



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월20일  
(11) 등록번호 10-1869033  
(24) 등록일자 2018년06월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 231/12 (2006.01)  
C07D 249/08 (2006.01) C07D 261/08 (2006.01)  
C07D 277/66 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
C07D 231/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7020412(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2008년04월04일  
심사청구일자 2015년08월20일  
(85) 번역문제출일자 2015년07월27일  
(65) 공개번호 10-2015-0093855  
(43) 공개일자 2015년08월18일  
(62) 원출원 특허 10-2009-7023110  
원출원일자(국제) 2008년04월04일  
심사청구일자 2013년04월02일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/054087  
(87) 국제공개번호 WO 2008/122603  
국제공개일자 2008년10월16일  
(30) 우선권주장  
07105649.3 2007년04월04일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02006093466 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
유디씨 아일랜드 리미티드  
아일랜드 더블린 15 발리쿨린 블랜차즈타운 코퍼  
레이트 파크 2  
(72) 발명자  
뵈르너 헤르베르트 프리드리히  
독일 52076 아헨 마아르백 7  
뢰블 한스-페터  
독일 52156 몬슈가우-임젠브로이히 마티아스-오페  
르만슈트라쎄 22  
(74) 대리인  
특허법인 광장리앤코  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 적색 내지 녹색 스펙트럼 영역에서 발광하는 신규한 유기금속 착물 및 이의 OLED에서의  
용도

(57) 요약

본 발명은 트리플릿 에너지가  $22,000\text{ cm}^{-1}$  이상인 단위를 갖는 1 이상의 리간드를 보유하는 유기금속 착물, 상기 유기금속 착물의 제조 방법, 1 이상의 본 발명의 유기금속 착물을 포함하는 혼합물, 상기 유기금속 착물 또는 혼합물의 유기 발광 다이오드에서의 용도(상기 유기금속 착물은 바람직하게는 발광체 물질로서 사용됨), 및 특정 질소 또는 인 치환된 트리페닐렌 유도체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C07D 249/08* (2013.01)

*C07D 261/08* (2013.01)

*C07D 277/66* (2013.01)

*C07F 15/0033* (2013.01)

*C09K 2211/1007* (2013.01)

*C09K 2211/1029* (2013.01)

*C09K 2211/1033* (2013.01)

*C09K 2211/1037* (2013.01)

(72) 발명자

**잘벡 요제프**

독일 43260 카우폰겐 발레뢰더슈트라쎄 12

**포포바 엘레나**

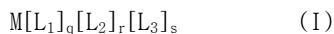
독일 34132 카셀 하인리히-플레트-슈트라쎄 40

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

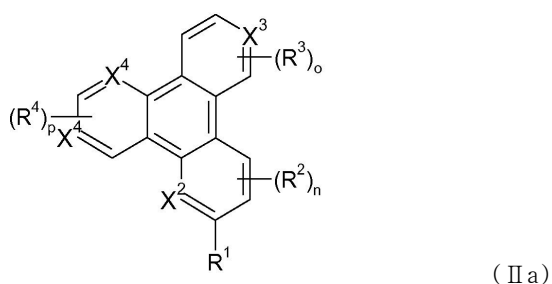
하기 화학식 (I)의 유기금속 착물:



상기 식 중,

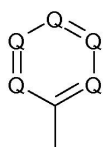
M은 Ir이고,

L<sub>1</sub>은 하기 화학식 (IIa)의 화합물을 베이스로 하는 1가 음이온성 두자리 리간드이며:



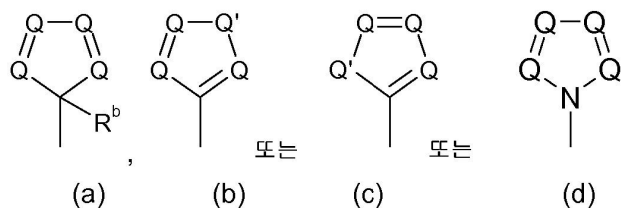
[상기 식 중,

R<sup>1</sup>은 하기 화학식의 라디칼:



(상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로 CR<sup>a</sup> 또는 N이고, 여기서 결합 위치에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q기가 N이며, R<sup>a</sup>는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노, CF<sub>3</sub>, CN, 알콕시 또는 F임); 또는

하기 화학식의 라디칼:



(상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로 CR<sup>a</sup> 또는 N이고, 여기서 결합 부위에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q기가 N이고, Q'은 CR<sup>a</sup>, O, S 또는 NR<sup>c</sup>이고, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> 및 R<sup>c</sup>는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노, CF<sub>3</sub>, CN, 알콕시 또는 F임)이고,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 할로젠 또는 CN이고;

o는 0~3이며, 여기서 R<sup>3</sup> 라디칼은 o > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

$p$ 는 0~2이며, 여기서  $R^4$  라디칼은  $p > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

$n$ 은 0이며;

$X^2$ 는 CH이고;

$X^3$ 는 N, CH 또는  $CR^3$ 이며;

$X^4$ 는 각각 독립적으로 N, CH 또는  $CR^4$ 임];

$L_2$ 는 한자리 또는 두자리일 수 있는 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드이고;

$L_3$ 는 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드이며;

$q$ 는 리간드  $L_1$ 의 수이며, 여기서  $q$ 는 1, 2 또는 3이고, 리간드  $L_1$ 은  $q > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

$r$ 은 리간드  $L_2$ 의 수이며, 여기서  $r$ 은 0~4이고, 리간드  $L_2$ 는  $r > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

$s$ 는 리간드  $L_3$ 의 수이며, 여기서  $s$ 는 0~4이고, 리간드  $L_3$ 는  $s > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

여기서,  $q + r + s$ 의 합은 사용되는 금속의 산화 상태 및 배위수에 따라 및 리간드  $L_1$ ,  $L_2$  및  $L_3$ 의 밀도에 따라, 및 또한 리간드  $L_1$  및  $L_2$ 의 전하에 따라 다르다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 리간드  $L_1$ 은 트리플렛 에너지가  $16,000\text{ cm}^{-1}$  이상인 유기금속 착물.

## 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체에서의  $X^3$ 는 CH 또는  $CR^3$ 이고;  $X^4$ 는 각각 독립적으로 CH 또는  $CR^4$ 인 유기금속 착물.

## 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 원자  $M$ 은 Ir(III)인 유기금속 착물.

## 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

$M$ 은 Ir(III)이고;

$L_2$ 는 1가 음이온성 두자리 리간드이며;

$q$ 는 1 또는 2이고;

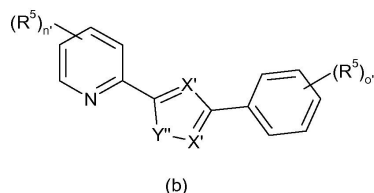
$r$ 은 1 또는 2이며;

$s$ 는 0이고;

$q + r$ 의 합은 3인 유기금속 착물.

## 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,  $L_2$ 는  $\beta$ -디케토네이트 또는 이의 유도체, 피콜리네이트, 아미노산 음이온 및 하기 화학식 (b)의 1가 음이온성 두자리 리간드로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 유기금속 착물:



상기 식 중,

$R^5$ 는 수소,  $C_1$ - $C_6$ -알킬,  $(C_0$ - $C_4$ -알킬렌)- $C_3$ - $C_8$ -시클로알킬,  $(C_0$ - $C_4$ -알킬렌)- $C_6$ - $C_{18}$ -아릴이고;

$X'$ 은 N이며;

$Y''$ 는  $N^-$ 이고;

$n'$ 은 1, 2, 3 또는 4이며;

$o'$ 은 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

#### 청구항 7

(a) Ir을 포함하는 금속 착물 또는 금속 염을 제1 리간드  $L_1$  또는  $L_2$ 와 반응시켜, 1 이상의 리간드  $L_1$  또는 1 이상의 리간드  $L_2$ 를 포함하는 금속 착물을 산출하는 단계;

(b) 단계 (a)에서 얻은 금속 착물을, 상기 단계 (a)에서 얻은 금속 착물이 1 이상의 리간드  $L_2$ 를 포함하는 경우 제2 리간드  $L_1$ 과, 또는 상기 단계 (a)에서 얻은 금속 착물이 1 이상의 리간드  $L_1$ 을 포함하는 경우 제2 리간드  $L_2$ 와 반응시켜 화학식 (I)의 유기금속 착물을 얻는 단계(상기 단계 (b)는 화학식 (I)의 유기금속 착물이 임의의 리간드  $L_2$ 를 포함하지 않는 경우, 즉, 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의  $r$ 이 0인 경우에 필요 없음)

에 의한 제1항에 따른 유기금속 착물의 제조 방법.

#### 청구항 8

1 이상의 매트릭스 물질 및 제1항에 따른 또는 제7항에 따라 제조된 1 이상의 유기금속 착물을 포함하는 혼합물.

#### 청구항 9

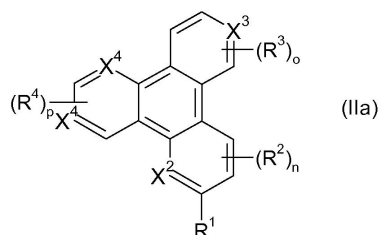
제1항에 따른 유기금속 착물 또는 제7항에 따라 제조된 유기금속 착물, 또는 1 이상의 매트릭스 물질 및 제1항에 따른 또는 제7항에 따라 제조된 1 이상의 유기금속 착물을 포함하는 혼합물을 유기 발광 다이오드에서 사용하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 유기금속 착물은 발광체 물질로서 사용되는 것인 방법.

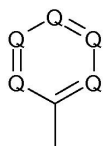
#### 청구항 11

하기 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체:



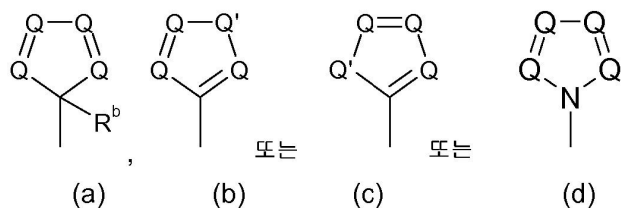
상기 식 중,

$R^1$ 은 하기 화학식의 라디칼:



(상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로  $CR^a$  또는 N이고, 여기서 결합 위치에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q기가 N이며,  $R^a$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노,  $CF_3$ , CN, 알콕시 또는 F임); 또는

하기 화학식의 라디칼:



(상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로  $CR^a$  또는 N이고, 여기서 결합 부위에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q기가 N이고, Q'은  $CR^c$ , O, S 또는  $NR^c$ 이고,  $R^a$ ,  $R^b$  및  $R^c$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노,  $CF_3$ , CN, 알콕시 또는 F임)이고,

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1$ - $C_6$ -알킬,  $C_1$ - $C_6$ -알콕시, 할로젠 또는 CN이고;

$o$ 는 0~3이고, 여기서  $R^3$  라디칼은  $o > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

$p$ 는 0~2이고, 여기서  $R^4$  라디칼은  $p > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

$n$ 은 0이고;

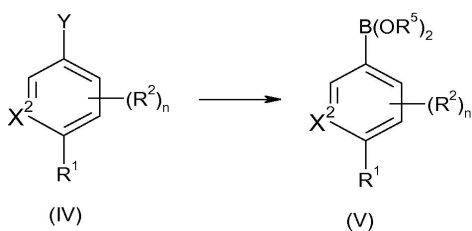
$X^2$ 는 CH이며;

$X^3$ 는 N, CH 또는  $CR^3$ 이고;

$X^4$ 는 각각 독립적으로 N, CH 또는  $CR^4$ 이다.

## 청구항 12

(i) Y 기에 의해 작용기화된 화학식 (IV)의 방향족 화합물을 상응하는 붕소 화합물과 반응시켜 아릴보론산 또는 아릴보론산 유도체 (V)를 제조하는 단계:

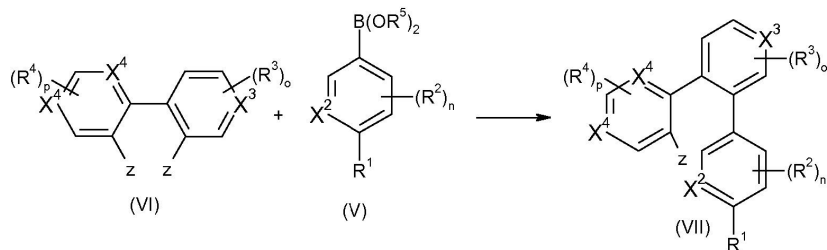


[상기 식 중,

Y는 할로겐이고,

$R^5$ 는 H,  $C_1-C_6$ -알킬이거나, 또는 두개의  $R^5$  라디칼은 산소 원자들 사이에 이원자 가교를 형성하며, 여기서 상기 가교의 원자는 치환되거나 비치환될 수 있음];

(ii) 1 당량의 화학식 (V)의 아릴보론산 또는 아릴보론산 유도체를, 2개의 z 기에 의해 작용기화된 화학식 (VI)의 비페닐 유도체와 팔라듐 촉매 반응시켜 하기 화학식 (VII)의 화합물을 얻는 단계:



[상기 식 중,

z는 할로겐 또는 트리플루오로메탄설폰에이트임];

(iii) 화학식 (VII)의 화합물의 팔라듐 촉매화되는 분자내 고리화로 화학식 (IIa)의 소정의 트리페닐렌 유도체를 얻는 단계

를 포함하는 제11항에 따른 트리페닐렌 유도체의 제조 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 트리플릿 에너지가  $22,000 \text{ cm}^{-1}$  이상인 단위를 갖는 1 이상의 리간드를 보유하는 유기금속 착물, 상기 유기금속 착물의 제조 방법, 1 이상의 본 발명의 유기금속 착물을 포함하는 혼합물, 상기 유기금속 착물 또는 혼합물의 유기 발광 다이오드에서의 용도(상기 유기금속 착물은 바람직하게는 발광체 물질로서 사용됨), 및 특정 질소 또는 인 치환된 트리페닐렌 유도체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전류에 의해 여기되는 경우에 발광하는 물질의 특성을 이용한다. OLED는 평판 영상 화상 유닛의 생산을 위한 음극선관 및 액정 디스플레이의 대체로서, 또는 특히 효과적인 광원으로서는 특히 관심의 대상이다. 매우 컴팩트한 디자인 및 본래의 낮은 전력 소모로 인해 OLED를 포함하는 소자는 이동 용도, 예를 들어 핸드폰, 랩탑, 디지털 카메라 등에 특히 적합하다.

