



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월18일  
(11) 등록번호 10-1430774  
(24) 등록일자 2014년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 19/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7001788  
(22) 출원일자(국제) 2007년06월25일  
심사청구일자 2012년06월25일  
(85) 번역문제출일자 2009년01월28일  
(65) 공개번호 10-2009-0074012  
(43) 공개일자 2009년07월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056331  
(87) 국제공개번호 WO 2008/000726  
국제공개일자 2008년01월03일  
(30) 우선권주장  
06116100.6 2006년06월26일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20050260445 A1\*  
WO2005113704 A2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
67056)  
테크니셰 유니베르시테트 드레스덴  
독일 01069 드레스덴 몸젠슈트라쎄 11  
(72) 발명자  
슈트라쓰너 토마스  
독일 01156 드레스덴 알트노쎄너 슈트라쎄 21에프  
운거 이보네  
독일 01159 드레스덴 랑에 슈트라쎄 30  
첼러 알렉산더  
독일 86199 아우그스부르크 콜로니슈트라쎄 3  
(74) 대리인  
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 가교된 카르벤 리간드를 갖는 P T- 및 P D-비스- 및 테트라-카르벤 착물의 O L E D에서의  
용도

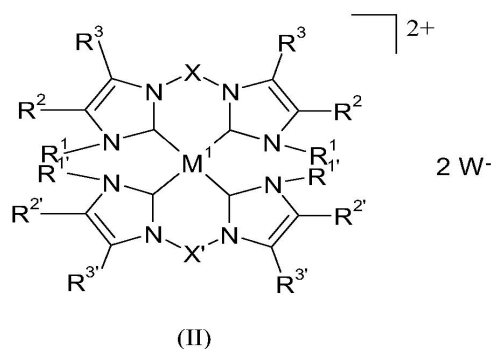
(57) 요약

본 발명은 가교된 카르벤 리간드를 갖는 Pt- 및 Pd-비스- 및 테트라카르벤 착물의 유기 발광 다이오드에서의 용도, 1 이상의 전술한 Pt- 또는 Pd-카르벤 착물, 화학식 (I) 및 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 화학식 (I) 및/또는 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물이 발광층, 전자 차단층, 엑시톤 차단층 및/또는 정공 차단층에 존재하는 유기 발광 다이오드, 1 이상의 전술한 Pt- 또는 Pd-카르벤 착물을 포함하는 발광층, 1 이상의 본 발명의 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드 및 1 이상의 본 발명의 유기 발광 다이오드를 포함하는 장치에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 (II)의 전이 금속-카르벤 착물로부터 선택되는 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 유기 발광 다이오드로서, 화학식 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 추가의 탄소 원자 또는 헤테로원자를 통한 카르벤 리간드의 금속고리화를 갖지 않는 것인 유기 발광 다이오드:



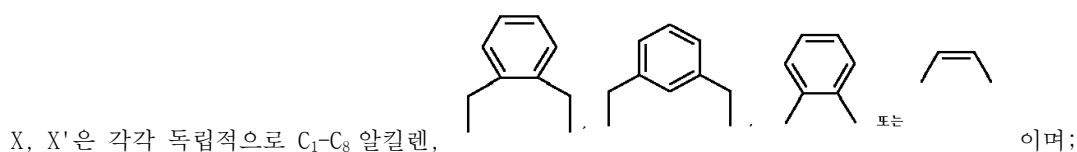
상기 식 중,

$M^1$ 은 Pt(II) 또는 Pd(II)이고;

$R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$  알킬,  $C_3-C_8$  시클로알킬,  $C_6-C_{18}$  아릴 또는  $C_6-C_{18}$  아랄킬이고;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$  알킬 또는  $C_6-C_{18}$  아릴이거나;

또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$  각각은 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $C_1-C_6$  알킬 잔기에 의해 임의로 치환될 수 있는 3개, 4개 또는 5개의 탄소 원자의 가교를 함께 형성하고;



$W^-$ 는 1가 음이온성 반대 이온이다.

### 청구항 2

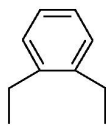
제1항에 있어서, 화학식 (II)의 전이 금속-카르벤 착물에서의 기호 및 라디칼  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $X$ ,  $X'$ ,  $M^1$  및  $W^-$ 는 각각 하기와 같이 정의되는 것인 유기 발광 다이오드:

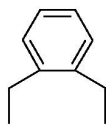
$M^1$ 은 Pt(II), Pd(II)이고;

$R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 수소,  $C_1-C_4$ -알킬, 시클로헥실, 2,4,6-트리메틸페닐 또는 벤질이고;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 수소가거나;

또는  $R^2$  및  $R^3$  또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$  각각은 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $C_1-C_6$  알킬 잔기에 의해 임의로 치환될 수 있는 4개의 탄소 원자의 가교를 함께 형성하며;



X, X'은 각각 독립적으로  $(CR^4)_n$  또는  이고, 여기서  $R^4$ 는 H 또는  $C_1-C_8$  알킬이며, n은 1~3이고;

$W^-$ 는 할로겐화물,  $CN^-$  또는  $OAc^-$ 이다.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

$M^1$ 은 Pt(II) 또는 Pd(II)이고;

X, X'은 각각  $CH_2$ 이며,

$R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각  $CH_3$ , 이소프로필, n-부틸, 시클로헥실, 벤질 또는 2,4,6-트리메틸페닐이고;

$W^-$ 는  $Br^-$  또는  $I^-$ 인 화학식 (II)의 동종리간드성 전이 금속-카르벤 착물이 사용되는 것인 유기 발광 다이오드.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,


$M^1$ 은 Pt(II) 또는 Pd(II)이고;

X, X'은 각각  $CH_2$ 이며,

$R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 메틸, 이소프로필, n-부틸, 벤질, 시클로헥실 또는 2,4,6-트리메틸페닐이고, 여기서  $R^1$ 과  $R^{1'}$ 의 정의는 상이할 수 있으며;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 H이거나;



또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$  각각은  구조를 갖는 4개의 탄소 원자의 가교를 함께 형성하고;

$W^-$ 는  $Br^-$  또는  $I^-$ 인 화학식 (II)의 이종리간드성 전이 금속-카르벤 착물이 사용되는 것인 유기 발광 다이오드.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물이 발광층, 전자 차단층, 엑시톤 차단층 및/또는 정공 차단층 중에 존재하는 것인 유기 발광 다이오드.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 화학식 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층.

### 청구항 8

제7항에 따른 1 이상의 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드.

### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 1 이상의 유기 발광 다이오드를 포함하는, 조명, 정보판, 컴퓨터의 영상 표시 장치, 텔레비전, 프린터의 영상 표시 장치, 주방 가전 및 광고판과 같은 고정식 영상 표시 장치, 및 휴대폰의 영상 표

시 장치, 휴대용 컴퓨터, 디지털 카메라, 자동차, 및 버스 및 기차의 목적지 표시판과 같은 이동식 영상 표시 장치로 구성된 군으로부터 선택되는 장치.

## 청구항 10

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 가교된 카르벤 리간드를 갖는 Pt- 및 Pd-비스- 및 테트라카르벤 착물의 유기 발광 다이오드에서의 용도, 1 이상의 전술한 Pt- 또는 Pd-카르벤 착물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 화학식 (I) 및/또는 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물이 발광층, 전자 차단층, 엑시톤 차단층 및/또는 정공 차단층에 존재하는 유기 발광 다이오드, 1 이상의 전술한 Pt- 또는 Pd-카르벤 착물을 포함하는 발광층, 1 이상의 본 발명의 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드 및 1 이상의 본 발명의 유기 발광 다이오드를 포함하는 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 전류에 의해 여기되는 경우에 발광하는 물질의 특성이 이용된다. OLED는 특히 평면 영상 표시 장치의 제조를 위한 음극선관 및 액정 디스플레이의 대체물로서 관심을 받고 있다. 매우 컴팩트한 디자인 및 본질적으로 낮은 전기 소모로 인해, OLED를 포함하는 장치는 모바일 용도, 예를 들어 휴대폰, 랩탑 등에 사용하는 데 특히 적합하다.

[0003] OLED의 작동 기본 원리 및 OLED의 적합한 조립물(층)은, 예를 들어 WO 2005/113704 및 이에 인용된 문헌에 명시되어 있다.

[0004] 종래 기술은 이미 전류에 의한 여기 시 발광하는 수많은 재료를 제안하여 왔다.

[0005] WO 2005/019373에는 1 이상의 카르벤 리간드를 포함하는 비하전된 전이 금속 착물의 OLED에서의 용도가 처음으로 개시되어 있다. WO 2005/019373에 따르면, 상기 전이 금속 착물은 OLED의 임의의 층에 사용될 수 있으며, 리간드 구조 또는 중심 금속은 전이 금속 착물의 소정의 특성에 맞춰 다를 수 있다. 예를 들어, 전자 차단층, 엑시톤 차단층, 정공 차단층 또는 OLED의 발광층에 전이 금속 착물을 사용하는 것이 가능하고, 전이 금속 착물은 OLED 내의 에미터 분자로서 사용하는 것이 바람직하다.

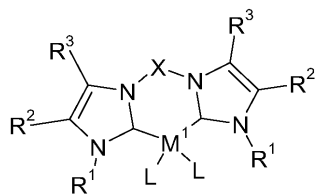
[0006] WO 2005/113704는 카르벤 리간드를 포함하는 발광성 화합물에 관한 것이다. WO 2005/113704에는 상이한 카르벤 리간드를 갖는 다수의 전이 금속 착물이 명시되어 있고, 전이 금속 착물을 인광성 발광 재료, 더욱 바람직하게는 도핑 물질로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0007] WO 2005/019373에 개시되어 있는 전이 금속-카르벤 착물 및 WO 2005/113704에 개시되어 있는 것 둘 모두가 금속 고리화에 의해 전이 금속 원자에 결합되는 카르벤 리간드를 갖는다. 카르벤 리간드(들)는 우선 카르벤 탄소 원자를 통해, 다음으로 추가 탄소 원자 또는 헤테로원자를 통해 전이 금속에 결합한다.

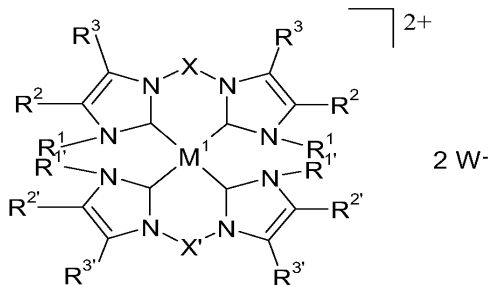
[0008] 종래 기술과 관련하여, 본 발명의 목적은 OLED에 사용하기 위한 전이 금속-카르벤 착물을 더 제공하는 것이며, 이는 균형 잡힌 특성 스펙트럼, 예를 들어 우수한 안정성, 우수한 효율성 및/또는 향상된 수명을 나타낸다.

### 발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 목적은 하기 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물로부터 선택되는 전이 금속 착물 카르벤을 유기 발광 다이오드에 사용함으로써 달성된다.



(I)



(II)

상기 식에서 기호는 각각 하기와 같이 정의된다:

$M^1$ 은 Pt(II), Pd(II)이고;

L은 한자리 1가 음이온성 리간드이며;

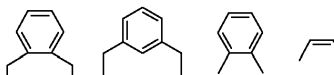
$R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아랄킬이고;

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴이거나;

또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 은 각각 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $C_1 \sim C_6$  알킬 라디칼에 의해 임의로 치환될 수 있는 3개, 4개 또는 5개, 바람직하게는 4개의 탄소 원자의 가교, 바람직하게는



구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

X, X'은 각각 독립적으로 알킬렌, 이며;

$W^-$ 는 1가 음이온성 반대 이온이다.

본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 추가 탄소 원자 또는 헤테로 원자를 통해 카르벤 리간드가 금속고리화되지 않는다. 놀랍게도, OLED에 사용하는 데 적합한 충분히 안정한 전이 금속-카르벤 착물이 추가 탄소 원자 또는 헤테로원자를 통해 카르벤 리간드(들)의 금속고리화 필요 없이 제공될 수 있다는 것이 발견되었다.

본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 또는 (II)의 전이 금속-카르벤 착물의 상이한 이성질체들이 존재할 수 있는 경우, 본 발명은 각 경우의 화학식 (I)의 전이 금속-카르벤 착물의 개별 이성질체 및 임의의 혼합 비율의 상이한 이성질체들의 혼합물 둘 모두를 포함한다. 일반적으로, 화학식 (I) 및 (II)의 금속 착물의 상이한 이성질체들은 당업자에 공지된 방법, 예를 들어 크로마토그래피, 승화 또는 결정화에 의해 분리할 수 있다.

화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을 OLED의 임의의 층에 사용할 수 있으며, 리간드 구조 또는 중심 금속은 금속 착물의 소정의 특성에 맞춰 변경할 수 있다. 예를 들어, 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을 OLED의 전자 차단층, 엑시톤 차단층, 정공 차단층 또는 발광층에 사용할 수 있다. OLED에서 화학식 (I)

및 (II)의 화합물을 에미터 분자로서 사용하는 것이 바람직하다.

- [0023] 한자리 리간드는 그 리간드의 한 부위에서 전이 금속 원자  $M^1$ 와 배위 결합되어 있는 리간드를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0024] 카르벤 탄소 원자를 통해 전이 금속 원자로 카르벤 리간드(들)이 배타적으로 결합되어 있는 전이 금속-카르벤 착물이 종래 기술에 공지되어 있다.
- [0025] 문헌[W. J. Youngs et al., J. Organomet. Chem. 671 (2003) 183 to 186]은 2개의 비스(이미다졸-2-일리덴)-Pt(II) 착물의 합성 및 구조 특성화에 관한 것이다. 그러나, 이들 착물의 용도는 명시되어 있지 않다.
- [0026] 문헌[M. Albrecht et al., Inorganica Chimica Acta 359 (2006), 1929-1938]은 비스이미다졸류 리간드를 함유하는 팔라듐 비스카르벤 착물의 합성 및 구조 분석에 관한 것이다. 특히, M. Albrecht 등은 비스이미다졸류 리간드의 금속화의 기계적 분석에 대해 설명한다.
- [0027] 문헌[Ch.-M. Che et al., Organometallics 1998, 17, 1622 to 1630]은 방향족 광활성 다이민 리간드를 함유하는 발광성 레늄(I)-N-복소환 카르벤 착물의 스펙트럼 특성의 분석에 관한 것이다. 상기 착물의 스펙트럼 특성의 분석으로 상기 착물에서의 전자 조건을 더욱 잘 이해하게 된다. N-복소환 레늄(I)-카르벤 착물 및 가능한 전자 발광성 특성의 용도는 Ch.-M. Che에서 보고되지 않는다.
- [0028] 또한, DE-A 10 2005 058 206에는 백금 및 팔라듐의 N-복소환 비스카르벤 착물, 이의 제조, 및 촉매, 특히 탄화수소 또는 탄화수소 함유 장입물의 부분적인 산화를 위한 촉매로서 상기 착물의 용도가 개시되어 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을 OLED에 사용함에 있어서의 적합성은 전술한 어떠한 문헌에서도 언급되어 있지 않다. 결국, 본 발명에 따른 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물이 OLED에 사용하는 데 적합하다는 것이 발견되었다.
- [0030] 한자리인 적합한 1가 음이온성 리간드는 한자리 1가 음이온성 리간드로서 전형적으로 사용되는 리간드이다.
- [0031] 사용되는 리간드 L은 비광활성 리간드인 것이 전형적이다. 적합한 리간드 L로는 할로젠화물, 특히  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , 유사할로젠화물, 특히  $CN^-$  및 알콕시 및  $OAc^-$ 뿐만 아니라  $CF_3COO^-$ 가 있으며; 바람직한 리간드 L로는  $Br^-$ ,  $I^-$  및  $OAc^-$ 뿐만 아니라  $CF_3COO^-$ 가 있다.
- [0032] 적합한 1가 음이온성 반대 이온  $W^-$ 로는, 예를 들어 할로젠화물, 특히  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , 유사할로젠화물, 특히  $CN^-$ , 알콕시,  $OAc^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OCN^-$  및  $ClO_4^-$ 가 있으며; 바람직한 1가 음이온성 반대 이온으로는  $Br^-$  및  $I^-$ 가 있다.
- [0033] 본 원과 관련하여, 용어 아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 시클로알킬 라디칼 또는 기, 아랄킬 라디칼 또는 기, 알콕시 라디칼 또는 기는 각각 하기와 같이 정의된다:
- [0034] 아릴 라디칼(또는 기)는 탄소 원자 6~18개의 기본 구조를 갖는 라디칼을 의미하고, 이는 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성된다. 적합한 기본 구조로는, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난트레닐이 있다. 이러한 기본 구조는 비치환되거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자는 수소 원자를 함유함), 또는 기본 구조의 1, 1 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기로는, 예를 들어 알킬 라디칼, 바람직하게는 1~8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 i-프로필이 있다. 상기 아릴 라디칼은 전술한 치환기들 중 1 이상에 의해 임의로 치환되는  $C_6$ -아릴 라디칼인 것이 바람직하다. 상기  $C_6$ -아릴 라디칼은, 한 치환기가 아릴 라디칼의 추가 결합 부위에 오르토, 메타 또는 파라 위치로 배열되고, 2개의 치환기의 경우에, 이들이 각각 아릴 라디칼의 추가 결합 부위에 메타 위치 또는 오르토 위치로 배열되거나, 또는 한 라디칼이 오르토 위치에 결합되고 한 라디칼이 메타 위치에 배열되거나, 또는 한 라디칼이 오르토 또는 메타 위치로 배열되고 추가 라디칼이 파라 위치로 배열되는 1개, 2개 또는 3개의 알킬 라디칼을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 3개의 치환기의 경우, 이들은 아릴 라디칼의 추가 결합 부위에 오르토 위치로(3개의 치환기 중 2개) 및 p-위치로(제3 치환기) 배열되는 것이 바람직하다.
- [0035] 알킬 라디칼 또는 알킬기는 1~8개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는

것으로 이해된다. 이러한 알킬 라디칼은 분지형이거나 비분지형일 수 있다. 이러한 알킬 라디칼은 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하며; 메틸, 이소프로필 및 n-부틸이 매우 특히 바람직하다.

[0036] 알콕시 라디칼 또는 알콕시기는 O-알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 알킬 라디칼은 상기 명시되어 있다.

[0037] 시클로알킬 라디칼 또는 시클로알킬기는 3~8개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 의해된다. 이러한 기본 구조는 비치환되거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자는 수소 원자를 함유함), 또는 기본 구조의 1, 1 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기로는 아릴 라디칼에 대해서 이미 상기 언급한 기가 있다. 시클로헥실이 특히 바람직하다.

[0038] 아랄킬 라디칼(또는 기)는 6~18개 탄소 원자의 기본 구조를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해되며, 이는 비치환되거나 상기 아릴기에 대해서 언급된 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 상기 아랄킬기는 벤질인 것이 바람직하다.

[0039] 본 원과 관련하여, 용어 알킬렌은 알킬 라디칼에 대해 정의한 바와 같지만, 알킬렌기는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물에서 비스카르벤 리간드의 질소 원자에 대한 2개의 결합 부위를 갖는다는 것이 다르다. 바람직한 알킬렌기는  $(CR^4_2)_n$ 이며, 여기서  $R^4$ 는 H 또는 알킬, 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸, 더욱 바람직하게는 H이고, n은 1~3, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 1이다. 알킬렌기는  $CH_2$ 인 것이 가장 바람직하다.

[0040] 동일한 넘버링을 갖는 라디칼이 본 원에 따른 화합물에서 1회 이상 발생하는 경우, 상기 라디칼은 각각 독립적으로 명시된 바와 같이 정의될 수 있다.

[0041] 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물에서의 기호 및 라디칼  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ , X, X',  $M^1$ , L 및  $W^-$ 은 하기와 같이 각각 정의되는 것이 바람직하다:

[0042]  $M^1$ 은 Pt(II), Pd(II), 바람직하게는 Pt(II)이고;

[0043] L은 독립적으로 바람직하게는 할로겐화물, 유사할로겐화물 및 알콕시,  $OAc^-$ 뿐만 아니라  $CF_3COO^-$ , 더욱 바람직하게는  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$  또는  $OAc^-$ 뿐만 아니라  $CF_3COO^-$ , 가장 바람직하게는  $OAc^-$ ,  $Br^-$  또는  $I^-$ 뿐만 아니라  $CF_3COO^-$ 로부터 선택되는 한자리 1가 음이온성 리간드이며;

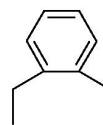
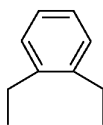
[0044]  $R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 바람직하게는,  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 시클로헥실, 2,4,6-트리메틸페닐 또는 벤질, 더욱 바람직하게는 메틸, 이소프로필, n-부틸이고;

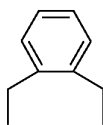
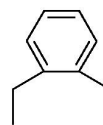
[0045]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 알킬, 바람직하게는 수소이거나;

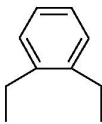
[0046] 또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 각각 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $C_1$ - $C_6$  알킬 라디칼에 의해 임의로 치환될 수 있는 3개, 4개 또는 5개, 바람직하게는 4개의 탄소 원자의 가교, 바람직하게는



구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

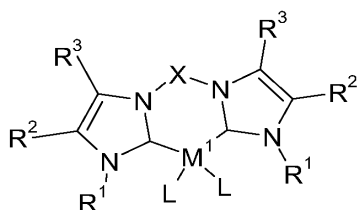


[0047] X, X'는 각각 독립적으로 알킬렌 또는 ; 바람직하게는  $(CR^4_2)_n$ , 이고(여기서  $R^4$ 는 H, 알킬, 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸, 더욱 바람직하게는 H이며, n은 1~3, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는

계는 1임), 가장 바람직하게는  $\text{CH}_2$ , , 특히 바람직하게는  $\text{CH}_2$ 이며;

[0048]  $\text{W}^-$ 는 1가 음이온성 반대 이온, 바람직하게는 할로겐화물, 유사할로겐화물 또는  $\text{OAc}^-$ , 더욱 바람직하게는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OAc}^-$ , 가장 바람직하게는  $\text{Br}^-$  또는  $\text{I}^-$ 이다.

