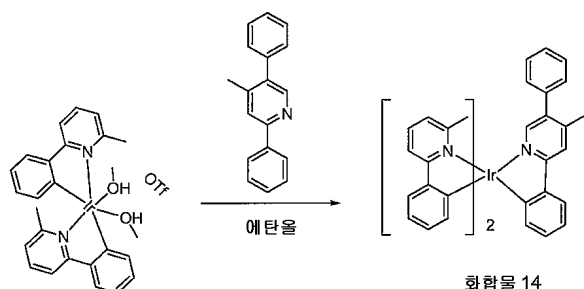


0.98 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.8%)

[0303] 실시예 16. 화합물 14의 합성.



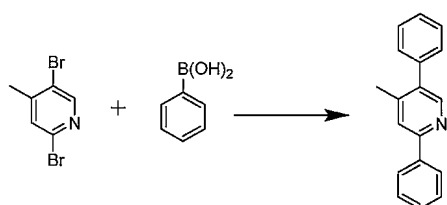
[0304]

[0305] 상기 이리듐 트리플레이트 전구체(0.86 g, 1.15 mmol) 및 4-메틸-2,5-디페닐피리딘(0.85 g, 3.46 mmol)을 에탄올 30 mL에서 혼합하였다. 상기 혼합물을 질소 하에 환류로 24 시간 동안 가열하였다. 환류 중에 침전물이 형성되었다. 상기 반응 혼합물을 셀라이트 층을 통해 여과시켰다. 상기 생성물을 메탄올 및 헥산으로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 디클로로메탄과 헥산을 1:1로 이용하는 칼럼에 의해 정제하였다. 칼럼 정제 후에 순수한 생성물 0.7 g을 수득하였다. (HPLC 순도: 99.5%)

[0306] 상기 유기 용매 중 상기 트리플레이트 중간생성물의 상기 제2 리간드와의 반응은 화합물 11에 대해서 도시된 바와 같이 흔히 그 반응 중에 스क्रम블링하는 리간드로 인해 생성물들의 혼합물을 생성한다. 흥미롭게도, 화합물 10, 11 및 14의 합성 중에는 유의적인 스क्रम블링이 발생하지 않았다. 상기 침전물 중 소정 생성물의 함유율은 모든 경우에서 99% 초과였다.

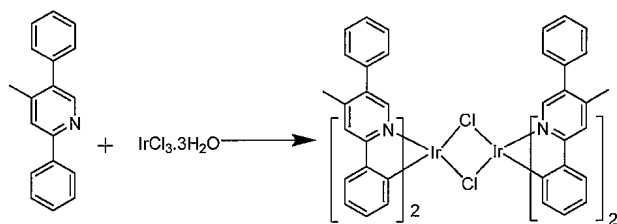
[0307] 특히, 화합물 11 및 7 간의 구조적인 유사성(즉, 화합물 7은 상기 페닐 피리딘 리간드 상의 메틸기를 제외하고 화합물 7과 동일함)에도 불구하고 상기 방법을 이용한 화합물 7의 합성은 유의적인 스क्रम블링을 유도하였다. 특히, 상기 이리듐 트리플레이트 중간생성물은 환류 조건 하에 2,5-디페닐피리딘과 반응하였다. 상기 생성물은 하기 도시된 바와 같은 화합물 7 및 다른 2개의 스क्रम블링된 생성물의 혼합물이었다. 상기 화합물 극성의 유사성으로 인해, 정상 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 화합물 7로부터 상기 불순물들을 분리하는 것은 매우 어렵다.

[0308] 실시예 17. 화합물 21의 합성.



[0309]

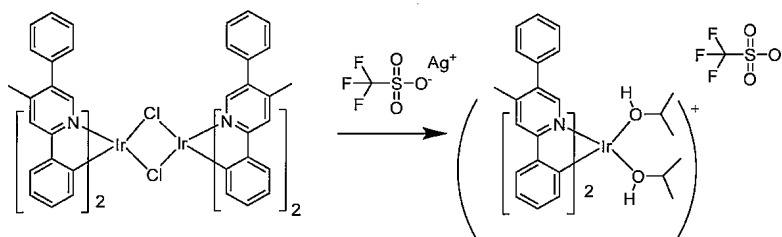
[0310] ,5-디페닐-4-메틸피리딘의 합성. 페닐보론산(72.9 g, 598 mmol), 2,5-디브로모-4-메틸피리딘(50 g, 199 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(3.3 g, 8 mmol), 제3인산칼륨 일수화물(137 g, 595 mmol), 톨루엔 650 mL 및 물 150 mL를 2 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 반응 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(1.79 g, 1.96 mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물에 질소를 추가 15 분 동안 버블링한 후, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 반응 완료 후에, 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수로 세척한 후, 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 황색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 10% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 상기 생성물을 헥산으로부터 재결정시켜 추가 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 42.6 g(87.2% 수율)을 수득하였다.



[0311]

[0312]

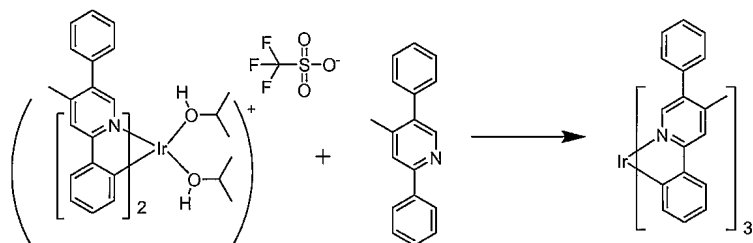
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(7.54 g, 20.4 mmol) 및 2,5-디페닐-4-메틸피리딘(15.0 g, 61 mmol)을 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 이어서, 2-에톡시에탄올 100 mL 및 물 35 mL을 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 상기 침전물을 여과시키며, 에탄올에 이어 헥산으로 세척하였다. 이리듐 이량체 13.6 g(99% 수율)을 수득하였다.



[0313]

[0314]

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



화합물 21

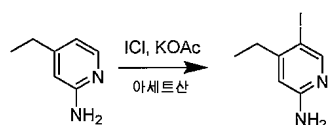
[0315]

[0316]

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

[0317]

실시예 18. 화합물 22의 합성.

