



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년06월28일  
 (11) 등록번호 10-1634508  
 (24) 등록일자 2016년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)  
 H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 C09K 11/06 (2013.01)  
 C07F 15/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7002790(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2008년03월07일  
 심사청구일자 2015년02월02일
- (85) 번역문제출일자 2015년02월02일
- (65) 공개번호 10-2015-0031457
- (43) 공개일자 2015년03월24일
- (62) 원출원 특허 10-2009-7020222  
 원출원일자(국제) 2008년03월07일  
 심사청구일자 2013년02월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/056221
- (87) 국제공개번호 WO 2008/109824  
 국제공개일자 2008년09월12일
- (30) 우선권주장  
 60/905,758 2007년03월08일 미국(US)  
 12/044,234 2008년03월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2003073387 A  
 W02005124889 A1  
 US20030072964 A1

- (73) 특허권자  
 유니버설 디스플레이 코퍼레이션  
 미국, 뉴저지 08618, 유잉, 필립스 불바르 375
- (72) 발명자  
 공 레이몬드  
 미국 08536 뉴저지주 플레인스보로 버 코트 1  
 마 빈  
 미국 08550 뉴저지주 웨스트 윈저 테일러 코트  
 9232  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 21 항

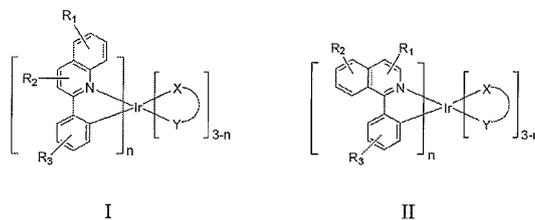
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **인광성 물질**

**(57) 요약**

본 발명은 인광성 물질 및 높은 장치 효율, 안정성 및 가공성을 갖는 장치에 관한 것이다.

**대표도** - 도3



(52) CPC특허분류

*H01L 51/50* (2013.01)

(72) 발명자

**시아 추안준**

미국 08648 뉴저지주 로렌스빌 클리브덴 코트 16

**알레인 버트**

미국 08618 뉴저지주 이왕 마스터슨 코트 543

**브룩스 제이슨**

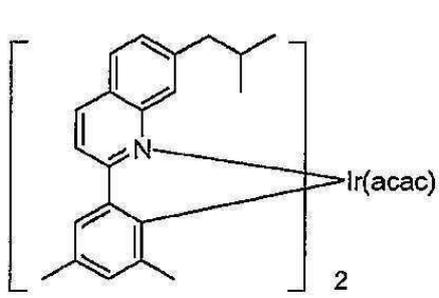
미국 19147 펜실베이니아주 필라델피아 사우스 11번  
스트리트 707

명세서

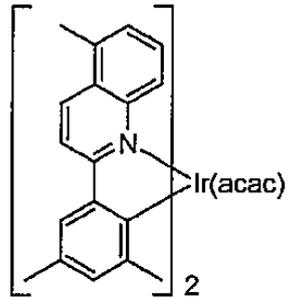
청구범위

청구항 1

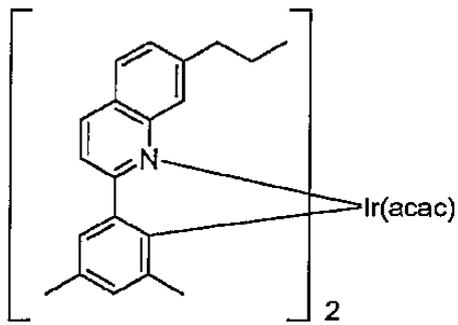
하기 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물:



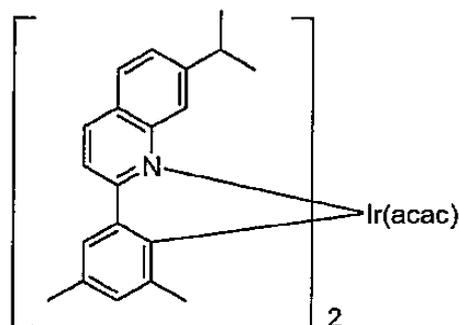
화합물 9



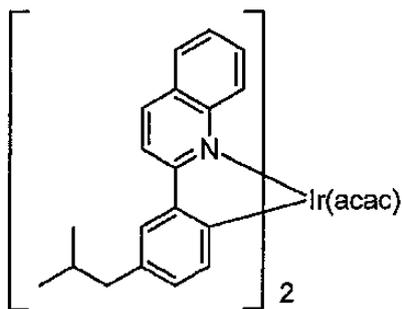
화합물 15



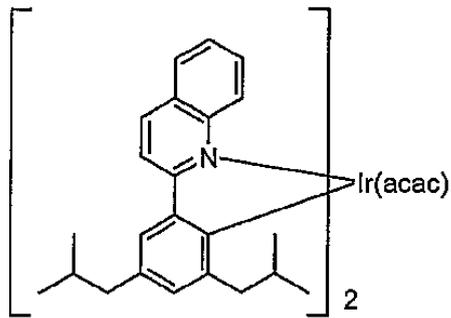
화합물 16



화합물 17



화합물 20

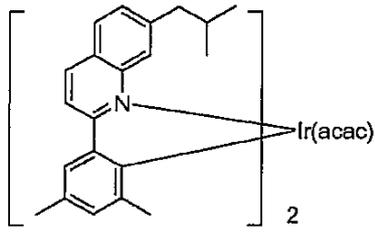


화합물 23

및

청구항 2

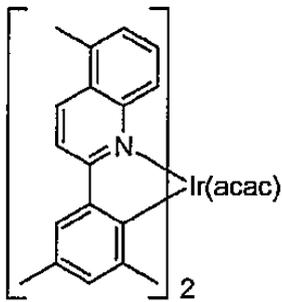
제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 9

청구항 3

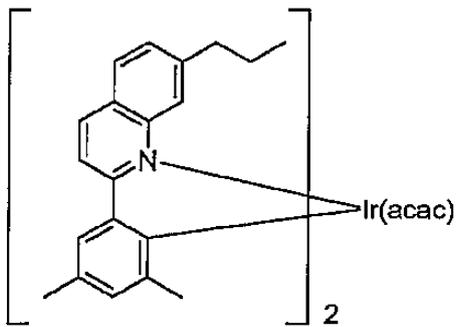
제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 15

청구항 4

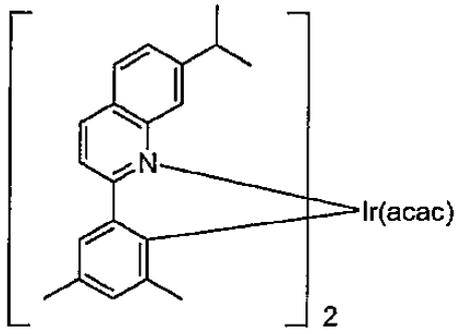
제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 16

청구항 5

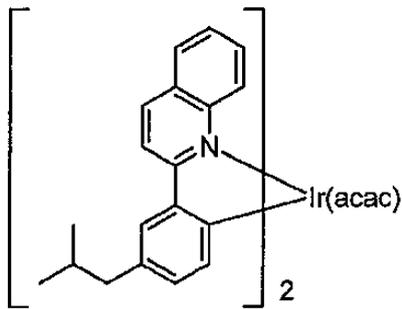
제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 17

청구항 6

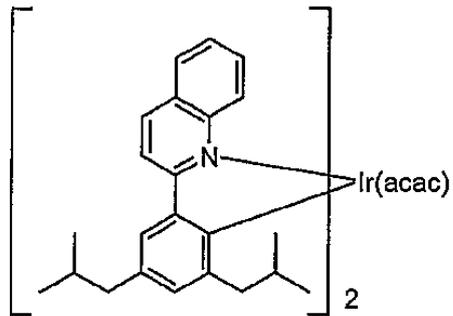
제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 20

청구항 7

제1항에 있어서, 하기 화합물인 화합물:



화합물 23

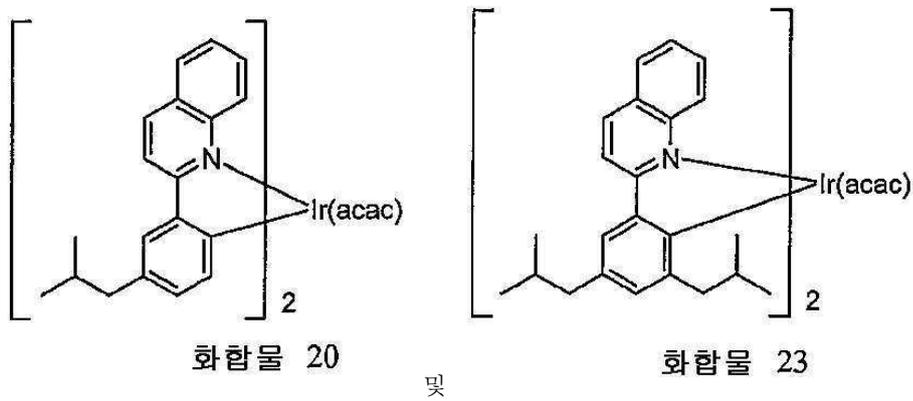
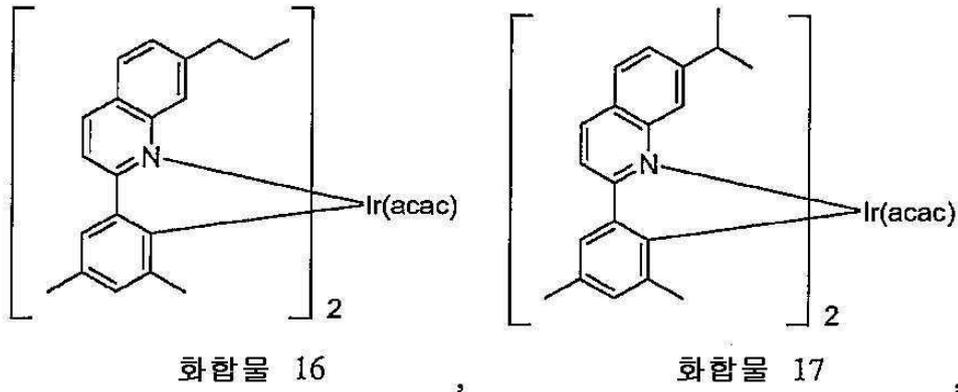
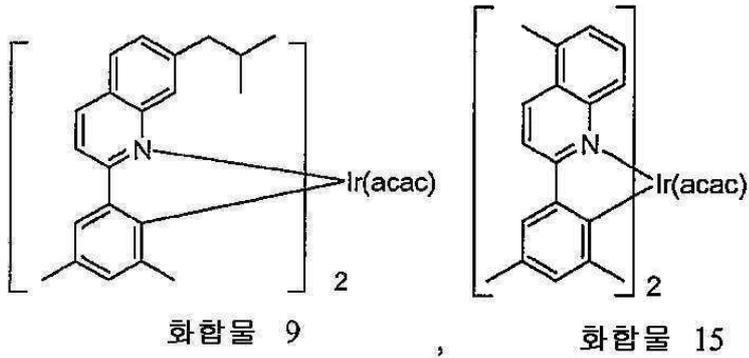
청구항 8

애노드;

캐소드; 및

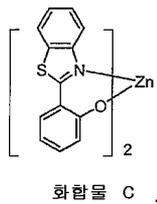
상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기 발광층

을 포함하는 유기 발광 장치로서, 상기 유기층은 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 더 포함하는 것인 장치:



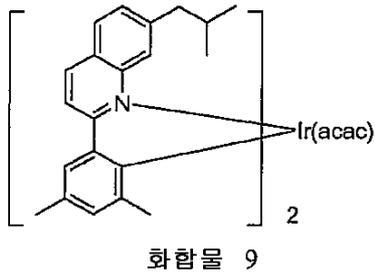
청구항 9

제8항에 있어서, 유기 발광층은 BAlq ((1,1'-비페닐)-4-올레이트)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트 N1,08)알루미늄) 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



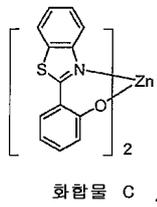
청구항 10

제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



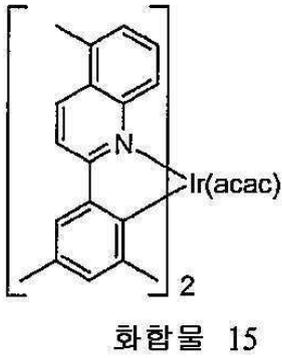
청구항 11

제10항에 있어서, 유기 발광층은 BAlq 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



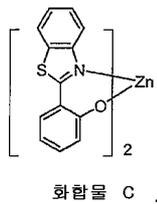
청구항 12

제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



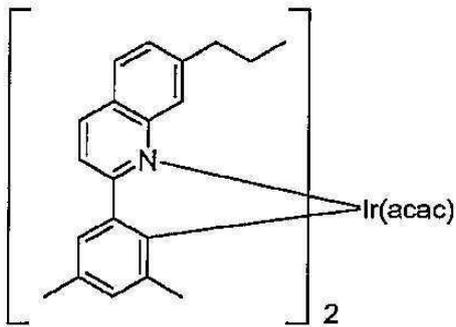
청구항 13

제12항에 있어서, 유기 발광층은 BAlq 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



청구항 14

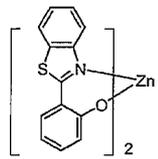
제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



화합물 16

청구항 15

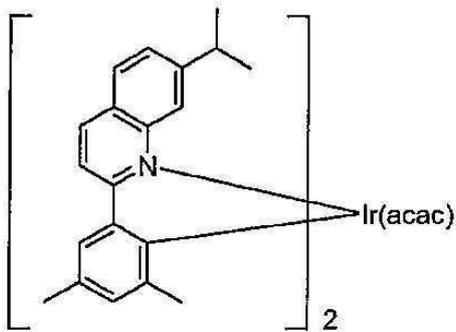
제14항에 있어서, 유기 발광층은 BA1q 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



화합물 C

청구항 16

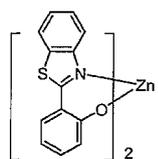
제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



화합물 17

청구항 17

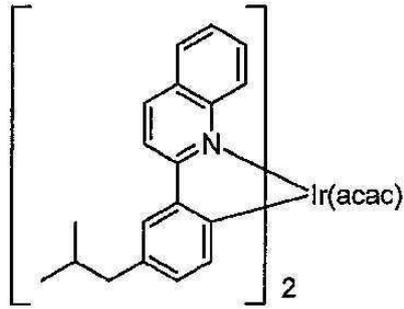
제16항에 있어서, 유기 발광층은 BA1q 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



화합물 C

청구항 18

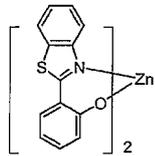
제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



화합물 20

청구항 19

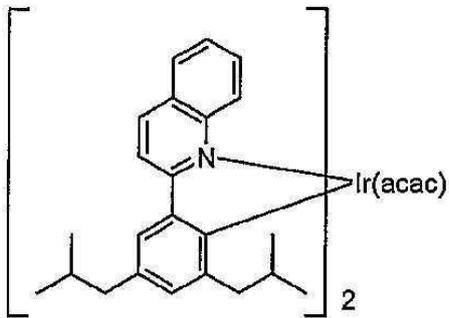
제18항에 있어서, 유기 발광층은 BA1q 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



화합물 C

청구항 20

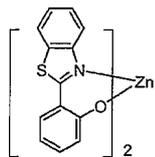
제8항에 있어서, 화합물은 하기 화합물인 장치:



화합물 23

청구항 21

제20항에 있어서, 유기 발광층은 BA1q 또는 하기 화합물 C를 더 포함하는 것인 장치:



화합물 C

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 대학-기업 연구 협약을 체결한 하기 하나 이상의 단체와 함께, 및/또는 이를 대신하여 이루어졌다:

프린스턴 유니버시티, 유니버시티 오브 서던 캘리포니아 및 유니버설 디스플레이 코퍼레이션. 상기 협약은 본 발명이 이루어진 날 및 그 이전부터 유효하고, 본 발명은 상기 협약의 범주 내에서 수행된 활동 결과로 이루어졌다.

[0002] 본 발명은 인광성 물질 및 높은 장치 효율, 안정성 및 처리성을 갖는 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 전자 디스플레이는 정보의 빠른 전달을 위한 주요 수단이다. 텔레비전 세트, 컴퓨터 모니터, 기계 디스플레이 패널, 계산기, 프린터, 무선 전화, 휴대 컴퓨터 등은 이들 매체의 특징인 속도, 다양성 및 상호작용성을 적절하게 예시하는 것들이다. 공지된 전자 디스플레이 기술 중에서, 유기 발광 장치(OLED)는 현재 여전히 많은 텔레비전 세트 및 컴퓨터 모니터에 사용되는 거대한 캐소드 레이 튜브를 구식으로 만들 수 있는 충천연, 평면 디스플레이의 개발에서 이들의 가능한 역할 때문에 상당히 흥미롭다.

[0004] 대체로, OLED는 장치 전체에 전압을 가하여 하나 이상의 층을 전계발광할 수 있게 만든 몇 개의 유기층을 포함한다(예를 들어, 문헌 [Tang, et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913 and Burroughes, et al, Nature, 1990, 347, 359] 참조). 전압을 장치 전반에 가할 때, 캐소드는 효과적으로 인접 유기층을 환원시키고(즉, 전자 주입), 애노드는 인접 유기층을 효과적으로 산화시킨다(즉, 홀 주입). 홀과 전자는 장치를 가로질러 이들 각각에 반대로 하전된 전극을 향해 이동한다. 홀과 전극이 동일 분자 상에서 만나는 경우, 재조합이라는 것이 일어나서 엑시톤이 형성된다. 발광성 화합물에서 홀과 전극의 재조합은 방사선 방출을 수반하여 전계발광이 일어난다.

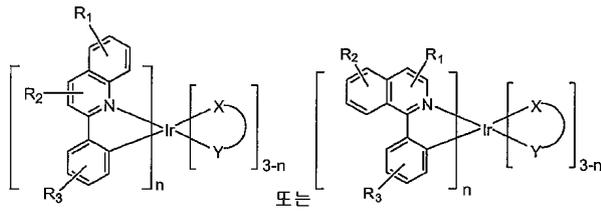
[0005] 홀과 전자의 스핀 상태에 따라서, 홀 및 전자 재결합에 의해 생성된 엑시톤이 삼중항 또는 단일항 스핀 상태를 가질 수 있다. 단일항 여기에 의한 발광은 형광을 일으키고, 삼중항 여기에 의한 발광은 인광을 일으킨다. 통계적으로, OLED에서 통상 사용되는 유기 물질에 있어서, 엑시톤의 1/4은 단일항이고, 나머지 3/4는 삼중항이다(예를 들어, 문헌 [Baldo, et al., Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422]을 참조한다). 실제 전기-인광성 OLED를 제작하는데 사용할 수 있는 인광성 물질이 존재한다는 발견(U.S. 특허 제6,303,238호)과, 이후에, 이러한 전기-인광성 OLED가 최대 100%의 이론적 양자 효율(즉, 삼중항 및 단일항 양자 모두를 획득)을 가질 수 있다는 설명이 있을 때까지, 가장 효율적인 OLED는 대체로 형광발광하는 물질을 주성분으로 하였다. 형광 물질은 단지 25%의 최대 이론적 양자 효율(여기서 OLED의 양자 효율은 홀과 전자가 재결합하여 발광을 일으키는 효율을 의미함)로 발광하는데, 인광성 방출의 바닥 상태 전이에 대한 삼중항은 정식으로 스핀 금지 과정이다. 전기-인광성 OLED는 현재 전기-형광 OLED와 비교하여 우수한 총 장치 효율을 갖는 것으로 확인되었다(예를 들어, 문헌 [Baldo, et al., Nature, 1998, 395, 151 및 Baldo, et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75(3), 4] 참조).

[0006] 단일항-삼중항 상태 혼합을 초래하는 강력한 스핀-궤도 커플링으로 인해, 중금속 착체는 종종 실온에서 이러한 삼중항으로부터 효과적으로 인광 발광을 나타낸다. 따라서, 이러한 착체를 포함하는 OLED는 75% 보다 높은 내부 양자 효율을 갖는 것으로 확인되었다(Adachi, et al., Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904). 일정한 유기금속 이리듐 착체가 강력한 인광성을 갖는 것으로 보고되었고(Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 2001, 40, 1704), 녹색에서 적색 스펙트럼으로 발광하는 효과적인 OLED가 이러한 착체들로부터 제조되었다(Lamansky, et al., J. Am. Chem. Soc, 2001, 123, 4304). 이리듐 착체를 함유하는 적-발광 장치는 U.S. 특허 제6,821,645호에 따라 제조되었다. 인광성 중금속 유기금속 착체 및 이의 개별 장치는 또한 국제 공개 특허 출원 WO 00/57676, WO 00/70655, 및 WO 01/41512; U.S. 공개 출원 제2006/0202194호 및 제2006/0204785호; 및 U.S. 특허 제7,001,536호; 제6,911,271호; 제6,939,624호; 및 제6,835,469호의 주제이기도 하였다.

[0007] 효과적인 중금속 인광체의 최근 발견 및 그에 따른 OLED 기술의 진보에도 불구하고, 장치에서의 높은 효율성에 대한 요구는 여전히 존재한다. 전력을 덜 사용하고 수명이 보다 긴 더욱 밝은 장치의 제작은 새로운 디스플레이 기술의 발전에 기여하게 되고 평면 상의 충천연 전자 디스플레이를 향한 최근의 목적을 실현시키는데 도움이 될 것이다. 본 명세서에서 기술하는 인광성 유기금속 화합물, 및 이를 포함하는 장치는 이러한 목적 및 다른 요구를 충족하는데 도움이 된다.