[0049] 한 실시양태에서, 본 원은 하기 화학식 (I)의 Pt- 및 Pd-비스카르벤 착물의 용도에 관한 것이다:

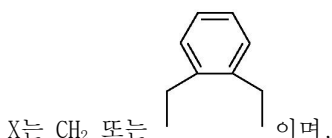


(I)

[0050]

[0051] 상기 식 중,

[0052]  $\text{M}^1$ 은 Pt(II), Pd(II)이고;




[0053]

[0054]  $\text{R}^1$ 은 각각 독립적으로  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -알킬, 시클로헥실, 2,4,6-트리메틸페닐 또는 벤질, 바람직하게는 메틸, 이소프로필, n-부틸, 시클로헥실, 2,4,6-트리메틸페닐 또는 벤질이고;

[0055]  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬, 바람직하게는 수소이거나;

[0056] 또는  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 각각 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  알킬 라디칼에 의해 임의로

치환될 수 있는 3개, 4개 또는 5개, 바람직하게는 4개의 탄소 원자의 가교, 바람직하게는  구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

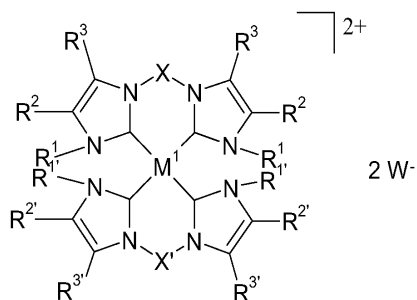
[0057] L은 각각 독립적으로 할로겐화물, 유사할로겐화물 및  $\text{OAc}^-$ 뿐만 아니라  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , 바람직하게는  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  또는  $\text{OAc}^-$ 뿐만 아니라  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , 더욱 바람직하게는  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  또는  $\text{OAc}^-$ 뿐만 아니라  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 로부터 선택된다.

[0058] 화학식 (I)의 비스카르벤 착물에서의  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 각각 동일한 정의를 갖는 것이 바람직하며, 따라서 비스카르벤 리간드는 대칭형이다.

[0059] 추가 실시양태에서, 본 발명은 2개의 비스카르벤 리간드를 함유하는 테트라카르벤 착물에 관한 것이다. 상기 테트라카르벤 착물은 동종리간드성 테트라카르벤 착물일 수 있는데, 즉, 동종리간드성 테트라카르벤 착물 중 2개의 비스카르벤 리간드가 동일하다. 그러나, 이들은 또한 이종리간드성 테트라카르벤일 수 있는데, 즉, 2개의 이종리간드성 테트라카르벤 착물 중 2개의 비스카르벤 리간드가 상이하다.



[0060] 본 원에 따라 사용되는 테트라카르벤 착물은 하기 화학식 (II)으로 표시된다:




(II)

[0061]

[0062] 상기 식 중,

[0063]  $M^1$ 은 Pt(II), Pd(II)이고;

[0064] X, X'는 각각 독립적으로 알킬렌 또는 , 바람직하게는 알킬렌, 더욱 바람직하게는  $(CR^4_2)_n$ (여기서,  $R^4$ 는 H, 알킬, 바람직하게는 H, 메틸 또는 에틸, 더욱 바람직하게는 H이고, n은 1~3, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 1임), 가장 바람직하게는  $CH_2$ 이며;

[0065]  $R^1, R^{1'}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 바람직하게는 수소,  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 시클로헥실, 2,4,6-트리메틸페닐 또는 벤질, 더욱 바람직하게는 메틸, 이소프로필, n-부틸, 시클로헥실, 벤질, 2,4,6-트리메틸페닐이고;

[0066]  $R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$ 은 각각 수소 또는 알킬, 바람직하게는 수소이거나;

[0067] 또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 각각 포화되거나 1회 또는 2회 불포화될 수 있고 1 이상의  $C_1 \sim C_6$  알킬 라디칼에 의해 임의로 치환될 수 있는 3개, 4개 또는 5개, 바람직하게는 4개의 탄소 원자의 가교, 바람직하게는



구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

[0068]  $W^-$ 는 할로젠화물, 유사할로젠화물 또는  $OAc^-$ , 바람직하게는  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $OAc^-$ , 가장 바람직하게는  $Br^-$  또는  $I^-$ 이다.


[0069] 화학식 (II)의 동종리간드성 테트라카르벤 착물에서, 기호들은 각각 하기와 같이 정의되는 것이 가장 바람직하다:

[0070]  $M^1$ 은 Pt(II)이고;


[0071] X, X'은 각각  $CH_2$ 이며;

[0072]  $R^1, R^{1'}$ 은 각각  $CH_3$ , 이소프로필, n-부틸 또는 시클로헥실이고;

[0073]  $R^2, R^3, R^{2'}, R^{3'}$ 은 각각 수소이거나;

[0074] 또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 각각  구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

- [0075]  $W^-$ 는  $I^-$  또는  $Br^-$ 이다.
- [0076] 화학식 (II)의 이중리간드성 테트라카르벤 착물에서, 기호들 및 라디칼들은 각각 하기와 같이 정의되는 것이 가장 바람직하다:
- [0077]  $M^1$ 은 Pt(II)이고;
- [0078] X, X'은 각각  $CH_2$ 이며;
- [0079]  $R^1$ ,  $R^{1'}$ 은 각각 독립적으로  $CH_3$ , 이소프로필, n-부틸, 시클로헥실, 벤질 또는 2,4,6-트리메틸페닐이고, 여기서  $R^1$  및  $R^{1'}$ 은 각각 하기와 같이 정의되며;
- [0080]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ 은 각각 수소이거나;

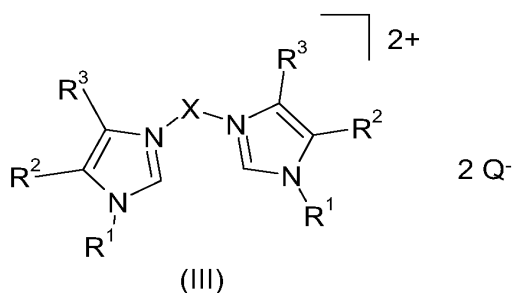
[0081] 또는  $R^2$  및  $R^3$ , 또는  $R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 는 각각  구조를 갖는 비치환된 4개의 탄소 원자의 2회 불포화 가교를 함께 형성하고;

[0082]  $W^-$ 는  $I^-$  또는  $Br^-$ 이다.

[0083] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 원칙적으로 당업자에게 공지된 방법, 또는 당업자에게 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다. 카르벤 착물의 적합한 일반적인 제조 방법은, 예를 들어 문헌[W.A. Hermann et al., Advances in Organometallic Chemistry, 2001, Vol. 48, 1 to 69, W.A. Hermann et al., Angew. Chem. 1997, 109, 2256 to 2282 and G. Bertrand et al., Chem. Rev. 2000, 100, 39 to 91] 및 이에 인용된 문헌에 상술되어 있다. 추가적인 제조 방법이, 예를 들어 문헌[Ch.-M. Che et al., Organometallics 1998, 17, 1622 to 1630, M. Albrecht et al., Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1929-1938 and W.J. Youngs et al., J. Organomet. Chem. 671 (2003) 183 to 186] 및 DE-A 10 2005 058 206에 명시되어 있다.

[0084] 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 카르벤 리간드 및 소정의 금속을 포함하는 적합한 금속 착물에 해당하는 전구체로부터 제조하는 것이 전형적이다.

[0085] 본 발명에 따라 사용되는 전이 금속-카르벤 착물의 카르벤 리간드의 적합한 리간드 전구체는 하기 화학식 (III)의 비스이미다졸륨 염이다.



[0086]

[0087] 상기 식 중,

[0088]  $Q^-$ 는 1가 음이온성 반대 이온, 바람직하게는 할로젠화물, 특히  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , 유사할로젠화물, 특히  $CN^-$ , 알콕시,  $OAc^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $ASF_6^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OCN^-$  및  $ClO_4^-$ 이고;  $Br^-$  및  $I^-$ 가 바람직한 1가 음이온성 반대 이온이다.

[0089] 화학식 (III)의 비스이미다졸륨 염은 당업자에게 공지된 방법 또는 당업자에게 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다. 적합한 방법이, 예를 들어 문헌[M. Albrecht et al., Organometallics 2002, 21, (17), 3596 to 3604, G. Maletz et al., "Palladium or Platinum Carbene Complexes as Catalyst for Partial Oxidation of Alkanes", 2001 - 10151660, 10151660, 20011019., 2003 and M. Muehlhofer et al., Journal of Organometallic Chemistry 2002, 660, (2), 121 to 126] 및 DE-A 10 2005 058 206에 명시되어 있다.

- [0090] 예를 들어, 화학식 (III)의 비스이미다졸륨 염은 상응하는 치환된 이미다졸을  $\text{CH}_2\text{Z}_2$ (여기서, Z는 Cl, Br 또는 I임)와 반응시켜 수득할 수 있다. 이러한 상응하는 치환된 이미다졸은 당업자에게 공지된 방법으로 제조할 수 있거나, 시판되고 있다.
- [0091] 소정의 금속을 포함하는 적합한 금속 착물은 Pt(II)- 또는 Pd(II)-금속 착물이다. 적합한 금속 착물은 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 금속 착물의 예로는  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (여기서, acac는 아세틸아세토네이트임),  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (여기서, cod는 시클로옥타디엔임)이 있다.
- [0092] 화학식 (I) 및 (II)의 소정의 전이 금속-카르벤 착물로서의 비스이미다졸륨 염의 추가적인 전환은 소정의 전이 금속-카르벤 착물에 따라 다르다.
- [0093] 소정의 전이 금속-카르벤 착물이 화학식 (I)의 비스카르벤 착물인 경우에, 사용되는 화학식 (III)의 리간드 전구체 및 적절한 금속 착물은 0.75:1~1:0.75, 바람직하게는 0.9:1~1:0.9, 더욱 바람직하게는 1:1의 몰비로 사용된다.
- [0094] 소정의 전이 금속-카르벤 착물이 화학식 (II)의 동종리간드성 전이 금속-카르벤 착물인 경우에, 우선 화학식 (III)의 리간드 전구체를 적합한 금속 착물과 일반적으로 3:1~2:1, 바람직하게는 2.5:1~2:1, 더욱 바람직하게는 2:1의 몰비로 반응시켜 화학식 (II)의 소정의 동종리간드성 테트라카르벤 착물을 직접 수득하는 것이 가능하다. 다음으로, 우선 화학식 (III)의 리간드 전구체를 적절한 금속 착물과 비스카르벤 착물을 제조하는 데 적합한 전술한 화학양론적 비율로 반응시켜 비스카르벤 착물을 제조하고, 상기 생성된 비스카르벤 착물을 바람직하게는 계 내에서 추가 워크업 처리 없이 화학식 (III)의 추가 리간드 전구체와 반응시킬 수 있으며, 계 내에서 바람직하게 얻어지는 비스카르벤 착물 대 추가 리간드 전구체의 몰비는 일반적으로 0.75:1~1:0.75, 바람직하게는 0.9:1~1:0.9, 더욱 바람직하게는 1:1이다.
- [0095] 소정의 전이 금속-카르벤 착물이 화학식 (II)의 이종리간드성 테트라카르벤 착물일 경우, 일반적으로 먼저 비스카르벤 착물을 제조하는데, 여기서 사용되는 화학식 (III)의 리간드 전구체 및 금속 착물은 비스카르벤 착물의 제조에 대하여 상기 언급된 화학양론적 비율로 사용된다. 수득되는 비스카르벤 착물을 이후 추가의 워크업 처리 없이 바람직하게는 계 내에서 화학식 (III)의 제1 리간드 전구체와 상이한 화학식 (III)의 제2 리간드 전구체와 반응시킨다(여기서, 화학식 (III)의 제2 리간드 전구체의  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  및 X는  $\text{R}^{1'}$ ,  $\text{R}^{2'}$ ,  $\text{R}^{3'}$  및 X'로 치환됨). 비스카르벤 착물과 화학식 (III)의 제2 리간드 전구체 사이의 몰비는 일반적으로 0.75:1 내지 1:0.75, 바람직하게는 0.9:1 내지 1:0.9, 특히 바람직하게는 1:1이다.
- [0096] 해당 비스이미다졸륨 염(화학식 (III)의 리간드 전구체)로부터 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤을 제조하기 위한 추가적인 반응 조건은, 당업자에게 공지된 반응 조건 또는 당업자에게 공지된 반응 조건과 유사한 반응 조건 하에서 당업자에게 공지된 방법 또는 당업자에게 공지된 방법과 유사한 방법에 따른 반응 조건에 해당한다.
- [0097] 화학식 (III)의 1 이상의 리간드 전구체와 상기 금속 착물의 전술한 반응 후, 화학식 (I) 및 (II)의 생성된 전이 금속-카르벤 착물을 워크업 처리하고, 적절한 경우에 당업자에게 공지된 방법으로 정제한다. 전형적으로, 워크업 처리 및 정제는 당업자에게 공지된 추출, 칼럼 크로마토그래피 및/또는 재결정화에 의해 실시한다.
- [0098] 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용한다. 바람직한 실시양태에서, 본 원은 화학식 (II)의 전이 금속-카르벤 착물의 용도에 관한 것이다. 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 에미터 물질로서 적합한데, 이는 상기 착물이 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 발광성(전계발광성)을 보유하기 때문이다. 에미터 물질로서 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물에 의해, 전자기 스펙트럼의 전체 범위에서 우수한 효율의 전계발광성을 나타내는 화합물을 제공하는 것이 가능하다. 이와 동시에, 양자 수율이 높고, 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물의 장치에서의 안정성이 높다.
- [0099] 또한, 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 사용되는 리간드 및 사용되는 중심 금속에 따라 OLED에서 전자, 엑시톤 또는 정공 차단체, 정공 도체, 전자 도체, 정공 주입층 또는 매트릭스 물질로서 적합하다.
- [0100] 유기 발광 다이오드(OLED)는 원칙적으로 몇몇 층으로 이루어져 있다:
- [0101] 1. 애노드 (1)

- [0102] 2. 정공 수송층 (2)
- [0103] 3. 발광층 (3)
- [0104] 4. 전자 운반층 (4)
- [0105] 5. 캐소드 (5)
- [0106] 그러나, OLED는 언급된 모든 층을 갖지 않을 수도 있다: 예를 들어, 층 (1)(애노드), (3)(발광층) 및 (5)(캐소드)를 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하고, 이러한 경우 층 (2)(정공 운반층) 및 (4)(전자 운반층)의 기능은 인접 층이 취한다. 층 (1), (2), (3) 및 (5), 또는 (1), (3), (4) 및 (5)를 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하다.
- [0107] 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을 OLED의 다양한 층에 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 화학식 (I) 및/또는 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. 화학식 (I) 및/또는 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물은 발광층, 전자 차단층, 엑시톤 차단층 및/또는 정공 차단층에 존재하는 것이 바람직하다. 화학식 (I) 및/또는 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 바람직하게는 발광층에서, 더욱 바람직하게는 에미터 분자로서 사용된다. 따라서, 본 발명은, 바람직하게는 에미터 분자로서 화학식 (I) 및 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층을 추가로 제공한다. 화학식 (I) 및 (II)의 바람직한 전이 금속-카르벤 착물이 상기 명시되어 있다.
- [0108] 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 추가 첨가제 없이 발광층 또는 OLED의 또다른 층, 바람직하게는 발광층에서 벌크로 존재할 수 있다. 그러나, 마찬가지로 화학식 (I) 및/또는 (II)의 전이 금속-카르벤 착물 이외에 추가 화합물이 상기 층들, 바람직하게는 발광층에 존재하는 것이 가능하다. 예를 들어, 형광성 염료가 발광층에 존재하여 에미터 분자로서 사용되는 화학식 (I) 또는 (II)의 전이 금속-카르벤 착물의 발광색이 변할 수 있다. 또한, 바람직한 실시양태에서, 희석제 물질을 사용할 수 있다. 이러한 희석제 물질로는 중합체, 예를 들어 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란이 있을 수 있다. 그러나, 상기 희석제 물질은 마찬가지로 저분자, 예를 들어 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐(CDP=CBP) 또는 3차 방향족 아민일 수 있다.
- [0109] 결과적으로, OLED의 전술한 개별적인 층들은 2 이상의 층으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 정공 운반층이, 정공이 전극으로부터 주입되는 한 층과 상기 정공이 정공 주입층으로부터 발광층으로 운반되는 한 층으로 구성될 수 있다. 전자 운반층은 마찬가지로 복수의 층, 예를 들어 전자가 전극에 의해 주입되는 한 층 및 전자 주입층으로부터 전자를 받고 이를 발광층으로 운반하는 한 층으로 구성될 수 있다. 이와 같이 명시된 층은 각각 에너지 수준, 내열성 및 전하 운반자 이동도, 및 유기층 또는 금속 전극을 갖는 언급된 층들의 에너지 차이와 같은 인자에 따라 선택된다. 당업자라면, 바람직하게는 에미터 물질로서 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물에 최적으로 적용되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0110] 특히 효과적인 OLED를 수득하기 위해서는, 정공 운반층의 HOMO(최고 점유 분자 궤도)는 애노드의 일함수에 따라 배열되어야 하며, 전자 운반층의 LUMO(최저 비점유 분자 궤도)는 캐소드의 일함수에 따라 배열되어야 한다.
- [0111] 본 원은 추가로 1 이상의 본 발명의 발광층을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. OLED 중 추가 층은 상기 층에 전형적으로 사용되고 당업자에게 공지된 임의의 물질로 구성될 수 있다.
- [0112] 애노드 (1)는 양전하 운반자를 제공하는 전극이다. 이는, 예를 들어 금속, 상이한 금속들의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물들의 혼합물을 포함하는 물질들로 구성될 수 있다. 대안적으로, 상기 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적합한 금속으로는 원소 주기율표의 1족, 4족, 5족 및 6족의 금속, 및 8~10족의 전이 금속을 들 수 있다. 애노드가 투명해야 하는 경우에, 원소 주기율표의 12족, 13족 및 14족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물(ITO)을 사용하는 것이 일반적이다. 마찬가지로, 예를 들어 문헌[Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)]에서 기술된 바와 같이 애노드 (1)는 유기 금속, 예를 들어 폴리알릴렌을 포함하는 것이 가능하다. 형성된 광을 발산하기 위해서는 적어도 애노드 또는 캐소드는 적어도 부분적으로 투명해야 한다.
- [0113] 본 발명의 OLED의 층 (2)에 적합한 정공 운반 물질은, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 18, pages 837 to 860, 1996]에 개시되어 있다. 정공 운반 분자 또는 중합체가 정공 운반 물질로서 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 운반 분자는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐( $\alpha$ -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민(ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA),  $\alpha$ -페닐-4-N,N-디페닐아미

노스티롤(TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존(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'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDTA) 및 포르피린 화합물, 및 또한 프탈로시아닌, 예컨대 구리 프탈로시아닌으로 구성된 군으로부터 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공 운반 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 바람직하게는 PSS(폴리스티렌설포네이트)로 도핑된 PEDOT 및 폴리아닐린으로 구성된 군으로부터 선택된다. 마찬가지로 정공 운반 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑함으로써 정공 운반 분자를 수득하는 것이 가능하다. 적합한 정공 운반 분자로는 이미 상기 언급한 분자가 있다.

[0114] 본 발명의 OLED의 층 (4)에 적합한 전자 운반 물질로는 옥시노이드 화합물에 의해 킬레이트화된 금속, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄( $Alq_3$ ), 페난트롤린계 화합물, 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DDPA = BCP) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DPA), 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ)을 들 수 있다. 층 (4)는 전자 운반을 용이하게 하고 완충층 또는 장벽층으로서 작용하여 OLED의 층의 경계면에서 엑시톤이 소광되는 것을 방지할 수 있다. 층 (4)는 바람직하게는 전자의 이동성을 향상시키고 엑시톤의 소광을 감소시킨다.

[0115] 정공 운반 물질 및 전자 운반 물질로서 상이 명시된 물질 중에서, 일부가 복수의 기능을 행할 수 있다. 예를 들어, 전자 전도성 물질은 낮은 HOMO를 갖는 경우에는 동시에 정공 차단성 물질이 된다.

[0116] 전하 운반층은 또한 우선 층 두께를 더욱 두껍게 하고(핀홀/쇼트 회로의 방지) 다음으로 장치의 작동 전압을 최소한으로 하기 위해, 전기적으로 도핑하여 사용되는 물질의 운반 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 정공 운반 물질은 전자 수용체로 도핑될 수 있다; 예를 들어 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예컨대 TPD 또는 TDTA는 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)로 도핑될 수 있다. 전자 운반 물질은, 예를 들어 알칼리 금속에 의해 도핑될 수 있는데, 예를 들어  $Alq_3$ 는 리튬에 의해 도핑될 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌[W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, July 1, 2003 (p-doped organic layers); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett, Vol. 82, No. 25, June 23, 2003 and Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103]에 개시되어 있다.

[0117] 캐소드 (5)는 전자 또는 음전하 운반자를 도입시키는 작용을 하는 전극이다. 캐소드는 애노드보다 일함수가 낮은 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드에 적합한 물질은 원소 주기율표의 1족의 알칼리 금속, 예를 들어 Li, Cs, 2족의 알칼리 토금속, 12족의 금속으로 구성된 군으로부터 선택되며, 이는 희토류 금속 및 란타니드 및 악티니드를 포함한다. 또한, 금속, 예컨대 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘 및 이들의 조합을 사용할 수 있다. 또한, 리튬 함유 유기금속 화합물 또는 LiF를 유기층 및 캐소드 사이에 도포하여 작동 전압을 감소시킬 수 있다.

[0118] 본 발명의 OLED는 당업계에 알려진 추가의 층을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 양전하의 운반을 용이하게 하고, 및/또는 층 서로 간의 밴드갭을 매칭시키는 층을 층 (2) 및 발광층 (3) 사이에 도포할 수 있다. 대안적으로, 추가적인 층이 보호층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 추가적인 층이 발광층 (3) 및 층 (4) 사이에 존재하여 음전하의 운반을 용이하게 하고 및/또는 층 서로 간의 밴드갭을 매칭시킬 수 있다. 대안적으로, 이러한 층이 보호층으로서 작용할 수 있다.

[0119] 바람직한 실시양태에서, 본 발명 OLED는 층 (1)~(5) 이외에 하기 언급되는 추가적인 층들 중 1 이상을 포함한다:

- [0120] - 애노드 (1) 및 정공 운반층 (2) 사이의 정공 주입층;
- [0121] - 정공 운반층 (2) 및 발광층 (3) 사이의 전자 및/또는 엑시톤 차단층;
- [0122] - 발광층 (3) 및 전자 운반층 (4) 사이의 정공 및/또는 엑시톤 차단층;
- [0123] - 전자 운반층 (4) 및 캐소드 (5) 사이의 전자 주입층.

