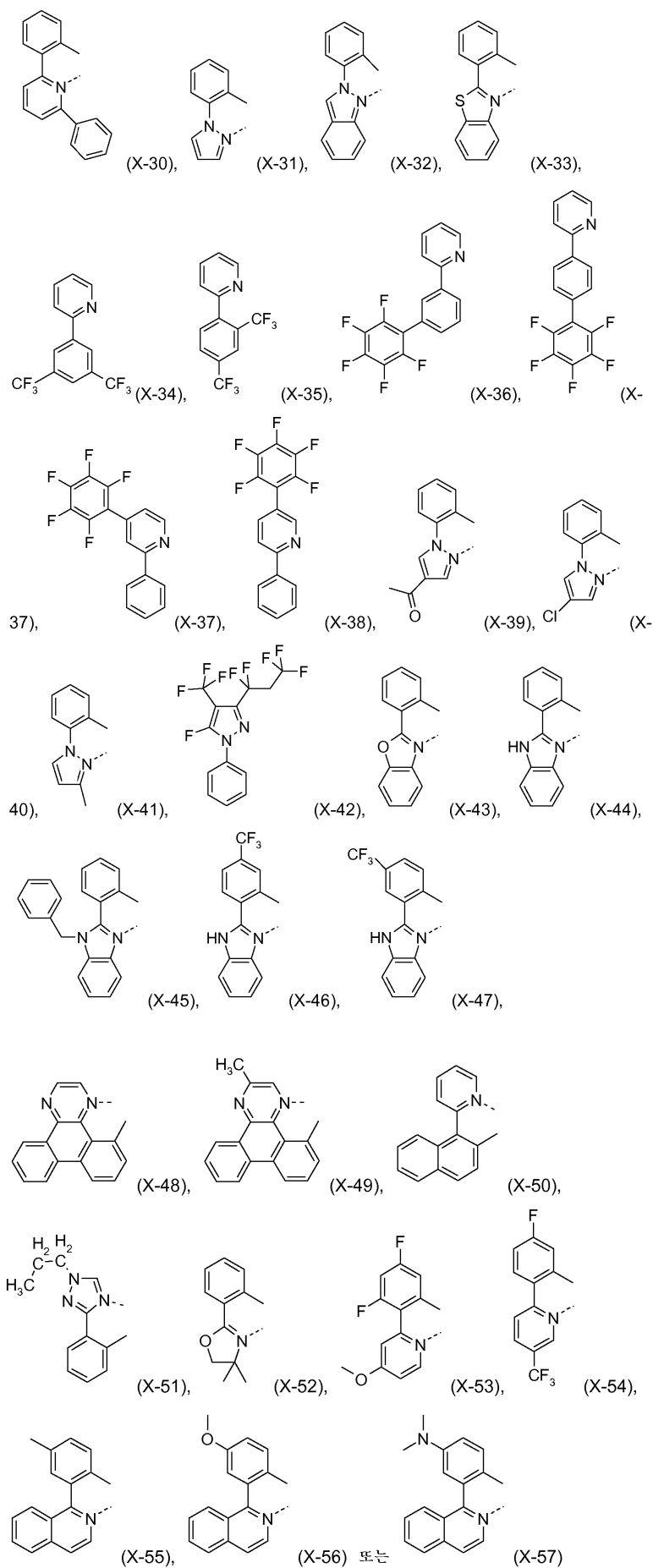
R^{24} 가 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, H 또는 $C_q(H+F)_{2q+1}$ 로부터 선택되고,

R^{46} 이 C_1 - C_8 알킬, C_6 - C_{18} 아릴, 또는 C_1 - C_8 알킬로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴이고,

q가 1 내지 24의 정수이고, p가 2 또는 3이거나, 또는 L이





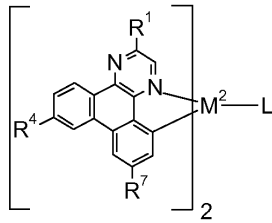


로부터 선택된 두자리 리간드 L"인 화합

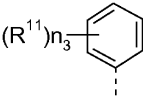
물.

청구항 7

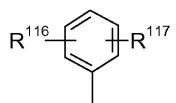
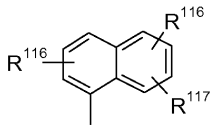
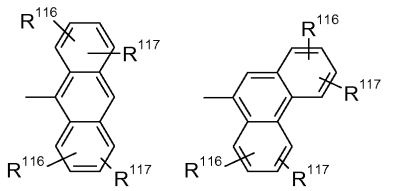
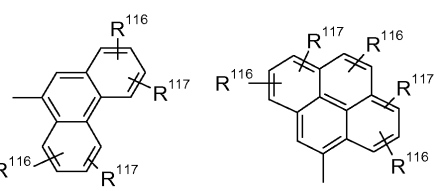
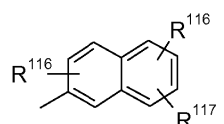
제1항에 있어서, 하기 화학식의 화합물인 화학식 I의 화합물.



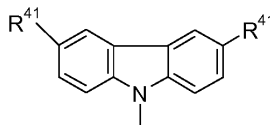
상기 식에서 M^2 는 이리듐이고, R^1 은 H, 1 내지 3개의 C_1-C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실, C_1-

C_{18} 알킬,  이고, 여기서 n_3 은 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R^{11} 은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 알콕시, $-NR^{25}R^{26}$, F 또는 CF_3 이고,

R^4 및 R^7 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, -O-가 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

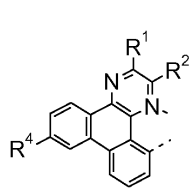
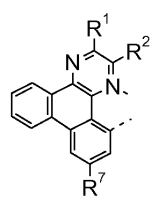
R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 , , , , 또는  이고, R^{116} 및 R^{117} 은 서로

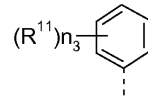
독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬, 또는 C_1-C_{25} 알콕시이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되

어 있는 질소 원자와 함께 화학식  의 기를 형성하고, R^{41} 은 H 또는 C_1-C_{25} 알킬이고, L은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 8

제1항에 있어서, 화학식 $Llr(L^a)_2$ 또는 $Ir(L^a)_3$ 의 화합물인 화학식 I의 화합물.

상기 식에서, L^a 는 화학식  또는  의 기이고, 여기서 R^1 은 H, C_1-C_{18} 알킬, 1 내지

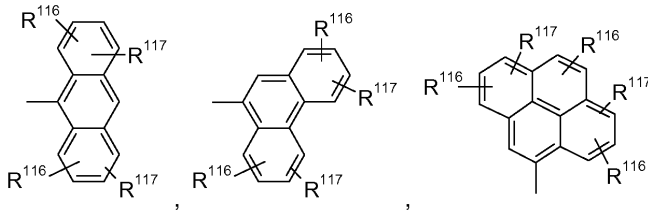
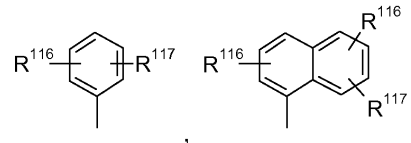


3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실, 이고, 여기서 n₃은 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R¹¹은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C₁-C₂₅알킬, C₁-C₂₅알콕시, -NR²⁵R²⁶, F 또는 CF₃이고,

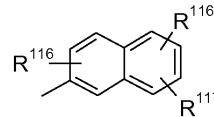
R²는 H 또는 CH₃이고,

R⁴ 및 R⁷은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, -NR²⁵R²⁶으로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O-가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR²⁵R²⁶ 이고,

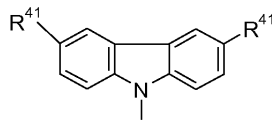
R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로



또는



이고, R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나, 또는 R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결합되

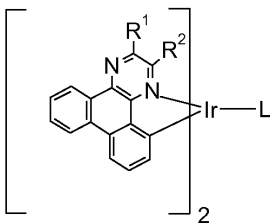


어 있는 질소 원자와 함께 화학식 의 기를 형성하고, R⁴¹은 H 또는 C₁-C₂₅알킬이고,

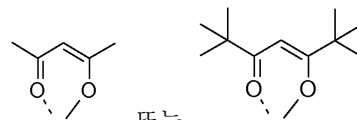
L은 제1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 9

제1항에 있어서, 하기 화학식의 화합물인 화학식 I의 화합물.



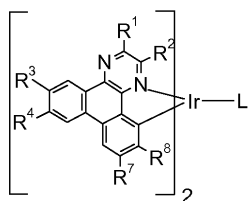
상기 식에서, R¹은 C₂-C₁₀알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로



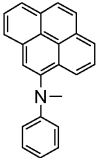
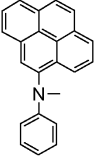
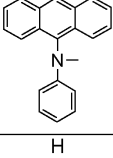
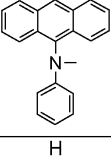
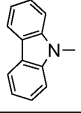
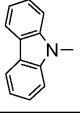
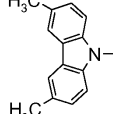
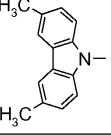
치환될 수 있는 시클로헥실이고, R²는 H 또는 CH₃이고, L은 이다.

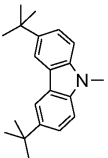
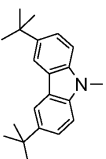
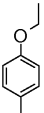
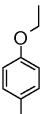
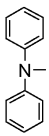
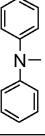
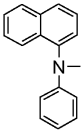
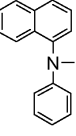
청구항 10

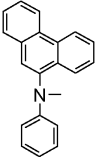
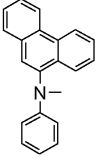
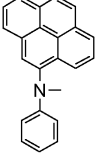
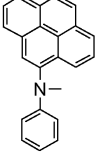
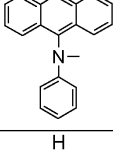
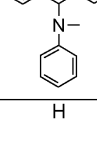
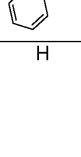
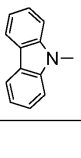
제6항에 있어서, 하기 화학식의 화합물.

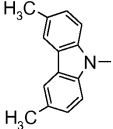
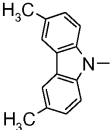
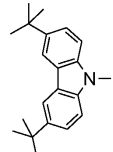
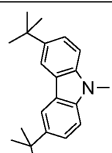
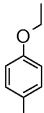
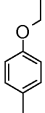
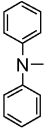
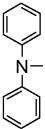


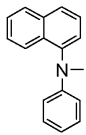
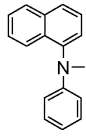
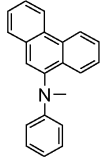
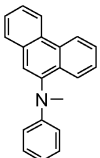
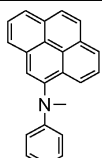
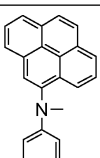
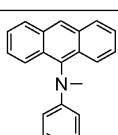
화합물	L	R ¹	R ²	R ³ 및 R ⁶	R ⁴ 및 R ⁷
A-1	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-2	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-3	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-4	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-5	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-6	A ¹⁾	-CH ₃	H		H

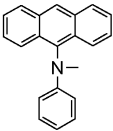
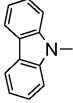
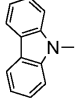
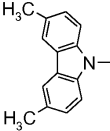
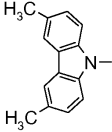
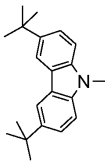
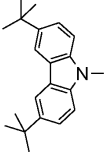
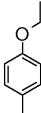
A-7	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-8	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-9	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-10	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-11	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-12	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-13	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-14	A ¹⁾	-CH ₃	H		H

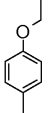
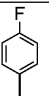
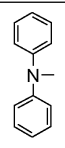
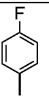
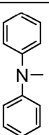
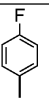
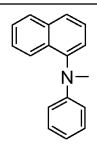
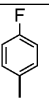
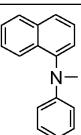
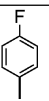
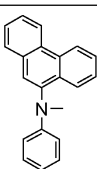
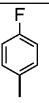
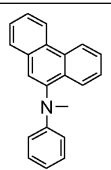
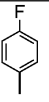
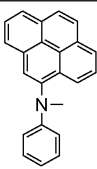
A-15	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-16	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-17	A ¹⁾	-CH ₃	H	H	
A-18	A ¹⁾	-CH ₃	H		H
A-19	A ¹⁾	H	H	H	
A-20	A ¹⁾	H	H		H
A-21	A ¹⁾	H	H	H	
A-22	A ¹⁾	H	H		H

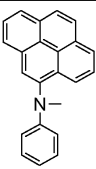
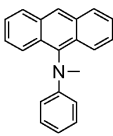
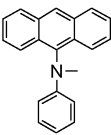
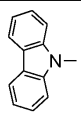
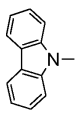
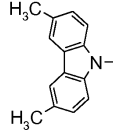
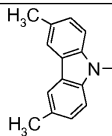
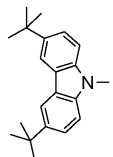
A-23	A ¹⁾	H	H	H	
A-24	A ¹⁾	H	H		H
A-25	A ¹⁾	H	H	H	
A-26	A ¹⁾	H	H		H
A-27	A ¹⁾	H	H	H	
A-28	A ¹⁾	H	H		H
A-29	A ¹⁾	H	H	H	
A-30	A ¹⁾	H	H		H

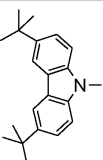
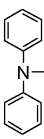
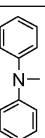
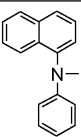
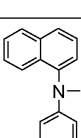
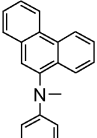
A-31	A ¹⁾	H	H	H	
A-32	A ¹⁾	H	H		H
A-33	A ¹⁾	H	H	H	
A-34	A ¹⁾	H	H		H
A-35	A ¹⁾	H	H	H	
A-36	A ¹⁾	H	H		H
A-37	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-38	A ¹⁾	Ph	H		H

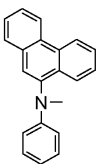
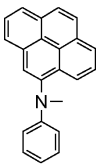
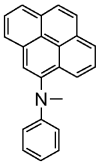
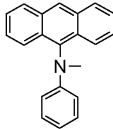
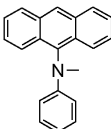
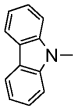
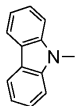
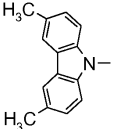
A-39	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-40	A ¹⁾	Ph	H		H
A-41	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-42	A ¹⁾	Ph	H		H
A-43	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-44	A ¹⁾	Ph	H		H
A-45	A ¹⁾	Ph	H	H	

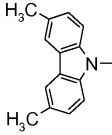
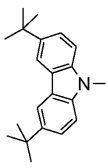
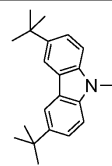
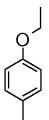
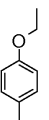
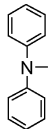
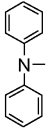
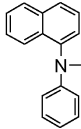
A-46	A ¹⁾	Ph	H		H
A-47	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-48	A ¹⁾	Ph	H		H
A-49	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-50	A ¹⁾	Ph	H		H
A-51	A ¹⁾	Ph	H	H	
A-52	A ¹⁾	Ph	H		H
A-53	A ¹⁾	Ph	H	H	

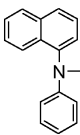
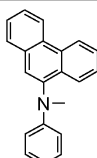
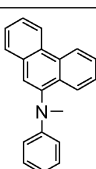
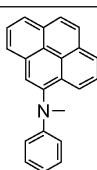
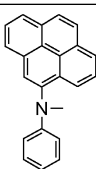
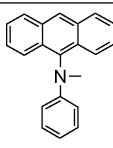
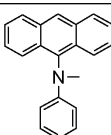
A-54	A ¹⁾	Ph	H		H
A-55	A ¹⁾		H	H	
A-56	A ¹⁾		H		H
A-57	A ¹⁾		H	H	
A-58	A ¹⁾		H		H
A-59	A ¹⁾		H	H	
A-60	A ¹⁾		H		H
A-61	A ¹⁾		H	H	

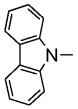
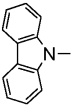
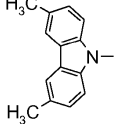
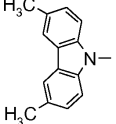
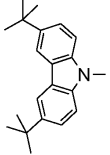
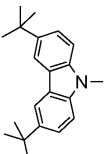
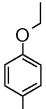
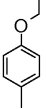
A-62	A ¹⁾		H		H
A-63	A ¹⁾		H	H	
A-64	A ¹⁾		H		H
A-65	A ¹⁾		H	H	
A-66	A ¹⁾		H		H
A-67	A ¹⁾		H	H	
A-68	A ¹⁾		H		H
A-69	A ¹⁾		H	H	

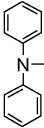
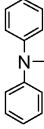
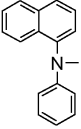
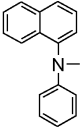
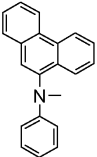
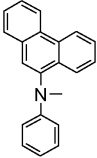
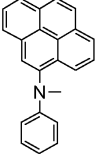
A-70	A ¹⁾		H		H
A-71	A ¹⁾		H	H	
A-72	A ¹⁾		H		H
A-73	A ¹⁾		H	H	
A-74	A ¹⁾		H		H
A-75	A ¹⁾		H	H	
A-76	A ¹⁾		H		H
A-77	A ¹⁾		H	H	

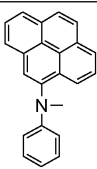
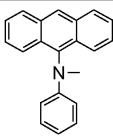
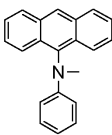
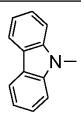
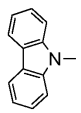
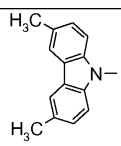
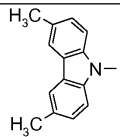
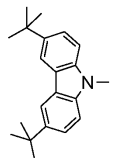
A-78	A ¹⁾		H		H
A-79	A ¹⁾		H	H	
A-80	A ¹⁾		H		H
A-81	A ¹⁾		H	H	
A-82	A ¹⁾		H		H
A-83	A ¹⁾		H	H	
A-84	A ¹⁾		H		H
A-85	A ¹⁾		H	H	

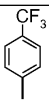
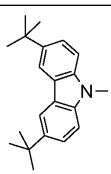
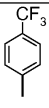
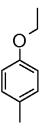
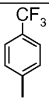
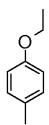
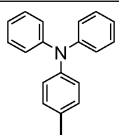
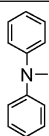
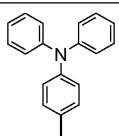
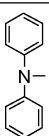
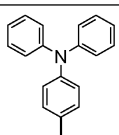
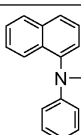
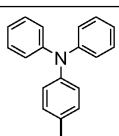
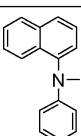
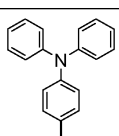
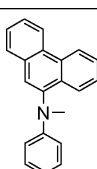
A-86	A ¹⁾		H		H
A-87	A ¹⁾		H	H	
A-88	A ¹⁾		H		H
A-89	A ¹⁾		H	H	
A-90	A ¹⁾		H		H
A-91	A ¹⁾		H	H	
A-92	A ¹⁾		H		H
A-93	A ¹⁾		H	H	

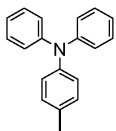
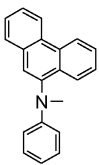
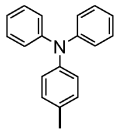
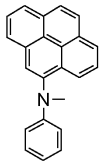
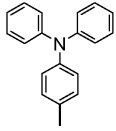
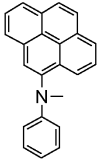
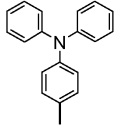
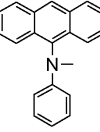
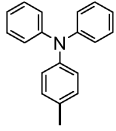
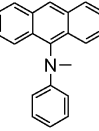
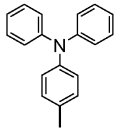
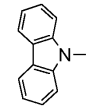
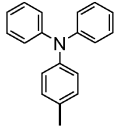
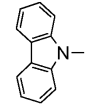
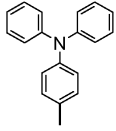
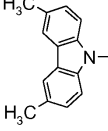
A-94	A ¹⁾		H		H
A-95	A ¹⁾		H	H	
A-96	A ¹⁾		H		H
A-97	A ¹⁾		H	H	
A-98	A ¹⁾		H		H
A-99	A ¹⁾		H	H	
A-100	A ¹⁾		H		H

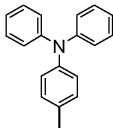
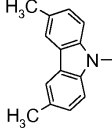
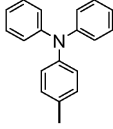
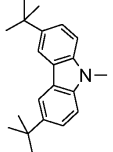
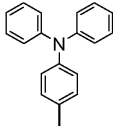
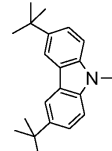
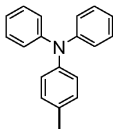
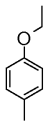
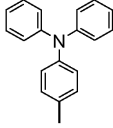
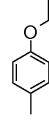
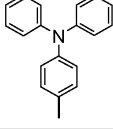
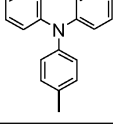
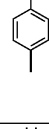
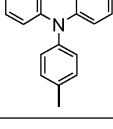
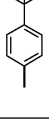
A-101	A ¹⁾		H	H	
A-102	A ¹⁾		H		H
A-103	A ¹⁾		H	H	
A-104	A ¹⁾		H		H
A-105	A ¹⁾		H	H	
A-106	A ¹⁾		H		H
A-107	A ¹⁾		H	H	
A-108	A ¹⁾		H		H

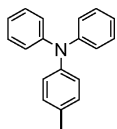
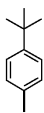
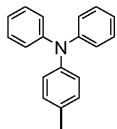
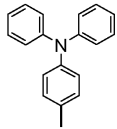
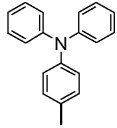
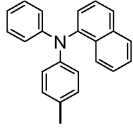
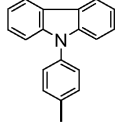
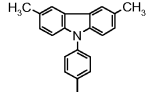
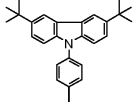
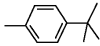
A-109	A ¹⁾		H	H	
A-110	A ¹⁾		H		H
A-111	A ¹⁾		H	H	
A-112	A ¹⁾		H		H
A-113	A ¹⁾		H	H	
A-114	A ¹⁾		H		H
A-115	A ¹⁾		H	H	

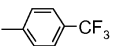
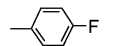
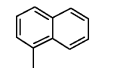
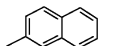
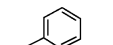
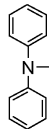
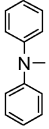
A-116	A ¹⁾		H		H
A-117	A ¹⁾		H	H	
A-118	A ¹⁾		H		H
A-119	A ¹⁾		H	H	
A-120	A ¹⁾		H		H
A-121	A ¹⁾		H	H	
A-122	A ¹⁾		H		H
A-123	A ¹⁾		H	H	

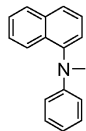
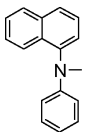
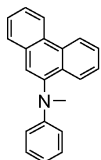
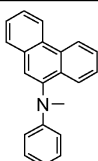
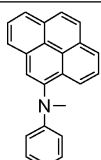
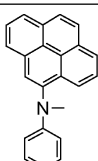
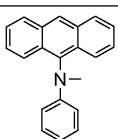
A-124	A ¹⁾		H		H
A-125	A ¹⁾		H	H	
A-126	A ¹⁾		H		H
A-127	A ¹⁾		H	H	
A-128	A ¹⁾		H		H
A-129	A ¹⁾		H	H	
A-130	A ¹⁾		H		H
A-131	A ¹⁾		H	H	

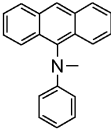
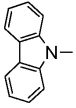
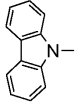
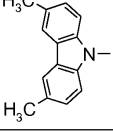
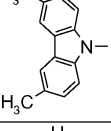
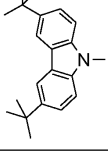
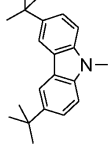
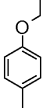
A-132	A ¹⁾		H		H
A-133	A ¹⁾		H	H	
A-134	A ¹⁾		H		H
A-135	A ¹⁾		H	H	
A-136	A ¹⁾		H		H
A-137	A ¹⁾		H	H	
A-138	A ¹⁾		H		H
A-139	A ¹⁾		H	H	

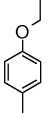
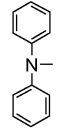
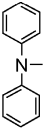
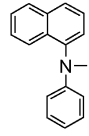
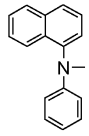
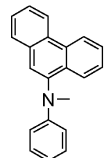
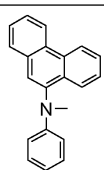
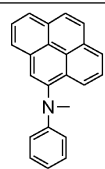
A-140	A ¹⁾		H		H
A-141	A ¹⁾		H	H	
A-142	A ¹⁾		H		H
A-143	A ¹⁾		H	H	
A-144	A ¹⁾		H		H
A-145	A ¹⁾		H	H	
A-146	A ¹⁾		H		H
A-147	A ¹⁾		H	H	

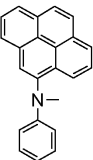
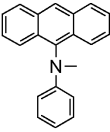
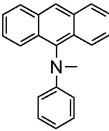
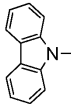
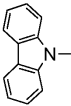
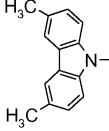
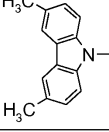
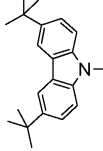
A-148	A ¹⁾		H		H
A-149	A ¹⁾		H	H	
A-150	A ¹⁾		H		H
A-151	A ¹⁾		H	H	H
A-152	A ¹⁾		H	H	H
A-153	A ¹⁾		H	H	H
A-154	A ¹⁾		H	H	H
A-155	A ¹⁾		H	H	H
A-156	A ¹⁾	CH ₃	H		
A-157	A ¹⁾		H	H	H

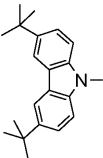
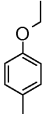
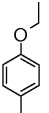
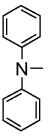
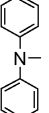
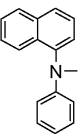
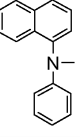
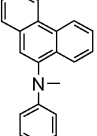
A-158	A ¹⁾		H	H	H
A-159	A ¹⁾		H	H	H
A-160	A ¹⁾		H	H	H
A-161	A ¹⁾		H	H	H
A-162	A ¹⁾		CH ₃	H	H
A-163	A ¹⁾	2-에틸헥실	H	H	H
A-164	A ¹⁾	n-부틸	H	H	H
A-165	A ¹⁾	tert-부틸	H	H	H
A-166	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	
A-167	A ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H	H
A-168	A ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H	H
A-169	A ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H	H
A-170	A ¹⁾	2-에틸헥실	H	H	프로필
A-171	A ¹⁾	n-부틸	H	H	프로필
A-172	A ¹⁾	tert-부틸	H	H	프로필
A-173	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	H	프로필
A-174	A ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H	프로필
A-175	A ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H	프로필
A-176	A ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H	프로필
B-1	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-2	B ¹⁾	-CH ₃	H		H

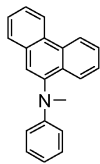
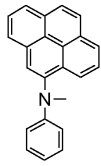
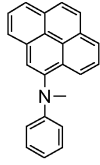
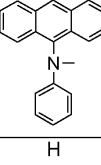
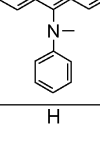
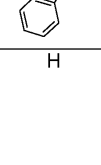
B-3	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-4	B ¹⁾	-CH ₃	H		H
B-5	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-6	B ¹⁾	-CH ₃	H		H
B-7	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-8	B ¹⁾	-CH ₃	H		H
B-9	B ¹⁾	-CH ₃	H	H	

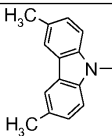
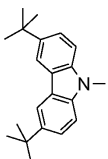
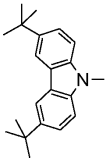
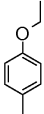
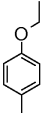
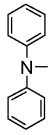
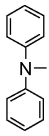
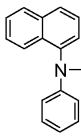
B-10	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-11	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-12	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-13	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-14	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-15	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	
B-16	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H		H
B-17	B ⁽¹⁾	-CH ₃	H	H	

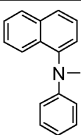
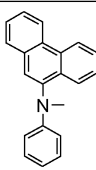
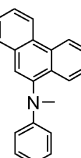
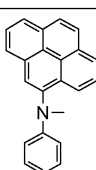
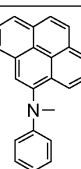
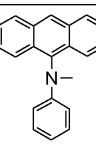
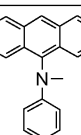
B-18	B ¹⁾	-CH ₃	H		H
B-19	B ¹⁾	H	H	H	
B-20	B ¹⁾	H	H		H
B-21	B ¹⁾	H	H	H	
B-22	B ¹⁾	H	H		H
B-23	B ¹⁾	H	H	H	
B-24	B ¹⁾	H	H		H
B-25	B ¹⁾	H	H	H	

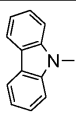
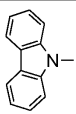
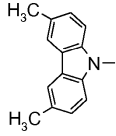
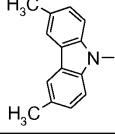
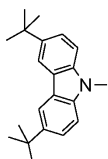
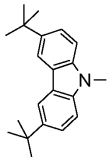
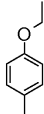
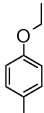
B-26	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-27	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-28	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-29	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-30	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-31	B ⁽¹⁾	H	H	H	
B-32	B ⁽¹⁾	H	H		H
B-33	B ⁽¹⁾	H	H	H	

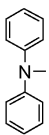
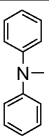
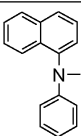
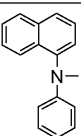
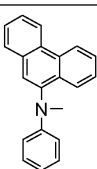
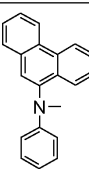
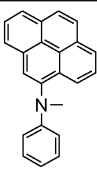
B-34	B ¹⁾	H	H		H
B-35	B ¹⁾	H	H	H	
B-36	B ¹⁾	H	H		H
B-37	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-38	B ¹⁾	Ph	H		H
B-39	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-40	B ¹⁾	Ph	H		H
B-41	B ¹⁾	Ph	H	H	

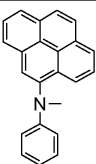
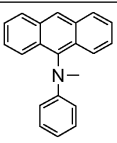
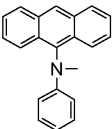
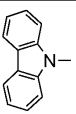
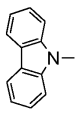
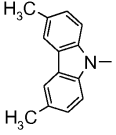
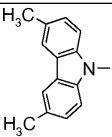
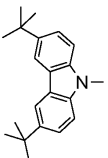
B-42	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-43	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-44	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-45	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-46	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-47	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	
B-48	B ⁽¹⁾	Ph	H		H
B-49	B ⁽¹⁾	Ph	H	H	

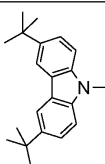
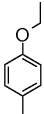
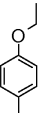
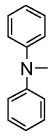
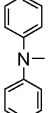
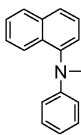
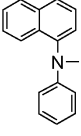
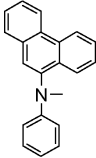
B-50	B ¹⁾	Ph	H		H
B-51	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-52	B ¹⁾	Ph	H		H
B-53	B ¹⁾	Ph	H	H	
B-54	B ¹⁾	Ph	H		H
B-55	B ¹⁾		H	H	
B-56	B ¹⁾		H		H
B-57	B ¹⁾		H	H	

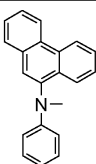
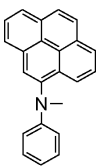
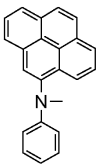
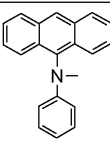
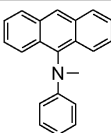
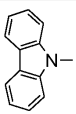
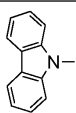
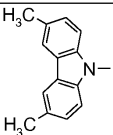
B-58	B ¹⁾		H		H
B-59	B ¹⁾		H	H	
B-60	B ¹⁾		H		H
B-61	B ¹⁾		H	H	
B-62	B ¹⁾		H		H
B-63	B ¹⁾		H	H	
B-64	B ¹⁾		H		H

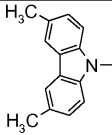
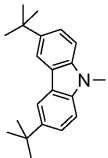
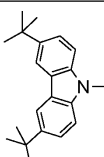
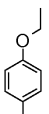
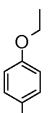
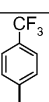
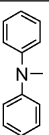
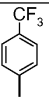
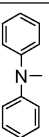
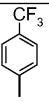
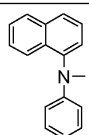
B-65	B ¹⁾		H	H	
B-66	B ¹⁾		H		H
B-67	B ¹⁾		H	H	
B-68	B ¹⁾		H		H
B-69	B ¹⁾		H	H	
B-70	B ¹⁾		H		H
B-71	B ¹⁾		H	H	
B-72	B ¹⁾		H		H

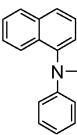
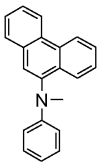
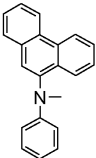
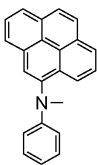
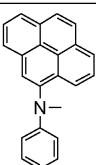
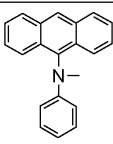
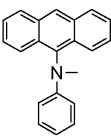
B-73	B ¹⁾		H	H	
B-74	B ¹⁾		H		H
B-75	B ¹⁾		H	H	
B-76	B ¹⁾		H		H
B-77	B ¹⁾		H	H	
B-78	B ¹⁾		H		H
B-79	B ¹⁾		H	H	

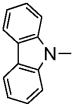
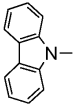
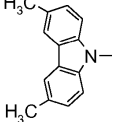
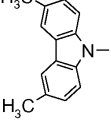
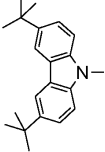
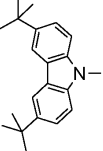
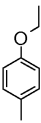
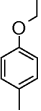
B-80	B ¹⁾		H		H
B-81	B ¹⁾		H	H	
B-82	B ¹⁾		H		H
B-83	B ¹⁾		H	H	
B-84	B ¹⁾		H		H
B-85	B ¹⁾		H	H	
B-86	B ¹⁾		H		H
B-87	B ¹⁾		H	H	