[0008] -본 발명의 요약-

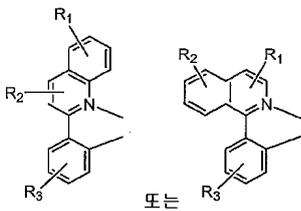
[0009] 일 구체예에서, 이리듐 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



[0010]

[0011] 상기 식에서, n은 1, 2 또는 3이고; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 또는 알킬 또는 아릴의 단일치환, 2치환, 3치환, 4치환 또는 5치환기이고; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 하나 이상은 4 이상의 탄소 원자를 함유하는 분지형 알킬이고, 여기서 분지화는 벤질 위치보다 먼 위치에서 발생하며; X-Y는 보조 리간드이다. 상기 분지형 알킬은 이소부틸 기일 수 있다. X-Y 리간드는 acac일 수 있다. 구체적으로 예시적인 화합물을 또한 제공한다.

[0012] 다른 구체예에서, 화합물은 하기 화학식을 갖는 리간드를 포함한다:



[0013]

[0014] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 또는 알킬 또는 아릴의 단일치환, 2치환, 3치환, 4치환 또는 5치환기이고; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 하나 이상은 4 이상의 탄소 원자를 함유하는 분지형 알킬이고, 여기서 분지화는 벤질 위치보다 먼 위치에서 일어난다. 상기 리간드는 원자 수가 40보다 많은 금속, 예를 들어, Ir에 배위결합될 수 있다.

[0015] 또 다른 구체예에서, 특정 화합물, 예를 들어, 화합물 1~24를 제공한다.

[0016] 또 다른 구체예에서, 유기 발광 장치는 애노드, 캐소드, 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 유기 발광층을 포함한다. 유기 발광층은 상기 제공된 화합물을 하나 이상 포함한다. 상기 유기 발광층은 예를 들어, 화합물 C 또는 BA1q를 더 포함할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 도 1은 개별 전자 수송층, 홀 수송층 및 발광층을 비롯하여 다른 층을 갖는 유기 발광 장치를 도시한 도면이다.  
 도 2는 개별 전자 수송층을 갖지 않는 인버티드 유기 발광 장치를 도시한 도면이다.  
 도 3은 이리듐 화합물의 예를 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 도 1은 유기 발광 장치(100)를 도시한 도면이다. 도면들을 일정 비율로 도시할 필요는 없다. 장치(100)는 기판(110), 애노드(115), 홀 주입층(120), 홀 수송층(125), 전자 차단층(130), 발광층(135), 홀 차단층(140), 전자 수송층(145), 전자 주입층(150), 보호층(155) 및 캐소드(160)를 포함할 수 있다. 캐소드(160)는 제1 전도층(162) 및 제2 전도층(164)을 갖는 화합물 캐소드이다. 장치(100)는 기술된 층을 순서대로 배치시켜 제작할 수 있다. 이들 다양한 층과 예시 물질의 특성 및 기능은 US 특허 제7,279,704호의 컬럼 6-10에 구체적으로 기술되어 있으며, 이를 참조하여 본 발명에 포함시킨다.

[0019] 도 2는 인버티드 OLED 200을 도시한 도면이다. 이 장치는 기판(210), 캐소드(215), 발광층(220), 홀 수송층(225) 및 애노드(230)를 포함한다. 장치(200)는 순서대로, 기술된 층을 배치하여 제작할 수 있다. 가장 일반적인 OLED 구조는 애노드 위에 캐소드를 배치하는 것이고, 장치(200)는 애노드(230) 아래에 캐소드(215)가 배치되어 있기 때문에, 장치(200)는 "인버티드" OLED라고 할 수 있다. 장치(100)에 대해 기술된 것과 유사한 물질을 장치(200)의 상응하는 층에서 사용할 수 있다. 도 2는 장치(100)의 구조에서 어떻게 일부층을 생략할 수 있는지



는 이에 제한되는 것은 아니고, 2-(1-나프틸)벤즈옥사졸, 2-페닐벤즈옥사졸, 2-페닐벤조티아졸, 쿠마린, 티에닐 피리딘, 페닐피리딘, 벤조티에닐피리딘, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티에닐피리딘, 톨릴피리딘, 페닐이민, 비닐피리딘, 아릴퀴놀린, 피리딜나프탈렌, 피리딜피롤, 피리딜이미다졸, 페닐인돌 및 이의 유도체를 포함한다. 적절한 두자리 리간드는 또한, U.S. 특허 제7,001,536호; 제6,911,271호; 제6,939,624호; 및 제6,835,469호에 제공되어 있다.

[0027] 다른 구체예에서, X 및 Y는 각각 단일자리(monodentate) 리간드일 수 있는데, 다시 말해서, 하나의 원자를 통해서 금속 원자에 배위결합할 수 있는 임의의 리간드일 수 있다. 다양한 단일자리 리간드가 당분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 다양한 적절한 예가 상기 문헌 [Cotton and Wilkinson]에 제공되어 있다. 일 구체예에서, 단일자리 리간드는 F, Cl, Br, I, CO, CN, CN(R<sup>4</sup>), SR<sup>4</sup>, SCN, OCN, P(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, P(OR<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>4</sup>)<sub>3</sub>, NO, N<sub>3</sub>, 또는 하나 이상의 치환기 X로 임의 치환된 질소 함유 복소환을 포함할 수 있다. 각각의 R<sup>4</sup>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 아릴, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 헤테로아릴이다. R<sup>4</sup>는 하나 이상의 치환기 X로 임의 치환되며, 여기서 각각의 X는 독립적으로 H, F, Cl, Br, I, R<sup>5</sup>, OR<sup>5</sup>, N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, P(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, P(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, POR<sup>5</sup>, PO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, PO<sub>3</sub>R<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, Si(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>, B(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, B(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>C(O)R<sup>5</sup>, C(O)OR<sup>5</sup>, C(O)N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SOR<sup>5</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, 또는 SO<sub>3</sub>R<sup>5</sup>이다. 각각의 R<sup>5</sup>는 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 퍼할로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 알키닐, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 아릴 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> 헤테로아릴이다. 본 명세서에서 사용하는 어구 "질소 함유 복소환"은 하나 이상의 질소 원자를 함유하는 임의의 복소환 기를 의미한다. 질소 함유 복소환은 포화되거나 또는 불포화될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니고 피리딘, 이미다졸, 피롤리딘, 피페리딘, 모르폴린, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피롤, 1,3,4-트리아졸, 테트라졸, 옥사졸, 티아졸 및 이의 유도체를 포함한다. 추가 구체예에서, X 및 Y 중 하나는 중성 단일자리 리간드이고, X 및 Y 중 다른 하나는 단일 음이온성인데, 즉, X 및 Y는 조합 전하가 (-1)이다. 예를 들어, X는 클로로일 수 있고, Y는 피리딜일 수 있다.

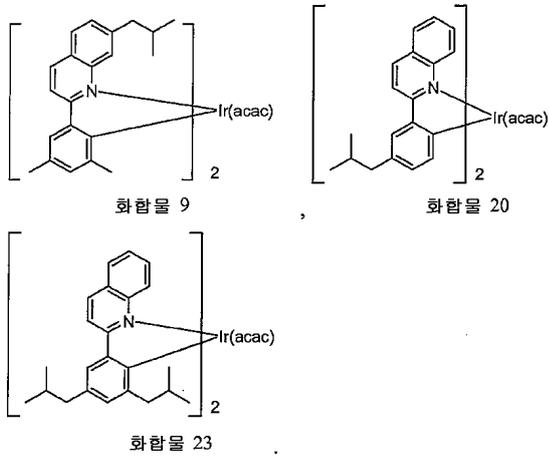
[0028] 제공된 화합물 중 일부는 하나 이상의 두자리 페닐퀴놀리네이트(pq) 리간드를 포함한다. 본 명세서에서 사용하는 용어 페닐퀴놀리네이트, 또는 pq는 치환 및 비치환된 리간드 둘 모두를 의미하는 것이고, 배위 결합된 pq 리간드의 수(n)는 1, 2 또는 3일 수 있다. 일 구체예에서, 화합물은 m-1 pq 리간드(여기서, m은 금속의 공식적인 전하임)를 포함하거나, 또는 일 구체예에서는 2 pq 리간드를 포함한다. 페닐퀴놀리네이트 리간드는 상기 정의한 바와 같이 치환기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>으로 치환될 수 있다. 치환기의 임의 조합이 적절하다. 인접 위치한 치환기는 함께, 리간드에 융합된 4원 내지 7원 환형 기를 포함할 수 있다. 예를 들어, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 또는 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 쌍은 융합된 환형 기를 포함할 수 있다. 어구 "융합된 환형 기"는 추가의 환형 기와 하나 이상의 결합을 공유하는 환형 기를 의미한다. pq 리간드는 융합된 환형 기의 치환기를 임의의 수로 가질 수 있다. 융합된 환형 기 및 융합된 환형 기에 관여하지 않는 나머지 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>의 임의 가능한 조합을 고려할 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용하는 용어 "알킬"은 선형, 분지형 및 환형 알킬 기를 포함한다. 일 구체예에서, 알킬 기는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기이다. 예시적인 알킬 기는 이에 제한되는 것은 아니고, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 시클로헥실 및 노르보닐을 포함한다. 일 구체예에서, 화합물은 분지형 아릴을 포함하고, 여기서 분지화는 벤질 위치보다 먼 위치에서 발생한다. 벤질 위치는 아릴 고리에 직접 부착된 탄소이다. 따라서, 이 구체예에서, 알킬쇄는 분지화가 시작될 때까지 2 이상의 탄소에 대해서 아릴 고리로부터 선형으로 돌출된다. 분지형 알킬은 예를 들어, 이소부틸 기일 수 있다.

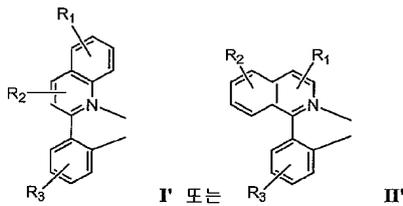
[0030] 본 명세서에서 사용하는 용어 "헤테로알킬"은 하나 이상이 헤테로원자 예컨대 O, S 또는 N을 포함하는 알킬기를 의미한다. 헤테로알킬 기는 또한 불포화를 포함할 수 있다. 예시적인 헤테로알킬 기는 이에 제한되는 것은 아니나, 피롤리디닐, 피페리디닐 및 모폴리닐을 포함한다. 용어 "퍼할로알킬"은 할로젠으로 치환된 알킬 기를 의미한다. 예시적인 퍼할로알킬 기는 이에 제한되는 것은 아니고, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸 및 펜타플루오로에틸을 포함한다. "알케닐" 기는 하나 이상의 이중 결합을 갖는 알킬 기를 의미하고, "알키닐" 기는 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 알킬 기를 의미한다. "아릴" 기는 임의의 단환 또는 다환 방향족 기일 수 있으며, "헤테로아릴"은 하나 이상의 헤테로원자 예컨대 O, S 또는 N 등을 포함하는 아릴 기를 의미한다. 아릴 기는 약 3 내지 약 40개의 탄소 원자를 가질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니고, 페닐, 4-메틸페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 펜안트릴을 포함한다. 헤테로아릴 기는 이에 제한되는 것은 아니고, 피리딜, 인돌릴, 벤조티오펜 및 퀴놀리

닐을 포함한다. 본 명세서에서 사용하는 "아미노" 기는 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴아미노 및 디아릴아미노 기를 포함한다. 예시적인 아미노 기는 이에 제한되는 것은 아니며, NH<sub>2</sub>, 메틸아미노, 디메틸아미노, 페닐아미노 및 디페닐아미노를 포함한다. "할로" 기는 예를 들어, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 포함하는 할로겐이다.

[0031] 화학식 I 또는 II의 화합물의 구체적인 예는 하기 화합물을 포함한다:



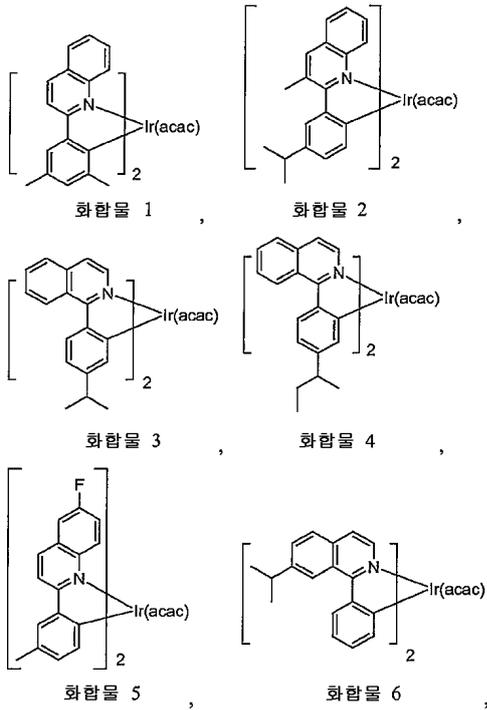
[0032] 다른 구체예에서, 리간드를 포함하는 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



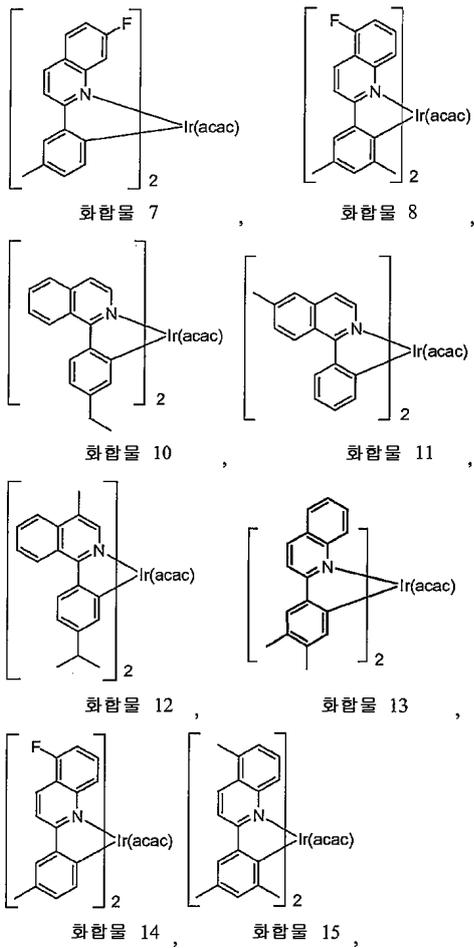
[0034] 상기 식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소, 또는 알킬 또는 아릴의 단일치환, 2치환, 3치환, 4치환 또는 5치환기이고; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub> 중 하나 이상은 4 이상의 탄소 원자를 함유하는 분지형 알킬이며, 여기서 분지화는 벤질 위치보다 먼 위치에서 발생한다.

[0035] 일 구체예에서, 상기 리간드는 원자수가 40보다 많은 금속에 배위결합한다. 상기 금속은 2족 및 3족 전이 금속, 란탄계, 악티니드계, 주족 금속, 알칼리 금속 및 알칼리토 금속을 포함하는 임의의 금속 원자일 수 있다. 중금속은 열 안정성 및 우수한 인광성을 제공할 수 있다. 2족 전이 금속은 Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag 및 Cd 중 임의의 것을 포함할 수 있고, 3족 전이 금속은 La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au 및 Hg 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 주족 금속은 예를 들어, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi 및 Po를 포함한다. 일 구체예에서, M은 Ir, Os, Pt, Pb, Re 또는 Ru이다. 다른 구체예에서, 금속 원자는 Ir이다. 금속 원자 M은 m으로 표시되는 임의의 공식 전하를 가질 수 있다. 일 구체예에서, 공식 전하는 양성 예컨대 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+, 7+ 또는 8+이다. 일 구체예에서, 공식 전하는 1+ 보다 크다. 다른 구체예에서, 공식 전하는 2+ 보다 크다. 다른 구체예에서, 공식 전하는 3+일 수 있다.

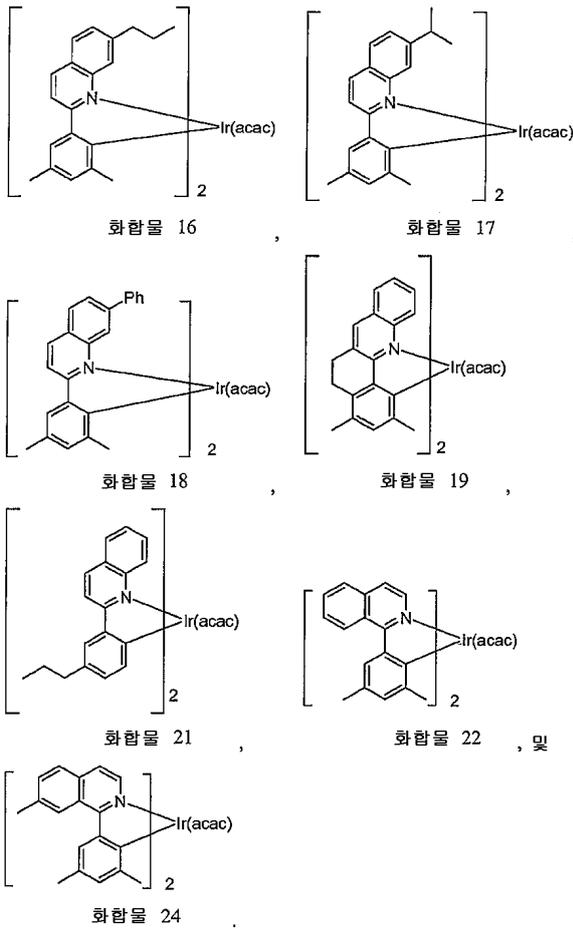
[0037] 다른 구체예에서, 화합물은 하기 화합물들로 이루어진 군에서 선택된다:



[0038]



[0039]



[0040]

[0041]

제공된 화합물 중 일부는 축광성(photoluminescent)일 수 있다. 일 구체예에서, 상기 화합물은 예를 들어, 인광성 발광으로 발생하는 발광성을 상당 부분 갖는 효과적인 인광체이다. 일 구체예에서, 상기 발광은 적색이거나 또는 적색빛을 띤다. 발광 색상은 축광 스펙트럼으로부터 측정할 수 있다. 약 550 내지 약 700 nm의 발광 최대값은 적색 또는 적색 빛 발광을 나타낼 수 있다.

[0042]

보다 낮은 파장에서 최대값은 녹색 또는 청색 발광을 나타낼 수 있다. 또한, 발광 색상은 색상 인덱스 좌표 x 및 y로 기술할 수 있다(Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) 1931 standard 2-degree observer; 예를 들어, 문헌 [Shoustikov, et al., IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1998, 4, 3; Dartnall, et al., Proceedings of the Royal Society of London B, 1983, 220, 115; Gupta, et al., Journal of Photochemistry, 1985, 30, 173; Colorimetry, 2.sup.nd ed., Publication CIE 15.2-1986 (ISBN 3-900-734-00-3)] 참조). 예를 들어, 적색을 발광하는 화합물은 x 좌표가 약 0.5 내지 약 0.8이고, y 좌표는 약 0.2 내지 약 0.5일 수 있다.

[0043]

제공된 일부 화합물은 이롭게는 보다 포화된 색조, 특히 적색을 발광할 수 있다. 다시 말해서, 상기 화합물들은 색도 다이어그램의 외부 곡선을 따라 하강하는 순수한 스펙트럼 색상에 보다 가까운 색상을 발광할 수 있는데, 즉, 단일 광파장에 의해 생성되는 색상이다. 상기 화합물은 다른 비교 화합물보다 협소한 발광성을 나타낼 수 있다. 다르게, 상기 화합물은 디스플레이용 산업 표준 색상에 근접하는 발광 프로파일을 나타낼 수 있다.

[0044]

상기 화합물을 제조하는 방법을 또한 제공한다. 바람직한 치환기를 갖는 페닐퀴놀리네이트 리간드(L)는 바람직한 치환기를 갖는 페닐 보론산을 역시 바람직한 치환을 갖는 클로로퀴놀린(예를 들어, 2-클로로퀴놀린, 3-클로로이소퀴놀린 또는 2-클로로이소퀴놀린)과 커플링시키는 일반적인 과정을 사용하여 제조할 수 있다. 커플링 과정은 예를 들어, 팔라듐(II) 존재하에 Suzuki 존재하에서 수행할 수 있다(예를 들어, 문헌 [Miyaura, et al., Chem. Rev. 1995, 2457] 참조). 퀴놀린(또는 이소퀴놀린) 및 보론산 출발 물질은 상업적 공급원에서 얻거나 또는 당분야에서 공지된 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들어, 3-클로로이소퀴놀린은 문헌 [Haworth, R. D., et al., J Chem. Soc, 1948, 777]에 기술된 과정에 따라 제조할 수 있다.