[0003] OLED가 작용하는 방식의 기초 원리 및 OLED의 적합한 구조(층)는 당업자에게 알려져 있고, 예를 들어 WO 2005/113704 및 본원에 인용된 문헌에서 상술되어 있다. 사용되는 발광 물질(발광체)뿐만 아니라 형광성 물질(형광 발광체)은 인광성 물질(인광 발광체)일 수 있다. 인광 발광체는 싱글릿 발광을 나타내는 형광 발광체와는 대조적으로 트리플릿 발광(트리플릿 발광체)을 나타내는 유기금속 착물인 것이 전형적이다(M.A. Baldow et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4 to 6)

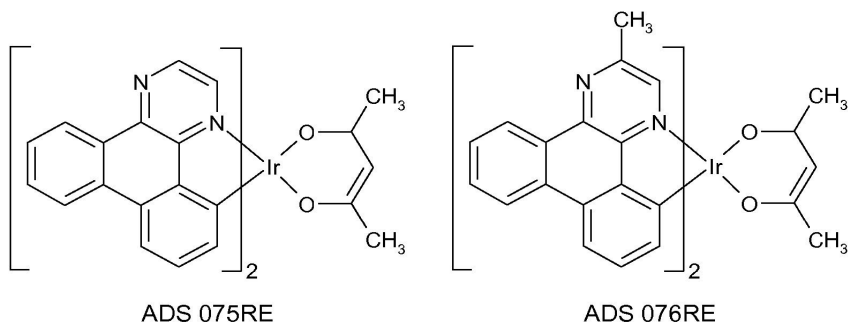
[0004] 양자 역학적 이유로, 트리플릿 발광체(인광성 발광체)가 사용되는 경우, 4배까지 양자 효율, 에너지 효율 및 전력 효율이 가능하다. 현장에서 유기금속 트리플릿 발광체를 사용하는 장점을 실현하기 위해서는, 우수한 안정성, 높은 발광 효율, 높은 색순도 및 적합한 용해도에 대해서 두드러진 발광체 물질을 제공하는 것이 바람직하다.

[0005] 종래 기술은 OLED에서 발광체로서 사용하기 위한 다른 다양한 물질을 제시한다. 제시된 물질은 또한 인광성을 나타내는 전이 금속 착물이다.

[0006] 예를 들어, US 2002/0034656 A1은 OLED에서의 양자 효율을 증가시키기 위한 OLED의 발광층에 관한 것이며, 이는

인광성 유기금속 화합물을 포함한다. 특히 적합한 발광체 물질로는, US 2002/0034656 A1에 따르면, 백금, 이리듐 또는 오스뮴의 인광성 유기금속 착물이 있으며, 고리금속화된 인광성 백금, 이리듐 또는 오스뮴 착물이 매우 특히 바람직하다. 언급되는 적합한 인광성 전이 금속 착물의 예로는 Ir(ppy)<sub>3</sub>, 및 비스[2-(2-페닐)피리디나토-N,C2], 비스[2(2'-티에닐)피리디나토-N,C3] 또는 비스[벤조-(h)퀴놀리나토-N,C]의 백금(II) 착물이 있다.

[0007] 또한, 공지된 발광체 물질로는 American Dyesource([www.adsdyes.com](http://www.adsdyes.com))로부터의 하기 화학식의 적합한 인광성 Ir 착물(화합물 ADS 075RE 및 ADS 076RE)이 있다:



[0008]

[0009] 그러나, 이들 착물은 발광에서 강한 적색 이동을 나타낸다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 우수한 열적 안정성을 나타내고 우수한 효율 및 높은 색순도를 갖는 OLED를 제조하는 데 적합한 OLED용 발광체 물질을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

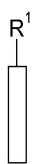
[0011] 상기 목적은 하기 화학식으로 표시되는 유기금속 착물을 제공함으로써 이룰 수 있다:

[0012]  $M[L_1]_q[L_2]_r[L_3]_s$  (I)

[0013] 상기 식 중,

[0014] M은 금속 원자이고,

[0015] L<sub>1</sub>은 비하전된 1가 음이온성 또는 2가 음이온성인 한자리 또는 두자리일 수 있는 리간드, 바람직하게는 하기 화학식 (II)의 화합물을 베이스로 하는 1가 음이온성 두자리 리간드이며:



[0016] (II)

[0017] [여기서, R<sup>1</sup>은 N 포함 라디칼이고,



[0018] 은 트리플릿 에너지가 22,000 cm<sup>-1</sup> 이상인 단위임];

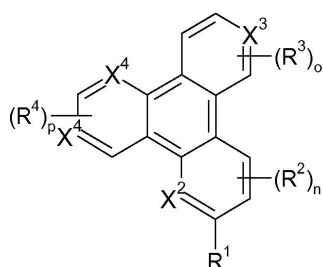
[0019] L<sub>2</sub>는 한자리 또는 두자리일 수 있는 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드이고;

[0020] L<sub>3</sub>는 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드이며;

[0021] q는 리간드 L<sub>1</sub>의 수이며, 여기서 q는 1, 2 또는 3이고, 리간드 L<sub>1</sub>은 q > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;



- [0022]  $r$ 은 리간드  $L_2$ 의 수이며, 여기서  $r$ 은 0~4이고, 리간드  $L_2$ 는  $r > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0023]  $s$ 는 리간드  $L_3$ 의 수이며, 여기서  $s$ 는 0~4이고, 리간드  $L_3$ 는  $s > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0024] 여기서,  $q + r + s$ 의 합은 사용되는 금속  $M$ 의 산화 상태 및 배위수에 따라 및 리간드  $L_1$ ,  $L_2$  및  $L_3$ 의 밀도에 따라, 및 또한 리간드  $L_1$  및  $L_2$ 의 전하에 따라 다르다.
- [0025] 본 발명에 따른 화학식 (I)의 유기금속 착물은 특히 OLED의 발광층에서 고농도로 존재하기 때문에 OLED에서 사용되는 경우 월등한 효율을 특징으로 하며, 이량체의 형성의 억제하고, 따라서 여기 상태의 쿨링을 억제하는 것이 가능하다.
- [0026] 더욱이, 본 발명의 유기금속 착물이 사용되는 경우 고순도의 발광을 얻을 수 있고, 본 발명의 따른 유기금속 착물은 열적 안정성이 높다.
- [0027] 본 발명의 유기금속 착물은 트리플릿 에너지(저온 광발광 측정에 의한 측정)가  $22,000\text{ cm}^{-1}$  이상, 바람직하게는  $22,000\sim 28,230\text{ cm}^{-1}$ , 더욱 바람직하게는  $22,000\sim 25,000\text{ cm}^{-1}$ 인 1 이상의 단위를 포함한다. 본 발명과 관련하여, 트리플릿 에너지는 제1 트리플릿 수준의 에너지를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0028] 화학식 (I)로 표시되는 본 발명의 유기금속 착물의 리간드  $L_1$ 은 트리플릿 에너지가  $16,000\text{ cm}^{-1}$  이상, 바람직하게는  $16,000\sim 19,500\text{ cm}^{-1}$ , 더욱 바람직하게는  $16,000\sim 18,500\text{ cm}^{-1}$ 인 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 유기금속 착물은 전자기 스펙트럼의 가시 영역, 바람직하게는  $400\sim 800\text{ nm}$ , 더욱 바람직하게는  $450\sim 800\text{ nm}$ , 가장 바람직하게는  $490\sim 750\text{ nm}$ 에서 전자발광을 나타내는 것이 일반적이다.
- [0030] 화학식 (II)의 화합물을 베이스로 하는 리간드  $L_1$ 의  $R^1$  라디칼은 본 발명에 따라 N 함유 라디칼이다. 상기 라디칼은 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 복소환 라디칼, 더욱 바람직하게는 1 이상의 질소 원자를 포함하는 N 복소환 라디칼이다. 가장 바람직하게는  $R^1$  라디칼은 치환되거나 비치환될 수 있는 단일환, 이중환 또는 삼중환의 헤테로방향족 라디칼이다.  $R^1$  라디칼은 매우 특히 바람직하게는 피리딜 또는 벤조티아질 라디칼 또는 트리아졸릴 라디칼, 이속사졸릴 라디칼 또는 피라졸릴 라디칼이며, 이는 치환되거나 비치환될 수 있다.  $R^1$  라디칼의 적합한 치환기는 하기 언급되는 적합한 치환기이다. 매우 특히 바람직한 실시양태에서,  $R^1$  라디칼은 비치환되며, 즉,  $R^1$  라디칼의 모든 치환가능한 위치는 수소 원자에 의해 치환된다.
- [0031] 화학식 (II)의 화합물을 베이스로 하는 리간드  $L_1$ 에서의 트리플릿 에너지가  $22,000\text{ cm}^{-1}$  이상인 단위는 당업계에 공지된 임의의 단위이고, 언급된 트리플릿 에너지를 가지며, 유기금속 착물을 형성하는 데 적합할 수 있다. 상기 단위는 바람직하게는 트리페닐렌 또는 이의 유도체를 베이스로 하는 단위이며, 이로써 리간드  $L_1$ 이 베이스로 하는 화학식 (II)의 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 (IIa)을 가진다:



(IIa)

- [0032] 상기 식 중,  $R^1$  라디칼은 이미 상기 정의된 바와 같으며, 추가 라디칼 및 지수는 하기와 같이 각각 정의된다:
- [0033]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1\text{-}C_{20}$ -알킬,  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌- $C_3\text{-}C_{18}$ -시클로알킬, 3~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌헤테로시클로알킬,  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌- $C_1\text{-}C_{20}$ -알콕시,  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌- $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴옥시,  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌- $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴, 5~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0\text{-}C_{20}$ -알킬렌헤테로아릴[여기서, 전술한 라디칼은 히드록실, 할로젠, 유사할로젠,

알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$  (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노임)에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음]; 히드록실, 할로젠, 유사할로젠, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 산화포스핀, 포스포릴, 설포닐, 설포네이트, 설페이트, 아미노, 폴리에테르, 실릴- $C_1-C_{20}$ -알킬, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$  (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노임)이고;

[0035]  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 바람직하게는 각각 독립적으로  $C_1-C_{20}$ -알킬, 바람직하게는  $C_1-C_8$ -알킬;  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_3-C_{18}$ -시클로알킬, 바람직하게는  $C_0-C_6$ -알킬렌- $C_5-C_8$ -시클로알킬; 3~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헤테로시클로알킬, 바람직하게는 5개 또는 6개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_6$ -알킬렌헤테로시클로알킬;  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시, 바람직하게는  $C_0-C_6$ -알킬렌- $C_1-C_8$ -알콕시;  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴옥시, 바람직하게는  $C_0-C_8$ -알킬렌- $C_6$ -아릴옥시;  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 바람직하게는  $C_0-C_6$ -알킬렌- $C_6$ -아릴; 5~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헤테로아릴, 바람직하게는 5개 또는 6개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_6$ -알킬렌헤테로아릴 (여기서, 언급되는 라디칼은 비치환되거나 치환되며, 바람직한 치환기는 알킬, 바람직하게는  $C_1-C_8$ -알킬이 있음); 알콕시, 바람직하게는  $C_1-C_8$ -알콕시; 할로젠, 바람직하게는 F, Cl, Br, I, 더욱 바람직하게는 F, Cl; 또는 유사할로젠, 바람직하게는 CN, SCN, OCN,  $N_3$ , CNO, SeCN, 더욱 바람직하게는 CN, SCN이며;

[0036] o는 0~3이며, 여기서  $R^3$ 는 o > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0037] n, p는 각각 독립적으로 0~2이며, 여기서  $R^2$  또는  $R^4$  라디칼은 n 또는 p > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;;

[0038]  $X^2$ 는 N, CH 또는  $CR^2$ 이며;

[0039]  $X^3$ 는 N, CH 또는  $CR^3$ 이고;

[0040]  $X^4$ 는 각각 독립적으로 N, CH 또는  $CR^4$ 이다.