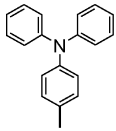
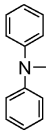
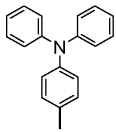
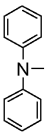
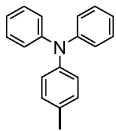
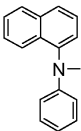
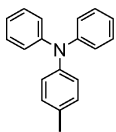
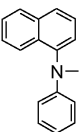
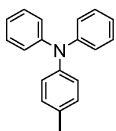
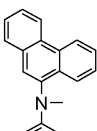
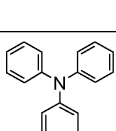
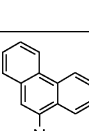
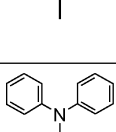
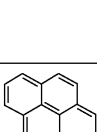
B-88	B ¹⁾		H		H
B-89	B ¹⁾		H	H	
B-90	B ¹⁾		H		H
B-91	B ¹⁾		H	H	
B-92	B ¹⁾		H		H
B-93	B ¹⁾		H	H	
B-94	B ¹⁾		H		H
B-95	B ¹⁾		H	H	

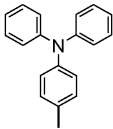
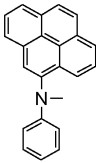
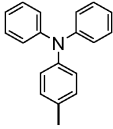
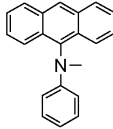
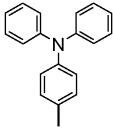
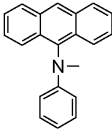
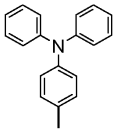
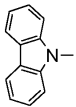
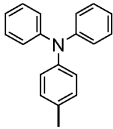
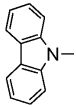
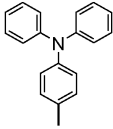
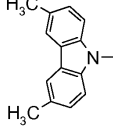
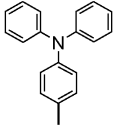
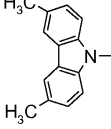
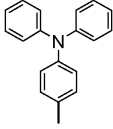
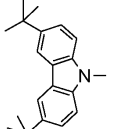
B-96	B ¹⁾		H		H
B-97	B ¹⁾		H	H	
B-98	B ¹⁾		H		H
B-99	B ¹⁾		H	H	
B-100	B ¹⁾		H		H
B-101	B ¹⁾		H	H	
B-102	B ¹⁾		H		H
B-103	B ¹⁾		H	H	

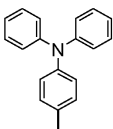
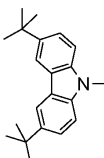
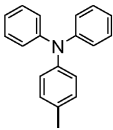
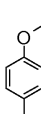
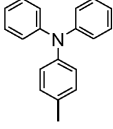
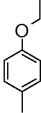
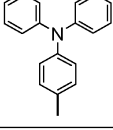
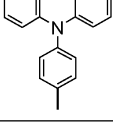
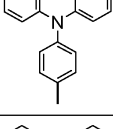
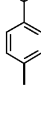
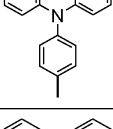
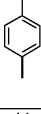
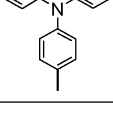
B-104	B ¹⁾		H		H
B-105	B ¹⁾		H	H	
B-106	B ¹⁾		H		H
B-107	B ¹⁾		H	H	
B-108	B ¹⁾		H		H
B-109	B ¹⁾		H	H	
B-110	B ¹⁾		H		H
B-111	B ¹⁾		H	H	

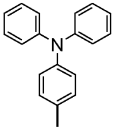
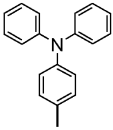
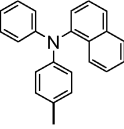
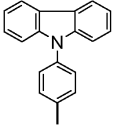
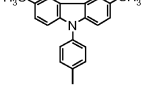
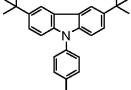
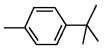
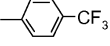
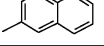
B-112	B ¹⁾		H		H
B-113	B ¹⁾		H	H	
B-114	B ¹⁾		H		H
B-115	B ¹⁾		H	H	
B-116	B ¹⁾		H		H
B-117	B ¹⁾		H	H	
B-118	B ¹⁾		H		H

B-119	B ¹⁾		H	H	
B-120	B ¹⁾		H		H
B-121	B ¹⁾		H	H	
B-122	B ¹⁾		H		H
B-123	B ¹⁾		H	H	
B-124	B ¹⁾		H		H
B-125	B ¹⁾		H	H	
B-126	B ¹⁾		H		H

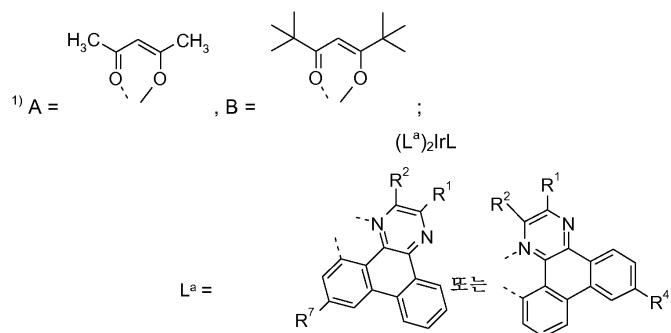
B-127	B ¹⁾		H	H	
B-128	B ¹⁾		H		H
B-129	B ¹⁾		H	H	
B-130	B ¹⁾		H		H
B-131	B ¹⁾		H	H	
B-132	B ¹⁾		H		H
B-133	B ¹⁾		H	H	

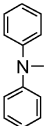
B-134	B ⁽¹⁾		H		H
B-135	B ⁽¹⁾		H	H	
B-136	B ⁽¹⁾		H		H
B-137	B ⁽¹⁾		H	H	
B-138	B ⁽¹⁾		H		H
B-139	B ⁽¹⁾		H	H	
B-140	B ⁽¹⁾		H		H
B-141	B ⁽¹⁾		H	H	

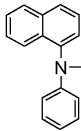
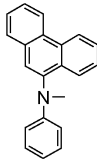
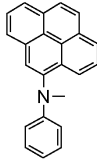
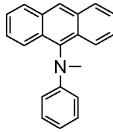
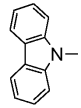
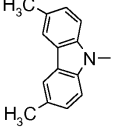
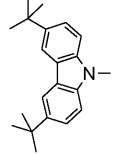
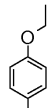
B-142	B ¹⁾		H		H
B-143	B ¹⁾		H	H	
B-144	B ¹⁾		H		H
B-145	B ¹⁾		H	H	
B-146	B ¹⁾		H		H
B-147	B ¹⁾		H	H	
B-148	B ¹⁾		H		H
B-149	B ¹⁾		H	H	

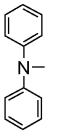
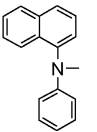
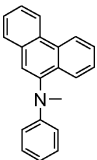
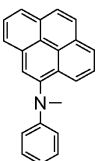
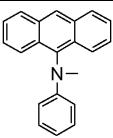
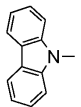
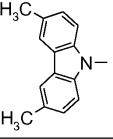
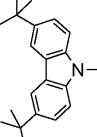
B-150	B ¹⁾		H		H
B-151	B ¹⁾		H	H	H
B-152	B ¹⁾		H	H	H
B-153	B ¹⁾		H	H	H
B-154	B ¹⁾		H	H	H
B-155	B ¹⁾		H	H	H
B-156	B ¹⁾	CH ₃	H		
B-157	B ¹⁾		H	H	H
B-158	B ¹⁾		H	H	H
B-159	B ¹⁾		H	H	H
B-160	B ¹⁾		H	H	H
B-161	B ¹⁾		H	H	H

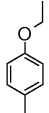
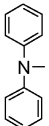
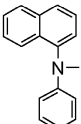
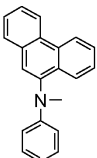
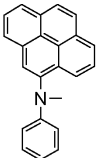
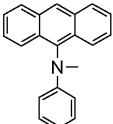
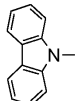
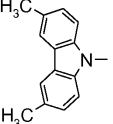
B-162	B ¹⁾		CH ₃	H	H
B-163	B ¹⁾	2-에틸헥실	H	H	H
B-164	B ¹⁾	n-부틸	H	H	H
B-165	B ¹⁾	tert-부틸	H	H	H
B-166	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H
B-167	B ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H	H
B-168	B ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H	H
B-169	B ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H	H
B-170	B ¹⁾	2-에틸헥실	H	H	프로필
B-171	B ¹⁾	n-부틸	H	H	프로필
B-172	B ¹⁾	tert-부틸	H	H	프로필
B-171	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H	프로필
B-174	B ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H	프로필
B-175	B ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H	프로필
B-176	B ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H	프로필

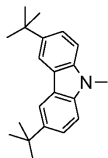
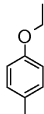
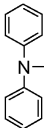
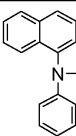
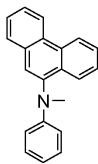
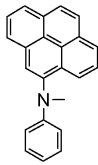
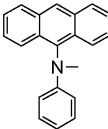
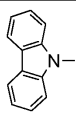


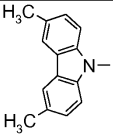
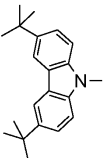
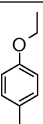
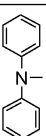
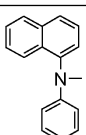
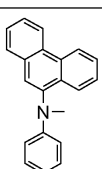
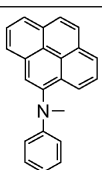
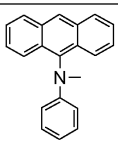
화합물	L	R ¹	R ²	R' = R ^{4 2)}
C-1	A ¹⁾	-CH ₃	H	

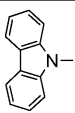
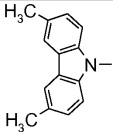
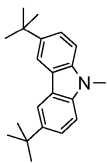
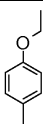
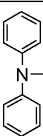
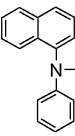
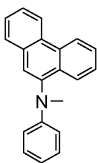
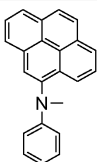
C-2	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-3	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-4	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-5	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-6	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-7	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-8	A ¹⁾	-CH ₃	H	
C-9	A ¹⁾	-CH ₃	H	

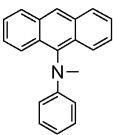
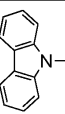
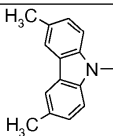
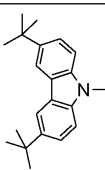
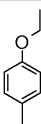
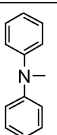
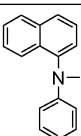
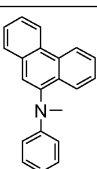
C-10	A ¹⁾	H	H	
C-12	A ¹⁾	H	H	
C-13	A ¹⁾	H	H	
C-14	A ¹⁾	H	H	
C-15	A ¹⁾	H	H	
C-16	A ¹⁾	H	H	
C-17	A ¹⁾	H	H	
C-18	A ¹⁾	H	H	

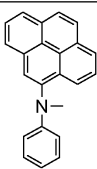
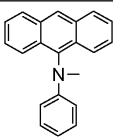
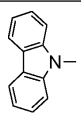
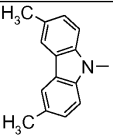
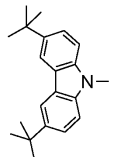
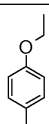
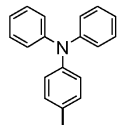
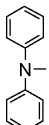
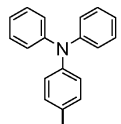
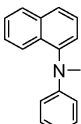
C-19	A ¹⁾	H	H	
C-20	A ¹⁾	Ph	H	
C-21	A ¹⁾	Ph	H	
C-22	A ¹⁾	Ph	H	
C-23	A ¹⁾	Ph	H	
C-24	A ¹⁾	Ph	H	
C-25	A ¹⁾	Ph	H	
C-26	A ¹⁾	Ph	H	

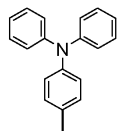
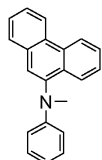
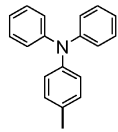
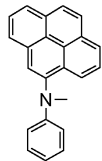
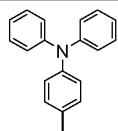
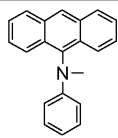
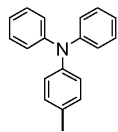
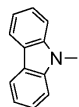
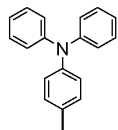
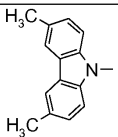
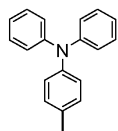
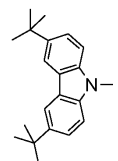
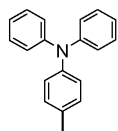
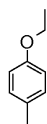
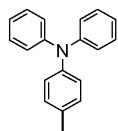
C-27	A ¹⁾	Ph	H	
C-28	A ¹⁾	Ph	H	
C-29	A ¹⁾		H	
C-30	A ¹⁾		H	
C-31	A ¹⁾		H	
C-32	A ¹⁾		H	
C-33	A ¹⁾		H	
C-34	A ¹⁾		H	

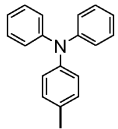
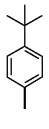
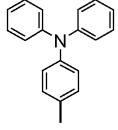
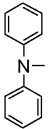
C-35	A ¹⁾		H	
C-36	A ¹⁾		H	
C-37	A ¹⁾		H	
C-38	A ¹⁾		H	
C-39	A ¹⁾		H	
C-40	A ¹⁾		H	
C-41	A ¹⁾		H	
C-42	A ¹⁾		H	

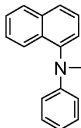
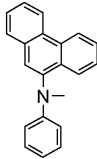
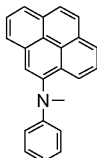
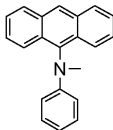
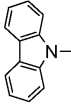
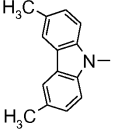
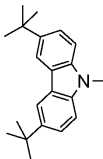
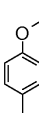
C-43	A ¹⁾		H	
C-44	A ¹⁾		H	
C-45	A ¹⁾		H	
C-46	A ¹⁾		H	
C-47	A ¹⁾		H	
C-48	A ¹⁾		H	
C-49	A ¹⁾		H	
C-50	A ¹⁾		H	

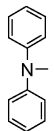
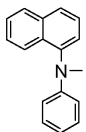
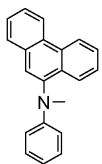
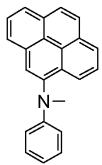
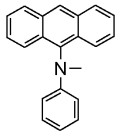
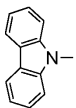
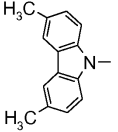
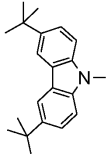
C-51	A ¹⁾		H	
C-52	A ¹⁾		H	
C-53	A ¹⁾		H	
C-54	A ¹⁾		H	
C-55	A ¹⁾		H	
C-56	A ¹⁾		H	
C-57	A ¹⁾		H	
C-58	A ¹⁾		H	

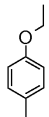
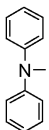
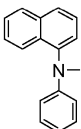
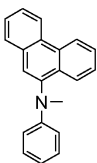
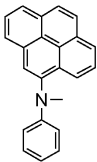
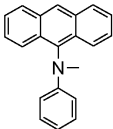
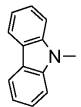
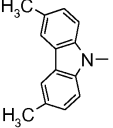
C-59	A ¹⁾		H	
C-60	A ¹⁾		H	
C-61	A ¹⁾		H	
C-62	A ¹⁾		H	
C-63	A ¹⁾		H	
C-64	A ¹⁾		H	
C-65	A ¹⁾		H	
C-66	A ¹⁾		H	

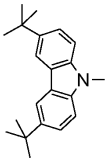
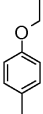
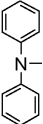
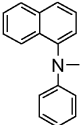
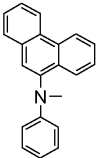
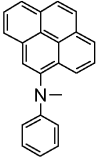
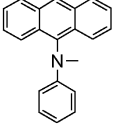
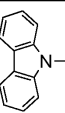
C-67	A ¹⁾		H	
C-68	A ¹⁾		H	
C-69	A ¹⁾		H	
C-70	A ¹⁾		H	
C-71	A ¹⁾		H	
C-72	A ¹⁾		H	
C-73	A ¹⁾		H	
C-74	A ¹⁾		H	

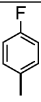
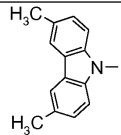
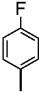
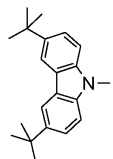
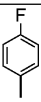
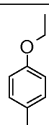
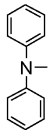
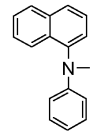
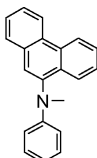
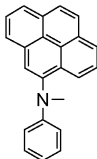
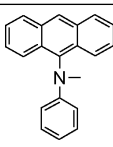
C-76	A ¹⁾		H	
C-78	A ¹⁾		H	
C-79	A ¹⁾		H	
C-80	A ¹⁾	H	H	
C-81	A ¹⁾	CH ₃	H	
C-82	A ¹⁾	2-에틸헥실	H	H
C-83	A ¹⁾	n-부틸	H	H
C-84	A ¹⁾	tert-부틸	H	H
C-85	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H
C-86	A ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H
C-87	A ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H
C-88	A ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H
C-89	A ¹⁾	2-에틸헥실	H	프로필
C-90	A ¹⁾	n-부틸	H	프로필
C-91	A ¹⁾	tert-부틸	H	프로필
C-92	A ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	프로필
C-93	A ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	프로필
C-94	A ¹⁾	n-부틸	CH ₃	프로필
C-95	A ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	프로필
D-1	B ¹⁾	-CH ₃	H	

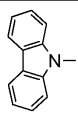
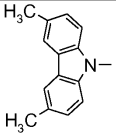
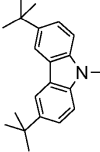
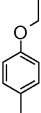
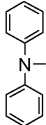
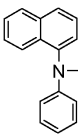
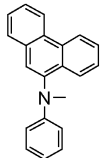
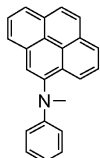
D-2	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-3	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-4	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-5	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-6	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-7	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-8	B ¹⁾	-CH ₃	H	
D-9	B ¹⁾	-CH ₃	H	

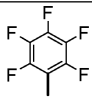
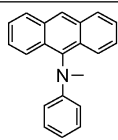
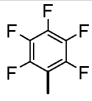
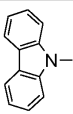
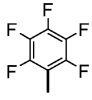
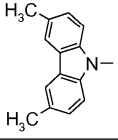
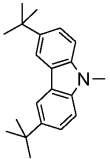
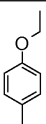
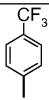
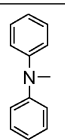
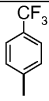
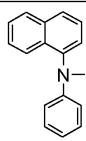
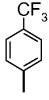
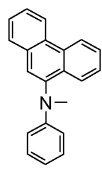
D-10	B ¹⁾	H	H	
D-12	B ¹⁾	H	H	
D-13	B ¹⁾	H	H	
D-14	B ¹⁾	H	H	
D-15	B ¹⁾	H	H	
D-16	B ¹⁾	H	H	
D-17	B ¹⁾	H	H	
D-18	B ¹⁾	H	H	

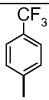
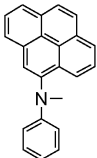
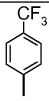
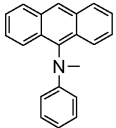
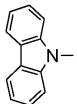
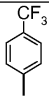
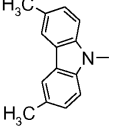
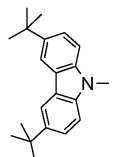
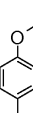
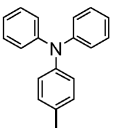
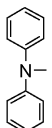
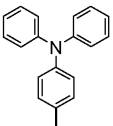
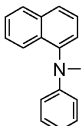
D-19	B ¹⁾	H	H	
D-20	B ¹⁾	Ph	H	
D-21	B ¹⁾	Ph	H	
D-22	B ¹⁾	Ph	H	
D-23	B ¹⁾	Ph	H	
D-24	B ¹⁾	Ph	H	
D-25	B ¹⁾	Ph	H	
D-26	B ¹⁾	Ph	H	

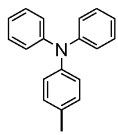
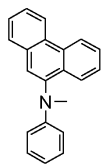
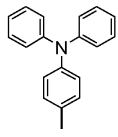
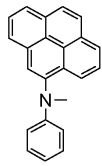
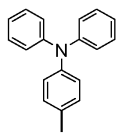
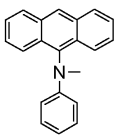
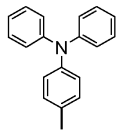
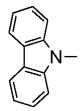
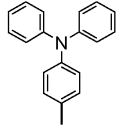
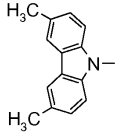
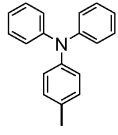
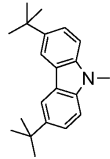
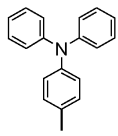
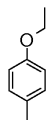
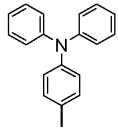
D-27	B ¹⁾	Ph	H	
D-28	B ¹⁾	Ph	H	
D-29	B ¹⁾		H	
D-30	B ¹⁾		H	
D-31	B ¹⁾		H	
D-32	B ¹⁾		H	
D-33	B ¹⁾		H	
D-34	B ¹⁾		H	

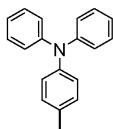
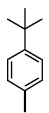
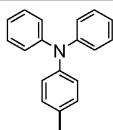
D-35	B ¹⁾		H	
D-36	B ¹⁾		H	
D-37	B ¹⁾		H	
D-38	B ¹⁾		H	
D-39	B ¹⁾		H	
D-40	B ¹⁾		H	
D-41	B ¹⁾		H	
D-42	B ¹⁾		H	

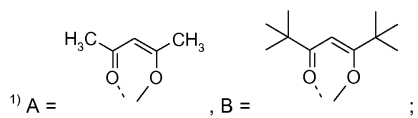
D-43	B ¹⁾		H	
D-44	B ¹⁾		H	
D-45	B ¹⁾		H	
D-46	B ¹⁾		H	
D-47	B ¹⁾		H	
D-48	B ¹⁾		H	
D-49	B ¹⁾		H	
D-50	B ¹⁾		H	

D-51	B ¹⁾		H	
D-52	B ¹⁾		H	
D-53	B ¹⁾		H	
D-54	B ¹⁾		H	
D-55	B ¹⁾		H	
D-56	B ¹⁾		H	
D-57	B ¹⁾		H	
D-58	B ¹⁾		H	

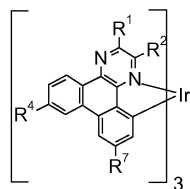
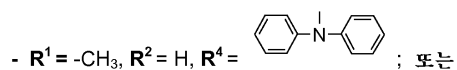
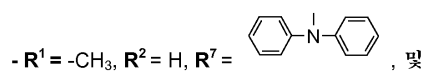
D-59	B ¹⁾		H	
D-60	B ¹⁾		H	
D-61	B ¹⁾		H	
D-62	B ¹⁾		H	
D-63	B ¹⁾		H	
D-64	B ¹⁾		H	
D-65	B ¹⁾		H	
D-66	B ¹⁾		H	

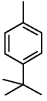
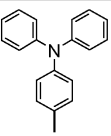
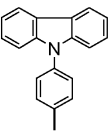
D-67	B ¹⁾		H	
D-68	B ¹⁾		H	
D-69	B ¹⁾		H	
D-70	B ¹⁾		H	
D-71	B ¹⁾		H	
D-72	B ¹⁾		H	
D-73	B ¹⁾		H	
D-74	B ¹⁾		H	

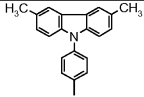
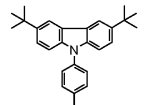
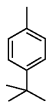
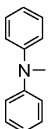
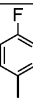
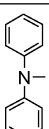
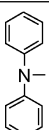
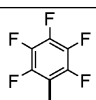
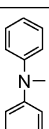
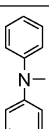
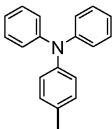
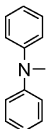
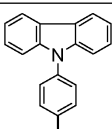
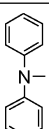
D-76	B ¹⁾		H	
D-78	B ¹⁾		H	
D-79	B ¹⁾		H	
D-80	B ¹⁾	H	H	
D-81	B ¹⁾	CH ₃	H	
D-82	B ¹⁾	2-에틸헥실	H	H
D-83	B ¹⁾	n-부틸	H	H
D-84	B ¹⁾	tert-부틸	H	H
D-85	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	H
D-86	B ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	H
D-87	B ¹⁾	n-부틸	CH ₃	H
D-88	B ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	H
D-89	B ¹⁾	2-에틸헥실	H	프로필
D-90	B ¹⁾	n-부틸	H	프로필
D-91	B ¹⁾	tert-부틸	H	프로필
D-92	B ¹⁾	-(CH ₂) ₄ -	H	프로필
D-93	B ¹⁾	2-에틸헥실	CH ₃	프로필
D-94	B ¹⁾	n-부틸	CH ₃	프로필
D-95	B ¹⁾	tert-부틸	CH ₃	프로필

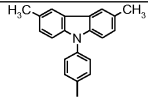
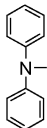
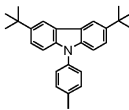
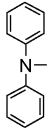
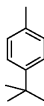
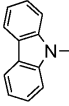
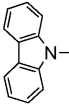
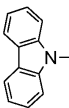
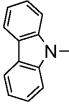
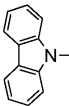
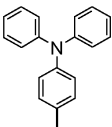
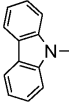
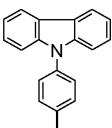
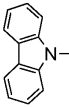


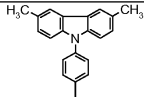
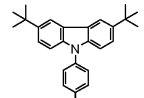
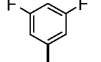
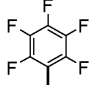
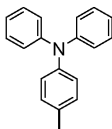
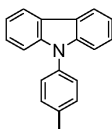
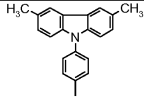
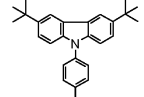
²⁾ 화합물 C-1 (등)의 제조에 사용된 리간드 L^a는 두 가지 이성질체의 형태로 존재함:



화합물	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁷
E-1		H	H	H
E-2		H	H	H
E-3		H	H	H
E-4		H	H	H
E-5		H	H	H
E-6		H	H	H
E-7		H	H	H

E-8		H	H	H
E-9		H	H	H
E-10		H		H
E-11		H		H
E-12		H		H
E-13		H		H
E-14		H		H
E-15		H		H
E-16		H		H

E-17		H		H
E-18		H		H
E-19		H		H
E-20		H		H
E-21		H		H
E-22		H		H
E-23		H		H
E-24		H		H
E-25		H		H

E-26		H		H
E-27		H		H
E-28		H		H
E-29		H		H
E-30		H		H
E-31		H		H
E-32		H		H
E-33		H		H
E-34		H		H
E-35		H		H
E-36		H		H

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 방출 층을 포함하는 유기 전자 장치.

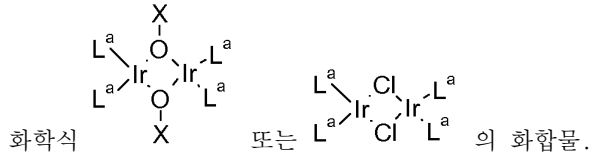
청구항 12

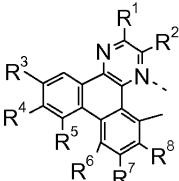
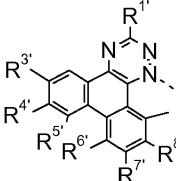
제11항에 있어서, 폴리비닐-카르바졸, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)바이페닐]4,4'-디아민 (ETPD), 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), α-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (TTB), N,N'-디-α-나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐디아민 (α-NPD), 포르피린계 화합물, 및 그의 조합물로부터 선택되는 정공 수송 층, 또는 전자수송 물질, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq3), 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)(p-페닐페놀라토)알루미늄(BAlq), 테트라키스(8-히드록시퀴놀라토)지르코늄(ZrQ) 및 그의 혼합물을 더 포함하는 장치.

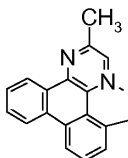
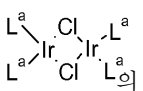
청구항 13

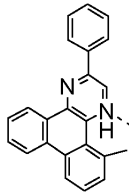
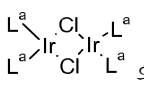
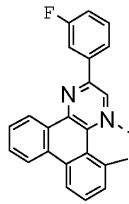
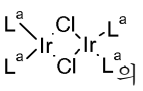
전자 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의, 산소 감수성 지시제로서의, 생물학적 분석에서 인광 지시제로서의, 또는 촉매로서의 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 14



상기 식에서, X는 H, 메틸 또는 에틸이고, L^a 는  또는  이고, 여기서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ 는 제1항에서 정의된 바와 같되, 단, R^1 , R^2 , R^3 , R^8 ,

R^4 , R^7 , R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 H가 아니고, 또한 단, L^a 가  인 화학식  의 화합물, L^a

가  인 화학식  의 화합물, 및 L^a 가  인 화학식  의 화합물이 제외된다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 디벤조[f,h]퀴놀살린과의 전계발광 금속 착물, 그의 제조 방법, 상기 금속 착물을 포함하는 전자 장치, 및 전자 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의, 산소 감수성 지시제로서의, 생물학적 분석에서의 인광 지시제로서의, 및 촉매로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

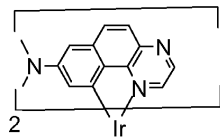
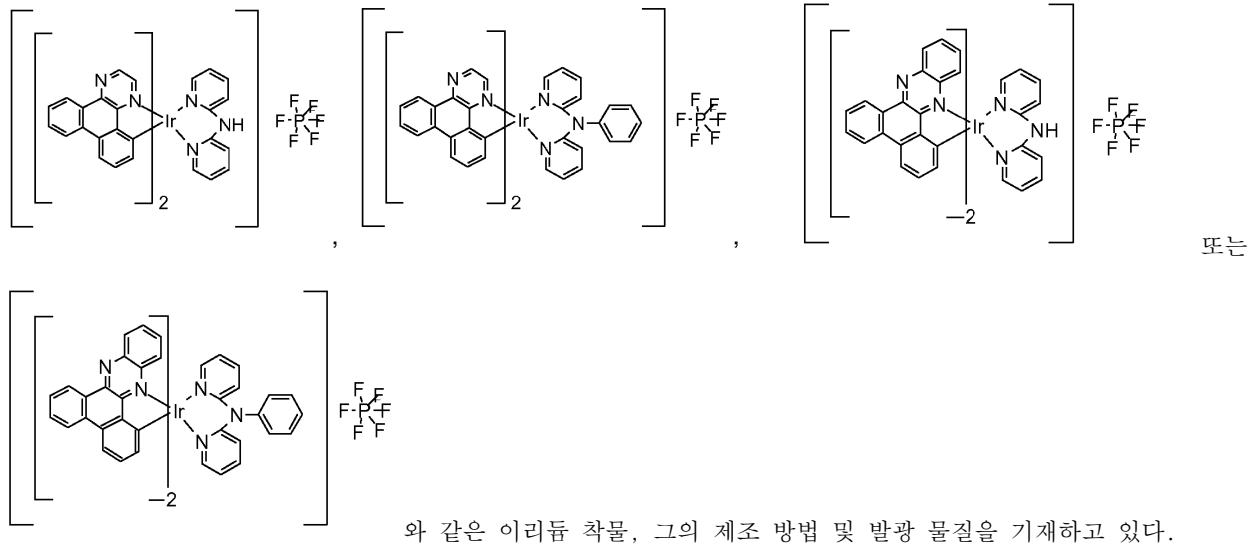
[0002] 디스플레이를 구성하는 빛을 방출하는 유기 전자 장치, 예컨대 발광 다이오드는 여러 상이한 종류의 전자 장비에 존재한다. 이러한 모든 장치에서, 유기 활성 층은 2개의 전기 접촉 층 사이에 끼워져 있다. 전기 접촉 층 중 적어도 하나는 빛이 전기 접촉 층을 통과할 수 있도록 광투과성이다. 유기 활성 층은 광투과성 전기 접촉 층에 걸쳐 전류가 인가될 때 전기 접촉 층을 통해 빛을 방출한다.

[0003] 발광 다이오드에서의 활성 성분으로서 유기 전계발광 화합물을 사용하는 것은 익히 공지되어 있다. 간단한 유기 분자, 예컨대 안트라센, 티아디아졸 유도체 및 쿠마린 유도체는 전계발광을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 예를 들면, US-B-5,247,190, US-B-5,408,109 및 EP-A-443 861에 개시된 것과 같이, 반도체성 공액 중합체 또한 전계발광 성분으로서 사용하여 왔다. 예를 들면, US-A-5,552,678에 개시된 것과 같이, 8-히드록시퀴놀레이트와 3가 금속 이온, 특히 알루미늄과의 착물을 전계발광 성분으로서 광범위하게 사용하여 왔다.

[0004] 버로우스 (Burrows) 및 톰슨 (Thompson)은 fac-트리스(2-페닐피리딘)이리듐을 유기 발광 장치에서의 활성 성분

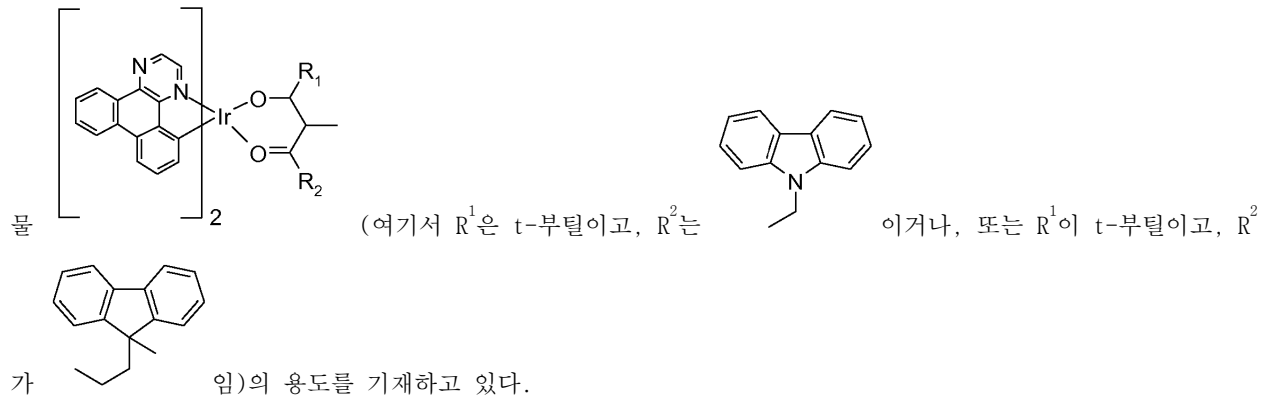
으로서 사용할 수 있다고 보고하였다 (문헌 [Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4]). 이리듐 화합물이 호스트 도전성 물질에 존재하는 경우 성능이 최대화된다. 추가적으로, 톰슨은 활성 층이 fac-트리스[2-(4',5'-디플루오로페닐)피리딘-C²,N]이리듐(III)으로 도핑된 폴리(N-비닐 카르바졸)인 장치를 보고하였다 (문헌 [Polymer Preprints 2000, 41(1), 770.]).