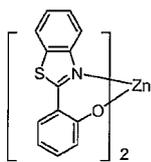
[0045]

바람직한 치환기를 갖는 페닐퀴놀린 리간드(L)는 예를 들어, 금속 할라이드 착체와 리간드를 접촉시켜 금속 원

자에 배위결합시킬 수 있다. 금속 할라이드 착체는 하나 이상의 할라이드 리간드에 배위결합된 하나 이상의 금속을 포함하는 화합물을 포함한다. 금속 할라이드 착체는 화학식  $M(Q)_q$ 인 것일 수 있으며, 여기서 Q는 할라이드 리간드이고 q는 할라이드 리간드의 수이다. 예를 들어, q는 약 2 내지 약 6일 수 있다. 이리듐 함유 화합물의 제조를 위해서, 금속 할라이드 착체는  $IrCl_3$ 일 수 있다. 이러한 금속 할라이드 착체 및 다른 금속 할라이드 착체는 당분야에 공지되어 있으며 시판되고 있다. 충분한 시간과 조건하에서, 접촉을 통해 페닐퀴놀린 리간드 L 및 할라이드의 혼합 배위 결합을 갖는, 금속 함유 중간체를 형성시킬 수 있다. 일 구체예에서, 중간체의 금속 원자는 하나 이상의 L에 배위 결합할 수 있다. 다른 구체예에서, 중간체의 금속 원자는 2 L을 배위결합시킬 수 있다. 추가 구체예에서, 중간체는 예를 들어, 하나 이상의 금속 원자 및 브릿징 할라이드 리간드를 포함하는 다핵일 수 있다. 금속 할라이드 착체가  $IrCl_3$ 인 경우, 금속 함유 중간체는 예를 들어, 구조  $L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$ 를 갖는 이리듐 이량체 착체일 수 있다. 브릿징 할라이드를 포함하는, 중간체의 임의의 나머지 할라이드 리간드는 예컨대 화학식 I 또는 II에서 X 및 Y로 표시되는, 하나 이상의 보조 리간드로 리간드 치환하여 치환할 수 있다. 예를 들어, 염기 존재하의 2,4-펜탄디온은 금속 함유 중간체 중 배위 결합된 할라이드 리간드를 교체하여 아세틸아세토네이트 착체를 형성할 수 있다. 예시적인 화합물의 합성 과정은 실시예에 제공한다.

[0046] 제공된 화합물의 일부는 유기 발광 장치의 이미터로서 사용할 수 있다. 따라서, 화합물은 이러한 장치의 발광층(즉, 주로 광을 방출하는 층)에 존재할 수 있다. 발광층은 예를 들어, 제공되는 하나 이상의 화합물로 실질적으로 구성된 층일 수 있다. 제공되는 일부 화합물은 도핑제로서 존재할 수 있다. 예를 들어, 발광층은 제공되는 하나 이상의 화합물로 도핑된 호스트 물질을 포함할 수 있다. 호스트 물질은 OLED의 발광층에 적절한 유기 및 유기금속 화합물을 포함하는 임의의 화합물을 포함할 수 있다. 예시적인 유기 호스트 물질은 이에 제한되는 것은 아니고, BCP(바토쿠프로인 또는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린), CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸 비페닐), OXD7(1,3-비스(N,N-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸), TAZ(3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸), NPD(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐), CuPc(구리 프탈할로시아닌),  $Alq_3$ (알루미늄 트리(8-히드록시퀴놀레이트)) 및 BA1q((1,1'-비페닐)-4-올레이트)비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트 N1,08)알루미늄)을 포함한다. 발광 화합물 이외에 발광층에 포함될 수 있는 다른 물질은 Irppy(트리스(2-페닐피리디네이트-N,C2')이리듐(III)), FIrpic(비스(2-(4,6-디플루오로페닐)피리디네이트-N,C2')이리듐(III)(피콜리네이트)), 및 U.S. 특허 제7,001,536호; U.S. 특허 제6,911,271호; 및 제6,939,624호에 기술된 것과 같은 다른 금속 착체를 포함한다. 도핑제로서, 제공된 일부 화합물은 발광층, 예컨대 호스트 물질에, 약 1~약 20 중량%, 약 5~약 15 중량%, 약 5~약 10 중량% 또는 다른 유사 범위로 존재할 수 있다.

[0047] 일 구체예에서, 도핑제 및 호스트의 특정 조합물을 제공한다. 예를 들어, 유기 발광층은 BA1q 또는 하기 화합물 C를 포함할 수 있다:



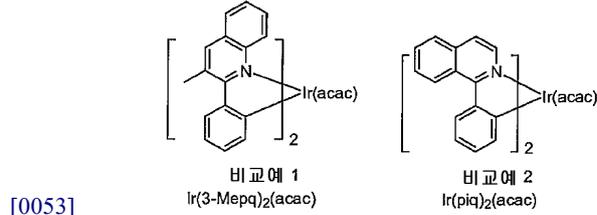
화합물 C

[0048] 일 구체예에서, 유기 발광층은 화합물 1 및 화합물 C를 포함한다. 다른 구체예에서, 유기 발광층은 화합물 9 및 화합물 C를 포함한다. 또 다른 구체예에서, 유기 발광층은 화합물 22 및 BA1q를 포함한다. 다른 구체예에서, 유기 발광층은 화합물 24 및 BA1q를 포함한다.

[0050] 따라서, 다른 구체예에서, 조성물은 제공된 화합물을 하나 이상 포함한다. 일 구체예에서, 조성물은 제공된 하나 이상의 화합물 및 OLED에서 사용하기 적합한 추가 화합물을 포함한다. 예를 들어, 추가 화합물은 상기 언급한 임의의 호스트 물질을 포함할 수 있다. 또한, 추가 화합물은 다른 이미터 또는 금속 착체, 예컨대 FIrpic, Irppy 및 상기 언급한 다른 착체를 포함할 수 있다.

[0051] 제공된 화합물을 하나 이상 포함하는 장치는 공지된 장치와 비교하여 우수한 특성을 갖게 된다. 예를 들어, 높은 외부 양자 및 시감 효율을 본 발명의 장치에서 얻을 수 있다. 장치 수명도 보고된 일부의 가장 안정한 형광 장치보다 대체로 양호하거나, 또는 적어도 그에 필적할만하다.

[0052] 하기 표 1은 예시적인 화합물을 사용한 장치와 비교예 1 및 2를 사용한 장치에 대한 데이터를 제공한다.



[0053]

표 1

도핑제	Tsub1 at 0.24 A/s (°C)	EML 도핑제 %	λ max	FWHM (nm)	CIE	At 10 mA/cm <sup>2</sup>				T <sub>90%</sub> at 40 mA/cm <sup>2</sup> (hr)			70°C 수명 비교 (L <sub>90%</sub> (T <sub>90%</sub> ) at 70°C (x10 <sup>4</sup> ))
						V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	LE:EQE	L <sub>0</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	RT	70°C	
비교예 1	206	12	622	94	0.65 0.35	8.1	14.3	14	1.01	4817	991	60	1.39
비교예 2	229	9	630	84	0.68 0.32	9.1	11.1	15	0.72	3808	1200	180	2.61
1	192	12	622	66	0.67 0.33	8.8	18.3	17.7	1.03	6382	n.m.	73	2.97
2	220	12	634	82	0.68 0.32	8.9	9.6	13.5	0.71	3308	n.m.	127	1.39
3	200	12	632	80	0.68 0.32	8.8	10.8	15.6	0.69	3784	n.m.	145	2.08
4	186	12	630	82	0.68 0.32	9.49	11.07	16	0.69	3852	n.m.	132	1.96
5	206	12	626	82	0.66 0.33	8.8	14.6	16.1	0.91	5175	n.m.	55	1.47
6	207	12	628	86	0.67 0.32	9	11.2	15.3	0.73	4007	n.m.	127	2.04
7	202	12	628	83	0.66 0.34	8.6	14.3	14	1.02	4877	n.m.	127	3.02
8	177-185	12	636	70	0.69 0.31	8.6	9.8	14.6	0.67	3390	n.m.	38	0.44
9	163-172	12	618	61	0.66 0.34	9.2	23.5	18.8	1.25	7992	n.m.	60	3.83
13	211	12	618	78	0.65 0.35	9.1	20.1	17.2	1.17	6865	n.m.	52	2.45
14	212	12	632	80	0.67 0.33	9.6	7.9	10.1	0.78	2810	n.m.	32	0.25
15	217	12	622	66	0.665 0.333	8.9	18.6	17.5	1.06	6411	n.m.	40	1.64
16	186	12	618	65	0.658 0.340	9.8	22.4	18.7	1.20	7593	n.m.	10.6	0.61
20	210	12	620	79	0.655 0.347	8.7	16.8	15.4	1.09	6026	n.m.	80	2.91
22	210	12	637	86	0.693 0.304	9.5	9.8	17.5	0.56	3277	n.m.	80	0.86
24	218	12	635	66	0.691, 0.306	8.9	11.5	19.0	0.61	3894	n.m.	90	1.36

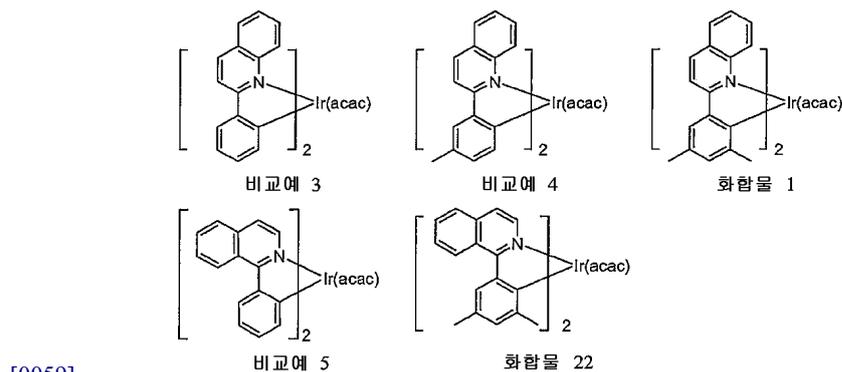
[0054]

[0055] n.m. = 측정 안함

[0056] 상기 표 1에 도시한 바와 같이, 몇몇 예시 화합물이 비교예보다 우수하거나, 또는 적어도 이에 필적하는 수명 및 효율을 나타낸다는 것을 증명하였다. 예를 들어, 화합물 1의 LE 및 EQE는 (0.67, 0.33)의 CIE에서 각각 18.3 cd/A 및 17.7%이다. LE:EQE 비율은 1.03인데, 이는 단지 약하게만 보다 적색(0.68, 0.32)인 비교예 2(LE:EQE = 0.72)에 비하여 상당히 높은 것이다. 70°C 수명 비교 결과 비교예 2에 비하여 화합물 1이 보다 안정하였다. 화합물 1은 지금까지 산업 분야에서 가장 진한 적색 이미터이다.

[0057] 일부 예시적인 화합물은 또한 예시 화합물의 협소한 발광 프로파일로 인해 유사한 CIE 좌표(0.65-0.66, 0.34-0.35)에서 비교예 1에 비하여 LE:EQE 비율이 높았다. 예를 들어, 화합물 9는 비교예 1에 비하여 보다 진한 적색 CIE를 갖지만, 화합물 9의 LE:EQE 비율은 1.25로서, 이는 비교예 1(1.01)보다 상당히 높은 것이다.

[0058] 하기 표 2는 예시 화합물을 사용한 장치 및 비교예를 사용한 장치에 대한 데이터를 나타낸다.



[0059]

표 2

도핑제	T <sub>subl</sub> at 0.24 Å/s (°C)	λ <sub>max</sub>	FWHM (nm)	CIE	At 10 mA/cm <sup>2</sup>				L <sub>0</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	T <sub>80%</sub> at 40 mA/cm <sup>2</sup> (hr)	
					V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	LE/EQE		RT	70°C
비교예 3	200-210	602	78	0.61 0.38	8.5	27.1	16.6	1.63	9370	200	n.m.
비교예 4	237	618	78	0.65 0.34	8	9.8	8.8	1.11	3622	530	n.m.
1	192	622	66	0.67 0.33	8.8	18.3	17.7	1.03	6382	n.m.	73
비교예 5	229	632	84	0.66 0.32	8.8	10.6	15.2	0.70	3757	n.m.	240
22	210	637	66	0.693 0.304	9.5	9.8	17.5	0.56	3277	n.m.	80

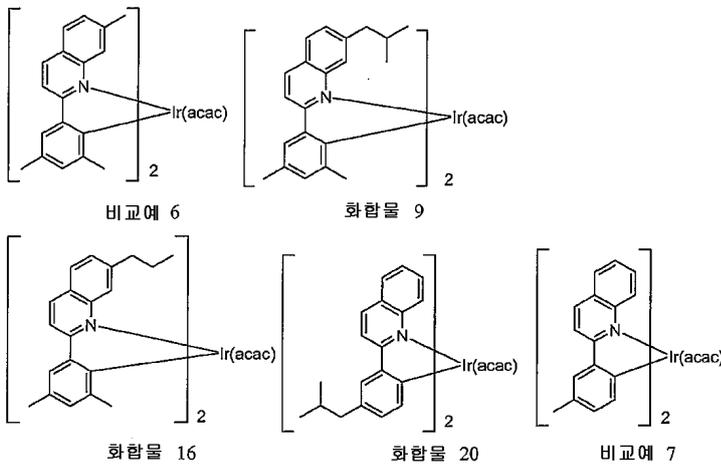
[0060]

[0061]

하기 표 2에 나타난 바와 같이, 화합물 1은 비교예 3 및 4에 비하여 낮은 승화 온도, 높은 효율 및 협소한 발광성을 갖는다. 유사하게, 화합물 22는 비교예 5에 비하여 낮은 승화 온도, 높은 효율 및 낮은 발광성을 갖는다.

[0062]

분지형 알킬 치환기를 갖는 화합물이 특히 유용할 수 있다. 적색 화합물 상의 분지형 알킬 치환기는 선형대, 효율 및 수명을 개선시키는 것으로 보인다. 표 3은 분지형 알킬 치환기를 갖는 화합물을 포함하는 예시 화합물을 사용한 장치, 및 비교예를 사용한 장치에 대한 데이터이다.



[0063]

표 3

도핑제	T <sub>subl</sub> at 0.24 Å/s (°C)	λ <sub>max</sub>	FWHM (nm)	CIE	At 10 mA/cm <sup>2</sup>				L <sub>0</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	T <sub>80%</sub> at 40 mA/cm <sup>2</sup> (hr)	
					V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	LE/EQE		RT	70°C
비교예 6	190	618	64	0.66 0.34	8.7	20	16.8	1.19	7014	n.m.	31
9	198	618	61	0.66 0.34	9.2	23.5	18.8	1.25	7992	n.m.	80
16	186	618	65	0.658 0.340	9.8	22.4	18.7	1.20	7593	n.m.	10.6
20	210	620	79	0.655 0.347	8.7	16.8	15.4	1.09	6026	n.m.	80
비교예 7	237	618	78	0.65 0.34	8	9.8	8.8	1.11	3622	530	n.m.

[0064]

[0065]

표 3에 도시한 바와 같이, 이소퀴놀린 또는 페닐 고리 상의 이소부틸 치환기는 효율을 높이고 수명을 연장시킨다. 이소퀴놀린 7 위치 상의 메틸 및 n-프로필 치환기와 비교하여, 이소부틸 치환기는 발광 최대값을 유지시켰다. 하지만, 스펙트럼은 메틸 또는 n-프로필 치환기보다 협소하였다. 반치폭(FWHM)은 61 nm로 감소하여, 전류 효율 대 외부 양자 효율의 비율이 높아졌다. 또한, 이소부틸 치환기는 메틸 및 n-프로필 치환기보다 수명이 훨씬 길어진 것으로 나타났다.

[0066]

메틸 기를 페닐 고리 상에서 이소부틸 기로 치환한 경우(예를 들어, 화합물 20 및 비교예 7 참조), 증발 온도가 27°C 만큼 감소하였다. 발광성도 보다 포화된 적색으로 약간 이동하였다. 또한, 외부 양자 효율이 8.8%에서

15.4%로 증가하였다.

- [0067] 일 구체예에서, 예를 들어, Ir을 포함하는 것은, 장치가 적색을 발광하였다. 적색 장치는 전기 발광 최대값이 약 550 내지 약 700 nm일 수 있다. 유사하게, 적색 장치에 대한 색상 인덱스 좌표(CIE)는 x가 약 0.5 내지 약 0.8이고, y가 약 0.2 내지 약 0.5일 수 있다. 일 구체예에서, 장치, 예를 들어, 적색 장치는 10, 100, 1000 cd/m<sup>2</sup>, 또는 그 이상보다 높은 광도에서 양자 효율이 약 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 10%, 12%, 또는 그 이상 보다 높을 수 있다.
- [0068] 통상의 장치는 하나 이상의 층이 홀 주입 애노드층 및 전자 주입 캐소드층 사이에 샌드위치되도록 구성된다. 샌드위치층은 한면이 애노드에 접하고 다른면은 캐소드에 접하는 2면을 갖는다. 일반적으로 층들은 예컨대, 애노드층 또는 캐소드 층이 존재할 수 있는, 유리 등의 기판 상에 배치된다. 일 구체예에서, 애노드층은 기판과 접촉한다. 일 구체예에서, 예를 들어, 기판이 전도성 또는 반도체성 물질을 포함하는 경우, 절연 물질을 전극층과 기판 사이에 삽입할 수 있다. 통상의 기판 물질은 강성, 연성, 투명 또는 불투명일 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니며, 유리, 중합체, 석영 및 사파이어를 포함한다.
- [0069] 일 구체예에서, 장치는 제공된 화합물을 하나 이상 포함하는 층(예를 들어, 발광층)이외에도 추가층을 포함한다. 예를 들어, 전극 이외에, 장치는 하나 이상의 홀 차단층, 전자 차단층, 엑시톤 차단층, 홀 수송층, 전자 수송층, 홀 주입층 및 전자 주입층을 포함할 수 있다. 애노드는 예컨대 인듐-주석 산화물(ITO), Zn-In-SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>2</sub> 등의 산화물을 포함할 수 있고, 캐소드는 금속층 예컨대 Mg, Mg:Ag 또는 LiF:Al을 포함할 수 있다. 다른 물질들 중에서, 홀 수송층(HTL)은 트리아릴 아민 또는 금속 착체 예컨대 U.S. 특허 제7,261,954호에 기술된 것들을 포함할 수 있다. 유사하게, 전자 수송층(ETL)은 예를 들어, 알루미늄 트리(8-히드록시퀴놀레이트)(Alq<sub>3</sub>) 또는 다른 적절한 물질을 포함할 수 있다. 또한, 홀 주입층은 예를 들어, 4,4',4"-트리(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA), 중합체 물질 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), 금속 착체 예컨대 구리 프탈로시아닌(CuPc) 또는 다른 적절한 물질을 포함할 수 있다. 홀 차단층, 전자 차단층 및 엑시톤 차단층은 예를 들어, BCP, BA1q 및 다른 적절한 물질 예컨대 FIrpic 또는 U.S. 특허 제7,261,954호에 기술된 것들을 포함할 수 있다. 제공된 일부 화합물은 또한 상기 언급한 임의의 층에 포함될 수 있다.
- [0070] 발광 장치는 공지된 다양한 기술로 제작할 수 있다. 중성 금속 착체를 포함하는 것을 포함하는, 소형 분자층은 증착법, 유기 증착법(OVPD), 예컨대 U.S. 특허 제6,337,102호에 기술된 방법, 또는 용액 처리법 예컨대 스핀 코팅법 등으로 제조할 수 있다. 중합체 필름을 스핀 코팅법 및 화학 증착법(CVD)로 침착시킬 수 있다. 하전된 화합물 층, 예컨대 하전된 금속 착체의 염은 스핀 코팅법 등의 용액법 또는 U.S. 특허 제5,554,220호에 기술된 OVPD 방법으로 제조할 수 있다. 층 침착은, 일반적으로, 필수적이진 않지만, 애노드에서 캐소드 방향으로 진행하며, 애노드는 대체로 기판 상에 위치한다. 장치와 이의 제작 기술은 문헌들, 예를 들어, U.S. 특허 제5,703,436호; 제5,986,401호; 제 6,013,982호; 제6,097,147호; 및 제6,166,489호에 기술되어 있다. 발광이 실질적으로 장치의 기저(즉, 기판면)로부터 일어나는 장치에 있어서, 투명 애노드 물질 예컨대 ITO를 기저 전극으로 사용할 수 있다. 이러한 장치의 상부 전극이 투명할 필요는 없기 때문에, 통상 캐소드인 이러한 상부 전극은 전기 전도성이 높은 두꺼운 반사성 금속층을 포함할 수 있다. 대조적으로, 투명 또는 상부 발광 장치에서는, 투명 캐소드는 예컨대 U.S. 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 개시된 것을 사용할 수 있다. 상부 발광 장치는 불투명 및/또는 반사성 기판을 가지며, 그에 따라 빛이 실질적으로 장치의 상부에서부터 생성된다. 장치는 또한 전체 투명하고, 상부 및 기저 양쪽에서 발광할 수 있다.
- [0071] 투명 캐소드, 예컨대 상부 발광 장치에서 사용하는 것은 바람직하게는 광전송성을 가지며 그에 따라 이 장치는 낮은 광전송성을 사용할 수 있지만 약 50% 이상의 광전송도를 갖는다. 일 구체예에서, 장치는 이 장치의 광전송도가 적어도 약 70%, 85%, 또는 그 이상일 수 있는 광학 특징을 갖는 투명 캐소드를 포함한다. 투명 캐소드, 예컨대 U.S. 특허 제5,703,436호 및 제5,707,745호에 기술된 것들은 대체로 예를 들어, 두께가 약 100 Å 보다 작은 Mg:Ag 등의 금속 박층을 포함한다. Mg:Ag 층은 투명한, 전기 전도성, 스퍼터-침착 ITO 층으로 코팅될 수 있다. 이러한 캐소드는 종종 화합물 캐소드 또는 TOLED(transparent-OLED; 투명-OLED) 캐소드라고 한다. 화합물 캐소드에서 Mg:Ag 및 ITO 층의 두께는 각각 높은 광전송성 및 높은 전기 전도성 둘의 바람직한 조합이 일어나도록 조절하는데, 예를 들어, 전기 전도성은 스퀘어 당 약 30 내지 100 ohm의 총 캐소드 저항성을 반영한다. 그러나, 이러한 비교적 낮은 저항성이 일부 유형의 응용 분야에 허용되더라도, 이러한 저항성은 각 픽셀에 전력을 공급하는 전류가 화합물 캐소드의 협소한 스트립을 통해 전체 어레이에 걸쳐서 전도되는 것이 요구되는 부동태 매트릭스 어레이 OLED 픽셀에 대해서는 여전히 어느 정도는 매우 높을 수 있다.
- [0072] 발광 장치는 전자 디스플레이용 픽셀에 사용할 수 있다. 실제로 임의 유형의 전자 디스플레이를 장치에 도입할

수 있다. 디스플레이는 이에 제한되는 것은 아니고, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 개인 디지털 보조 수단, 프린터, 장치 패널 및 빌 보드 등을 포함한다. 구체적으로, 상기 장치는 평면-패널 디스플레이 및 헤드-업 디스플레이에 사용할 수 있다.