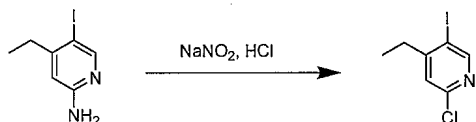


[0318]

[0319]

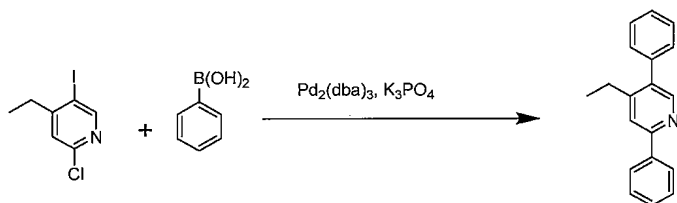
2-아미노-4-에틸-5-요오도피리딘의 합성. 4-에틸-2-아미노피리딘(10.0 g, 81.9 mmol) 및 아세트산칼륨(8.00 g, 81.9 mmol)을 아세트산 100 mL에 용해시키고, 연속으로 교반시키면서 80℃로 가열하였다. 개별 플라스크에, 요오도모노클로라이드(13.2 g, 81.9 mmol)를 아세트산 30 mL에 용해시키고, 상기 반응 혼합물에 적가하였다. 상기

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



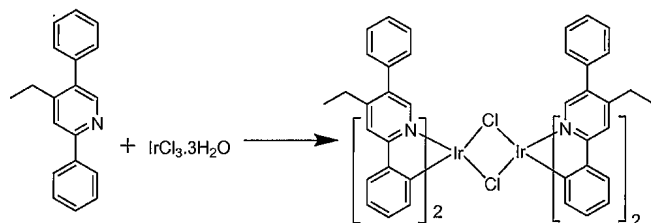
[0320]

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



[0322]

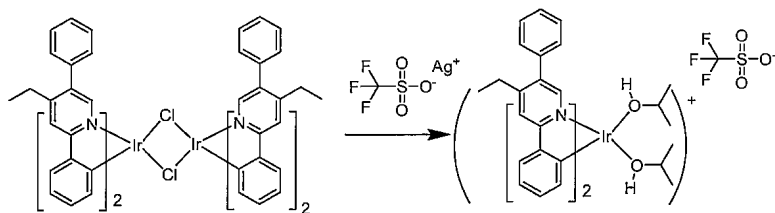
2,5-디페닐-4-에틸피리딘의 합성. 페닐보론산(11.0 g, 90 mmol), 2-클로로-4-에틸-5-요오도피리딘(8.00 g, 30 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(492 mg, 1.2 mmol) 및 제3인산칼륨 (20.7 g, 90 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(275 mg, 0.3 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고,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



[0324]

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

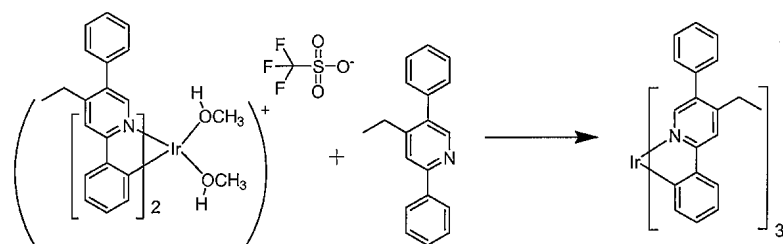
[0325]



[0326]

[0327]

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



화합물 22

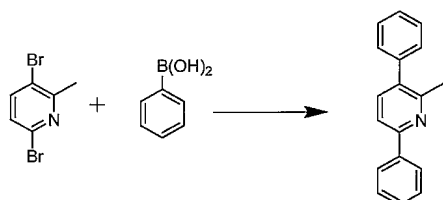
[0328]

[0329]

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

[0330]

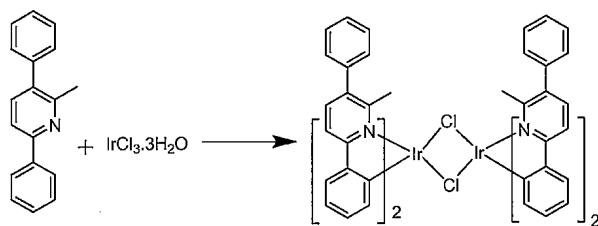
실시예 19. 화합물 23의 합성.



[0331]

[0332]

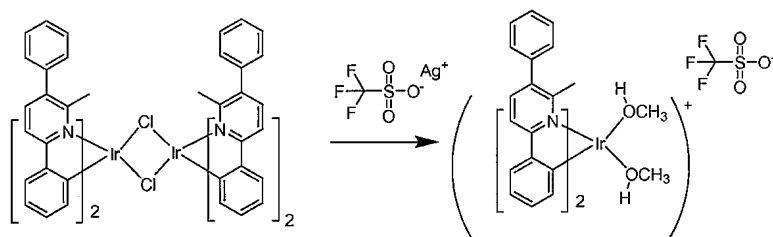
2,5-디페닐-6-메틸피리딘의 합성. 페닐보론산(24.3 g, 199.25 mmol), 2,5-디브로모-6-메틸피리딘(10 g, 39.85 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(654 mg, 1.5 mmol) 및 제3인산칼륨(27.5 g, 119.5 mmol), 톨루엔 300 mL 및 물 30 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(364 mg, 0.398 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로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



[0333]

[0334]

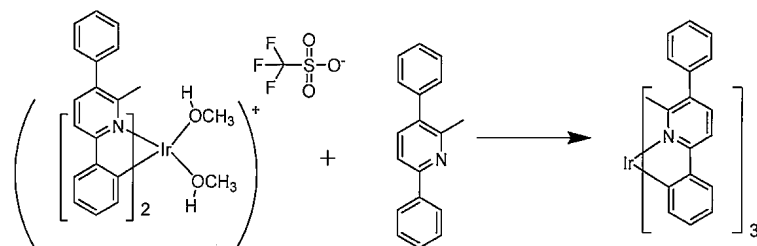
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(1.6 g, 4.66 mmol) 및 2,5-디페닐-6-메틸피리딘(4.0 g, 16.31mmol)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 45 mL 및 물 15 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하였다. 상기 침전물을 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 건조 후, 이량체 2.75 g(84.6% 수율)을 수득하였다.