[0005] JP2005298483은 발광 원소로 사용될 수 있으며, 유기 전계발광 원소 물질, 전기화학발광 (ECL) 원소 물질, 발광 센서, 광감작제, 디스플레이 등에도 적합한, 예를 들면,

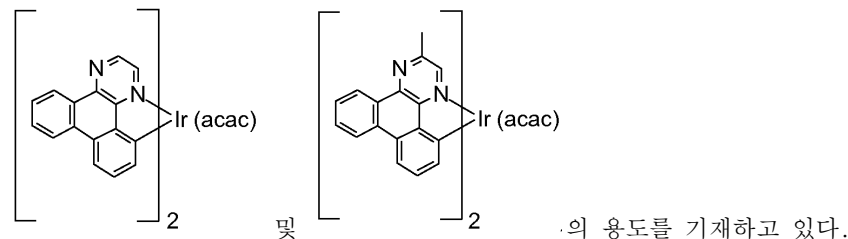


[0006] KR20060079625는, 예를 들면, (acac) 와 같은 인광 적색-발광 이리듐 착물, 및 이를 포함하는 유기 전계발광 장치에 관한 것이다.

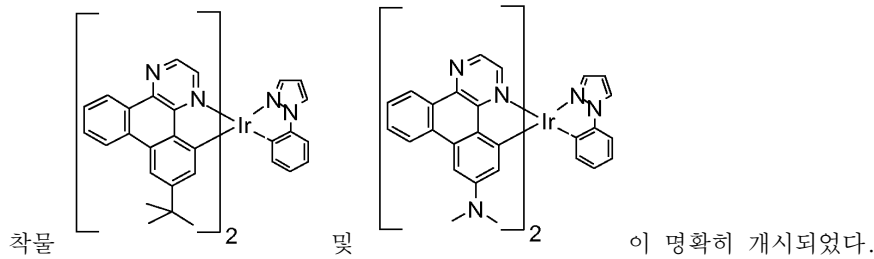
[0007] 문헌 [Z. Liu et al, Adv. Funct. Mat. 2006, 16, 1441]은 고효율 비(non)-도핑 유기 발광다이오드를 위한 착



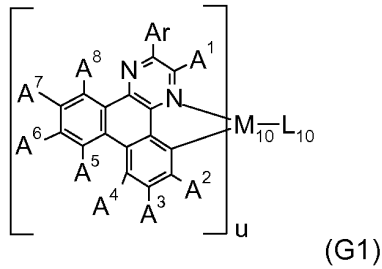
[0008] 문헌 [J.-P. Duan et al., Adv. Mat. 2003, 15, 224]은 OLED에서 오렌지-적색 방출체로서의 착물



[0009] KR20060036670은 인광 이리듐 착물 및 이를 포함하는 유기 전계발광 장치에 관한 것이다. 다음의 인광 이리듐



[0010] EP1939208A1 (이는 본 발명보다 빠른 우선권을 보유했으나, 본 발명의 우선일 후에 공개되었음)은 하기 화학식으로 나타내어지는 구조를 갖는 유기금속 착물에 관한 것이다.



[0011] 상기 식에서 Ar은 6 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 나타내고,

[0012] A^1 은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기 중 임의의 하나를 나타내고,

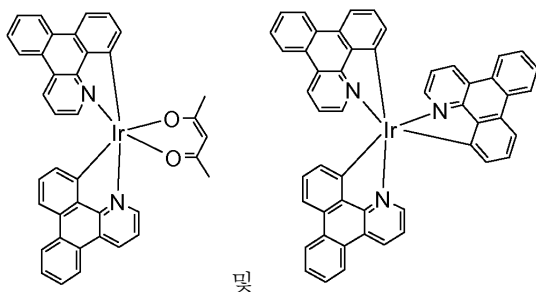
[0013] A^2 내지 A^8 은 각각 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 및 할로젠 기 중 임의의 하나를 나타내고,

[0014] M_{10} 은 9족 원소 및 10족 원소의 금속을 나타내고,

[0015] L_{10} 은 1가 음이온성 리간드를 나타내고,

[0016] 금속이 9족 원소인 경우, u는 2이고, 금속이 10족 원소인 경우, u는 1이다.

[0017] W02005049762는 적어도 기관, 애노드, 광-방출 층 (여기서 광-방출 층은 이리듐 착물 IrL_3 을 함유하고, 적어도 두 개의 리간드 L은 디벤조퀴놀린임) 및 캐소드를 포함하는 광-방출 장치에 관한 것이다. W02005049762는 특히 $\text{Ir}(\text{디벤조}[f,h]\text{퀴놀린})_2$ (펜탄-2,4-디오네이트) 및 $\text{Ir}(\text{디벤조}[f,h]\text{퀴놀린})_3$ 착물 (이는 각각 $\lambda_{\text{최대}} = 545 \text{ nm}$ 및 $\lambda_{\text{최대}} = 595 \text{ nm}$ 의 파장으로 광을 방출함)에 관한 것이다:

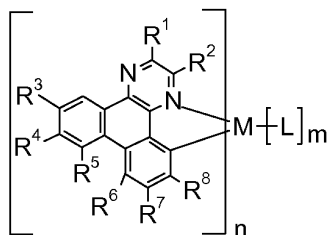


[0018] 그러나, 예를 들면, 높은 방출 효율, 우수한 기화성, 열 안정성, 가공 안정성, 높은 전하 운반체 이동성, 낮은 켄트 전압 및 방출 색상의 높은 온도 안정성과 같은 성능이 개선된 전계발광 화합물, 특히 오렌지색 또는 적색 방출체에 대한 계속된 요구가 있다.

발명의 내용

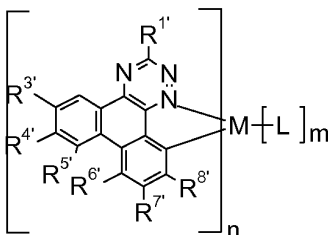
[0019] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 I 또는 II의 화합물 (금속 착물)에 관한 것이다.

[0022] <화학식 I>



[0023]

[0024] <화학식 II>



[0025]

[0026] 상기 식에서,

[0027] R^1 , R^2 및 $R^{1'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_6 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나

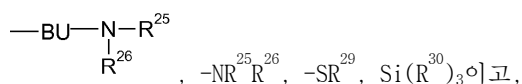
D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , ---CO-R^{28} 이거나, 또는

[0028] R^1 및 R^2 는 함께 고리를 형성하고,

[0029] R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO-R^{28} , $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , $\text{---NR}^{25,26}$, ---SR^{29} 또는 $\text{Si(R}^{30})_3$ 이고,

[0030] R^4 , R^7 , $R^{4'}$ 및 $R^{7'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO-R^{28} , $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} , $\text{---NR}^{25,26}$, ---SR^{29} 또는 $\text{Si(R}^{30})_3$ 이고,

[0031] R^5 , R^6 , $R^{5'}$ 및 $R^{6'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_2 - C_{18} 알키닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 ---CO-R^{28} ,



[0032] R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ 아릴, G로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{24}$ 아릴, $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ 헤테로아릴, G로 치환된 $\text{C}_2\text{—C}_{20}$ 헤테로아릴이거나, 또는

[0033] R^{25} 및 R^{26} 은 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 헤테로방향족 고리 또는 고리계를 형성하고,

[0034] BU는 가교 단위이고,

[0035] D는 —CO— ; —COO— ; —S— ; —SO— ; $\text{—SO}_2\text{—}$; —O— ; $\text{—NR}^{25'}\text{—}$; $\text{—SiR}^{30} \text{R}^{31}\text{—}$; $\text{—POR}^{32}\text{—}$; $\text{—CR}^{23}=\text{CR}^{24}\text{—}$; 또는 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 이고,

[0036] E는 —OR^{29} ; —SR^{29} ; $\text{—NR}^{25'} \text{R}^{26'}$; —COR^{28} ; —COOR^{27} ; $\text{—CONR}^{25'} \text{R}^{26'}$; —CN ; 또는 할로젠이고, G는 E, $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, D가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 퍼플루오로알킬, $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시, 또는 E로 치환되고/되거나 D가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시, 또는 $\text{C}_2\text{—C}_{18}$ 알케닐이고,

[0037] R^{23} , R^{24} , $\text{R}^{25'}$ 및 $\text{R}^{26'}$ 은 서로 독립적으로 H; $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬; 또는 —O— 가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬이고,

[0038] R^{27} 및 R^{28} 은 서로 독립적으로 H; $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬; 또는 —O— 가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬이고,

[0039] R^{29} 은 H; $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬; 또는 —O— 가 개재된 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬이고,

[0040] R^{30} 및 R^{31} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴이고,

[0041] R^{32} 은 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬로 치환된 $\text{C}_6\text{—C}_{18}$ 아릴이고,

[0042] M은 Pd, Rh 또는 Re, 특히 Pt 또는 Ir이고,

[0043] L은 한자리 또는 두자리 리간드이고,

[0044] L이 한자리 리간드인 경우,

[0045] M이 Pd 또는 Pt인 경우, m은 0 또는 2이고, n은 1 또는 2이고,

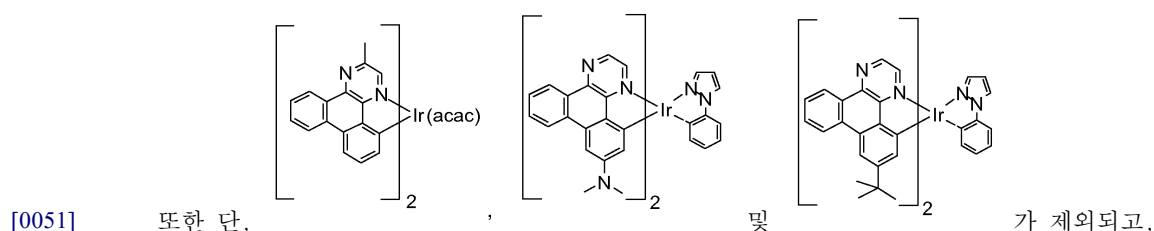
[0046] M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m은 0, 2 또는 4이고, n은 1, 2 또는 3이고,

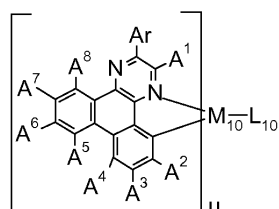
[0047] L이 두자리 리간드인 경우,

[0048] M이 Pd 또는 Pt인 경우, m은 0 또는 1이고, n은 1 또는 2이고,

[0049] M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m은 0, 1 또는 2이고, n은 1, 2 또는 3이되,

[0050] 단, R^1 , R^2 , R^3 , R^8 , R^4 , R^7 , R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 H가 아니고,





[0052] 또한 단, 화학식 (G1) 로 나타내어지는 구조를 갖는 유기금속 착물이 제외되고,

[0053] 상기 식에서, Ar은 6 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 아릴 기를 나타내고,

[0054] A¹은 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기 중 임의의 하나를 나타내고,

[0055] A² 내지 A⁸은 각각 수소, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 기, 및 할로젠 기 중 임의의 하나를 나타내고,

[0056] M₁₀은 9족 원소 및 10족 원소의 금속을 나타내고,

[0057] L₁₀은 1가 음이온성 리간드를 나타내고,

[0058] 금속이 9족 원소인 경우, u는 2이고, 금속이 10족 원소인 경우, u는 1이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 본 발명의 화합물은 바람직하게는 $\lambda_{\text{최대}}$ 가 약 520 nm 초과, 특히 약 560 nm 초과, 매우 특히 약 600 nm 초과인 오렌지색 또는 적색 방출체이다. 디벤조[f,h] 퀴녹살린 화합물 또는 화합물들은 약 (0.62, 0.37) 내지 약 (0.68, 0.32)의 색 좌표, 특히 약 (0.63, 0.34) 내지 약 (0.68, 0.32)의 색 좌표, 매우 특히 약 (0.65, 0.35) 또는 (0.68, 0.32)의 NTSC 좌표를 가져야 한다.

[0060] 본 발명에 따르면, 금속 착물은 적어도 디벤조[f,h]-퀴녹살린 리간드를 포함하며, 즉, 이는 둘 또는 셋 또는 그 초과 디벤조[f,h] 퀴녹살린 리간드를 포함할 수 있다.

[0061] 용어 "리간드"는 금속성 이온의 배위권에 부착되는 분자, 이온 또는 원자를 의미하는 것으로 의도된다. 명사로 사용될 경우 용어 "착물"은 하나 이상의 금속성 이온 및 하나 이상의 리간드를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 용어 "기"는 화합물의 일부, 예컨대 유기 화합물에서의 치환기 또는 착물에서의 리간드를 의미하는 것으로 의도된다. 용어 "면 (facial)"은 3개의 "a" 기가 모두 인접하는, 즉 8면체의 하나의 삼각형 면의 모서리들에서 인접하는 8면체 구조를 갖는 착물 Ma₃b₃의 하나의 이성질체를 의미하는 것으로 의도된다. 용어 "자오선 (meridional)"은 2개가 서로 트랜스이도록, 즉 3개의 "a" 기가 3개의 동일평면 위치에 있도록 3개의 "a" 기가 3개의 위치를 차지하여, 배위권에 걸쳐 호를 형성하는 (이는 자오선으로서 생각될 수 있음), 8면체 구조를 갖는 착물 Ma₃b₃의 하나의 이성질체를 의미하는 것으로 의도된다. 장치에서의 층을 의미하기 위해 사용되는 경우, 어구 "에 인접하는"은 반드시 한 층이 또 다른 층 바로 옆에 있는 것을 의미하는 것은 아니다. 용어 "광활성"은 전계발광 및/또는 감광성을 나타내는 모든 물질에 대한 것이다.

[0062] 본 발명의 금속 착물은 적어도 하나의 리간드가 디벤조[f,h]퀴녹살린 화합물로부터 유도되는 것을 특징으로 한다. 적합한 디벤조[f,h]퀴녹살린 또는 그의 중간체는 공지되어 있거나 또는 공지된 절차에 따라 제조할 수 있다. 적합한 디벤조[f,h]퀴녹살린 및 그의 중간체의 합성은, 예를 들면, 문헌 [J.-P. Duan et al., Adv. Mat., 2003, 15, 224] 및 W02006/097419, 및 또한 이에 인용된 참고문헌에 기재되어 있다.

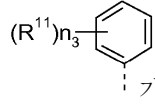
[0063] 금속 M은 Ir, Rh 및 Re, 및 또한 Pt 및 Pd로부터 선택되며, 여기서 Pt 및 Ir이 가장 바람직하다.

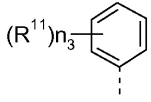
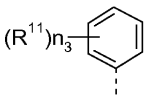
[0064] 바람직하게는 R³, R⁸, R⁴, R⁷, R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 하나가 H가 아니고, 특히 R³ 및 R⁸ 또는 R⁴ 및 R⁷ 또는 R⁵ 및 R⁶이 H가 아니다. 더욱 바람직하게는 R³ 및 R⁸ 또는 R⁴ 및 R⁷이 H가 아니고, 가장 바람직하게는 R⁴ 및 R⁷이 H가 아니다.

[0065] 바람직하게는 치환기 R³ 및 R⁸ 또는 R⁴ 및 R⁷ 또는 R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 하나가 H가 아니다. 더욱 바람직하게는 치

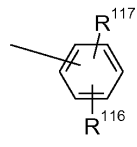
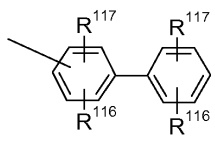
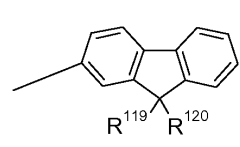
환기 R^3 및 R^8 또는 R^4 및 R^7 중 적어도 하나가 H가 아니고, 가장 바람직하게는 치환기 R^4 및 R^7 중 적어도 하나가 H가 아니다.

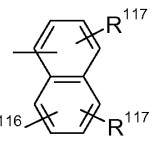
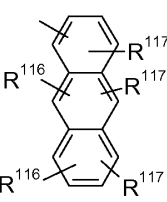
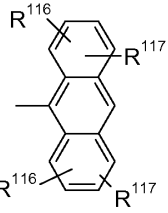
[0066] 본 발명의 일 실시양태에서 치환기 R^3 , R^8 , R^4 및 R^7 중 적어도 하나는 C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이다.

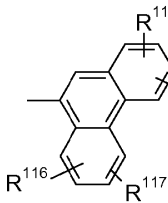
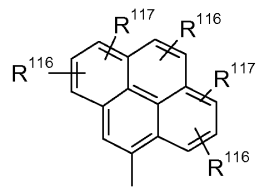
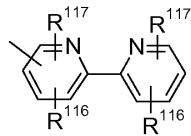
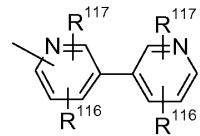
[0067] 본 발명의 일 실시양태에서 치환기 R^3 , R^8 , R^4 및 R^7 중 적어도 하나는  기이고, 여기서 n_3 은 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5이고, R^{11} 은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 알콕시 또는

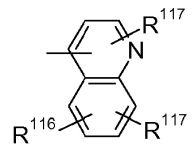
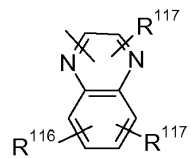
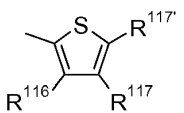
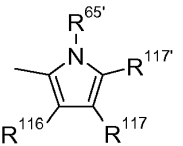
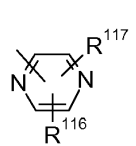
$NR^{25}R^{26}$ 이다. 바람직하게는 R^3 및 R^8 또는 R^4 및 R^7 이  기이다. 더욱 바람직하게는 R^4 및 R^7 이  기이다.

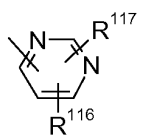
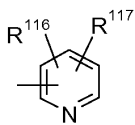
[0068] 본 발명의 일 실시양태에서 치환기 R^3 , R^8 , R^4 및 R^7 중 적어도 하나는 $-NR^{25}R^{26}$ 기이고, 여기서 R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 특히 페닐, 나프틸, 안트릴, 바이페닐릴, 2-플루오레닐, 페난트릴 또는 페릴레닐이고, 이는 임의로

치환될 수 있고, 예컨대 , , ,

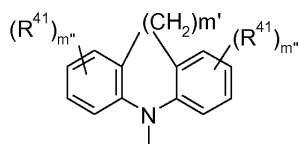
, , , ,

, , , ,

, , , , ,

 및 

[0071] 이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족



고리 또는 고리계, 예컨대 $(R^{41})_{m''}$ 를 형성하고, m' 는 0, 1 또는 2이고,

[0072] m'' 는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고,

[0073] R^{41} 은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기, C_1-C_{25} 알콕시 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$ 또는 $-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고 및/또는 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6-C_{24} 아릴 기 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있거나, 또는

[0074] 2개 이상의 R^{41} 기가 고리계를 형성하고,

[0075] R^{45} 는 H, C_1-C_{25} 알킬 기, C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C_6-C_{24} 아릴 기 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R^{41} 기로 치환될 수 있고,

[0076] $R^{45'}$ 는 H, C_1-C_{25} 알킬 기 또는 C_4-C_{18} 시클로알킬 기이고,

[0077] R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, $-CN$, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, $-C(=O)-R^{127}$, $-C(=O)OR^{127}$, 또는 $-C(=O)NR^{127}R^{126}$ 이거나, 또는

[0078] 서로 이웃하는 치환기 R^{116} , R^{117} 및 $R^{117'}$ 가 고리를 형성할 수 있고,

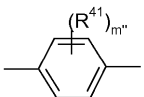
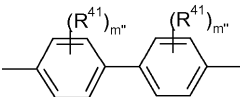
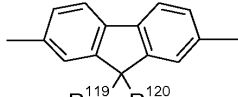
[0079] R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 C_7-C_{25} 아르알킬이거나, 또는

[0080] R^{119} 및 R^{120} 이 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$ 의 기를 형성하고, 여기서 R^{121} 및 R^{122} 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, 또는 C_2-C_{20} 헤테로아릴, 또는 G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴이거나, 또는

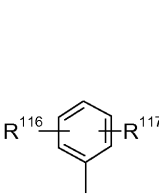
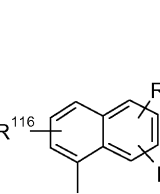
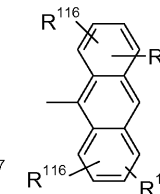
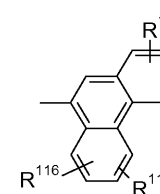
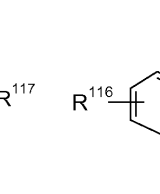
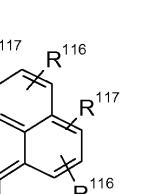
[0081] R^{119} 및 R^{120} 이 함께 5 또는 6 원 고리를 형성하고, 이는 C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아르알킬, 또는 $-C(=O)-R^{127}$ 로 임의로 치환될 수 있고,

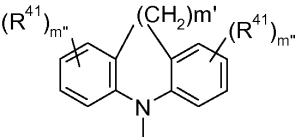
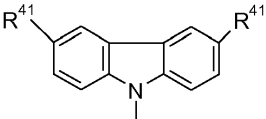
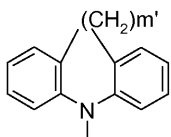
[0082] R^{126} 및 R^{127} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 $-O-$ 가 개재된 C_1-C_{18} 알킬이고,

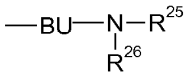
- [0083] D는 $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{NR}^{65}-$, $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}-$, $-\text{POR}^{72}-$, $-\text{CR}^{63}=\text{CR}^{64}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 이고,
- [0084] E는 $-\text{OR}^{69}$, $-\text{SR}^{69}$, $-\text{NR}^{65}\text{R}^{66}$, $-\text{COR}^{68}$, $-\text{COOR}^{67}$, $-\text{CONR}^{65}\text{R}^{66}$, $-\text{CN}$ 또는 할로젠이고,
- [0085] G는 E 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0086] R^{63} , R^{64} , R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 H; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이거나, 또는
- [0087] R^{65} 및 R^{66} 이 함께 5 또는 6 원 고리를 형성하고,
- [0088] R^{67} 및 R^{68} 은 서로 독립적으로 H; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0089] R^{69} 는 H; $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이고,
- [0090] R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이고,
- [0091] R^{72} 는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴이다.

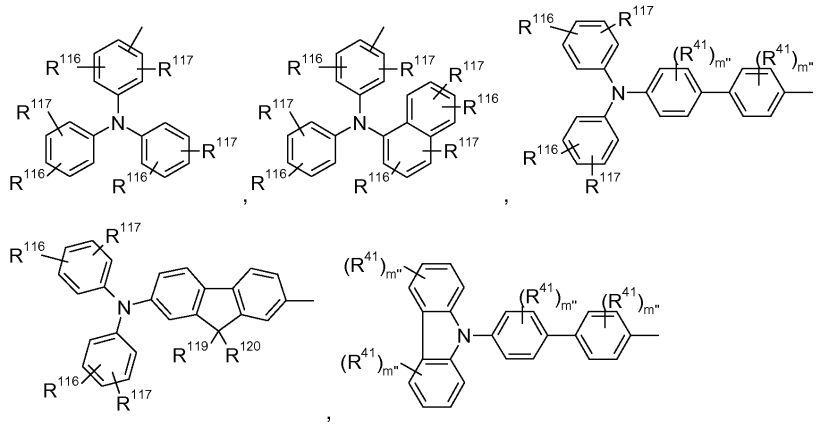
- [0092] BU는 가교 단위, 예컨대, ,  또는  이고, 여기서 R^{119} , R^{120} , R^{41} 및 m"는 앞서 정의된 바와 같다.

- [0093] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로

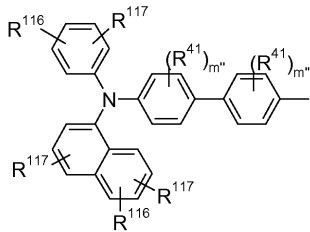
- [0094] , , , ,  또는  이고, R^{116} 및 R^{117} 은 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알콕시이다.

- [0095]  의 예로는  (R^{41} 은 H 또는 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬임) 및  ($m' = 2$)가 있다.

- [0096]  기의 예를 아래에 나타냈다:



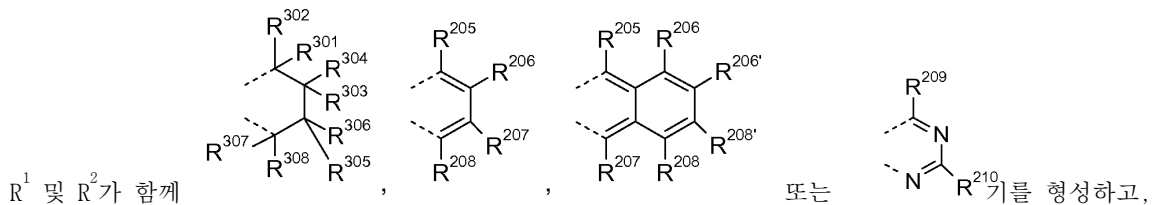
및



, 여기서 R^{41} , R^{116} , R^{117} , R^{119} , R^{120} 및 m 는 앞서 정의된 바와 같다.

[0099] R^1 , $R^{1'}$ 및 R^2 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클

로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, $\text{---BU---N---R}^{25}$
 R^{26} 또는 CN이거나, 또는



[0101] $R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205} , R^{206} , R^{207} , R^{208} , R^{209} 및 R^{210} 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시 또는 C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴이고,

[0102] R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} 및 R^{308} 이 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_{18} 알킬이고,

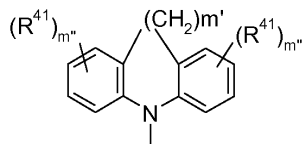
[0103] R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$ 이고,

[0104] R^4 , R^7 , $R^{4'}$ 및 $R^{7'}$ 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $\text{---NR}^{25}\text{R}^{26}$ 이고,

[0105] R^5 , R^6 , $R^{5'}$ 및 $R^{6'}$ 가 H이고,

[0106] R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는

-O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이거나, 또는 R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계



를 형성하고, m'', m' 및 R⁴¹이 하기에 정의된 바와 같고,

[0107] E가 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR^{25'}R^{26'}, CN 또는 F이고, G가 E, CF₃, C₁-C₁₈알킬 또는 C₂-C₁₈알케닐이고,

[0108] M이 Pd, Rh 또는 Re, 특히 Pt 또는 Ir이고,

[0109] L이 두자리 리간드이고,

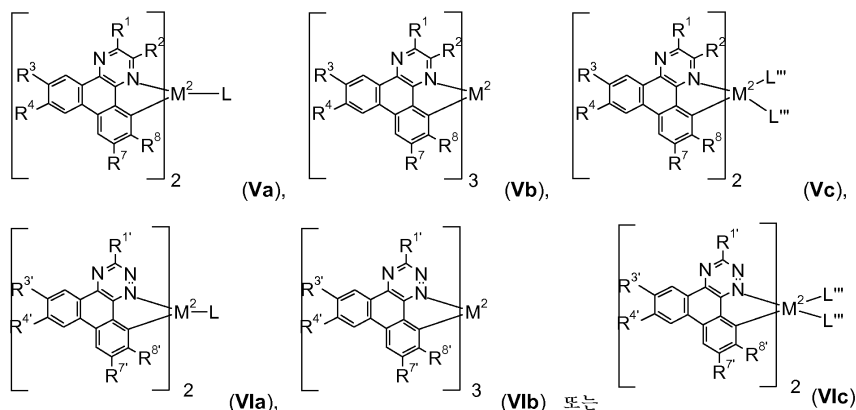
[0110] M이 Pd 또는 Pt인 경우, m이 0 또는 1이고, n이 1 또는 2이고,

[0111] M이 Rh, Ir 또는 Re인 경우, m이 0, 1 또는 2이고, n이 1, 2 또는 3이고,

[0112] R²⁹; R²⁹; R^{25'} 및 R^{26'}가 청구항 제1항에서 정의된 바와 같되,

[0113] 단, R³, R⁸, R⁴ 및 R⁷ 중 적어도 하나가 H가 아닌 화학식 I 또는 II의 화합물이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R³ 및 R⁸, 또는 R⁴ 및 R⁷이 H가 아니고, 가장 바람직하게는 R⁴ 및 R⁷이 H가 아니다.

[0114] 바람직한 실시양태에서 본 발명은 하기 화학식 (Va), 화학식 (Vb), 화학식 (Vc), 화학식 (VIa), 화학식 (VIb) 또는 화학식 (VIc)의 구조를 갖는 화합물, 또는 하기 화학식 (VIIa), 화학식 (VIIb), 화학식 (VIIIa) 또는 화학식 (VIIIb)의 구조를 갖는 청구항 제1항에 따른 화합물에 관한 것이다.



[0115]

[0116] 상기 식에서,

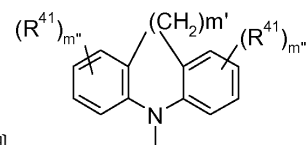
[0117] R¹, R^{1'} 및 R²는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C₅-C₁₂시클로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴 또는 CN이고,

[0118] R³, R⁸, R^{3'} 및 R^{8'}는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 -NR²⁵R²⁶이고,

[0119] R⁴, R⁷, R^{4'} 및 R^{7'}는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN, -NR²⁵R²⁶이고,

[0120] R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬, 또는

-O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이거나, 또는



[0121] R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계를 형성하고, m'는 0, 1 또는 2이고,

[0122] m"는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3, 특히 0, 1 또는 2이고, 매우 특히 0 또는 1이고,

[0123] R⁴¹은 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, Cl, F, CN, N(R⁴⁵)₂, C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기, C₁-C₂₅알콕시 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 -NR⁴⁵-, -O-, -S- 또는 -C(=O)-O-로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C₆-C₂₄아릴 기 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R⁴¹ 기로 치환될 수 있거나, 또는

[0124] 2개 이상의 R⁴¹ 기가 고리계를 형성하고,

[0125] R⁴⁵는 H, C₁-C₂₅알킬 기, C₄-C₁₈시클로알킬 기이고, 여기서 서로 이웃하지 않는 1개 이상의 탄소 원자가 -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/거나, 여기서 1개 이상의 수소 원자가 F, C₆-C₂₄아릴 기 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 기로 대체될 수 있고, 여기서 1개 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/거나, 이는 1개 이상의 비-방향족 R⁴¹ 기로 치환될 수 있고,

[0126] R^{45'}는 H, C₁-C₂₅알킬 기 또는 C₄-C₁₈시클로알킬 기이고,

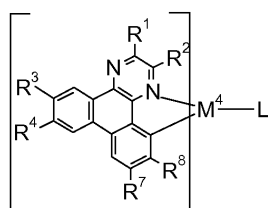
[0127] E는 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR^{25'}R^{26'}, CN 또는 F이고, G는 E, CF₃, C₁-C₁₈알킬 또는 C₂-C₁₈알케닐이고,

[0128] R²⁹; R²⁹; R^{25'} 및 R^{26'}는 청구항 제1항에서 정의된 바와 같고,

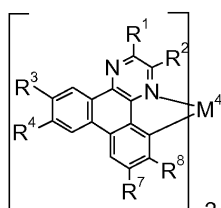
[0129] M²는 Rh 또는 Re, 특히 Ir이고,

[0130] L은 두자리 리간드이고,

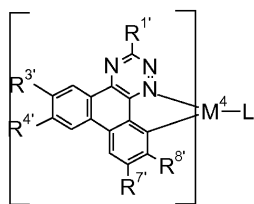
[0131] L'"는 한자리 리간드이고;



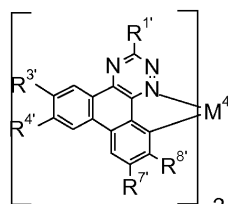
(VIIa),



2 (VIIb),



(VIIIa) 또는



2 (VIIIb)

[0132]

[0133] 상기 식에서, M⁴는 Pd 또는 Pt이고, L, R¹, R², R^{1'}, R³, R⁴, R^{3'}, R^{4'}, R⁷, R⁸, R^{7'} 및 R^{8'}는 앞서 정의된 바와

같다.

[0134] R^2 는 H이고,

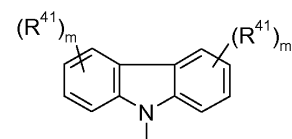
[0135] R^1 및 $R^{1'}$ 는 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G

로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, $\text{---BU---N} \begin{matrix} \text{---} R^{25} \\ | \\ R^{26} \end{matrix}$ 또는 CN이고,

[0136] R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; 또는 $\text{---NR}^{25}R^{26}$ 이고,

[0137] R^4 , R^7 , R^4 및 R^7 은 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시; 또는 $\text{---NR}^{25}R^{26}$ 이고,

[0138] R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로; C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시 또는 C_1 - C_{18} 알킬이거나, 또는



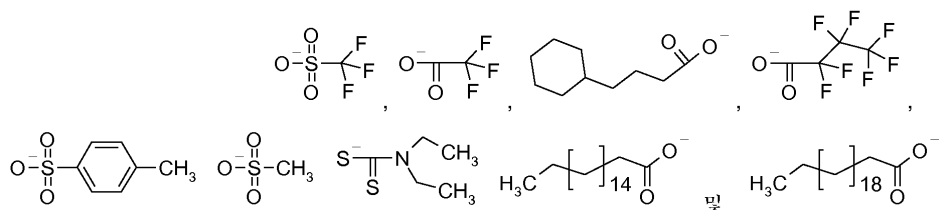
[0139] R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리계 형성하고, 여기서 G, R^{41} 및 m은 앞서 정의된 바와 같고,

[0140] M^4 는 Pd, 특히 Pt이고,

[0141] M^2 는 Ir이고,

[0142] L은 두자리 리간드이다.