[0073] 이하 실시예는 예시를 위한 것이며 이에 제한하려는 의도가 아니다. 당분야의 당업자는 통상의 실험, 본 명세서에 기술한 특정 물질 및 과정에 대한 다양한 동등물을 통해 이해하고 확인할 수 있다. 이러한 동등물은 청구한 발명의 범주에 속하는 것으로 간주한다. 본 명세서에서 언급한 모든 참조문헌은 명시된 대로 전체로서 참조하여 포함시킨다.

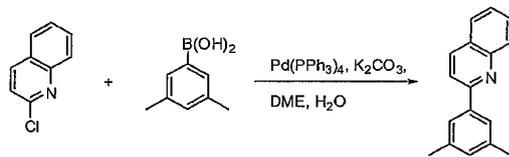
[0074] [실시예]

[0075] 본 명세서에서 기술한 예시적인 합성예에서, 하기 시약을 다음과 같이 축약하여 사용한다:

- [0076] DME                      1,2-디메톡시에탄
- [0077] Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>            트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐
- [0078] Pd(OAc)<sub>2</sub>              팔라듐 아세테이트
- [0079] Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>            테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐
- [0080] Ph<sub>3</sub>P                      트리페닐포스핀
- [0081] RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>        디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테늄 (III)
- [0082] THF                      테트라히드로푸란

[0083] 화합물 1의 합성

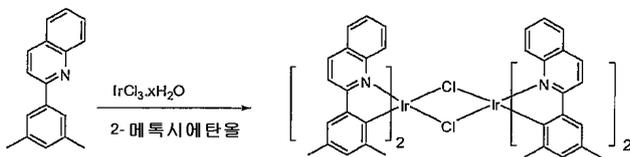
단계 1



[0084]

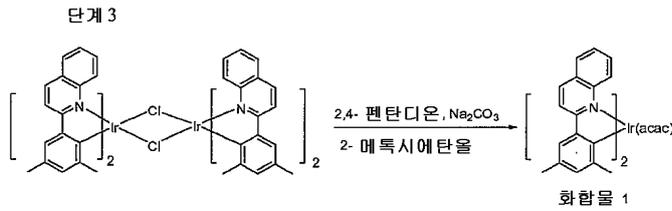
[0085] 500 mL 둥근 병 플라스크에, 9.0 g (~54.4 mmol) 2-클로로퀴놀린, 9.2 g(59.8 mmol) 3,5-디메틸페닐보론산, 1.8 g(1.5 mmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 22.4 g(163 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 150 mL의 DME, 및 150 mL 물을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 질소하에 밤새 환류 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각하고, 유기 추출물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (용리액으로서 헥산 중 10% 에틸 아세테이트)로 정제하였다. 얻은 물질을 185°C에서 진공 증류(Kugelrohr)를 통해 정제하여 무색 액체로서 생성물을 12.2 g으로 얻었다(95% 수율).

단계 2



[0086]

[0087] 단계 1의 생성물 46 g(197.4 mmol), 536 mL의 2-메톡시에탄올 및 178 mL 물을 1000 mL 3구 플라스크에 충전시켰다. 이 반응 혼합물을 교반하면서 45분간 질소로 기포화시켰다. 다음으로, 32 g(86.2 mmol)의 IrCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O를 이 혼합물에 부가하고 17시간 동안 질소하에 환류 가열((100~105°C)하였다. 상기 반응 혼합물을 냉각시키고 여과하였다. 흑회색 고체를 메탄올(4x150 mL)과 이어서 헥산(3x300 mL)으로 세정하였다. 36.5 g의 이량체를 진공 오븐에서 건조하여 얻었다. 이 이량체를 추가 정제하지 않고 다음 단계에서 사용하였다.



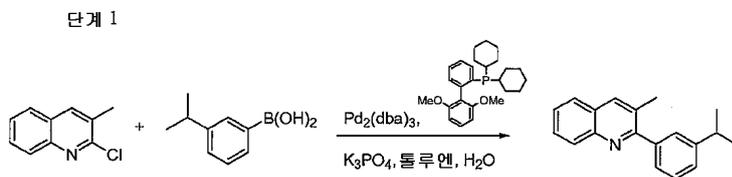
[0088]

[0089]

36 g의 이량체(26 mmol), 120 g의 2,4-펜탄디온(~1200 mmol), 66 g(622 mmol)의 탄산나트륨 및 약 500 mL의 2-메톡시에탄올을 1000 mL 둥근 병 플라스크에 충전하였다. 이 반응 혼합물을 24시간 동안 실온에서 강하게 교반하였다. 다음으로, 반응 혼합물을 흡입 여과하고 메탄올(3x250 mL)과 이어서 헥산(4x300 mL)으로 세정하였다. 고체를 회수하고 ~1000 mL의 용매 혼합물(900 mL 염화메틸렌 및 100 mL 트리에틸아민) 중에서 ~10분간 교반하였다. 이후, 상기 혼합물을 Whatman Quality 1 Circle 여과지를 사용하여 중력 여과하였다. 여과물의 용매를 증발시켜서 적색의 최종 생성물 ~20 g (52% 수율)을 얻었다(비산성 HPLC 컬럼을 이용하여 순도 99.5%).

[0090]

화합물 2의 합성



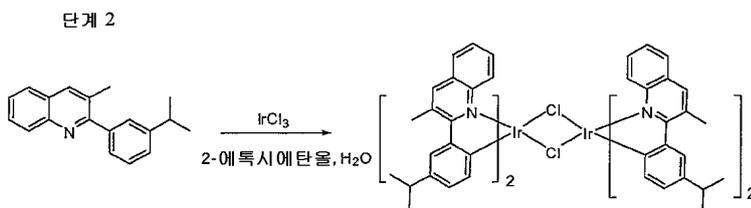
[0091]

[0092]

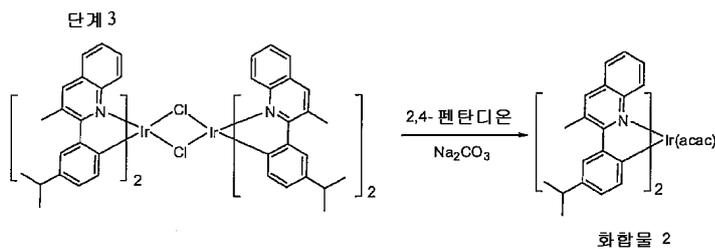
4.5 g(25 mmol) 2-클로로-3-메틸-이소퀴놀린, 5.0 g(30 mmol) 3-이소프로필페닐보론산, 17.3 g(75 mmol) 인산 칼륨 1수화물, 0.4 g(1.0 mmol) 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐, 100 mL 톨루엔 및 25 mL 물을 250 mL 3구 플라스크에 충전하였다. 이 시스템을 30분간 질소로 퍼징한 후 혼합물에 0.23 g(0.25 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>를 추가하였다. 다음으로 상기 혼합물을 3시간 동안 환류 가열하였다. 실온으로 냉각후, 층을 분리하였다. 수층을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 배합하고 물로 세정하였으며, 황산마그네슘 상에서 건조하였다. 용매를 증발시킨 후, 용리액으로 헥산과 에틸아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 잔류물을 정제하였다. 크로마토그래피한 생성물을 증류로 추가 정제해서 생성물 6.0 g(92% 수율)을 얻었다(99.7% 순도).

[0093]

[0094]



단계 1의 생성물 5.4 g(20.7 mmol) 및 염화이리듐 3.2 g(9.0 mmol)을 90 mL 2-메톡시에탄올 및 30 mL 물에서 혼합하였다. 이 혼합물을 밤새 환류 가열하였다. 용매를 증발시켰다. 60 mL의 2-메톡시에탄올을 부가하고 이 혼합물을 추가 40시간 동안 환류 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 여과하여 고체를 회수하고 3.2 g의 이량체를 얻었다. 이 이량체를 추가 정제하지 않고 다음 단계에서 사용하였다.



[0095]

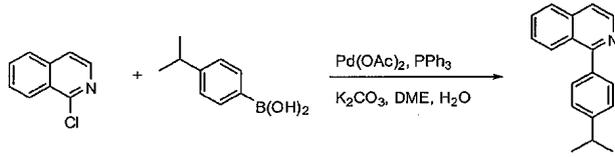
[0096]

3.2 g의 이량체, 10 mL의 2,4-펜탄디온 및 2.5 g의 탄산나트륨을 50 mL의 1,2-디클로로에탄에 부가하고 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 이 혼합물을 여과하였다. 여과물을 농축하고 트리에틸아민 처리한 실리카

겔 컬럼을 통과시켰다. 최종 화합물을 2회 승화시켜서, 98.7% 순도의 생성물 0.63 g을 얻었다.

[0097] 화합물 3의 합성

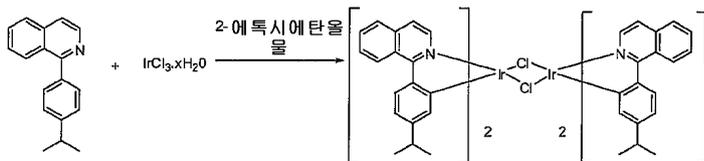
단계 1



[0098]

[0099] 25 mL 물 및 25 mL의 1,2-디메톡시에탄 중 1-클로로이소퀴놀린(5.0 g, 30.56 mmol), 4-이소프로필페닐보론산(5.5 g, 33.62 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.34 g, 1.53 mmol), Ph<sub>3</sub>P(1.60 g, 6.11 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10.98 g, 79.46 mmol)의 혼합물을 교반하고 30분간 질소로 퍼징하였다. 이 혼합물을 질소하에 밤새 환류 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 물을 부가한 후, 에틸 아세테이트를 부가하였다. 층을 분리하여, 수층을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기 추출물을 물, 염수로 세정하고, 황산마그네슘 하에 건조한 후, 여과 및 증발시켰다. 잔류물은 0, 5 및 10% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하면서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 크로마토그래피한 생성물을 180℃에서 Kugelrohr를 사용하여 증류 정제해서 투명 오일로서 생성물 5.56 g(74% 수율)을 얻었다.

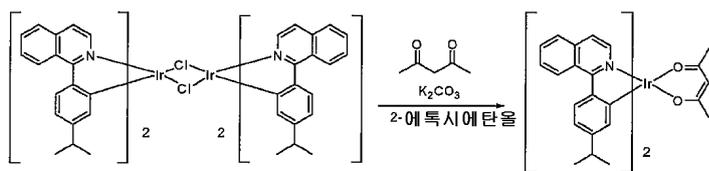
단계 2



[0100]

[0101] 단계 1의 리간드(5.56 g, 22.48 mmol), 염화이리듐 (3.78 g, 10.2 mmol), 2-에톡시에탄올(45 mL) 및 15 mL 물의 혼합물을 질소 하에 밤새 환류하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각하고, 고체를 여과하였으며, 메탄올로 세정하고, 건조한 후, 추가 정제없이 사용하였다.

단계 3

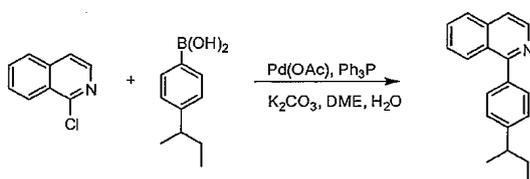


[0102]

[0103] 75 mL의 2-에톡시에탄올 중 이량체, 2,4-펜탄디온(10.5 mL, 102 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(4.23 g, 30.6 mmol)의 혼합물을 질소하에 밤새 환류하였다. 이 반응물을 실온으로 냉각하고 메탄올을 부가하였다. 적색 고체를 여과하고 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 상기 컬럼은 정제 전에 20% 트리에틸아민/헥산으로 처리하고, 이 컬럼에 고체를 충전시킨 후에 20 및 50% 디클로로메탄/헥산으로 용리하였다. 생성물로서 적색 고체 4.2 g(53% 수율)을 얻었고, 이를 아세트니트릴로부터 재결정화한 후 250℃에서 승화시켜 추가 정제하였다.

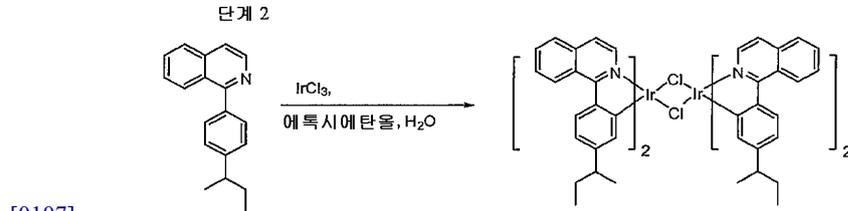
[0104] 화합물 4의 합성

단계 1

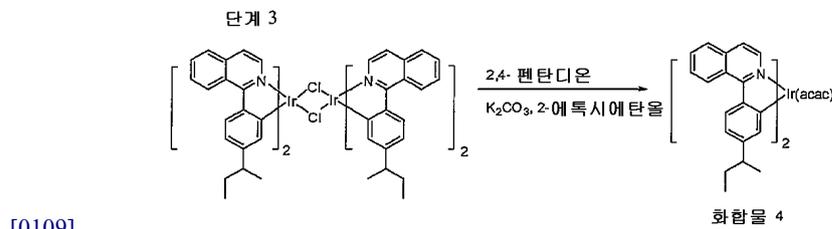


[0105]

[0106] 1-클로로이소퀴놀린(2.95 g, 18.00 mmol)을 25 mL의 DME 및 25 mL의 물에 용해시켰다. 4-sec-부틸페닐보론산(3.36 g, 18.90 mmol),  $\text{Ph}_3\text{P}$ (0.94 g, 3.60 mmol) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (7.46 g, 54.01 mmol)를 부가한 후, 이 혼합물을 교반하고 30분간 질소로 퍼징하였다.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.20 g, 0.90 mmol)를 부가하고, 혼합물을 밤새 환류하였다. 생성물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 세정한 후, 황산나트륨 하에 건조하였다. 크로마토그래피(0~20% 에틸 아세테이트/헥산)로 얻은 노란색 오일을 얻었다. 185°C에서 Kugelrohr 증류로 추가 정제하여 투명한 오일로서 생성물 2.52 g을 얻었다.

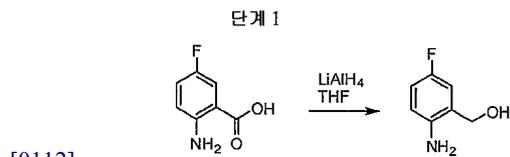


[0108] 단계 1의 리간드(2.52 g, 9.64 mmol)를 40 mL의 3:1 에톡시에탄올:물 중 염화이리듐(1.62 g, 4.38 mmol)과 배합하고 24시간 동안 환류하였다. 이 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 고체를 여과한 후, 메탄올로 세정하고, 건조하였으며, 추가 정제없이 사용하였다.

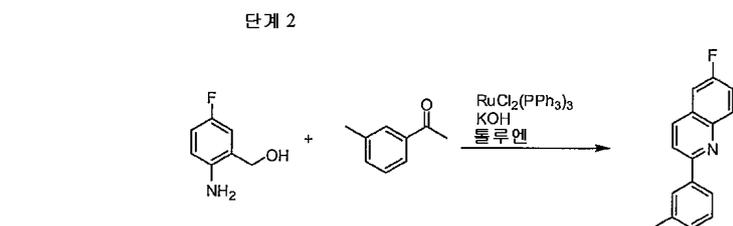


[0110] 상기 이량체를 25 mL의 에톡시에탄올에 현탁하였다. 2,4-펜탄디온(4.51 mL, 43.83 mmol) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (1.82 g, 13.15 mmol)을 부가하고, 이 혼합물을 밤새 환류하였다. 냉각 후, 혼합물을 과량의 교반 메탄올에 부었다. 적색 침전물을 여과하고 컬럼 크로마토그래피(컬럼을 20% 트리에틸아민/헥산으로 사전처리하고, 0~20% 디클로로메탄/헥산으로 용리함)하여 적색 고체를 얻었으며, 이를 아세토니트릴로부터 재결정화한 후, 200°C에서 승화시켜 추가 정제하여 생성물 0.41 g(99.1% 순도)을 얻었다.

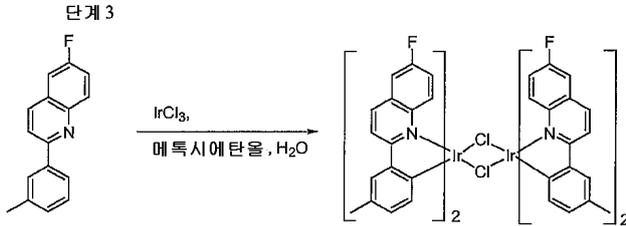
[0111] 화합물 5의 합성



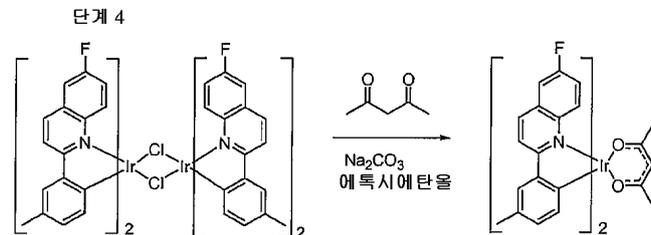
[0113] 2-아미노-5-플루오로벤조산(10.0 g, 64.46 mmol)을 50 mL의 THF에 용해시키고 0°C로 냉각시켰다. THF(79.93 mL, 79.93 mmol) 중 리튬 알루미늄 수소화물 1.0 M을 점적하였다. 이 혼합물을 실온으로 승온되도록 하고 6시간 동안 교반하였다. 반응물을 얼음 배스에 위치시키고 3 mL의 물을 점적하였다. 50 mL의 1.0 N NaOH를 점적하고 15분간 교반하였다. 50 mL의 물을 부가하고 15분간 교반하였다. 이 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 세정하였으며, 부피 약 100 mL로 농축하였다. 이후, 이를 과량의 교반 헥산에 부었다. 형성된 침전물을 여과하고 헥산으로 세정하였으며, 진공하에 건조하여 생성물로서 회백색 고체를 6.71 g 얻었다.



[0115] 단계 1의 생성물(6.71 g, 47.56 mmol)을 70 mL 톨루엔 중 3-메틸아세토펜(11.28 g, 84.13 mmol),  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0.05 g, 0.05 mmol) 및 수산화칼륨(0.83 g, 0.02 mmol)과 배합하고 Dean-Stark 트랩을 사용하여 물을 제거하면서 밤새 환류하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 소량의 Celite를 혼합물에 부가한 후, 실리카 겔 플러그를 통해 여과하였다. 여과물을 농축하였다. 크로마토그래피(5% 에틸 아세테이트/헥산) 및 200℃에서 진공 증류로 정제하여 생성물로서 노란색 고체를 6.59 g 얻었다.

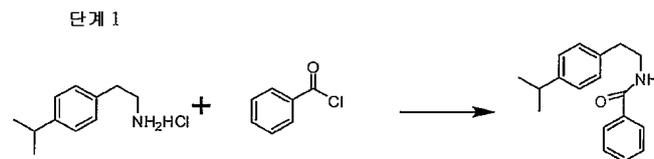


[0116] 단계 2의 리간드(6.59 g, 26.22 mmol)를 80 mL의 3:1 메톡시에탄올:물 용액 중 염화이리듐(4.41 g, 11.92 mmol)과 배합하였다. 이 혼합물을 20분간 질소로 퍼징하고 밤새 환류하였다. 형성된 암적색 침전물을 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세정하였으며, 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.

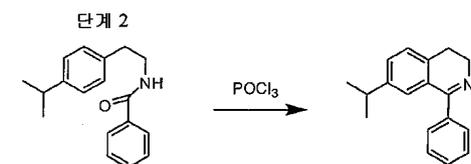


[0118] 상기 이량체(17.39 g, 11.92 mmol)를 50 mL의 메톡시에탄올에 현탁하였다. 2,4-펜탄디온(12.28 mL, 119.20 mmol) 및 탄산나트륨(3.79 g, 35.76 mmol)을 부가하고, 반응물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이 혼합물을 과량의 교반 메탄올에 부었다. 형성된 적색 침전물을 여과하였다. 이 침전물을 디클로로메탄에 용해시키고, 교반 메탄올에 부은 후, 여과하여 적색 고체를 얻었다. 이러한 과정을 반복하였다. 상기 고체를 진공 건조하여 생성물로서 적색 고체를 4.40 g으로 얻었으며, 이를 2회 승화로 추가 정제해서 3.21 g(99.9% 순도)을 얻었다.