[0335]

[0336]

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



화합물 23

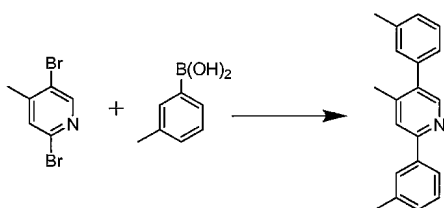
[0337]

[0338]

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

[0339]

실시예 20. 화합물 24의 합성.

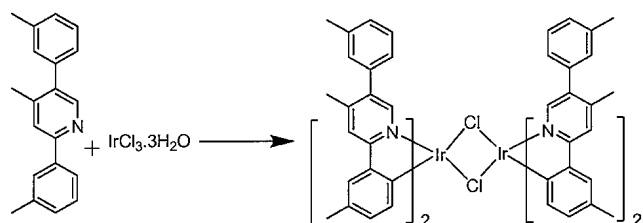


[0340]

[0341]

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

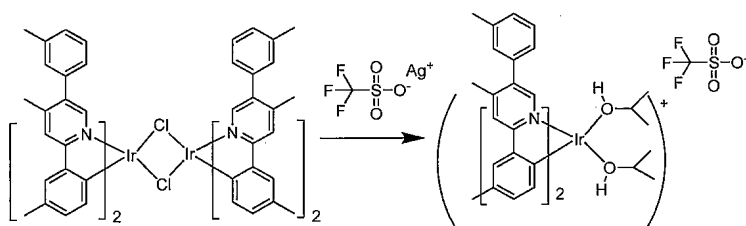
(11.0 g, 44.0 mmol), 2-디시클로헥실포스포피노-2',6'-디메톡시비페닐(726 mg, 1.77 mmol) 및 제3인산칼륨 일수화물(30 g, 130 mmol), 톨루엔 143 mL 및 물 33 mL를 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(394 mg, 43 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 이어서 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물을 실온으로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



[0342]

[0343]

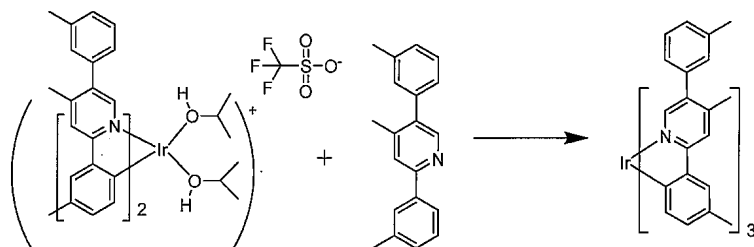
Ir 이량체의 합성. IrCl₃·3H₂O(1.8 g, 4.86 mmol) 및 2,5-디톨릴-4-메틸피리딘(4.0 g, 14.6 mmol)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 2-에톡시에탄올 24 mL 및 물 8 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 질소 분위기 하에서 16 시간 동안 환류시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하였다. 상기 침전물을 여과시키고, 헥산에 의해 세척한 후, 메탄올로 세척하였다. 건조 후, 이리듐 이량체 3.0 g(79.6% 수율)을 수득하였다.



[0344]

[0345]

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



화합물 24

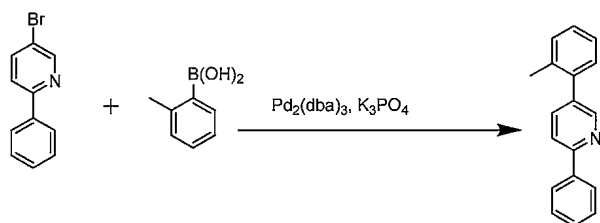
[0346]

[0347]

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

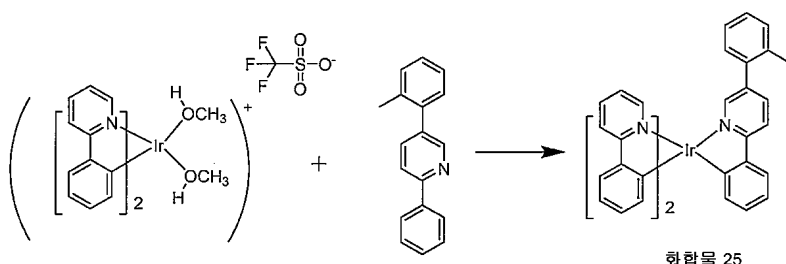
였다.

[0348] 실시예 21. 화합물 25의 합성.



[0349]

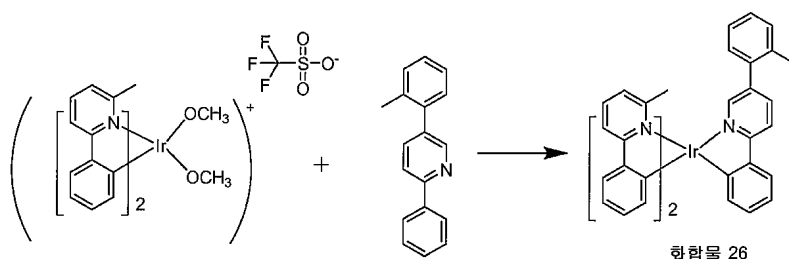
[0350] **2-페닐-5-(m-톨릴)피리딘의 합성.** 2-메틸페닐 보론산(5.1 g, 37.59 mmol), 2-페닐-5-브로모피리딘(8.0 g, 34.17 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(561 mg, 1.366 mmol) 및 제3인산칼륨(23.50 g, 102.51 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(312 mg, 0.341 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 6.5 g(78% 수율)을 수득하였다.



[0351]

[0352] **화합물 25의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(화합물의 1의 합성으로부터)(3.25 g) 및 2-페닐-5-톨릴피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 0.53 g(15.6 % 수율)을 수득하였다.

[0353] 실시예 22. 화합물 26의 합성.