[0143] 한자리 리간드는 바람직하게는 1가 음이온성이다. 이러한 리간드는 배위기, 예컨대 알콕사이드, 카르복실레이트, 티오키르복실레이트, 디티오키르복실레이트, 술포네이트, 티올레이트, 카르바메이트, 디티오키르바메이트, 티오키르바존 음이온, 술포아미드 음이온 등과 함께 배위 원자로서 O 또는 S를 가질 수 있다. 몇몇 경우에서, β -에놀레이트와 같은 리간드는 한자리 리간드로서 작용할 수 있다. 또한, 한자리 리간드는 배위 음이온, 예컨대 할라이드, 니트레이트, 술포이트, 핵사할로안티모네이트 등일 수 있다. 적합한 한자리 리간드의 예를 아래에 나타낸다:



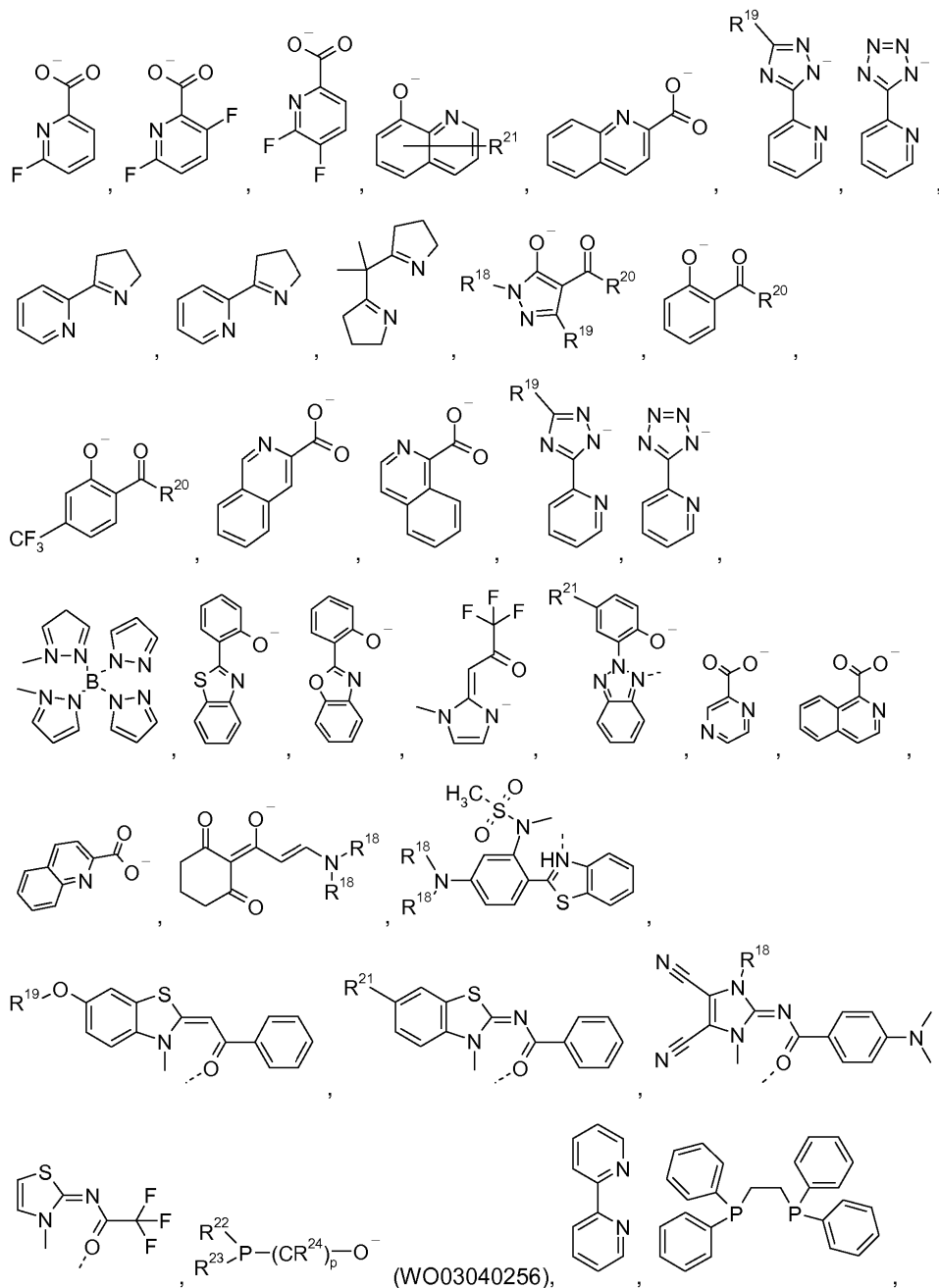
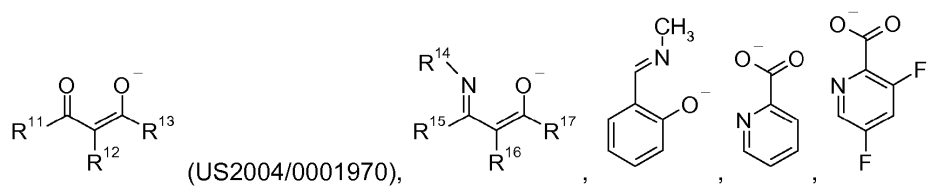
[0144]

[0145] 일반적으로, 한자리 리간드는 시중에서 입수가가능하다.

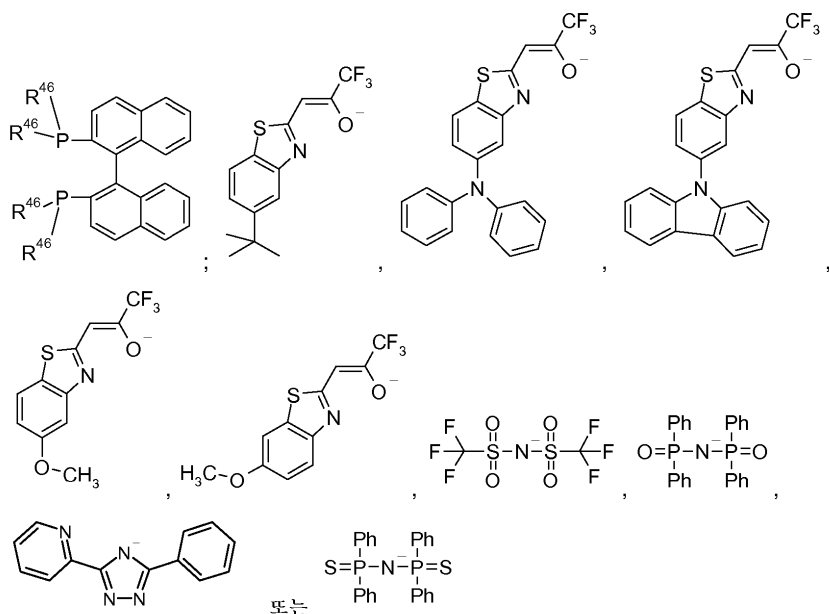
[0146] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 리간드는 (1가 음이온성) 두자리 리간드이다. 일반적으로 이들 리간드는 배위 원자로서 N, O, P 또는 S를 가지며, 이리듬에 배위하는 경우 5- 또는 6-원 고리를 형성한다. 적합한 배위기에는 아미노, 이미노, 아미도, 알콕사이드, 카르복실레이트, 포스피노, 티올레이트 등이 포함된다. 이들 리간드에 대한 적합한 모 화합물의 예에는 β -디카르보닐 (β -에놀레이트 리간드), 및 그의 N 및 S 유사체; 아미노

카르복실산 (아미노카르복실레이트 리간드); 피리딘 카르복실산 (이미노카르복실레이트 리간드); 살리실산 유도체 (살리실레이트 리간드); 히드록시퀴놀린 (히드록시퀴놀리네이트 리간드) 및 그의 S 유사체; 및 디아릴포스포노알칸올 (디아릴포스포노알콕사이드 리간드)이 포함된다.

상기 두자리 리간드 L의 예는



[0149]



[0150] 또한, 이며,

[0151] 여기서

[0152] R¹¹ 및 R¹⁵는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈알킬, C₆-C₁₈아릴, C₂-C₁₀헤테로아릴 또는 C₁-C₈퍼플루오로알킬이고,

[0153] R¹² 및 R¹⁶은 서로 독립적으로 수소, C₆-C₁₈아릴 또는 C₁-C₈알킬이고,

[0154] R¹³ 및 R¹⁷은 서로 독립적으로 수소, C₁-C₈알킬, C₆-C₁₈아릴, C₂-C₁₀헤테로아릴, C₁-C₈퍼플루오로알킬 또는 C₁-C₈알콕시이고,

[0155] R¹⁴는 C₁-C₈알킬, C₆-C₁₀아릴 또는 C₇-C₁₁아르알킬이고,

[0156] R¹⁸는 C₆-C₁₀아릴이고,

[0157] R¹⁹는 C₁-C₈알킬, C₁-C₈퍼플루오로알킬이고,

[0158] R²⁰은 C₁-C₈알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고,

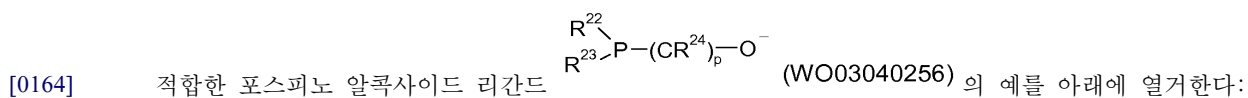
[0159] R²¹은 수소, C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시 (이는 부분적으로 또는 완전히 불소화될 수 있음)이고,

[0160] R^{22} 및 R^{23} 은 서로 독립적으로 $C_q(H+F)_{2q+1}$ 또는 $C_6(H+F)_5$ 이고,

[0161] R^{24} 는 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, H 또는 $C_q(H+F)_{2q+1}$ 로부터 선택되고,

[0162] q 는 1 내지 24의 정수이고, p 는 2 또는 3이고,

[0163] R⁴⁶은 C₁-C₈알킬, C₆-C₁₈아릴, 또는 C₁-C₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이다.

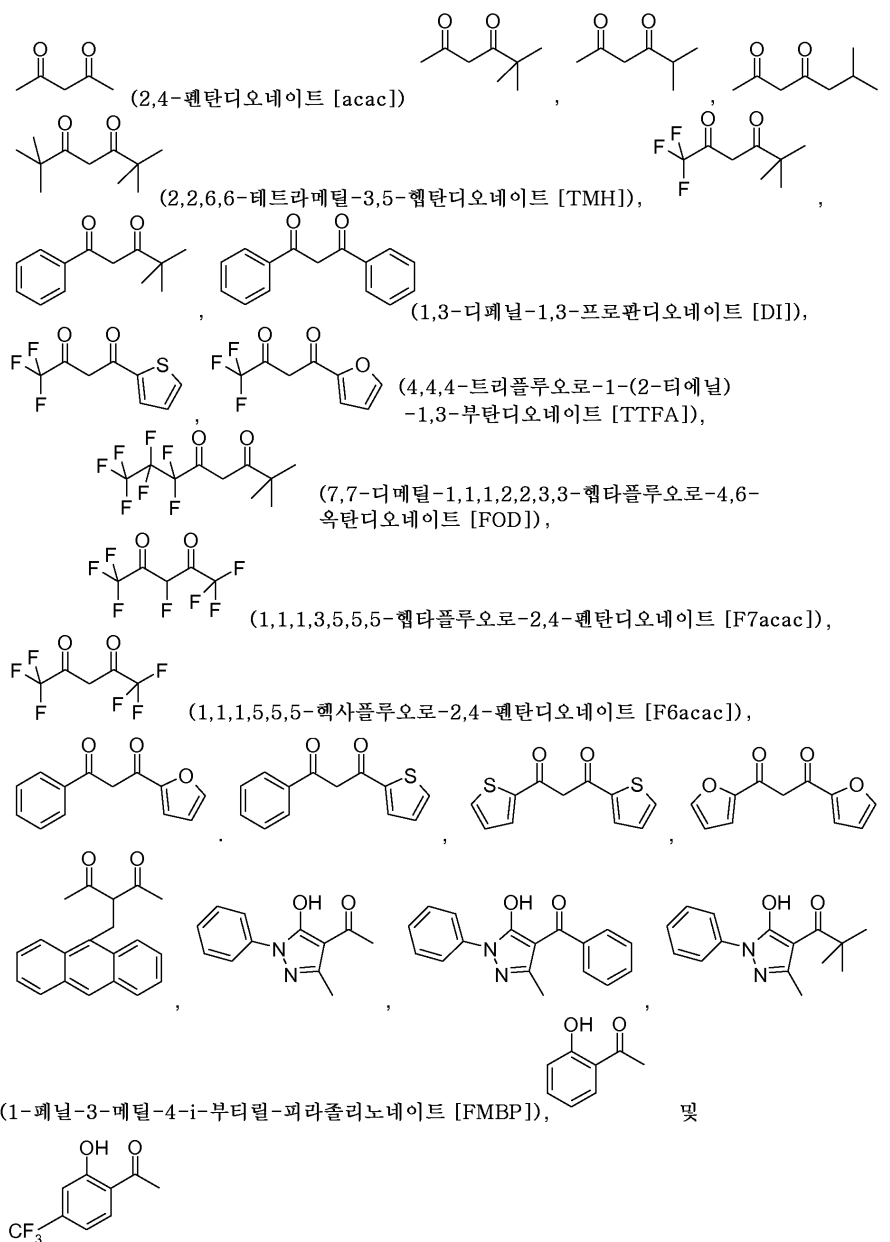


[0165] 3-(디페닐포스피노)-1-옥시프로판 [dpp0]

[0166] 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2-(디페닐포스포)-에톡사이드 [tfmdpeO].

[0167]

특히 적합한 화합물 HL,
$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}^{11} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{R}^{13} \\ | \\ \text{R}^{12} \end{array}$$
 (이로부터 리간드 L이 유도됨)의 예에는 하기 화합물이 포함된다:



[0168]

[0169]

히드록시퀴놀린 모 화합물, HL은 알킬 또는 알콕시 기와 같은 기로 치환될 수 있으며, 이는 부분적으로 또는 완전히 불소화될 수 있다. 일반적으로, 이들 화합물은 시중에서 입수가 가능하다. 적합한 히드록시퀴놀리네이트 리간드, L의 예에는 하기 화합물이 포함된다:

[0170]

8-히드록시퀴놀리네이트 [8hq]

[0171]

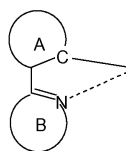
2-메틸-8-히드록시퀴놀리네이트 [Me-8hq]

[0172]

10-히드록시벤조퀴놀리네이트 [10-hbq].

[0173]

본 발명의 추가의 실시양태에서 두자리 리간드 L은 화학식



의 리간드이며, 여기서

[0174]

고리 A,  는 임의로 헤테로원자를 함유할 수 있는 임의로 치환된 아릴 기를 나타내고,

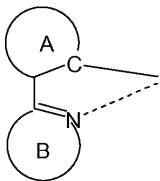
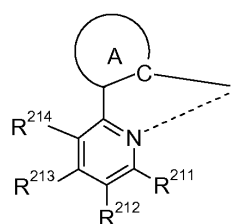
[0175]

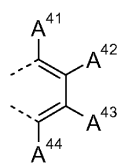
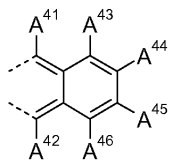
고리 B,  는 임의로 추가의 헤테로원자를 함유할 수 있는 임의로 치환된 질소 함유 아릴 기를 나타내거나, 또는 고리 A가 고리 A에 결합된 고리 B와 함께 취하여져 고리를 형성할 수 있다.

[0176]

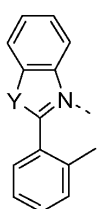
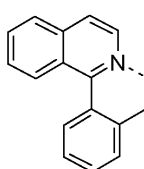
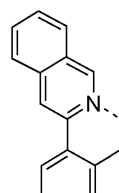
바람직한 고리 A에는 페닐 기, 치환된 페닐 기, 나프틸 기, 치환된 나프틸 기, 푸릴 기, 치환된 푸릴 기, 벤조푸릴 기, 치환된 벤조푸릴 기, 티에닐 기, 치환된 티에닐 기, 벤조티에닐 기, 치환된 벤조티에닐 기 등이 포함된다. 치환된 페닐 기, 치환된 나프틸 기, 치환된 푸릴 기, 치환된 벤조푸릴 기, 치환된 티에닐 기 및 치환된 벤조티에닐 기 상의 치환기에는 C_1-C_{24} 알킬 기, C_2-C_{24} 알케닐 기, C_2-C_{24} 알키닐 기, 아릴 기, 헤테로아릴 기, C_1-C_{24} 알콕시 기, C_1-C_{24} 알킬티오 기, 시아노 기, C_2-C_{24} 아실 기, C_1-C_{24} 알킬옥시카르보닐 기, 니트로 기, 할로젠 원자, 알킬렌디옥시 기 등이 포함된다.

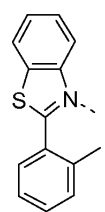
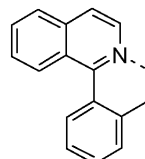
[0177]

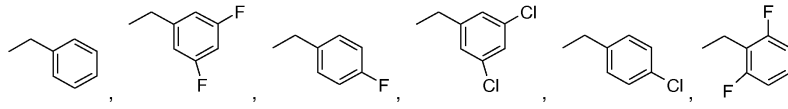
상기 실시양태에서 두자리 리간드  는 바람직하게는 화학식  의 기이고, 여기서 R^{211} , R^{212} , R^{213} 및 R^{214} 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{24} 알킬, C_2-C_{24} 알케닐, C_2-C_{24} 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, 시아노, 아실, 알킬옥시카르보닐, 니트로 기 또는 할로젠 원자이고, 고리 A는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기이거나, 또는 고리 A가 고리 A에 결합되어 있는 피리딜 기와 함께 취하여져 고리를 형성하고, R^{211} , R^{212} , R^{213} 및 R^{214} 로 나타내어지는 알킬 기, 알케닐 기, 알키닐 기, 아릴 기, 헤테로아릴 기, 알콕시 기, 알킬티오 기, 아실 기 및 알킬옥시카르보닐 기는 치환될 수 있거나, 또는 R^{213} 및 R^{214} 또는

R^{212} 및 R^{213} 이 화학식  또는  의 기이고, 여기서 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} 및 A^{46} 은 앞서 정의된 바와 같다.

[0178]

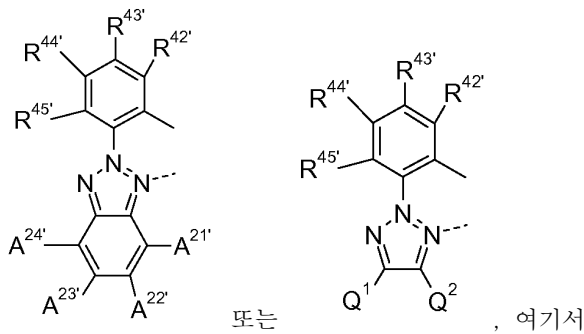
상기 두자리 리간드 L의 바람직한 계열의 예는 화학식 ,  또는  의 화합물,

특히  또는  의 화합물이며, 여기서 Y는 S, O, NR^{200} (여기서, R^{200} 은 C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, 임의로 치환된 C_6-C_{10} 아릴, 특히 페닐임), $-(CH_2)_r-Ar$ (여기서, Ar은 임의로 치환된 C_6-C_{10} 아릴, 특히



임), $-(CH_2)_r X^{20}$ 기 (여기서, r' 는 1 내지 5의 정수이고, X^{20} 은 할로젠, 특히 F 또는 Cl; 히드록시, 시아노, $-O-C_1-C_4$ 알킬, 디(C_1-C_4 알킬)아미노, 아미노 또는 시아노임); $-(CH_2)_r OC(O)(CH_2)_{r''} CH_3$ 기 (여기서, r 은 1 또는 2이며, r'' 는 0 또는 1임); , $-NH-$ Ph, $-C(O)CH_3$, $-CH_2-O-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$ 또는  이다.

[0179] 또다른 바람직한 계열의 리간드 L은 W006/000544에 기재되어 있으며, 이 중 하기 화합물이 본 발명에 따라 유리하게 사용될 수 있다:

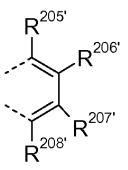


[0181] Q^1 및 Q^2 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{24} 알킬 또는 C_6-C_{18} 아릴이고, $A^{21'}$ 는 수소이고,

[0182] $A^{22'}$ 는 수소 또는 C_6-C_{10} 아릴이고,

[0183] $A^{23'}$ 는 수소 또는 C_6-C_{10} 아릴이고,

[0184] $A^{24'}$ 는 수소이거나, 또는

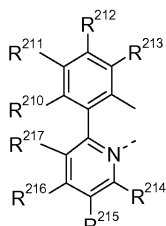
[0185] $A^{23'}$ 및 $A^{24'}$, 또는 $A^{23'}$ 및 $A^{24'}$ 가 함께  기를 형성하고, 여기서 $R^{205'}$, $R^{206'}$, $R^{207'}$ 및 $R^{208'}$ 는 서로 독립적으로 H 또는 C_1-C_8 알킬이고,

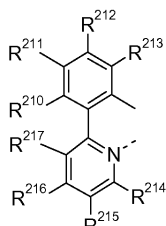
[0186] $R^{42'}$ 는 H, F, C_1-C_4 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_4 퍼플루오로알킬이고,

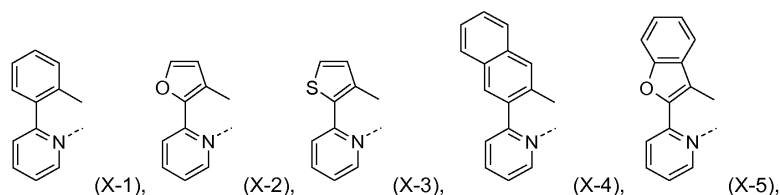
[0187] $R^{43'}$ 는 H, F, C_1-C_4 알킬, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_4 퍼플루오로알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이고,

[0188] $R^{44'}$ 는 H, F, C_1-C_4 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_4 퍼플루오로알킬이고,

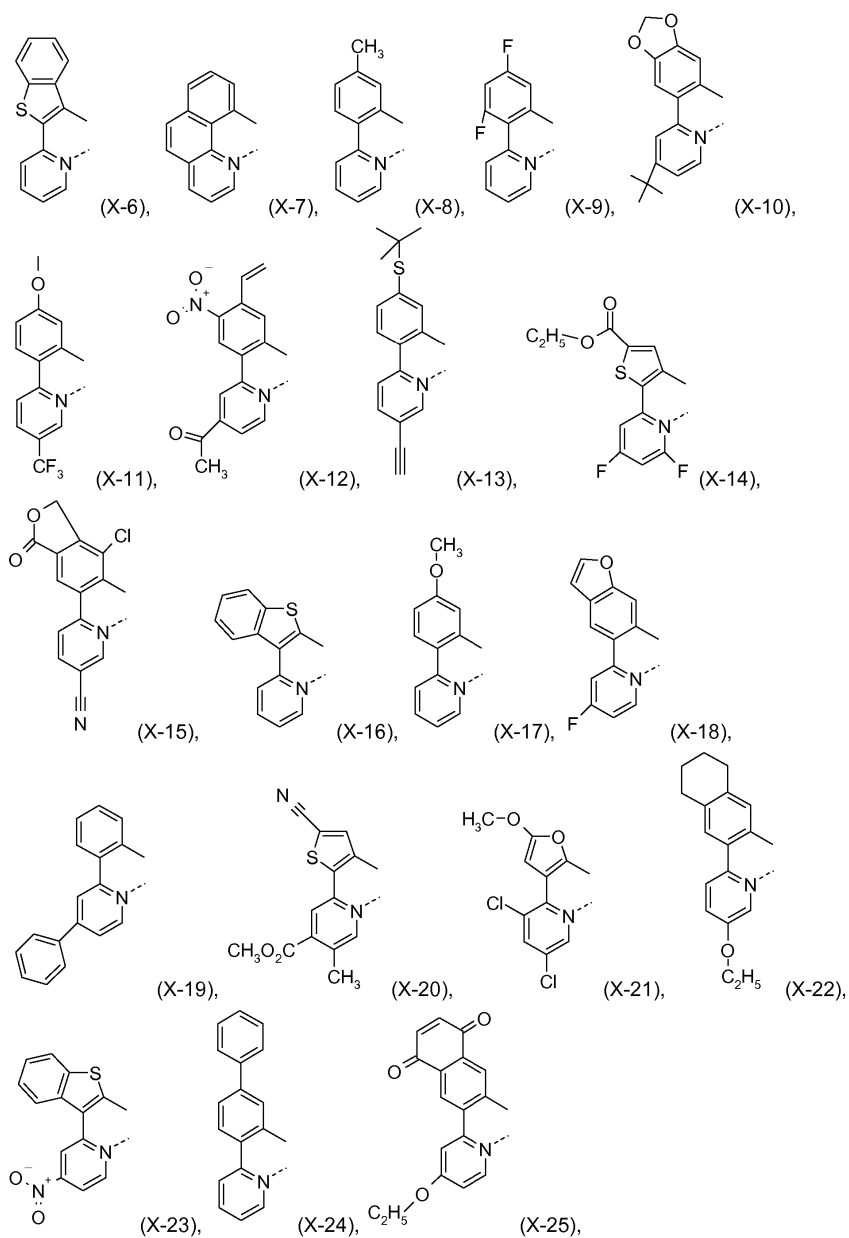
[0189] $R^{45'}$ 는 H, F, C_1-C_4 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_4 퍼플루오로알킬이다.



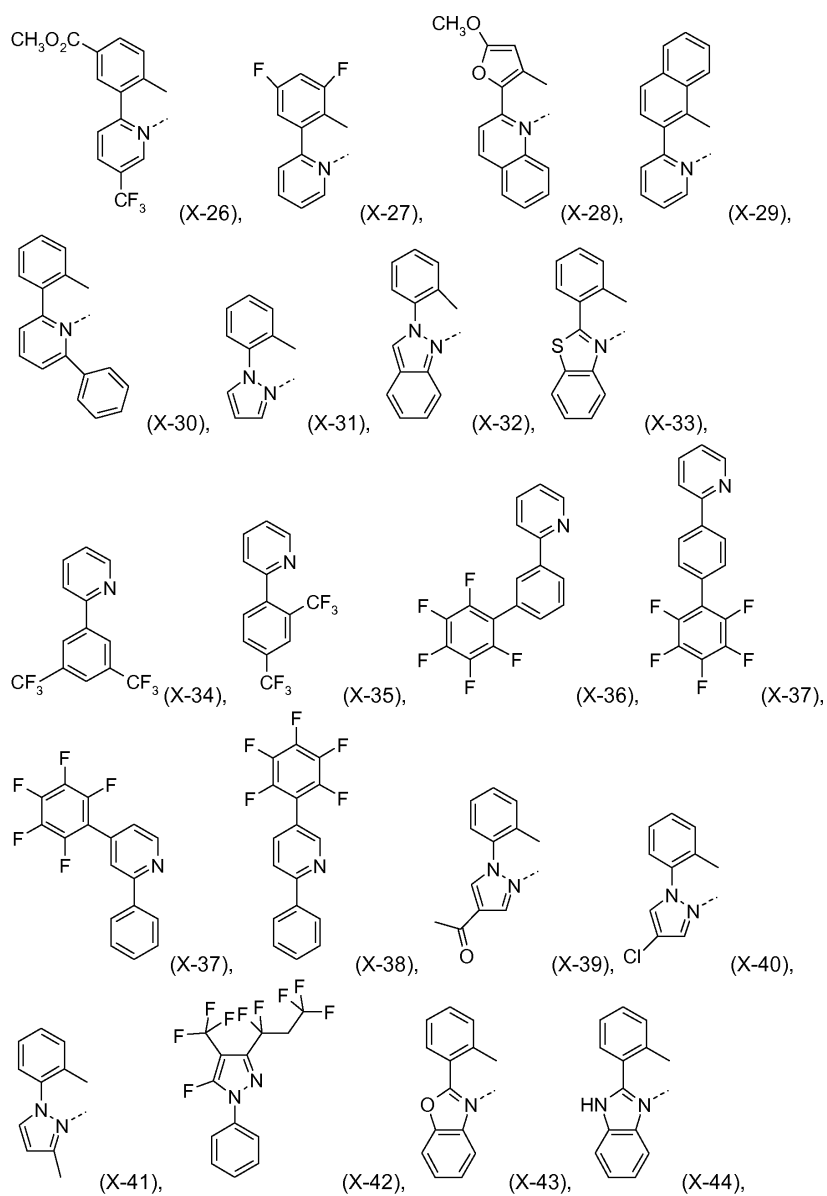
- [0190] 또다른 바람직한 계열의 두자리 리간드 L은 화학식 의 화합물이고, 여기서 R²¹⁴는 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl; C₁-C₄알킬, C₁-C₄퍼플루오로알킬, C₁-C₄알콕시, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐이고,
- [0191] R²¹⁵는 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl; C₁-C₄알킬, C₁-C₄퍼플루오로알킬, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,
- [0192] R²¹⁶은 수소, C₁-C₄알킬, C₁-C₄퍼플루오로알킬, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,
- [0193] R²¹⁷은 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 시아노, C₁-C₄알킬, C₁-C₄퍼플루오로알킬, C₁-C₄알콕시, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐이고,
- [0194] R²¹⁰은 수소이고,
- [0195] R²¹¹은 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 시아노, C₁-C₄알킬, C₁-C₄알콕시, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실라닐, 특히 트리(메틸)실라닐, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,
- [0196] R²¹²는 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 히드록시, 머캅토, 아미노, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, C₁-C₄알콕시, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, -S-C₁-C₄알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실록사닐, 임의로 치환된 -O-C₆-C₁₀아릴, 특히 페녹시, 시클로헥실, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,
- [0197] R²¹³은 수소, 니트로, 시아노, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실라닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 페닐이다.
- [0198] 두자리 리간드 L의 구체적인 예는 하기 화합물 (X-1) 내지 (X-57)이다:



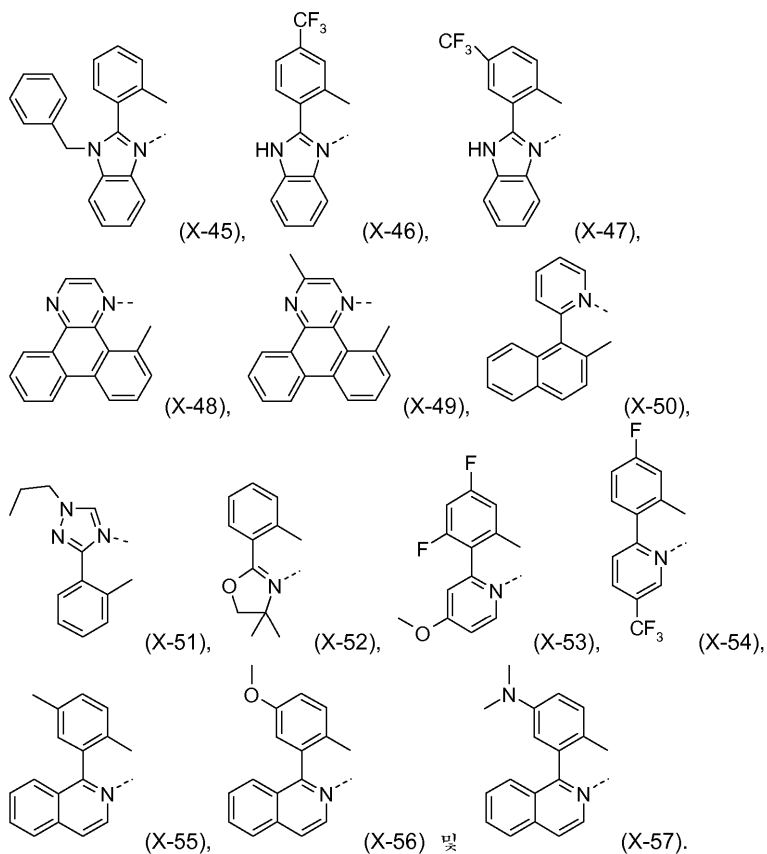
[0199]



[0200]



[0201]



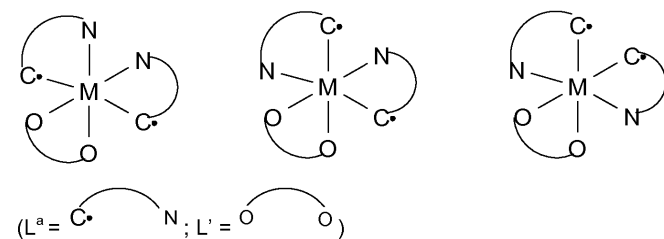
[0202]

[0203]

금속 착물 (L^a)₂IrL'의 경우 하기 세 가지의 이성질체가 존재할 수 있다.

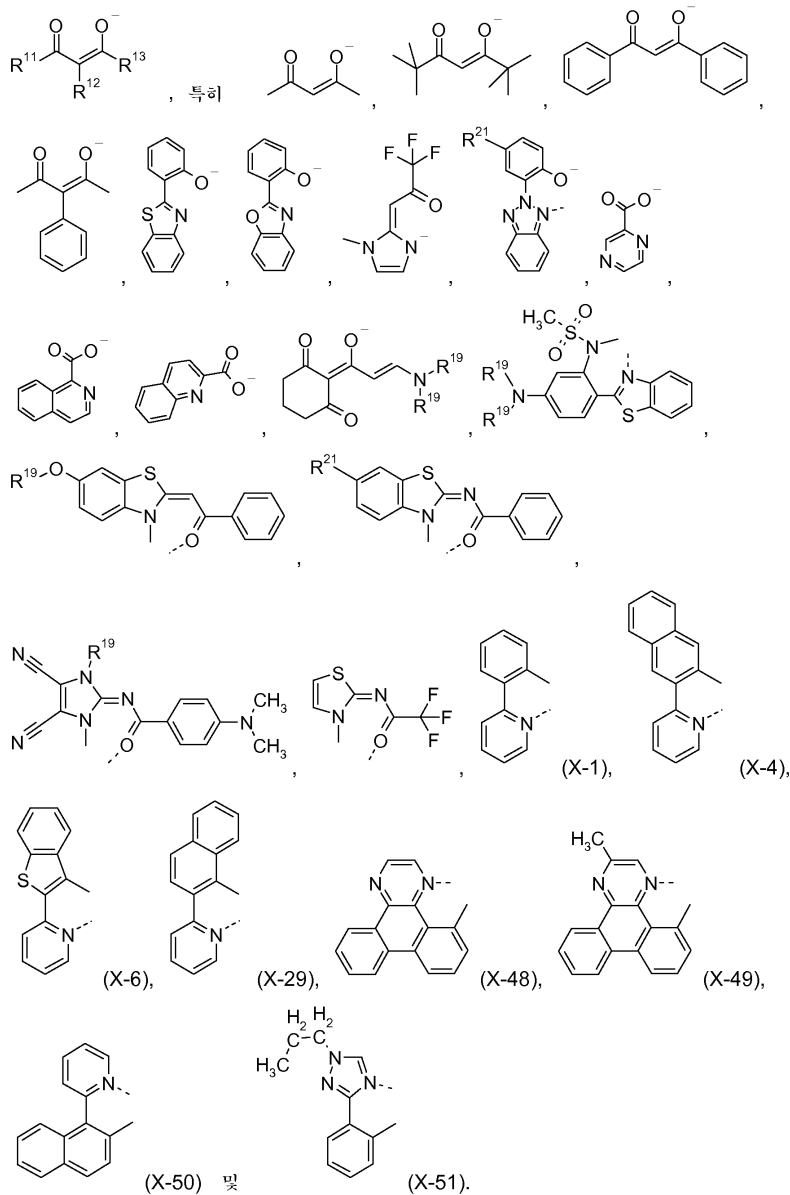
[0204]

[0205]



몇몇 경우에서 이성질체의 혼합물을 얻는다. 종종, 혼합물을 개별 이성질체로의 분리 없이 사용할 수 있다. 이성질체는 문헌 [A. B. Tamayo et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7377-7387]에 기재된 것과 같은 통상적인 방법에 의해 분리할 수 있다.