[0120] 화합물 6의 합성

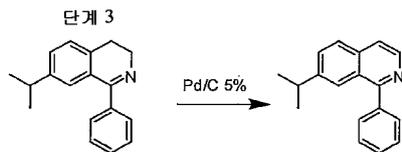


[0121] 5.9 g(0.075 mol)의 피리딘 및 5 g(0.025 mol) 4-이소프로필페닐에틸아민 히드로클로라이드를 용매로서 25 mL의 디클로로메탄이 있는 3구 둥근 바닥 플라스크에 부가하였다. 이 용액을 얼음 배스에서 냉각하고 3.2 mL(0.027mol)의 벤조일 클로라이드를 시린지를 통해 서서히 부가하였다. 이 용액을 실온으로 승온시키고 12시간 동안 교반하였다. 디클로로메탄을 부가하고, 유기층을 물, 5% HCl 용액, 5% NaOH 용액으로 세정한 후,  $\text{MgSO}_4$  상에서 건조하였다. 용매를 증발시켜서 미정제 생성물 7.5 g을 얻고 이를 추가 정제없이 사용하였다.



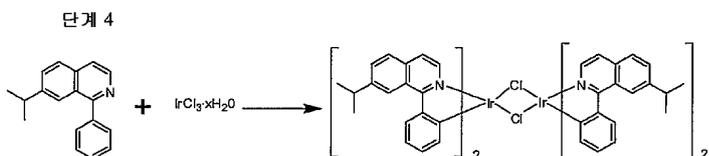
[0123] 80 mL 크실렌 중 N-(4-p-이소프로필페닐에틸)벤즈아미드(7.5 g), 25 g 오산화인 및 25 mL 옥시염화인을 3시간 동안 환류하였다. 냉각 후, 용매를 디캔팅하고, 고체에 얼음을 서서히 부가하였다. 50% NaOH를 사용하여 물-잔

류물 혼합물을 약 염기성으로 만들고, 생성물을 톨루엔으로 추출하였다. 유기층을 물로 세정하고 MgSO<sub>4</sub> 상에서 건조하였다. 용매를 증발시켜 미정제 생성물 6.2 g을 얻었으며, 이를 추가 정제하지 않고 사용하였다.



[0125]

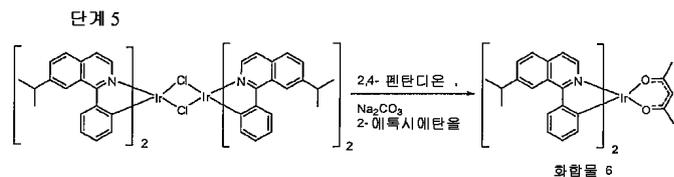
[0126] 6.2 g의 7-이소프로필-1-페닐-3,4-디히드로이소퀴놀린 및 1 g의 5 % Pd/C (~10 중량%)를 100 mL 크실렌이 있는 둥근 바닥 플라스크에 부가하였다. 이 용액을 24시간 동안 환류하고, 생성물 형성을 TLC로 모니터링하였다. 크실렌 용매를 제거하고, 생성물을 에틸아세테이트/헥산으로 컬럼 크로마토그래피하여 정제하였다. 순수한 분획을 회수하고, 용매를 제거하였다. 이 생성물을 185°C에 Kugelrohr 장치에서 증류하여 순수한 생성물 1.8 g(0.0073 mol)을 얻었다. 리간드 형성물의 총 수율은 ~15%였다.



[0127]

[0128] 25 mL의 2-에톡시에탄올 및 5mL의 물 중 1.8 g 1-페닐-7-이소프로필이소퀴놀린 리간드(0.0073 mol) 및 1.2 g IrCl<sub>3</sub>(0.0036 mol)의 혼합물을 18시간 동안 환류하였다. 냉각시, 적색 고체 이량체를 여과하고, 300 mL의 메탄올로 세정하여 미정제 생성물 1.3g(25% 수율)을 얻었다.

[0128]

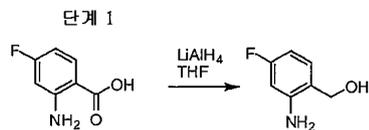


[0129]

[0130] 1.3 g의 이량체(0.0009 mol), 2 mL의 2,4-펜탄디온 및 1 g의 탄산나트륨을 25 mL의 2-에톡시에탄올이 있는 플라스크에 부가하였다. 이 용액을 12시간 동안 환류하였다. 냉각 후, 생성물을 용매로서 디클로로메탄이 필터링된 Celite를 통과시켰다. 용매를 제거하고, 물을 부가하여 2-에톡시에탄올로부터 생성물을 침전시켰다. 상기 화합물을 디클로로메탄에 용해시키고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하였으며, 여과하고 용매를 증발시켰다. 화합물을 용리액으로서 디클로로메탄 및 헥산을 사용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 순수 분획을 회수하고 용매를 제거하였다. 화합물을 디클로로메탄 용매를 사용하여 트리에틸아민 처리한 2차 컬럼을 통해 정제해서 0.55 g의 생성물을 얻었다. 이 물질을 진공하에 210°C에서 승화시켜 생성물 0.35 g(50% 수율)을 얻었다.

[0130]

[0131] 화합물 7의 합성

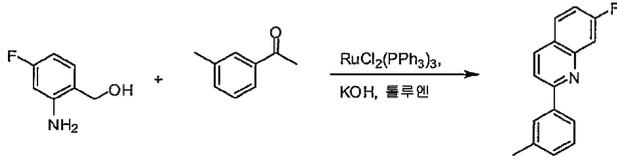


[0132]

[0133] 2-아미노-4-플루오로벤조산(10.0 g, 64.46 mmol)을 50 mL의 THF에 용해시키고 0°C로 냉각시켰다. THF(79.93 mL, 79.93 mmol) 중 리튬 알루미늄 수소화물 1.0 M을 점적하였다. 이 혼합물을 실온으로 승온시키고, 약 6시간 동안 교반하였다. 이 반응물을 얼음 베스에 위치시키고 3.0 mL 물을 점적하였다. 50 mL의 1N NaOH를 점적하고 15분간 교반하였다. 50 mL의 물을 부가하고 15분간 교반하였다. 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 세정하였으며, 약 100 mL 부피로 농축하였다. 이를 과량의 교반 헥산에 부었다. 형성된 침전물을 여과하고, 헥산으로 세정한 후, 진공 건조하여, 회백색 고체 6.71 g을 얻었다.

[0133]

단계 2

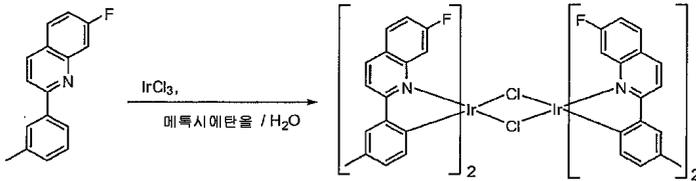


[0134]

[0135]

단계 1의 생성물(6.71 g, 47.5mmol)을 70 mL 톨루엔 중 3-메틸아세토페논(11.28 g, 84.13 mmol),  $RuCl_2(PPh_3)_3$ (0.05 g, 0.048 mmol) 및 수산화칼륨(0.83 g, 0.015 mmol)과 배합하고 Dean-Stark 트랩을 사용하여 물을 제거하면서 밤새 환류하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 소량의 Celite를 혼합물에 부가한 후, 실리카 겔 플러그를 통해 여과하고 농축하였다. 크로마토그래피(5% 에틸 아세테이트/헥산)한 후 200°C에서 진공 증류로 정제하여 노란색 고체 6.59 g을 얻었다.

단계 3

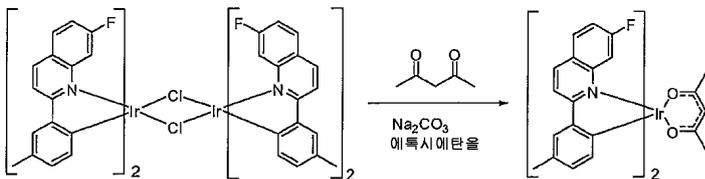


[0136]

[0137]

단계 2의 리간드(6.59 g, 26.22 mmol)를 80 mL의 3:1 메톡시에탄올:물 용액 중 염화이리듐(4.41 g, 11.92 mmol)과 배합하였다. 이 혼합물을 20분간 질소로 퍼징하고 밤새 환류하였다. 형성된 암적색 침전물을 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세정하였으며, 다음 단계에 사용하였다.

단계 4



[0138]

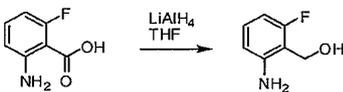
[0139]

상기 이량체(17.39 g, 11.92 mmol)를 50 mL 메톡시에탄올에 현탁하였다. 2,4-펜탄디온(12.28 mL, 119.20 mmol) 및 탄산나트륨(3.79 g, 35.76 mmol)을 부가하고, 반응물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이 반응물을 과량의 교반 메탄올에 부었다. 형성된 적색 침전물을 여과하고, 디클로로메탄에 용해시킨 후, 교반 메탄올에 붓고, 여과하여 적색 고체를 얻었다. 이 과정을 반복하였다. 이 고체를 진공 건조하여 적색 고체 4.40 g을 얻었으며, 이를 2회 승화로 정제하여 적색 고체 3.21 g(99.8% 순도)을 얻었다.

[0140]

화합물 8의 합성

단계 1

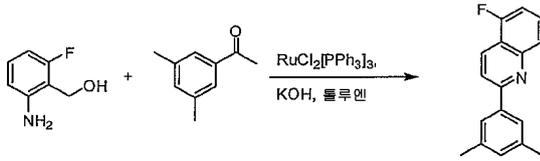


[0141]

[0142]

2-아미노-6-플루오로벤조산(10.0 g, 64.46 mmol)을 50 mL의 THF에 용해시키고 0°C로 냉각하였다. THF(79.93 mL, 79.93 mmol) 중 리튬 알루미늄 수소화물 1.0 M을 점적하였다. 이 혼합물을 실온으로 승온시키고, 약 60시간 동안 교반하였다. 이 반응물을 얼음 배스에 위치시키고 3 mL 물을 점적하였다. 50 mL의 1N NaOH를 점적하고 15분간 교반하였다. 50 mL의 물을 부가하고 15분간 교반하였다. 이 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하고, 물로 세정하였으며, 부피 약 100 mL로 농축하였다. 이후, 이를 과량의 교반 헥산에 부었다. 형성된 침전물을 여과하고, 헥산으로 세정한 후, 진공 건조하여, 회백색 고체 6.71 g을 얻었다.

단계 2

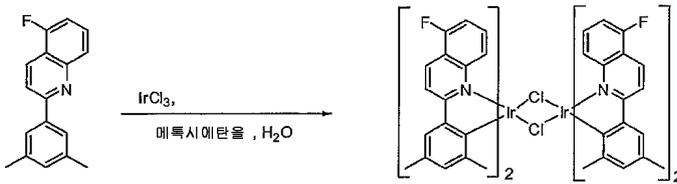


[0143]

[0144]

단계 1의 생성물(6.71 g, 47.56 mmol)을 70 mL 톨루엔 중 3,5-디메틸아세트페논(11.28 g, 76.09 mmol), RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.05 g, 0.048 mmol) 및 수산화칼륨(0.83 g, 0.015 mmol)과 배합하고 Dean-Stark 트랩을 사용하여 물을 제거하면서 밤새 환류하였다. 이 반응물을 실온으로 냉각하고, 소량의 Celite를 혼합물에 부가한 후, 실리카 겔 플러그를 통해 여과하고 농축하였다. 크로마토그래피(5% 에틸 아세테이트/헥산) 및 200°C에서 2회 Kugelrohr 증류로 정제하여 노란색 고체 6.59 g을 얻었다.

단계 3

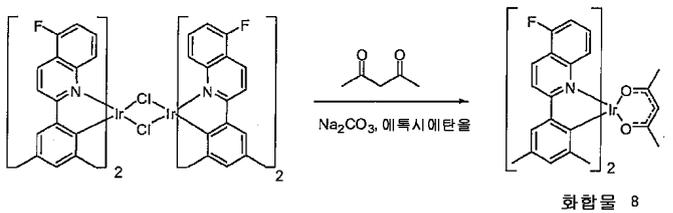


[0145]

[0146]

단계 3의 리간드(6.59 g, 26.22 mmol)를 80 mL의 3:1 메톡시에탄올:물 용액 중 염화이리듐(4.41 g, 11.92 mmol)과 배합하였다. 이 혼합물을 질소로 20분간 퍼징하고 밤새 환류하였다. 형성된 흑색 침전물을 여과하고, 메탄올 및 헥산으로 세정한 후, 다음 단계에 사용하였다.

단계 4



[0147]

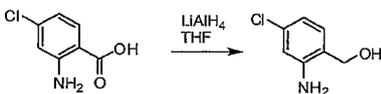
[0148]

상기 이량체(17.39 g, 11.92 mmol)를 50 mL의 메톡시에탄올에 현탁하였다. 2,4-펜탄디온(12.28 mL, 119.20 mmol) 및 탄산나트륨(3.79 g, 35.76 mmol)을 부가하고, 반응물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이 반응물을 과량의 교반 메탄올에 부었다. 형성된 적색 침전물을 여과하고, 디클로로메탄에 용해시킨 후, 교반 메탄올에 붓고 여과하여 적색 고체를 얻었다. 이 과정을 반복하였다. 상기 고체를 진공 건조하여 적색 고체 4.40 g을 얻었으며, 이를 2회 승화로 추가 정제해서 적색 고체 3.21 g(99.0% 순도)을 얻었다.

[0149]

화합물 9의 합성

단계 1

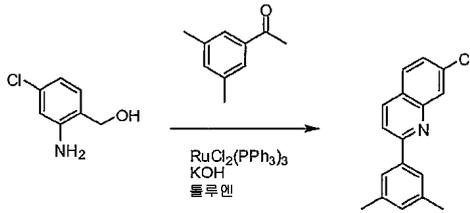


[0150]

[0151]

42.8 g의 2-아미노-4-클로로벤조산을 200 mL의 THF에 용해시키고 얼음 수조로 냉각시켰다. 이 용액에 11.76 g의 리튬 알루미늄 수소화물 조각을 부가하였다. 얻어진 혼합물을 실온에서 8시간 동안 교반하였다. 12 g의 물을 부가한 후, 12 g의 15% NaOH를 부가하였다. 다음으로, 36 g 물을 부가하였다. 슬러리를 실온에서 30분간 교반하였다. 상기 슬러리를 여과하였다. 고체를 에틸 아세테이트로 세정하였다. 상기 액체를 배합하고, 용매를 증발시켰다. 미정제 물질을 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.

단계 2

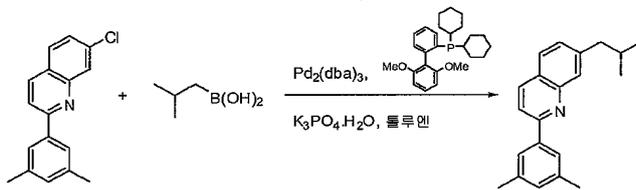


[0152]

[0153]

100 mL 톨루엔 중 6.6 g의 (2-아미노-4-클로로페닐)메탄올, 10 g의 1-(3,5-디메틸페닐)에타논, 0.1 g의  $RuCl_2(PPh_3)_3$ , 및 2.4 g 수산화칼륨을 10시간 동안 환류하였다. Dean-Stark 트랩을 사용하여 반응물에서 물을 회수하였다. 실온으로 냉각한 후, 혼합물을 실리카 겔 플러그를 통해 여과하였다. 생성물을 용매로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 후속 정제하여 생성물 9 g을 얻었다. 이 생성물을 이소프로판올로부터 재결정화하였다. 5 g의 생성물을 얻었다.

단계 3

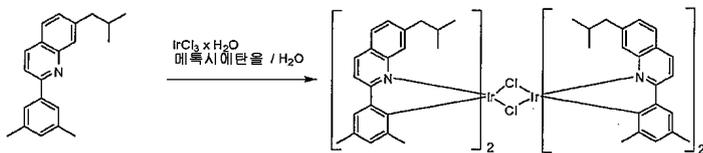


[0154]

[0155]

3.75 g의 7-클로로-2-(3,5-디메틸페닐)이소퀴놀린, 2.8 g의 이소부틸보론산, 0.26 g의  $Pd_2(dba)_3$ , 0.47g의 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐 및 16 g의 인산칼륨 1수화물을 100 mL 톨루엔에 혼합하였다. 이 시스템을 20분간 탈가스화하고 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 미정제 생성물을 용매로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물 3.6 g을 얻었다.

단계 4

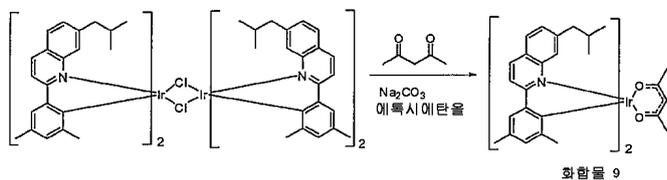


[0156]

[0157]

3.2 g의 2-(3,5-디메틸페닐)-7-이소부틸이소퀴놀린 및 1.8 g의 염화이리듐을 45 mL 메톡시에탄올 및 15 mL 물에 혼합하였다. 10분간 탈가스화한 후, 이 혼합물을 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 침전물을 여과하고 메탄올 및 헥산으로 세정하였다. 이후, 이량체를 진공 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다. 진공 건조 후에 2.2 g의 이량체를 얻었다.

단계 5

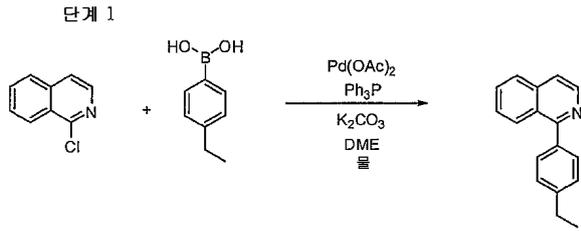


[0158]

[0159]

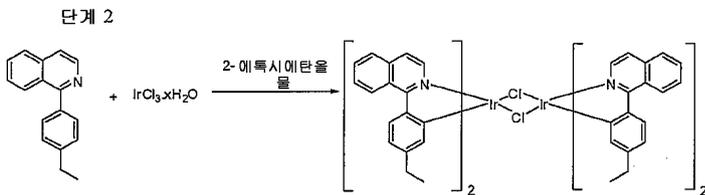
2.2 g의 이량체, 1.4 g의 2,4-펜탄디온 및 0.83 g의 탄산나트륨을 35 mL의 2-에톡시에탄올에 혼합하고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 이 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해시켰다. 용매를 증발시키고, 이 고체를 210°C에서 높은 진공하에 2회 승화시켜 최종 생성물 1 g을 얻었다.

[0160] 화합물 10의 합성



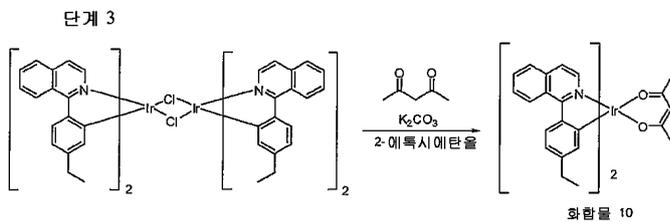
[0161]

[0162] 1-클로로이소퀴놀린(5.0 g, 30.56 mmol), 4-에틸페닐보론산(5.04 g, 33.62 mmol), Ph<sub>3</sub>P(1.60 g, 6.11 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10.98 g, 79.46 mmol), 25 mL 디메톡시에탄 및 25 mL 물의 혼합물을 30분간 질소로 퍼징하였다. 다음으로, Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.34 g, 1.53 mmol)를 부가하고, 이 혼합물을 질소 하에 밤새 환류 가열하였다. 냉각된 용액을 물과 에틸 아세테이트로 희석하였다. 층을 분리하고, 수층을 에틸 아세테이트로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘 하에 건조시키고 여과 증발시켜 잔류물을 얻었다. 잔류물은 0~20% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하면서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 크로마토그래피한 생성물을 Kugelrohr 증류로 정제하여 생성물 5.74 g(81% 수율)을 얻었다.



[0163]

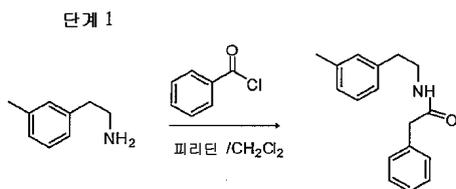
[0164] 1-(4-에틸페닐)이소퀴놀린(5.74 g, 24.60 mmol), 염화이리듐(4.14 g, 11.18 mmol), 45 mL 2-에톡시에탄올 및 15 mL 물의 혼합물을 질소 하에 2일 동안 환류하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 물 및 메탄올로 세정한 후, 대기 건조시켰다.



[0165]

[0166] 상기 이량체를 2,4-펜탄디온(12.1 mL, 111.8 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(4.64 g, 33.54 mmol) 및 2-에톡시에탄올(75 mL)과 혼합하고 질소하에 환류 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 적색 고체를 메탄올로 세정하였다. 이 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 컬럼은 20% 트리에틸아민/헥산으로 사전처리하였고, 이후 화합물을 증진하고 20% 및 50% 디클로로메탄/헥산으로 용리하였다. 이 물질을 아세토니트릴로부터 재결정화하고 250℃에서 2회 후속 승화로 추가 정제해서 순수한 물질 1.87 g(22% 수율)을 얻었다.