[0124] 그러나, 이미 기술한 바와 같이, OLED는 또한 언급된 층 (1)~(5) 모두를 갖지 않을 수 있다; 예를 들어 층 (1)(애노드), (3)(발광층) 및 (5)(캐소드)를 갖는 OLED가 또한 적합하며, 이러한 경우에 층 (2)(정공 운반층) 및 (4)(전자 운반층)의 기능은 인접하는 층에 의해 고려된다. 층 (1), (2), (3) 및 (5) 또는 층 (1), (3), (4)



및 (5)을 갖는 OLED가 마찬가지로 적합하다.

- [0125] 당업자라면 적합한 물질을 어떻게 선택해야 하는지를 안다(예를 들어, 전기화학 연구를 기반으로 함). 개별 층들에 적합한 물질 및 적합한 OLED 구조는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 WO2005/113704에 개시되어 있다.
- [0126] 또한, 본 발명의 OLED의 각각의 특정 층들은 2 이상의 층들로 구성될 수 있다. 또한, 층 (1), (2), (3), (4) 및 (5)의 일부 또는 전부를 표면 처리하여 전하 운반자 운반의 효율을 증가시킬 수 있다. 언급되는 층들 각각에 대한 물질의 선택은 고효율을 갖는 OLED를 수득함으로써 결정하는 것이 바람직하다.
- [0127] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 일반적으로, OLED는 개개의 층들을 적합한 기판 상에 연속 기상 증착시켜 제조한다. 적합한 기판으로는, 예를 들어 유리 또는 중합체 필름이 있다. 기상 증착에서, 통상의 기법, 예를 들어 열증착, 화학 기상 증착 등을 사용할 수 있다. 대안적인 방법에서, 유기층을 적합한 용매 중의 용액 또는 현탁액으로부터 코팅할 수 있으며, 이러한 경우에 당업자에게 공지된 코팅 기법이 이용된다. OLED의 층들 중 하나, 바람직하게는 발광층에 화학식 (I) 및/또는 (II)의 1 이상의 전이 금속-카르벤 착물 이외의 중합체 물질을 갖는 조성물이 용액 매개된 방법에 의해 층으로서 도포되는 것이 일반적이다.
- [0128] 일반적으로, 상이한 층들이 하기 두께를 갖는다: 애노드 (1) 500~5000 Å, 바람직하게는 1000~2000 Å; 정공 운반층 (2) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 발광층 (3) 10~1000 Å, 바람직하게는 100~800 Å; 전자 운반층 (4) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 캐소드 (5) 200~10000 Å, 바람직하게는 300~5000 Å. 본 발명의 OLED 중 정공 및 전자의 재조합 영역의 위치 및 이에 따른 OLED의 발광 스펙트럼은 각 층들의 상대적인 두께에 따라 영향을 받을 수 있다. 이는 전자/정공 재조합 영역이 발광층 내에 있도록 전자 운반층의 두께를 바람직하게 선택해야만 한다는 것을 의미한다. OLED 내 개별층들의 층 두께의 비율은 사용되는 물질에 따라 다르다. 사용되는 임의의 추가 층들의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0129] 본 발명 OLED의 1 이상의 층에서의 화학식 (I) 및/또는 (II)의 전이 금속-카르벤 착물을, 바람직하게는 본 발명 OLED 발광층에서의 에미터 분자로서 사용하여 고효율의 OLED를 수득할 수 있다. 본 발명의 OLED의 효율은 다른 층들을 최적화함으로써 추가적으로 향상시킬 수 있다. 예를 들어 고효율의 캐소드, 예컨대 Ca, Ba 또는 LiF를 사용할 수 있다. 작동 전압을 감소시키거나 양자 효율을 증가시키는 성형 기판 및 신규한 정공 운반 물질을 마찬가지로 본 발명의 OLED에서 사용할 수 있다. 더욱이, OLED에 추가적인 층들이 존재하여 상이한 층들의 에너지 수준을 조절하고 전계발광성을 용이하게 할 수 있다.
- [0130] 본 발명의 OLED는 전계발광성이 유용한 모든 장치에서 사용될 수 있다. 적합한 장치는 고정식 및 이동식 영상 표시 장치로부터 선택되는 것이 바람직하다. 고정식 영상 표시 장치로는, 예를 들어 컴퓨터의 영상 표시 장치, 텔레비전, 프린터의 영상 표시 장치, 주방 가전 및 광고판, 조명 또는 정보판이 있다. 이동식 영상 표시 장치로는, 예를 들어 휴대폰의 영상 표시 장치, 휴대용 컴퓨터, 카메라, 특히 디지털 카메라, 자동차, 및 버스 및 기차의 목적지 표시판이 있다.
- [0131] 또한, 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 반대 구조를 갖는 OLED에서 사용할 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 화학식 (I) 및 (II)의 전이 금속-카르벤 착물은 상기 역 OLED(inverse OLED) 중 결과적으로 발광 층에서 사용하는 것이 바람직하다. 상기 역 OLED의 구조 및 이에 통상적으로 사용되는 물질은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0132] 하기 실시예는 본 발명을 추가적으로 예시한다.

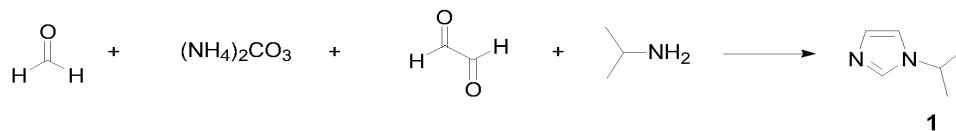
## 실시예

### [0133] 1. 지방족 및 방향족의 N-치환된 이미다졸의 합성

[0134] 방법 :

[0135] 여기서 제조되는 이미다졸은 인용 문헌[Arduengo, A.J., et al., III Process for manufacture of imidazoles. 98-193700, 6177575, 19981117., 2001; Liu, J. et al., A modified procedure for the synthesis of 1-arylimidazoles. Synthesis 2003, (17), 2661-2666]의 합성 방법으로 제조하였다.

[0136] (A) 1-<sup>iso</sup>프로필이미다졸 1



[0137]

[0138] 1.05 mol의 파라포름알데히드(31.500 g)를 처음에 120 ml의 메탄올에 투입하였다. 이에 120 ml의 메탄올 중 1 mol의 <sup>iso</sup>프로필아민(59.110 g, 85.67 ml)을 빙냉시키면서 주의하여 첨가하였다. 0℃의 온도에서 0.5 mol 탄산암모늄(48.047 g) 및 250 ml의 메탄올 중 1 mol의 40% 글리옥살 용액(145.070 g, 114.7 ml)을 첨가하였다. 이후, 상기 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고 밤새 교반하여 형성된 이산화탄소를 배출시킬 수 있었다. 최종적으로, 용매를 제거하고 생성물을 고진공 하의 칼럼을 통해 증류시켰다.

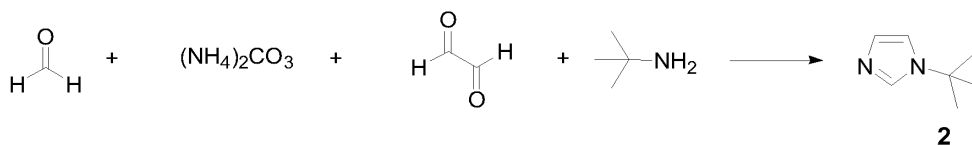
[0139] 실험식: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

[0140] M = 110.16 g/mol

[0141] 산출량: 47.575 g (이론치의 43.2%)

[0142] <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz): δ = 7.47 (s, 1H, NCHN); 6.97 (s, 1H, NCHCHN); 6.89 (s, 1H, NCHCHN); 4.27 (sept, 1H, J = 6.7 Hz, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHN); 1.40 (d, 6H, J = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub> 기)

[0143] (B) 1-<sup>tert</sup>부틸이미다졸 2



[0144]

[0145] 0.62 mol의 파라포름알데히드(18.600 g)를 시초에 80 ml의 메탄올에 첨가하였다. 이에 80 ml의 메탄올 중 0.6 mol의 <sup>tert</sup>부틸아민(43.884 g, 63.32 ml)을 빙냉시키면서 주의하여 첨가하였다. 0℃의 온도에서, 160 ml의 메탄올 중 0.3 mol의 탄산암모늄(28.820 g) 및 0.6 mol의 40% 글리옥살 용액(87.040 g, 68.8 ml)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고, 밤새 교반하여 형성된 이산화탄소가 방출될 수 있도록 하였다. 최종적으로, 용매를 제거하고 생성물을 고진공 하의 칼럼을 통해 증류하였다.

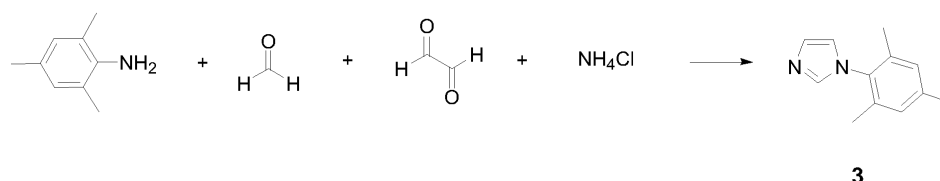
[0146] 실험식: C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>

[0147] M = 124.186 g/mol

[0148] 산출량: 21.945 g (이론치의 29.5%)

[0149] <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz): δ = 7.61 (s, 1H, NCHN); 7.04 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN); 7.03 (d, J = 1.2 Hz, 1H, NCHCHN); 1.55 (s, 9H, CH<sub>3</sub> 기)

[0150] (C) 1-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸 3 (Liu, J. et al., A modified procedure for the synthesis of 1-arylimidazoles. Synthesis 2003, (17), 2661-2666)



[0151]

[0152] 0.1 mol의 1,3,5-트리메틸아닐린 (13.521 g; 14.08 mL)을 150 mL의 메탄올에 용해시켰다. 0.1 mol의 40% 글리옥살 용액(11.4 mL)을 교반하면서 상기 용액에 첨가하고, 혼합물을 고체가 형성될 때까지 실온에서 교반하였다.

이후, 0.2 mol의 고체 염화암모늄(10.700 g), 0.6 mol의 37% 포름알데히드(16 ml) 및 400 ml의 메탄올을 첨가하고, 혼합물을 환류 하에서 1 시간 동안 비등처리하였다. 이어서, 14 ml의 85% 인산을 10 분에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 환류 하에서 추가 4~8 시간 동안 교반하였다. 이후, 용매를 제거하고, 300 g의 얼음을 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 용액을 40%의 수산화칼륨 용액에 의해 pH 9으로 조정하고 디에틸 에테르로 반복하여 추출하였다. 에테르 상을 황산마그네슘 상에서 건조시킨 후, 에테르를 제거하여 갈색 고체 3을 형성하였다. 이후, 에틸 아세테이트로부터 재결정화를 실시하였다.

[0153] 실험식:  $C_{12}H_{14}N_2$

[0154]  $M = 186.252 \text{ g/mol}$

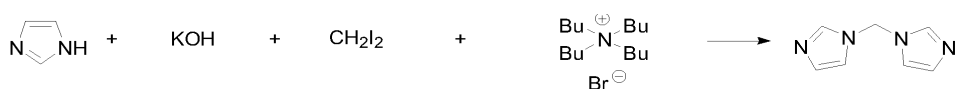
[0155] 산출량: 11.746 g (이론치의 63.0%)

[0156] 융점:  $108.6^{\circ}\text{C}$

[0157]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm  $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.48$  (s, 1H, NCHN); 7.24 (s, 1H, NCHCHN); 6.96 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$  중 CH); 6.88 (s, 1H, NCHCHN); 2.32 (s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_2$  중 4- $\text{CH}_3$ ); 1.97 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2$  중 2,6- $\text{CH}_3$ )

## [0158] 2. 가교된 이미다졸

[0159] 2.1 1,1'-메틸렌다이이미다졸 4의 합성(Diez-Barra, E. et al., Phase transfer catalysis without solvent. Synthesis of bisazolyalkanes. Heterocycles 1992, 34, (7), 1365-1373)



4

[0160]

[0161] 30 mmol의 이미다졸(2.040 g), 60 mmol의 미세 분말 수산화칼륨(3.360 g) 및 스파툴라 팁의 tert-부틸암모늄 브롬화물의 혼합물을 액체가 될 때까지 주의하여 가열하고 효과적으로 교반하였다. 냉각 후, 15 mmol의 디요오도메탄(4.000 g; 1.21 ml)을 첨가하였다. 이후, 혼합물을 90 분 동안  $50^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 추가 90 분 동안  $70^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. 생성된 혼합물을 10 ml의 에탄올로 2회 추출하고, 용매를 제거하며, 잔류물을 승화시켰다.

[0162] 실험식:  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4$

[0163]  $M = 148.174 \text{ g/mol}$

[0164] 산출량: 1.053 g (이론치의 47.3%)

[0165] 융점:  $154.8^{\circ}\text{C}$

[0166]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz): 7.93 (s, 2H, NCHN); 7.39 (s, 2H, NCHCHN); 6.90 (s, 2H, NCHCHN); 6.21 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ )

## [0167] 3. 비스이미다졸륨 염

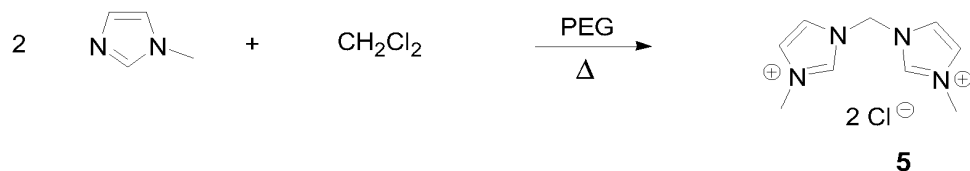
[0168] 방법:

[0169] 상이한 비스이미다졸륨 염을 인용된 문헌[(Albrecht, M. et al.; Chelated Iridium(III) Bis-carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for transfer Hydrogenation. Organometallics 2002, 21, (17), 3596-3604; Maletz, G. et al.; Palladium or platinum carbene complexes as catalyst for partial oxidation of alkanes. 2001-10151660, 10151660, 20011019, 2003; Muehlhofer, M. et al.; Synthesis and structural characterization of novel bridged platinum(II) biscarbene complexes. Journal of Organometallic Chemistry 2002, 660, (2), 121-126]의 약간 수정한 합성법에 의해 제조하였다.

### [0170] 3.1. 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 염



[0171] (A) 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디클로라이드 5의 합성



[0172]

[0173] 0.073 mol의 메틸이미다졸(6.000 g; 5.83 ml), 0.073 mol의 디클로로메탄(6.200 g; 4.70 ml) 및 10 mL의 폴리에틸렌 글리콜 400(PEG 400)를 환류 하에서 12 시간 동안 140℃로 가열하였다. 냉각 후, 형성된 고체를 여과시키고, 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 5를 수득하였다.

[0174] 실험식:  $C_9H_{14}N_4Cl_2$

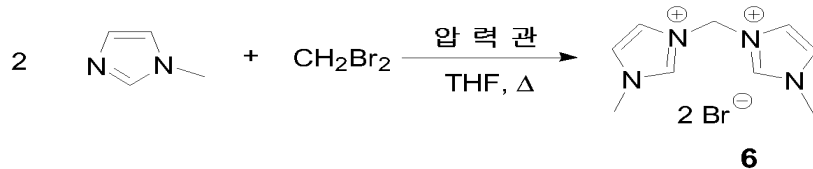
[0175]  $M = 249.142 \text{ g/mol}$

[0176] 산출량: 2.641 g(이론치의 29.0%)

[0177] 융점: > 276℃에서 분해

[0178]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz): 9.88 (s, 2H, NCHN); 8.28 (s, 2H, NCHCHN); 7.82 (s, 2H, NCHCHN); 6.91 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 3.90 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

[0179] (B) 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 6



[0180]

[0181] 0.024 mol의 메틸이미다졸(2.000 g; 1.94 ml)를 ACE 압력관에서 0.012 mol의 디브로모메탄(2.086 g; 0.84 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란과 혼합하였다. 혼합물을 130℃에서 24 시간 동안 교반하고, 침전하는 고체를 여과시키며, 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 6를 수득하였다.

[0182] 실험식:  $C_9H_{14}N_4Br_2$

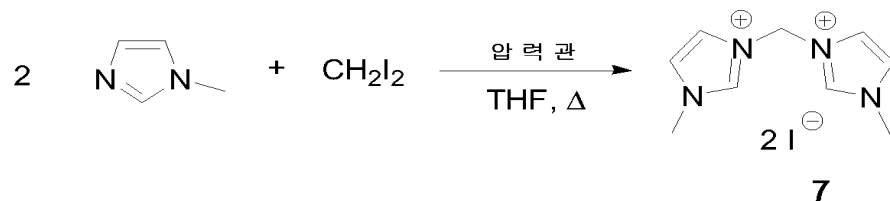
[0183]  $M = 338.042 \text{ g/mol}$

[0184] 산출량: 4.051 g(이론치의 99.0%)

[0185] 융점: > 278℃에서 분해

[0186]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz): 3.90 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6.71 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 7.81 (s, 2H, NCHCHN); 8.03 (s, 2H, NCHCHN); 9.49 (s, 2H, NCHN)

[0187] (C) 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7



[0188]

[0189] 0.024 mol의 메틸이미다졸(2.000 g; 1.94 ml)을 ACE 압력관에서 0.012 mol의 디요오도메탄(3.214 g; 0.97 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란과 혼합하였다. 혼합물을 110℃에서 20 시간 동안 교반하고, 침전된 고체를 여과시키며, 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 7을 수득하였다.

[0190] 실험식:  $C_9H_{14}N_4Br_2$

[0191]  $M = 432.042 \text{ g/mol}$

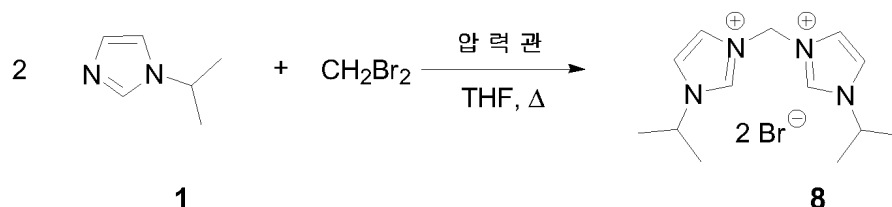
[0192] 산출량: 5.198 g (이론치의 99.9%)

[0193] 융점:  $> 277^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0194]  $^1\text{H}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.35$  (s, 2H, NCHN); 7.96 (t, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.80 (t, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.64 (s, 2H,  $NCH_2N$ ); 3.90 (s, 6H,  $CH_3$  기)

### [0195] 3.2. 추가 지방족 비스이미다졸류 염의 제조

[0196] (A) 1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸류 디브로마이드 8



[0197]

[0198] ACE 압력관 중 0.018 mol의 이소프로필이미다졸 1(2.000 g)에 0.009 mol의 디브로모메탄(1.564 g; 0.63 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란을 첨가하였다. 반응 혼합물을  $80^\circ\text{C}$ 에서 20 시간 동안 교반하였다. 침전한 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 8를 수득하였다.

[0199] 실험식:  $C_{13}H_{22}N_4Br_2$

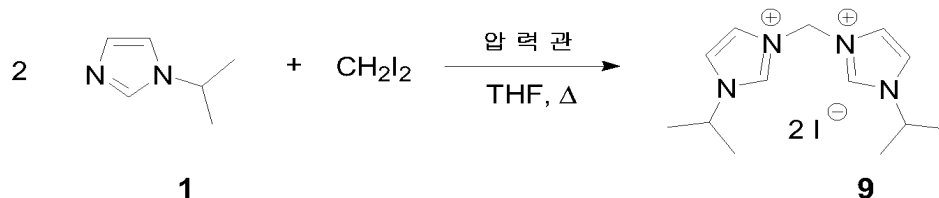
[0200]  $M = 394.154 \text{ g/mol}$

[0201] 산출량: 1.302 g(이론치의 36.7%)

[0202] 융점:  $> 172^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0203]  $^1\text{H}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.68$  (s, 2H, NCHN); 8.11 (t, 2H,  $J = 1.75 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 8.04 (t, 2H,  $J = 1.75 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.66 (s, 2H,  $NCH_2N$ ); 4.70 (sept, 2H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $(CH_3)_2CHN$ ); 1.50 (d, 12H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$  기)

[0204] (B) 1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸류 디요오다이드 9



[0205]

[0206] 7 ml의 테트라히드로푸란 중 0.0135 mol의 디요오도메탄(3.616 g; 1.09 ml)을 ACE 압력관 중 0.027 mol의 이소프로필이미다졸 1(3.000 g)에 첨가하였다. 상기 혼합물을  $80^\circ\text{C}$ 에서 17 시간 동안 교반하고, 생성된 고체를 여과시키며, 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 이로써 백색 고체 9를 형성하였다.

[0207] 실험식:  $C_{13}H_{22}N_4I_2$

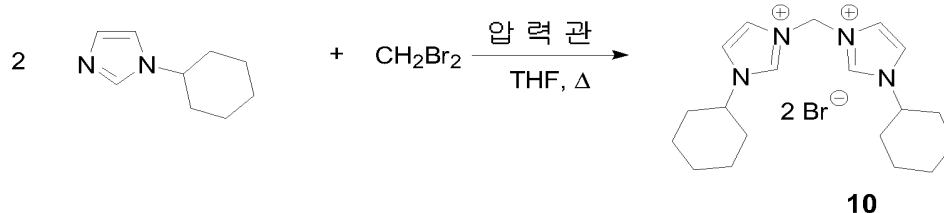
[0208]  $M = 488.146 \text{ g/mol}$

[0209] 산출량: 4.832 g (이론치의 73.3%)

[0210] 융점:  $> 247^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0211]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 9.50 (s, 2H, NCHN); 8.04 (s, 4H, NCHCHN); 6.59 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.72 (sept, 2H,  $J$  = 6.6 Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ ); 1.50 (d, 12H,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{CH}_3$  기)

[0212] (C) 1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 10



[0213]

[0214] 0.0065 mol의 디브로모메탄(1.130 g; 0.46 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.013 mol의 시클로헥실이미다졸(2.000 g)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 20 시간 동안 교반하였다. 침전한 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 10을 수득하였다.