[0041] 본 발명과 관련하여, 용어 알킬, 알킬렌, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아릴, 헤테로아릴, 할로젠, 유사할로젠, 아미노, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 산화포스핀, 포스포릴, 설포닐, 설포네이트, 설페이트, 폴리에테르, 실릴알킬, 실릴알킬렌아릴 및 실릴알킬렌알콕시는 일반적으로 각각 하기와 같이 정의되고, 더욱 바람직한 정의는 개별 라디칼의 특정 정의에서 상술된다:

[0042] 알킬은 가장 긴 알킬 사슬에서 1~20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1~10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1~8개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 알킬 라디칼은 분지쇄화 또는 비분지쇄화될 수 있고, 1 이상의 이종원자, 예를 들어 Si, N, 또는 S, 바람직하게는 N, O 또는 S가 임의로 개재할 수 있다. 또한, 알킬 라디칼은 하기 상술되는 아릴 치환기에 대해 상술된 1 이상의 치환기에 의해 치환될 수 있다. 상기 알킬 라디칼은 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 및 또한  $CF_3$ 로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하다.

[0043] 시클로알킬 라디칼은 3~18개의 탄소 원자, 바람직하게는 5~8개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 5~6개의 탄소 원자의 기본 골격을 갖는 환형 알킬 라디칼을 의미하는 것을 이해된다. 적합한 기초 골격으로는 예를 들어 시클로펜틸 또는 시클로헥실 있다. 시클로알킬 라디칼의 기초 골격은 비치환되거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 보유함), 또는 기초 골격의 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 아릴 라디칼에 대해서 하기 상술된 치환기이다. 특히 바람직한 시클로알킬 라디칼로는 시클로헥실 및 시클로펜틸이 있다.

[0044] 헤테로시클로알킬 라디칼은 기초 골격에 3~18개의 고리 원자, 바람직하게는 5~6개의 고리 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 또한, 헤테로시클로알킬 라디칼은 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 이종원자를 포함한다. 헤테로시클로알킬 라디칼은 기초 골격의 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서

치환될 수 있다. 적합한 치환기로는 아릴 라디칼에 대해서 상술된 치환기가 있다.

[0045]

아릴은 6~18개, 바람직하게는 6~10개, 더욱 바람직하게는 6개의 탄소 원자의 기초 골격을 갖는 라디칼을 의미하며, 이는 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성된다. 적합한 기초 골격은, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난트레닐이 있다. 상기 기초 골격은 비치환되거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자는 수소 원자를 보유함), 기초 골격의 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기로는, 예를 들어 전술한 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-아릴 라디칼(결과적으로 이는 치환되거나 비치환될 수 있음), 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 1 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 피리딘 라디칼 또는 기가 있다. 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 기는 하기 상술된다. 가장 바람직하게는 아릴 라디칼은 메틸, F, Cl, CN, 아릴옥시 및 알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 치환기를 보유한다. 아릴 라디칼은 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴 라디칼, 가장 바람직하게는 C<sub>6</sub>-아릴 라디칼이고, 이는 전술한 치환기에 의해 비치환되거나 이들 중 하나 또는 둘에 의해 치환되며, 여기서, C<sub>6</sub>-아릴 라디칼의 경우 하나의 치환기는 상기 아릴 라디칼의 추가 결합 부위에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에 배치되고, 2개의 치환기의 경우 이들은 각각 상기 아릴 라디칼의 추가 결합 부위에 대해 메타 위치 또는 오르토 위치에 배치되거나, 하나의 라디칼이 오르토 위치에 배치되고 하나의 라디칼이 메타 위치에 배치되거나, 하나의 라디칼이 오르토 또는 메타 위치에 배치되고 추가 라디칼이 파라 위치에 배치된다.

[0046]

헤테로아릴 라디칼은 5~18개의 고리 원자, 바람직하게는 5개 또는 6개의 고리 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 고리 원자 중 1 이상은 이종원자이며, 바람직한 이종원자는 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 헤테로아릴 라디칼은 하나 또는 둘의 이종원자인 것이 바람직하다. 기초 골격은 카르바졸, 피리딘, 피롤, 푸란, 피라졸, 이미다졸 및 티오펜으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 기초 골격의 하나 이상 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 아릴기에 대해 이미 상술된 바와 같다.

[0047]

알콕시기는 O-알킬기를 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 알킬 라디칼은 상기 상술한 바와 같이 정의된다. 바람직한 알콕시기의 한 예로는 OMe가 있다.

[0048]

아릴옥시기는 O-아릴기를 의미하는 것으로 이해되며, 적합한 아릴기는 상기 상술된다. 적합한 아릴옥시기의 한 예로는 페녹시기가 있다.

[0049]

용어 'C<sub>0</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌'은 해당 라디칼 또는 기가 기초 골격(C<sub>0</sub>-알킬렌)에 직접 결합할 수 있거나 1~20개, 바람직하게는 1~10개, 더욱 바람직하게는 1~6개, 가장 바람직하게는 1개 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬렌, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌, 가장 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-알킬렌)를 통해 기초 골격에 결합할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 알킬렌 라디칼은 전술한 알킬 라디칼에 해당하나, 상기 알킬렌 라디칼은 추가 기로의 2개의 결합 부위를 갖는다는 차이가 있다. 예를 들어, 바람직한 C<sub>0</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴 라디칼로는 벤질 라디칼이 있다.

[0050]

본 발명과 관련하여, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기는 하기 기를 의미하는 것으로 이해된다:

[0051]

공여체 작용을 갖는 기는 +I 및/또는 +M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해되고, 수용체 작용을 갖는 기는 -I 및/또는 -M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해된다. 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 기는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, I, 더욱 바람직하게는 F, Cl, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 옥시카르보닐 및 카르보닐옥시 둘 모두, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼, CH<sub>2</sub>F 기, CHF<sub>2</sub> 기, CF<sub>3</sub> 기, CN 기, 티오기, 설폰산기, 설폰산 에스테르기, 보론산기, 보론산 에스테르기, 포스폰산기, 포스폰산 에스테르기, 포스핀 라디칼, 설폭시드 라디칼, 설포닐 라디칼, 설파이드 라디칼, 니트로기, OCN, 보란 라디칼, 실릴기, 스타네이트 라디칼, 이미노기, 히드라진 라디칼, 히드라졸 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 산화포스핀기, 히드록시기 또는 SCN 기가 있다. F, Cl, CN, 아릴옥시 및 알콕시가 매우 특히 바람직하다.

[0052]

유사할로젠은 CN, SCN, OCN, N<sub>3</sub>, CNO 및 SeCN로 구성된 군으로부터 선택되는 기, 바람직하게는 CN 또는 SCN을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0053] 할로젠은 F, Cl, Br 및 I로부터 선택된 기, 바람직하게는 F 또는 Cl를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0054] 용어 '아미노'는 각각의 R 라디칼이 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴로부터 독립적으로 선택된 -NR<sub>2</sub>이고, 여기서 상기 2개의 R 라디칼은 질소 원자와 함께 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 벤질 또는 페닐에 의해 임의로 치환될 수 있는 4원~6원, 바람직하게는 5원~6원의 복소환 고리를 추가로 형성할 수 있다.
- [0055] 포스포네이트는 R 라디칼이 각각 독립적으로 수소, 알킬 및 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 및 벤질로부터 선택되는 -P(O)(OR)<sub>2</sub> 기를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, R 라디칼은 양이온, 예를 들어 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>일 수 있다.
- [0056] 포스페이트는 R 라디칼이 각각 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 또는 벤질인 -OP(O)(OR)<sub>2</sub>를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, 상기 R 라디칼은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>로부터 선택되는 양이온일 수 있다.
- [0057] 포스핀은 R 라디칼이 각각 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 또는 벤질인 -P(R)<sub>2</sub>를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0058] 산화포스핀은 R 라디칼이 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 아미노, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐, 벤질 또는 -NR'<sub>2</sub>(여기서, R'는 각각 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 또는 벤질임)인 -P(O)R<sub>2</sub>를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0059] 설포닐은 R이 수소, 알킬, 아릴 또는 아미노, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐, 벤질 또는 -NR'<sub>2</sub>(여기서, R'은 각각 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 벤질임)인 -S(O)<sub>2</sub>R를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0060] \*설포네이트는 R이 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 또는 벤질인 -S(O)<sub>2</sub>OR을 의미하는 것으로 이해된다. 또한, R은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 또는 Ca<sup>2+</sup>로부터 선택된 양이온일 수 있다.
- [0061] 설페이트는 R이 수소, 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 페닐 또는 벤질인 -OS(O)<sub>2</sub>OR를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, R은 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 또는 Ca<sup>2+</sup>로부터 선택된 양이온일 수 있다.
- [0062] 폴리에테르 라디칼은 -(O-CHR)<sub>n</sub>-OH 및 -(O-CH<sub>2</sub>-CHR)<sub>n</sub>-H 기로부터 선택된 기를 의미하는 것으로 이해되며, 여기서 R은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 할로젠로부터 선택되고, n은 1~250이다.
- [0063] 실릴-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬은 R 라디칼이 각각 수소 또는 알킬, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 또는 수소인 SiR<sub>3</sub>기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0064] 실릴-C<sub>0</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴은 R이 독립적으로 아릴, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, 더욱 바람직하게는 페닐로부터 선택되며, 여기서 아릴기가 Si(C<sub>0</sub>-알킬렌) 및 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌아릴기, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌페닐에 직접 결합되는 -SiR<sub>3</sub>기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0065] 실릴-C<sub>0</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기는 C<sub>0</sub>-알킬렌기가 존재하고 R 라디칼이 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼인 -Si(OR)<sub>3</sub> 기를 의미하는 것으로 이해된다. 또한, 언급되는 기는 -Si-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬렌-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, 바람직하게는 -Si-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬렌-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시기를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0066] -C(O)R', -C(O)R'', -OC(O)R''', -C(O)OR''' 기에서, R', R'', R''' 및 R''''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노, 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬, 3~8개의 고리 원자를 갖는 헤테로시클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴, 바람직하게는 페닐, 5~18개의 고리 원자를 갖는 헤테

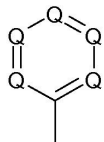
테로아릴 또는 상기 정의된 바와 같은 아미노로서 정의된다.

- [0067] 두자리 리간드는 두 위치에서 금속 원자 M에 배위결합되는 리간드를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0068] 한자리 리간드는 상기 리간드의 한 위치에서 금속 원자 M에 배위결합되는 리간드를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0069] 사용되는 금속 M의 배위수 및 사용되는 리간드  $L_1$ ,  $L_2$  및  $L_3$ 의 특성 및 수에 따라서, 해당 금속 착물의 상이한 이성질체들이, 사용되는 동일한 전이 금속 M, 및 리간드의 동일한 특성 및 수로 존재하는 하는 것이 가능하다. 본 발명은 각 경우에 화학식 (I)의 전이 금속 착물의 개별 이성질체 및 또한 임의의 소정 혼합 비율의 상이한 이성질체들의 혼합물에 관한 것이다. 일반적으로, 화학식 (I)의 전이 금속 착물의 상이한 이성질체는 당업자에게 공지되어 있는 방법, 예를 들어 크로마토그래피, 승화 또는 결정화에 의해 분리할 수 있다.
- [0070] 화학식 (IIa)의 화합물에서, 지수 n, o 및 p는 각각 0, 1, 2 또는 3(지수 o), 또는 0, 1 또는 2(지수 n 및 p)일 수 있다. 지수 n, o 및 p가 0인 경우에, 트리페닐렌 골격 또는 이의 유도체의 해당 치환가능한 위치는 수소 원자에 의해 치환된다.
- [0071] 라디칼  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 의 바람직한 실시양태는 상기 상술되었다.  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 더욱 바람직하게는 각각  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, sec-부틸, i-부틸 또는 tert-부틸, 할로젠 치환된  $C_1$ - $C_4$ -알킬, 바람직하게는 F 치환된 알킬, 예를 들어  $CF_3$ ,  $C_1$ - $C_4$ -알콕시, 예를 들어 OMe, OEt, OnPr, OiPr, OnBu, OsecBu, OiBu, OttertBu, 할로젠, 바람직하게는 F 또는 유사할로젠, 바람직하게는 CN이다.
- [0072]  $X^2$ ,  $X^3$  및  $X^4$  기에서의  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  라디칼은 각각 독립적으로  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  라디칼에 대해서 상기 상술된 정의를 가진다.
- [0073] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 (II)의 트리페닐렌 유도체에서의 라디칼 및 지수는 각각 하기와 같이 정의된다:
- [0074]  $R^1$ 은 N 포함 라디칼, 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 복소환 라디칼, 더욱 바람직하게는 1 이상의 질소 원자를 포함하는 N 복소환 라디칼, 가장 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 단일환, 이중환 또는 삼중환 헤테로방향족 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 피리딜 또는 벤조티아질 라디칼, 또는 트리아졸릴 라디칼, 이속사졸릴 라디칼 또는 피라졸릴 라디칼이고;
- [0075]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1$ - $C_{20}$ -알킬,  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌- $C_3$ - $C_{18}$ -시클로알킬, 3~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌헤테로시클로알킬,  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌- $C_1$ - $C_{20}$ -알콕시,  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌- $C_6$ - $C_{18}$ -아릴옥시,  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌- $C_6$ - $C_{18}$ -아릴, 5~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0$ - $C_{20}$ -알킬렌헤테로아릴(여기서, 전술한 라디칼은 히드록실, 할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음); 유사할로젠 또는 할로젠이며, 더욱 바람직한  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  라디칼은 상기 상술되어 있고;
- [0076] o는 0~3이고, 여기서  $R^3$  라디칼은 o > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0077] n, p는 각각 독립적으로 0~2이고, 여기서  $R^2$  또는  $R^4$  라디칼은 n 또는 p > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0078]  $X^2$ 는 CH 또는  $CR^2$ 이고;
- [0079]  $X^3$ 는 CH 또는  $CR^3$ 이며;
- [0080]  $X^4$ 는 각각 독립적으로 CH 또는  $CR^4$ 이다.
- [0081] 화학식 (II)의 화합물에서,  $X^2$ ,  $X^3$  및  $X^4$ 는 각각 CH인 것이 가장 바람직하다. 더욱 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 지수 n, o 및 p는 각각 0이다.
- [0082] 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의 금속 원자 M은 해당 금속 원자에 대해 가능한 임의의 산화 상태에서 Fe, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Os, Ir, Re, Ag, Au, Hg, Cd, Nb, Zr, Ca, Cr, Mo, W, Mn, Tc, B, Al, Si, 알칼리



금속 및 알칼리 토금속, 바람직하게는 Ir, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu 및 Au 로 구성된 군으로부터 선택되는 금속 원자인 것이 바람직하다. 금속 원자 M은 더욱 바람직하게는 Ir, Rh, Ru, Pd 및 Pt, 가장 바람직하게는 Ir, Pd 및 Pt로 구성된 군으로부터 선택된다. 금속 원자 M은 Ir(III)인 것이 매우 특히 바람직하다.