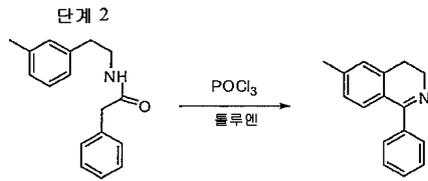
[0167] 화합물 11의 합성



[0168]

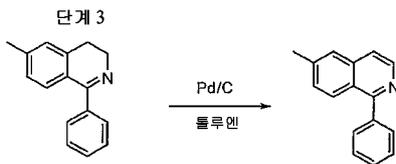
[0169] 6.8 g 피리딘을 100 mL 디클로로메탄 중 9.67g(71.5 mmol) 2-m-톨릴에탄아민에 부가하였다. 이 용액을 얼음 수조를 사용하여 0℃로 냉각하였다. 이 용액에 10 mL 벤조일 클로라이드를 부가하였다. 완전히 부가한 후, 이 혼합물을 2시간 동안 실온에서 교반하고 물로 급냉하였다. 유기층을 분리하고 묽은 HCl 및 중탄산나트륨 용액과

물로 세정한 후, 황산마그네슘 상에서 건조하였으며, 농축하여 잔류물을 얻었다. 생성물을 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.



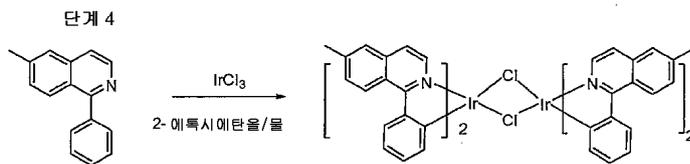
[0170]

[0171] 17.5 g N-(3-메틸페닐)-2-페닐아세트아미드 및 60 mL POCl<sub>3</sub>을 150 mL 크실렌과 혼합하였다. 이 혼합물을 4시간 동안 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 용매를 디켄팅하였다. 고체를 빙냉수로 용해하였다. 이 혼합물을 NaOH로 중화시켰다. 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 물로 세정하고 황산마그네슘 하에 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 12 g의 생성물을 얻었다. 이 생성물을 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.



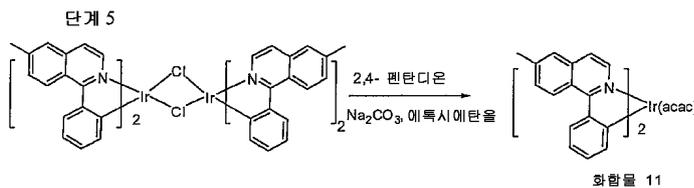
[0172]

[0173] 12 g의 6-메틸-1-페닐-3,4-디히드로이소퀴놀린을 100 mL 크실렌 중 10 g Pd/C(5%)와 혼합하고 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 고체를 여과하여 제거하였다. 다음으로, 용매를 증발시켰다. 잔류물은 용매로서 헥산 및 에틸 아세테이트를 사용하여 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 최종 증류 후 7.1 g의 생성물을 얻었다.



[0174]

[0175] 6.1 g(27.8 mmol)의 6-메틸-1-페닐이소퀴놀린 및 4.3 g(12 mmol)의 염화이리듐을 90 mL의 2-에톡시에탄올 및 30 mL의 물과 혼합하였다. 이 혼합물을 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 여과하여 고체를 회수하고, 6.2 g의 이량체를 얻었다. 이 이량체를 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.

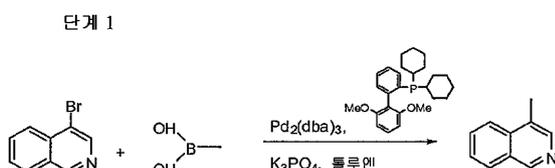


[0176]

[0177] 6.0 g의 이량체, 1.8 g의 2,4-펜탄디온 및 2.9 g의 탄산나트륨을 100 mL의 2-에톡시에탄올에 부가하고 밤새 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 고체를 여과하여 회수하였다. 이후, 이 고체를 디클로로메탄으로 세정하였다. 여과물을 농축하고 트리에틸아민 처리한 실리카 겔 컬럼을 통과시켰다. 최종 화합물을 높은 진공하에 승화시켰다. 승화 후에 2.0 g의 99.6% 순도 생성물을 얻었다.

[0178]

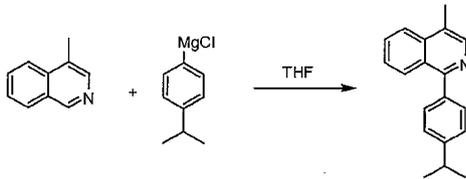
화합물 12의 합성



[0179]

[0180] 4-브로모이소퀴놀린(15 g, 72.5 mmol), 메틸보론산(8.8 g, 145 mmol),  $K_3PO_4$ (62 g, 290 mmol),  $Pd_2(dba)_3$ (6.6 g, 7.2 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(5.9 g, 14.4 mmol, 0.2 equiv) 및 350 mL의 무수 톨루엔을 건조시킨 500 mL 3구 플라스크에 충전시켰다. 이 혼합물을 20시간 동안 질소 하에 환류하였다. 냉각 후, 200 mL의 염화메틸렌을 추가하였다. 혼합물을 여과하여 불용성 물질을 제거하였고, 진공하에 농축하였다. 얻어진 미정제 물질을 130°C에서 증류하였다(95°C의 제1 분획을 버림). 대략 9.8 g의 무색 액체를 얻었다(94% 수율). 생성물을 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다(96% 생성물, 3.5% 이소퀴놀린).

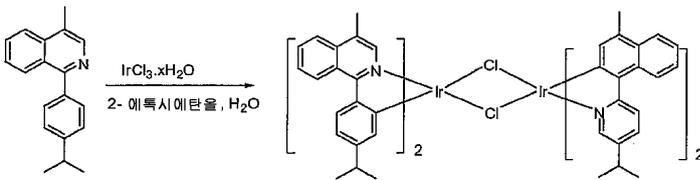
단계 2



[0181]

[0182] 4-메틸이소퀴놀린(9.5 g, 63.7 mmol) 및 100 mL의 무수 THF를 1 L 둥근 바닥 플라스크에 충전하였다. 이 플라스크를 얼음 배쓰 중에서 0°C로 냉각시키고, THF(300 mL, 150 mmol) 중 0.5 M 4-이소프로필페닐 염화마그네슘 용액을 점적하였다. 반응 혼합물을 4일 동안 실온에서 교반한 후, 반응물을 급냉하기 위해 400 mL의 물을 점적하였다. 에틸 아세테이트(300 mL)를 추가하고, 유기층을 분리하였으며, 교반하면서 2일동안 공기로 기포화하였다. 다음으로, 유기층을 진공 농축하였다. 얻어진 오일을 10% 에틸 아세테이트/헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하고 진공 증류하여 연한 노란색 오일 2.7 g(16% 수율)을 얻었다.

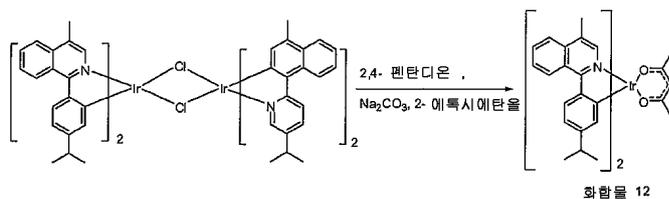
단계 3



[0183]

[0184] 1-(4-이소프로필페닐)-4-메틸이소퀴놀린(2.7 g, 10.3 mmol, 2.2 equiv), 염화이리듐(1.67 g, 4.7 mmol), 40 mL의 2-에톡시에탄올 및 8 mL의 물을 125 mL의 3구 플라스크에 충전하였다. 이 혼합물을 24시간 동안 환류 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고 2-에톡시에탄올, 메탄올 및 헥산으로 세정하여 적갈색 분말 2.9 g을 얻었다(83% 수율).

단계 4

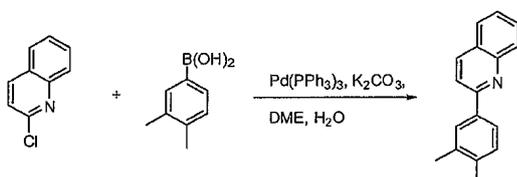


[0185]

[0186] 상기 이량체(2.9 g, 1.94 mmol), 2,4-펜탄디온(1.94 g, 19.4 mmol), 탄산나트륨(2.05 g, 19.3 mmol) 및 30 mL의 2-에톡시에탄올을 125 mL 3구 플라스크에 충전하였다. 이 혼합물을 5시간 동안 환류 온도에서 교반하였다. 냉각된 용액을 여과하고 2-에톡시에탄올, 메탄올 및 헥산으로 세정하여 적색 고체 1.85 g(97% 순도)을 얻었으며, 승화로 추가 정제하였다.

[0187] 화합물 13의 합성

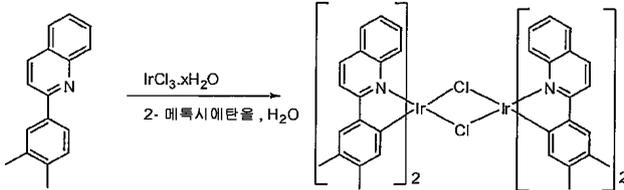
단계 1



[0188]

[0189] 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 12.05 g(72.9 mmol)의 2-클로로퀴놀린, 13.2 g(83.86 mmol)의 3,4-디메틸페닐보론산, 2.5 g(2.18 mmol)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 30.0 g(214 mmol)의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 150 mL의 DME 및 150 mL 물을 충전하였다. 이 반응 혼합물을 질소 하에 밤새 환류 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각하였다. 유기 추출물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액으로서 헥산 중 10% 에틸 아세테이트 사용)로 정제하였다. 얻어진 물질은 200℃에서 진공 증류(Kugelrohr)로 정제하여 무색 액체로서 생성물 15.5 g(95% 수율)을 얻었다.

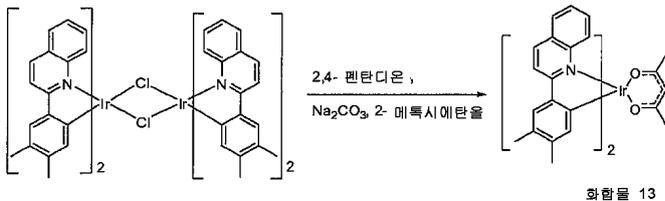
단계 2



[0190]

[0191] 단계 1의 리간드 8.1 g(34.7 mmol), 120 mL의 2-메톡시에탄올 및 40 mL의 물을 500 mL 3구 플라스크에 충전하였다. 반응 혼합물을 교반하면서 45분간 질소로 기포화하였다. 다음으로, 5.3 g(14.5 mmol)의 IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O를 이 혼합물에 부가하고 질소 하에 17시간 동안 환류 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각하고 여과하였다. 고체를 메탄올(3x100 mL)과 이후 헥산(3x100 mL)으로 정제하였다. 7.8 g의 이량체(65%)를 진공 오븐에서 건조하여 얻었다. 이 이량체를 후속 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

단계 3

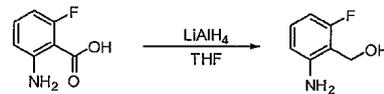


[0192]

[0193] 6.0 g의 이량체(4.3 mmol), 4.4 g의 2,4-펜탄디온(43 mmol), 4.7 g(43.0 mmol)의 탄산나트륨 및 200 mL의 2-메톡시에탄올을 500 mL 둥근 플라스크에 부가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 28시간 동안 강하게 교반하였다. 다음으로, 이 반응 혼합물을 흡입 여과하고 메탄올(3x100 mL)과 이후 헥산(2x100 mL)으로 세정하였다. 고체를 회수하고 ~500 mL의 용매 혼합물(450 mL의 염화메틸렌 및 50 mL의 트리에틸아민) 중에서 ~10분간 교반하였다. 이어서, 혼합물을 용리액으로서 헥산 중 50% 염화메틸렌을 사용하여 실리카겔 컬럼(컬럼은 트리에틸아민/헥산으로 사전처리함)을 통해 분리하였다. ~6 g의 적색 고체를 생성물로서 얻었다.

[0194] 화합물 14의 합성

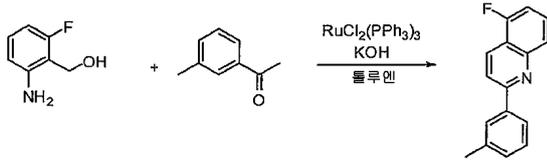
단계 1



[0195]

[0196] 리튬 알루미늄 수소화물(2.65 g, 69.8 mmol)을 얼음 배스에서 냉각시킨 80 mL의 THF에 부가하였다. 50 mL THF 중 2-아미노-6-플루오로벤조산(10 g, 64.46 mmol)의 용액을 점적 깔대기를 통해 점적하였다. 반응물을 실온에서 밤새 교반하였다. 20 mL의 THF 중 1M 리튬 알루미늄 수소화물의 추가량을 부가하고, 반응물을 40℃로 가열하였다. 얼음 배스에서 냉각시, 3 mL 물을 점적 깔대기를 통해 조심스럽게 부가한 후 50 mL의 1N NaOH를 부가하고, 이 혼합물을 15분간 교반하였다. 다음으로, 50 mL의 물을 부가하고, 혼합물을 10분간 교반하였다. 추가의 NaOH 용액을 부가하고, 예열선을 밤새 교반하였다. 유기층을 추출하고 물로 세정한 후, 농축하고, 잔류물을 100 mL 에틸아세테이트에 용해하였다. 헥산을 부가하고, 고체를 침전시키고 여과하여 황갈색 고체 3.66 g을 얻고, 다음 단계에 사용하였다.

단계 2

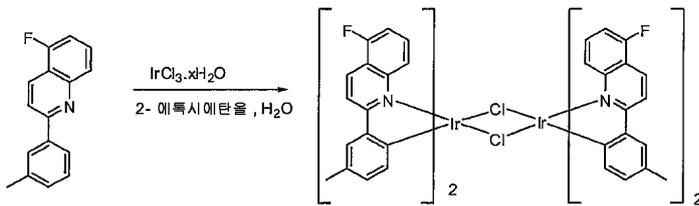


[0197]

[0198]

60 mL의 톨루엔 중 (2-아미노-6-플루오로페닐)메탄올(3.66 g, 25.94 mmol), 3'-메틸아세트페논(5.6 mL, 41.50 mmol),  $RuCl_2(PPh_3)_3$ (25 mg, 0.026 mmol) 및 분말 수산화칼륨(247 mg, 4.41 mmol)을 질소 하에 Dean-Stark 트랩이 장착된 200 mL 둥근 바닥 플라스크에서 질소 하에 밤새 환류하였다. 냉각시, Celite를 부가하고, 혼합물을 에틸 아세테이트로 용리한 실리카 겔 플러그를 통해 여과하였다. 이 용액을 증발시켜 갈색 오일을 얻고, 0% 및 2% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하면서 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 가장 투명한 분획을 220°C에서 Kugelrohr 증류로 추가 정제해서 생성물 4.6 g을 얻었다.

단계 3

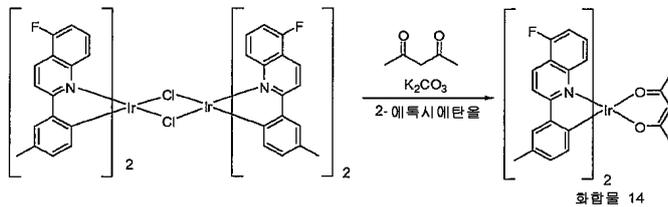


[0199]

[0200]

5-플루오로-2-m-톨릴이소퀴놀린(3.0 g, 12.64 mmol), 염화이리듐(2.13 g, 5.75 mmol), 25 mL의 2-에톡시에탄올 및 8 mL 물의 혼합물을 20분간 질소로 퍼징한 후, 질소 하에서 밤새 환류 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 물 및 메탄올로 세정하고 대기 건조하였다.

단계 4



[0201]

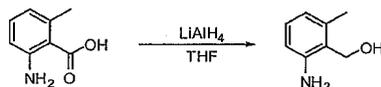
[0202]

상기 이량체를 2,4-펜탄디온(3.0 mL, 28.8 mmol),  $K_2CO_3$ (1.23 g, 8.90 mmol) 및 2-에톡시에탄올(50 mL)과 혼합하고 밤새 질소 하에서 환류 온도 근처로 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 적색 고체를 이소프로판올로 세정하였다. 이 고체를 디클로로메탄에 용해시키고 실리카겔 플러그 상에서 정제하였다. 플러그를 물질 충전 전에 10% 트리에틸아민/헥산으로 처리한 후 헥산으로 처리하였으며, 생성물을 디클로로메탄으로 용리하였다. 생성물이 있는 분획을 회수하고 부피가 작아지도록 농축하였다. 이소프로판올을 부가하고, 혼합물을 농축하였다. 이 침전 고체를 여과하고 2회 승화 정제하여 생성물 0.82 g을 얻었다.

[0203]

화합물 15의 합성

단계 1

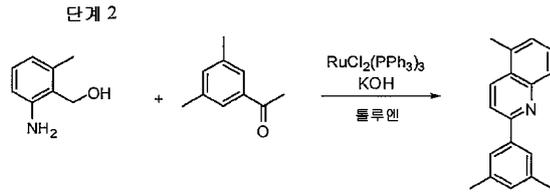


[0204]

[0205]

60 mL의 THF 중 2-아미노-6-메틸벤조산(10 g, 66.15 mmol)의 용액을 얼음-염 배쓰에 냉각시켰다. THF 중 리튬 알루미늄 수소화물의 용액을 질소하에 점적 깔대기를 사용하여 부가하였다(2.4 M, 33 mL, 79.38 mmol). 밤새 반응이 진행되도록 하였다. 이 반응물을 물로 급냉시킨 후, 반응물을 얼음-염 배쓰에서 냉각시키면서 50 mL의 1N NaOH 용액을 점적하였다. 다음으로, 50 mL의 물을 부가하고 1시간 동안 교반한 후, 50% NaOH 용액을 부가하였다. 이 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 추출물을 황산마그네슘 상에서 건조하고, 여과하였으며, 증발시켜 잔류물을 얻었다. 이 잔류물을 10~60% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하여 컬럼 크로마토그

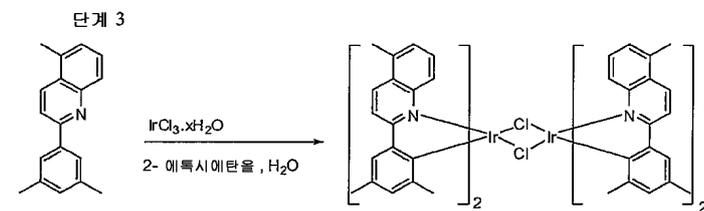
래피를 통해 정제해서 황갈색 고체 7.7 g(85% 수율)을 얻었다.



[0206]

[0207]

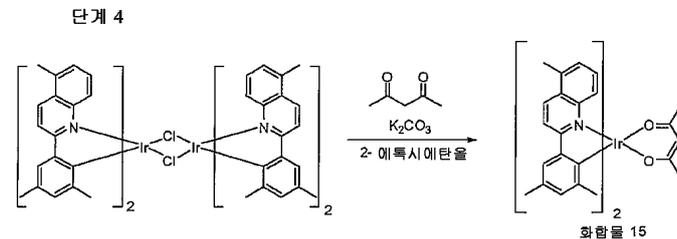
150 mL의 톨루엔 중 (2-아미노-6-메틸페닐)메탄올(7.7 g, 56.13 mmol), 3',5'- 디메틸아세트페논(12.5 g, 84.20 mmol), 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테늄(III)(54 mg, 0.056 mmol) 및 분말 수산화칼륨(535 mg, 9.54 mmol)의 혼합물을 질소하에 Dean-Stark 트랩이 장착된 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 질소하에 밤새 환류하였다. 냉각시, Celite를 부가하고, 이 혼합물을 에틸 아세테이트로 용리한 실리카 겔 플러그를 통해 여과하였다. 용액을 증발시켜 진한색 오일을 얻고 이를 0~2% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하면서 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 노란색 오일을 얻고 이를 높은 진공 상에 건조하여 고형화시켰다. 이 고체를 헥산으로부터 재결정화하여 노란색 고체 7.8 g(56% 수율)을 얻었다.



[0208]

[0209]

5-메틸-2-(3,5-디메틸페닐)퀴놀린(7.8 g, 31.54 mmol), 염화이리듐(3.89 g, 10.51 mmol), 45 mL의 2-에톡시에탄올 및 15 mL 물의 혼합물을 20분간 피징한 후, 질소하에 24시간 동안 가열 환류시켰다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 물 및 메탄올로 세정하고 대기 건조시켰다.



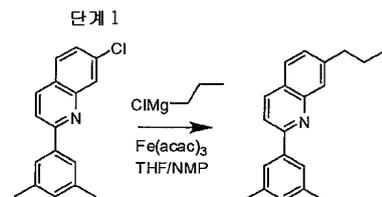
[0210]

[0211]

상기 이량체를 2,4-펜탄디온(5.5 mL, 53 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.23 g, 8.90 mmol) 및 2-에톡시에탄올(100 mL)과 혼합하고 1일 동안 질소 하에서 110°C로 가열하였다. 냉각된 혼합물을 여과하고, 적색 고체를 이소프로판올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 용해시키고 실리카 겔 플러그 상에서 정제하였다. 이 플러그는 물질을 충전하기 전에 10% 트리에틸아민/헥산 및 이후 헥산으로 처리하였고, 생성물은 디클로로메탄으로 용리하였다. 생성물이 있는 분획을 회수하고 부피가 작아지도록 농축하였다. 이소프로판올을 부가하고, 이 혼합물을 농축하였다. 침전된 고체를 여과하고 2회 승화로 정제하여 생성물 3.73 g을 얻었다.