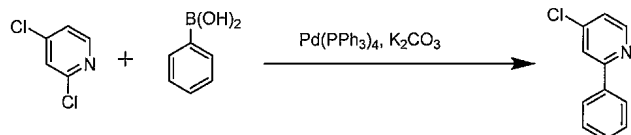


[0354]

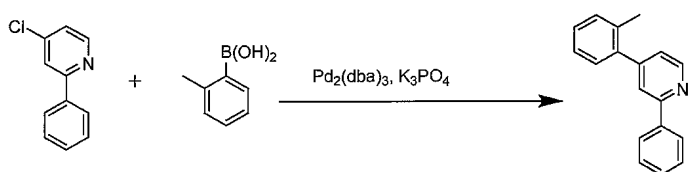
[0355] **화합물 26의 합성.** 상기 이리듐 인플레이트(3.25 g) 및 2-페닐-5-톨릴피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로

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

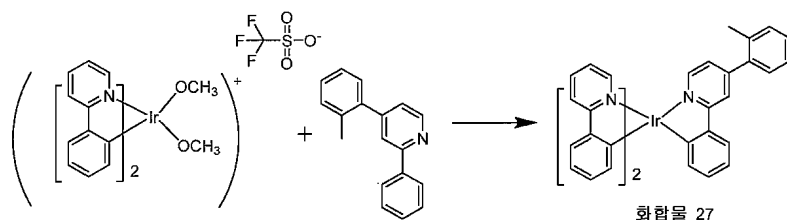
[0356] 실시예 23. 화합물 27의 합성.



[0357] 2-페닐-4-클로로피리딘의 합성. 2,4-디클로로피리딘(10 g, 67.57 mmol), 페닐보론산(9.0 g, 74.32 mmol), 및 탄산칼륨(28 g, 202.70 mmol), 디메톡시 에탄 300 mL 및 물 30 mL를 1 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 질소를 30분 동안 직접 버블링하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(780 mg, 0.675 mmol)을 첨가하고, 상기 반응 혼합물에 질소를 추가 15 분 동안 버블링하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 이어서, 반응을 실온으로 냉각되도록 하고, 아세트산에틸 및 물로 희석시켰다. 유기층 및 수성층을 분리시키고, 수성층을 아세트산에틸로 추출하였다. 상기 유기층을 배합하고, 포화 염수 용액으로 세척하였다. 이어서, 상기 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 8.0 g(54% 수율)을 수득하였다. 정제 후에 소정의 생성물 11.5 g(89.77% 수율)을 수득하였다.



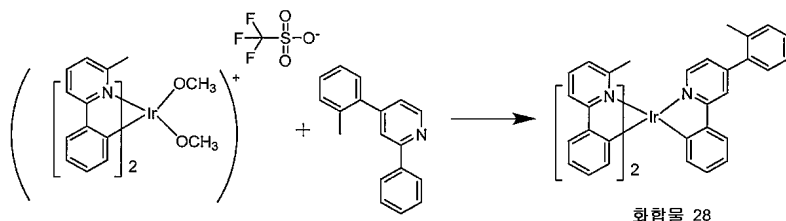
[0359] 2-페닐-4-(m-톨릴)피리딘의 합성. 2-메틸페닐 보론산(6.3 g, 46.40 mmol), 2-페닐-4-클로로피리딘(8.0 g, 42.18 mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(692 mg, 1.68 mmol) 및 제3인산칼륨(29.10 g, 126.54 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 500 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(386 mg, 0.421 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 추가 15 분 동안 질소로 버블링한 후, 상기 반응 혼합물을 질소 하에 16 시간 동안 환류로 가열하였다. 상기 혼합물은 냉각시키고, 상기 유기층을 상기 수성층으로부터 분리하였다. 상기 유기층을 포화 염수 용액으로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키며, 여과시키고, 용매를 진공 하에 제거하여 미정제물로서 회백색 고체를 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 헥산 중 2% 아세트산에틸을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 8.0 g(77.4% 수율)을 수득하였다.



[0361] 화합물 27의 합성. 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g) 및 2-페닐-4-o-톨릴피리딘(4.0 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상

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

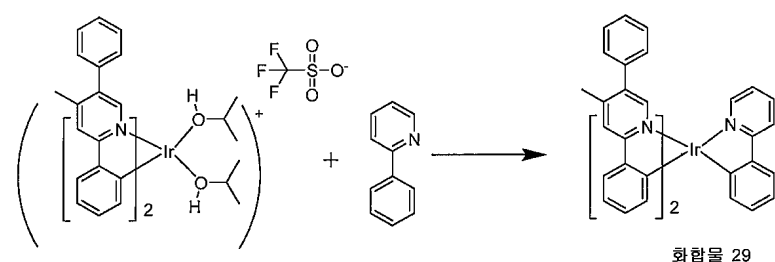
[0363] 실시예 24. 화합물 28의 합성.



[0364]

[0365] **화합물 28의 합성.** 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g) 및 2-페닐-4-o-톨릴피리딘(4.0 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(100 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 3.6 g(86.6% 수율)을 수득하였다.

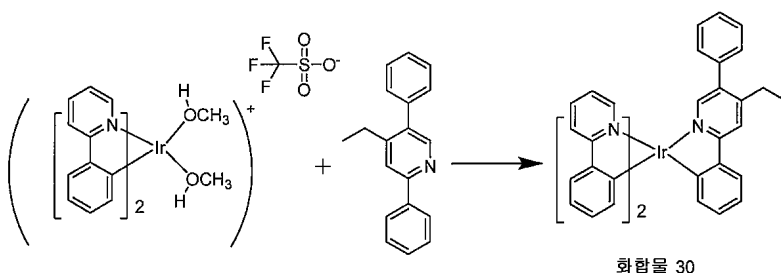
[0366] 실시예 25. 화합물 29의 합성.



[0367]

[0368] **화합물 29의 합성.** 상기 이리듐 인플레이트(4.0 g, 4.62 mmol) 및 2-페닐피리딘(2.15 g, 13.87 mmol)을 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(60 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 1.1 g(31.6% 수율)을 수득하였다.

[0369] 실시예 26. 화합물 30의 합성.

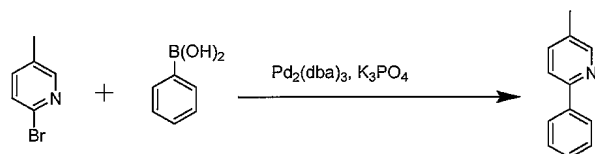


[0370]

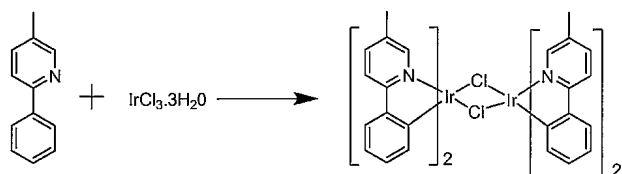
[0371] **화합물 30의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(3.2 g) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(3.2 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 50 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50

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

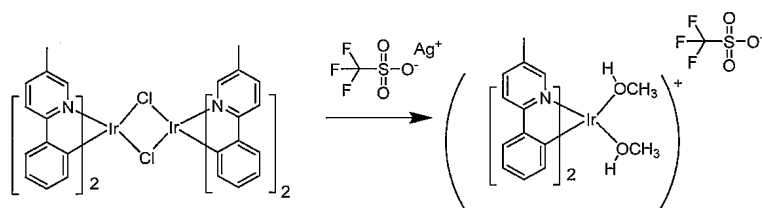
[0372] 실시예 27. 화합물 31의 합성.