[0206] 현재 가장 바람직한 리간드 L을 아래에 열거한다:

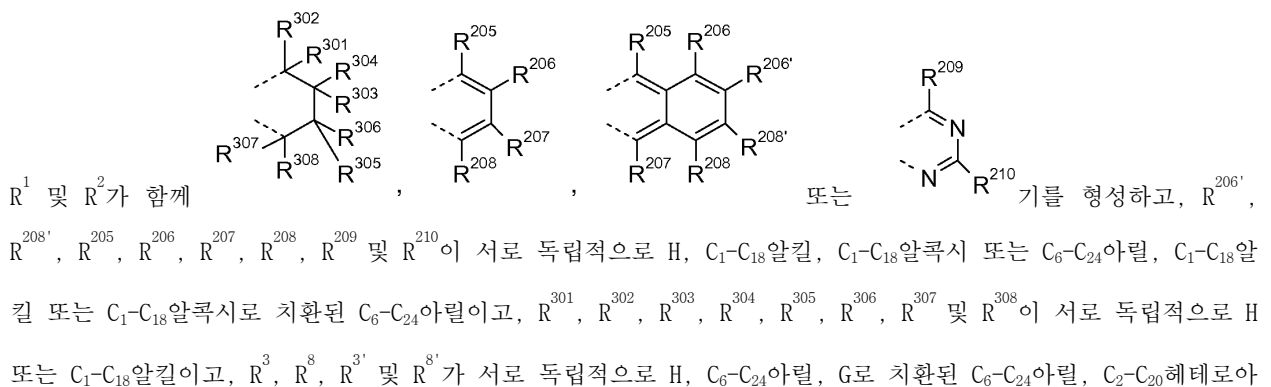


[0207]

[0208] 바람직한 실시양태에서 본 발명은 M^2 가 Rh 또는 Re, 특히 Ir이고,

[0209] R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴 또는 CN이거나, 또는

[0210]



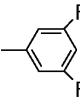
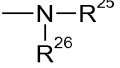
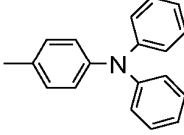
릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN 또는 -NR^{25, 26}이고,

[0211] R⁴ 및 R⁷이 서로 독립적으로 H, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아릴알킬, CN, -NR^{25, 26}이고,

[0212] R²⁵ 및 R²⁶이 서로 독립적으로 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-가 개재된 C₁-C₁₈알킬이고,

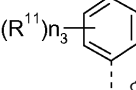
[0213] E가 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR^{25, 26}, -CF₃, -CN, F이고, G가 E, C₁-C₁₈알킬 또는 C₂-C₁₈알케닐이고, L이 두자리 리간드인 화학식 Va 또는 Vb에 관한 것이다.

[0214] 특히 바람직한 실시양태에서 R¹은 H, C₁-C₁₀알킬, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥

실, 페닐 (이는 1 내지 5회 F로 치환 (예컨대 , ,  및 )되거나, CF₃로 치환 (예컨대 )되거나,  로 치환 (예컨대 )될 수 있음)이고, R²는 H 또는 CH₃이다.

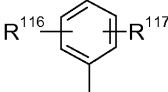
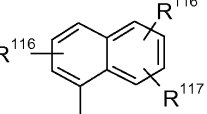
[0215] 상기 실시양태에서 R⁴ 및 R⁷이 서로 독립적으로 H, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O-가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR^{25, 26}인 화합물이 더욱 더 바람직하다.

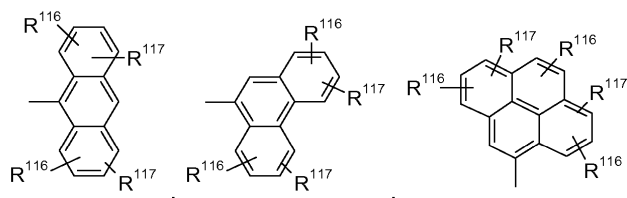
[0216] 상기 실시양태에서 M²가 Ir이고,

[0217] R¹이 H, C₁-C₁₈알킬, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실,  이고, 여기서 n₃이 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R¹¹이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C₁-C₂₅알킬, C₁-C₂₅알콕시, -NR^{25, 26}, F 또는 CF₃이고,

[0218] R²가 H 또는 CH₃이고,

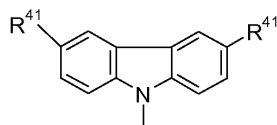
[0219] R⁴ 및 R⁷이 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O-가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR^{25, 26}이고,

[0220] R²⁵ 및 R²⁶이 서로 독립적으로 , ,

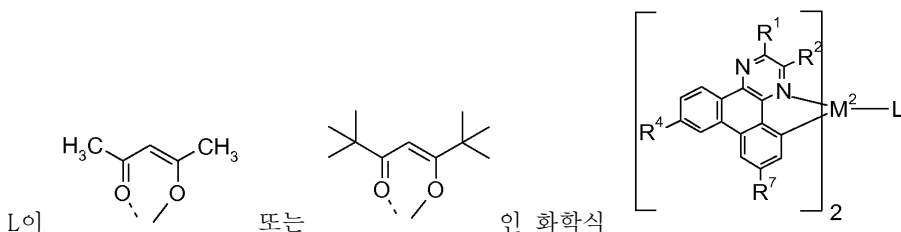


[0221]

또는 이고, R^{116} 및 R^{117} 이 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1 - C_{25} 알킬, 또는 C_1 - C_{25} 알콕시이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이 결합되어



있는 질소 원자와 함께 화학식 의 기를 형성하고, R^{41} 이 H 또는 C_1 - C_{25} 알킬이고,



[0222]

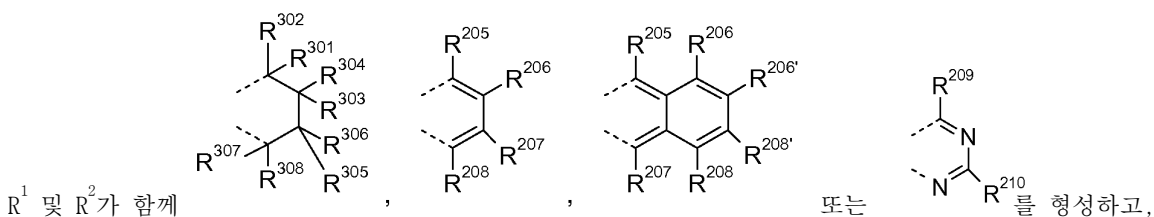
L이 또는 인 화학식 의 화합물이 가장 바람직하다.

[0223]

또다른 바람직한 실시양태에서 본 발명은 M^4 가 Pd, 특히 Pt이고,

[0224]

R^1 및 R^2 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, 또는 CN이거나, 또는



[0225]

R^1 및 R^2 가 함께 , , 또는 를 형성하고,

[0226]

$R^{206'}$, $R^{208'}$, R^{205} , R^{206} , R^{207} , R^{208} , R^{209} 및 R^{210} 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 알콕시 또는 C_6 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴이고,

[0227]

R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} 및 R^{308} 이 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_{18} 알킬이고, R^3 , R^8 , $R^{3'}$ 및 $R^{8'}$ 가 서로 독립적으로 H, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, C_1 - C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

[0228]

R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, C_2 - C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2 - C_{20} 헤테로아릴, C_2 - C_{18} 알케닐, E로 치환되고/되거나 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알콕시, C_7 - C_{25} 아릴알킬, CN, $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

[0229]

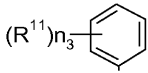
R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴; C_1 - C_{18} 알킬; 또는 -O-가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬이고,

[0230]

E가 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26'}$ 이고, G가 E, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_2 - C_{18} 알케닐이고, L이 두자리 리간드인 화학식 VIIa 또는 VIIb의 화합물에 관한 것이다.

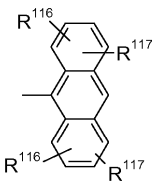
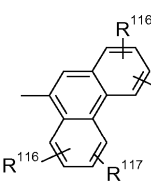
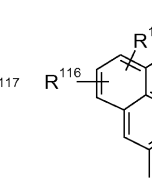
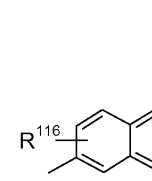
[0231] 상기 실시양태에서 R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O-가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR²⁵R²⁶인 화합물이 더욱 더 바람직하다.

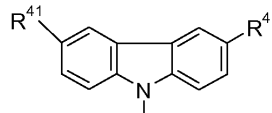
[0232] 상기 실시양태에서 M⁴가 Pt이고,

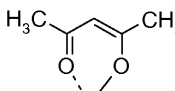
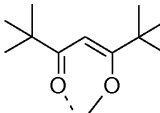
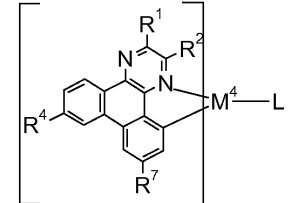
[0233] R^1 이 H, C₁-C₁₈알킬, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실, 이고, 여기서 n₃이 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R¹¹이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C₁-C₂₅알킬, C₁-C₂₅알콕시 또는 NR²⁵R²⁶, F 또는 CF₃이고,

[0234] R^2 가 H이고,

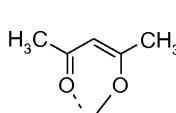
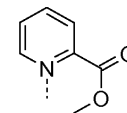
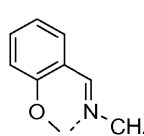
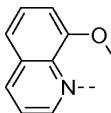
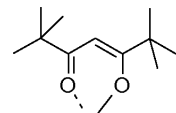
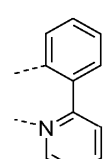
[0235] R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O-가 개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR²⁵R²⁶이고,

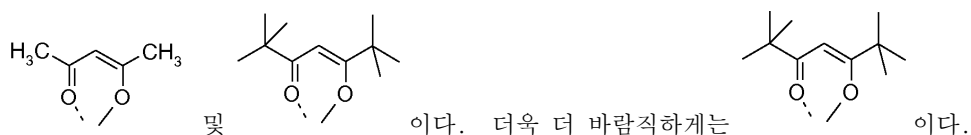
[0236] R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로 , , , 또는 이고, R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷이 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나, 또는 R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결합되어

있는 질소 원자와 함께 화학식 의 기를 형성하고, R⁴¹이 H 또는 C₁-C₂₅알킬이고,

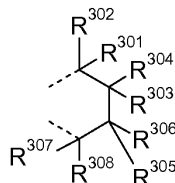
[0237] L이  또는 인 화학식 의 화합물이 더욱 더 바람직하다.

[0238] 바람직한 두자리 리간드 L은 앞서 제공되었으며, 여기서 하기 리간드 L이 유리하게 사용된다:

[0239] , , , ,  및 . 더 바람직하게는

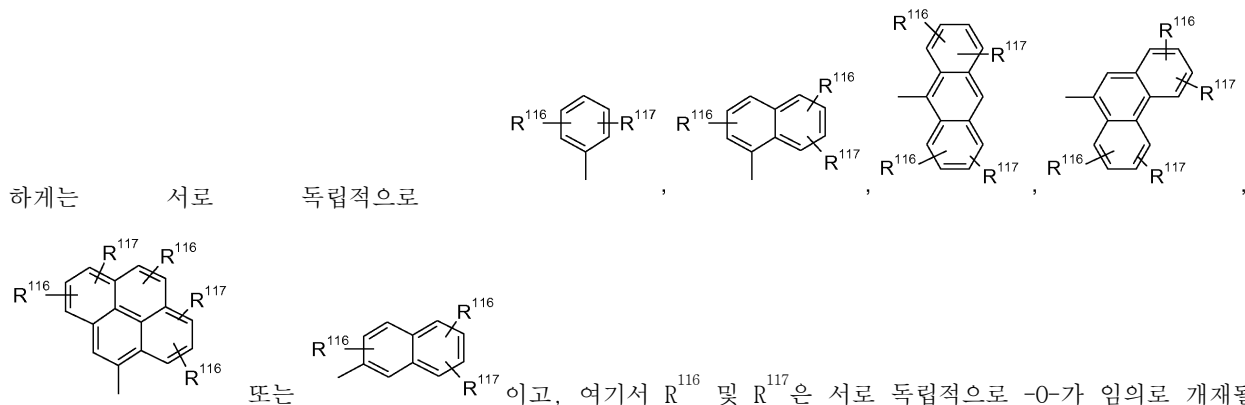


[0240] 본 발명의 금속 착물은 바람직하게는 비이온성 (하전되지 않음)이다.

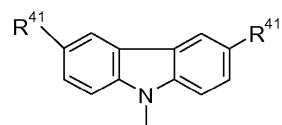


[0241] R^1 및 R^2 가 함께 고리를 형성하는 경우, 이들은 바람직하게는 R^{308} , R^{305} 기이고, 여기서 R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} 및 R^{308} 은 서로 독립적으로 H 또는 C_1 - C_8 알킬, 특히 H이다.

[0242] 치환기 R¹, R⁴ 및 R⁷ 중 적어도 하나 (특히 R¹, R⁴ 또는 R⁷; 또는 R⁴ 또는 R⁷)가 전하 수송 성질, 특히 전공 수송 성질을 갖는 관능기인 화합물이 바람직하다. 전공 수송 성질을 갖는 치환기의 예는 -NR²⁵R²⁶ 또는 C₆-C₂₄아릴, 예컨대 -NR²⁵R²⁶으로 치환된 1- 또는 2-나프틸 또는 페닐이고, 여기서 R²⁵ 및 R²⁶은 앞서 정의된 바와 같고, 바람직

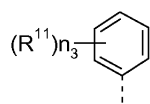


또는  이고, 여기서 R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나, 또는 R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 화합식



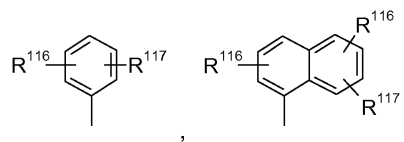
의 기를 형성하고, R⁴¹은 H 또는 C₁-C₂₅알킬이다.

[0243] 특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 M^2 가 이리듐이고, R^1 이 H, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될

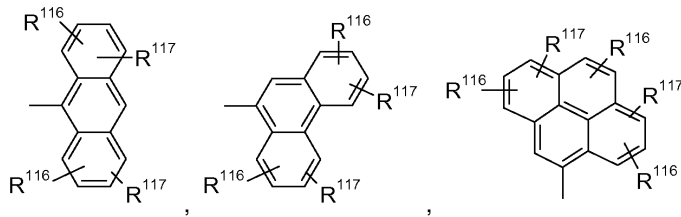


수 있는 시클로헥실, C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 알콕시, $-NR^{25}R^{26}$, F 또는 CF_3 이고, R^{11} 이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, n_3 이 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R^{11} 이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 알콕시, $-NR^{25}R^{26}$, F 또는 CF_3 이고,

[0244] R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1 - C_{18} 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} 아릴, -O-가 개재될 수 있는 C_1 - C_{18} 알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

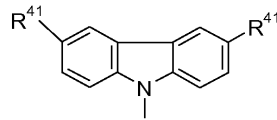


[0245] R²⁵ 및 R²⁶이 서로 독립적으로



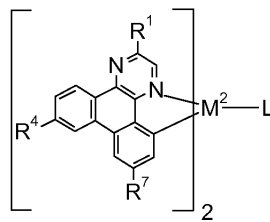
또는 이고, R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷이 서로

독립적으로 -O가 임의로 개재될 수 있는 C₁-C₂₅알킬, 또는 C₁-C₂₅알콕시이거나, 또는 R²⁵ 및 R²⁶이 이들이 결



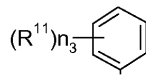
합되어 있는 질소 원자와 함께 화학식

의 기를 형성하고, R⁴¹이 H 또는 C₁-C₂₅알킬이고,



L이 앞서 정의된 바와 같은 화학식

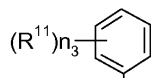
의 화합물에 관한 것이다. 상기 실시양태에서 R¹



이 H, C₁-C₁₈알킬,

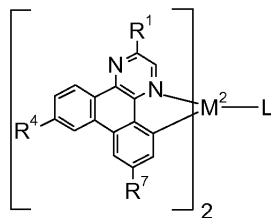
이고, R⁴ 및 R⁷이 서로 독립적으로 H, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, -O가

개재될 수 있는 C₁-C₁₈알콕시, 또는 -NR²⁵R²⁶인 화합물이 더욱 바람직하다. 상기 실시양태에서 R¹이 H,



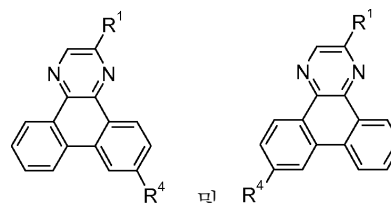
C₁-C₁₈알킬,

이고, R⁴ 및 R⁷이 서로 독립적으로 -NR²⁵R²⁶으로 치환된 1- 또는 2-나프틸 또는 페닐;



또는 -NR²⁵R²⁶인 화학식

의 화합물이 더욱 더 바람직하다.



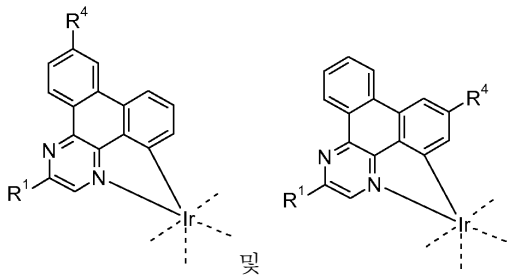
단일 치환된 디벤조퀴녹살린 리간드의 두 가지 이성질체

및 R⁴

(여기서 R¹은, 예

를 들면, H, CH₃, 2-에틸헥실, 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실, 또는 페닐이고,

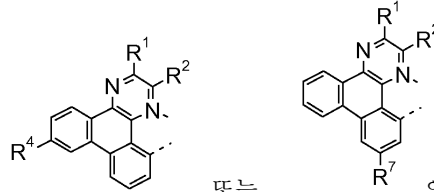
R⁴는, 예를 들면, 치환된 페닐임)의 혼합물이 사용된 경우, 상기 이성질체는 두 가지 방식으로, 즉,



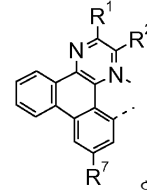
으로 이리듐에 배위하며, 이리듐 착물의 이성질체가 수득된다.

[0248]

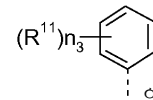
특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 L^a 가 화학식



또는



의 기이고, 여기서 R^1



이 H, C_1-C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1-C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실,

n_3 이 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1, 2 또는 5이고, R^{11} 이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고,

C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 알콕시, $-NR^{25}R^{26}$, F 또는 CF_3 이고,

[0249]

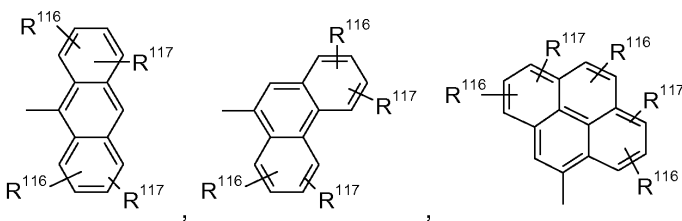
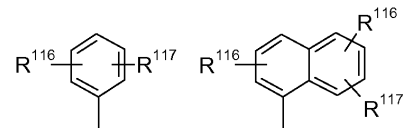
R^2 가 H 또는 CH_3 이고,

[0250]

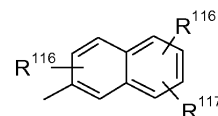
R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D가 개재된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, $-NR^{25}R^{26}$ 으로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, -O-가 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,

[0251]

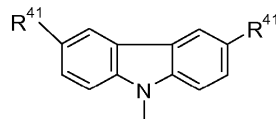
R^{25} 및 R^{26} 이 서로 독립적으로



또는



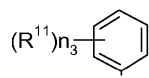
서로 독립적으로 -O-가 임의로 개재될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬, 또는 C_1-C_{25} 알콕시이거나, 또는 R^{25} 및 R^{26} 이 이들이



결합되어 있는 질소 원자와 함께 화학식

의 기를 형성하고, R^{41} 이 H 또는 C_1-C_{25} 알킬이

고, L이 앞서 정의된 바와 같은 화학식 $LiR(L^a)_2$ 또는 $Ir(L^a)_3$ 의 화합물에 관한 것이다. 상기 실시양태에서 R^1 이

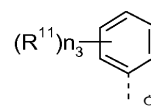


H, C_1-C_{18} 알킬,

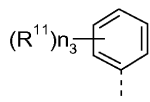
이고, R^2 가 H 또는 CH_3 이고, R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 H, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된

C_6-C_{24} 아릴, -O-가 개재될 수 있는 C_1-C_{18} 알콕시, 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 인 리간드 L^a 가 더욱 더 바람직하다. 상기 실시양

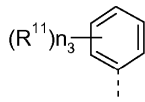
태에서 R^1 이 C_1 - C_{18} 알킬이고, R^2 가 H 또는 CH_3 이고, R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로



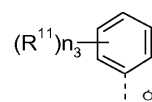
이거나, 또는 R^1 이



이고, R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로



이거나, 또는 R^1 이 H, C_1 - C_{18} 알킬,

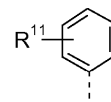


고, R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 $-NR^{25}R^{26}$ 으로 치환된 페닐; 또는 $-NR^{25}R^{26}$ 인 리간드 L^a 가 더욱 더 바람직하다.

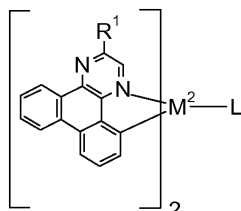
상기 실시양태에서 R^2 가 H인 리간드 L^a 가 더욱 더 바람직하다.

[0252]

특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 M^2 가 이리듐이고, R^1 이 $NR^{25}R^{26}$ 또는



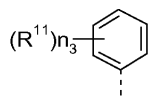
이고, R^{11} 이 $-NR^{25}R^{26}$ 이고,



R^{25} , R^{26} 및 L이 앞서 정의된 바와 같은 화학식 의 화합물에 관한 것이다.

[0253]

특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 M^2 가 이리듐이고, R^1 이 H, C_1 - C_{18} 알킬, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의



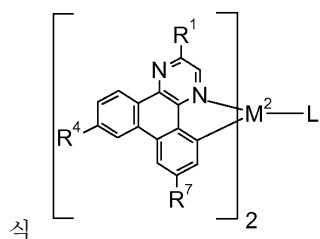
로 치환될 수 있는 시클로헥실,

이고, 여기서 n_3 이 0, 또는 정수 1, 2, 3, 4 또는 5, 특히 0, 1,

2 또는 5이고, R^{11} 이 각 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 알콕시, $-NR^{25}R^{26}$, F 또는 CF_3 이고,

[0254]

R^4 및 R^7 이 서로 독립적으로 $-SR^{29}$ 이고, 여기서 R^{29} 가 C_1 - C_{18} 알킬이고, R^{25} , R^{26} 및 L이 앞서 정의된 바와같은 화학



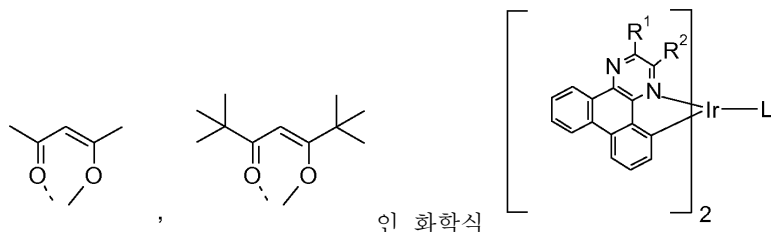
식 의 화합물에 관한 것이다.

[0255]

R^1 이 페닐이고, R^2 , R^3 , R^4 , R^7 및 R^8 이 H인 화학식 Vb의 화합물은 본 발명에 포함되지 않는다.

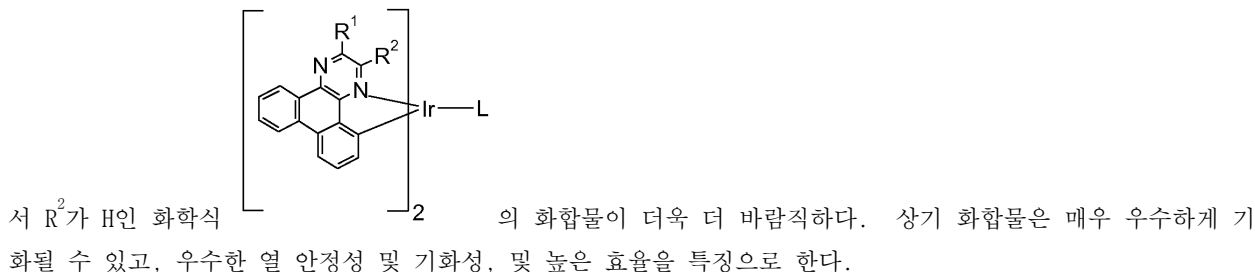
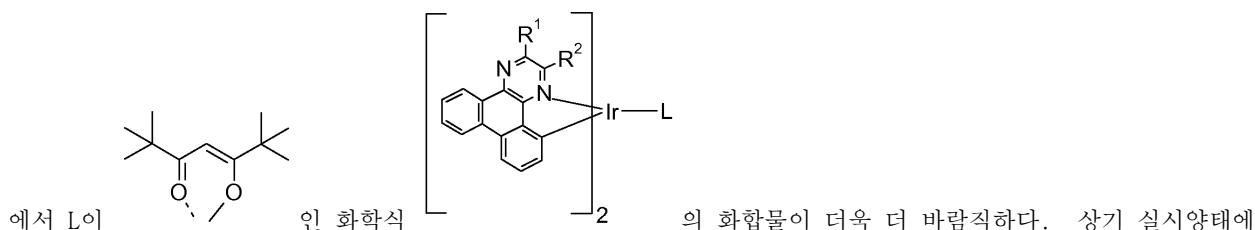
[0256]

특히 바람직한 실시양태에서 본 발명은 R^1 이 C_2 - C_{10} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸-부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1 내지 3개의 C_1 - C_4 알킬 기로 임의로 치환될 수 있는 시클로헥실이고, R^2 가 H 또는 CH_3 이고, L이



인 화학식

의 화합물에 관한 것이다. 상기 실시양태

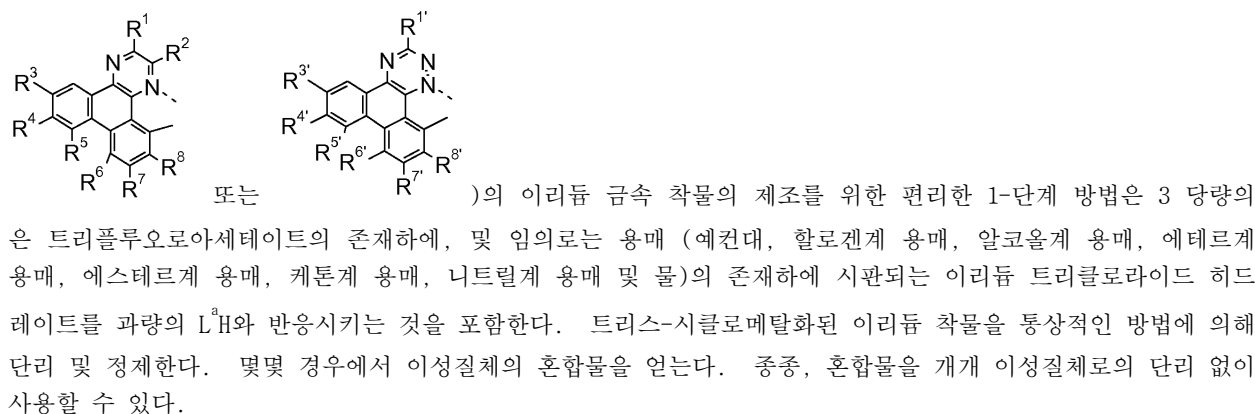


[0257]

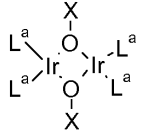
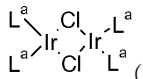
화학식 Va의 구체적 화합물의 예로는 화합물 A-1 내지 A-176, 화합물 B-1 내지 B-176, C-1 내지 C-95, 화합물 D-1 내지 D-95 및 화합물 E-1 내지 E-36 (청구항 제6항 참조)이 있다. 이들 중 화합물 A-1 내지 A-4, A-17 내지 A-22, A-35 내지 A-40, A-53 내지 A-58, A-71 내지 A-76, A-89 내지 A-94, A-107 내지 A-112, A-125 내지 A-130, A-143 내지 A-151, A-163 내지 A-165, A-167 내지 A-172, 및 A-174 내지 A-176; 및 B-1 내지 B-4, B-17 내지 B-22, B-35 내지 B-40, B-53 내지 B-58, B-71 내지 B-76, B-89 내지 B-94, B-107 내지 B-112, B-125 내지 B-130, B-143 내지 B-151, B-156, B-163 내지 B-165, B-167 내지 B-172, 및 B-174 내지 B-176; 및 C-1, C-2, C-9 내지 C-12, C-19 내지 C-21, C-28 내지 C-30, C-37 내지 C-39, C-46 내지 C-48, C-55 내지 C-57, C-64 내지 C-66, C-70 내지 C-79, C-82 내지 C-84, C-86 내지 C-91, 및 C-93 내지 C-95; 및 D-1, D-2, D-9 내지 D-12, D-19 내지 D-21, D-28 내지 D-30, D-37 내지 D-39, D-46 내지 D-48, D-55 내지 D-57, D-64 내지 D-66, D-70 내지 D-84, D-86 내지 D-91, 및 D-93 내지 D-95; 및 E-1 내지 E-6, E-10 내지 E-15, 및 E-28 내지 E-33이 특히 강조된다. 가장 바람직한 화합물은 A-1, A-19, A-37, A-55, A-73, A-91, A-109, A-127, A-143, A-145, A-147, A-149, 및 A-151; 및 B-1, B-19, B-37, B-55, B-73, B-91, B-109, B-127, B-143, B-145, B-147, B-149, B-151, B-156, B-163 내지 B-165, B-167 내지 B-172, 및 B-174 내지 B-176; 및 C-1, C-10, C-20, C-29, C-37, C-38, C-46, C-47, C-56, C-64, C-65, 및 C-73 내지 C-79; 및 D-1, D-9, D-10, D-19, D-20, D-28, D-29, D-37, D-38, D-46, D-47, D-55, D-56, D-64, D-65, 및 D-73 내지 D-95; 및 E-1, E-5, E-6, E-10, E-14, E-15, E-19, E-23, E-24, E-28, E-32, 및 E-33이다. 가장 바람직하게는 화합물 A-1, B-1, C-1, D-1, C-79, D-79, C-81, D-81, A-151 및 B-151이다.

[0258]

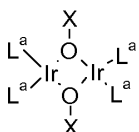
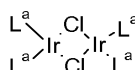
본 발명의 금속 착물은 선행 기술에 공지된 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다. 화학식 $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ ($\text{L}^a =$

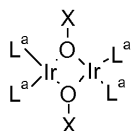
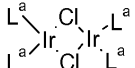


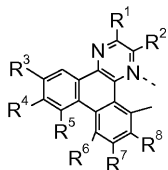
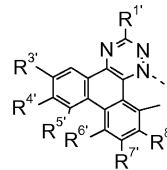
[0259]

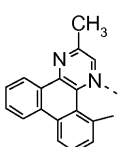
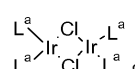
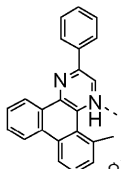
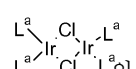
화학식 $\text{Ir}(\text{L}^a)_2$ 의 이리듐 금속 착물은, 예를 들면, 중간체인 화학식  또는  (여기서, X는 H, 메틸 또는 에틸이고, L^a는 앞서 정의된 것과 같음)의 이리듐 이량체를 먼저 제조하고, 이후 HL을 첨가하

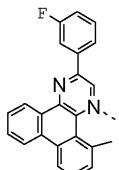
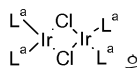
여 제조할 수 있다. 일반적으로 이리듐 이량체는 먼저 이리듐 트리클로라이드 히드레이트를 HL^a 와 반응시키고, NaX 를 첨가하고, 적합한 용매, 예컨대 2-에톡시에탄올 중에서 이리듐 트리클로라이드 히드레이트를 HL^a 와 반응시

켜 제조할 수 있다. 화학식  또는 의 화합물은 신규하며, 본 발명의 추가 양태를 형

성한다. 따라서, 본 발명은 화학식  또는 의 화합물에 관한 것이며, 여기서, X는 H,

메틸 또는 에틸이고, L^a 는  또는 이고, 여기서 $R^1, R^2, R^1', R^3, R^4, R^3', R^4', R^5, R^6, R^5', R^7, R^8, R^7'$ 및 R^8' 는 앞서 정의된 바와 같되, 단, $R^1, R^2, R^3, R^8, R^4, R^7, R^5$ 및 R^6 중 적어도 하나는

H가 아니고, 또한 단, L^a 가 인 화학식 의 화합물, L^a 가 인 화학식 의

화합물, 및 L^a 가 인 화학식 의 화합물은 제외된다.