[0215] 실험식:  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Br}_2$

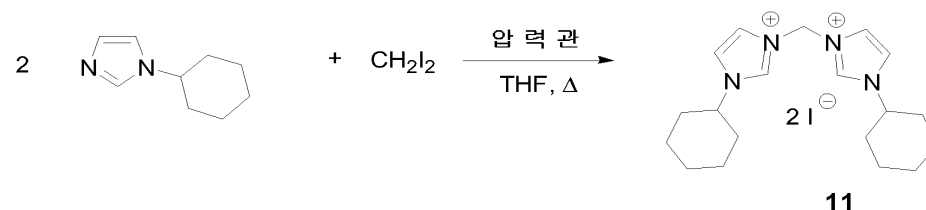
[0216]  $M$  = 474.278 g/mol

[0217] 산출량: 1.003 g(이론치의 32.5%)

[0218] 융점: > 288℃에서 분해

[0219]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 9.65 (s, 2H, NCHN); 8.09 (s, 2H, NCHCHN); 8.02 (s, 2H, NCHCHN); 6.67 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.35 (t, 2H,  $J$  = 11.6 Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 2.09 (d, 4H,  $J$  = 10.5 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.84 (d, 4H,  $J$  = 13.3 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.69 (d, 4H,  $J$  = 12.0 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.38 (quart, 4H,  $J$  = 12.7 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.22 (t, 4H,  $J$  = 12.5 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

[0220] (D) 1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 11



[0221]

[0222] 0.0065 mol의 디요오도메탄(1.741 g; 0.52 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.013 mol의 시클로헥실이미다졸(2.000 g)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 3 시간 동안 교반하였다. 침전한 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 11을 수득하였다.

[0223] 실험식:  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{I}_2$

[0224]  $M$  = 568.270 g/mol

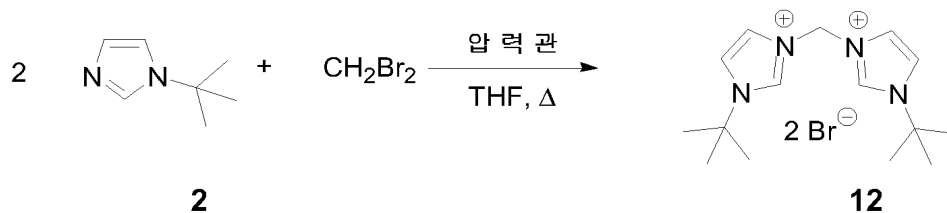
[0225] 산출량: 0.891 g (이론치의 24.1%)

[0226] 융점: > 286℃에서 분해

[0227]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 9.45 (s, 2H, NCHN); 8.01 (dd, 4H,  $J$  = 1.6 Hz, NCHCHN); 6.58 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.36 (t, 2H,  $J$  = 11.7 Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 2.09 (d, 4H,  $J$  = 9.7 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.85 (d, 4H,  $J$  = 13.3 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.68 (d, 4H,  $J$  = 12.3 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.40 (quart, 4H,  $J$  = 12.7 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.23 (t, 4H,  $J$  = 12.5 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

CH<sub>2</sub>)

[0228] (E) 1,1'-디-tert-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 12



[0229]

[0230] 0.008 ml의 디브로모메탄(1.391 g; 0.56 mol) 및 5 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.016 mol의 <sup>tert</sup> 부틸이미다졸 2(2.000 g)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 20 시간 동안 교반하였다. 침전하는 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 12를 수득하였다.

[0231] 실험식: C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

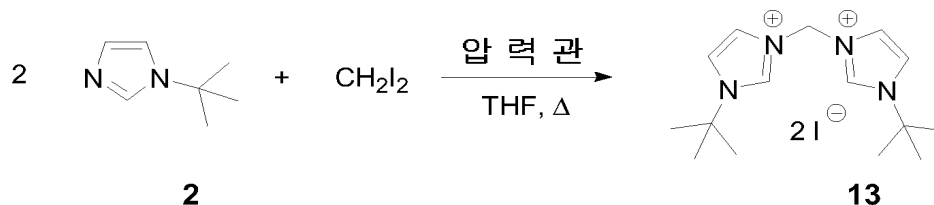
[0232] M = 422.206 g/mol

[0233] 산출량: 1.449 g(이론치의 42.9%)

[0234] 융점: > 230℃에서 분해

[0235] <sup>1</sup>H (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 9.85 (s, 2H, NCHN); 8.21 (s, 2H, NCHCHN); 8.17 (s, 2H, NCHCHN); 6.67 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 1.62 (s, 18H, CH<sub>3</sub> 기)

[0236] (F) 1,1'-디-tert-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 13



[0237]

[0238] 0.008 mol의 디요오도메탄(2.143 g; 0.64 ml) 및 5 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.016 mol의 <sup>tert</sup> 부틸이미다졸 2(2.000 g)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 3 시간 동안 교반하였다. 침전된 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 13을 수득하였다.

[0239] 실험식: C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>I<sub>2</sub>

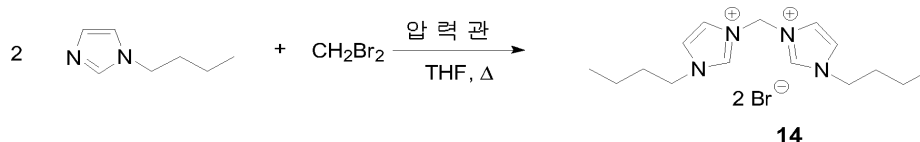
[0240] M = 516.198 g/mol

[0241] 산출량: 1.444 g (이론치의 35.0%)

[0242] 융점: > 249℃에서 분해

[0243] <sup>1</sup>H (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 9.55 (s, 2H, NCHN); 8.17 (s, 2H, NCHCHN); 8.06 (s, 2H, NCHCHN); 6.54 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 1.61 (s, 18H, CH<sub>3</sub> 기)

[0244] (G) 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 14



[0245]

[0246] 0.012 mol의 디브로모메탄(2.086 g; 0.84 ml) 및 7 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.024 mol의 n-부틸이미다졸(3.000 g; 3.17 ml)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 5 일 동안 교반하고, 80℃에서 72 시간 동안 교반하였다. 침전한 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 백색 고체 14를 수득하였다.

[0247] 실험식:  $C_{15}H_{26}N_4Br_2$

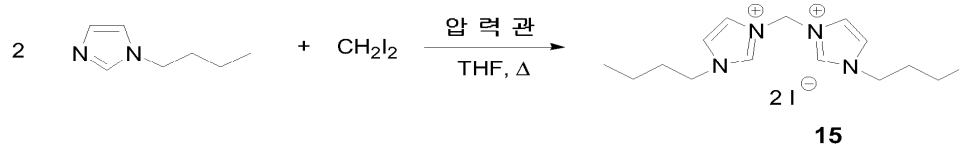
[0248]  $M = 422.206 \text{ g/mol}$

[0249] 산출량: 4.437 g (이론치의 87.6%)

[0250] 융점: 178.6℃

[0251]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.68$  (s, 2H, NCHN); 8.12 (t, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.93 (t, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.74 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 4.24 (t, 4H,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.80 (quint, 4H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.30 (sext, 4H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.91 (t, 6H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

[0252] (H) 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 15



[0253]

[0254] 0.012 mol의 디요오도메탄(3.214 g; 0.97 ml) 및 7 ml의 테트라히드로푸란을 ACE 압력관 중 0.024 mol의 n-부틸이미다졸(3.000 g; 3.17 ml)에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 5 일 동안 교반하고 80℃에서 72 시간 동안 교반하였다. 침전한 고체를 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다. 담적색 고체 15를 수득하였다.

[0255] 실험식:  $C_{15}H_{26}N_4I_2$

[0256]  $M = 516.198 \text{ g/mol}$

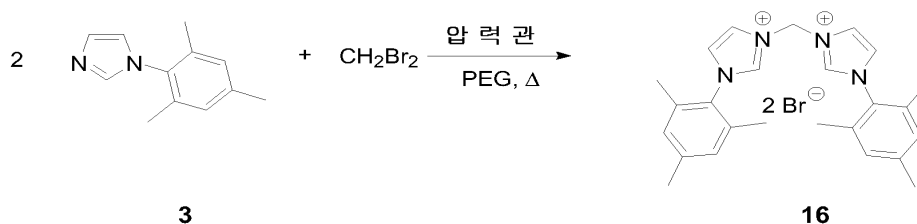
[0257] 산출량: 5.929 g (이론치의 95.7%)

[0258] 융점: 151.4℃

[0259]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.44$  (s, 2H, NCHN); 8.00 (s, 2H, NCHCHN); 7.92 (s, 2H, NCHCHN); 6.63 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 4.23 (t, 4H,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.79 (quint, 4H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.31 (sext, 4H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.91 (t, 6H,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ , N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

### [0260] 3.3. 방향족 비스이미다졸륨 염의 제조

[0261] (A) 1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 16



[0262]

[0263] 0.011 mol의 1-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸 3(2.000 g), 0.0054 mol의 디브로모메탄(0.939 g; 0.38 ml) 및 5 ml의 PEG 400를 120℃의 압력관에서 밤새 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다.

[0264] 실험식:  $C_{25}H_{30}N_4Br_2$

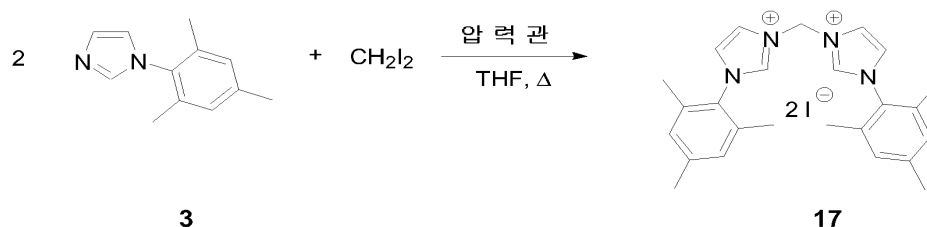
[0265]  $M = 546.33 \text{ g/mol}$

[0266] 산출량: 1.581 g (이론치의 53.6%)

[0267] 융점:  $> 285^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0268]  $^1\text{H}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.95$  (s, 2H, NCHN); 8.43 (s, 2H, NCHCHN); 8.10 (s, 2H, NCHCHN); 7.18 (s, 4H,  $C_6H_2$ 의 CH); 6.91 (s, 2H,  $NCH_2N$ ); 2.34 (s, 6H,  $C_6H_2$ 의 p- $CH_3$ ); 2.05 (s, 12H,  $C_6H_2$ 의 o- $CH_3$ )

[0269] (B) 1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 17



[0270]

[0271] 0.011 mol의 1-(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸 3(2.000 g), 0.0054 mol의 디요오도메탄(1.438 g; 0.43 ml) 및 5 ml의 THF를 실온의 압력관에서 밤새 교반한 후,  $120^\circ\text{C}$ 에서 9시간 동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고, 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다.

[0272] 실험식:  $C_{25}H_{30}N_4I_2$

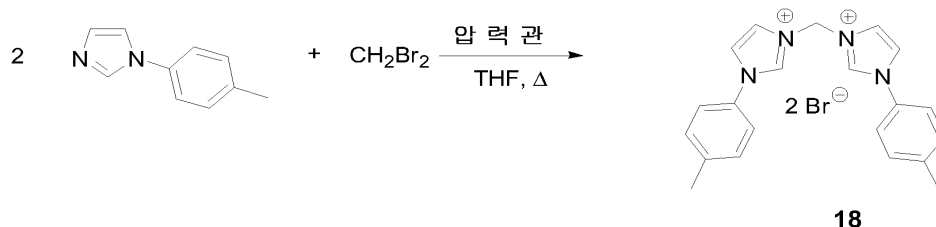
[0273]  $M = 640.33 \text{ g/mol}$

[0274] 산출량: 1.053 g (이론치의 30.5%)

[0275] 융점:  $> 310^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0276]  $^1\text{H}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 9.79$  (s, 2H, NCHN); 8.35 (t, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 8.11 (s, 2H,  $J = 1.6 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.18 (s, 4H,  $C_6H_2$ 의 CH); 6.86 (s, 2H,  $NCH_2N$ ); 2.34 (s, 6H,  $C_6H_2$  중 p- $CH_3$ ); 2.05 (s, 12H,  $C_6H_2$  중 o- $CH_3$ )

[0277] (C) 1,1'-디-(4-메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 18



[0278]

[0279] 0.013 mol의 1-(4-메틸페닐)이미다졸(2.000 g), 0.0063 mol의 디브로모메탄(1.099 g; 0.45 ml) 및 5 ml의 THF를 실온의 압력관에서 밤새 교반한 후,  $120^\circ\text{C}$ 에서 9 시간 동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고 소량의 테트라히드로푸란으로 반복하여 세척하였다.

[0280] 실험식:  $C_{21}H_{22}N_4Br_2$

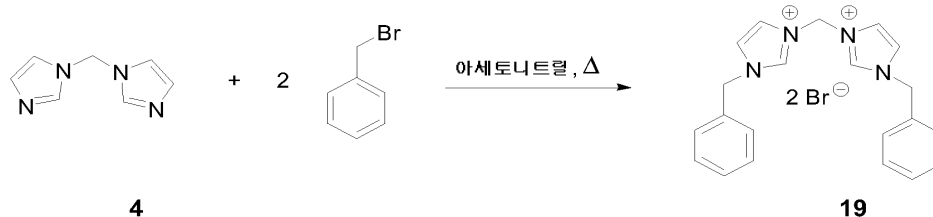
[0281]  $M = 490.234 \text{ g/mol}$

[0282] 산출량: 0.779 g (이론치의 25.2%)

[0283] 융점:  $> 300^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0284]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 10.30 (s, 2H, NCHN); 8.42 (s, 2H, NCHCHN); 8.38 (s, 2H, NCHCHN); 7.71 (d, 4H, J = 8.4 Hz, arom. CH); 7.51 (d, 4H, J = 8.4 Hz, arom. CH); 6.89 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 2.41 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ 의 P- $\text{CH}_3$ )

[0285] **3.4. 1,1'-디벤질-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 19의 제조**



[0286]

[0287] 8 ml의 테트라히드로푸란 중 2 ml의 브롬화벤질을 ACE 압력관 중 0.0034 mol의 1,1'-메틸렌다이이미다졸 4에 첨가하고, 혼합물을 실온에서 4 일 동안 교반하였다. 침전된 고체를 테트라히드로푸란으로 세척한 후, 아세토니트릴에서 수취하며, 1 ml의 브롬화벤질로 재차 혼합하며, 60℃에서 24 시간, 실온에서 3 일, 및 80℃에서 추가 30 시간 동안 교반하였다. 생성된 고체를 여과시키고, 테트라히드로푸란으로 재차 세척하며 건조시켰다. 이로써 백색 고체 19를 형성하였다.

[0288] 실험식:  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Br}_2$

[0289]  $M = 490.234 \text{ g/mol}$

[0290] 산출량: 0.771 g (이론치의 46.3%)

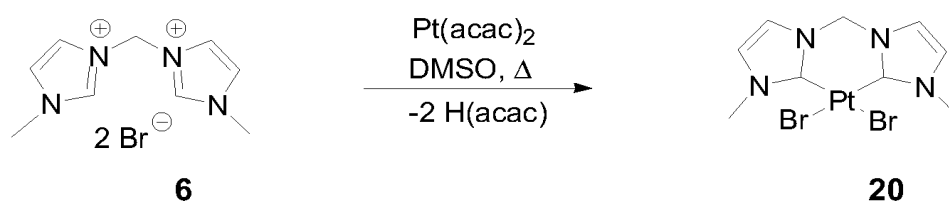
[0291] 융점: > 248℃에서 분해

[0292]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 9.68 (s, 2H, NCHN); 8.11 (s, 2H, NCHCHN); 7.93 (s, 2H, NCHCHN); 7.44 (m, 10H, J = 5.0 Hz, arom. CH); 6.71 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.52 (s, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ )

[0293] **4. 카르벤 착물**

[0294] **4.1. 비스카르벤 착물**

[0295] (A) (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디브로마이드 20



[0296]

[0297] 0.5 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.197 g)를 시초에 3 ml의 디메틸 설폭시드에 충전시키고, 100℃로 가열하였다. 이에 20 ml의 디메틸 설폭시드 중 0.5 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 6(0.169 g)의 용액을 시린지 펌프를 통해 13 시간에 걸쳐 첨가하였다. 전체 반응 혼합물을 100℃에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 이후, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 생성된 고체를 소량의 물로 2회, 소량의 테트라히드로푸란으로 2회 세척하였다. 이어서, 백색 고체 20을 건조시켰다.

[0298] 실험식:  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{PtBr}_2$

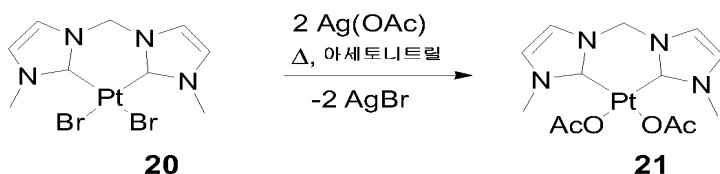
[0299]  $M = 531.112 \text{ g/mol}$

[0300] 산출량: 0.179 g (이론치의 67.4%)

[0301] 융점: > 380℃에서 분해

[0302]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.53 (d, 2H,  $J$  = 2.0 Hz, NCHCHN); 7.31 (s, 2H,  $J$  = 2.0 Hz, NCHCHN); 6.10 (AB, 1H,  $J$  = 13.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.96 (AB, 1H,  $J$  = 13.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  기)

[0303] (B) (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 21



[0304]

[0305] 5 ml의 아세토니트릴 중 0.38 mmol의 아세트산은(0.063 g)을 0.19 mmol의 (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-일리텐)백금(II) 디브로마이드 20(0.100 g)에 첨가하였다. 혼합물을 빛 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전한 브롬화은 및 미전환된 반응물을 여과시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 이로써 백색 고체 21를 형성하였다.

[0306] 실험식:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$

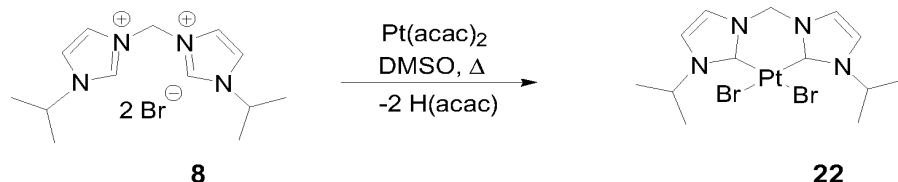
[0307]  $M$  = 489.392 g/mol

[0308] 산출량: 0.057 g (이론치의 61.3%)

[0309] 융점: > 310℃에서 분해

[0310]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.60 (d, 2H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.37 (d, 2H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.12 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  기); 1.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ )

[0311] (C) (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 22



[0312]

[0313] 0.75 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.295 g)을 쉬랭크관(schlenk tube)에서 0.75 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디브로마이드 8(0.296 g)과 배합하였다. 6 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간, 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 침전한 고체를 소량의 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척한 후, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 22를 형성하였다.

[0314] 실험식:  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{PtBr}_2$

[0315]  $M$  = 587.216 g/mol

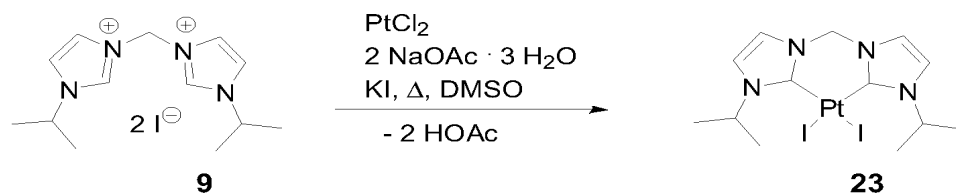
[0316] 산출량: 0.368 g (이론치의 83.6%)

[0317] 융점: > 270℃에서 분해

[0318]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.55 (d, 2H,  $J$  = 2.1 Hz, NCHCHN); 7.51 (d, 2H,  $J$  = 2.1 Hz, NCHCHN); 6.05 (AB, 1H,  $J$  = 13.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.96 (AB, 1H,  $J$  = 13.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.53 (sept, 2H,  $J$  = 6.7 Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ ); 1.44 (d, 6H,  $J$  = 6.7 Hz,  $\text{CH}_3$  기); 1.19 (d, 6H,  $J$  = 6.7 Hz,  $\text{CH}_3$  기)



[0319] (D) (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이피리다졸린-2,2'-일리텐)백금(II) 디요오다이드 23



[0320]

[0321] 0.25 mmol의 염화백금(II)(0.066 g) 및 0.25 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이피리다졸린 디요오다이드 9(0.122 g), 및 0.5 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.068 g) 및 0.05 mmol의 요오드화칼륨(0.083 g)을 쉬랭크관에서 5 ml의 디메틸 설펝시드와 60℃에서 3 시간, 80℃에서 3 시간 및 110℃에서 추가 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고 생성된 고체를 메탄올 및 테트라히드로푸란과 세척하며 건조시켰다. 이로써 백색 고체 23을 생성하였다.

[0322] 실험식:  $C_{13}H_{20}N_4PtI_2$

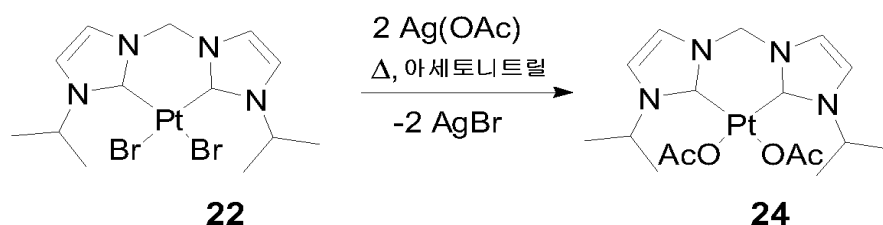
[0323]  $M = 681.207 \text{ g/mol}$

[0324] 산출량: 0.116 g (이론치의 68.1%)

[0325] 융점: > 340℃에서 분해

[0326]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.56$  (d, 2H,  $J = 2.1 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.51 (d, 2H,  $J = 2.2 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.07 (AB, 1H,  $J = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2N$ ); 5.98 (AB, 1H,  $J = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2N$ ); 5.47 (sept, 2H,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $(CH_3)_2CHN$ ); 1.46 (d, 6H,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$  기); 1.17 (d, 6H,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$  기)

[0327] (E) (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이피리다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 24



[0328]

[0329] 6 ml의 아세토니트릴 중 0.86 mmol의 아세트산은(0.143 g)을 0.43 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이피리다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 22(0.250 g)에 첨가하였다. 혼합물을 빛 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전한 브롬화은을 여과시키고 용매를 감압 하에서 제거하였다. 이로써 백색 고체 24를 형성하였다.