[0212]

화합물 16의 합성



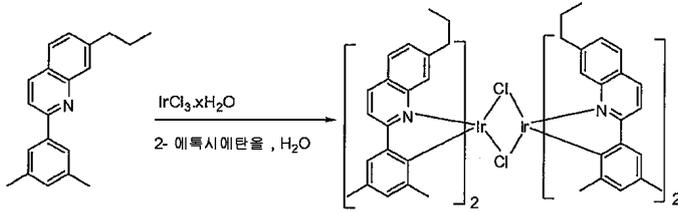
[0213]

[0214]

화합물 9의 단계 2 유래 2-크실릴-7-클로로퀴놀린(3.0 g, 11 mmol) 및 철(III) 아세틸아세토네이트(0.2 g, 0.56 mmol)를 250 mL 둥근 바닥 플라스크 중 66 mL의 THF/1-메틸-2-피롤리디논(60/6) 용액에 용해하였다. 10분간 질소를 반응 혼합물을 통과시켜 기포화하였다. 이 용액을 얼음 배쓰를 사용하여 냉각시켰다. 에테르 중 2.0

M 프로필 염화마그네슘 11.2 mL을 점적하였다. 이 반응물을 2시간 동안 교반한 후, 서서히 물로 급냉시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 승온시키고, 에틸 아세테이트를 부가하였다. 유기층을 물로 세정하고 황산마그네슘 상에서 건조하였다. 용매를 진공 하에 제거하고, 생성물은 용리액으로서 hexan 중 2% 에틸 아세테이트를 사용하는 실리카겔 컬럼을 통해 크로마토그래피하여 생성물 2 g(67% 수율)을 얻었다.

단계 2

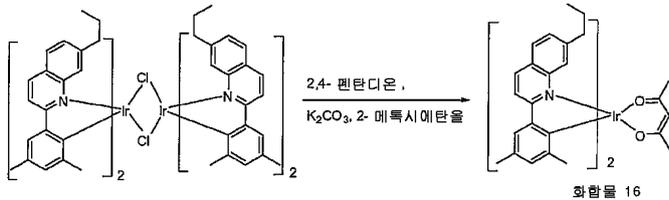


[0215]

[0216]

2-(3,5-디메틸페닐)-7-프로필퀴놀린(2.5g, 9.1 mmol) 및 염화이리듐(III)(1.3 g, 3.6 mmol)을 각각 100 mL 둥근 바닥 플라스크 중 2-에톡시에탄올과 물의 3:1 혼합물 50 mL에 용해시켰다. 이 용액을 10분간 질소로 퍼징한 후, 16시간 동안 질소 하에 환류하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 이어서 상기 이량체를 진공하에 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에서 사용하였다. 2.0 g의 이량체를 진공 건조 후에 얻었다.

단계 3



[0217]

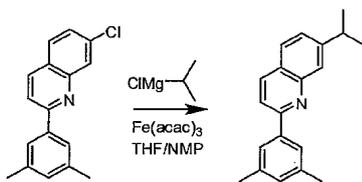
[0218]

상기 이량체(2.0 g, 1.3 mmol), 2,4-펜탄디온(1.3 g, 1.0 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2.0 g, 14.0 mmol)를 50 mL의 2-메톡시에탄올에 부가하고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해하고 Celite, 실리카 겔 및 염기성 알루미나의 플러그를 통과시켰다. 용매를 진공 증발시키고 생성물 1.0 g(50% 수율)을 얻었다.

[0219]

화합물 17의 합성

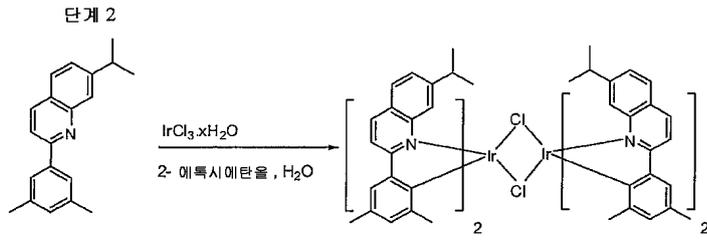
단계 1



[0220]

[0221]

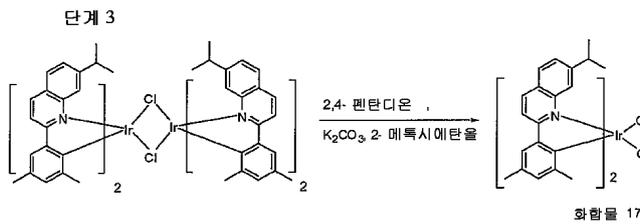
화합물 2의 단계 2 유래 2-크실릴-7-클로로퀴놀린(3.0 g, 11 mmol) 및 철(III) 아세틸아세토네이트(0.2 g, 0.56 mmol)를 250 mL 둥근 바닥 플라스크 중 66 mL의 THF/ 1-메틸-2-피롤리디논(60/6) 용액에 용해시켰다. 10분간 반응 혼합물에 질소를 통과시켜 기포화시켰다. 상기 용액을 얼음 배스를 사용하여 냉각시켰다. 에테르 중 2.0 M 이소프로필 염화마그네슘 11.2 mL을 점적하였다. 반응물을 2시간 동안 교반한 후 물로 서서히 급냉시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 승온시키고, 에틸 아세테이트를 부가하였다. 유기층을 물로 세정하고 황산마그네슘 상에서 건조하였다. 용매를 진공 제거하고, 생성물은 용리액으로 hexan 중 2% 에틸 아세테이트를 사용한 실리카 겔 컬럼을 이용하여 크로마토그래피하여 생성물 2 g(67% 수율)을 얻었다.



[0222]

[0223]

2-(3,5-디메틸페닐)-7-이소프로필퀴놀린(2.5 g, 9.1 mmol) 및 염화이리듐(III)(1.3 g, 3.6 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 각각 2-에톡시에탄올과 물이 3:1 혼합물 50 mL에 용해시켰다. 이 용액을 10분간 질소로 퍼징하고 16시간 동안 질소하에 환류하였다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 이후, 상기 이량체를 진공 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다. 2.0 g의 이량체를 진공 건조하여 얻었다.



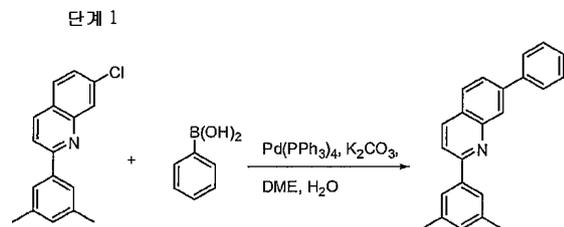
[0224]

[0225]

상기 이량체(2.0 g, 1.3 mmol), 2,4-벤딤디온(1.3 g, 1.0 mmol) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (2.0 g, 14.0 mmol)를 2-메톡시에탄올 50 mL에 부가하고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해하고 Celite, 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 플러그를 통해 통과시켰다. 용매를 진공하에 증발시켜서 생성물 1.0 g(50% 수율)을 얻었다.

[0226]

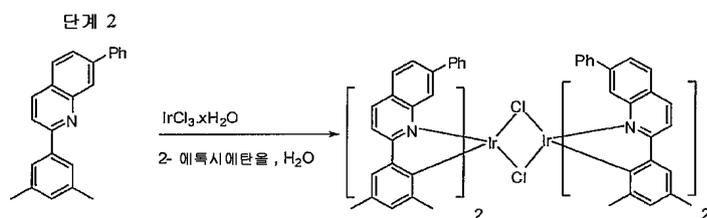
화합물 18의 합성



[0227]

[0228]

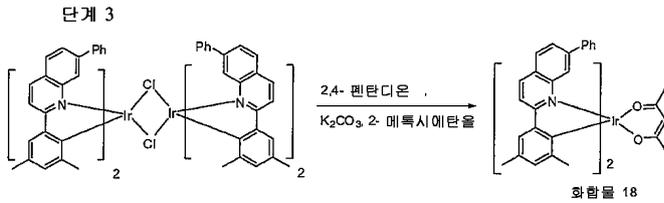
화합물 9의 단계 2 유래 2-크실릴-7-클로로퀴놀린(1.5 g, 5.6 mmol), 페닐보론산(1.4 g, 11.0 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2 g, 0.168 mmol) 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (2.3 g, 16.6 mmol)을 100 mL 플라스크에서 40 mL의 DME 및 40 mL 물과 혼합하였다. 이 반응 혼합물을 질소 하에 밤새 가열 환류하였다. 반응물을 냉각시키고, 유기 추출물을 용리액으로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 사용한 실리카겔로 정제하여 생성물 1.0 g(58% 수율)을 얻었다.



[0229]

[0230]

단계 1의 리간드 0.9 g(2.9 mmol) 및 염화이리듐(III)(0.47 g, 1.26 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 각각 2-에톡시에탄올 및 물의 3:1 혼합물 50 mL에 용해시켰다. 이 용액을 10분간 질소로 퍼징하고 16시간 동안 질소 하에 환류하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 이량체를 진공 건조하고 후속 정제없이 다음 단계에서 사용하였다. 이량체 0.61 g(50% 수율)을 진공 건조하여 얻었다.

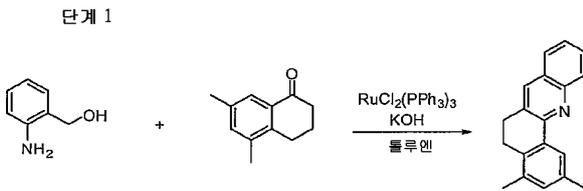


[0231]

[0232] 이량체 0.6 g, 2,4-펜탄디온(0.37 g, 3.5 mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.38 g, 3.5 mmol)을 50 mL의 2-메톡시에탄올에 부가하고 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해시키고 Celite, 실리카 겔 및 염기성 알루미늄의 플러그를 통과시켰다. 용매를 진공 증발시켜 생성물 ~0.45 g(69% 수율)을 얻었다.

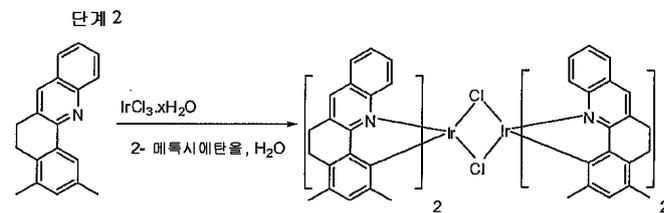
[0233]

화합물 19의 합성



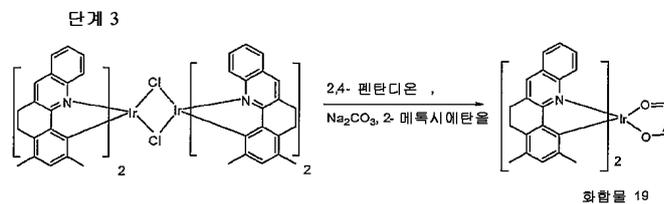
[0234]

[0235] 200 mL 톨루엔 중 2-아미노벤질 알콜(11.2 g, 89.2 mmol), 5,7-디메틸-1-테트라론(10.0 g, 55.7 mmol), 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테늄(III)(0.11 g, 0.111 mmol) 및 분말 수산화칼륨(0.63 g, 11.2 mmol)을 Dean-Stark 트랩이 장착된 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 질소하에 밤새 환류시켰다. 냉각된 반응 혼합물에 Celite를 부가하고 에틸 아세테이트로 용리한 실리카겔 플러그를 통해 여과하였다. 용액을 증발시키고, 잔류물을 5% 및 10% 에틸 아세테이트/헥산으로 용리하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 10.7 g(76% 수율) 생성물을 얻었다.



[0236]

[0237] 단계 1의 리간드 2.8 g(10.8 mmol), 1.67 g(4.5 mmol)의 IrCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, 60 mL 2-메톡시에탄올 및 20 mL 물을 100 mL 둥근 플라스크에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 밤새 질소하에 환류 가열하였다. 반응물을 냉각하고 여과하였다. 고체를 메탄올 및 헥산으로 정제하였다. 2.0 g의 이량체(50%)를 얻었다.

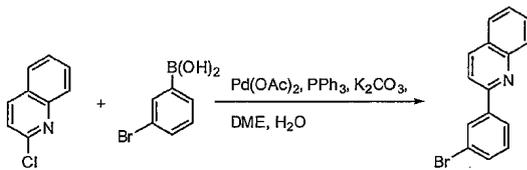


[0238]

[0239] 2.0 g(1.3 mmol)의 이량체, 1.3 g(13 mmol)의 2,4-펜탄디온, 1.4 g(13 mmol)의 탄산나트륨 및 50 mL의 2-메톡시에탄올을 100 mL 플라스크에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 밤새 질소 하에 가열 환류하였다. 냉각시, 고체를 여과하고, 메탄올로 세정한 후, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 생성물 1.2 g(57% 수율)을 얻었다.

[0240] 화합물 20의 합성

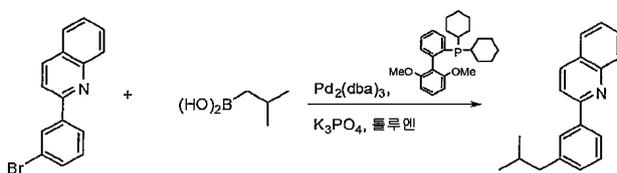
단계 1



[0241]

[0242] 300 mL 디메톡시에탄 및 300 mL의 H<sub>2</sub>O 중 2-클로로퀴놀린(32.8 g, 0.02 mol), 3-브로모페닐보론산(40.53 g, 0.02 mol), Ph<sub>3</sub>P(5.3 g, 10 mol%), Pd(OAc)<sub>2</sub>(2.3 g, 5 mol%) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(111.4 g, 0.08 mol)의 혼합물을 20분간 질소로 퍼징하고 8시간 동안 질소 하에 환류하였다. 반응물을 실온으로 냉각하고, 유기층을 수층과 분리하였다. 수층을 에틸 아세테이트로 세정하였다. 유기 분획물을 배합하고 황산마그네슘 상에서 건조하였으며, 용매를 진공 제거하였다. 생성물을 용리액으로서 에틸 아세테이트 및 헥산을 이용한 실리카 겔을 사용하여 크로마토그래피하여 백색 고체 55 g(95% 수율)을 얻었다.

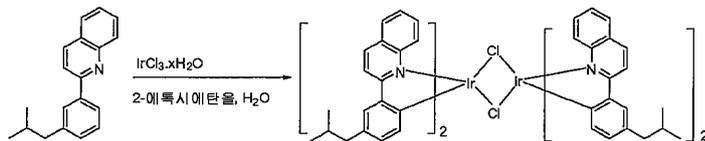
단계 2



[0243]

[0244] 100 mL 톨루엔 중 2-(3-브로모페닐)퀴놀린(10.0 g, 0.035 mol), 이소부틸보론산(7.2 g, 0.07 mol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.32 g, 1 mol%), 2-디시클로헥실포스포피노-2',6'-디메톡시비페닐(0.7 g, 4 mol%) 및 인산칼륨 1수화물(24 g, 0.1 mol)을 20분간 질소로 퍼징하고 대기하에서 밤새 환류하였다. 이 반응 혼합물을 냉각하고, 용매를 진공 제거하였다. 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 이용한 실리카 겔 컬럼을 사용하여 크로마토그래피하였다. 이후 용매를 진공 제거하여 생성물 8.0 g을 얻었다.

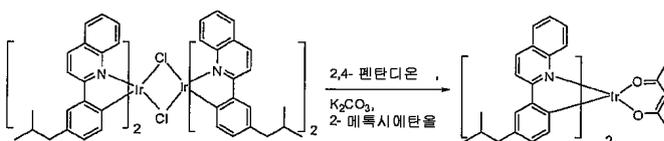
단계 3



[0245]

[0246] 2-(3-이소부틸페닐)퀴놀린(5.4 g, 20.7 mmol) 및 염화이리듐(III)(2.5 g, 7 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 각각 2-메톡시에탄올과 물의 3:1 혼합물 50 mL에 용해시켰다. 10분간 용액을 통해서 질소로 기포화한 후, 혼합물을 16시간 동안 질소 하에 환류하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 침전물을 여과하였으며 메탄올로 세정하였다. 이어서, 이량체를 진공 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다. 이량체 4.0 g을 진공 건조하여 얻었다.

단계 4

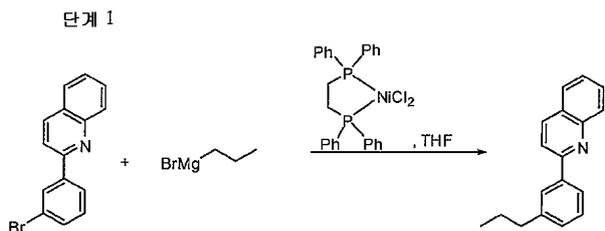


화합물 20

[0247]

[0248] 이량체(3.0 g, 1.8 mmol), 2,4-펜탄디온(1.8 g, 18.0 mol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0g, 18.0mmol)을 100 mL의 2-메톡시에탄올에 부가하고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해하고 Celite, 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 플러그를 통과시켰다. 용매를 진공 증발시켜 생성물 2.0 g을 얻었다.

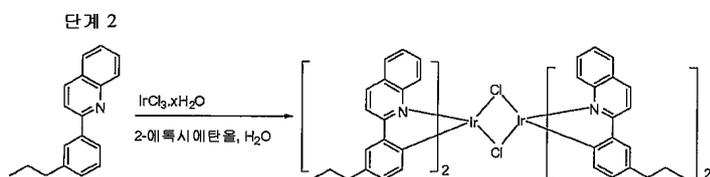
[0249] 화합물 21의 합성



[0250]

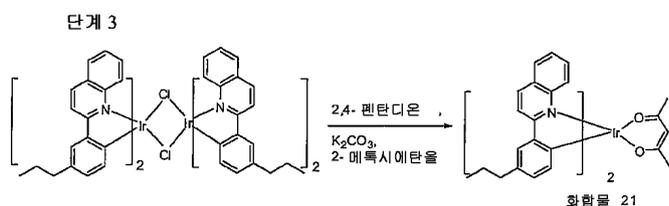
[0251] 화합물 20의 단계 1 유래 2-(3-브로모페닐)퀴놀린(10.0 g, 35 mmol), 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄]디클로로니켈(II)(0.5 g, 0.9 mmol) 및 100 mL 무수 THF를 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 혼합하였다. 질소를 혼합물에 통과시켜 기포화시키고, 플라스크를 30분간 얼음 배스에 위치시켰다. 에테르 중 2.0 M 프로필마그네슘 브로마이드 88 mL을 20분간 반응 혼합물에 점적한 후, 이 혼합물을 30분간 추가 교반한 후 물로 급냉시켰다. 이 혼합물을 실온이 되게 하고, 에틸 아세테이트를 추가하였다. 수층을 제거하였다. 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 용매를 진공 제거하였다. 생성물을 용리액으로서 에틸아세테이트 및 헥산을 이용한 실리카겔 컬럼을 사용하여 크로마토그래피하였다. 용매를 다시 한번 제거하여 생성물 5 g을 얻었다.

[0252]



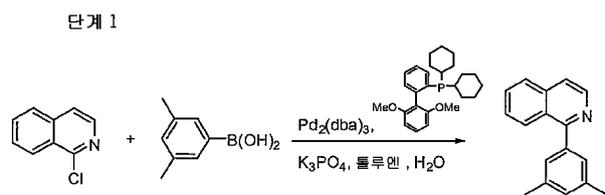
[0253] 2-(3프로필페닐)퀴놀린(3.2 g, 13.0 mmol) 및 염화이리듐(III)(1.8 g, 5.2 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 각각 2-메톡시에탄올 및 물의 3:1 혼합물 50 mL에 용해하였다. 질소를 10분간 용액을 통과시켜 기포화한 후 16시간 동안 질소하에 환류하였다. 다음으로, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 이량체를 진공 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다. 이량체 2.6 g을 진공 건조한 후에 얻었다.

[0254]



[0255] 이량체(2.6 g, 1.8 mmol), 2,4-펜탄디온(1.8 g, 18.0 mol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.0 g, 18.0 mmol)를 100 mL의 2-메톡시에탄올에 부가하고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체를 디클로로메탄에 재용해하고 Celite, 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 플러그를 통과시켰다. 용매를 진공 증발시켜 생성물 2.0 g을 얻었다.

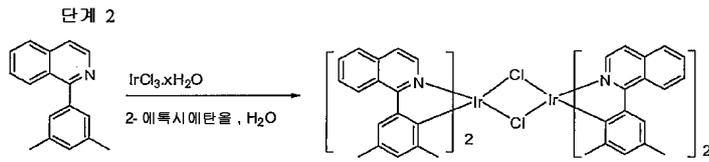
[0256] 화합물 22의 합성



[0257]

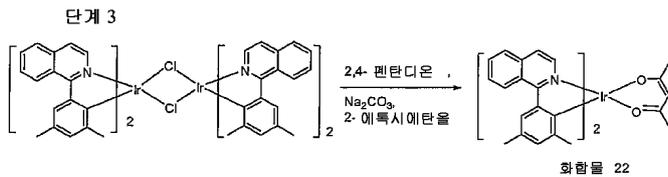
[0258] 4.8 g(29 mmol)의 1-클로로이소퀴놀린, 5.3 g(35 mmol)의 3,5-디메틸페닐보론산, 20 g(87 mmol)의 인산칼륨, 0.5 g(1.16 mmol)의 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐, 100 mL 톨루엔 및 30 mL 물을 3구 플라스크에서 혼합하였다. 이 시스템을 30분간 질소로 기포화하였다. 0.27 g(0.29 mmol)의 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>을 부가하고, 혼합물을 4시간 동안 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 Celite 층을 통과시켜 여과하였다. 생

성물을 2% 에틸 아세테이트 및 헥산으로 컬럼 크로마토그래피하였다. 컬럼 이후 생성물 6.0 g(87% 수율)을 얻었다.