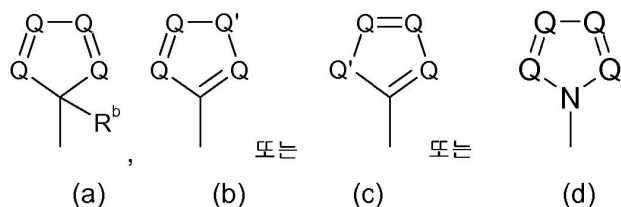
[0083]  $R^1$  라디칼은 하기 화학식의 라디칼인 것이 더욱 바람직하다:



[0084]

[0085] 상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로  $CR^a$  또는 N이고, 여기서 결합 위치에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q 기가 N이다. 일반적으로, 전술한  $R^1$  라디칼은 총 1개, 2개, 3개 또는 4개, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 질소 원자를 포함한다. 전술한  $R^1$  라디칼 중 추가 고리 구성원은 탄소 원자이다.  $R^a$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노, 또는 공여체 또는 기여체 작용을 갖는 기; 또는

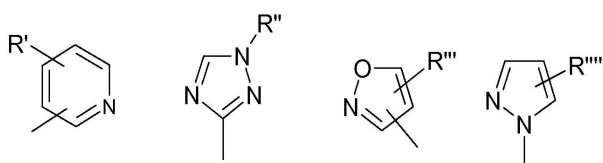
[0086] 하기 화학식의 라디칼이다:



[0087]

[0088] 상기 식 중, Q는 각 경우에 독립적으로  $CR^a$  또는 N이고, 여기서 결합 부위에 대한 오르토 위치에서 1 이상의 Q 기가 N이고, Q'은  $CR^a_2$ , O, S 또는  $NR^c$ 이다. 일반적으로, 전술한  $R^1$  라디칼 (a)은 총 1개, 2개, 3개 또는 4개, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 질소 원자를 포함한다. 전술한  $R^1$  라디칼 (b)는 일반적으로 총 1개, 2개, 3개 또는 4개, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 질소 원자를 포함한다. 마찬가지로,  $R^1$  라디칼 (b)는 총 1개, 2개 또는 3개의 질소 원자, 및 1개의 산소 원자 또는 1개의 황 원자, 바람직하게는 1개 또는 2개의 질소 원자, 및 1개의 산소 원자 또는 1개의 황 원자, 더욱 바람직하게는 1개의 질소 원자, 및 1개의 산소 원자 또는 1개의 황 원자를 포함하는 것이 가능하다. 전술한  $R^1$  라디칼 (d)는 일반적으로 총 1개, 2개, 3개 또는 4개, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개, 더욱 바람직하게는 1개 또는 2개의 질소 원자를 포함한다. 전술한  $R^1$  라디칼 중 추가 고리 구성원은 탄소 원자이다.  $R^a$ ,  $R^b$  및  $R^c$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노,  $CF_3$ , CN, 알콕시 또는 F이다.

[0089] 적합한  $R^1$  라디칼의 예로는 하기 라디칼이 있다:

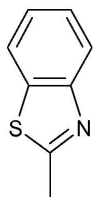


[0090]

[0091] 상기 식 중,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각  $R^a$ 에 대해서 정의한 바와 같을 수 있다.

[0092] 또한, 전술한  $R^1$  라디칼은 융합된 기를 추가로 포함할 수 있고, 벤조융합인 것이 바람직하다. 적합한 벤조융합된

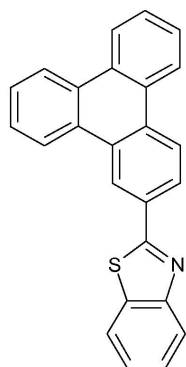
R<sup>1</sup> 라디칼의 예로는 하기 라디칼이 있다:



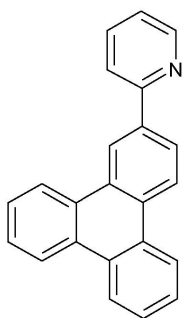
[0093]

[0094]

화학식 (II)의 특히 바람직한 트리페닐렌 유도체의 예는 하기 상술되며, 여기서 트리페닐렌 골격은 추가 치환기를 임의로 보유할 수 있고, 및/또는 트리페닐렌 기초 골격의 1 이상의 CH 기가 N에 의해 치환될 수 있다:

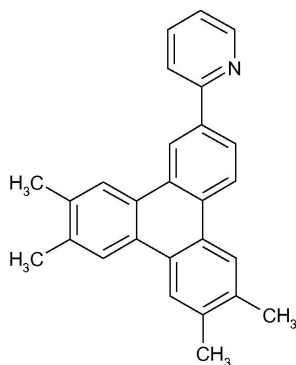


(IIa)

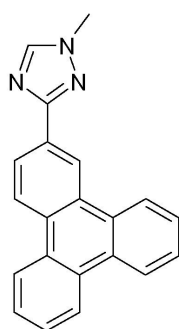


(IIb)

[0095]

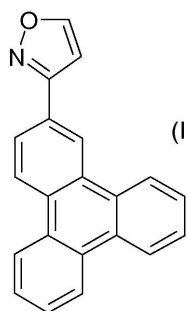


(IIc)

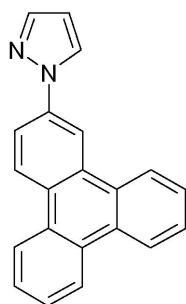


(IIId)

[0096]



(IIe)



(IIIf)

[0097]

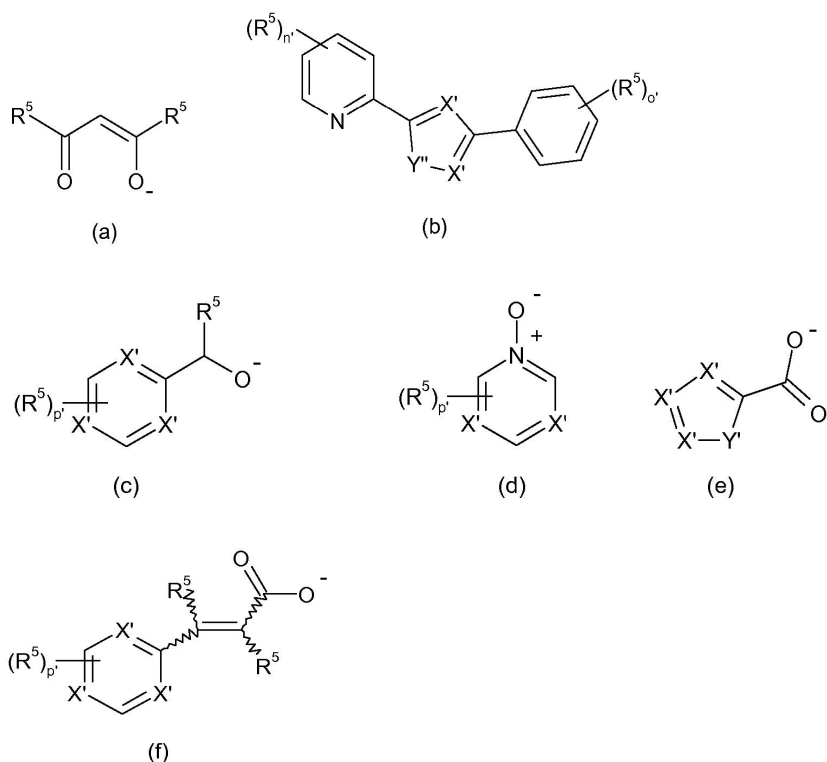
[0098]

화학식 (II)의 화합물을 베이스로 하는 리간드 L<sub>1</sub>은 비하전된 1가 음이온성 또는 2가 음이온성의 한자리 또는 두자리 리간드일 수 있다. 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의 리간드 L<sub>1</sub>은 1가 음이온성 두자리 리간드인 것이 바람직하다.

[0099]

화학식 (I)의 유기금속 착물은 하나, 둘 또는 셋의 리간드 L<sub>1</sub>을 포함하며, 여기서 1 이상의 L<sub>1</sub>이 상기 화학식 (I)의 유기금속 착물에 존재하는 경우, 리간드 L<sub>1</sub>은 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 화학식 (I)의 유기금속 착물은 2개의 리간드 L<sub>1</sub>을 포함한다. 이는 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의 q가 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 2이며, 여기서 리간드 L<sub>1</sub>은 q > 1인 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0100] 화학식 (I)의 유기금속 착물 중 리간드  $L_2$ 는 한자리 또는 두자리일 수 있는 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드이다.
- [0101] 한자리 또는 두자리일 수 있는 적합한 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드  $L_2$ 는 한자리 또는 두자리의 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드로서 통상적으로 사용되는 리간드이다.
- [0102] 적합한 1가 음이온성 한자리 리간드로는, 예를 들어 할로젠화물, 특히  $Cl^-$  및  $Br^-$ , 유사할로젠화물, 특히  $CN^-$ , 시클로펜타디에닐( $Cp^-$ ), 히드라이드, 시그마 결합을 통해 금속 M에 결합된 알킬 라디칼, 예를 들어  $CH_3$ , 시그마 결합을 통해 금속 M에 결합된 알킬아릴 라디칼, 예를 들어 벤질이 있다.
- [0103] 적합한 1가 음이온성 두자리 리간드로는, 예를 들어 아세틸아세토네이트 및 이의 유도체, 피콜리네이트, 쉬프 염기(Schiff base), 아미노산, 아릴아실, 예를 들어 페닐피리딘, 및 WO 02/15645에서 상술된 추가 두자리 1가 음이온성 리간드가 있으며, 아세틸아세토네이트 및 피콜리네이트가 바람직하다.
- [0104] 적합한 2가 음이온성 두자리 리간드로는, 예를 들어 디알콕시드, 디카르보네이트, 디카르복실레이트, 디아미드, 디이미드, 디티올레이트, 비스시클로펜타디에닐, 비스포스포네이트, 비스설포네이트 및 3-페닐피라졸이 있다.
- [0105] 더욱 바람직하고 적합한 리간드  $L_2$ 로는 하기 리간드 (a)~(f)가 있다:



- [0108] 상기 식 중,
- [0109]
- [0110] 리간드 (a)~(f)의 각각에서의  $R^5$ 는 독립적으로 수소,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_3-C_{18}$ -시클로알킬, 3~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헤테로시클로알킬,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴옥시,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 5~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헤테로아릴[여기서, 전술한 라디칼은 각각 히드록실, 할로젠, 유사할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아미노,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$ (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노임)에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음]; 히드록실, 할로젠, 유사할로젠, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 산화포스핀, 포스포릴, 설포닐, 설포네이트, 설페이트, 설포, 아미노, 폴리에테르, 실릴- $C_1-C_{20}$ -알킬, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$ (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클



로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 아미노임)이고; R<sup>5</sup>는 바람직하게는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-시클로알킬, C<sub>0</sub>-C<sub>4</sub>-알킬렌-C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴이며;

[0111] X'는 각각 독립적으로  $CR^5$  또는 N이고;

[0112]  $Y'$ 는  $C(R^5)_2$ ,  $NR^5$ , 0 또는 S이며;

[0113] Y"는 N<sup>-</sup>이고;

[0114]  $n'$ 는 1, 2, 3 또는 4이며;

[0115]        o'은 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

[0116]  $p'$ 는 1 또는 2이다.

[0117] 리간드  $L_2$ 는 가장 바람직하게는 아세틸아세토네이트 및  $\beta$ -디케토네이트, 피콜리네이트, 아미노산 음이온 및 화학식 (b)의 1가 음이온성 두자리 리간드로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 화학식 (b)에서의 모든  $X'$  기는 N인 것이 가장 바람직하다.

[0118] 화학식 (f)의 리간드 중 물결선은 모든 가능한 시스/트랜스 이성질체가 화학식 (f)에 의해 포괄된다는 것을 의미한다.