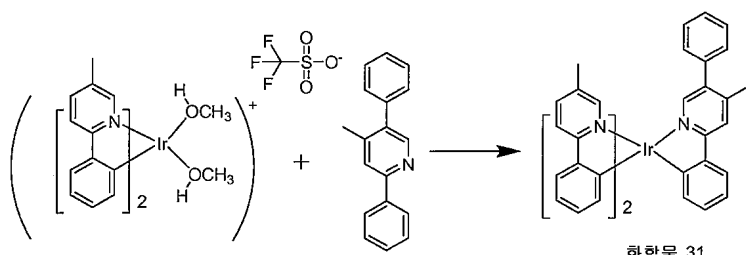
2-페닐-5-메틸피리딘의 합성. 2-브로모-5-메틸피리딘(11.25 g, 65.39 mmol), 페닐보론산(9.5 g, 78.47 mmol), 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시비페닐(1.0 g, 2.61 mmol) 및 제3인산칼륨(45 g, 196.17 mmol), 톨루엔 250 mL 및 물 25 mL를 500 L의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 혼합물에 직접 질소를 30 분 동안 버블링한 후, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0)(598 mg, 0.653 mmol)을 첨가하였다. 추가 15 분 동안 질소로 버블링하고,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



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



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



화합물 31

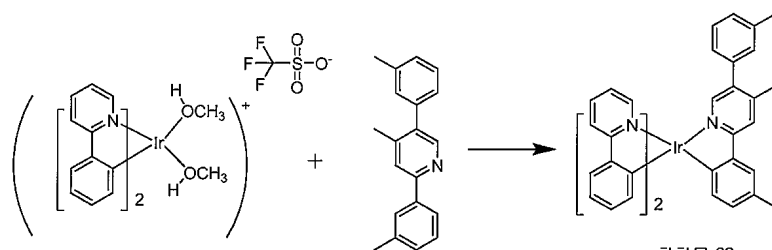
[0379]

[0380]

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

[0381]

실시예 28. 화합물 32의 합성.



화합물 32

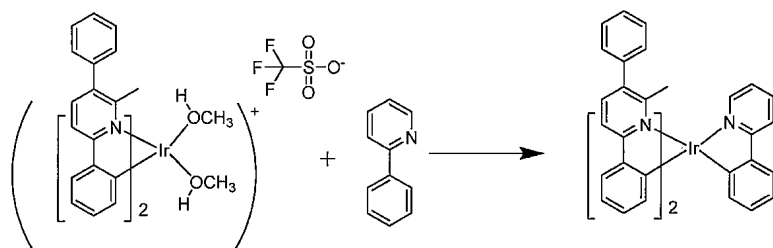
[0382]

[0383]

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

[0384]

실시예 29. 화합물 33의 합성.



화합물 33

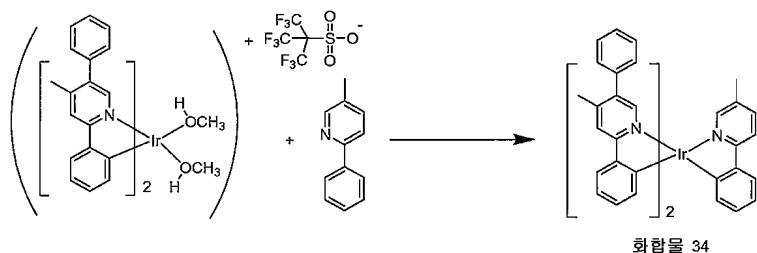
[0385]

[0386]

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

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

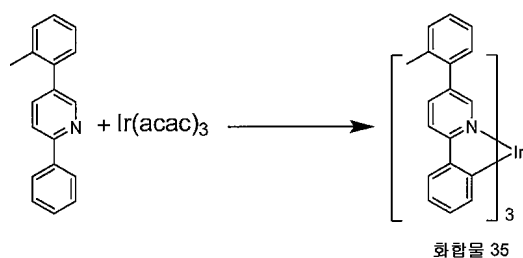
[0387] 실시예 30. 화합물 34의 합성.



[0388]

[0389] **화합물 34의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(3.5 g) 및 2-페닐-5-메틸피리딘(3.5 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물(80 mL)을 첨가하고, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 100 mL)에 이어, 헥산(2 x 100 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 성분들의 혼합물로서 미정제 생성물을 산출하였다. 소정의 화합물을 분리시키고, 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리시켰다. 정제 후에 소정의 생성물 1.25 g(31.4% 수율)을 수득하였다.

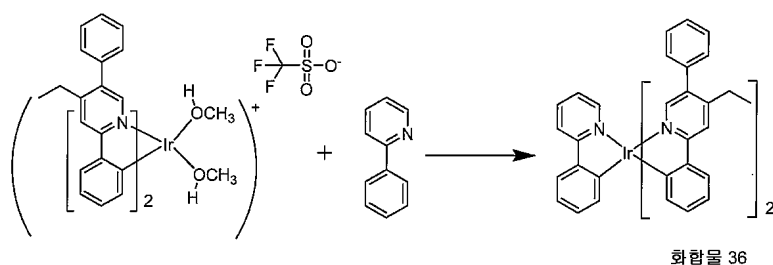
[0390] 실시예 31. 화합물 35의 합성.



[0391]

[0392] **화합물 35의 합성.** 2-페닐-5-메틸피리딘(8.8 g, 35.9 mmol, 6 eq) 및 이리듐 트리-아세틸아세토네이트(2.93 g, 5.98 mmol, 1 eq)를 50 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 상기 플라스크를 질소에 의해 0.5 시간 동안 퍼지 처리하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 샌드 배스에서 230℃로 48 시간 동안 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 디클로로메탄 100 mL를 첨가하였다. 상기 혼합물을 실리카 겔 플러그를 통해 여과시켰다. 상기 용매를 진공 하에 제거하여 미정제 생성물을 산출하였다. 상기 미정제물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 0.4 g(7.2% 수율)을 수득하였다.