[0330] 실험식:  $C_{17}H_{26}N_4O_4Pt$

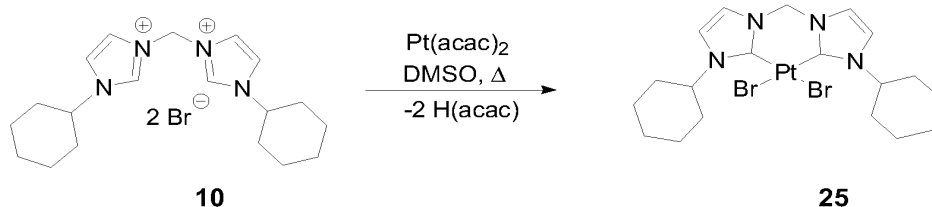
[0331]  $M = 545.496 \text{ g/mol}$

[0332] 산출량: 0.225 g(이론치의 95.9%)

[0333] 융점: > 130℃에서 분해

[0334]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.52$  (d, 2H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.47 (d, 2H,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , 2 Hz, NCHCHN); 6.08 (AB, 1H,  $J = 12.8 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2N$ ); 5.90 (AB, 1H,  $J = 12.8 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2N$ ); 5.10 (sept, 2H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $(CH_3)_2CHN$ ); 1.75 (s, 6H,  $CH_3COO$ ); 1.34 (d, 6H,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$  기); 1.25 (d, 6H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$  기)

[0335] (F) (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이피리다졸린-2,2'-디일리렌)백금(II) 디브로마이드 25



[0336]

[0337] 0.75 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.295 g)를 쉬랭크관에서 0.75 mmol의 1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이피리다졸륨 디브로마이드 10(0.356 g)과 배합하였다. 6 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60 °C에서 2 시간, 이어서 80°C에서 2 시간 및 110°C에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70°C에서 감압 하에 제거하고, 침전한 고체를 소량의 메탄올 및 테트라히드로푸란과 세척한 후, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 25를 형성하였다.

[0338] 실험식:  $C_{19}H_{28}N_4PtBr_2$

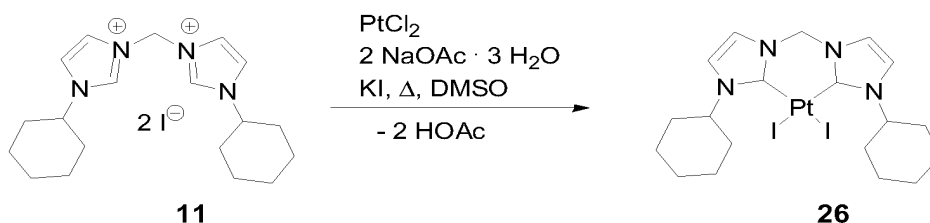
[0339]  $M = 667.34 \text{ g/mol}$

[0340] 산출량: 0.294 g (이론치의 58.7%)

[0341] 융점: > 340°C에서 분해

[0342]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.53$  (s, 2H, NCHCHN); 7.51 (s, 2H, NCHCHN); 6.05 (AB, 1H,  $J = 13.1$  Hz,  $NCH_2N$ ); 5.96 (AB, 1H,  $J = 13.0$  Hz,  $NCH_2N$ ); 5.13 (t, 2H,  $J = 11.6$  Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 2.12 (d, 4H,  $J = 10.5$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.80 (d, 4H,  $J = 13.1$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.50 (d, 4H,  $J = 11.9$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.34 (t, 4H,  $J = 12.2$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.21 (t, 4H,  $J = 13.1$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ )

[0343] (G) (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이피리다졸린-2,2'-디일리렌)백금(II) 디요오다이드 26



[0344]

[0345] 0.4 mmol의 염화백금(II)(0.106 g) 및 0.4 mmol의 1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이피리다졸륨 디요오다이드 11(0.227 g) 및 또한 0.8 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.109 g) 및 0.8 mmol의 요오드화칼륨(0.133 g)을 쉬랭크관에서 5 ml의 디메틸설폭시드와 함께 60°C에서 2 시간, 80°C에서 2 시간, 110°C에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70°C에서 감압 하에 제거하고 생성된 고체를 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척하고 건조시켰다. 이로써 백색 고체 26을 형성하였다.

[0346] 실험식:  $C_{19}H_{28}N_4PtI_2$

[0347]  $M = 761.332 \text{ g/mol}$

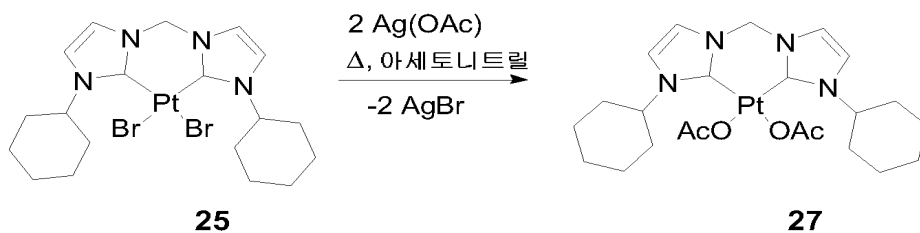
[0348] 산출량: 0.221 g (이론치의 72.6%)

[0349] 융점: > 382°C에서 분해

[0350]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.59$  (s, 2H, NCHCHN); 7.57 (s, 2H, NCHCHN); 6.11 (AB, 1H,  $J = 13.2$  Hz,  $NCH_2N$ ); 5.99 (AB, 1H,  $J = 13.2$  Hz,  $NCH_2N$ ); 5.21 (t, 2H,  $J = 11.6$  Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 2.13 (d, 4H,  $J = 10.9$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.84 (d, 4H,  $J = 13.0$  Hz, 시클로헥실 고리의  $CH_2$ ); 1.59 (d,

4H,  $J = 11.9$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.39 (t, 4H,  $J = 11.8$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.28 (t, 4H,  $J = 12.6$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

[0351] (H) (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 27



[0352]

[0353] 7 ml의 아세토니트릴 중 0.60 mmol의 아세트산(0.100 g)을 0.30 mmol의 (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II)디브로마이드 25(0.200 g)에 첨가하였다. 혼합물을 빛 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은을 여과시키고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 이로써 백색 고체 27을 형성하였다.

[0354] 실험식:  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$

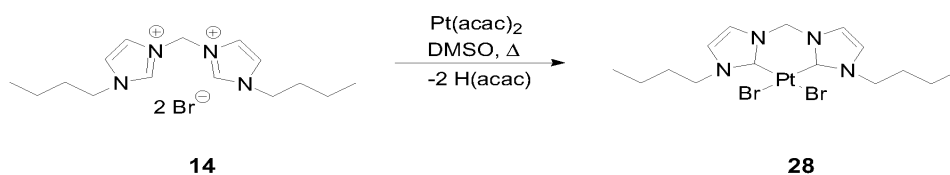
[0355]  $M = 625.62$  g/mol

[0356] 산출량: 0.186 g (이론치의 99.1%)

[0357] 융점: > 320℃에서 분해

[0358]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.51$  (s, 2H, NCHCHN); 7.48 (s, 2H, NCHCHN); 6.07 (AB, 1H,  $J = 12.9$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.91 (AB, 1H,  $J = 12.8$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.73 (t, 2H,  $J = 11.7$  Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 1.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 1.67 (d, 4H,  $J = 11.8$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.62 (d, 4H,  $J = 11.2$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.56 (d, 4H,  $J = 11.0$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.38 (t, 4H,  $J = 12.3$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.20 (t, 4H,  $J = 11.9$  Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

[0359] (I) (1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 28



[0360]

[0361] 0.75 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.295 g)를 쉬랭크관에서 0.75 mmol의 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이미다졸린 디브로마이드 14(0.317 g)와 배합하였다. 6 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60℃에서 2 시간 후, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 감압 하에서 제거하고 침전된 고체를 소량의 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척한 후, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 28을 형성하였다.

[0362] 실험식:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{PtBr}_2$

[0363]  $M = 615.268$  g/mol

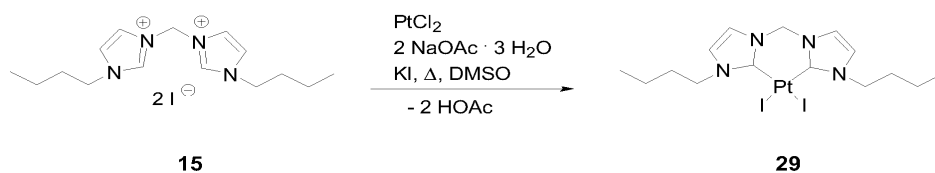
[0364] 산출량: 0.316 g (이론치의 68.5%)

[0365] 융점: 2210℃

[0366]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.52$  (d, 2H,  $J = 1.9$  Hz, NCHCHN); 7.38 (d, 2H,  $J = 1.9$  Hz, NCHCHN); 6.08 (AB, 1H,  $J = 13.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.97 (AB, 1H,  $J = 13.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.80 (m, 2H,  $J = 7.3$  Hz, N- $\text{CH}_2$ -

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.97 (m, 2H, J = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.73 (quint, 4H, J = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.17 (sext, 4H, J = 7.2 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.86 (t, 6H, J = 7.3 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

[0367] (J) (1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오드 29



[0368]

[0369] 0.5 mmol의 염화백금(II)(0.133 g) 및 0.5 mmol의 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 15(0.258 g) 및 또한 1 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.136 g) 및 1 mmol의 요오드화칼륨(0.166 g)을 쉬랭크관에서 5 ml의 디메틸 설폭시드와 함께 60℃에서 2시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고 형성된 고체를 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척하며 건조시켰다. 이로써 백색 고체 29를 형성하였다.

[0370] 실험식: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>PtI<sub>2</sub>

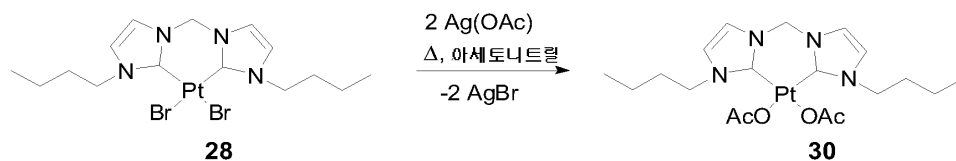
[0371] M = 709.260 g/mol

[0372] 산출량: 0.232 g (이론치의 65.4%)

[0373] 융점: 249.8℃

[0374] <sup>1</sup>H (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.51 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.37 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.10 (AB, 1H, J = 13.0 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 5.94 (AB, 1H, J = 13.0 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 4.83 (m, 2H, J = 7.5 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.96 (m, 2H, J = 6.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.74 (quint, 4H, J = 7.2 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.18 (sext, 4H, J = 7.2 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.86 (t, 6H, J = 7.4 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

[0375] (K) (1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 30



[0376]

[0377] 5 ml의 아세토니트릴 중 0.32 mmol의 아세트산은을 0.16 mmol의 (1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 28(0.100 g)에 첨가하였다. 혼합물을 빛 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전한 브롬화은을 여과시키고 용매를 감압 하에서 제거하였다. 이로써 백색 고체 30을 형성하였다.

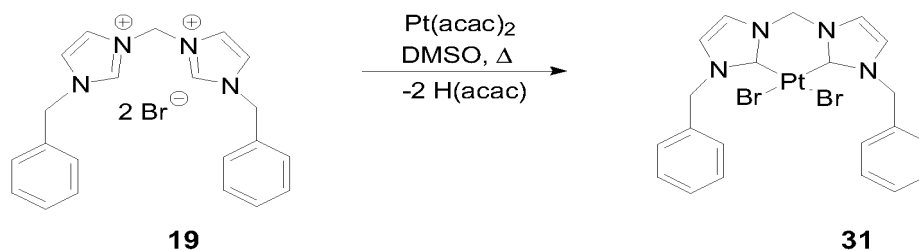
[0378] 실험식: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pt

[0379] M = 573.548 g/mol

[0380] 산출량: 0.093 g (이론치의 99.9%)

[0381] <sup>1</sup>H (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.32 (s, 2H, NCHCHN); 7.14 (s, 2H, NCHCHN); 5.92 (AB, 1H, J = 13.2 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 5.67 (AB, 1H, J = 13.2 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 4.07 (m, 2H, J = 7.1 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.77 (m, 2H, J = 7.0 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>COO); 1.52 (quint, 4H, J = 5.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.03 (sext, 4H, J = 6.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 0.68 (t, 6H, J = 7.3 Hz, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)

[0382] (L) (1,1'-디벤질-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 31



[0383]

[0384] 0.408 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.160 g)를 슈링크관에서 0.408 mmol의 1,1'-디벤질-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 19(0.200 g)과 배합하였다. 5 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60℃에서 2 시간 후, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고 침전한 고체를 소량의 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척한 후, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 31을 형성하였다.

[0385]

실험식:  $C_{21}H_{20}N_4PtBr_2$

[0386]

M = 683.296 g/mol

[0387]

산출량: 0.205 g (이론치의 73.5%)

[0388]

융점: > 260℃에서 분해

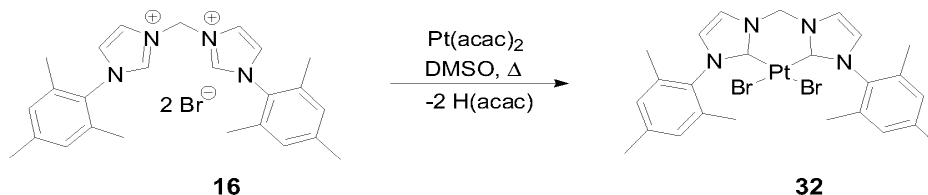
[0389]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.54 (d, 2H, J = 2.0 Hz, NCHCHN); 7.30 (s, 10H, arom. CH); 7.23 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.15 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.06 (AB, 1H, J = 13.0 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.08 (AB, 2H, J = 14.7 Hz,  $NCH_2Ph$ ); 5.28 (AB, 2H, J = 14.7 Hz,  $NCH_2Ph$ )

[0390] (M) (1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 32

[0391]

참조: Strassner, Th. et al.; Synthesis, Structure and Stability of New Pt<sup>II</sup>-Bis(N-Heterocyclic Carbene) Complexes. Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 1268-1274



[0392]

[0393]

0.5 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.197 g)을 슈링크관에서 0.5 mmol의 1,1'-디(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 16(0.273 g)과 배합하였다. 5 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 80℃에서 2 시간 후, 100℃에서 2 시간 및 130℃에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 침전한 고체를 소량의 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척한 후, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 32를 형성하였다.

[0394]

실험식:  $C_{25}H_{28}N_4PtBr_2$

[0395]

M = 739.400 g/mol

[0396]

산출량: 0.158 g (이론치의 42.7%)

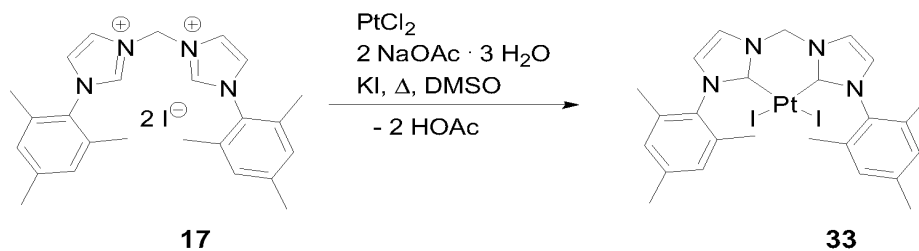
[0397]

융점: > 400℃에서 분해

[0398]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.78 (s, 2H, NCHCHN); 7.29 (s, 2H, NCHCHN); 6.89 (d, 4H, J = 12.6 Hz, arom. CH); 6.32 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.15 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 2.26 (s, 6H, 파라- $CH_3$ ); 2.08 (s, 6H, 오르토- $CH_3$ ); 2.00 (s, 6H, 오르토- $CH_3$ )

[0399] (N) (1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 33



[0400]

[0401] 0.31 mmol의 염화백금(II)(0.083 g) 및 0.31 mmol의 1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디요오다이드 17(0.200 g) 및 또한 0.62 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.084 g) 및 0.62 mmol의 요오드화칼륨(0.103 g)을 쉬랭크관에서 4 ml의 디메틸 설폭시드와 함께 80℃에서 2 시간, 100℃에서 2 시간 및 130℃에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 형성된 고체를 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척하며 건조시켰다. 이로써 백색 고체 33을 형성하였다.

[0402]

실험식:  $C_{25}H_{28}N_4PtI_2$

[0403]

M = 833.392 g/mol

[0404]

산출량: 0.215 g (이론치의 83.2%)

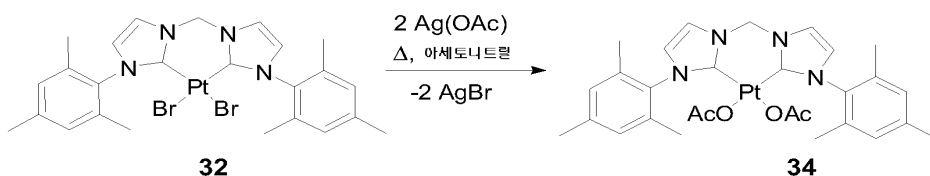
[0405]

융점: > 370℃에서 분해

[0406]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.80 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.32 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.94 (s, 4H, arom. CH); 6.33 (AB, 1H, J = 13.1 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.15 (AB, 1H, J = 13.0 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 2.27 (s, 6H, 파라-CH<sub>3</sub>); 2.08 (s, 6H, 오르토-CH<sub>3</sub>); 2.04 (s, 6H, 오르토-CH<sub>3</sub>)

[0407] (O) (1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 34



[0408]

[0409] 5 ml의 아세토니트릴 중 0.27 mmol의 아세트산은(0.045 g)을 0.135 mmol의 (1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 32(0.100 g)에 첨가하였다. 혼합물을 빛 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전하는 브롬화은 및 미전환된 반응물을 여과시키고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 이로써 백색 고체 34를 형성하였다.

[0410]

실험식:  $C_{29}H_{34}N_4O_4Pt$

[0411]

M = 697.680 g/mol

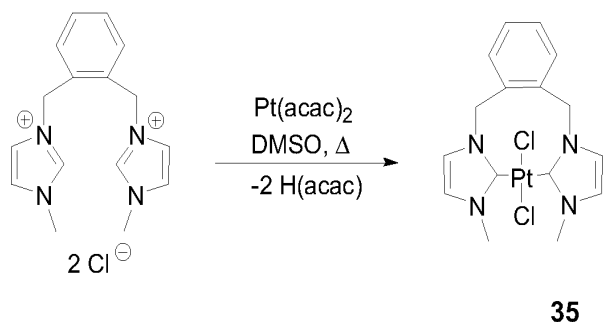
[0412]

산출량: 0.027 g (이론치의 28.7%)

[0413]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.81 (s, 2H, NCHCHN); 7.34 (s, 2H, NCHCHN); 6.96 (s, 4H, arom. CH); 6.37 (AB, 2H, J = 13.1 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 2.27 (s, 6H, 파라-CH<sub>3</sub>); 2.02 (s, 12H, 오르토-CH<sub>3</sub>); 1.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>COO)

[0414] (P) (1,1'-디메틸-3,3'-o-페닐렌디메틸렌디이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디클로라이드 35



[0415]

[0416] 0.737 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-o-페닐렌디메틸렌디이미다졸린 디클로라이드(0.250 g)를 0.737 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.290 g) 및 7 ml의 디메틸 설펝시드와 배합하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 3 시간, 100℃에서 3 시간 및 120℃에서 추가 4 시간 동안 배합하였다. 디메틸 설펝시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 잔류하는 고체를 매번 3 ml의 메탄올로 2회 세척하였다. 백색 고체 35를 산출하였다.

[0417] 실험식:  $C_{16}H_{18}N_4PtCl_2$

[0418]  $M = 532.322 \text{ g/mol}$

[0419] 산출량: 0.272 g (이론치의 69.3%)

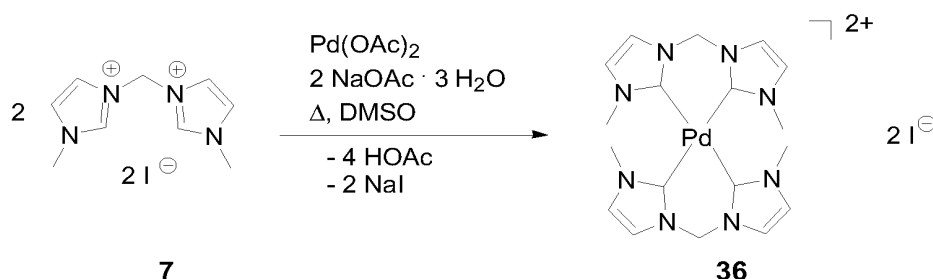
[0420] 융점: > 390℃에서 분해

[0421]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.85$  (m, 2H,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ , arom. CH 기); 7.59 (d, 2H,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.42 (m, 2H,  $J = 3.5 \text{ Hz}$ , arom. CH 기); 7.24 (d, 2H,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.60 (AB, 2H,  $J = 14.2 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2C_6H_4-CH_2N$ ); 5.00 (AB, 2H,  $J = 14.2 \text{ Hz}$ ,  $NCH_2C_6H_4-CH_2N$ ); 3.88 (s, 6H,  $CH_3$  기)

#### [0422] 4.2. 동종리간드성 테트라카르벤 착물

[0423] (A) 비스(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌디이미다졸린-2,2'-디일리덴)팔라듐(II) 디요오다이드 36

[0424] (Fehlhammer, W.P. et al.; Homoleptic carbene complexes. VI. bis{1,1'-methylene-3,3'-dialkyldimidazoline-2,2'-diylidene}palladium chelate complexes by the free carbene route. Journal of Organometallic Chemistry 1995, 490, (1-2), 149-153; Herrmann, W.A. et al.; N-heterocyclic carbenes. 20. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel. Journal of Organometallic Chemistry 1999, 575, (1), 80-86)



[0425]

[0426] 0.25 mmol의 아세트산팔라듐(II)(0.056 g) 및 0.625 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌디이미다졸린 디요오다이드 7(0.270 g) 및 0.5 mmol 아세트산나트륨 삼수화물(0.068 g)을 쉬랭크관에서 6 ml의 디메틸 설펝시드와 함께 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 또다른 0.5 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.068 g)을 110℃에서 첨가하고, 혼합물을 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 가압 하에 제거하고, 생성된 고체를 소량의 물, 소량의 저온 메탄올 및 테트라히드로푸란으로 세척하고 건조시켰다. 이로써 백색 고체 36을 형성하였다.