[0119] 화학식 (I)의 본 발명의 유기금속 착물은 0개, 1개, 2개, 3개 또는 4개의 리간드  $L_2$ 를 가질 수 있다. 화학식 (I)의 유기금속 착물 중 1 이상의 리간드  $L_2$ 의 존재 하에, 리간드  $L_2$ 는 동일하거나 상이할 수 있다. 화학식 (I)의 유기금속 착물은 하나 또는 둘의 리간드  $L_2$ 를 갖는 것이 바람직하다. 이는 화학식 (I)의 유기금속 착물 중  $r$ 이 0~4, 바람직하게는 1 또는 2이라는 것을 의미한다.

[0120] 화학식 (I)의 유기금속 착물은 1 이상의 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드  $L_3$ 를 임의로 추가로 가질 수 있다.

[0121] 적합한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드  $L_3$ 는 포스핀, 모노포스핀 및 비스포스핀 둘 모두; 포스포네이트, 모노포스포네이트 및 비스포스포네이트 둘 모두, 및  $\eta^5$ 의 유도체; 아르제네이트, 모노아르제네이트 및 비스아르제네이트 둘 모두, 및  $\eta^5$ 의 유도체; 포스파이트, 모노포스파이트 및 비스포스파이트 둘 모두; CO; 피리딘, 모노피리딘 및 비스피리딘 둘 모두; 니트릴, 디니트릴, 알릴, 디이민, 금속 M과  $\pi$ -착물을 형성하는 컨쥬게이트된 디엔 및 비컨쥬게이트된 디엔으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드  $L_3$ 는 포스핀, 모노포스핀 및 비스포스핀 둘 모두, 바람직하게는 트리알킬-, 트리아릴- 또는 알킬아릴포스핀, 더욱 바람직하게는  $PAR_3$ (여기서, Ar은 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼이고,  $PAR_3$  중 3개의 아릴 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있음), 더욱 바람직하게는  $PPh_3$ ,  $PEt_3$ ,  $PnBu_3$ ,  $PEt_2Ph$ ,  $PMe_2Ph$ ,  $PnBu_2Ph$ ; 포스포네이트 및  $\eta^5$ 의 유도체, 아르제네이트 및  $\eta^5$ 의 유도체, 포스파이트, CO; 피리딘, 모노피리딘 및 비스피리딘 (여기서, 피리딘은 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있음); 금속 M과  $\pi$ -착물을 형성하는 디엔 및 니트릴, 바람직하게는  $\eta^4$ -1,4-디벤질-1,3-부타디엔,  $\eta^4$ -2,4-헥사디엔,  $\eta^4$ -3-메틸-1,3-펜타디엔,  $\eta^4$ -1,4-디부틸-1,3-부타디엔,  $\eta^4$ -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및  $\eta^2$ - 또는  $\eta^4$ -시클로옥타디엔(각각 1,3 및 1,5인 경우), 더욱 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 부타디엔,  $\eta^2$ -시클로옥텐,  $\eta^4$ -1,3-시클로옥타디엔 및  $\eta^4$ -1,5-시클로옥타디엔으로 구성된 군으로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 비하전된 한자리 리간드는  $PPh_3$ ,  $P(OPh)_3$ , CO; 피리딘, 니트릴 및  $\eta^5$ 의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된다. 적합한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔,  $\eta^4$ -시클로옥타디엔 및  $\eta^2$ -시클로옥타디엔(각각 1,3 및 1,5인 경우)인 것이 바람직하다.

[0122] 화학식 (I)의 유기금속 착물은 0개, 1개, 2개, 3개 또는 4개의 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드  $L_3$ 를 가질 수 있다. 1 이상의 리간드  $L_3$ 가 화학식 (I)의 전이 금속 착물에 존재하는 경우, 리간드  $L_3$ 는 동일하거나 상이할

수 있다. 바람직한 실시양태에서, 화학식 (I)의 유기금속 착물은 0개의 리간드  $L_3$ 를 포함한다. 이는 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의  $s$ 가 0~4, 바람직하게는 0이라는 것을 의미한다.

[0123] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식 (I)의 유기금속 착물에 관한 것이며, 여기서

[0124]  $M$ 은 Ir(III)이고;

[0125]  $L_2$ 는 1가 음이온성 두자리 리간드, 바람직하게는 이미 상기 상술한 1가 음이온성 두자리 리간드이며;

[0126]  $q$ 는 1 또는 2, 바람직하게는 2이고;

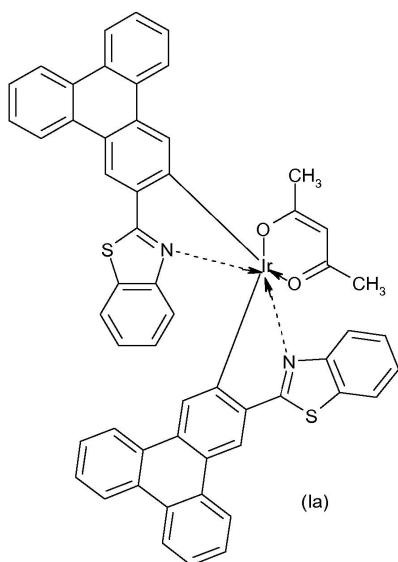
[0127]  $r$ 은 1 또는 2이며;

[0128]  $s$ 는 0이고;

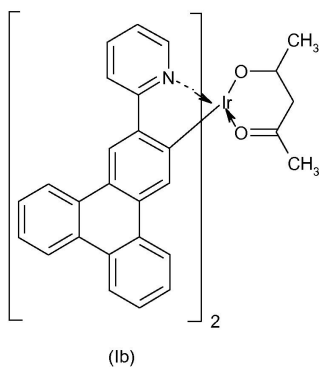
[0129]  $L_1$ 은 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체로부터 유도된 1가 음이온성 두자리 리간드, 바람직하게는 상기 상술한 트리페닐렌 유도체이며;

[0130] 여기서,  $q + r$ 의 합계는 3이다.

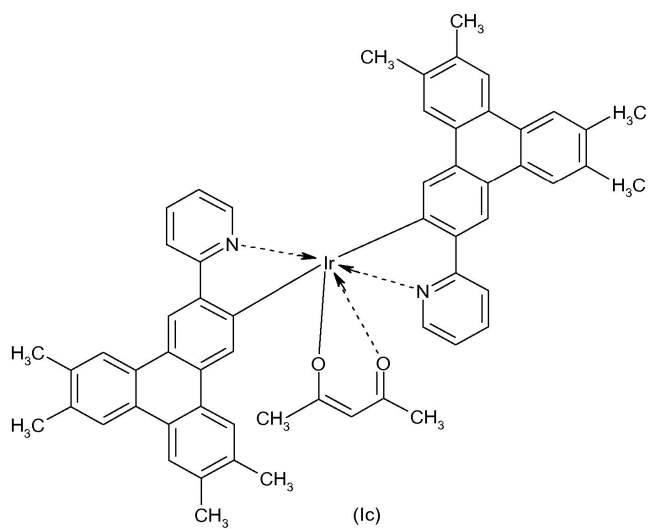
[0131] 화학식 (I)의 특히 바람직한 유기금속 착물로는 하기 화학식 (Ia), (Ib) 및 (Ic) 및 (Id), (Ie) 및 (If)의 유기금속 착물이 있다:



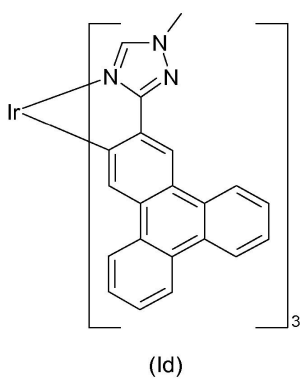
[0132]



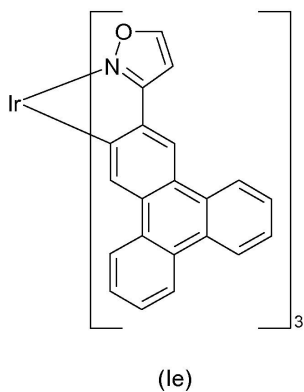
[0133]



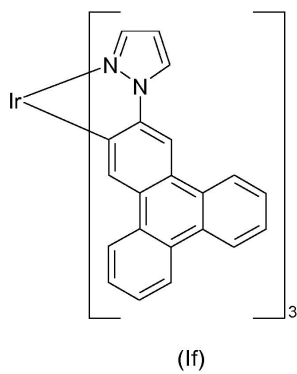
[0134]



[0135]



[0136]

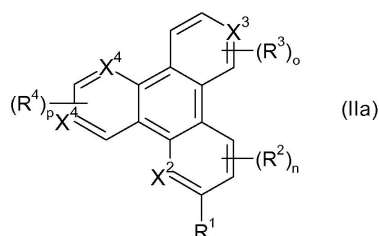


[0137]

[0138] 본 발명의 유기금속 착물 (I)은 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0139] 바람직한 실시양태에서, 상기 제조는

- [0140] (a) 소정의 금속 M을 포함하고 1 이상의 리간드  $L_3$ 를 임의로 포함하는 금속 착물 또는 금속 염을 제1 리간드  $L_1$  또는  $L_2$ 와 반응시켜, 적절한 경우 1 이상의  $L_3$  이외에 1 이상의 리간드  $L_1$  또는 1 이상의 리간드  $L_2$ 를 포함하는 금속 착물을 산출하는 단계;
- [0141] (b) 단계 (a)에서 수득한 금속 착물을, 상기 단계 (a)에서 수득한 금속 착물이 1 이상의 리간드  $L_2$ 를 포함하는 경우 제2 리간드  $L_1$ 과, 또는 상기 단계 (a)에서 수득한 금속 착물이 1 이상의 리간드  $L_1$ 을 포함하는 경우 하나의 리간드  $L_2$ 와 반응시켜 화학식 (I)의 유기금속 착물을 수득하는 단계(상기 단계 (b)는 화학식 (I)의 유기금속 착물이 임의의 리간드  $L_2$ 를 포함하지 않는 경우, 즉, 화학식 (I)의 유기금속 착물에서의 r이 0인 경우에 필요 없음)
- [0142] 에 의해 실시한다.
- [0143] 적합한 리간드로부터 진행하는 유기금속 착물의 제조를 위한 반응 조건은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0144] 화학식 (I)의 본 발명의 유기금속 착물은 특히 OLED에서 사용하기 위한 발광체 물질로서 적합하다. 일반적으로, 상기 발광체 물질은 1 이상의 적합한 매트릭스 물질과 함께 사용한다. 본 발명의 전이 금속 착물의 한 장점은, 상기 착물을 이의 구조로 인해 OLED에서, 특히 발광층에서 이량체의 형성으로 인한 형광성 발생의 켄칭 없이 높은 농도로 사용할 수 있다는 점이다. 결과적으로, 발광성 효율이 높고 발광층의 수명이 긴 OLED를 제공하는 것이 가능하다.
- [0145] 전형적으로, 화학식 (I)의 1 이상의 유기금속 착물은, 바람직하게는 1 이상의 매트릭스 물질과 함께 OLED의 발광층에 존재한다. 상기 매트릭스 물질 중 화학식 (I)의 유기금속 착물의 농도는 일반적으로 발광층을 기준으로  $> 0 \sim \leq 100$  중량%, 바람직하게는  $\geq 5 \sim \leq 50$  중량%, 더욱 바람직하게는  $\geq 10 \sim \leq 30$  중량%, 가장 바람직하게는  $\geq 11 \sim \leq 25$  중량%이다. 매트릭스 물질 또는 매트릭스 물질들은  $0 \sim < 100$  중량%, 바람직하게는  $\geq 50 \sim \leq 95$  중량%, 더욱 바람직하게는  $\geq 70 \sim \leq 90$  중량%, 가장 바람직하게는  $75 \sim \leq 89$  중량%의 농도로 상용하여 존재하는 것이 바람직하다.
- [0146] 적합한 매트릭스 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 적합한 매트릭스 물질의 예는 문헌[Organic Light-Emitting Materials and Devices (Optical Science and Engineering Series), Ed.: Z. Li, H. Meng, CRC Press Inc., 2006]에 공지되어 있다.
- [0147] 본 원은 또한 유기 발광 다이오드에서의 화학식 (I)의 본 발명의 유기금속 착물의, 또는 화학식 (I)의 1 이상의 유기금속 착물을 포함하는 본 발명의 혼합물의 용도를 제공한다. 유기 발광 다이오드의 발광층에 화학식 (I)의 유기금속 착물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0148] 본 발명은 또한 화학식 (I)의 본 발명의 유기금속 착물의 발광체로서의 용도를 제공한다.
- [0149] OLED 및 적합한 OLED의 구조는 당업계에 공지되어 있다.
- [0150] 본 발명은 또한 하기 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체를 제공한다:



- [0151]
- [0152] 상기 식 중,
- [0153]  $R^1$ 은 N 포함 라디칼, 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 복소환 라디칼, 더욱 바람직하게는 1 이상의 질소 원자를 포함하는 N 복소환 라디칼, 가장 바람직하게는 1 이상의 질소 원자를 가지고 치환되거나 비치환될 수 있는 단일환, 이중환 또는 삼중환 헤테로방향족 라디칼, 매우 특히 바람직하게는 치환되거나 비치환될 수 있는 피리딜 또는 벤조티아질 라디칼 또는 트리아졸릴 라디칼 또는 이속사졸릴 라디칼 또는 피라졸릴 라디칼이고;