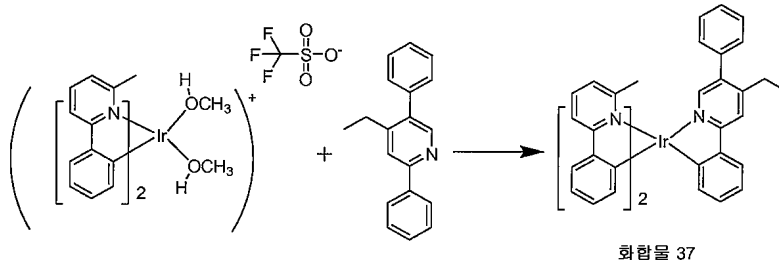
[0393] 실시예 32. 화합물 36의 합성.



[0394]

[0395] **화합물 36의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트 및 3 몰당량의 2-페닐피리딘을 메탄올과 에탄올의 50:50 혼합물에 용해시킬 수 있었으며, 상기 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 상기 혼합물은 실시예 30에서 기술된 것과 유사한 방법을 이용하여 정제할 수 있다.

[0396] 실시예 33. 화합물 37의 합성.



[0397]

[0398] **화합물 37의 합성.** 상기 이리듐 트리플레이트(2.45 g) 및 2,5-디페닐-4-에틸피리딘(2.58 g)을 250 mL의 둥근 바닥 플라스크에 투입하였다. 에탄올 50 mL을 첨가하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 셀라이트를 상기 냉각된 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 실리카 겔 2 in 층에 투입하였다. 이어서, 상기 실리카 층을 에탄올(2 x 50 mL)에 이어, 헥산(2 x 50 mL)으로 2회 세척하였다. 이어서, 상기 생성물을 디클로로메탄을 갖는 실리카 플러그를 통해 용리시켰다. 상기 디클로로메탄을 진공 하에 제거하여 소정의 화합물을 산출하였다. 상기 화합물을 고정상으로서 실리카 겔을 이용하고 이동상으로서 1:1의 디클로로메탄/헥산을 이용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 추가로 정제하였다. 정제 후에 소정의 생성물 1.25 g(48% 수율)을 수득하였다.

[0399]

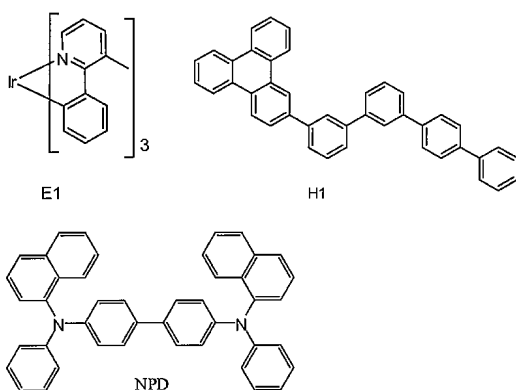
소자예

[0400] 모든 소자예는 고진공($<10^{-7}$ Torr) 열증발에 의해 제조하였다. 상기 애노드 전극은 1200Å의 인듐 주석 산화물(ITO)이었다. 상기 캐소드는 LiF 10Å 후에, Al 1000Å으로 구성된다. 상기 소자는 제조 직후에 질소 글러브 박스(H_2O 및 $O_2 < 1$ ppm)에서 에폭시 수지에 의해 실링된 유리 두경으로 캡슐화하고, 상기 패키지에 흡습제를 포함시켰다.

[0401] 표 2의 소자예 1 및 2의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 화합물 1의 7~10%로 도핑된 H1 300Å, 차단층으로서 H1 50Å 및 ETL로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다. 상기 소자예의 소자 구조는 도 3에 또한 요약되어 있다.

[0402] 비교예 1 및 2는 E1이 발광성 도판트로서 사용된다는 것을 제외하고 상기 소자예와 유사하게 제조하였다.

[0403] 상기 소자 구조 및 데이터는 표 2 및 3에 요약하였다. 표 2는 소자 구조를 나타내고, 표 3은 그 소자에 대한 상응하는 측정 결과를 나타낸다. 본원에서 사용되는 바와 같이, E1, H1 및 NPD는 하기 구조를 가진다:



[0404]

[0405] 표 2

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

[0406]

[0407] 표 3

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

[0408]

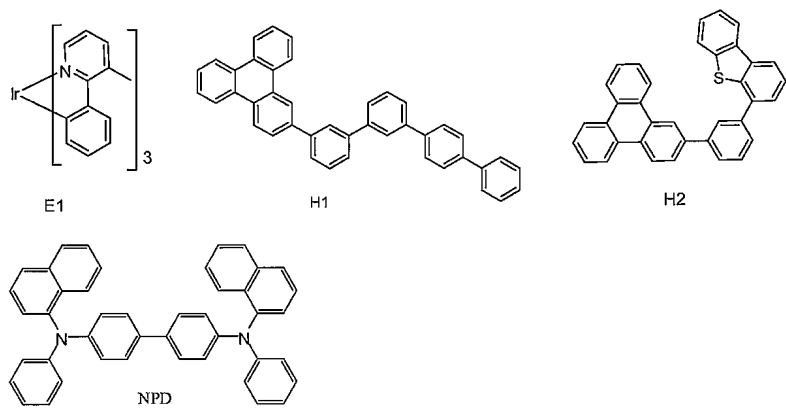
[0409] 표 3의 소자예로부터, 본 발명의 화합물을 함유하는 소자는 특히 우수한 특성을 가질 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 발광성 도판트로서 화합물 1을 함유하는 발광층을 갖는 소자가 그러하다. 이러한 소자는 화합물 1이 소자 안정성에 이로울 수 있다는 것을 증명한다. 특히, 비교예 1 및 소자예 1은 RT_{80%}(초기 휘도 L₀이 그 초기 휘도의 80%로 감소하는 데 걸리는 시간으로 정의됨)가 각각 760 시간 및 900 시간이다. 비교예 2 및 소자예 2는 RT_{80%}가 각각 1130 시간 및 1400 시간이다. 이러한 결과는 이중리간드성 Ir(III) 착물의 연장된 컨쥬게이팅이 소자 안정성에 이로울 수 있다는 것을 나타낸다.