[0427] 실험식:  $C_{18}H_{24}N_8PdI_2$

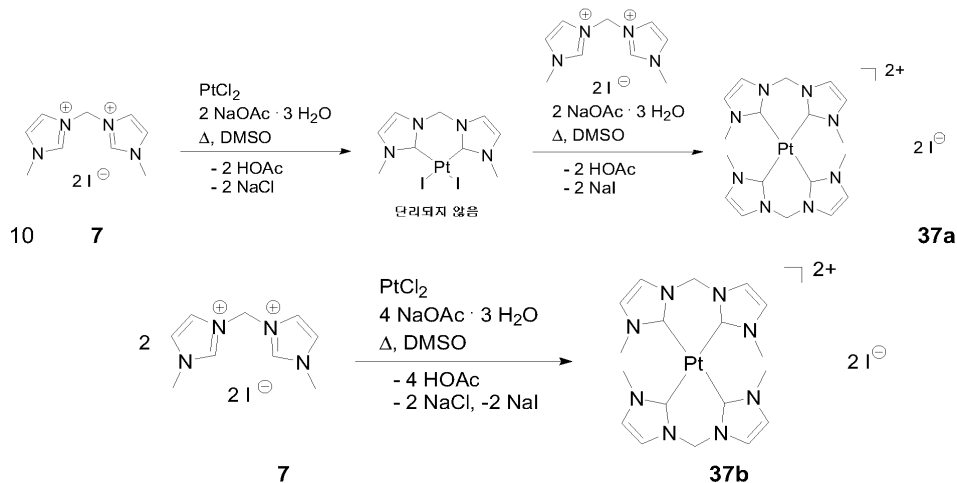
[0428]  $M = 712.672 \text{ g/mol}$

[0429] 산출량: 0.096 g (이론치의 53.9%)

[0430] 융점:  $> 347^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0431]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.75$  (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.44 (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.75 (AB, 2H,  $J = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.50 (AB, 2H,  $J = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.37 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  기)

[0432] (B) 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디요오다이드 37a,b



[0433]

[0434] 방법 A:

[0435] 0.5 mmol의 염화백금(II)(0.133 g) 및 0.5 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7(0.216 g) 및 1 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.136 g)을 쉬랭크관에서 5 ml의 디메틸 설폭시드와 함께  $60^\circ\text{C}$ 에서 3 시간,  $80^\circ\text{C}$ 에서 3 시간, 및  $110^\circ\text{C}$ 에서 추가 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 실온에서, 또다른 0.75 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7(0.324 g) 및 1 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.136 g)를 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 상기 온도 프로그램을 재차 수행하였다. 이어서, 용매를  $70^\circ\text{C}$ 에서 감압 하에 제거하고, 생성된 고체를 10 ml의 물 및 5 ml의 테트라히드로푸란으로 세척하고 건조시켰다. 이로써 고체 37a를 형성하였다.

[0436] 방법 B:

[0437] 0.25 mmol의 염화백금(II)(0.066 g) 및 0.625 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7(0.270 g) 및 0.5 mmol의 나트륨 트리아세테이트 트리히드레이트(0.068 g)를 쉬랭크관에서 5 ml의 디메틸 설폭시드와 함께  $60^\circ\text{C}$ 에서 2 시간,  $80^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 및  $110^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 교반하였다. 또다른 0.5 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.068 g)를  $110^\circ\text{C}$ 에서 첨가하고, 혼합물을  $110^\circ\text{C}$ 에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를  $70^\circ\text{C}$ 에서 감압 하에 제거하고 형성된 고체를 10 ml의 물 및 5 ml의 테트라히드로푸란으로 세척하고 건조시켰다. 이로써 백색 고체 37b를 형성하였다.

[0438] 37a 및 37b 둘 모두에 대한 분석은 하기 결과를 산출하였다.

[0439] 실험식:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{PtI}_2$

[0440]  $M = 801.330 \text{ g/mol}$

[0441] 산출량: 방법 A: 0.320 g (이론치의 79.9%)

[0442] 방법 B: 0.137 g (이론치의 68.4%)

[0443] 융점:  $> 360^\circ\text{C}$ 에서 분해

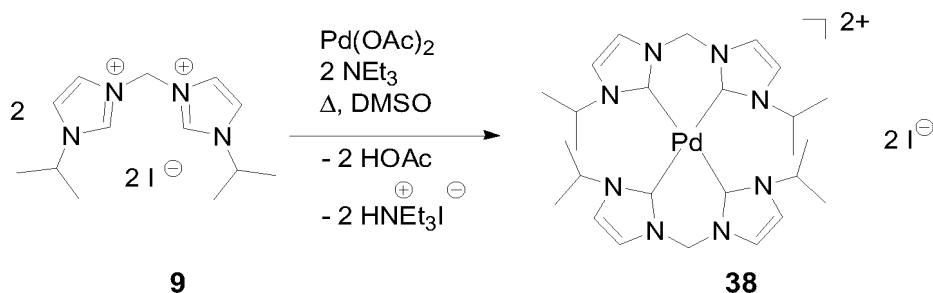
[0444]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.75$  (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.47 (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN);



6.54 (AB, 2H, J = 13.2 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.43 (AB, 2H, J = 13.2 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.32 (s, 12H, CH<sub>3</sub> 기)

[0445] (C) 비스-(1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리텐)팔라듐(II) 디요오다이드 38

[0446] (Albrecht, M. et al.; Synthesis and structural analysis of palladium biscarbene complexes derived from bisimidazolium ligand precursors. Inorg. Chim. Acta 359 (2006), 1929-1938)



[0447]

[0448] 0.61 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이미다졸륨 디요오다이드 9(0.300 g)을 5 ml의 디메틸 설펑시드 중 1.54 mmol의 트리에틸아민(0.155 g; 0.21 ml)과 함께 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 0.305 mmol의 팔라듐(II) 디아세테이트(0.069 g)를 첨가하고 상기 혼합물을 실온에서 추가 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 50℃에서 18 시간 및 150℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펑시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 잔류하는 고체를 매번 2 ml의 물로 2회, 및 매번 2 ml의 메탄올로 2회 세척하고 건조시켰다. 황토색 고체 38을 수득하였다.

[0449] 실험식: C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>PdI<sub>2</sub>

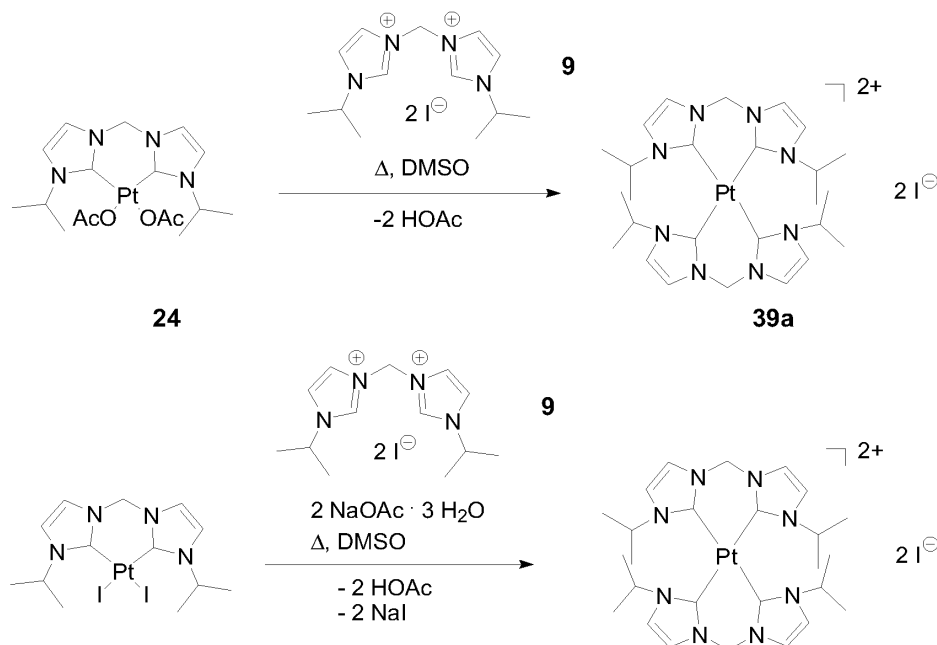
[0450] M = 824.88 g/mol

[0451] 산출량: 0.110 g (이론치의 43.7%)

[0452] 융점: > 342℃에서 분해

[0453] <sup>1</sup>H (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.80 (d, 4H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.63 (d, 4H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 6.59 (AB, 2H, J = 13.6 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.49 (AB, 2H, J = 13.4 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.88 (sept, 4H, J = 6.6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHN); 1.26 (d, 12H, J = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub> 기); 1.15 (d, 12H, J = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub> 기)

[0454] (D) 비스-(1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 39a,b



[0455]

[0456] 방법 A:

[0457] 0.22 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디아세테이트 24(0.120 g)을 0.22 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디요오다이드 9(0.107 g)와 혼합하고, 4 ml의 디메틸 설펍시드에 용해시키며, 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펍시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 잔류하는 고체를 매번 3 ml의 물로 2 회 세척하였다. 백색 고체 39a를 수득하였다.

[0458] 방법 B:

[0459] 0.10 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 23(0.070 g) 및 0.10 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디요오다이드 9(0.050 g)을 0.20 mmol의 아세트산 나트륨 삼수화물(0.027 g)와 함께 3 ml의 디메틸 설펍시드에 용해시켰다. 상기 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펍시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 잔류하는 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2 회 세척하였다. 백색 고체 39b를 수득하였다. 39a 및 39b에 대한 분석은 하기 결과를 산출하였다.

[0460] 실험식:  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{PtI}_2$

[0461]  $M = 913.538 \text{ g/mol}$

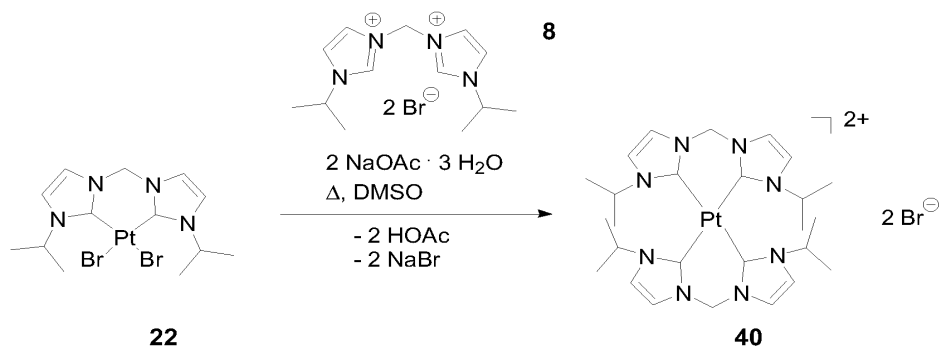
[0462] 산출량: 방법 A: 0.060 g (이론치의 29.9%)

[0463] 방법 B: 0.020 g (이론치의 21.9%)

[0464] 융점: > 350℃에서 분해

[0465]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.80$  (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.67 (d, 4H,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 6.52 (AB, 2H,  $J = 13.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.33 (AB, 2H,  $J = 13.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.90 (sept, 4H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ ); 1.28 (d, 12H,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기); 1.12 (d, 12H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기)

[0466] (E) 비스-(1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 40



[0467]

[0468] 0.14 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 22(0.080 g) 및 0.14 mmol의 1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 브로마이드 8(0.054 g)을 0.28 mmol 아세트산나트륨 삼수화물(0.037 g)와 함께 4 ml의 디메틸 설펝시드에 용해시켰다. 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펝시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 잔류하는 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2회 세척하였다. 백색 고체 40를 수득하였다.

[0469] 실험식:  $C_{26}H_{40}N_8PtBr_2$

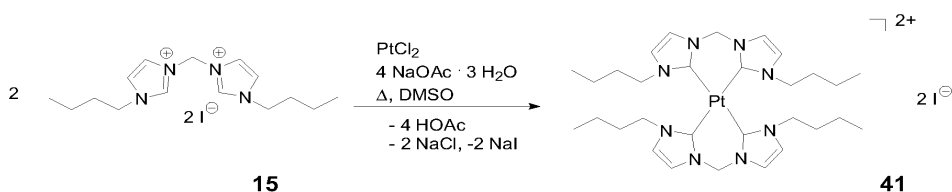
[0470]  $M = 819.546 \text{ g/mol}$

[0471] 산출량: 0.034 g (이론치의 28.6%)

[0472] 융점: > 390℃에서 분해

[0473]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.86$  (s, 4H, NCHCHN); 7.70 (s, 4H, NCHCHN); 6.64 (AB, 2H,  $J = 13.3$  Hz,  $NCH_2N$ ); 6.35 (AB, 2H,  $J = 13.3$  Hz,  $NCH_2N$ ); 3.91 (sept, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $(CH_3)_2CHN$ ); 1.29 (d, 12H,  $J = 6.7$  Hz,  $CH_3$  기); 1.14 (d, 12H,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$  기)

[0474] (F) 비스-(1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 41



[0475]

[0476] 0.5 mmol의 염화백금(II)(0.133 g) 및 1.25 mmol의 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디요오다이드 15(0.645 g) 및 1 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.136 g)을 쉬랭크관에서 8 ml의 디메틸 설펝시드와 함께 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 또다른 1 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.136 g)을 110℃에서 첨가하고, 혼합물을 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 생성된 고체를 매번 3 ml의 메탄올 및 3 ml의 테트라히드로푸란으로 2회 세척하고 건조시켰다. 이로써 백색 고체 41을 형성하였다.

[0477] 실험식:  $C_{30}H_{48}N_8PtI_2$

[0478]  $M = 969.642 \text{ g/mol}$

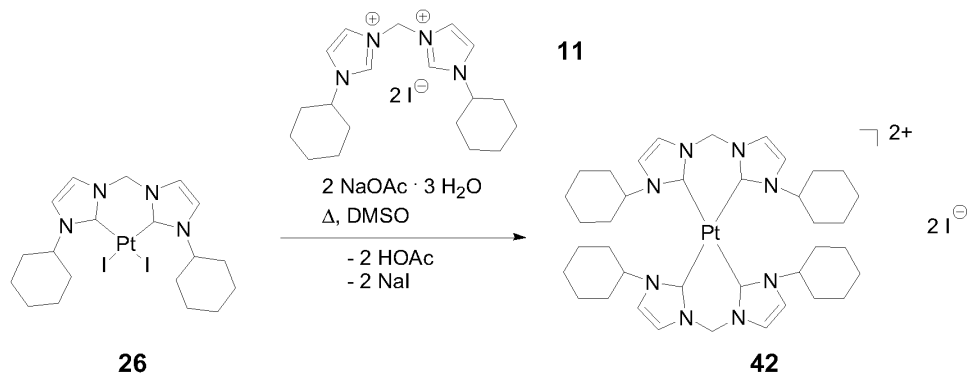
[0479] 산출량: 0.136 g (이론치의 28.1%)

[0480] 융점: > 370℃에서 분해

[0481]  $^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.87$  (s, 4H, NCHCHN); 7.63 (s, 4H, NCHCHN); 6.80 (AB, 2H,  $J = 13.4$  Hz,  $NCH_2N$ ); 6.17 (AB, 2H,  $J = 13.3$  Hz,  $NCH_2N$ ); 3.81 (m, 4H,  $J = 6.8$  Hz,  $N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ); 3.23 (m, 4H,

$J = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.56 (quint, 8H,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 0.98 (sext, 8H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 0.70 (t, 12H,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ )

[0482] (G) 비스-(1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 42



[0483]

[0484] 0.105 mmol의 (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 26(0.080 g) 및 0.105 mmol의 1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 11(0.060 g)을 0.21 mmol의 아세트 산나트륨 삼수화물(0.029 g)와 함께 4 ml의 디메틸 설폭시드에 용해시켰다. 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설폭시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 잔류하는 고체를 메탄올/테트라히드로푸란 혼합물에 2 회 세척하였다. 백색 고체 42를 수득하였다.

[0485] 실험식:  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{PtI}_2$

[0486]  $M = 1073.786 \text{ g/mol}$

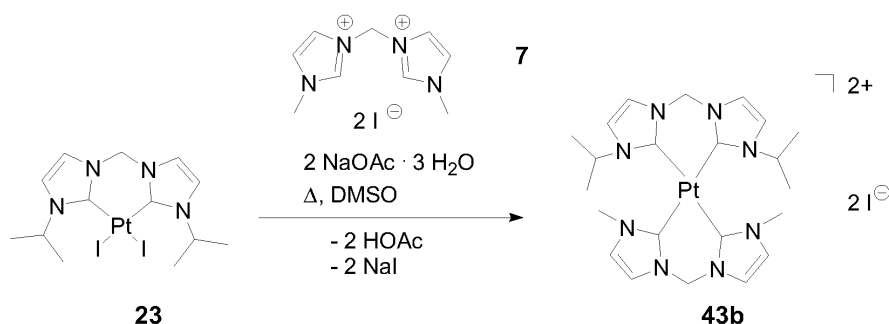
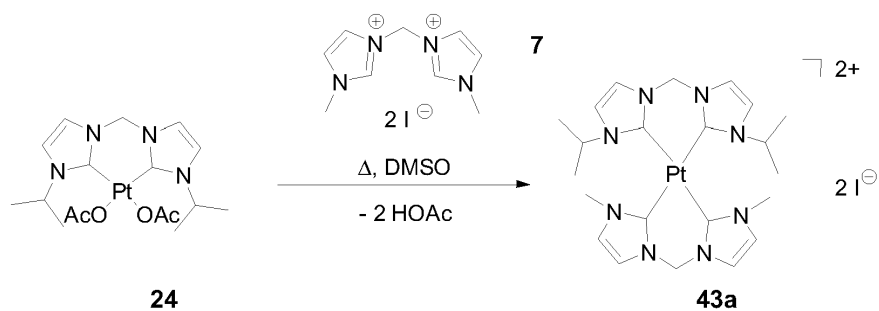
[0487] 산출량: 0.228 g (이론치의 24.8%)

[0488] 융점: > 393℃에서 분해

[0489]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.89$  (s, 4H,  $\text{NCHCHN}$ ); 7.70 (s, 4H,  $\text{NCHCHN}$ ); 6.68 (AB, 2H,  $J = 13.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.11 (AB, 2H,  $J = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.34 (t, 4H,  $J = 11.8 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의 CH); 1.81 (d, 8H,  $J = 12.1 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.68 (d, 4H,  $J = 11.7 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.35 (d, 8H,  $J = 11.5 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.15 (t, 8H,  $J = 11.9 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 0.84 (t, 8H,  $J = 12.1 \text{ Hz}$ , 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

[0490] 4.3. 이중리간드성 테트라카르벤 착물

[0491] (A) (1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)(1'',1'''-디메틸-3'',3'''- 메틸렌다이이미다졸린-2'',2'''-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 43a,b



[0492]

[0493]

방법 A:

[0494]

0.13 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디아세테이트 24(0.070 g)를 0.13 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7(0.055 g)과 혼합하고, 3 ml의 디메틸 설펝시드에 용해시키며, 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펝시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 잔류하는 고체를 매번 1 ml의 메탄올로 2 회 세척하였다. 백색 고체 43a를 수득하였다.

[0495]

방법 B:

[0496]

0.13 mmol의 (1,1'-다이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디요오다이드 23(0.089 g)를 0.13 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디요오다이드 7(0.055 g) 및 0.26 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물과 함께 3 ml의 디메틸 설펝시드에 용해시키고, 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펝시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 형성된 고체를 매번 1 ml의 메탄올로 2 회 세척하였다. 백색 고체 43b를 수득하였다.

[0497]

43a 및 43b에 대한 분석으로 하기 결과를 산출하였다.

[0498]

실험식:  $C_{22}H_{32}N_8PtI_2$

[0499]

M = 857.434 g/mol

[0500]

산출량: 방법 A: 0.039 g (이론치의 35.0%)

[0501]

방법 B: 0.017 g (이론치의 15.3%)

[0502]

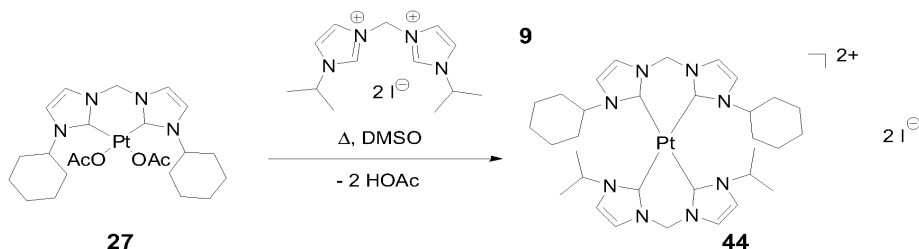
융점: > 360℃에서 분해

[0503]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.80 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.75 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.71 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.47 (d, 2H, J = 1.7 Hz, NCHCHN); 6.58 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.47 (AB, 1H, J = 13.6 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.43 (AB, 1H, J = 13.3 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.35 (AB, 1H, J = 13.4 Hz,  $NCH_2N$ ); 3.97 (sept, 2H, J = 6.6 Hz,  $(CH_3)_2CHN$ ); 3.29 (s, 6H,  $CH_3$  기); 1.28 (d, 6H, J = 6.8 Hz,  $CH_3$  기); 1.10 (d, 6H, J = 6.6 Hz,  $CH_3$  기)

[0504]

(B) (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)(1'',1'''-다이소프로필3'',3'''-메틸렌다이이미다졸린-2'',2'''-디일리덴)백금(II) 디요오다이드 44



[0505]

[0506] 0.16 mmol의 (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디아세테이트 27(0.100 g)를 0.16 mmol의 1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸류 디요오다이드 9(0.078 g)와 함께 4 ml의 디메틸 설펁시드에 용해시키고, 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펁시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2회 세척하였다. 백색 고체 44를 수득하였다.

[0507]

실험식:  $C_{32}H_{48}N_8PtI_2$

[0508]

M = 993.662 g/mol

[0509]

산출량: 0.087 g (이론치의 54.7%)

[0510]

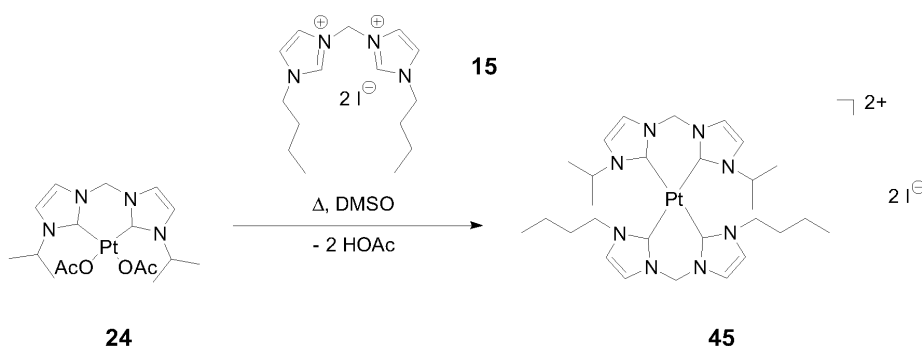
융점: > 343℃에서 분해

[0511]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.88 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.80 (d, 2H, J = 2.0 Hz, NCHCHN); 7.73 (d, 2H, J = 2.0 Hz, NCHCHN); 7.63 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 6.60 (AB, 1H, J = 13.5 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.51 (AB, 1H, J = 13.4 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.39 (AB, 1H, J = 13.5 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.05 (AB, 1H, J = 13.3 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.98 (sept, 2H, J = 6.6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHN); 3.25 (t, 2H, J = 11.9 Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 1.85 (d, 4H, J = 12.4 Hz, 시클로헥실 고리의 CH<sub>2</sub>); 1.75 (d, 4H, J = 11.3 Hz, 시클로헥실 고리의 CH<sub>2</sub>); 1.68 (d, 4H, J = 11.4 Hz, 시클로헥실 고리의 CH<sub>2</sub>); 1.55 (t, 4H, J = 11.9 Hz, <sup>i</sup>Prop의 CH<sub>2</sub>); 1.12 (t, 4H, J = 12.0 Hz, 시클로헥실 고리의 CH<sub>2</sub>)

[0512]

(C) (1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)(1'',1'''-디-n-부틸-3'',3'''- 메틸렌다이이미다졸린-2'',2''''-디일리덴)백금(II) 디요오다이드 45



[0513]

[0514] 0.18 mmol의 (1,1'-디이소프로필-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디아세테이트 24(0.100 g)을 0.18 mmol의 1,1'-디-n-부틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸류 디요오다이드 15(0.094 g)와 함께 4 ml의 디메틸 설펁시드에 용해시키고, 60℃에서 2 시간, 80에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설펁시드를 70℃에서 감압 하에 제거하고 형성된 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2회 세척하였다. 백색 고체 45를 수득하였다.