[0154]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_3-C_{18}$ -시클로알킬, 3~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헥테로시클로알킬,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴옥시,  $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 5~18개의 고리 원자를 갖는  $C_0-C_{20}$ -알킬렌헥테로아릴[여기서, 전술한 라디칼은 히드록실, 할로젠, 유사할로젠, 알킬, 시클로알킬, 헥테로시클로알킬, 아릴, 헥테로아릴, 아미노,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$  (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헥테로시클로알킬, 아릴, 헥테로아릴 또는 아미노임)에 의해 치환되거나 비치환될 수 있음]; 히드록실, 할로젠, 유사할로젠, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 산화포스핀, 포스포릴, 설포닐, 설포네이트, 설페이트, 아미노, 폴리에테르, 실릴- $C_1-C_{20}$ -알킬, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_6-C_{18}$ -아릴, 실릴- $C_0-C_{20}$ -알킬렌- $C_1-C_{20}$ -알콕시,  $-C(O)R'$ ,  $-C(O)OR''$ ,  $-OC(O)R'''$ ,  $-OC(O)OR''''$  (여기서,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  및  $R''''$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 헥테로시클로알킬, 아릴, 헥테로아릴 또는 아미노임)이며;

[0155]  $o$ 은 0~3이고, 여기서  $R^3$  라디칼은  $o > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0156]  $n$ ,  $p$ 는 각각 독립적으로 0~2이고, 여기서  $R^2$  또는  $R^4$  라디칼은  $n$  또는  $p > 1$ 인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0157]  $X^2$ 는 N, CH 또는  $CR^2$ 이고;

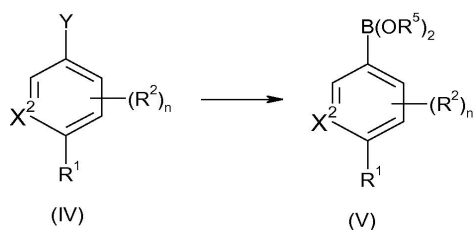
[0158]  $X^3$ 는 N, CH 또는  $CR^3$ 이며;

[0159]  $X^4$ 는 각각 독립적으로 N, CH 또는  $CR^4$ 이다.

[0160] 라디칼 및 지수  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $n$ ,  $o$ ,  $p$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  및  $X^4$ 의 정의의 바람직한 실시양태는 상기 상술되어 있다.

[0161] 본 발명의 트리페닐렌 유도체는 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다:

[0162] (i) Y 기에 의해 작용기화된 화학식 (IV)의 방향족 화합물을 상응하는 붕소 화합물과 반응시켜, 예를 들어 Pd 포함 촉매가 사용될 수 있는 촉매 반응에 의해 아릴보론산 또는 아릴보론산 유도체 (V)를 제조하는 단계:



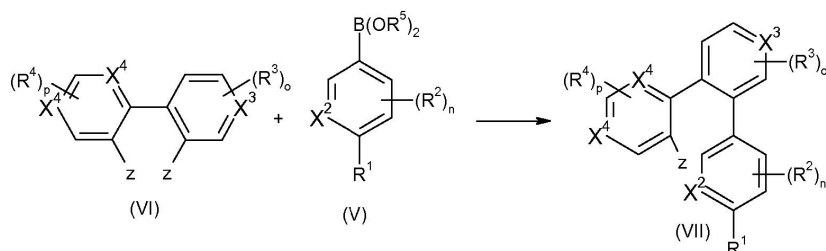
[0163]

[0164] [상기 식 중,

[0165] Y는 할로젠이고,

[0166]  $R^5$ 는 H,  $C_1-C_6$ -알킬이거나, 또는 두개의 라디칼  $R^5$ 는 산소 원자들 사이에 이원자 가교를 형성하며, 여기서 상기 가교의 원자는 치환되거나 비치환될 수 있음];

[0167] (ii) 1 당량의 화학식 (V)의 아릴보론산 또는 아릴보론산 유도체를, 2개의 z 기에 의해 작용기화된 화학식 (VI)의 비페닐 유도체와 팔라듐 촉매 반응시켜 하기 화학식 (VII)의 화합물을 수득하는 단계:

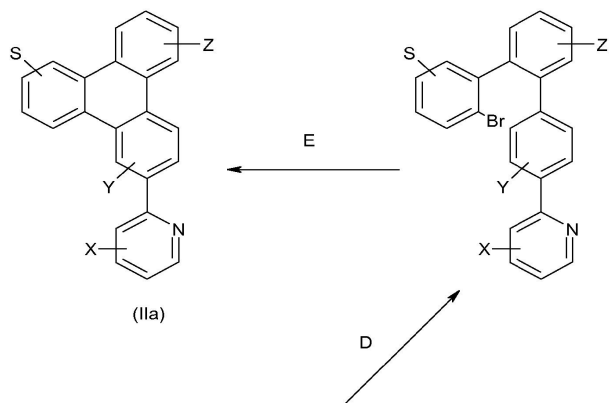


[0168]

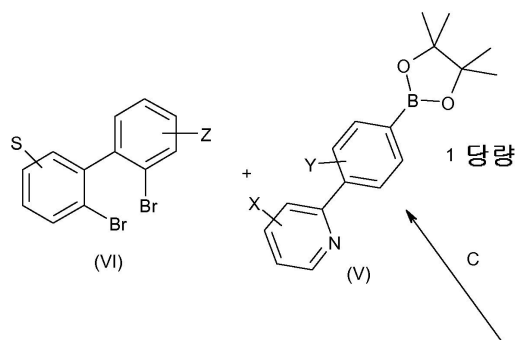
- [0169] [상기 식 중,  
[0170] z는 할로젠 또는 OTf임];  
[0171] (iii) 화학식 (VII)의 화합물의 팔라듐 촉매화되는 분자내 고리화로 화학식 (IIb)의 소정의 트리페닐렌 유도체를 수득하는 단계.

[0172] R<sup>1</sup>이 2-피리딜 라디칼인 본 발명의 트리페닐렌 유도체를 제조하는 바람직한 방법이 이후 예로써 도시된다.

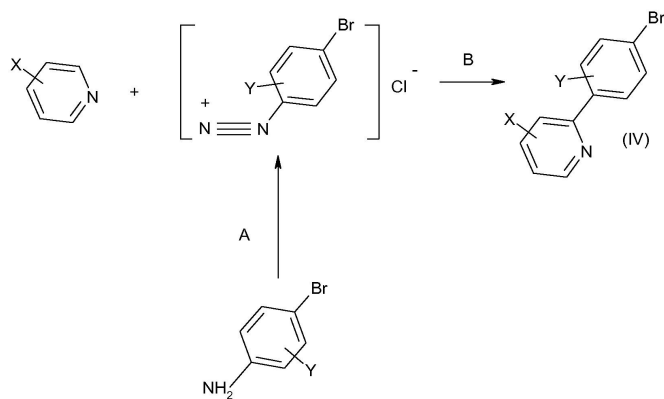
[0173] [반응식 1]



[0174]



[0175]



[0176]

[0177] X, Y, Z 및 S 각각은 1 이상의 치환기를 나타내며, 적합한 치환기 Y, Z 및 S는 각각 상기 정의되는 치환기 (R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>, (R<sup>3</sup>)<sub>o</sub> 및 (R<sup>4</sup>)<sub>p</sub>에 해당한다. X 기는 R<sup>1</sup> 라디칼의 치환기에 해당하며, 바람직한 치환기는 상기 정의된 R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>이다. 적합한 치환기 X, Y, Z 및 S는 예를 들어 Me, tBu, CF<sub>3</sub>, F 및 OMe가 있다.

[0178] 반응식 1의 단계 A, B 및 C에서, 적합한 아릴보론산 또는 적합한 아릴보론산 유도체 (V)가 제조된다. 우선, Y 기(본 경우에 Br)에 의해 작용기화된 화학식 (IV)의 방향족 화합물이 제조된다. R<sup>1</sup>이 피리딘인 본 반응식에서, 화학식 (IV)의 화합물은 할로젠(본 경우에 Br)에 의해 작용기화된 상응하는 아릴기의 피리딘에 의한 아조 커플링에 의해 제조된다. 화학식 (IV)의 생성된 화합물(본 반응식에서 2-(4-브로모페닐)피리딘)이 바람직하게는 팔

라듐 촉매 반응으로 상응하는 아릴보론산 또는 상응하는 아릴보론산 유도체 (V)로 전환된다. 적합한 반응은 당업자에게 공지되어 있다. 본 반응식에서, 2-(4-브로모페닐)피리딘은  $\text{Pd}(\text{dba})_3$ 의 존재 하에 비스(피나콜라토)디보론과, 및 염기  $\text{KOAc}$ 의 존재 하에 촉매량으로 트리시클로헥실포스핀과 반응한다.

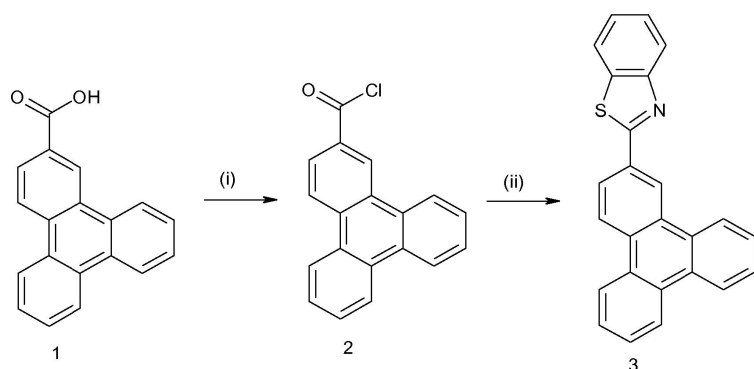
[0179] 화학식 (V)의 생성된 아릴보론산 또는 생성된 아릴보론산 유도체는 단계 D(본 발명에 따른 방법의 단계 (ii))에서 2개의  $z$  기에 의해 작용기화된 화학식 (VI)의 비페닐 유도체와 반응한다.  $z$  기는 할로젠 또는 OTf이며, 반응식 1의 경우에 Br이다. 상기 반응은 팔라듐 촉매의 존재 하에 실시된다. 본 반응식 1의 단계 D에서 사용된 팔라듐 촉매는 염기  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 존재 하에  $\text{Pd}(\text{PPh})_4$ 인 것이 바람직하다.

[0180] 화학식 (IIa)의 소정의 트리페닐렌 유도체를 제조하기 위해서, 팔라듐 촉매화되는 분자내 고리화는 반응식 1의 단계 E(본 발명에 따른 방법의 단계 (iii))에서 실시된다. 본 반응식 1에서 사용되는 팔라듐 촉매는 염기  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 존재 하에 촉매량으로  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 이다.

[0181] 단계 (iii)에서 실시된, 화학식 (IIa)의 소정의 트리페닐렌 유도체의 제조를 위한 팔라듐 촉매화되는 분자내 고리화는 종래 기술에서 지금까지 알려지지 않았다. 융합된 방향족 시스템(트리페닐렌 유도체)의 직접 합성은 상기 방법으로 가능하다는 것이 확인되었다.

[0182] 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조로의 추가 경로는 하기 반응식 2에서 도시되는 바와 같이 2-트리페닐렌카르복실산으로부터 진행되어 가능하다:

[0183] [반응식 2]



[0184]

[0185] 단계 (i)에서, 2-트리페닐렌카르복실산은 당업자에게 공지된 방법으로 상응하는 산 염화물로 전환된다. 상기 반응은 당업자에게 공지된 임의의 염소화제, 예를 들어 염화티오닐에 의해 실시할 수 있다.

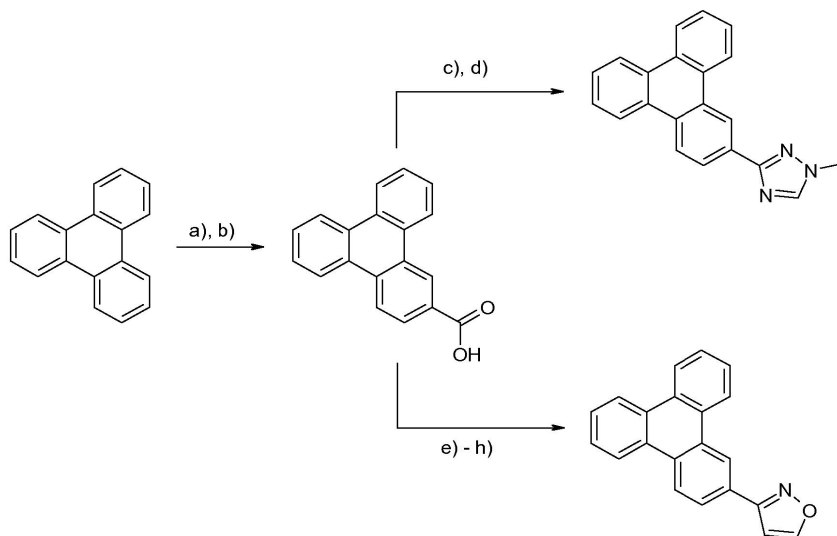
[0186] 결과적으로 단계 (ii)에서, 생성된 산 염화물을, 예를 들어  $\alpha$ -아미노티오페놀과 반응시켜 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체를 수득한다.

[0187] 반응식 2는 단지 예에 의한 것이다. 상기 트리페닐렌 골격은 추가 치환기를 가질 수 있거나, 트리페닐렌 골격에 존재하는 일부 탄소 원자는 질소 원자에 의해 치환될 수 있다.