[0259]

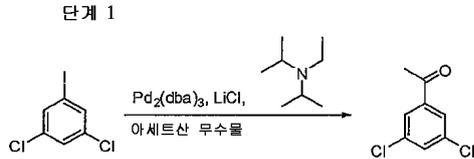
[0260] 5.5 g(23.6 mmol)의 1-(3,5-디메틸페닐)이소퀴놀린 및 3.4 g(9.5 mmol)의 염화이리듐을 90 mL의 2-에톡시에탄올 및 30 mL 물에 혼합하였다. 이 혼합물을 10분간 질소로 퍼징한 후 24시간 동안 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 여과하여 고체를 회수하였다. 이 고체를 완전하게 메탄올 및 헥산으로 세정하였다. 생성물을 진공 건조하였다. 4.6 g(70% 수율) 고체를 얻고 추가 정제없이 다음 단계에 사용하였다.



[0261]

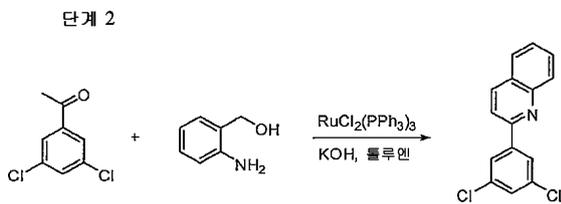
[0262] 4.5 g(3.25 mmol)의 이량체, 3.3 g(32.5 mmol)의 2,4-펜탄디온 및 1.7 g(16.3 mmol)의 탄산나트륨을 10시간 동안 150 mL의 2-에톡시에탄올 중에서 환류하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 이 혼합물을 Celite 층을 통과시켜 여과하고 메탄올로 완전하게 세정하였다. 이후 상층부 적색 고체를 디클로로메탄으로 세정하였다. 생성물을 용리액으로서 1:1 디클로로메탄 및 헥산을 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 생성물 1.6 g을 얻었다. 이 생성물을 220°C에서 높은 진공 승화시켜 추가 정제하였다.

[0263] 화합물 23의 합성



[0264]

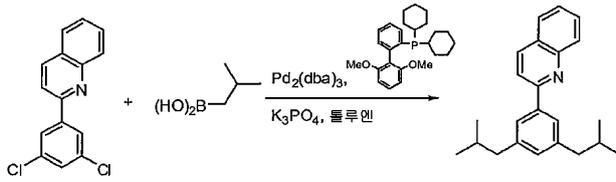
[0265] 디클로로요오도벤젠(37.0 g 136 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(1.5 g, 1.6 mmol) 및 염화리튬(29.0 g, 682 mmol)을 500 mL 둥근 바닥 플라스크에서 100 mL의 DMF에 용해하였다. 64.0 mL의 아세트산 무수물 및 47.0 mL의 N-에틸디이소프로필아민을 반응 혼합물에 부가하였다. 이 반응물을 8시간 동안 100°C로 가열하였다. 물을 반응 혼합물에 부가하고, 생성물을 에틸 아세테이트로 추출하였으며, 용리액으로서 에틸 아세테이트와 헥산을 이용한 실리카겔 컬럼을 사용하여 크로마토그래피하였다. 생성물 8 g을 얻었다.



[0266]

[0267] 2-아미노벤질 알콜(6.0 g, 48 mmol), 3,5-디클로로아세트페논(12.0 g, 63.5 mmol), RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(0.5 g, 10 mol%) 및 수산화칼륨(2.4 g, 42.0 mmol)을 10시간 동안 100 mL 톨루엔에서 환류하였다. 물을 Dean-Stark 트랩을 사용하여 반응물로부터 회수하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 실리카겔 플러그를 통해 여과하였다. 생성물은 용리액으로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 이용한 실리카 겔 컬럼을 사용하여 추가 정제하였다. 컬럼 후에 4.0 g(30% 수율) 생성물을 얻었다. 이 생성물을 이소프로판올로부터 추가로 재결정화하였다. 3.5 g 생성물을 얻었다.

단계 3

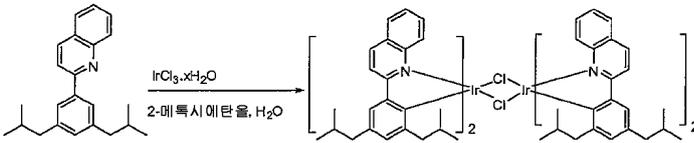


[0268]

[0269]

2-(3,5-디클로로페닐)퀴놀린(4.0 g, 14.6 mmol), 이소부틸보론산(6.0 g, 58.4 mol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.13 g, 1 mol%), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(0.24 g, 4 mol%) 및 인산칼륨 1수화물(10 g, 13.8mmol)을 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 100 mL 톨루엔에 혼합하였다. 질소를 20분간 혼합물에 통과시켜 기포화하고, 이 혼합물을 질소하에 밤새 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각하고 용매를 진공 제거하였다. 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산 중 2% 에틸 아세테이트를 이용한 실리카 겔 컬럼을 사용하여 크로마토그래피하였다. 용매를 진공 제거하여 생성물 3.5 g을 얻었다.

단계 4

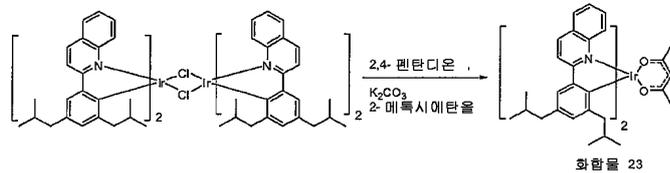


[0270]

[0271]

2-(3,5-디이소부틸페닐)퀴놀린(3.0 g, 9.50 mmol) 및 염화이리듐(III)(0.70 g, 2.4 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 각각 2-메톡시에탄올 및 물의 3:1 혼합물 50 mL에 용해시켰다. 10분간 용액에 질소를 통과시켜 기포화하고 16시간 동안 질소 하에 환류하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 침전물을 여과하였으며 메탄올로 세정하였다. 이량체를 진공하에 건조하고 추가 정제없이 다음 단계에서 사용하였다. 이량체 2.0 g을 진공 건조한 후에 얻었다.

단계 5



[0272]

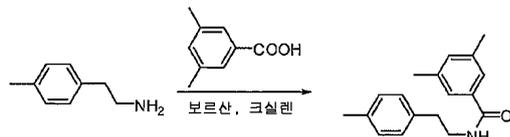
[0273]

2-메톡시에탄올 중 이량체, 2,4-펜탄디온 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 혼합물을 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 침전물을 여과하고 메탄올로 세정하였다. 고체는 디클로로메탄에 재용해하고 Celite, 실리카겔 및 염기성 알루미늄의 플러그를 통과시켰다. 용매를 진공 증발시켜 생성물을 얻었다.

[0274]

화합물 24의 합성

단계 1

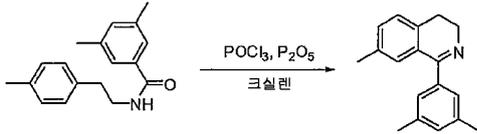


[0275]

[0276]

10.6 g(78.4 mmol)의 2-p-톨릴에탄아민, 10.7 g(71.2 mmol) 3,5-디메틸벤조산 및 0.5 g의 보르산을 Dean-Stark 트랩을 사용하여 밤새 200 mL의 p-크실렌에서 환류 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 400 mL의 헥산을 부가하였다. 여과하여 고체를 회수하였다. 생성물을 진공 건조하였다. 백색 고체 16.9 g을 얻었다. 생성물을 추가 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

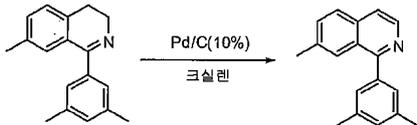
단계 2



[0277]

[0278]

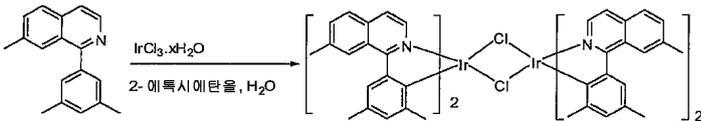
6.9 g의 3,5-디메틸-N-(4-메틸페닐)벤즈아미드, 60 mL POCl<sub>3</sub>, 및 50 g의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을 4시간 동안 질소 하에 150 mL의 p-크실렌에서 환류하였다. 실온으로 냉각한 후, 용매를 디캔팅하였다. 고체를 빙냉수에 용해시켰다. 이 용액을 수산화칼륨 용액으로 중성화한 후, 톨루엔으로 추출하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 1:3 헥산 및 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 12 g(76%)의 생성물을 얻었다.



[0279]

[0280]

12 g(48 mmol)의 1-(3,5-디메틸페닐)-7-메틸-3,4-디히드로이소퀴놀린 및 탄소 상 10% 팔라듐 2.0 g을 4시간 동안 p-크실렌 200 mL에서 환류하였다. 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 Celite 층을 통해 여과하였다. 생성물을 용리액으로서 헥산 중 5% 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼을 통해 정제하였다. 10 g의 생성물을 얻었다. 이 생성물을 3회 헥산으로부터 재결정화하여 추가 정제하였다. 순수한 생성물 6.2 g을 다수회의 재결정화 이후에 얻었다.

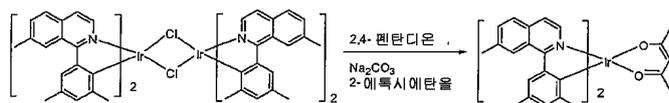


[0281]

[0282]

5.5 g(22 mmol)의 1-(3,5-디메틸페닐)이소퀴놀린 및 2.64 g(7.4 mmol)의 염화이리듐을 90 mL의 2-에톡시에탄올 및 30 mL의 물에 혼합하였다. 이 혼합물을 10분간 질소로 퍼징한 후 14시간 동안 가열 환류하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 여과를 통해 고체를 회수하였다. 이 고체를 완전하게 메탄올 및 헥산으로 세정하였다. 생성물을 진공 건조하였다. 이량체 3.75 g(70% 수율)을 얻었으며, 이를 추가 정제없이 다음 단계에서 사용하였다.

단계 3



화합물 24

[0283]

[0284]

3.7 g(2.6 mmol) 이량체, 2.6 g(26 mmol)의 2,4-펜탄디온 및 1.4 g(13 mmol) 탄산나트륨을 72시간 동안 실온에서 150 mL의 2-에톡시에탄올 중에서 반응시켰다. 진한 적색 침전물이 형성되었다. 이 혼합물을 Celite 층을 통해 여과하였고 메탄올로 완전하게 세정하였다. 상층부 적색 고체를 디클로로메탄으로 세정하였다. 3.6 g의 생성물을 얻었다. 이 생성물을 235℃에서 고압 진공 승화시켜 추가 정제하였다.

[0285]

예시 및 비교 장치

[0286]

모든 장치는 고압 진공( $<10^{-7}$  Torr) 열증발을 통해 제작하였다. 애노드 전극은  $\sim 1200\text{\AA}$ 의 인듐 주석 산화물(ITO)이다. 캐소드는  $10\text{\AA}$ 의 LiF와 후속하는  $1,000\text{\AA}$ 의 Al로 이루어진다. 모든 장치는 제작 직후 질소 글로브 박스( $<1$  ppm의 H<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub>)에서 에폭시 수지로 밀봉시킨 유리 덮개로 캡슐화하였고, 패키지 내부에 흡습계를 넣었다.

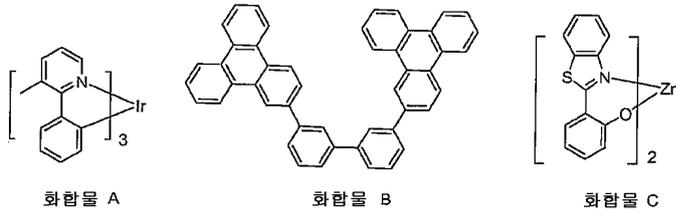
[0287]

유기 스택은 순차적으로, ITO 표면으로부터, 홀 주입층(HIL)으로  $100\text{\AA}$  두께의 Ir(3-Meppy)<sub>3</sub>, 홀 수송층(HTL)로서  $400\text{\AA}$ 의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐( $\alpha$ -NPD), 발광층(EML)으로서 6~12 중량%의 도핑제 이미터(예시 화합물 및 비교 화합물)로 도핑된  $300\text{\AA}$ 의 BA1q, 전자 수송층(ETL)으로서  $550\text{\AA}$ 의 트리스(8-히드록시

퀴놀리네이트)알루미늄( $AlQ_3$ )으로 구성된다. 전류-전압-휘도(IVL) 특징 및 작동 수명을 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 장치 성능은  $10 \text{ mA/cm}^2$ 에서 비교하였고 수명은 실온 및  $70^\circ\text{C}$ 에  $J=40 \text{ mA/cm}^2$ (일정 dc)에서 비교하였다.

[0288] 화합물 1을 사용한 추가 장치

[0289] 상기 기술한 일반적인 방법 및 이하 기술한 추가 물질을 사용하여, 도핑제 이미터로서 화합물 1을 사용하여 하기 장치를 제작하였다:



[0290]

[0291] 화합물 1을 이용한 장치

장치	장치 설명
1a	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 1(6%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1b	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 1(9%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1c	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 1(12%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1d	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 A (10%): 화합물 1(3%) (300 Å)/Balq (100)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
1e	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 B: 화합물 1(12%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1f	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 B: 화합물 1(12%) (300 Å)/ 화합물 B (100 Å)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
1g	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 1(6%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1h	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 1(9%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
1i	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 1(12%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al

[0292]

[0293] 화합물 1을 사용한 장치의 성능

장치	EML도핑제 %	$\lambda \text{ max}$	CIE	At 500 nits			$T_{80\%}$ at $40 \text{ mA/cm}^2$ (hr)		
				V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	$L_0$ (cd/m <sup>2</sup> )	RT	$70^\circ\text{C}$
1a	6	620	0.66 0.33	7.7	21.9	19.00	6472	n.m.	62
1b	9	622	0.67 0.33	7.1	20.2	19.17	6447	n.m.	62
1c	12	622	0.67 0.33	6.9	18.7	18.00	6382	n.m.	73
1d	3	618	0.66 0.34	7.8	27.1	22.9	n.m.	n.m.	n.m.
1e	12	626	0.673 0.325	6.8	15.6	17	5098	n.m.	n.m.
1f	12	626	0.673 0.325	7.8	16.3	17.6	5041	n.m.	n.m.
1g	6	622	0.668 0.330	6.1	20	19.3	6137	287	31
1h	9	624	0.671 0.327	5.7	18.2	18.4	5798	470	42
1i	12	625	0.672 0.327	5.4	17.6	18.2	5779	704	58

[0294]

[0295] 화합물 9를 사용한 추가 장치

[0296] 상기 기술한 일반적인 방법을 사용하여, 도핑제 이미터로서 화합물 9를 사용해서 하기 장치를 제작하였다.

[0297] 화합물 9를 사용한 장치

장치	장치 설명
9a	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 9(6%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
9b	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 9(9%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
9c	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 9(12%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
9d	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 A (10%): 화합물 9(3%) (300 Å)/Balq (100)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al

[0298]

장치	장치 설명
9e	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 A (10%): 화합물 9(3%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
9f	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 9(9%) (300 Å) 화합물 C (100 Å)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
9g	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 9(9%) (300 Å)/BALq (100 Å)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
9h	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 9(9%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
9i	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 A (10%): 화합물 9(3%) (300 Å)/ 화합물 C (100 Å)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
9j	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 A (10%): 화합물 9(3%) (300 Å)/BALq (100 Å)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al
9k	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/ 화합물 C: 화합물 A (10%): 화합물 9(3%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al

[0299]

[0300] 화합물 9를 사용한 장치의 성능

장치	EML도핑제 %	$\lambda$ max	CIE	At 1000 nits			$T_{80\%}$ at 40 mA/cm <sup>2</sup> (hr)		
				V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	$L_0$ (cd/m <sup>2</sup> )	RT	70°C
9a	6	615	0.653 0.345	8.6	25.5	19.50	7892	333	55
9b	9	616	0.654 0.343	8	26.5	20.80	8215	352	55
9c	12	617	0.656 0.342	7.7	24.2	19.30	7992	330	60
9d	3	612	0.647 0.349	6.3	29.4	21.1	9809	n.m.	106
9e	3	612	0.642 0.352	6.3	14.6	10.3	6950	n.m.	102
9f	9	618	0.659 0.339	5.6	25.6	21.1	7971	n.m.	34
9g	9	618	0.659 0.339	6.3	25.6	21.1	7871	n.m.	25
9h	9	618	0.659 0.338	5.5	24.5	20.4	7642	n.m.	33
9i	3	612	0.646 0.351	4.8	34.6	24.5	11334	n.m.	45
9j	3	612	0.646 0.351	5.4	33	23.5	10775	n.m.	41
9k	3	612	0.646 0.351	5	25.2	18	9131	n.m.	38

[0301]

[0302] 화합물 22를 사용한 추가 장치

[0303] 상기 기술한 일반적인 방법을 사용하여, 도핑제 이미터로서 화합물 22를 사용해서 하기 장치를 제작하였다.

[0304] 화합물 22를 사용한 장치

장치	장치 설명
22a	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 22(6%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
22b	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 22(9%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
22c	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 22(12%) (300 Å)/Alq3 (550 Å)/LiF/Al
22d	ITO/ 화합물 A (100 Å)/NPD (400 Å)/BALq: 화합물 A (10%): 화합물 22(3%) (300 Å)/Balq (100)/Alq3 (450 Å)/LiF/Al

[0305]

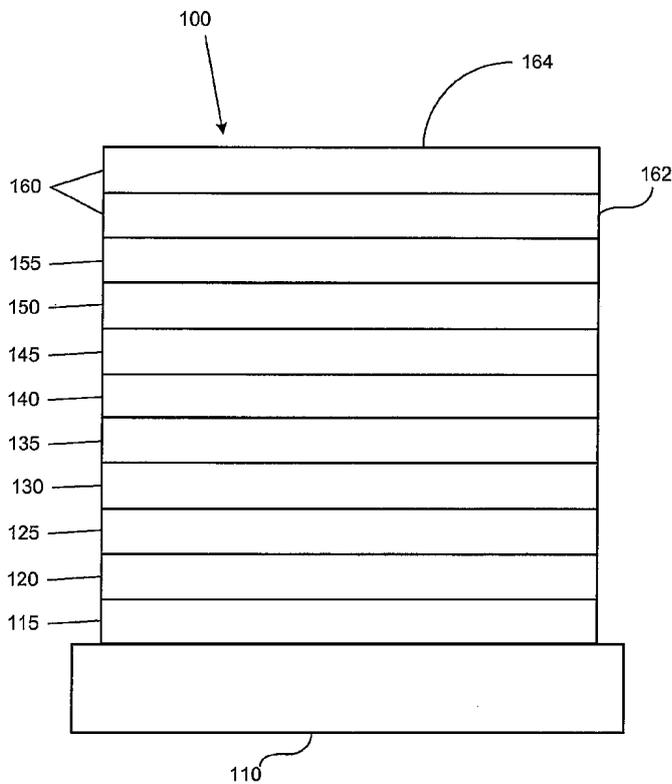
[0306] 화합물 22를 사용한 장치의 성능

장치	EML 도핑제%	$\lambda$ max	CIE	At 1000 nits			$T_{80\%}$ at 40 mA/cm <sup>2</sup> (hr)		
				V (V)	LE (cd/A)	EQE (%)	$L_0$ (cd/m <sup>2</sup> )	RT	70°C
22a	6	635	0.693 0.304	10	10.8	18.3	3,500	n.m.	62
22b	9	637	0.695 0.303	9.9	10.5	18.5	3,408	n.m.	73
22c	12	637	0.693 0.304	9.5	10	17.7	3,277	n.m.	80
22d	3	633	0.691 0.307	9.4	13.6	21.1	3,445	n.m.	116

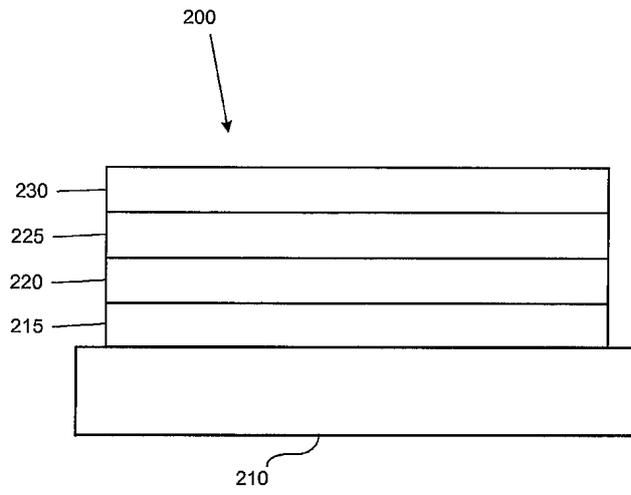
[0307]

도면

도면1



도면2



도면3