[0515]

실험식:  $C_{28}H_{44}N_8PtI_2$

[0516]

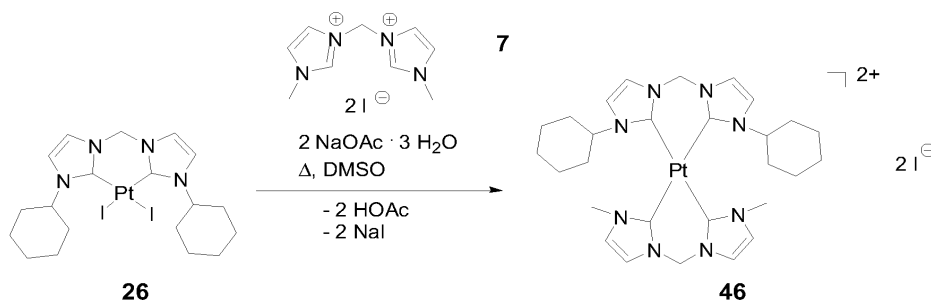
M = 941.590 g/mol

[0517] 산출량: 0.085 g (이론치의 50.2%)

[0518] 융점: > 347°C에서 분해

[0519]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.89 (s, 2H, NCHCHN); 7.84 (s, 2H, NCHCHN); 7.81 (s, 2H, NCHCHN); 7.64 (s, 2H, NCHCHN); 6.59 (AB, 1H,  $J$  = 13.5 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.56 (AB, 1H,  $J$  = 13.2 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.43 (AB, 1H,  $J$  = 13.4 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.20 (AB, 1H,  $J$  = 13.3 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.00 (sept, 2H,  $J$  = 6.6 Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ ); 3.89 (m, 2H,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3.24 (m, 2H,  $J$  = 6.6 Hz,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.57 (quint, 4H,  $J$  = 7.2 Hz,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.31 (d, 6H,  $J$  = 6.7 Hz,  $^i\text{Prop}$ 의  $\text{CH}_3$ ); 1.17 (d, 6H,  $J$  = 6.5 Hz,  $^i\text{Prop}$ 의  $\text{CH}_3$ ); 0.97 (sext, 4H,  $J$  = 6.9 Hz,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 0.78 (t, 6H,  $J$  = 7.2 Hz,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ )

[0520] (D) (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)(1'',1''-디메틸-3'',3''-메틸렌다이이미다졸린-2'',2''-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 46



[0521]

[0522] 0.11 mmol의 (1,1'-디시클로헥실-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)백금(II) 디요오다이드 26(0.080 g)를 0.11 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸린 디요오다이드 7(0.045 g) 및 0.21 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.029 g)와 함께 3 ml의 디메틸 설폭시드에 용해시키고, 60°C에서 2 시간, 80°C에서 2 시간 및 110°C에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 디메틸 설폭시드를 70°C에서 감압 하에 제거하고 형성된 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2회 세척하였다. 백색 고체 46을 수득하였다.

[0523] 실험식:  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{PtI}_2$

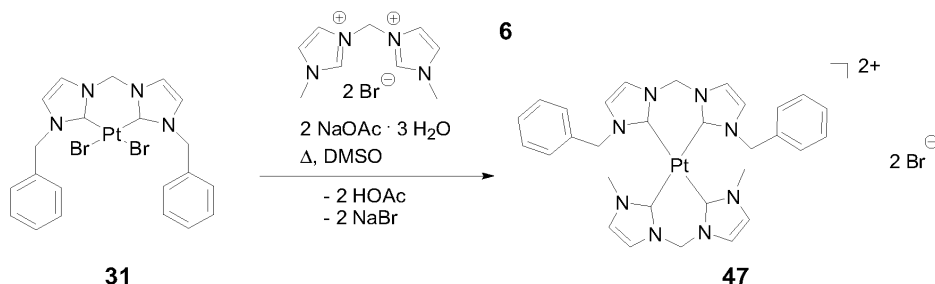
[0524]  $M$  = 937.558 g/mol

[0525] 산출량: 0.065 g (이론치의 63.0%)

[0526] 융점: > 375°C에서 분해

[0527]  $^1\text{H}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.84 (s, 2H, NCHCHN); 7.81 (s, 2H, NCHCHN); 7.67 (s, 2H, NCHCHN); 7.52 (s, 2H, NCHCHN); 6.66 (AB, 1H,  $J$  = 13.2 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.63 (AB, 1H,  $J$  = 13.4 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.52 (AB, 1H,  $J$  = 13.2 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.15 (AB, 1H,  $J$  = 13.4 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.59 (t, 2H,  $J$  = 12.5 Hz, 시클로헥실 고리의 CH); 3.35 (s, 6H, Me의  $\text{CH}_3$ ); 1.85 (d, 4H,  $J$  = 12.5 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.76 (d, 4H,  $J$  = 10.1 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.67 (d, 4H,  $J$  = 10.9 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.37 (t, 4H,  $J$  = 9.5 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ ); 1.12 (t, 4H,  $J$  = 9.6 Hz, 시클로헥실 고리의  $\text{CH}_2$ )

[0528] (E) (1,1'-디벤질-3,3'-메틸렌다이이미다졸린-2,2'-디일리텐)(1'',1''-디메틸-3'',3''-메틸렌다이이미다졸린-2'',2''-디일리텐)백금(II) 디브로마이드 47



[0529]

[0530] 0.12 mmol의 (1,1'-디벤질-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디브로마이드 31(0.080 g)을 0.12 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이미다졸린 디브로마이드 6(0.040 g) 및 0.24 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.033 g)와 슈렌크관에서 배합하였다. 4 ml의 디메틸 설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 2 시간 및 110℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 침전한 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물에 2 회 세척하며, 건조시켰다. 이로써 백색 고체 47을 형성하였다.

[0531]

실험식:  $C_{30}H_{32}N_8PtBr_2$

[0532]

M = 859.522 g/mol

[0533]

산출량: 0.028 g (이론치의 27.1%)

[0534]

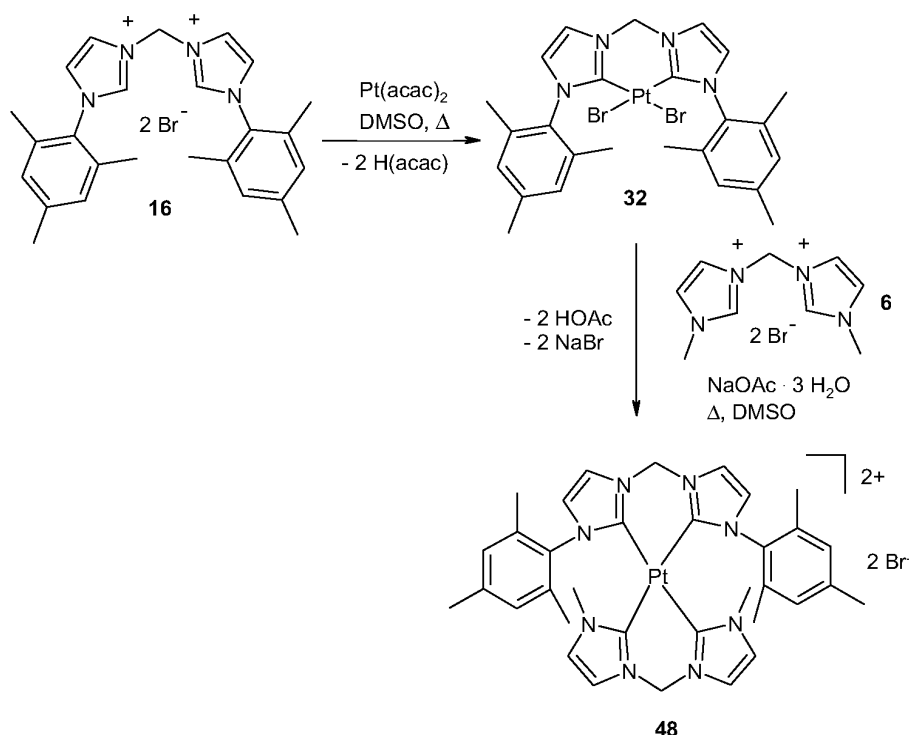
융점: > 341℃에서 분해

[0535]

$^1H$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.79 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.77 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.51 (d, 2H, J = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.47 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.28 (d, 6H, J = 7.4 Hz, arom. CH); 7.08 (d, 4H, J = 6.1 Hz, arom. CH); 6.68 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.51 (AB, 1H, J = 13.1 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.48 (AB, 1H, J = 13.4 Hz,  $NCH_2N$ ); 6.23 (AB, 1H, J = 13.4 Hz,  $NCH_2N$ ); 5.03 (AB, 1H, J = 14.3 Hz,  $NCH_2Ph$ ); 4.63 (AB, 2H, J = 14.3 Hz,  $NCH_2Ph$ ); 3.33 (s, 6H,  $CH_3$ )

[0536]

(F) (1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리덴)(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이미다졸린-2,2'-디일리덴)백금(II) 디브로마이드 48



[0537]



[0538] 0.55 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.216 g) 및 0.55 mmol의 1,1'-디-(2,4,6-트리메틸페닐)-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 16(0.300 g)를 쉬랭크관 내에서 5 ml의 디메틸 설펝시드와 함께 80℃에서 2 시간, 100℃에서 2 시간 및 130℃에서 추가 2 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 60℃로 냉각시켰다. 0.275 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌다이이미다졸륨 디브로마이드 6(0.093 g) 및 0.55 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.075 g)를 반응 혼합물에 첨가하고, 2 ml의 디메틸 설펝시드로 세척하였다. 혼합물을 60℃에서 2 시간, 80℃에서 14 시간, 110℃에서 4 시간 및 130℃에서 2 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 감압 하에 제거하고, 형성된 고체를 메탄올-테트라히드로푸란 혼합물로 세척하며 감압 하에 건조시켰다. 이로써 백색 고체 48을 형성하였다.

[0539] 실험식:  $O_{34}H_{40}N_8PtBr_2$

[0540] 물질량: 915.626 g/mol

[0541] 산출량: 0.082 g (이론치의 32.6%)

[0542] 융점: > 400℃에서 분해

[0543]  $^1H$ -NMR (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.78 (s, 2H, Mes 리간드의 NCHCHN); 7.75 (s, 2H, Me 리간드의 NCHCHN); 7.48 (s, 2H, Me 리간드의 NCHCHN); 7.28 (s, 2H, Mes 리간드의 NCHCHN); 6.92 (s, 2H, arom. CH); 6.87 (s, 2H, arom. CH); 6.55 (AB, 1H, J = 13.1 Hz, Me 리간드의  $NCH_2N$ ); 6.44 (AB, 1H, J = 13.1 Hz, Me 리간드의  $NCH_2N$ ); 6.33 (AB, 1H, J = 13.0 Hz, Mes 리간드의  $NCH_2N$ ); 6.15 (AB, 1H, J = 12.9 Hz, Mes 리간드의  $NCH_2N$ ); 3.32 (s, 6H, Me 리간드의  $CH_3$ ); 2.26 (s, 6H, p- $CH_3$ ); 2.08 (s, 6H, o- $CH_3$ ); 2.00 (s, 6H, o- $CH_3$ ).

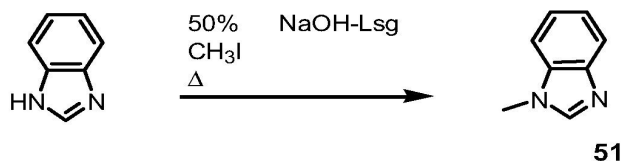
## [0544] 5. 고도로 N-치환된 이미다졸의 합성

[0545] 방법:

[0546] 하기 화합물은 하기 언급되는 문헌을 기반으로 하여 제조하였다:

[0547] (Pilarski, B., Liebigs Annalen der Chemie 1983, (6), 1078-1080; Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Ushakov, P. E.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A., Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii) 2003, 39 (10), 1467-1470).

[0548] 1. 메틸벤즈이미다졸 51



[0549]

[0550] 환류 응축기 및 교반기가 구비된 2목 플라스크에, 0.05 mol의 벤즈이미다졸(5.907 g), 15 mL의 NaOH(50 중량%) 및 0.055 mol의 메틸요오다이드(7.807 g; 3.42 mL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3 분 동안 교반하여, 혼합물이 고체가 되었다. 이어서, 이를 30~40℃로 가열하여 혼합물을 액화시켰다. 상기 온도를 12 분 동안 유지시켰다. 냉각 후, 반응 혼합물을 15 mL(각각)의 디클로로메탄으로 3회 추출하고, 이후 물로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 용매를 회전 증발기에서 제거하였다. 무색 액체 51을 형성하였다.

[0551] 실험식:  $C_8H_8N_2$

[0552] M = 132.164 g/mol

[0553] 산출량: 5.432 g (이론치의 82.2%)

[0554]  $^1H$ -NMR (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta$  = 8.20 (s, 1H, NCHN); 7.69 (dd, 1H,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz,  $^5J_{HH} = 1.2$  Hz, arom. CH); 7.55 (dd, 1H,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz,  $^5J_{HH} = 1.2$  Hz, arom. CH); 7.25 (m, 2H,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz,  $^5J_{HH} = 1.3$  Hz, arom. CH); 3.84 (s, 3H,  $CH_3$  기)

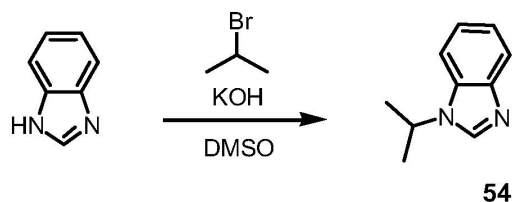
[0555]  $C_8H_8N_2$ 에 대한 원소 분석:

[0556] C H N

[0557] 이론치 72.70% 6.10% 21.20%

[0558] 실측치 70.93% 6.17% 21.04%

[0559] 1-이소-프로필벤즈이미다졸 54



[0560]

[0561] 0.2 mol의 벤즈이미다졸(23.628 g)을 55 mL의 디메틸설폭시드에 용해시켰다. 상기 혼합물에 0.3 mol의 분말 수산화칼륨(16.832 g)을 첨가하고, 이를 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 수조에서 냉각시켜 0.2 mol의 이소-프로필브로마이드(24.598 g; 18.8 mL)를 적가하였다. 2 시간 후, 반응 혼합물을 물로 켄칭 처리하고, 디클로로메탄으로 추출하며, 물로 세척하고, 유기 상을 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 이어서, 용매를 회전 증발기에서 제거하였다. 무색 액체 54를 형성하였다.

[0562] 실험식:  $C_{10}H_{12}N_2$

[0563]  $M = 160.226 \text{ g/mol}$

[0564] 산출량: 26.082 g (이론치의 81.4%)

[0565]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 8.34$  (s, 1H, NCHN); 7.65 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.22 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ , arom. CH); 4.75 (sept, 1H,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.54 (d, 6H,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기)

[0566]  $C_{10}H_{12}N_2$ 에 대한 원소 분석:

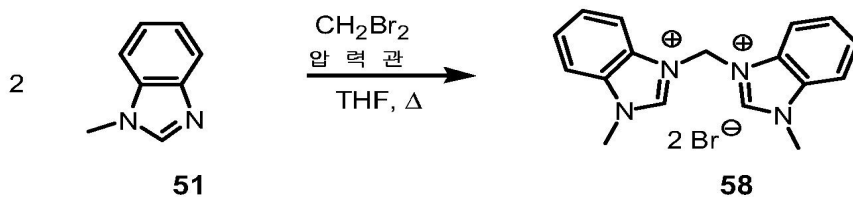
[0567] C H N

[0568] 이론치 74.96% 7.55% 17.49%

[0569] 실측치 72.86% 7.47% 17.49%

## [0570] 6. 비스벤즈이미다졸의 합성

[0571] 1,1'-메틸렌 비스(3-메틸-1H-벤조[d]이미다졸륨) 디브로마이드 58



[0572]

[0573] 0.015 mol의 1-메틸 벤즈이미다졸 51(2.000 g)을 압력관에서 5 mL의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 0.0075 mol의 브로모메탄(1.304 g; 0.53 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 110°C에서 3 일 동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고 5 mL의 테트라히드로푸란으로 3회 세척하였다. 이어서, 생성물을 진공 건조시켰다. 백색 고체 58을 형성하였다.

[0574] 실험식:  $C_{17}H_{18}N_4Br_2$

[0575]  $M = 438.162 \text{ g/mol}$

[0576] 산출량: 2.497 g (이론치의 76.0%)

[0577] 융점:  $> 250^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0578]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 10.32$  (s, 2H, NCHN); 8.42 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ , arom. CH); 8.09 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.78 (m, 4H,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.50 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  기)

[0579]  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Br}_2$ 에 대한 원소 분석:

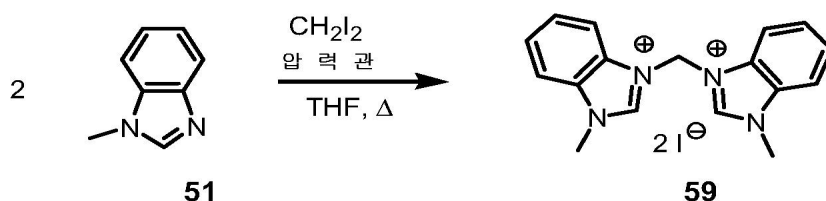
[0580]

	C	H	N
이론치	46.60%	4.14%	12.79%
실측치	45.99%	4.23%	12.56%

[0581]

[0582]

[0583] 1,1'-메틸렌 비스(3-메틸-1H-벤조[d]이미다졸륨) 디요오다이드 59



[0584]

[0585] 0.015 mol의 1-메틸 벤즈이미다졸 51(2.000 g)을 압력관에서 5 mL의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 0.0075 mol의 디요오도메탄(2.027 g; 0.61 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을  $110^\circ\text{C}$ 에서 3일 동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고 5 mL의 테트라히드로푸란으로 3회 세척하였다. 이어서, 생성물을 진공 건조시켰다. 백색 고체 59를 형성하였다.

[0586] 실험식:  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{I}_2$

[0587]  $M = 532.154 \text{ g/mol}$

[0588] 산출량: 3.408 g (이론치의 85.4%)

[0589] 융점:  $> 255^\circ\text{C}$ 에서 분해

[0590]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 10.19$  (s, 2H, NCHN); 8.38 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$ , arom. CH); 8.10 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.80 (m, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.44 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.16 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  기)

[0591]  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{I}_2$ 에 대한 원소 분석:

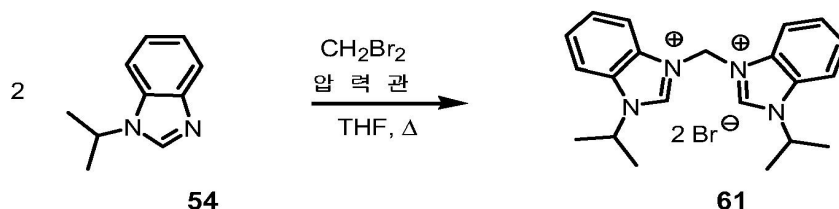
[0592]

	C	H	N
이론치	38.37%	3.41%	10.53%
실측치	38.35%	3.31%	10.45%

[0593]

[0594]

[0595] 1,1'-메틸렌 비스(3-이소-프로필-1H-벤조[d]이미다졸륨) 디브로마이드 61



[0596]

[0597] 0.0187 mol의 1-이소-프로필 벤즈이미다졸 54(3.000 g)을 압력관에서 8 mL의 테트라히드로푸란에 용해시키고, 0.0094 mol의 디브로모메탄(1.627 g; 0.66 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 110℃에서 3 일 동안 교반하였다. 침전된 고체를 여과시키고, 5 mL의 테트라히드로푸란으로 3회 세척하였다. 이어서, 생성물을 진공 건조시켰다. 백색 고체 61을 형성하였다.

[0598] 실험식:  $C_{21}H_{26}N_4Br_2$

[0599]  $M = 494.266 \text{ g/mol}$

[0600] 산출량: 3.021 g(이론치의 65.3%)

[0601] 융점: 283℃

[0602]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 10.67$  (s, 2H, NCHN); 8.46 (d, 2H,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ , arom. CH); 8.21 (d, 2H,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.77 (m, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.39 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 5.14 (sept, 2H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.68 (d, 12H,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , CH<sub>3</sub> 기)

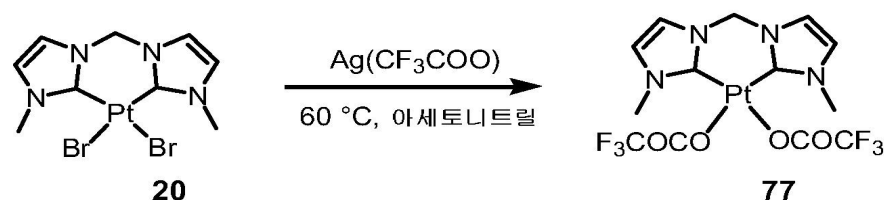
[0603]  $C_{21}H_{26}N_4Br_2$ 에 대한 원소 분석:

[0604]

	C	H	N
이론치	51.03%	5.30%	11.34%
실측치	51.18%	5.33%	11.41%

## [0607] 7. 추가 비스카르벤 착물

[0608] (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(II) 디트리플루오로아세트레이트 77



[0609]

[0610] 12 mL의 아세토니트릴 중 1.13 mmol의 트리플루오로아세트산은(0.250 g)을 0.56 mmol의 (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(II) 디브로마이드 20(0.300 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 15 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은을 여과시키고 용매를 진공으로 제거하였다. 황색 고체 77을 형성하였다.