[0188] 사용되는 트리페닐렌카르복실산은 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0189] 2-트리페닐렌카르복실산을 통한 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조로의 추가 경로는 하기 반응식 3에 도시되어 있다. 반응식 3은 예로써 화학식 (Id) 및 (Ie)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체를 제조하는 방법을 도시한다. 마찬가지로 2-트리페닐렌카르복실산의 제조로의 경로가 하기 반응식 3에 도시되어 있다:

[0190] [반응식 3]



[0191]

[0192] 적합한 반응 조건은 하기 문헌의 동일 반응으로부터 취할 수 있다. 반응식 3에서 명시된 개개의 단계와 관련한 적합한 문헌은 하기 기재되어 있다. 특히 바람직한 반응 조건은 후속하는 실시예 부분에서 상술된다:

[0193] (a) 및 (b)는 디히드로피렌에 대한 공개와 동일함: 문헌[D.M. Connor, S. D. Scott, D. M. Collard, Chr. L. Liotta, D.A. Schiraldi, J. Org. Chem. 1999, 64, 6888 - 6890].

[0194] (c)는 3-메틸-4-니트로벤조산을 통한 공개와 동일함: 문헌[D.J. Sali, A.E. Arfesten, J.A. Bastian, M.L. Denney, C.S. Harms, J. Med. Chem. 1997, 40, 2843 - 2857].

[0195] (d)는 3-(1-메틸-1,2,4-트리아졸-3-일)아자비시클로[2.2.2]옥탄을 통한 공개와 동일함: 문헌[H.J. Wadsworth, S.M. Jenkins, B.S. Orlek, F. Cassidy, M.S.G. Clark, F. Brown, G.J. Riley, D. Graves, J. Hawkins, Chr. B. Naylor, J. Med. Chem. 1992, 35, 1280 - 1290].

[0196] (e) 및 (f)는 요오도벤조산에 대한 공개와 동일함: 문헌[S.E. Gibson et al. Chem. Eur. J. 2005, 11, 69 - 80].

[0197] (g)는 벤즈알데히드 옥심에 대한 공개와 동일함: 문헌[P. Aschwanden et al. Org. Lett. 2005, 7, 5741 - 5742].

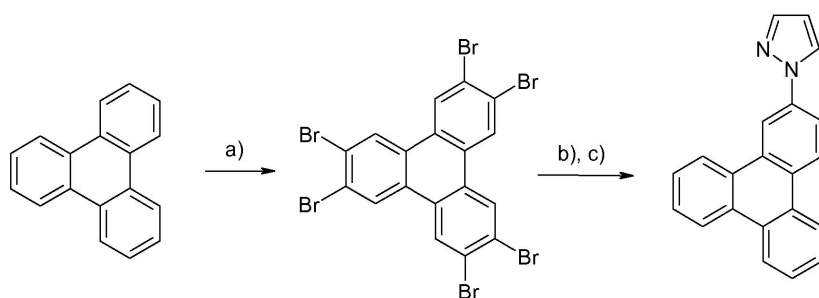
[0198] (h)는 3 치환된 이속사졸에 대한 공개와 동일함: 문헌[A. Baranski, Pol. J. Chem. 1982, 56, 1585 - 1589 and R. G. Micetich, Can. J. Chem 1970, 48, 467 - 476 and S. - R. Sheng, X.-L. Liu, Q. Xu, C-S. Song, Synthesis 2006, 14, 2293 - 2296].

[0199] 반응식 3는 단지 예에 의한 것이다. 트리페닐렌 골격은 추가로 치환기를 가질 수 있거나, 상기 트리페닐렌 골격에 존재하는 일부 탄소 원자는 질소 원자에 의해 치환될 수 있다.

[0200] 트리페닐렌 골격으로부터 진행하는 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조로의 추가 경로가 당업자에게 공지된 방법과 동일하게 트리페닐렌의 브롬화를 통해 진행될 수 있다. 하기 반응식 4는 화학식 (If)의 트리페닐렌 유도체의 제조에 대한 예로서 본 경로를 도시한다:



[0201] [반응식 4]



[0202]

[0203] 적합한 반응 조건은 문헌의 동일 반응으로부터 취할 수 있다. 반응식 4에 명시된 개개의 단계와 관련한 적합한 문헌은 하기 기재되어 있다. 특히 바람직한 반응 조건은 후속하는 실시예에서 상술된다.

[0204] (a)는 문헌[R. Breslow, Ronald, B. Jaun, Bernhard, R.Q. Kluttz, C.-z. Xia, Tetrahedron 1982, 38, 863-867]과 동일함.

[0205] (b)는 페닐피라졸에 대한 공개와 동일함: 문헌[J.C. Antilla, J. M. Baskin, T.E. Barder, S.L. Buchwald, J. Org. Chem. 2004, 69, 5578 - 5587].

[0206] (C<sub>1</sub>)은 디브로모클로벤젠에 대한 공개와 동일함: 문헌[K. Menzel, L. Dimichele, P. Mills, D.E. Frantz, T.D. Nelson, M.H. Kress, Syn. Lett. 2006, 12, 1948 - 1952].

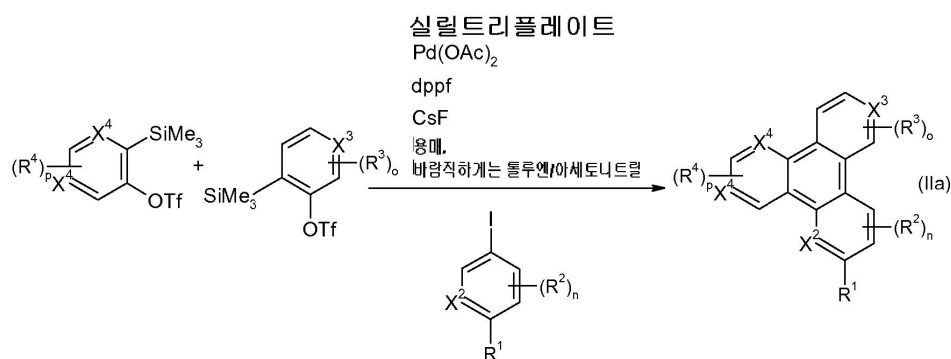
[0207] (C<sub>2</sub>)는 테트라브로모방향족에 대한 공개와 동일함: 문헌[G. Dorman, J.D. Olszewski, G.D. Prestwich, Y. Hong, D.G. Ahern, David G.J. Org. Chem. 1995, 60, 2292-2297].

[0208] (C<sub>3</sub>)는 방향족의 탈브롬화에 대한 공개와 동일함: 문헌[S. Arai, M. Oku, T. Ishida, T. Shioiri; Tetrahedron Lett. 1999, 40, 6785 - 6790].

[0209] 반응식 4는 단지 예에 의한 것이다. 트리페닐렌 골격은 추가로 치환기를 가질 수 있거나, 상기 트리페닐렌 골격에 존재하는 일부 탄소 원자는 질소 원자에 의해 치환될 수 있다. 특히, 반응식 4에 따라 화학식 (Id) 및 (Ie)의 상응하는 본 발명의 트리페닐렌 유도체를 제조하는 것이 또한 가능하다.

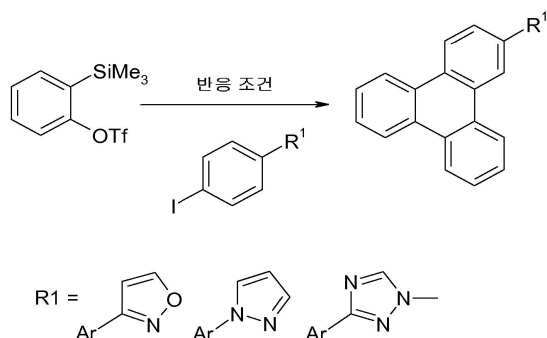
[0210] 또한, 본 발명의 트리페닐렌 유도체는 아린 커플링에 의해 수득할 수 있다. 반응식 5가 하기 명시되어 있다. 반응식 5a는 화학식 (Id), (Ie) 및 (If)의 화합물의 제조예를 이용한 아린 커플링에 의한 제조를 도시한다:

[0211] [반응식 5]



[0212]

[0213] [반응식 5a]



[0214]

[0215] 반응 조건은, 예를 들어 문헌[Z. Liu, R. Larock, J. Org. Chem. 2007, 72, 223 - 232]에 개시되어 있는 바와 같이 메틸트리페닐렌의 제조와 동일하다. 특히 바람직한 반응 조건은 후속하는 실시예에서 상술된다.

[0216] 후속하는 실시예는 본 발명의 추가적인 예시를 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0217] 반응식 1에 따른 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체 제조:

[0218] 1. 2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란)페리딘)의 제조

[0219] 0.39 g(0.4 mmol)의 Pd(dba)<sub>3</sub> 및 0.28 g(1 mmol)의 트리스클로헥실포스핀을 질소 분위기 하에서 10 ml의 건조 디옥산에 현탁시켰다. 생성된 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 5.3 g(15 mmol)의 비스(피나콜라토)디보론, 2.1 g(21 mmol)의 KOAc 및 3.3 g(14 mmol)의 2-(4-브로모페닐)피리딘을 점차 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류 하에 20 시간 동안 비등시키고, 냉각시키며, 실온에서 10 ml의 물로 처리하였다. 생성물을 디클로로메탄에 의해 추출하였다. 용매를 감압 하에 제거하고, 생성된 미정제 생성물을 쇼트 실리카 겔 칼럼에 의해 정제하였다. 실리카 겔 칼럼(디클로로메탄/헥산, 3:1)에 의한 정제 후, 82%의 소정 생성물을 수득하였다.

[0220] <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>): δ = 1.37(s, 12H), 7.22-7.26(m, 1 H), 7.72-7.80(m, 2H), 7.92(J = 8.4 Hz, 2H), 8.02(J = 8.2 Hz, 2H), 8.71 (J = 4.9 Hz, 1 H).

[0221] 2. 2개의 Br 라디칼에 의해 치환된 화학식 (VI)의 디페닐 유도체의 제조

[0222] 치환된 디브로마이드의 제조는 o-디브로모벤젠으로부터 진행하였다. 전형적인 방법은 리튬화/커플링화의 반응 순서를 포함한다. 일반적인 방법은 하기 참조 문헌에 개시되어 있다: 문헌[H. S. M. Kabir et al., J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, 2001, 159-165](2,2'-디브로모-4,4',5,5'-테트라메틸비페닐의 합성).

[0223] 3. 2개의 라디칼에 의해 작용기화된 화학식 (VI)의 비페닐 유도체와 아릴보론산 유도체 (V)의 커플링

[0224] 6.4 mmol의 디브로마이드(VI) 및 6.4 mmol의 아릴보론산 유도체(V)(2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란)페리딘)을 25 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 0.4 mmol의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 및 10 ml의 4N 용액 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하고, 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 가열하였다. 반응 혼합물을 환류 하에 6 시간 동안 가열시키고, 냉각시키며, 형성된 상을 분리하며, 수성 상을 디클로로메탄에 의해 추출하고, 건조시켰다. 용매를 감압 하에 제거하고, 미정제 생성물을 쇼트 실리카 겔 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 크로마토그래피(디클로로메탄/헥산, 2:1)에 의해 정제 후, 소정의 o-터페닐 유도체를 40~50%의 수율로 수득하였다.

[0225] 4. 화학식 (IIa)의 트리페닐렌 유도체의 분자내 고리화

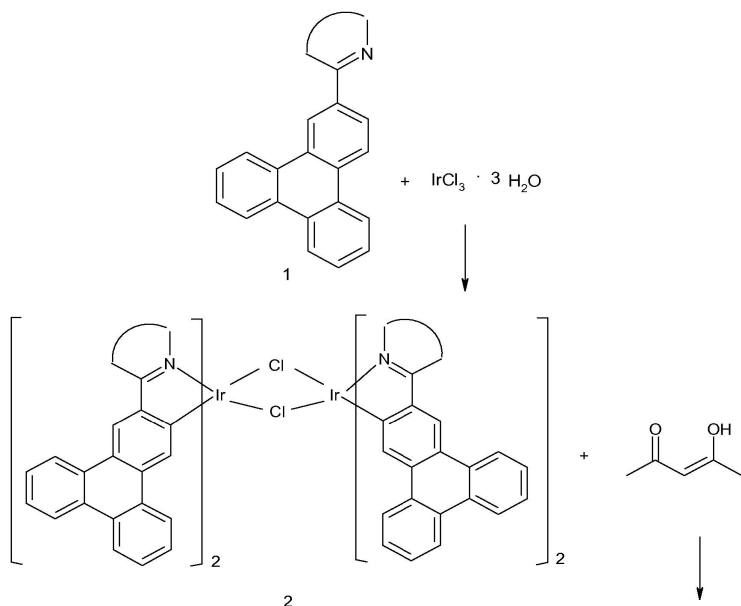
[0226] 2.87 mmol의 o-터페닐 유도체, 0.14 mmol의 Pd(OAc)<sub>2</sub> 및 5.7 mmol의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 135℃의 DMA 7 ml에서 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 5 ml의 물로 처리하며, 디클로로메탄에 의해 추출하였다. 유기 상을 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하며, 잔류물을 쇼트 실리카 겔 칼럼(디클로로메탄)에 의해 정제하였다. 칼럼 크로마토그래피(디클로로메탄/헥산, 2:1) 후에, 소정의 트리페닐렌 유도체 (IIa)를 35~40% 수율로 수득하였다.