[0410] 낮은 증발 온도는 OLED 제조에 바람직하다. 물질을 장기간 가열하는 것이 OLED 제조 중에 필요하여, 낮은 증발 온도를 갖는 물질은 열응력이 보다 낮아, 전형적으로 보다 깨끗한 증발을 유도한다. 화합물 1의 이중원자 고리에 페닐을 첨가하여 달성하는 연장된 컨쥬게이팅은 낮은 승화 온도를 유도한다. 따라서, 화합물 1을 갖는 소자는 향상된 제조를 보유했을 수 있다.

[0411] 표 4의 소자예 3~12의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 본 발명의 화합물의 7%, 10% 또는 15%로 도핑된 H1 또는 H2 300Å, 차단층으로서 H1 또는 H2 50Å 및 ETL로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다. 상기 소자예의 소자 구조는 도 3에 또한 요약되어 있다.

[0412] 비교예 3은 E1이 발광성 도판트로서 사용된다는 것을 제외하고 상기 소자예와 유사하게 제조하였다.

[0413] 상기 소자 구조 및 데이터는 표 4 및 5에 요약하였다. 표 4는 소자 구조를 나타내고, 표 5은 그 소자에 대한 상응하는 측정 결과를 나타낸다. 본원에서 사용되는 바와 같이, E1, H1, H2 및 NPD는 하기 구조를 가진다:



[0414]

[0415]

표 4

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

[0416]

[0417] 표 5

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

[0418]

[0419]

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

[0420]

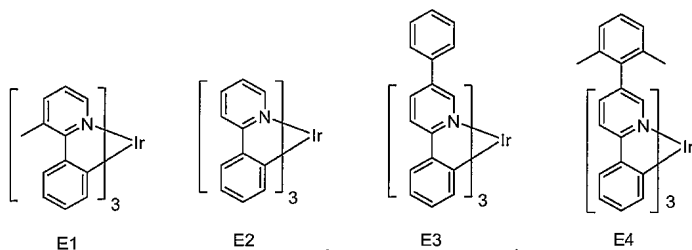
본 발명의 화합물, 화합물 21 내지 화합물 35이 발광 도판트이고, H-2가 호스트인 특정 소자가 제공된다. 소자 예 21~35의 유기 스택은 ITO 표면으로부터 순차적으로, 정공 주입층(HIL)으로서 E1 100Å, 정공 이송층(HTL)으로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD) 300Å, 발광층(EML)으로서 화합물 21~35 및 37의 7%로 도핑된 H2 300Å, 전자 이송층(ETL2)으로서 H2 100Å 및 전자 이송층(ETL1)로서 Alq₃(트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 400Å로 구성된다.

[0421]

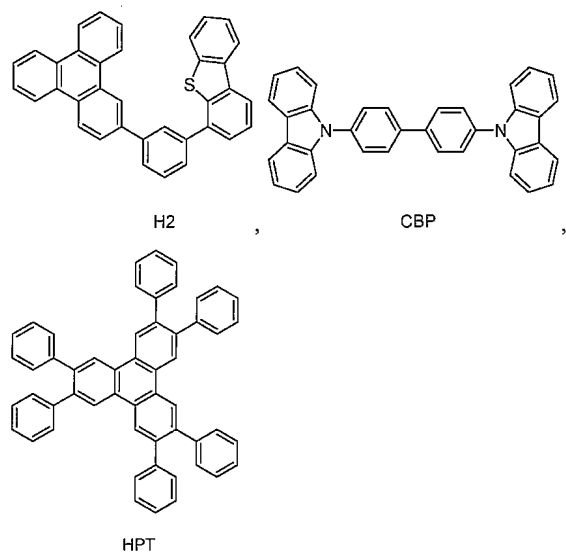
비교 소자예 4~6는 상기 소자예와 유사하게 제조하였으나, 소자 비교예 4에서 E2를 발광 도판트로서 사용하며; 소자 비교예 5에서는 CBP는 호스트로서 존재하고, E3를 발광 도판트로서 사용하며, HPT의 50Å를 ETL2로 사용하고, Alq₃의 450Å를 ETL1로서 사용하며; 소자 비교예 6에서는 E4를 발광 도판트로서 사용한다는 점이 다르다.

[0422]

본 원에서 사용되는 바와 같이, 하기 화합물은 하기 구조를 가진다:



[0423]



[0424]

[0425] OLED에서 사용하기 위한 특정 물질이 제공된다. 상기 물질은 상기 소자의 발광층에서 발광 도판트로서 사용할 수 있다. 본원에서 제공되는 물질을 사용하여 효율이 높고 전계발광이 좁은 소자를 제공할 수 있다. 또한, 이러한 물질은 향상된 안정성 및 향상된 가공성, 예컨대 높은 용해도 및 낮은 증발 온도를 제공할 수 있다.

[0426]

표 6

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

[0427]

[0428] 표 6은 상기 소자에 사용된 발광 화합물, 화합물 21~33의 증발 온도를 각각 소자 비교예 4 및 5에 사용된 발광 화합물 E2 및 E3의 증발 온도와 비교한 것을 나타낸다. 특히, 화합물 21~24는 E3보다 상당히 낮은 증발 온도를 보유한다. 보다 낮은 증발 온도는 도판트의 열증발 및 장기 열안정성에 대해서 바람직한 특성일 수 있다. 화합물 21~23 중 C 고리 페닐-피리딘은 E3에서 나타낸 바와 같이 상기 2개의 고리 사이에서 상기 페닐-피리딘 뒤틀림(twist)보다 많은 뒤틀림을 보유한다. 상기 뒤틀린 C 고리 특징부를 함유하는 이종리간드성 화합물(화합물 25~33 및 37)은 C 고리를 전혀 갖지 않는 E2와 유사하거나 보다 낮은 증발 온도를 보유한다. 상기 결과는 상기 뒤틀린 C 고리 특징부가 증발 온도를 낮출 수 있는 동시에, 상기 특징부가 없는 구조 유사 화합물만큼 또는 보다 높게 분자량을 유지할 수 있다는 것을 나타낸다.