- [0260] 화학식 VIIa 또는 VIIb의 화합물은, 예를 들면, US7166368의 도 7 및 8에 개괄된 것과 같이 합성할 수 있다.
- [0261] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.
- [0262] C_1 - C_{24} 알킬은 분지형 또는 비분지형 라디칼, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 아이코실 또는 도코실이다.
- [0263] C_1 - C_{24} 퍼플루오로알킬은 분지형 또는 비분지형 라디칼, 예를 들면, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$, $-CF(CF_3)_2$, $-(CF_2)_3CF_3$ 및 $-C(CF_3)_3$ 이다.
- [0264] C_1 - C_{24} 알콕시 라디칼은 직쇄 또는 분지형 알콕시 라디칼, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다.
- [0265] C_2 - C_{24} 알케닐 라디칼은 직쇄 또는 분지형 알케닐 라디칼, 예를 들면, 비닐, 알릴, 메트알릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데크-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데크-2-에닐 또는 n-옥타데크-4-에닐이다.
- [0266] C_{2-24} 알키닐은 직쇄 또는 분지형이며, 바람직하게는, 치환되지 않거나 또는 치환될 수 있는 C_{2-8} 알키닐, 예를

들면, 에틸닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

[0267] C₄-C₁₈시클로알킬, 특히 C₅-C₁₂시클로알킬은 바람직하게는 C₅-C₁₂시클로알킬이거나 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 치환된 상기 시클로알킬, 예를 들면, 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로도데실, 1-아다만틸 또는 2-아다만틸이다. 시클로헥실, 1-아다만틸 및 시클로펜틸이 가장 바람직하다.

[0268] S, O 또는 NR²⁵가 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬의 예는 피페리딘, 피페라지닐 및 모르폴리닐이다.

[0269] C₂-C₂₄알케닐은, 예를 들면, 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐 또는 옥테닐이다.

[0270] 아릴은 일반적으로 C₆-C₃₀아릴, 바람직하게는 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴, 예를 들면, 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 바이페닐릴, 2-플루오레닐, 페난트릴, 안트릴, 테트라실, 펜타실, 헥사실, 터페닐릴 또는 쿼드페닐릴; 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 치환된 페닐, 예를 들면, o-, m- 또는 p-메틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 2-메틸-6-에틸페닐, 4-tert-부틸페닐, 2-에틸페닐 또는 2,6-디에틸페닐이다.

[0271] C₇-C₂₄아르알킬 라디칼은 바람직하게는 임의로 치환될 수 있는 C₇-C₁₅아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페네틸, α-메틸벤질, α, α-디메틸벤질, ω-페닐-부틸, ω-페닐-옥틸, ω-페닐-도데실; 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 페닐 고리 상에서 치환된 페닐-C₁-C₄알킬, 예를 들면, 2-메틸벤질, 3-메틸벤질, 4-메틸벤질, 2,4-디메틸벤질, 2,6-디메틸벤질 또는 4-tert-부틸벤질 또는 3-메틸-5-(1',1',3',3'-테트라메틸-부틸)-벤질이다.

[0272] 헤테로아릴은 통상적으로 C₂-C₂₆헤테로아릴, 즉 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계이며, 여기서 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로 원자이고, 통상적으로 6개 이상의 공액된 π-전자를 갖는 원자수 5 내지 30의 불포화 헤테로시클릭 라디칼, 예컨대 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 바이피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이며, 이는 치환되지 않거나 또는 치환될 수 있다.

[0273] C₆-C₁₈시클로알콕시는, 예를 들면, 시클로펜틸옥시, 시클로헥실옥시, 시클로헵틸옥시 또는 시클로옥틸옥시, 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬로 치환된 상기 시클로알콕시, 예를 들면, 메틸시클로펜틸옥시, 디메틸시클로펜틸옥시, 메틸시클로헥실옥시, 디메틸시클로헥실옥시, 트리메틸시클로헥실옥시 또는 tert-부틸시클로헥실옥시이다.

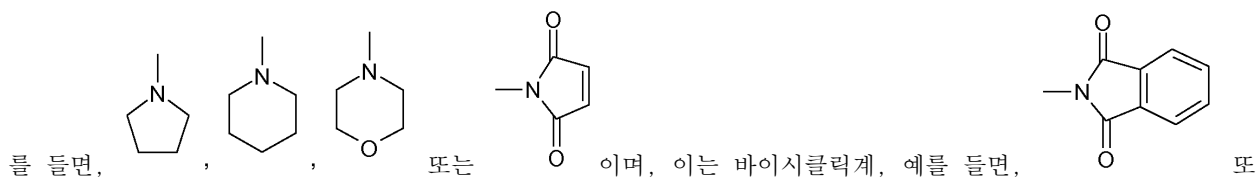
[0274] C₆-C₂₄아릴옥시는 통상적으로 페녹시 또는 1 내지 3개의 C₁-C₄알킬 기로 치환된 페녹시, 예를 들면, o-, m- 또는 p-메틸페녹시, 2,3-디메틸페녹시, 2,4-디메틸페녹시, 2,5-디메틸페녹시, 2,6-디메틸페녹시, 3,4-디메틸페녹시, 3,5-디메틸페녹시, 2-메틸-6-에틸페녹시, 4-tert-부틸페녹시, 2-에틸페녹시 또는 2,6-디에틸페녹시이다.

[0275] C₆-C₂₄아르알콕시는 통상적으로 페닐-C₁-C₉알콕시, 예를 들면, 벤질옥시, α-메틸벤질옥시, α, α-디메틸벤질옥시 또는 2-페닐에톡시이다.

[0276] C₁-C₂₄알킬티오 라디칼은 직쇄 또는 분지형 알킬티오 라디칼, 예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, 펜틸티오, 이소펜틸티오, 헥실티오, 헵틸티오, 옥틸티오, 데실티오, 테트라데실티오, 헥사데실티오 또는 옥타데실티오이다.

[0277] C₁-C₂₄알킬셀레늄 및 C₁-C₂₄알킬텔루륨은 각각 C₁-C₂₄알킬Se- 및 C₁-C₂₄알킬Te-이다.

[0278] 각각 R^9 및 R^{10} , 및 R^{25} 및 R^{26} 에 의해 형성된 5 또는 6 원 고리의 예는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 1개의 추가 헤테로 원자를 가질 수 있는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 헤테로시클로알칸 또는 헤테로시클로알켄, 예



는  의 일부일 수 있다.

[0279] 앞서 언급된 기의 가능한 치환기는 C_1-C_8 알킬, 히드록실 기, 머캅토 기, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬티오, 할로젠, 특히 불소, 할로- C_1-C_8 알킬, 특히 플루오로- C_1-C_8 알킬, 시아노 기, 알데히드 기, 케톤 기, 카르복실 기, 에스테르 기, 카르바모일 기, 아미노 기, 니트로 기 또는 실릴 기이다.

[0280] 용어 "할로알킬"은 앞서 언급된 알킬 기를 할로젠으로 부분적으로 또는 완전히 치환함으로써 제공되는 기, 예컨대 트리플루오로메틸 등을 의미한다. 용어 "실릴 기"는 화학식 $-SiR^{105'}R^{106'}R^{107'}$ 의 기를 의미하며, 여기서 $R^{105'}$, $R^{106'}$ 및 $R^{107'}$ 는 서로 독립적으로 C_1-C_8 알킬 기, 특히 C_1-C_4 알킬 기, C_6-C_{24} 아릴 기 또는 C_7-C_{12} 아르알킬 기, 예컨대 트리메틸실릴 기이다.

[0281] 예를 들면, R^{41} 과 같은 치환기가 기 내에 한번 넘게 존재하는 경우, 이는 각 경우에서 상이할 수 있다.

[0282] 또한, 본 발명은 상기 금속 착물을 포함하는 전자 장치, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 전자 장치는 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치된 하나 이상의 유기 활성 물질을 포함할 수 있으며, 여기서 장치의 층 중 하나 이상은 금속성 착물 화합물을 포함한다. 전자 장치는 애노드 층 (a), 캐소드 층 (e) 및 활성 층 (c)를 포함할 수 있다. 애노드 층 (a)에 인접하여 임의의 정공-주입/수송 층 (b)이 있고, 캐소드 층 (e)에 인접하여 임의의 전자-주입/수송 층 (d)가 있다. 층 (b) 및 (d)는 전하 수송 층의 예이다.

[0283] 활성 층 (c)는 대략 1 중량 퍼센트 이상의 앞서 기재된 금속 착물을 포함할 수 있다.

[0284] 몇몇 실시양태에서, 활성 층 (c)는 실질적으로 100%의 금속 착물일 수 있는데, 호스트 전하 수송 물질, 예컨대 Alq_3 이 필요하지 않기 때문이다. "실질적으로 100%"란 층을 형성하는 공정으로부터의 불순물 또는 불특정 부산물을 가능한 제외하고 금속 착물이 층 내의 유일한 물질이라는 것을 의미한다. 여전히, 몇몇 실시양태에서, 금속 착물은 호스트 물질 내의 도핑제일 수 있으며, 이는 통상적으로 활성 층 (c)내의 전하 수송을 돕기 위해 사용된다. 임의의 금속 착물을 포함하는 활성 층 (c)는 소분자 활성 물질일 수 있다.

[0285] 장치는 애노드 층 (a) 또는 캐소드 층 (e)에 인접한 지지체 또는 기관 (나타내지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번하게는, 지지체는 애노드 층 (a)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 강성의 유기물 또는 무기물일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 가요성 유기 필름을 지지체로서 사용한다. 애노드 층 (a)는 캐소드 층 (e)와 비교하여 정공을 주입하는데 보다 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합된 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합된-금속 산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 애노드 층 (a) 내에서의 적합한 금속 원소는 4, 5, 6 및 8 내지 11족 전이 금속을 포함할 수 있다. 애노드 층 (a)가 광 투과성이어야 하는 경우, 12, 13 및 14족 금속의 혼합된-금속 산화물, 예컨대 산화인듐주석을 사용할 수 있다. 애노드 층 (a)에 대한 물질의 몇몇 비제한적인 구체적 예에는 산화인듐주석 ("ITO"), 산화알루미늄주석, 금, 은, 구리, 니켈 및 셀레늄이 포함된다.

[0286] 애노드 층 (a)는 화학적 또는 물리적 증착 방법 또는 스핀-캐스트 (spin-cast) 방법에 의해 형성될 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마 강화 화학적 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학적 증착 ("MOCVD")으로서 수행할 수 있다.

[0287] 물리적 증착은 모든 형태의 스퍼터링 (예를 들면, 이온 빔 스퍼터링), e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다.

- [0288] 물리적 증착의 구체적인 형태에는 rf 마그네트론 스퍼터링 또는 유도 결합 플라즈마 물리적 증착 ("ICP-PVD")이 포함된다. 이러한 증착 기법은 반도체 제조 분야에서 익히 공지되어 있다.
- [0289] 정공-수송 층 (b)는 애노드에 인접할 수 있다. 정공 수송 소분자 화합물 및 중합체 모두를 사용할 수 있다.
- [0290] N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (TPD) 및 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP) 이외에 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자에는 폴리비닐-카르바졸, 1,1-비스[(4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)바이페닐]-4,4'-디아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA); a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS); p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH); 트리페닐아민 (TPA); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (TTB); N,N'-디- α -나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디페닐디아민 (-NPD), 및 포르피린계 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌이 포함된다.
- [0291] 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸) 폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT) 및 폴리아닐린이다. 정공-수송 중합체는 정공-수송 분자, 예컨대 앞서 언급된 것을 중합체, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트에 도핑하여 얻을 수 있다.
- [0292] 정공-주입/수송 층 (b)는 스핀-코팅, 캐스팅 및 인쇄, 예컨대 그라비아 인쇄를 비롯한 임의의 통상적인 수단을 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 잉크 젯 인쇄, 열 패터닝, 또는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 층을 도포할 수 있다.
- [0293] 일반적으로, 애노드 층 (a) 및 정공-주입/전달 층 (b)는 동일한 리소그래피 작업 동안 패터닝된다. 패터닝은 원하는 대로 다양화할 수 있다. 층은, 예를 들면, 제1 전기 접촉 층 물질을 도포하기 전에 패터닝된 마스크 또는 레지스트를 제1 가요성 복합 장벽 구조 상에 위치시켜 소정 패터닝으로 형성될 수 있다. 별법으로, 층을 전체 층으로서 도포하고 (블랭킷 침착 (blanket deposit)으로도 불림), 후속적으로 예를 들면, 패터닝된 레지스트 층, 및 습식-화학 또는 건식-에칭 기법을 사용하여 패터닝할 수 있다. 당업계에 익히 공지되어 있는 다른 패터닝 방법 또한 사용할 수 있다. 전자 장치를 어레이 내에 배치하는 경우, 애노드 층 (a) 및 정공 주입/수송 층 (b)가 실질적으로 동일한 방향으로 연장되는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 스트립으로 형성된다.
- [0294] 활성 층 (c)는 본원에 기재된 금속 착물을 포함할 수 있다. 선택된 특정 물질은 구체적인 용도, 작업 동안 사용되는 전위 또는 다른 요인에 따라 좌우될 수 있다. 활성 층 (c)는 엑시톤이 광방출 메카니즘을 통해 방출 물질로부터 완화된 전하, 정공 및/또는 엑시톤을 포획할 수 있는 방출 물질로 도핑된 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있는 호스트 물질을 포함할 수 있다. 활성 층 (c)는 수송 및 방출 특성이 조합된 단일 물질을 포함할 수 있다. 방출 물질이 도핑제인지 주요 구성성분인지 간에, 활성 층은 방출 물질의 방출을 조정하는 다른 물질, 예컨대 도핑제를 포함할 수 있다. 활성 층 (c)는 조합하여 원하는 스펙트럼의 빛을 방출할 수 있는 복수의 방출 물질을 포함할 수 있다. 인광 방출 물질의 예에는 본 발명의 금속 착물이 포함된다. 형광 방출 물질의 예에는 DCM 및 DMQA가 포함된다. 호스트 물질의 예에는 Alq₃, BAlq, BAlq₂ (문헌 [Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 061111]), CBP 및 mCP가 포함된다. 발광 및 호스트 물질의 예는 그의 전문이 본원에 참고로 포함되는 문헌 US-B-6,303,238에 개시되어 있다.
- [0295] 활성 층 (c)를 스핀 코팅, 캐스팅 및 인쇄를 비롯한 임의의 통상적인 기법에 의해 용액으로부터 도포할 수 있다. 물질의 특성에 따라, 활성 유기 물질을 증착 방법에 의해 직접 도포할 수 있다.
- [0296] 임의의 층 (d)는 전자 주입/수송을 촉진하고, 또한 층 계면에서 켄칭 반응을 방지하기 위한 완충 층 또는 제한 층으로서 작용하는 기능을 할 수 있다. 보다 구체적으로, 층 (c) 및 (e)가 달리 직접 접촉하는 경우 층 (d)는 전자 이동을 촉진하고 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의의 층 (d)에 대한 물질의 예에는 금속-킬레이트화 옥시노이드 화합물 (예를 들면, Alq₃ 등); 페난트롤린계 화합물 (예를 들면, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DPA") 등; 아졸 화합물 (예를 들면, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 ("PBD") 등, 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 ("TAZ") 등; 다른 유사한 화합물; 또는 그의 임의의 하나 이상의 조합이 포함된다. 별법으로, 임의의 층 (d)는 무기물일 수 있으며, BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다. 바람직한 전자수송 물질은 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq₃), 비스(2-메틸-8-히드록시퀴놀라토)(p-페닐페놀라토) 알루미늄 (BAlq), 테트라키스

(8-히드록시퀴놀라토)지르코늄(ZrQ) 및 그의 혼합물이다.

- [0297] 전자 주입/수송 층 (d)는 스핀-코팅, 캐스팅 및 인쇄, 예컨대 그래비아 인쇄를 비롯한 임의의 통상적인 수단을 사용하여 형성할 수 있다. 또한, 잉크 젯 인쇄, 열 패터닝, 또는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 층을 도포할 수 있다.
- [0298] 캐소드 층 (e)는 전자 또는 음전하 운반체를 주입하는데 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층 (e)은 제1 전기 접촉 층 (이 경우 애노드 층 (a))에 비해 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 제2 전기 접촉 층에 대한 물질은 1족 알칼리 금속 (예를 들면, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 (알칼리 토) 금속, 12족 금속, 희토류, 란타늄 (예를 들면, Ce, Sm, Eu 등) 및 악티늄족으로부터 선택될 수 있다. 물질, 예컨대 알루미늄, 인듐, 갈륨, 바륨, 이트륨 및 마그네슘, 및 이의 조합 또한 사용할 수 있다. Li-함유 유기금속성 화합물, LiF 및 Li_2O 또한 유기 층 및 캐소드 층 사이에 증착되어 작동 전압을 낮출 수 있다. 캐소드 층 (e)에 대한 물질의 구체적인 비제한적인 예에는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘 또는 사마륨이 포함된다.
- [0299] 캐소드 층 (e)는 일반적으로 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일반적으로, 캐소드 층은 애노드 층 (a) 및 임의의 정공 주입 층 (b)와 관련하여 앞서 논의된 것과 같이 패터닝될 것이다. 장치가 어레이 내에 있는 경우, 캐소드 층 (e)는 실질적으로 평행한 스트립으로 패터닝될 수 있으며, 여기서 캐소드 층 스트립의 길이는 실질적으로 동일한 방향 및 애노드 층 스트립의 길이에 대해 실질적으로 수직이도록 연장된다.
- [0300] 픽셀로도 불리는 전자 소자가 교차점에서 형성된다 (여기서, 어레이를 평면 또는 상면도로부터 본 경우 애노드 층 스트립은 캐소드 층 스트립과 교차함).
- [0301] 다른 실시양태에서, 추가 층(들)이 유기 전자 장치 내에 존재할 수 있다. 예를 들면, 정공 주입 층 (b) 및 활성 층 (c) 사이의 층 (나타내지 않음)은 양전하 수송, 층 간의 밴드-갭 매칭, 보호 층으로서의 기능 등을 도울 수 있다. 유사하게, 전자 주입 층 (d) 및 캐소드 층 (e) 사이의 추가 층 (나타내지 않음)은 음 전하 수송, 층 간의 밴드-갭 매칭, 보호 층으로서의 기능 등을 도울 수 있다. 당업계에 공지되어 있는 층을 사용할 수 있다. 층의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 운반체 수송 효율을 증가시킬 수 있다. 각각의 성분 층에 대한 물질의 선택은 제조 비용, 제조 복잡성 또는 잠재적인 다른 요인과 장치에 높은 장치 효율을 제공하는 목적을 조화시켜 결정할 수 있다.
- [0302] 전하 수송 층 (b) 및 (d)는 일반적으로 활성 층 (c)와 동일한 유형이다. 보다 구체적으로, 활성 층 (c)가 소분자 화합물을 갖는 경우, 전하 수송 층 (b) 및 (d)는 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우 상이한 소분자 화합물을 가질 수 있다. 활성 층 (c)가 중합체를 갖는 경우, 전하 수송 층 (b) 및 (d)는 또한 어느 하나 또는 둘 다 존재하는 경우 상이한 중합체를 가질 수 있다. 또한, 활성 층 (c)는 소분자 화합물일 수 있으며, 이의 임의의 인접 전하 수송 층은 중합체일 수 있다.
- [0303] 각각의 기능성 층은 하나 초과층으로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 캐소드 층은 1족 금속 층 및 알루미늄 층을 포함할 수 있다. 1족 금속은 활성 층 (c)에 보다 인접하여 있을 수 있으며, 알루미늄은 환경적 오염원, 예컨대 물로부터 1족 금속을 보호하는데 도움을 줄 수 있다.
- [0304] 제한하고자 하는 것은 아니더라도, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 가질 수 있다: 무기 애노드 층 (a)은 보통 대략 500 nm 이하, 예를 들면, 대략 50 내지 200 nm이고, 임의의 정공-주입 층 (b)는 보통 대략 100 nm 이하, 예를 들면, 대략 50 내지 200 nm이고, 활성 층 (c)는 보통 대략 100 nm 이하, 예를 들면, 대략 10 내지 80 nm이고, 임의의 전자-주입 층 (d)는 보통 대략 100 nm 이하, 예를 들면, 대략 10 내지 80 nm이고, 캐소드 층 (e)는 보통 대략 1000 nm 이하, 예를 들면, 대략 30 내지 500 nm이다. 애노드 층 (a) 또는 캐소드 층 (e)가 적어도 일부 빛을 투과시킬 필요가 있는 경우, 이러한 층의 두께는 대략 100 nm를 초과하지 않을 수 있다.
- [0305] 장치에서의 전자-정공 재조합 구역의 위치, 및 이에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 영향을 받을 수 있다. 예를 들면, 전위 발광 화합물, 예컨대 Alq_3 을 전자 수송 층 (d)에서 사용하는 경우 전자-정공 재조합 구역은 Alq_3 층 내에 있을 수 있다.
- [0306] 이후, 방출은 Alq_3 의 방출일 수 있고, 바람직한 선명한 방출이 아니다. 이에 따라, 전자-수송 층의 두께는 전자-정공 재조합 구역이 발광 층 (즉 활성 층 (c)) 내에 있도록 선택하여야 한다. 바람직한 층 두께의 비는 사용된 물질의 정확한 성질에 따라 좌우될 수 있다.

[0307] 금속 착물로 제조된 장치의 효율은 장치에서의 다른 층의 최적화에 의해 추가로 개선될 수 있다. 예를 들면, 보다 효율적인 캐소드, 예컨대 Ca, Ba, Mg/Ag, 또는 LiF/Al을 사용할 수 있다. 작동 전압 감소를 유발하거나 또는 양자 효율을 증가시키는 성형 기관 및 정공 수송 물질 또한 적용가능하다. 추가의 층 또한 추가하여 여러 층의 에너지 수준을 맞춤화하고 전계발광을 촉진시킬 수 있다.

[0308] 전자 장치의 용도에 따라서, 활성 층 (c)는 신호 (예컨대, 발광 다이오드에서)에 의해 활성화되는 발광 층이거나, 또는 복사 에너지에 반응하며 인가된 전위의 존재 또는 부재하에 신호를 생성하는 물질의 층 (예컨대, 검출기 또는 볼타 전지)일 수 있다. 복사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광전도 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 및 광전관, 및 광전지로부터 선택된다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자들은 그의 특정 용도에 대한 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다.

[0309] OLED에서, 캐소드 (e) 및 애노드 (a) 층으로부터 각각 광활성 층 (c)로 주입된 전자 및 정공은 활성 층 (c)에 음 및 양으로 하전된 폴라론 (polaron)을 형성한다. 이들 폴라론은 인가된 전기장의 영향하에 이동하여, 반대로 하전된 층과 함께 폴라론 엑시톤을 형성하고, 후속적으로 방사성 재조합을 겪는다. 보통 대략 20 볼트 미만, 몇몇 경우 대략 5 볼트 이하의, 애노드 및 캐소드 사이의 유의한 전위차를 장치에 인가할 수 있다. 실제 전위차는 보다 큰 전자 부품에서의 장치의 용도에 따라 좌우될 수 있다. 여러 실시양태에서, 애노드 층 (a)은 양 전압에 편향되며, 캐소드 층 (e)는 전자 장치의 작동 동안 실질적으로 대기 전위 또는 영전압이다. 배터리 또는 다른 전원(들)을 회로의 일부로서 전자 장치에 전기적으로 연결할 수 있다.

[0310] 다른 실시양태에서, 금속 착물 화합물을 층 (b) 또는 (d)에서 전하 수송 물질로서 사용할 수 있다.

[0311] 화합물은 효과적하도록 하기 위해 층 (b), (c) 또는 (d)에서 사용되는 경우 고체 매트릭스 희석제 (예를 들면, 호스트 전하 수송 물질) 중에 있을 필요는 없다. 층의 총 중량을 기준으로 대략 1 중량% 초과이며 실질적으로 100%까지의 금속 착물 화합물의 층을 활성 층 (c)로서 사용할 수 있다. 추가의 물질이 착물 화합물과 함께 활성 층 (c)에 존재할 수 있다. 예를 들면, 형광 염료가 존재하여 방출 색을 변경시킬 수 있다.

[0312] 희석제 또한 첨가할 수 있다. 희석제는 중합체성 물질, 예컨대 폴리(N-비닐 카르바졸) 및 폴리실란일 수 있다. 또한, 이는 소분자, 예컨대 4,4'-N,N'-디카르바졸 바이페닐 또는 3급 방향족 아민일 수 있다. 희석제를 사용하는 경우, 착물 화합물은 일반적으로 층의 총 중량을 기준으로 소량, 보통 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만으로 존재한다.

[0313] 금속성 착물은 전자 장치 이외의 용도에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 착물은 촉매 또는 지시제 (예를 들면, 산소-감수성 지시제, 생물학적 분석에서의 인광 지시제 등)로서 사용할 수 있다.

[0314] 하기 실시예는 본 발명의 특정한 특성 및 이점을 예시한다. 이들은 본 발명을 예시하려고 의도되는 것이지, 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 지시되지 않는 한 모든 백분율은 중량 기준이다.

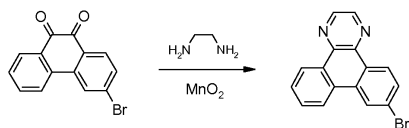
[0315] 실시예

[0316] 실시예 1



[0317]

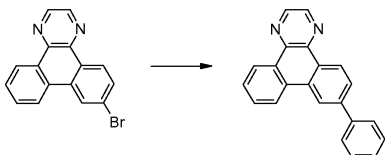
[0318] a) 41.6 g (0.20 mol)의 9,10-디옥소페난트렌을 질소하에 500 ml의 아세트산 중에 현탁시키고, 106℃에서 2.4 g (0.01 mol)의 디벤조일 퍼옥사이드로 처리한 후, 35.2 g (0.22 mol)의 브롬을 75 분 동안 적가하였다. 추가의 35.2 g (0.22 mol)의 브롬을 75 분 동안 적가한 후, 또다른 25.6 g (0.16 mol)의 브롬을 45 분 동안 적가하였다. 반응 혼합물을 3 시간 동안 106℃에서 더 가열한 후, 실온에서 20 시간 동안 교반하였다. 황색 현탁액을 여과하고, 소량의 아세트산으로 세척한 후, 500 ml의 물 및 500 ml의 에탄올로 세척하였다. 잔존 황색 고체 (80 g)를 고온 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 중에 용해시키고, 침전이 시작될 때까지 용액을 실온으로 냉각시켰다. 실온에서 1 시간 동안 교반하여 침전을 완료시켰다. 침전된 고체를 여과해내고, 소량의 DMF 및 추가량의 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 진공하에 50℃에서의 건조 후 표제 생성물을 황색 분말로서 수득하였다 (수율: 34.8 g (61%)).



[0319]

[0320]

b) 1.6 g (26.8 mmol)의 1,2-디아미노에탄을 질소하에 100 ml의 톨루엔 중 6.4 g (22.3 mmol)의 실시예 1a의 생성물의 현탁액에 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 24 시간 동안 물 분리기를 사용하여 가열하였다. 얻어진 갈색을 띠는 현탁액을 10.0 g의 망간(IV)옥사이드로 104℃에서 처리하였다. 중간체 생성물이 TLC 상에서 더이상 보이지 않을 때까지 (10 분의 반응 시간 후) 환류하에 가열을 지속하였다. 고온 검정색 현탁액을 여과하고, 고체 잔류물을 100 ml의 톨루엔으로 행구었다. 여과물을 농축시키고, 진공하에 더 건조시켜, 표제 생성물을 황색 고체로서 수득하였다 (수율: 6.3 g (91%)).



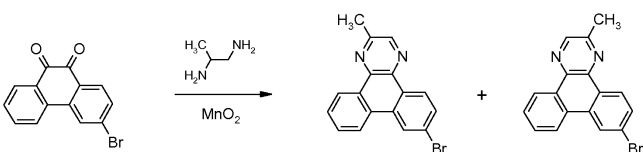
[0321]

[0322]

c) 3.1 g (0.01 mol)의 실시예 1b의 생성물, 및 1.34 g (0.011 mol)의 페닐붕소산을 아르곤하에 100 ml의 디옥산 및 350 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.02 g (0.09 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.25 g (0.61 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 25 ml의 물 중 11.5 g (0.05 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 6 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로 (Hyflo)를 통해 여과하고, 여과 케이크를 톨루엔으로 세척하였다. 여과물을 물 (3 × 50 ml)로 더 추출하고, 유기상을 농축시키고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 3.0 g (정량적)). 융점: 176-178℃.

[0323]

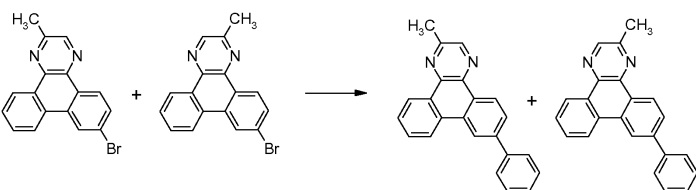
실시예 2



[0324]

[0325]

a) 1,2-디아미노프로판을 사용하여 실시예 1b의 절차에 따라 표제 생성물 이성질체 혼합물을 제조하였다. ¹H-NMR 스펙트럼은 1:1-비율로 형성된 두 가지 생성물 이성질체를 나타냈다.

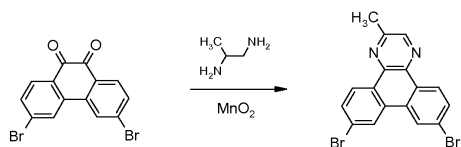


[0326]

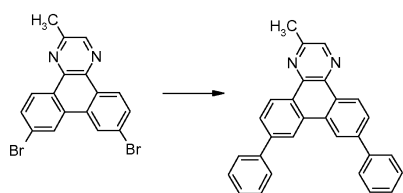
[0327]

b) 16.2 g (0.05 mol)의 실시예 2a의 생성물 이성질체 혼합물, 및 6.7 g (0.055 mol)의 페닐붕소산을 아르곤하에 100 ml의 디옥산 및 300 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.11 g (0.49 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 1.23 g (3.0 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 100 ml의 물 중 57.6 g (0.25 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 2 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 톨루엔으로 세척하였다. 여과물을 물 (3 × 150 ml)로 더 추출하고, 유기상을 농축시키고, 얻어진 고체를 700 ml의 아세톤으로부터 재결정화시켰다. 고체를 여과해내고, 진공하에 50℃에서 건조시켜, 표제 생성물 이성질체 혼합물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 8.2 g (51%)). 융점: 158-162℃.

실시예 3

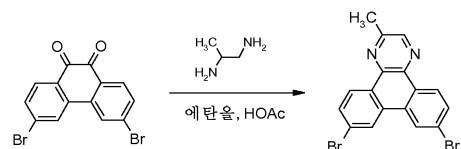


a) 5.4 g (72 mmol)의 1,2-디아미노프로판을 600 ml의 톨루엔 중 22.0 g (0.06 mol)의 3,6-디브로모-9,10-디옥소페난트렌의 현탁액에 첨가하였다. 갈색 현탁액을 환류하에 24 시간 동안 물 분리기를 사용하여 가열하였다. 얻어진 갈색을 띠는 현탁액을 30.0 g의 망간(IV)옥사이드로 93℃에서 처리한 후, 600 ml의 톨루엔을 첨가하였다. 중간체 생성물이 TLC 상에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 (45 분의 반응 시간 후), 환류하에 가열을 지속하였다. 고온 검정색 현탁액을 여과하고, 고체 잔류물을 400 ml의 고온 톨루엔으로 행구었다. 백색 고체의 침전이 시작될 때까지 여과물을 냉각시켰다. 고체를 분리하고, 진공하에 더 건조시켜 담배이지색 고체를 수득하였다 (수율: 22.2 g (92%)).

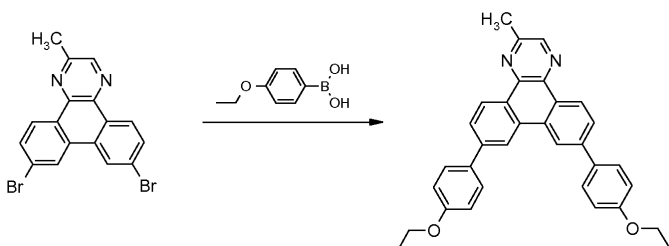


b) 20.1 g (0.05 mol)의 실시예 3a의 생성물, 및 13.4 g (0.11 mol)의 페닐붕소산을 아르곤하에 100 ml의 디옥산 및 350 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.11 g (0.49 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 1.23 g (3 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 70 ml의 물 중 57.6 g (0.25 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 90 분 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 고온 톨루엔으로 세척한 후, 에탄올로 세척하였다. 여과물을 물로 현탁시킨 후, 여과하고, 물로 현탁시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하였다. 얻어진 고체를 진공하에 55℃에서 건조시켜 담분홍색 고체를 수득하였다 (수율: 17.8 g (90%)). 융점: 197-199℃.

실시예 4



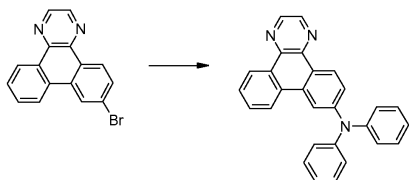
a) 4.86 g (65.6 mmol)의 1,2-디아미노프로판을 300 ml의 에탄올 (99%) 중 20.0 g (54.6 mmol)의 3,6-디브로모-9,10-디옥소페난트렌의 현탁액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류하에 6 시간 동안 가열하였다. 400 ml의 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하고, 환류하에 19 시간 동안 가열을 지속하였다. 얻어진 베이지색 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 에탄올로 세척한 후, 포화 수성 중탄산나트륨, 물 및 에탄올로 세척하였다. 여과하고, 진공하에 건조시킨 후, 20.2 g의 베이지색 고체를 수득하였다. 고체를 톨루엔으로 추가적으로 속슬렛 (soxhlet) 추출하여 표제 화합물을 담배이지색 고체로서 수득하였다 (수율: 13.0 g (59%)).



b) 1.00 g (2.49 mmol)의 실시예 4a의 생성물, 및 1.03 g (6.22 mmol)의 4-에톡시-페닐-붕소산 및 61 mg (0.15 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 30 ml의 톨루엔 및 30 ml의 디옥산 중에 용해시켰다.

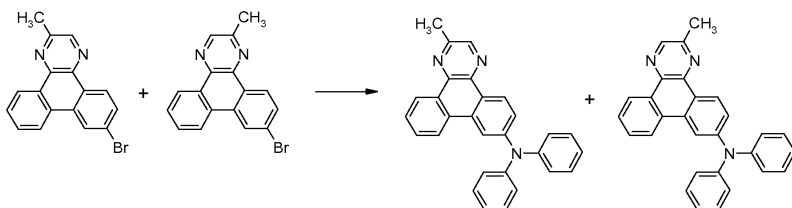
다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 5.6 mg (0.025 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 5 ml의 물 중 2.86 g (12.4 mmol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류하에 3 시간 동안 가열하였다. 30 ml의 1% NaCN 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 2 시간 동안 실온에서 교반하였다. 용액을 150 ml의 메탄올에 붓고, 생성물을 여과해냈다. 생성물을 물 및 메탄올로 세척하여 표제 화합물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 0.92 g (76%)). 융점: 249.0-251.5℃.