[0227] 5. 반응식 2에 따른 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조

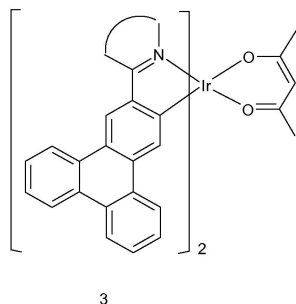
[0228] 0.8 g(2.9 mmol)의 2-트리페닐렌카르복실산(당업자에게 공지된 방법으로 제조함)을 15 ml의 클로로포름에 현탁시켰다. 이어서, 4 ml의 염화티오닐을 첨가하고, 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 환류에 이르게 하였다. 환류 하 3 시간 동안 교반 후, 깨끗한 용액을 감압 하에 배출시키고, 고체 잔류물을 헥산/클로로포름(10/1)으로부터 재결정시켰다. 생성된 산 염화물 2를 10 ml의 건조 1-메틸피롤리디논에 용해시키고, 0.32 ml(2.9 mmol)의 o-아미노티오페놀을 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 3 시간 동안 교반하였다. 냉각 후, 상기 용액을 냉수에 첨가하고, 혼합물을 7 N의 수성 암모니아에 의해 8~9의 pH로 조절하였다. 형성된 침전물을 여과시키고, 물로 세척하며, 쇼트 실리카 겔 칼럼(디클로로메탄)에 의해 정제하여 0.82 g(78%)의 소정의 트리페닐렌 유도체(IIa) 3를 수득하였다.

[0229] m.p.: 230~231℃.

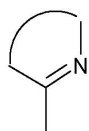
[0230] 6. 본 발명의 전이 금속 착물의 제조



[0231]



[0232]



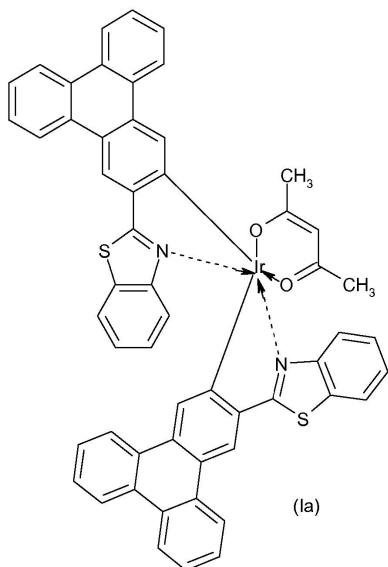
[0233] 는 복소환 R<sup>1</sup> 라디칼이고, 적합한 복소환 R<sup>1</sup> 라디칼은 상기 상술되어 있다.

[0234] 일반적인 방법

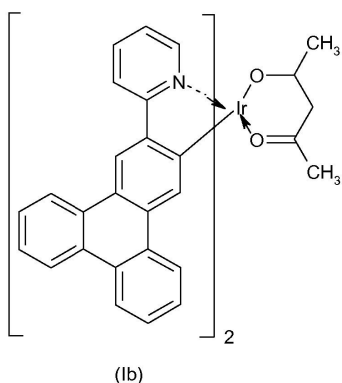
[0235] 질소 분위기 하에서 0.83 mmol의 리간드 1을 30 ml의 2-에톡시에탄올에 가열시키면서 현탁시켰다. 0.38 mmol의 IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O를 첨가하고 생성된 현탁액을 환류에 이르게 하였다. 30 분 내에, 유색의 침전물이 발생하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 환류 하에 유지한 후, 실온으로 냉각시켰다. 침전물을 원심분리기에서의 침전에 의해 수집하고, 메탄올(6 x 15 ml)에 의해 강하게 세척하였다. 가열시키면서(T = 80℃) 고진공 하에 건조시킨 후, 디클로로로 가오된 이량체 2를 80~90% 수율로 수득하였다. 상기 착물은 통상의 유기 용매에 용이하게 가용성이고, 추가 정제 없이 추가 사용된다.

[0236] 0.16 mmol의 디클로로 가교된 이량체 2를 질소 분위기 하에서 10 ml의 2-에톡시에탄올에 현탁시켰다. 0.4 mmol의 아세틸아세톤 및 85~90 mg의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하고 반응 혼합물을 100℃에서 5 시간 동안 교반하였다. 생성된 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 물로 희석하며, 유색의 침전물을 원심분리기에서의 침전에 의해 수집하고, 물/메탄올(4/1.6 x 15 ml)에 의해 강하게 세척하며, 가열하면서( $T = 100^\circ\text{C}$ ) 고진공 하에서 건조시켰다. 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제 후에, 착물 3를 70~80% 수율로 유색 고체로서 수득하였다.

[0237] Ir 착물 Ia 및 Ib는 상기 상술된 방법에 의해 수득하였다:



[0238]



[0239]

[0240] 7. 본 발명의 전이 금속 착물 Ia 및 Ib의 OLED에서의 용도

[0241] 다이오드 구조는 하기와 같다:

[0242] - 인듐 주석 산화물 120 nm를 포함하는 유리 기재

[0243] - 정공 주입층 (PEDOT-PSS) 200 nm

[0244] - 비도핑된, MTDATA로 구성된 정공 이송층; 100 nm

[0245] - 도핑된 9%(중량)의 이리듐 착물 Ia(실시예 1) 또는 Ib(실시예 2)를 포함하는, 알파-NPD로 구성된 발광층; 250 nm

[0246] - 정공 블로킹 및 전자 이송을 위한 층, TPBI, 100 nm

[0247] - 전자 주입층(불화리튬) 450 nm

[0248] - 알루미늄으로 구성된 캐소드, 70 nm

[0249] 결과를 하기 표에 요약하였으며, Ir 착물 Ia가 실시예 1에서, Ir 착물 Ib가 실시예 2에서 사용되었다:

표 1

효율	실시예 1	실시예 2
발광 최대	589 nm	541 nm
효율	1000 nit에서 12 lm/W	1000 nit에서 32 lm/W

[0250]

[0251]

8. 반응식 3에 따른 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조

[0252]

8.1 2-트리페닐렌카르복실산의 제조

[0253]

단계 (a)

[0254]

트리페닐렌(1 당량)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에서 2.1 당량의  $\text{AlCl}_3$  및 21.0 당량의  $\text{CH}_3\text{COCl}$ 과  $0^\circ\text{C}$ 에서 반응시켰다. 실온에서 3 시간 동안 교반시킨 후, 반응 생성물(아세틸트리페닐렌)을 97%의 수율로 수득하고, 단계 (b)에서 사용하였다.

[0255]

단계 (b)

[0256]

단계 (a)에서 수득한 반응 생성물을 2.2 당량의  $\text{I}_2$ (아세틸트리페닐렌의 미정제 수율 기준)와 실온의 피리딘 용매에서 혼합하였다. 이후, 상기 혼합물을 환류에서 45 분 동안 유지시키고, 이어서 추가 부분의  $\text{I}_2$ (1.0 당량)을 첨가하였다. 추가 시간 동안의 환류 후에,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{EtOH}$  및 물을 첨가하고, 반응 혼합물을 환류로 2 시간 동안 가열하였다. 2-트리페닐렌카르복실산을 76%의 수율(아세틸트리페닐렌의 미정제 수율 기준, 또는 트리페닐렌 기준으로는 74%)로 수득하였다.

[0257]

8.2 화학식 (IId)의 트리페닐렌 유도체의 제조

[0258]

단계 (c)

[0259]

단계 (b)로부터의 1 당량의 2-트리페닐렌카르복실산을  $\text{PCl}_5$ (2.1 당량) 및 1.2 당량의 p-톨루엔설포아미드와 크실렌에서 반응시키고, 동시에 반응 과정 중 온도는 17 시간 동안  $120^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.  $190^\circ\text{C}$ 에서, 용매 및 시약을 증류시켰다.  $5^\circ\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 피리딘을 첨가하고, 상기 혼합물을 수성 워크업 처리하였다. 52% 수율로 수득한 반응 생성물을 단계 (d)에서 사용하였다.

[0260]

단계 (d)

[0261]

단계 (c)에서 수득한 반응 생성물(1 당량)을 에탄올 중 기상  $\text{HCl}$ 과  $0^\circ\text{C}$ 에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 실온에서 추가 24 시간 동안 교반하였다. 용매를 거의 완전하게 제거하였다. 이후, 용매로서의 에탄올, 1.3 당량의  $\text{MeNHNH}_2$  및 2.5 당량의  $\text{NEt}_3$ 를 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다.  $0^\circ\text{C}$ 에서, 반응 부피는 1/4로 감소하였으며,  $\text{HCO}_2\text{H}$ 를 첨가하고,  $\text{EtOH}$ 를 완전히 제거하였다. 이어서, 추가  $\text{HCO}_2\text{H}$ 를 실온에서 첨가하고 상기 혼합물을 2 시간 동안 환류 처리한 후에, 화학식 (IId)의 트리페닐렌 유도체를 수득하였다.

[0262]

8.3 화학식 (IIe)의 트리페닐렌 유도체의 제조

[0263]

단계 (e)

[0264]

단계 (b)로부터의 1 당량의 2-트리페닐렌카르복실산을 THF 중 2.0 당량의  $\text{BH}_3$  THF와 함께 실온에서 16 시간 동안 교반하였다. 반응 생성물을 단계 (f)에서 수성 워크업 처리한 후에 추가로 전환시켰다.

[0265]

단계 (f)

[0266]

단계 (e)로부터의 반응 생성물을 용매로서의  $\text{CHCl}_3$ 에서  $\text{MnO}_2$ (25.0 당량, 2-트리페닐렌카르복실산 기준)와 3일 동안 환류 하에서 반응시켰다. 셀라이트를 통한 여과 후에, 반응 생성물을 단계 (g)에서 추가 전환시켰다.

[0267]

단계 (g)

[0268]

단계 (f)로부터의 반응 생성물을  $\text{EtOH}$  중 3.3 당량(2-트리페닐렌카르복실산 기준)의  $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$  및 9.0 당량의  $\text{NaOH}$ 와 실온에서 1 시간 동안 및 환류 하에서 30 분 동안 교반시켰다. 80~90% 수율로 수득한 반응 생성물(2-트리페닐렌알독심)을 수성 워크업 처리 후에 단계 (h)에서 추가 전환시켰다.

- [0269] 단계 (h)
- [0270] 단계 (g)로부터의 반응 생성물을  $\text{CHCl}_3$  중 1.0 당량(2-트리페닐렌알독심 기준)의 NCS와 30 분 동안 교반시켰다. 이후, 상기 혼합물을 브롬화비닐(1.0 당량, 2-트리페닐렌알독심 기준)과 혼합하고,  $\text{NEt}_3$ (1.1 당량)을 적가하며 실온에서의 12 시간의 교반 및 수성 워크업 처리 후에 화학식 (IIe)의 트리페닐렌 유도체를 수득하였다. 브롬화비닐 대신에, 아세트산비닐 또는 페닐 비닐 셀렌화물을 사용할 수 있으며, 이러한 경우, 추가 환류 단계가 아세트산비닐을 사용할 때 워크업 처리 전에 첨가되며, 이와 함께 셀렌화비닐을 사용하는 것은 워크업 처리 전에 0 °C에서 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가하는 것이 필요하다(이 경우, 환류 단계는 필요치 않음).
- [0271] 9. 반응식 4에 따른 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조
- [0272] 단계 (a)
- [0273] 트리페닐렌(1 당량)을 니트로벤젠 중 촉매량의 철의 존재 하에 8 당량의  $\text{Br}_2$ 에 의해 브롬화시켜 80%의 브롬화된 트리페닐렌 유도체를 수득하였다.
- [0274] 단계 (b)
- [0275] 이후, 브롬화된 트리페닐렌 유도체(1 당량)를 톨루엔 중 5~10 mol%의  $\text{CuI}$ , 20 mol%의 아민(N,N-디메틸시클로헥산-1,2-디아민 또는 페난트롤린), 1.0 당량의 피라졸 및 2.1 당량의 염기( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CsCO}_3$  또는  $\text{NaOtBu}$ )와 함께 110 °C에서 24 시간 동안 교반하였다.
- [0276] 단계 (c)
- [0277] 이어서, 단계 (b)에서 수득한 반응 생성물을 단계 ( $c_1$ ), 단계 ( $c_2$ ) 또는 단계 ( $c_3$ )에서 화학식 (IIf)의 트리페닐렌 유도체로 전환시켰다:
- [0278] ( $c_1$ )  $i\text{PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$ ;  $\text{HCl}$ ; ( $c_2$ )  $\text{H}_2$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ ; ( $c_3$ )  $\text{HCO}_2\text{H}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{P}(\text{oToI})_3$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , DMF, 50°C, 24 h.
- [0279] 10. 반응식 5a에 따른 화학식 (IIa)의 본 발명의 트리페닐렌 유도체의 제조
- [0280] 1-트리플루오로메탄설포나토-2-트리메틸실릴벤젠(3 당량)을 톨루엔/아세트니트릴 중 5 mol%의  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 5 mol%의 dppf 및 4 당량의  $\text{CsF}$ 의 존재 하에 적합한 1 당량의 요오도방향족(반응식 5a 참조)와 반응시켜 화학식 (II d), (IIe) 및 (II f)의 소정의 리간드를 수득하였다.