[0611] 실험식:  $C_{13}H_{12}N_4O_4F_6Pt$

[0612]  $M = 597.344 \text{ g/mol}$

[0613] 산출량: 0.351 g(이론치의 100%)

[0614] 융점: > 400℃에서 분해

[0615]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 7.60$  (d, 2H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ , NCHCHN); 7.38 (d, 2H,  $J = 1.7 \text{ Hz}$ ,

NCHCHN); 6.12 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 3.67 (s, 6H, CH<sub>3</sub> 기)

<sup>19</sup>F-NMR (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 282.4 MHz): δ = -73.55 (CF<sub>3</sub>COO)

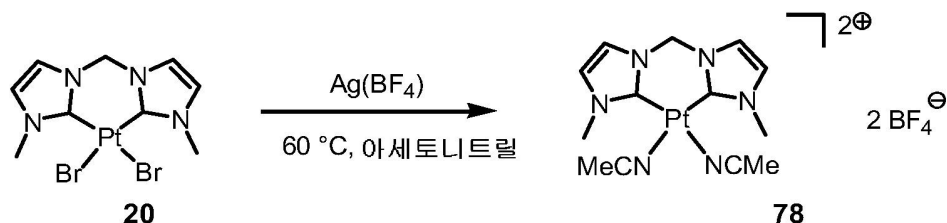
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Pt 에 대한 원소 분석:

C H N

이론치 26.14% 2.02% 9.38%

실측치 25.12% 1.96% 8.42%

(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디테트라플루오로보레이트 78



6 mL의 아세토니트릴 중 0.75 mmol의 테트라플루오로보레이트(0.147 g)을 0.38 mmol의 (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디브로마이드 20(0.200 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은을 여과시키고 용매를 진공으로 제거하였다. 백색 고체 78을 형성하였다. 생성물을 아르곤 하에 보관해야 했다.

실험식: C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Pt

M = 544.910 g/mol

산출량: 0.220 g (이론치의 100%)

융점: > 190 °C에서 분해

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.72 (s, 2H, NCHCHN); 7.53 (d, 2H, J = 1.6 Hz, NCHCHN); 6.30 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>N); 3.88 (s, 6H, CH<sub>3</sub> 기)

<sup>19</sup>F-NMR (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 282.4 MHz): δ = -148.24 (BF<sub>4</sub>)

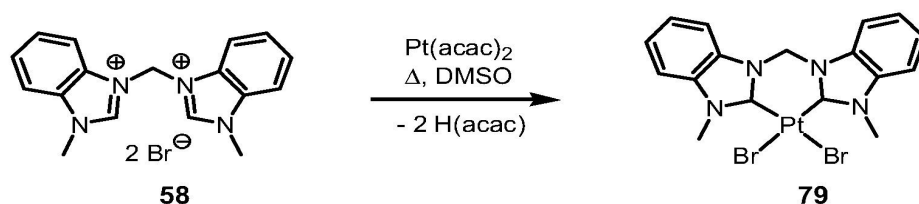
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Pt 에 대한 원소 분석:

C H N

이론치 19.84% 2.22% 10.28%

실측치 24.82% 2.88% 12.79%

1,1'-메틸렌 비스(3-메틸벤즈이미다졸린-2-일리덴) 백금(II) 디브로마이드 79



0.57 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.224 g)를 슈링크관에서 0.57 mmol의 1,1'-메틸렌 비스(3-메틸-1H-벤조[d]이미다졸린) 디브로마이드 58(0.250 g)과 배합하였다. 5 mL의 디메틸설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 60℃에서 4 시간, 80℃에서 15 시간, 110℃에서 4 시간 및 130℃에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를 70

℃에서 진공으로 제거하고, 침전된 고체를 3 mL의 메탄올로 2회 세척한 후, 3 mL의 테트라히드로푸란으로 2회 세척하며, 진공 건조시켰다. 백색 고체 79를 형성하였다.

[0637] 실험식:  $C_{17}H_{16}N_4PtBr_2$

[0638]  $M = 631.224 \text{ g/mol}$

[0639] 산출량: 0.230 g(이론치의 63.9%)

[0640] 융점:  $> 400^\circ\text{C}$ 에서 분해

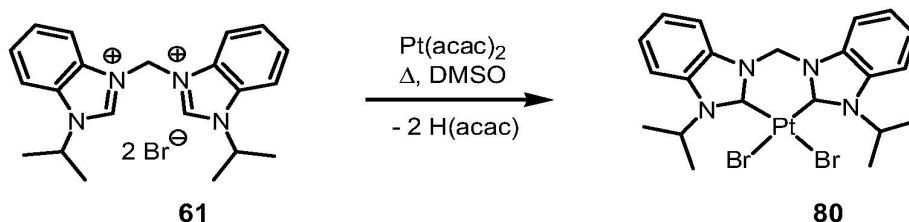
[0641]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 8.32$  (d, 2H,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.80 (d, 2H,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.58 (m, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.27 (AB, 1H,  $J = 14.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.57 (AB, 1H,  $J = 14.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 4.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  기)

[0642]  $C_{17}H_{16}N_4PtBr_2$ 에 대한 원소 분석:

[0643]

	C	H	N
[0644] 이론치	32.35%	2.56%	8.88%
[0645] 실측치	31.39%	2.44%	8.58%

[0646] 1,1'-메틸렌 비스(3-이소-프로필벤즈이미다졸린-2-일리덴) 백금(II) 디브로마이드 80



[0647]

[0648] 2.0 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.787 g)를 쉬랭크관에서 2.0 mmol의 1,1'-메틸렌 비스(3-이소-프로필-1H-벤조[d]이미다졸륨) 디브로마이드 61(0.989 g)과 배합하였다. 15 mL의 디메틸설폭시드를 첨가하고, 반응 혼합물을  $60^\circ\text{C}$ 에서 4 시간,  $80^\circ\text{C}$ 에서 20 시간,  $110^\circ\text{C}$ 에서 4 시간 및  $130^\circ\text{C}$ 에서 추가 5 시간 동안 교반하였다. 용매를  $70^\circ\text{C}$ 에서 진공으로 제거하고, 침전된 고체를 6 mL의 물로 1회, 6 mL의 메탄올로 1회 후, 6 mL의 테트라히드로푸란으로 2회 세척하고, 진공 건조시켰다. 백색 고체 80을 형성하였다.

[0649] 실험식:  $C_{21}H_{24}N_4PtBr_2$

[0650]  $M = 687.328 \text{ g/mol}$

[0651] 산출량: 0.873 g (이론치의 63.5%)

[0652] 융점:  $377^\circ\text{C}$

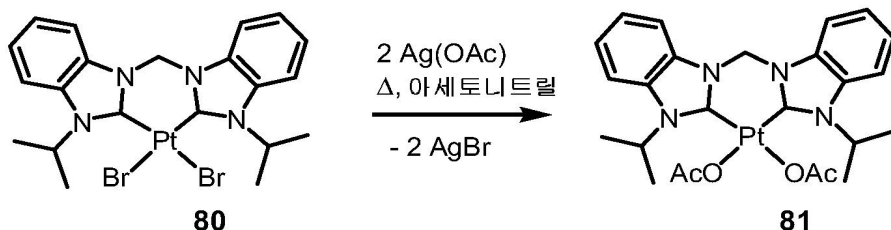
[0653]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $d_6$ -DMSO, 300.13 MHz):  $\delta = 8.32$  (d, 2H,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ , arom. CH); 8.00 (d, 2H,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.48 (m, 4H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.24 (AB, 1H,  $J = 14.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.55 (AB, 1H,  $J = 13.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.00 (sept, 2H,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.86 (d, 6H,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기); 1.51 (d, 6H,  $J = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기)

[0654]  $C_{21}H_{24}N_4PtBr_2 \cdot 0.8 \text{ DMSO}$ 에 대한 원소 분석:

[0655]

	C	H	N	S
[0656] 이론치	36.20%	3.87%	7.47%	3.42%
[0657] 실측치	36.52%	3.90%	7.34%	3.52%

[0658] 1,1'-메틸렌 비스(3-이소-프로필벤즈이미다졸린-2-일리텐) 백금(II) 디아세테이트 81



[0659]

[0660] 7 mL의 아세토니트릴 중 0.58 mmol의 아세트산은(0.097 g)을 0.29 mmol의 (1,1'-메틸렌 비스(3-이소-프로필벤즈이미다졸린-2-일리텐) 백금(II) 디브로마이드 80(0.200 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은뿐만 아니라 미반응된 출발 물질을 여과시키고, 용매를 진공으로 제거하였다. 백색 고체 81을 형성하였다.

[0661] 실험식:  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$

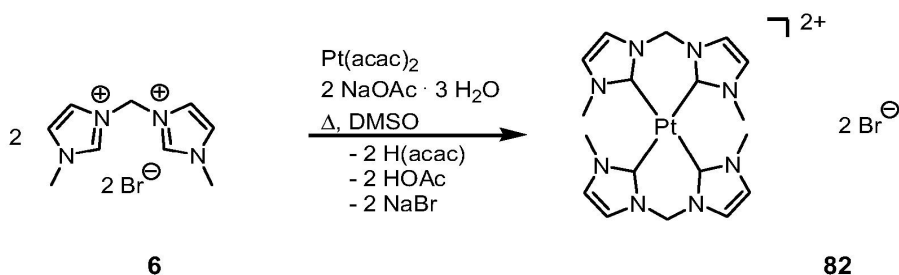
[0662]  $M = 645.608 \text{ g/mol}$

[0663] 산출량: 0.032 g(이론치의 17.1%)

[0664]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 8.17$  (d, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.83 (d, 2H,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.39 (t, 2H,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.29 (t, 2H,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , arom. CH); 7.14 (AB, 1H,  $J = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.28 (AB, 1H,  $J = 13.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 5.52 (sept, 2H,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.80 (s, 6H, OAc의  $\text{CH}_3$  기); 1.61 (d, 6H,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기); 1.41 (d, 6H,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$  기)

[0665] 8. 추가 동종리간드성 테트라카르벤 착물

[0666] 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(II) 디브로마이드 82 (Zeller, A., Dissertation, TU Muenchen, 2005.)



[0667]

[0668] 2.5 mmol의 백금(II) 아세틸아세토네이트(0.983 g) 및 5.92 mmol의 1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌-다이이미다졸륨 디브로마이드 6(2.000 g)을 20 mL의 디메틸설폭시드에 용해시키고, 60℃에서 4 시간 및 80℃에서 5 시간 동안 교반하였다. 5 mmol의 아세트산나트륨 삼수화물(0.680 g)을 80℃의 온도에서 첨가하고, 이를 추가로 80℃에서 19 시간 및 110℃에서 4 시간 동안 교반하였다. 이어서, 용매를 70℃에서 진공으로 제거하고, 이후 형성된 고체를 2 mL의 메탄올, 2 mL의 테트라히드로푸란 및 2 mL의 물로 세척하고, 진공 건조시켰다. 백색 고체 82를 형성하였다.

[0669] 실험식:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{PtBr}_2$

[0670]  $M = 707.338 \text{ g/mol}$

[0671] 산출량: 1.348 g(이론치의 76.2%)

[0672] 융점: > 400℃에서 분해

[0673]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta = 7.76$  (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ); 7.48 (d, 4H,  $J = 1.8 \text{ Hz}$ ,



NCHCHN); 6.55 (AB, 2H, J = 13.1 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.45 (AB, 2H, J = 13.2 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.33 (s, 12H, CH<sub>3</sub> 기)

[0674] C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>PtBr<sub>2</sub>에 대한 원소 분석:

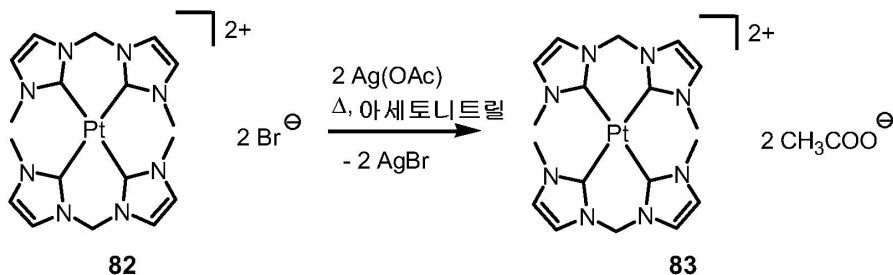
[0675]

	C	H	N
[0676] 이론치	30.56%	3.42%	15.85%
[0677] 실측치	30.51%	3.26%	15.71%

[0676]

[0677]

[0678] 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디아세테이트 83



[0679]

[0680] 6 mL의 아세토니트릴 중 0.57 mmol의 아세테이트은(0.094 g)을 0.28 mmol의 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디브로마이드 82(0.200 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 8 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은뿐만 아니라 미반응된 출발 물질을 여과시키고, 용매를 진공으로 제거하였다. 백색 고체 83을 형성하였다.

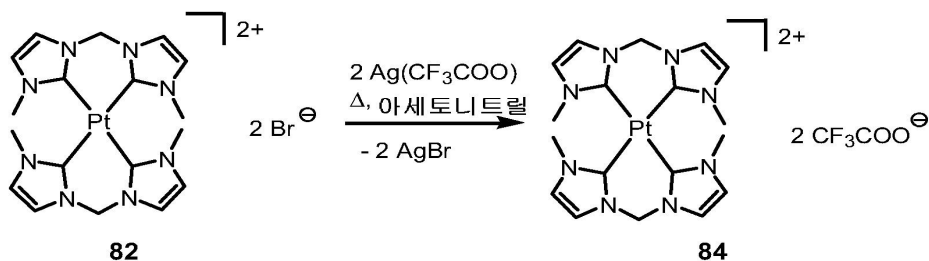
[0681] 실험식: C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Pt

[0682] M = 665.618 g/mol

[0683] 산출량: 0.014 g(이론치의 7.5%)

[0684] <sup>1</sup>H-NMR (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 7.83 (s, 4H, NCHCHN); 7.48 (s, 4H, NCHCHN); 6.62 (AB, 2H, J = 12.9 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.47 (AB, 2H, J = 12.5 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.33 (s, 12H, CH<sub>3</sub> 기); 1.63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>COO)

[0685] 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디트리플루오로아세테이트 84



[0686]

[0687] 6 mL의 아세토니트릴 중 0.71 mmol의 플루오로아세트산은(0.156 g)을 0.35 mmol의 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리덴) 백금(II) 디브로마이드 82(0.250 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 9 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은뿐만 아니라 미반응된 출발 물질을 여과시키고, 용매를 진공으로 제거하였다. 백색 고체 84를 형성하였다.

[0688] 실험식: C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Pt

[0689] M = 773.570 g/mol

[0690] 산출량: 0.089 g (이론치의 32.9%)

[0691] 융점: > 400℃에서 분해

[0692]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.75 (d, 4H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.47 (d, 4H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.45 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.32 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  기)

[0693]  $^{19}\text{F-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 282.4 MHz):  $\delta$  = -73.39 ( $\text{CF}_3\text{COO}$ )

[0694]  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4\text{F}_6\text{Pt}$ 에 대한 원소 분석:

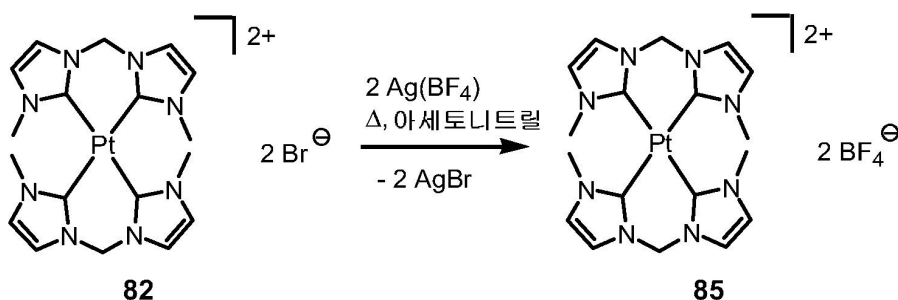
[0695]

	C	H	N
이론치	34.16%	3.13%	14.49%
실측치	32.78%	2.93%	13.85%

[0696]

[0697]

[0698] 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(II) 디테트라플루오로보레이트 85



[0699]

[0700] 6 mL의 아세토니트릴 중 0.71 mmol의 테트라플루오로보산은(0.138 g)을 0.35 mmol의 비스-(1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(II) 디브로마이드 82(0.250 g)에 첨가하였다. 혼합물을 광 없이 60℃에서 9 시간 동안 교반하였다. 침전된 브롬화은뿐만 아니라 미반응된 출발 물질을 여과시키고, 용매를 진공으로 제거하였다. 백색 고체 85를 형성하였다.

[0701] 실험식:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$

[0702]  $M$  = 721.152 g/mol

[0703] 산출량: 0.141 g(이론치의 55.9%)

[0704] 융점: > 400℃에서 분해

[0705]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300.13 MHz):  $\delta$  = 7.75 (d, 4H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 7.48 (d, 4H,  $J$  = 1.9 Hz, NCHCHN); 6.49 (AB, 2H,  $J$  = 12.9 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 6.44 (AB, 2H,  $J$  = 12.9 Hz,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ); 3.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  기)

[0706]  $^{19}\text{F-NMR}$  (ppm,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 282.4 MHz):  $\delta$  = -148.18, -148.24 ( $\text{BF}_4$ )

[0707]  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8\text{Pt}$ 에 대한 원소 분석:

[0708]

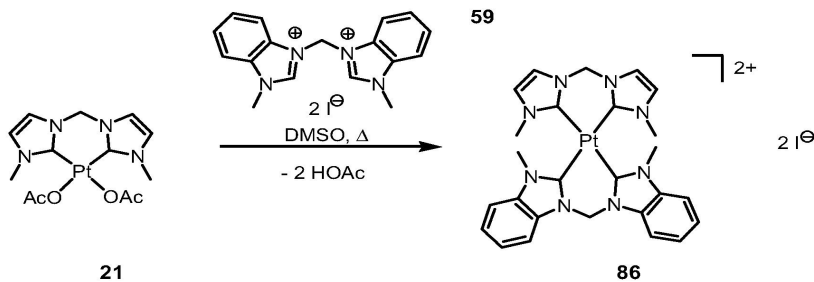
	C	H	N
이론치	29.98%	3.35%	15.54%
실측치	28.28%	3.03%	14.47%

[0709]

[0710]

[0711] 9. 추가 이중리간드성 테트라카르벤 착물

[0712] (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌디이미다졸린-2,2'-디일리텐)(1'',1'''-디메틸-3'',3'''-메틸렌 디벤즈이미다졸린-2'',2'''-디일리텐) 백금(II) 디요오다이드 86



[0713]

[0714] 0.43 mmol의 (1,1'-디메틸-3,3'-메틸렌 디이미다졸린-2,2'-디일리텐) 백금(Ⅱ) 디아세테이트 21(0.211 g)을 슈랭크관에서 0.43 mmol의 1,1'-메틸렌 비스(3-메틸-1H-벤조[d]이미다졸륨) 디요오다이드 59(0.229 g)와 배합하였다. 5 mL의 디메틸설폭시드를 첨가하고 반응 혼합물을 50℃에서 3 시간 후, 60℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 용매를 70℃에서 진공으로 제거하고, 침전된 고체를 3 mL의 메탄올로 2회 후, 3 mL의 테트라히드로푸란으로 2회 및 3 mL의 물로 1회 세척하고, 진공 건조시켰다. 백색 고체 86을 형성하였다.

[0715]

실험식: C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>PtI<sub>2</sub>

[0716]

M = 901.442 g/mol

[0717]

산출량: 0.065 g(이론치의 16.8%)

[0718]

융점: > 365℃에서 분해

[0719]

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, d<sub>6</sub>-DMSO, 300.13 MHz): δ = 8.40 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, arom. CH); 7.84 (d, 2H, J = 1.7 Hz, NCHCHN); 7.75 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, arom. CH); 7.58 (m, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, arom. CH); 7.54 (d, 2H, J = 1.8 Hz, NCHCHN); 7.45 (s, 1H, NCH<sub>2</sub>N); 6.97 (AB, 1H, J = 14.0 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.68 (AB, 1H, J = 13.1 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 6.54 (AB, 1H, J = 13.3 Hz, NCH<sub>2</sub>N); 3.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub> 기); 3.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub> 기)

[0720]

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>PtI<sub>2</sub>에 대한 분석:

[0721]

C H N

[0722]

이론치 34.64% 3.13% 12.43%

[0723]

실측치 30.51% 2.87% 10.53%

[0724]

9. 광발광성 데이터

[0725]

회석된 고체 내의 본 발명의 전이 금속-카르벤 착물을 추가로 특성화하기 위해서, PVA 중 특정 전이 금속 착물을 2 중량% 포함하는 해당 PVA 필름을 제조하였다. PVA 필름에 있어서, 각 경우에 10%(질량%)의 PVA 용액 1 ml 당 전이 금속-카르벤 착물(37b, 42, 44, 45, 46) 2 mg을 용해시키고, 60 μm의 독터 블레이드를 사용하여 현미경용 슬라이드(석영 유리) 상에 필름을 스프레딩하였다. 이어서, 상기 필름을 건조시켰다. 해당 전이 금속-카르벤 착물의 광발광성을 수득한 필름 상에서 측정하였다.

[0726]

표 1에는 화학식 (Ⅱ)의 선택된 전이 금속-카르벤 착물의 광발광성 양자 수율(QY) 및 색 좌표(X<sub>RGB</sub> 및 Y<sub>RGB</sub>)가 개괄되어 있다(석영 유리 상의 PVA(폴리비닐 알콜) 필름 중 특정 전이 금속 착물 2 중량%):

[0727]

실시예	Ex[nm] <sup>(1)</sup>	X <sub>RGB</sub> <sup>(2)</sup>	Y <sub>RGB</sub> <sup>(3)</sup>	EM[nm] <sup>(4)</sup>	QY <sup>(5)</sup>
37b	307	0.165	0.072	386	45
44	307	0.174	0.114	386	7
45	307	0.171	0.105	386	40
46	307	0.168	0.087	387	39
42	307	0.174	0.121	386	6

- (1) 여기 파장
- (2) 실온에서의 CIE 좌표
- (3) 실온에서의 CIE 좌표
- (4) 발광 파장
- (5) 양자 수율,  $N_2$  하에서 조사