[0338] 실시예 5



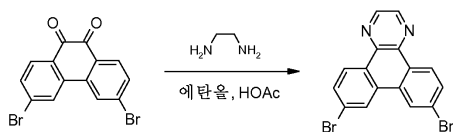
4.2 g (0.044 mol)의 나트륨 tert-부틸레이트를 300 ml의 톨루엔 중 12.4 g (0.04 mol)의 실시예 1b의 생성물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시키고, 0.45 g (2 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 톨루엔 중 트리-tert-부틸포스핀의 1.0M 용액 4.0 ml (4 mmol)을 첨가한 후, 아르곤으로 탈기시키고, 6.8 g (0.04 mol)의 디페닐아민을 첨가하였다. 반응 혼합물 30 분 동안 110℃에서 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 1 g의 활성 차콜과 함께 교반하였다. 혼합물을 실리카겔 상에서 여과하고, 실리카겔을 200 ml의 에틸 아세테이트로 세척하였다. 수거된 유기상을 물 (2 × 200 ml)로 추출하고, 진공하에 농축시켜, 황갈색을 띠는 수지를 수득하였다. 수지를 50 ml의 고온 디클로로메탄으로 용해시키고, 실온으로 냉각시켰다. 침전물이 형성되었고, 이를 여과해내고, 20 ml의 아세톤으로 세척하고, 진공하에 건조시켜, 표제 생성물을 황색 고체로서 수득하였다 (수율: 13.0 g (82%)). 융점: 179-181℃.

[0341] 실시예 6



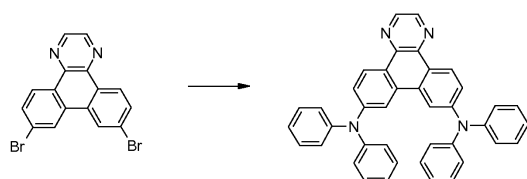
3.2 g (0.033 mol)의 나트륨 tert-부틸레이트를 300 ml의 톨루엔 중 9.7 g (0.03 mol)의 실시예 2a의 생성물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시키고, 0.34 g (1.5 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 톨루엔 중 트리-tert-부틸포스핀의 1.0M 용액 3.0 ml (3 mmol)를 첨가한 후, 아르곤으로 탈기시키고, 5.1 g (0.03 mol)의 디페닐아민을 첨가하였다. 반응 혼합물을 30 분 동안 110℃에서 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 1 g의 활성 차콜과 함께 교반하였다. 혼합물을 실리카겔 상에서 여과하고, 실리카겔을 200 ml의 에틸 아세테이트로 세척하였다. 수거된 유기상을 물 (2 × 200 ml)로 추출하고, 진공하에 농축시켰다. 생성물을 아세톤으로부터 재결정화시키고, 고체를 여과해내고, 저온 아세톤으로 세척하여, 표제 생성물 이성질체 혼합물을 황색 고체로서 수득하였다 (수율: 9.6 g (78%)). ¹H-NMR 스펙트럼은 1:1-비율로 형성된 두 가지 생성물 이성질체를 나타냈다. 융점: 165-168℃.

[0344] 실시예 7



a) 3.94 g (65.6 mmol)의 1,2-디아미노에탄을 질소하에 350 ml의 물 비함유 에탄올 중 20.0 g (54.6 mmol)의 3,6-디브로모-9,10-디옥소페난트렌에 첨가하였다. 반응 혼합물을 8 시간 동안 환류시켰다. 400 ml의 빙초산 (glacial acetic acid)을 첨가하고, 추가의 9 시간 동안 공기하에 환류를 지속하였다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과해내고, 에탄올로 세척하고, 진공하에 50℃에서 건조시켰다. 조 생성물을 톨루엔으로

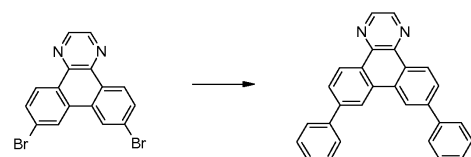
로 추가적으로 속슬렛 추출하여 표제 화합물을 담배이지색 고체로서 수득하였다 (수율: 16.0 g (76%)). 융점: 278.0-282.0℃.



[0347]

[0348]

b) 2.27 g (23.6 mmol)의 나트륨 *tert*-부틸레이트를 44 ml의 톨루엔 중 4.36 g (11.2 mmol)의 실시예 7a의 생성물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시키고, 0.13 g (0.56 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.23 g (1.12 mmol)의 트리-*tert*-부틸포스핀을 첨가한 후, 아르곤으로 탈기시켰다. 15 ml 톨루엔 중 3.80 g (22.5 mmol)의 디페닐아민의 탈기 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 110℃에서 아르곤하에 교반하고, 실온으로 냉각시키고, CH₂Cl₂/물로 추출하였다. 유기상 농축시키고, 얻어진 조 생성물을 CH₂Cl₂ 중에 용해시키고, 실리카겔 상에서 여과하고, 실리카겔을 소량의 CH₂Cl₂로 세척하였다. 여과물을 농축시키고, 얻어진 고체를 진공하에 건조시켜 표제 화합물을 수득하였다 (수율: 5.52 g (87%)). 융점: 204℃.



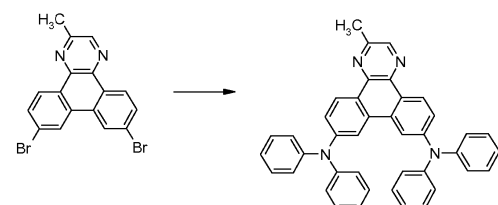
[0349]

[0350]

c) 12.9 g (0.033 mol)의 실시예 7a의 생성물, 및 8.94 g (0.073 mol)의 페닐붕소산을 아르곤하에 75 ml의 디옥산 및 250 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.075 g (0.33 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.82 g (2 mmol)의 2-디시클로헥실-포스포노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 70 ml의 물 중 46 g (0.2 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 4 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 고온 톨루엔으로 세척한 후, 에탄올로 세척하였다. 여과물을 물로 현탁시킨 후, 여과하고, 물로 현탁시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하였다. 얻어진 고체를 진공하에 55℃에서 건조시켜 담황색 고체를 수득하였다 (수율: 8.6 g (68%)). 융점: 254-256℃.

[0351]

실시예 8

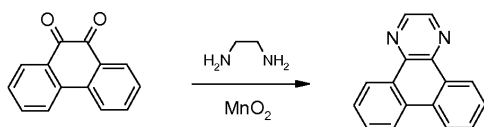


[0352]

[0353]

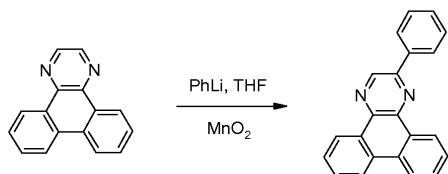
6.2 g (0.065 mol)의 나트륨 *tert*-부틸레이트를 240 ml의 톨루엔 중 12.1 g (0.03 mol)의 실시예 3a의 생성물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시키고, 0.34 g (1.5 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 톨루엔 중 트리-*tert*-부틸포스핀의 1.0M 용액 3.0 ml (3 mmol)를 첨가하고, 후, 아르곤으로 탈기시켰다. 반응 혼합물을 90℃까지 가열하고, 60 ml의 톨루엔 중 10.7 g (0.063 mol)의 디페닐아민으로 처리하고, 가열을 3 시간 동안 90℃에서 지속하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 실리카겔 상에서 2 회 여과한 후, 톨루엔으로 실리카겔을 세척하였다. 수거된 유기상을 농축시켜 암갈색 점성 오일을 수득하였고, 이를 실온에서 정치시키자 고체화되었다. 조 고체를 150 ml의 이소프로판올 중에서 2회 데코트(decoct)시켜 표제 생성물을 암황색 고체로서 수득하였다 (수율: 12.3 g (80%)).

[0354] 실시예 9



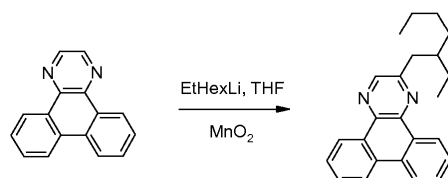
[0355]

[0356] a) 18.6 g (0.31 mol)의 1,2-디아미노에탄을 질소하에 1000 ml의 톨루엔 중 55.0 g (0.26 mol)의 9,10-디옥소페난트렌에 첨가하였다. 적색 현탁액을 환류하에 24 시간 동안 물 분리기를 사용하여 가열하였다 (분리된 물의 양: 약 1 ml). 얻어진 갈색을 띠는 현탁액을 50.0 g의 망간(IV)옥사이드로 84℃에서 처리하고, 중간체 생성물이 TLC 상에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 환류하에 가열을 지속하였다. 고온 검정색 현탁액을 여과하고, 고체 잔류물을 200 ml의 톨루엔으로 행구었다. 용액을 농축시키고, 얻어진 고체를 진공하에 더 건조시켜, 표제 화합물을 담황색을 띠는 고체로서 수득하였다 (수율: 58.0 g (97%)).



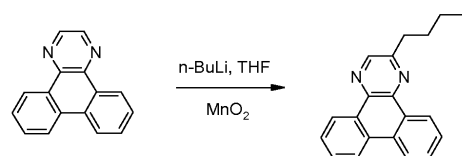
[0357]

[0358] b) 46.0 g (0.2 mol)의 실시예 9a의 생성물을 아르곤하에 700 ml의 THF 중에 현탁시키고, 0 내지 5℃로 냉각시켰다. 얻어진 담갈색을 띠는 현탁액에 0 내지 5℃에서 1 시간에 걸쳐 디부틸 에테르 중 126.0 g (0.2 mol)의 1.9M 페닐 리튬 용액을 적가해 처리하였다. 동일한 온도에서 10 분 동안 교반을 지속하고, 추가의 20 분 동안 실온까지 교반을 지속하였다. 15 ml의 물을 먼저 실온에서 첨가하여 암황색 현탁액을 수득한 후, 200 ml의 에틸 아세테이트 및 70 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하였다. 검정색 현탁액을 실온에서 밤새 교반하고, 여과하고, 고체 잔류물을 먼저 에틸 아세테이트로 세척한 후, 디클로로메탄 (3×2000 ml)으로 대규모 세척하였다. 합한 디클로로메탄 용리액을 진공하에 농축시켜 표제 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (수율: 46.3 g (76%)). 융점: 204-206℃.



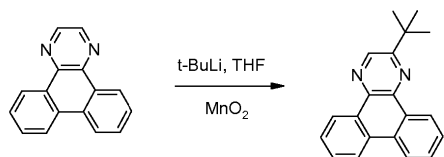
[0359]

[0360] c) 10.0 g (43.4 mmol)의 실시예 9a의 생성물을 아르곤하에 100 ml의 THF 중에 현탁시키고, -75℃로 냉각시켰다. 얻어진 담갈색 현탁액에 30분에 걸쳐 헵탄 중 25 ml (48 mmol)의 30 내지 35% 2-에틸헥실리튬 용액을 적가해 처리하고, 동일한 온도에서 15 분 동안 교반을 지속하고, 추가의 70 분 동안 실온까지 교반하였다. 100 ml의 에틸 아세테이트 및 10 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하고, 검정색 현탁액을 65℃에서 23 시간 동안 교반하였다. 현탁액을 여과하고, 고체 잔류물을 50 ml의 에틸 아세테이트로 세척한 후, 여과물을 농축시켰다. 실리카겔 상에서 용리액으로서 톨루엔을 이용하여 잔류물을 더 용리시켰다. 합한 분획들을 진공하에 농축시켜 담분홍색 고체를 수득하였다. 고체를 고온 메탄올 중에서 더 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 메탄올로 세척하였다. 얻어진 고체를 진공하에 50℃에서 건조시켜 표제 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (수율: 4.5 g (31%)). 융점: 58-59℃.



[0361]

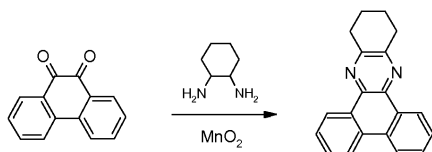
[0362] d) 실시예 9a의 생성물, 및 헥산 중 n-부틸리튬의 2.5M 용액을 사용하여 실시예 9c의 절차에 따라 표제 생성물을 제조하였고, 에탄올로부터의 재결정화 후 표제 생성물을 백색 고체로서 49% 수율로 수득하였다. 융점: 66-67℃.



[0363]

[0364]

e) 실시예 9a의 생성물, 및 펜탄 중 tert-부틸리튬의 1.5M 용액을 사용하여, 실시예 9c의 절차에 따라 표제 생성물을 제조하였고, 표제 생성물을 담배이지색 고체로서 16% 수율로 수득하였다. 융점: 61-62℃.



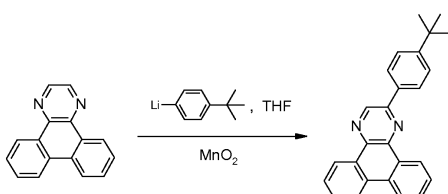
[0365]

[0366]

f) 1,2-디아미노시클로헥산, 및 헥산 중 n-부틸리튬의 2.5M 용액을 사용하여 실시예 9a의 절차에 따라 표제 생성물을 제조하였고, 표제 생성물을 백색 고체로서 49% 수율로 수득하였다. 융점: 210℃.

[0367]

실시예 10



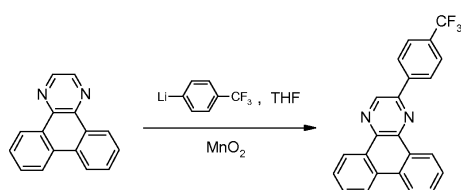
[0368]

[0369]

60 ml의 디에틸 에테르 중 13.3 g (62.5 mmol)의 4-브로모-4-tert-부틸-벤젠을 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 40 ml로 30 분 동안 -75℃에서 서서히 처리한 후, 30 ml의 THF를 첨가하여 담황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 11.5 g (0.05 mol)의 실시예 9a의 생성물을 250 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -35℃에서 1 시간 동안 처리하였다. 냉각조 (cooling bath)를 제거하고, 실온에 도달하자마자 250 ml의 에틸 아세테이트 및 40 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하였다. 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하고, 여과하고, 디클로로메탄으로 세척하고, 진공하에 농축시켰다. 잔류물을 에탄올 중에 현탁시킨 후, 여과하고, 진공하에 더 건조시켜 표제 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (수율: 10.1 g (56%)). 융점: 186-187℃.

[0370]

실시예 11

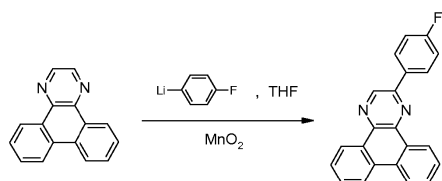


[0371]

[0372]

30 ml의 디에틸 에테르 중 6.3 g (28 mmol)의 4-브로모벤조트리플루오라이드를 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 15 ml로 30 분 동안 -75℃에서 처리하여 황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 4.3 g (18.7 mmol)의 실시예 9a의 생성물을 50 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -15℃에서 30 분 동안 처리한 후, 100 ml의 에틸 아세테이트를 첨가한 후, 18℃까지 가온하였다. 망간(IV) 옥사이드 (20 g)를 첨가하고, 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 추가의 20 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하고, 중간체 생성물이 TLC에 의해 관찰되지 않을 때까지 교반을 지속하였다. 짙은 현탁액을 여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하고, 농축시키고, 고체가 형성될 때까지 고온 헥산과 교반하였다. 고체를 분리하고, 에틸 아세테이트 중에 현탁시킨 후, 에틸 아세테이트를 용리액으로서 사용하여 실리카겔 상에서 여과하였다. 합한 용리액을 농축시키고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 백색 고체로서 수득하였다 (수율: 4.2 g (74%)). 융점: 222-224℃.

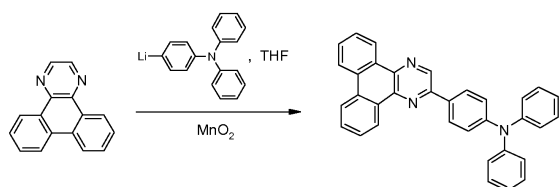
[0373] 실시예 12



[0374]

[0375] 60 ml의 THF 중 10.95 g (62.5 mmol)의 1-브로모-플루오로벤젠을 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 40 ml로 30 분 동안 -75°C 에서 처리한 후, 30 ml의 THF를 첨가하여 담황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 11.5 g (0.05 mol)의 실시예 9a의 생성물을 250 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -35°C 에서 1 시간 동안 처리하였다. 냉각조를 제거하고, 실온에 도달되자마자 250 ml의 에틸 아세테이트 및 40 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하였다. 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하고, 여과 보조기 (2cm의 하이플로)를 통해 여과하였다. 고체를 먼저 에틸 아세테이트로 세척한 후, 500 ml의 디클로로메탄 및 500 ml의 아세톤으로 세척하였다. 에틸 아세테이트 분획을 진공하에 농축시켜, 부산물을 함유하는 표제 생성물을 수득하였다 (12.3 g의 단리된 고체). 디클로로메탄 및 아세톤 분획을 합하고, 진공하에 농축시켜 표제 생성물을 고순도로 백색 고체로서 수득하였다 (수율: 5.0 g (28%)). 융점: $206-208^{\circ}\text{C}$.

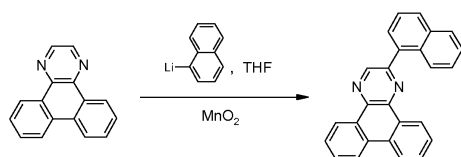
[0376] 실시예 13



[0377]

[0378] 60 ml의 THF 중 9.7 g (0.03 mol)의 1-브로모-트리페닐아민을 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 24 ml로 45 분 동안 -75°C 에서 처리하여 갈색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 6.9 g (0.03 mol)의 실시예 9a의 생성물을 150 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -50°C 에서 1 시간 동안 처리하였다. 냉각조를 제거하고, 실온에 도달되자마자 1 ml의 물 및 15 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하였다. 짙은 현탁액을 2 시간 동안 실온에서 교반하고, 하이플로를 통해 여과하고, 여과물을 진공하에 농축시켰다. 얻어진 고체를 먼저 이소프로판올로부터 재결정화시키고, 아세톤으로 세척하고, 아세톤으로부터 재결정화시켰다. 고체를 여과해내고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 2.5 g (18%)). 융점: $216-218^{\circ}\text{C}$.

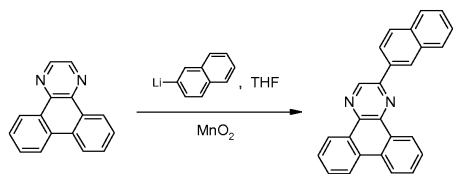
[0379] 실시예 14



[0380]

[0381] 60 ml의 THF 중 13.0 g (62.5 mmol)의 1-브로모나프탈렌을 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 40 ml로 40 분 동안 -75°C 에서 처리하여 황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 11.5 g (50 mmol)의 실시예 9a의 생성물을 250 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -30°C 에서 30 분 동안 처리한 후, 실온까지 가온하였다. 망간(IV) 옥사이드 (20 g)를 첨가하고, 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 추가의 20 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하고, 중간체 생성물이 TLC에 의해 관찰되지 않을 때까지 교반을 지속하였다. 짙은 현탁액을 여과하고, 디클로로메탄으로 세척하고, 진공하에 농축시켰다. 얻어진 황색 고체를 고온 에틸 아세테이트 중에 현탁시키고, 여과하고, 에틸 아세테이트로 행구고, 진공하에 건조시켜 베이지색 고체를 수득하였다 (수율: 7.7 g (43%)). 융점: $205-206^{\circ}\text{C}$.

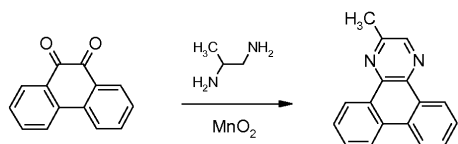
[0382] 실시예 15



[0383]

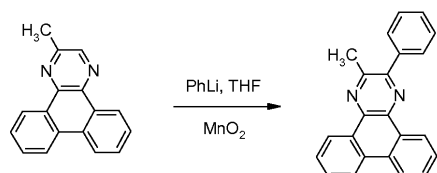
[0384] 60 ml의 THF 중 13.0 g (62.5 mmol)의 2-브로모나프탈렌을 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 40 ml로 -75℃에서 30 분 동안 처리하여 황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 11.5 g (50 mmol)의 실시예 9a의 생성물을 250 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 -30℃에서 40 분 동안 처리한 후, 실온까지 가온하였다. 망간(IV) 옥사이드 (20 g)를 첨가하고, 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 짙은 현탁액을 여과하고, 디클로로메탄으로 세척하고, 진공하에 농축시켰다. 얻어진 황색 고체를 고온 에틸 아세테이트 중에 현탁시키고, 여과하고, 에틸 아세테이트로 행구고, 진공하에 건조시켜 담배이지색 고체를 수득하였다 (수율: 8.3 g (47%)). 융점: 216-217℃.

[0385] 실시예 16



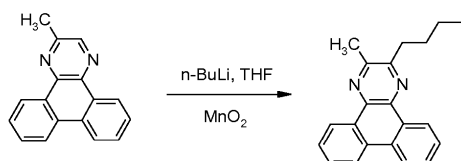
[0386]

[0387] a) 44.5 g (0.6 mol)의 1,2-디아미노프로판을 질소하에 2000 ml의 톨루엔 중 104 g (0.5 mol)의 9,10-디옥소페난트렌에 첨가하였다. 적색 현탁액을 환류하에 24 시간 동안 물 분리기를 사용하여 가열하였다. 얻어진 갈색을 띠는 현탁액을 200 g의 망간(IV)옥사이드로 88℃에서 처리하고, 중간체 생성물이 TLC 상에서 더 이상 관찰되지 않을 때까지 환류하에 가열을 지속하였다. 고온 검정색 현탁액을 실리카겔 (5 cm 층)을 통해 여과하고, 실리카겔 층을 200 ml의 고온 톨루엔으로 행구었다. 수거된 용리액을 농축시키고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 무색 고체로서 수득하였다 (수율: 103 g (92%)).



[0388]

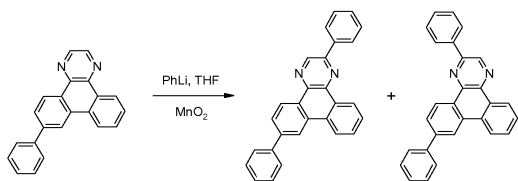
[0389] b) 0 내지 5℃에서 12.2 g (0.05 mol)의 실시예 16a의 생성물, 디부틸 에테르 중 1.6M 페닐 리튬 용액 31.2 ml를 사용하여 실시예 9b의 절차에 따라 표제 생성물을 제조한 후, 추가의 8 ml의 페닐 리튬 용액을 22℃에서 첨가하고, 15 g의 망간(IV) 옥사이드를 첨가하였다. 얻어진 검정색 현탁액을 여과하고, 고체 잔류물을 디클로로메탄으로 세척하였다. 수거된 용리액을 농축시키고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 황색 고체로서 수득하였다 (수율: 16.0 g (정량적)). 융점: 164-166℃.



[0390]

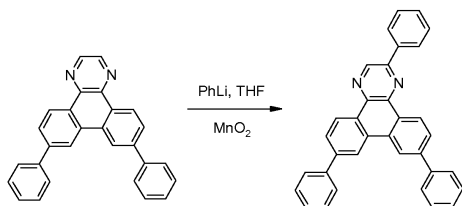
[0391] c) 실시예 16a의 생성물, 및 핵산 중 n-부틸리튬의 2.5M 용액을 사용하여 실시예 9c의 절차에 따라 표제 생성물을 제조하였고, 표제 생성물을 백색 고체로서 57% 수율로 수득하였다. 융점: 103℃.

실시예 17



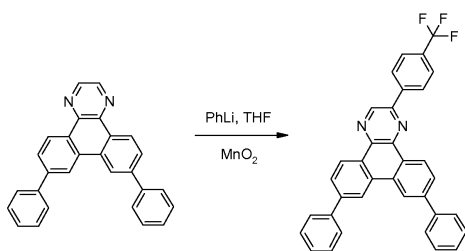
실시예 1c의 생성물을 출발 물질로서 사용하여 실시예 9b의 절차에 따라 표제 생성물 이성질체 혼합물을 제조하였다. ¹H-NMR 스펙트럼은 1:1-비율로 형성된 두 가지 생성물 이성질체를 나타냈다. 융점: 215-216℃.

실시예 18



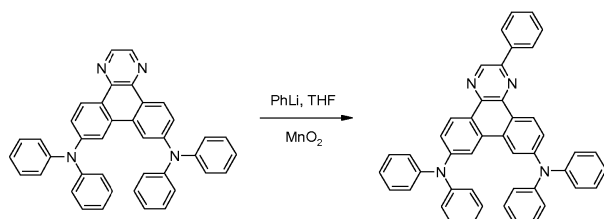
3.8 g (0.01 mol)의 실시예 7c의 생성물을 아르곤하에 50 ml의 디에틸 에테르 중에 현탁시키고, 0℃로 냉각시켰다. 얻어진 담황색 현탁액에 2℃에서 20 분에 걸쳐 디부틸 에테르 중 1.9M 페닐 리튬 용액 5.3 ml (0.01 mol)를 적가해 처리하였다. 실온까지 35 분 동안 교반을 지속하였다. 추가의 2 ml의 페닐 리튬 용액을 첨가하고, 15 분 동안 교반을 지속하였다. 얻어진 짙은 현탁액을 5 g의 망간(IV) 옥사이드로 처리하고, 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 검정색 현탁액을 여과하고, 잔존 고체를 300 ml의 에틸 아세테이트에 이어 300 ml의 톨루엔, 및 200 ml의 디클로로메탄으로 세척하고, 300 ml의 톨루엔 중에서 추가로 데콥트시켰다. 톨루엔 및 디클로로메탄 세척물 모두를 합하고, 진공하에 농축시켰다. 잔류물을 먼저 200 ml의 톨루엔 중에서 데콥트시키고, 얻어진 황색 현탁액을 여과하고, 잔존 고체를 진공하에 건조시켜 생성물을 황색 고체로서 수득하였다. 융점: 275-276℃.

실시예 19



30 ml의 디에틸 에테르 중 5.4 g (24 mmol)의 4-브로모벤조트리플루오라이드를 서서히 아르곤하에 펜탄 중 1.5M tert-부틸 리튬 용액 14.7 ml로 30 분 동안 -75℃에서 처리하여 황색 용액 (= 용액 A)을 수득하였다. 7.65 g (0.02 mol)의 실시예 7c의 생성물을 250 ml의 THF 중에 용해시키고, 서서히 용액 A로 30 분 동안 -35℃에서 처리한 후, 실온까지 가온하였다. 망간(IV) 옥사이드 (20 g)를 첨가하고, 짙은 현탁액을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 짙은 현탁액을 여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하고, 농축시켰다. 고체를 에틸 아세테이트 중에 현탁시키고, 여과하고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 5.0 g (48 %)). 융점: 279-283℃.

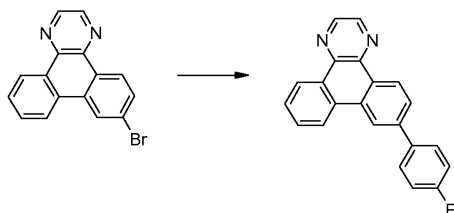
[0401] 실시예 20



[0402]

[0403] 5.6 g (0.01 mol)의 실시예 7b의 생성물을 아르곤하에 100 ml의 디에틸 에테르 중에 현탁시키고, 0℃로 냉각시켰다. 얻어진 황색 현탁액에 20 분에 걸쳐 2℃에서 디에틸 에테르 중 1.6M 페닐 리튬 용액 6.3 ml을 적가해 처리하였다. 20 분 동안 2℃에서 교반을 지속한 후, 실온까지 15 분 동안 교반하였다. 추가의 3 ml의 페닐 리튬 용액을 첨가하고, 교반을 25 분 동안 지속하였다. 얻어진 적색 현탁액을 100 ml의 에틸 아세테이트로 희석시키고, 15 g의 망간(IV) 옥사이드로 처리하고, 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 검정색 현탁액을 여과하고, 잔존 고체를 에틸 아세테이트로 세척하고, 진공하에 농축시켰다. 질은 수지를 50 ml의 에틸 아세테이트 중에 녹이고, 환류하에 혼합물을 가열하여 침전물을 수득하였다. 현탁액을 여과하고, 고체를 50 ml의 에틸 아세테이트 중에서 데콥트시키고, 여과하고, 진공하에 50℃에서 건조시켜 표제 생성물을 황색 고체로서 수득하였다 (수율: 3.9 g (61%)). 융점: 256-259℃.

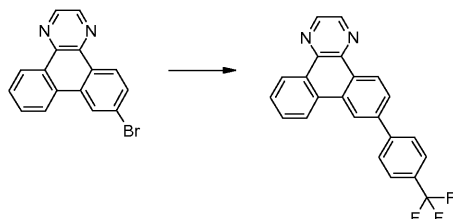
[0404] 실시예 21



[0405]

[0406] 6.2 g (0.02 mol)의 실시예 1b의 생성물, 및 3.1 g (0.022 mol)의 4-플루오로-벤젠붕소산을 아르곤하에 50 ml의 디옥산 및 150 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.04 g (0.18 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.5 g (1.2 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 50 ml의 물 중 23.0 g (0.1 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 2 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 톨루엔으로 세척하였다. 여과물을 물 (3 × 50 ml)로 더 추출하고, 유기상을 농축시켰다. 얻어진 고체를 250 ml의 에틸 아세테이트로부터 재결정화시키고, 여과하고, 소량의 저온 에틸 아세테이트로 세척하고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 4.7 g (63%)). 융점: 200-201℃.

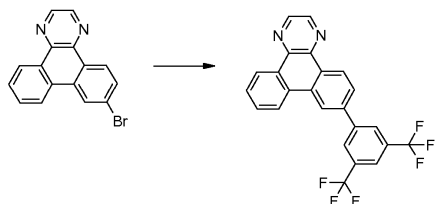
[0407] 실시예 22



[0408]

[0409] 6.2 g (0.02 mol)의 실시예 1b의 생성물, 및 4.1 g (0.022 mol)의 4-(트리플루오로메틸)-벤젠붕소산을 아르곤하에 50 ml의 디옥산 및 150 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.04 g (0.18 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.5 g (1.2 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 50 ml의 물 중 23.0 g (0.1 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 2 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 톨루엔으로 세척하였다. 여과물을 물 (3 × 50 ml)로 더 추출하고, 유기상을 농축시켰다. 얻어진 고체를 250 ml의 에틸 아세테이트로부터 재결정화시키고, 여과하고, 소량의 저온 에틸 아세테이트로 세척하고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 4.7 g (63%)). 융점: 207-208℃.

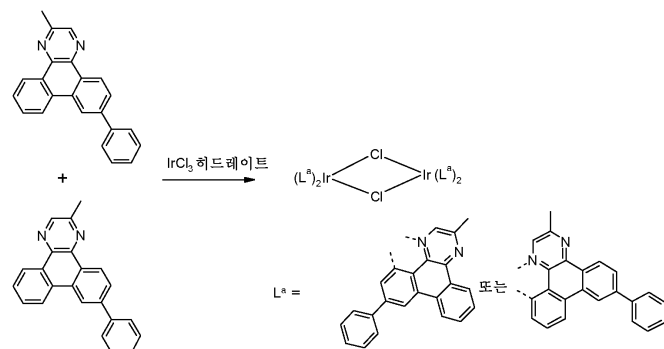
[0410] 실시예 23



[0411]

[0412] 6.2 g (0.02 mol)의 실시예 1b의 생성물, 및 5.67 g (0.022 mol)의 3,5-비스(트리플루오로-메틸)-벤젠붕소산을 아르곤하에 50 ml의 디옥산 및 150 ml의 톨루엔 중에 현탁시켰다. 0.04 g (0.18 mmol)의 팔라듐(II) 아세테이트 및 0.5 g (1.2 mmol)의 2-디시클로헥실-포스피노-2',6'-디메톡시바이페닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 아르곤으로 탈기시켰다. 50 ml의 물 중 23.0 g (0.1 mol)의 칼륨 포스페이트 히드레이트의 탈기 용액을 첨가하였다. 황색 현탁액을 환류하에 2 시간 동안 가열하였다. 얻어진 회색 2상 용액을 하이플로를 통해 여과하고, 여과 케이크를 톨루엔으로 세척하였다. 여과물을 물 (3 × 50 ml)로 더 추출하고, 유기상을 농축시켰다. 얻어진 고체를 250 ml의 아세톤으로부터 재결정화시키고, 여과하고, 소량의 저온 아세톤으로 세척하고, 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 담황색 고체로서 수득하였다 (수율: 6.8 g (77%)). 융점: 213-214℃.

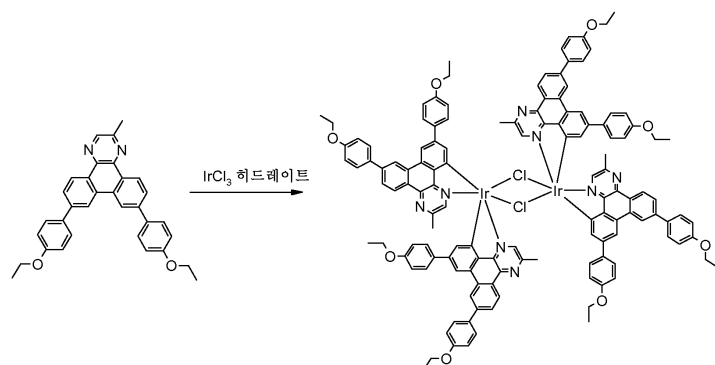
[0413] 실시예 24



[0414]

[0415] 7.2 g (22.5 mmol)의 실시예 2b의 생성물 이성질체 혼합물 및 3.9 g (10.7 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트 (52.84% 이리듐-함량)를 실온에서 질소하에 100 ml의 2-에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 회색-검정색 현탁액을 116℃까지 가열하고, 이 온도에서 19 시간 동안 유지시켰다. 오렌지색 적색 현탁액을 여과하고, 2-에톡시에탄올로 먼저 세척한 후, 에탄올로 세척하고, 진공하에 더 건조시켜 표제 생성물을 오렌지색 분말로서 수득하였다 (수율: 8.2 g (88%)).

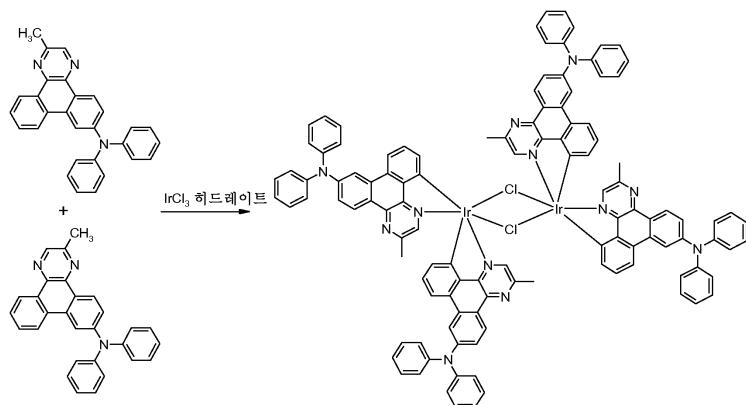
[0416] 실시예 25



[0417]

[0418] 0.96 g (1.99 mmol)의 실시예 4b의 생성물 및 0.32 g (0.90 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트를 아르곤하에 80 ml의 2-에톡시에탄올 및 6 ml의 물 중에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 환류하에 22 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 20℃로 냉각시키고, 생성물을 여과해낸 후, 물 및 에탄올로 수차례 세척하였다. 단리된 고체를 진공하에 더 건조시켜 표제 화합물을 암적색 분말로서 수득하였다 (수율: 0.69 g (68%)).

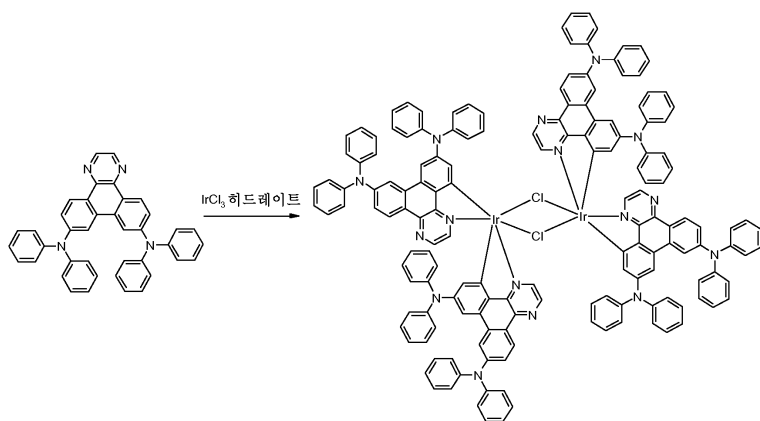
[0419] 실시예 26



[0420]

[0421] 6.6 g (16 mmol)의 실시예 6의 생성물 이성질체 혼합물 및 2.77 g (7.6 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트 (52.84% 이리듐-함량)를 실온에서 질소하에 70 ml의 2-에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 회색-검정색 현탁액을 114℃까지 가열하고, 이 온도에서 17 시간 동안 유지시켰다. 암적색 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 50 ml의 에탄올로 희석시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하고, 진공하에 더 건조시켰다. 표제 생성물을 오렌지-적색 분말로서 수득하였다 (수율: 7.1 g (89%)).

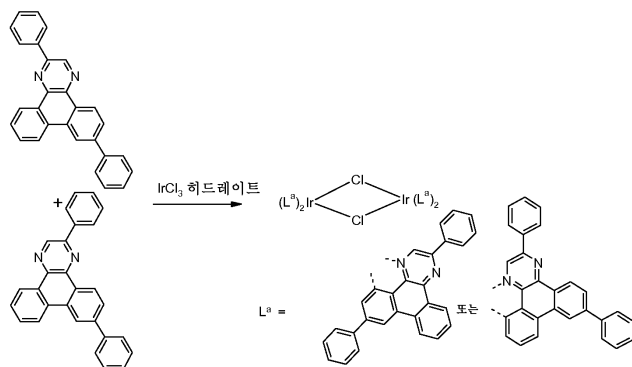
[0422] 실시예 27



[0423]

[0424] 1.0 g (1.77 mmol)의 실시예 7b의 생성물 및 0.31 g (0.84 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트를 아르곤하에 20 ml의 2-에톡시에탄올 및 7 ml의 물의 혼합물에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 환류하에 19 시간 동안 가열하였다. 검정색 반응 혼합물을 여과한 후, 고온 에탄올로 3 회 현탁/여과하였다. 얻어진 고체를 진공하에 더 건조시켜 갈색을 띠는 검정색 분말을 수득하였다 (수율: 0.93 g (82%)).

[0425] 실시예 28



[0426]

[0427] 5.5 g (13 mmol)의 실시예 17의 생성물 이성질체 혼합물 및 2.25 g (6.2 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트 (52.84% 이리듐-함량)를 실온에서 질소하에 70 ml의 2-에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 황색 현탁액을

116℃까지 가열하고, 이 온도에서 18 시간 동안 유지시켰다. 적색 현탁액을 여과하고, 2-에톡시에탄올로 먼저 세척한 후, 에탄올로 세척하고, 진공하에 더 건조시켜 표제 생성물을 오렌지색 적색 분말로서 수득하였다 (수율: 5.4 g (89%)).

[0428]

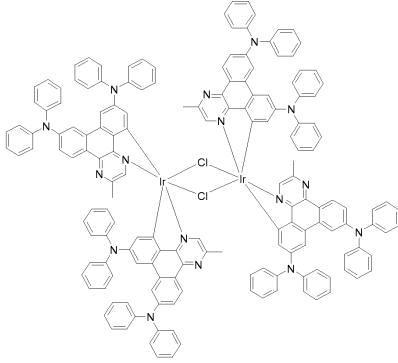
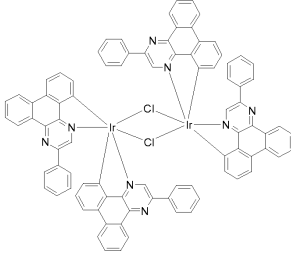
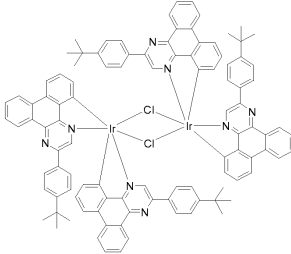
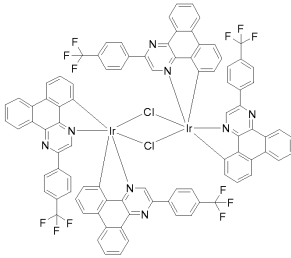
실시예 24 내지 45

[0429]

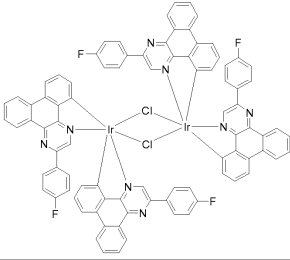
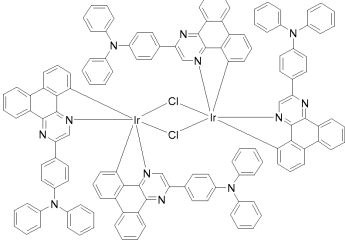
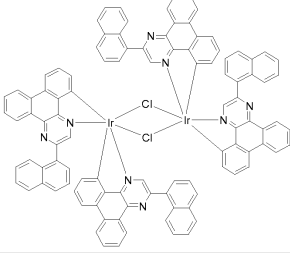
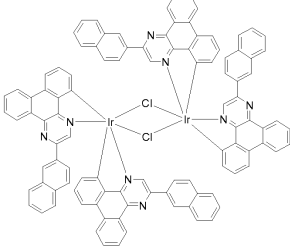
하기 디리튬 착물을 실시예 24 내지 28에 보고된 절차에 따라 제조하여 실시예 29 내지 45의 생성물을 수득하였다. 생성물 구조의 각각의 m/z-값을 HPLC-MS 측정에 의해 검출하였다.

실시예	리간드	디리튬 착물
29	1c	
30	3b	
31	5	

[0430]

32	8	
33	9b	
34	10	
35	11	

[0431]

36	12	
37	13	
38	14	
39	15	

[0432]

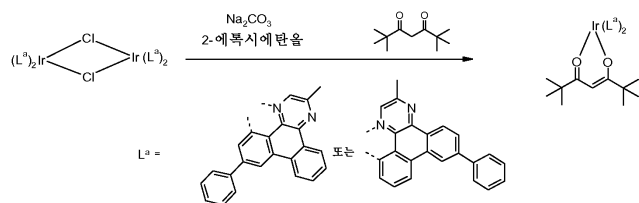
40	16b	
41	19	
42	20	
43	21	$(L^a)_2 Ir \begin{array}{c} \diagup \\ Cl \\ \diagdown \end{array} Ir (L^a)_2$ $L^a =$ 또는

[0433]

44	22	$(L^a)_2 Ir \begin{array}{c} \diagup \\ Cl \\ \diagdown \end{array} Ir (L^a)_2$ $L^a =$ 또는
45	23	$(L^a)_2 Ir \begin{array}{c} \diagup \\ Cl \\ \diagdown \end{array} Ir (L^a)_2$ $L^a =$ 또는

[0434]

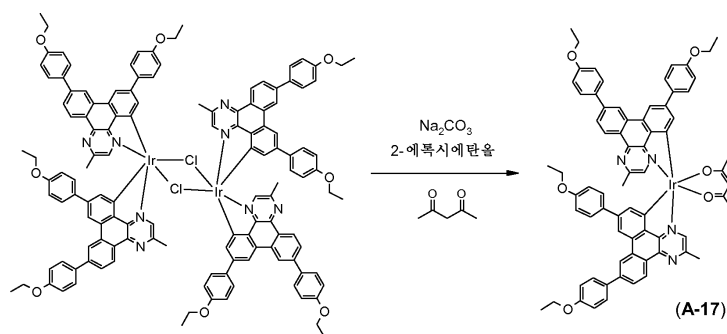
[0435] 실시예 46



[0436]

[0437] 4.3 g (2.5 mmol)의 실시예 24의 생성물, 및 2.65 g (25 mmol)의 나트륨 카르보네이트를 질소하에 100 ml의 에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 질은 현탁액을 2.3 g (12.5 mmol)의 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온으로 처리하고, 출발 물질이 TLC에 의해 관찰되지 않을 때까지 115℃에서 교반하였다. 얻어진 질은 현탁액을 여과하고, 잔존 고체를 에탄올로 세척하고, 물 중에 현탁시켰다. 현탁액을 여과하고, 물 및 소량의 에탄올로 세척하였다. 고체를 진공하에 건조시켜 표제 생성물을 적색 분말로서 수득하였다 (수율: 4.2 g (83%)).

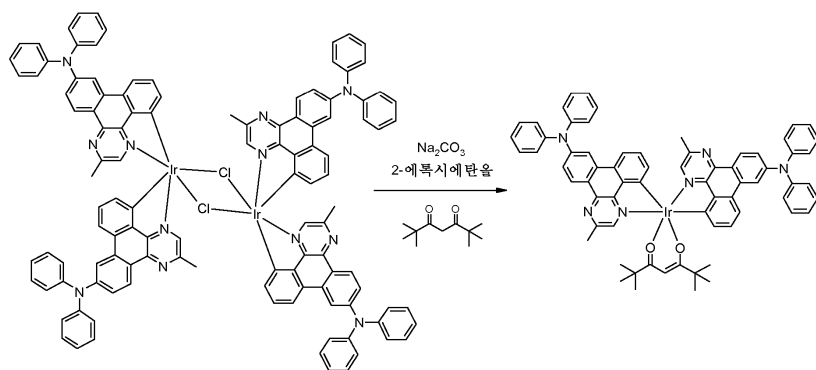
[0438] 실시예 47



[0439]

[0440] 0.60 g (0.25 mmol)의 실시예 25의 생성물, 및 0.18 g (1.66 mmol)의 나트륨 카르보네이트를 아르곤하에 20 ml의 에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 질은 현탁액을 65 mg (0.65 mmol)의 아세틸 아세톤으로 처리하고, 120℃에서 16 시간 동안 교반하였다. 얻어진 암적색 현탁액을 20℃로 냉각시키고, 생성물을 여과해냈다. 에탄올 및 물로 반복 세척한 후, 암적색 분말을 수득하였다 (수율: 0.55 g (87%)).

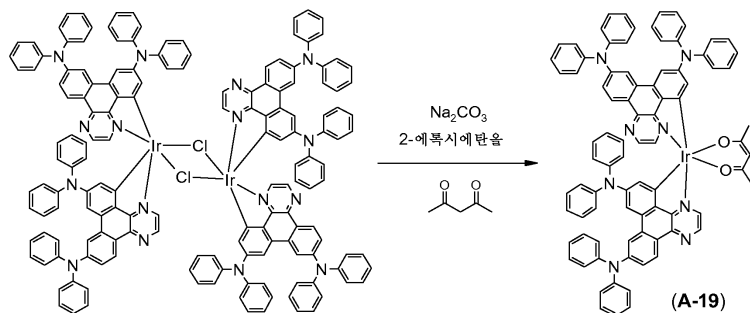
[0441] 실시예 48



[0442]

[0443] 3.15 g (1.5 mmol)의 실시예 26의 생성물, 및 1.6 g (15 mmol)의 나트륨 카르보네이트를 질소하에 70 ml의 에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 적색 현탁액을 1.4 g (7.5 mmol)의 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온으로 처리하고, 75 분 동안 108℃에서 교반하였다. 얻어진 암적색 현탁액을 여과하고, 여과물을 물로 처리하였다. 얻어진 현탁액을 여과한 후, 물 및 에탄올로 세척하였다. 잔존 고체를 에탄올 중에 현탁시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하고, 진공하에 50℃에서 건조시켰다. 표제 생성물을 적색 분말로서 수득하였다 (수율: 3.2 g (89%)).

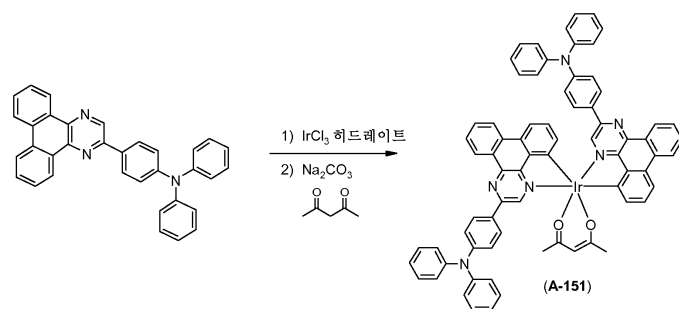
[0444] 실시예 49



[0445]

[0446] 0.9 g (0.37 mmol)의 실시예 27의 생성물, 및 0.26 g (2.44 mmol)의 나트륨 카르보네이트를 아르곤하에 10 ml의 2-에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 검정색 현탁액을 0.2 g (1.9 mmol)의 아세틸 아세톤으로 처리하고, 100℃에서 21 시간 동안 교반하였다. 얻어진 오렌지색 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 50 ml의 물로 희석시키고, 여과한 후, 50 ml의 에탄올로 세척하였다. 물 및 에탄올로 반복 세척하고, 얻어진 고체를 진공하에 건조시켜 표제 화합물을 갈색을 띠는 고체로서 수득하였다 (수율: 0.5 g (50%)).

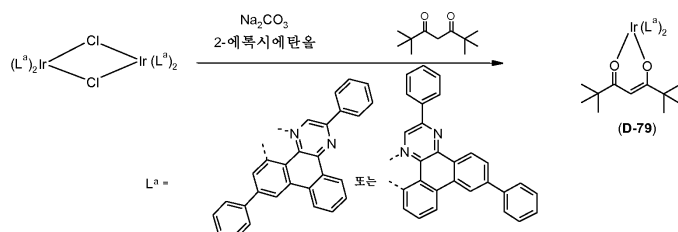
[0447] 실시예 50



[0448]

[0449] 2.3 g (4.9 mmol)의 실시예 13의 생성물 및 0.85 g (2.31 mmol)의 이리듐(III)클로라이드 히드레이트 (52.84% 이리듐-함량)를 실온에서 질소하에 30 ml의 DMF 중에 현탁시켰다. 황색 현탁액을 160 내지 165℃의 오일조 (oil bath) 온도까지 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 유지시켰다. 짙은 용액을 실온에서 1.2 g (11.6 mmol)의 나트륨 카르보네이트 및 0.85 g (9.3 mmol)의 아세틸아세톤으로 처리하고, 140℃의 오일조 온도에서 1 시간 가열을 지속하였다. 얻어진 짙은 현탁액을 200 ml의 에탄올로 희석시키고, 여과하고, 잔류물을 100 ml의 에탄올로 세척하였다. 고체를 200 ml의 물 중에 현탁시키고, 여과하고, 200 ml의 물로 세척한 후, 100 ml의 에탄올 및 100 ml의 헥산으로 세척하였다. 잔존 고체를 진공하에 건조시키고, 디클로로메탄을 용리액으로서 사용하여 실리카겔 상에서 플래시 크로마토그래피를 통해 더 정제하였다. 표제 생성물을 적색 고체로서 수득하였다 (수율: 0.8 g (29%)).

[0450] 실시예 51

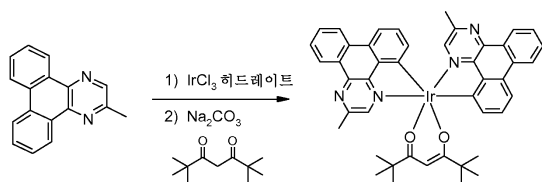


[0451]

[0452] 5.0 g (2.5 mmol)의 실시예 28의 생성물, 및 3.0 g (27.7 mmol)의 나트륨 카르보네이트를 질소하에 100의 에톡시에탄올 중에 현탁시켰다. 적색 현탁액을 실온에서 2.33 g (12.6 mmol)의 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타디온으로 처리하고, 30 분 동안 105℃에서 교반하였다. 얻어진 암적색 현탁액을 100 ml의 에탄올로 희석시키고, 여과하고, 에탄올로 세척하였다. 잔존 고체를 물 중에 현탁시키고, 여과하고, 물로 세척하였다. 잔류물을 에탄올로 더 세척하고, 진공하에 50℃에서 건조시켰다. 표제 생성물을 적색 분말로서 수득하였다 (수율: 4.0 g

(70%)).

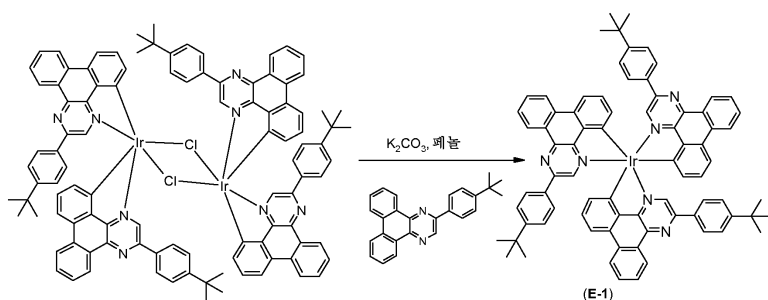
[0453] 실시예 52



[0454]

[0455] 실시예 16a의 생성물을 사용하고, 아세틸아세톤의 대신에 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온을 사용하여 실시예 50의 절차에 따라 표제 생성물을 제조하였고, 생성물을 적색 고체로서 27% 수율로 수득하였다.

[0456] 실시예 53

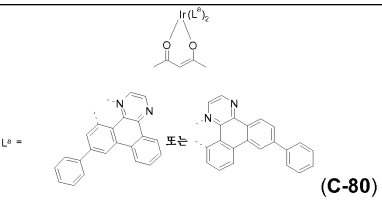
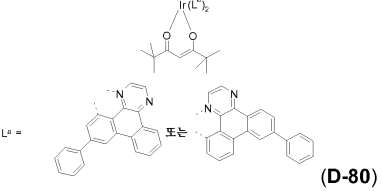


[0457]

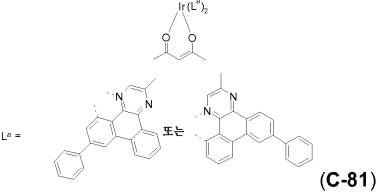
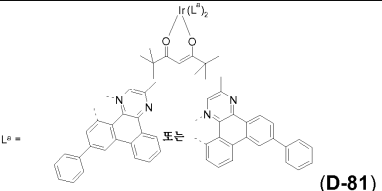
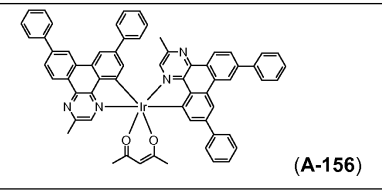
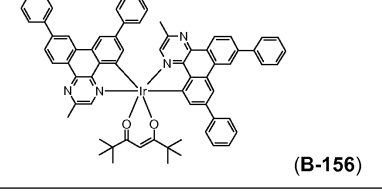
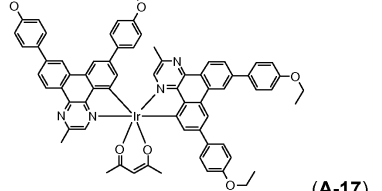
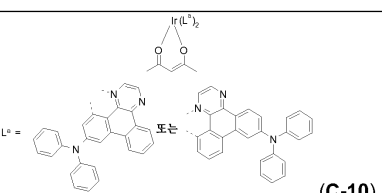
[0458] 2.0 g (1.1 mmol)의 실시예 34의 생성물, 및 1.52 g (11 mmol)의 칼륨 카르보네이트를 질소하에 15 g의 페놀 중에 현탁시켰다. 오렌지색 적색 현탁액을 0.84 g (2.3 mmol)의 실시예 10의 생성물로 처리하고, 200℃의 온도에서 30 분 동안 교반하였다. 적색 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 100 ml의 메탄올로 처리하고, 여과하고, 200 ml의 메탄올로 더 세척하였다. 잔존 고체를 물 중에 현탁시키고, 여과하고, 물 및 메탄올로 세척하였다. 고체를 200 ml의 에틸 아세테이트 중에 녹이고, 15 분 동안 교반하고, 여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하였다. 마지막 단계를 반복한 후, 고체를 진공하에 건조시켰다. 표제 생성물을 적색 분말로서 수득하였다 (수율: 2.4 g (85%)).

[0459] 실시예 46 내지 78

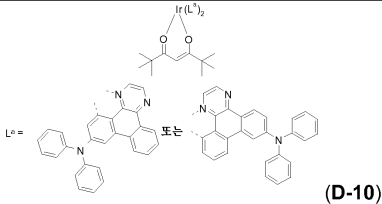
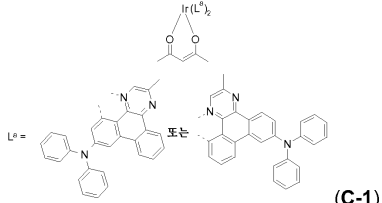
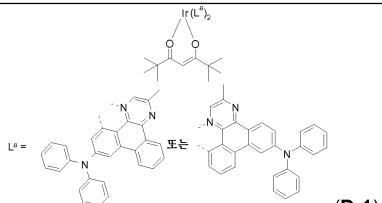
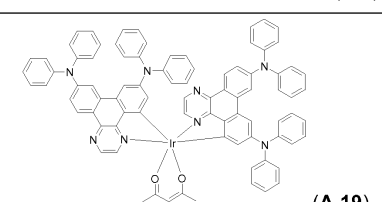
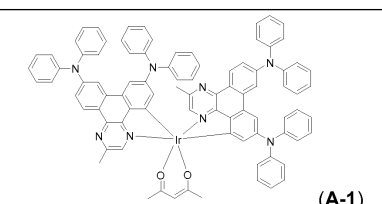
[0460] 실시예 24 내지 45의 생성물로부터 출발하여 실시예 46 내지 51에 따라 이리듐 착물을 제조하였다. 실시예 9 및 16의 해당 생성물로부터 출발하여 앞서 기재된 바와 동일한 절차에 따라 실시예 75 내지 78의 이리듐 착물을 제조하고, 우선 실시예 24의 절차에 따라 디이리듐 착물을 제조한 후, 실시예 46의 절차에 따라 최종 이리듐 착물을 제조하였다. 생성물 구조의 각각의 m/z-값을 HPLC-MS 측정에 의해 검출하였다. 모든 광발광 (PL) 스펙트럼을 퍼킨 엘머 휘도 분광계 (Perkin Elmer Luminance Spectrometer) LS 50 B로 측정하였다. 물질을 톨루엔에 용해시키고, 용액을 밀봉된 큐벳에서 질소로 퍼징하였다. 동일한 큐벳 및 용액을 사용하여 PL 측정을 수행하기 전에 측정된 흡수 특성에 의존적인 여러 파장에서 용액의 여기를 수행하였다. 분광계에는 두 개의 상이한 램프가 장착되어 있고, 이는 250 내지 800 nm 범위 파장을 커버한다. 색 좌표 CIE x,y를 PL 스펙트럼으로부터 측정하고, 분광계와 함께 제공된 소프트웨어로 계산하였다. PL 양자 효율을 문헌 [J.-P. Duan et al., Adv. Mat. 2003, 15, 224]에 기재된 Ir(MDQ)₂(acac)에 대하여 Ir(MDQ)₂(acac)의 PL 값을 100% 기준으로 하여 제공하였다.

실시예	이리듐 착물	상대적 PL Q.E.	CIE x,y ($\lambda_{\text{최대}}$)
54	 (C-80)	106%	0.61, 0.39 (604 nm)
55	 (D-80)	n.d.	n.d.

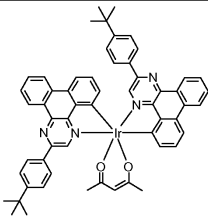
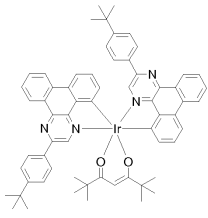
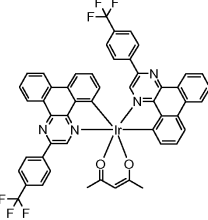
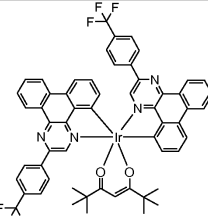
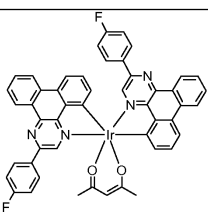
[0461]

46	 (C-81)	137%	0.60, 0.40 (599 nm)
56	 (D-81)	107%	0.61, 0.38 (606 nm)
57	 (A-156)	124%	0.60, 0.40 (599 nm)
58	 (B-156)	n.d.	0.61, 0.38 (607 nm)
47	 (A-17)	91%	0.60, 0.40 (604 nm)
59	 (C-10)	n.d.	n.d.

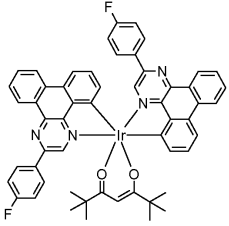
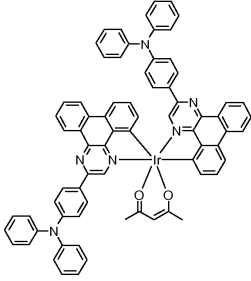
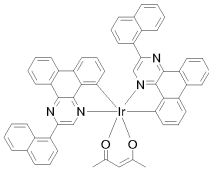
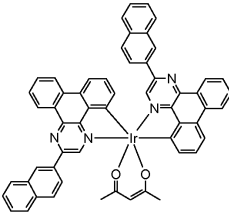
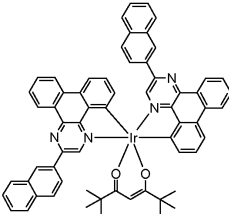
[0462]

60	 (D-10)	n.d.	n.d.
61	 (C-1)	80%	0.62, 0.38 (610 nm)
48	 (D-1)	90%	(611 nm)
49	 (A-19)	n.d.	0.64, 0.36 (614 nm)
62	 (A-1)	67%	0.64, 0.36 (614 nm)

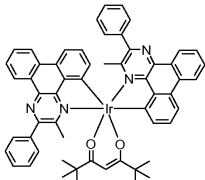
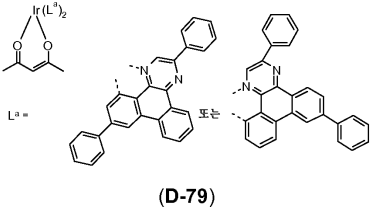
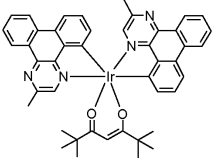
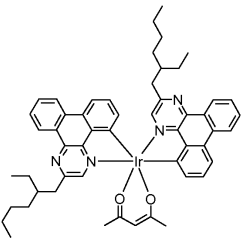
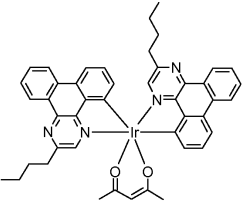
[0463]

65	 (A-157)	98%	0.64, 0.35 (614 nm)
66	 (B-157)	102%	0.63, 0.37 (608 nm)
67	 (A-158)	n.d.	0.65, 0.34 (621 nm)
68	 (B-158)	65%	0.67, 0.33 (626 nm)
69	 (A-159)	n.d.	n.d.

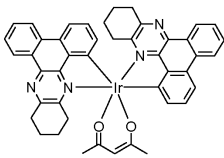
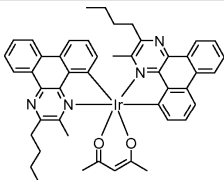
[0464]

70	 (B-159)	74%	0.65, 0.35 (618 nm)
50	 (A-151)	76%	0.64, 0.35 (612 nm)
71	 (A-160)	92%	0.62, 0.37 (606 nm)
72	 (A-161)	96%	0.63, 0.36 (611 nm)
73	 (B-161)	n.d.	n.d.

[0465]

74	 (B-162)	142%	0.61, 0.39 (602 nm)
51	 (D-79)	83%	0.64, 0.35 (616 nm)
52	 (A-163)	104%	0.61, 0.39 (607 nm)
75	 (A-164)	141%	0.58, 0.41 (600 nm)
76	 (A-165)	120%	0.59, 0.41 (601 nm)

[0466]

77	 (A-166)	n.d.	n.d.
78	 (A-175)	n.d.	n.d.

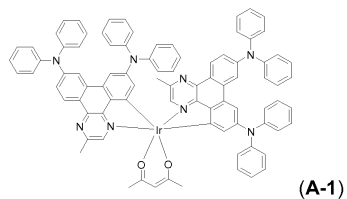
n.d. = 측정되지 않음

[0467]

[0468]

적용예

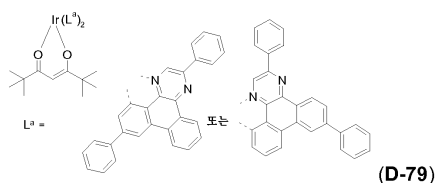
[0469] a) 본 발명의 실시예 62의 생성물:



[0470]

[0471] 7.7 mg의 실시예 62 (A-1)의 화합물을 50 ml의 톨루엔 (분광학 등급) 중에 용해시키고, 0.19 ml의 분취량을 5 ml의 톨루엔 중에 더 희석시켰다. 용액을 석영 큐벳에 채우고, 멤브레인을 포함하는 스타퍼로 캡핑하고, 바늘 시린지를 통해 질소로 10 분 동안 퍼징하였다. 460 nm의 여기 파장을 이용하여 광발광 스펙트럼 (퍼킨 엘머 LS 50 B)을 측정하였다. 방출 스펙트럼에서 단일 밴드만이 관찰되었다. 614 nm의 파장에서 최대 방출이 관찰되었고, 적색 방출을 나타냈다. 얻어진 CIE 좌표는 (0.64, 0.36)이었다.

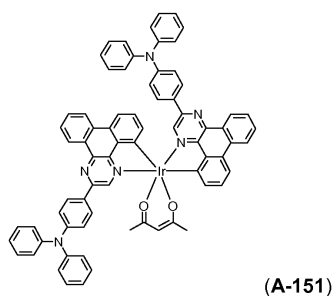
[0472] b) 본 발명의 실시예 51의 생성물:



[0473]

[0474] 실시예 51의 화합물의 PL 스펙트럼을 동일한 절차로 측정하였고, 단일 밴드 방출과 616 nm의 최대 방출, 및 (0.64, 0.35)의 CIE 좌표를 얻었다.

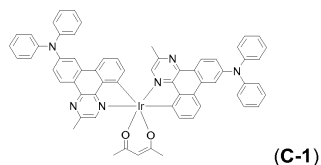
[0475] c) 본 발명의 실시예 50의 생성물:



[0476]

[0477] 실시예 50의 화합물의 PL 스펙트럼을 동일한 절차로 측정하였고, 단일 밴드 방출과 612 nm의 최대 방출, 및 (0.64, 0.35)의 CIE 좌표를 얻었다.

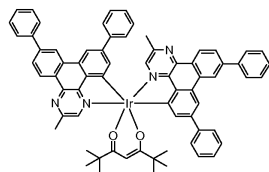
[0478] d) 본 발명의 실시예 61의 생성물:



[0479]

[0480] 실시예 61의 화합물의 PL 스펙트럼을 동일한 절차로 측정하였고, 단일 밴드 방출과 610 nm의 최대 방출, 및 (0.62, 0.38)의 CIE 좌표를 얻었다.

[0481] e) 본 발명의 실시예 58의 생성물:

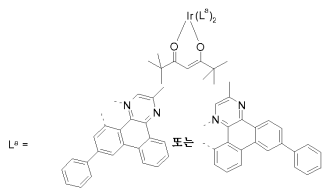


(B-156)

[0482]

[0483] 실시예 58의 화합물의 PL 스펙트럼을 동일한 절차로 측정하였고, 단일 밴드 방출과 607 nm의 최대 방출, 및 (0.61, 0.38)의 CIE 좌표를 얻었다.

[0484] f) 본 발명의 실시예 56의 생성물:



(D-81)

[0485]

[0486] 실시예 56의 화합물의 PL 스펙트럼을 동일한 절차로 측정하였고, 단일 밴드 방출과 606 nm의 최대 방출, 및 (0.61, 0.38)의 CIE 좌표를 얻었다.

[0487] **비교 적용예**

[0488] 문헌 [J.-P. Duan et al., Adv. Mat. 2003, 15, 224]에 Ir(MDQ)₂(acac)로서 기재된 화합물 (아메리칸 다이 소스 인크 (American Dye Source Inc)로부터 입수가가능함 (= ADS076RE))을 유사한 방식으로 제조하고 측정하였다. 광발광 스펙트럼은 601 nm에서 강한 방출을 나타냈고, 오렌지-적색 방출을 보였다. 방출 스펙트럼에서 단일 밴드만이 관찰되었다. 얻어진 CIE 좌표는 (0.59, 0.41)이었다.