[0429] 표 7

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

[0430]

[0431] 표 7은 소자에 및 소자 비교예에 대한 추가 소자 데이터를 나타낸다. 특히, 표 7은 소자 비교예 4, 5 및 6과 비교한, 소자에 16~18 및 27에 대한 $\lambda_{\max}$ 및 CIE 좌표를 제공한다. 상기 데이터로부터, 소자에 16~18 및 27은 소자 비교예 5로부터 유의적으로 청색 이동하였음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 컨슈게이팅이 상기 뒤틀린 페널 C 고리의 존재에 의해 감소될 수 있다는 것을 제시한다.

[0432] 표 8

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

[0433]

[0434] 표 8은 소자에 16~29와 소자 비교예 4 및 6 간의 소자 특성 비교를 제공한다. 상기 데이터로부터, 소자에 16 (화합물 21), 17(화합물 22), 19(화합물 25), 20(화합물 26), 21(화합물 27), 23(화합물 29), 24(화합물 30), 25(화합물 31), 27(화합물 34), 28(화합물 25), 29(화합물 37)이 높은 효율 및 장기 소자 수명을 제공한다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 발광 도판트로서 화합물 21, 22, 25, 29, 30, 31 및 34를 각각 사용하는 소자에 16, 17, 19, 23, 24, 25 및 27은 매우 우수한 소자 성능을 보유한다. 소자 비교예 4의 RT_{80%} 196 시간과 비교하여 이러한 특정 소자는 210, 260, 245 237, 223, 254 및 290 시간의 RT_{80%}(초기 휘도 L₀가 일정 DC 드라이브 하의 실온에서 100%로부터 80%로 감소하는 데 필요한 시간으로서 정의됨)를 나타낸다. 더욱이, 소자에 16, 17, 19, 23, 24, 25 및 27 모두는 소자 비교예 4보다 높은 L₀에서 작동한다. 상기 결과는 상기 페널 C 고리가 일부 컨슈게이팅을 발광 도판트에 부가함으로써 소자 안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, E-3에서와 같은

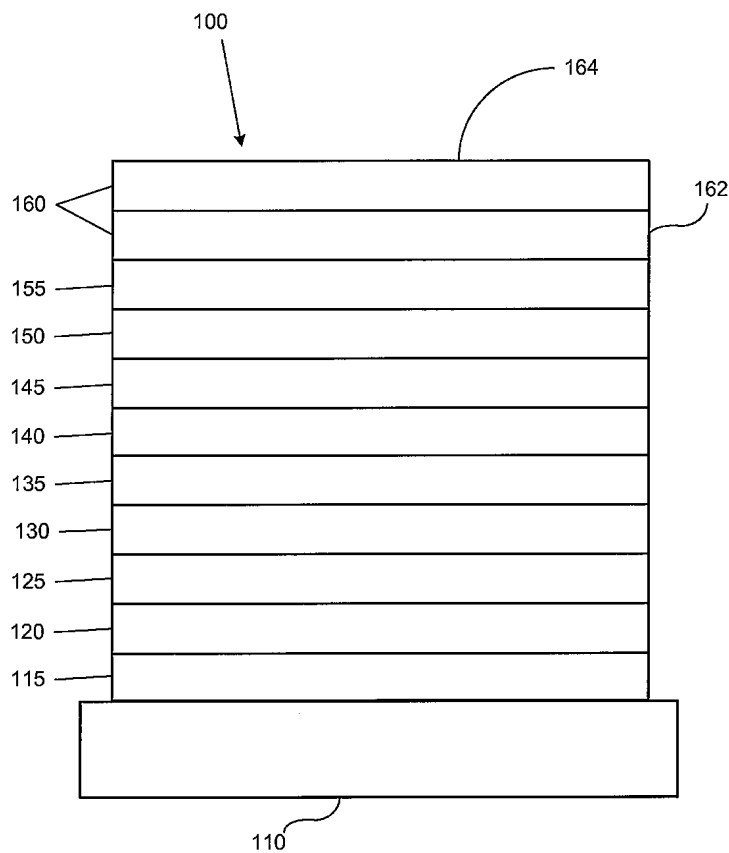
규칙적인 컨จู게이팅에서의 페닐에 비해 발광에서 유의적인 적색 이동을 유발시키지 않는, 전술한 바와 같은 상기 뒤틀린 특징부의 존재에 의해 상기 컨จู게이팅은 한정된다. 또한, 소자예 16~20, 23~25 및 27~29의 EL 스펙트럼은 모두 비교예 4보다 좁다. 좁은 발광은 OLED 기술에서의 포화된 색좌표, 높은 LE:EQE 전환율, 마이크로 캐비티 터닝(microcavity tuning) 및 색필터 매칭을 달성하기 위한 바람직한 인자일 수 있다.

[0435]

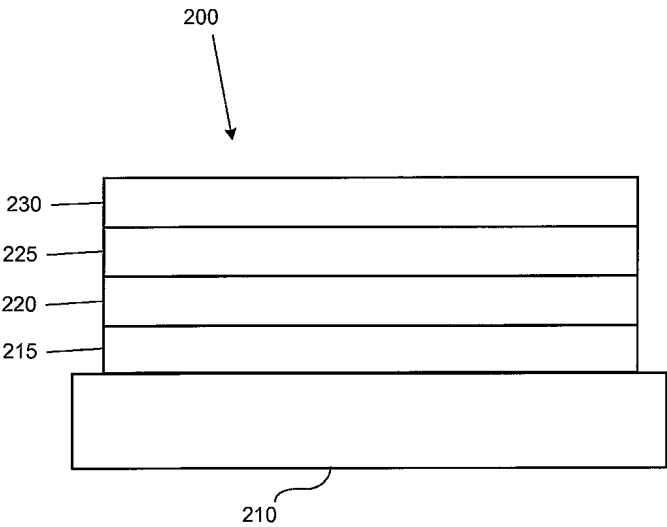
본 원에서 기술된 다양한 실시양태는 단지 예로서 존재하며, 본 발명의 범위를 한정하려는 의도는 아니라는 것이 이해된다. 예를 들어, 본 원에서 기술된 많은 물질 및 구조는 본 발명의 사상을 벗어남 없이 다른 물질 및 구조로 대체할 수 있다. 따라서, 청구되는 본 발명은, 당업자에게 명백하게 되는 바와 같이, 본 원에서 기술된 특정 실시예 및 바람직한 실시예로부터의 변경예를 포함할 수 있다. 본 발명의 작용 원리에 대한 다양한 이론은 한정되지 않는다는 것이 이해되게 된다.

도면

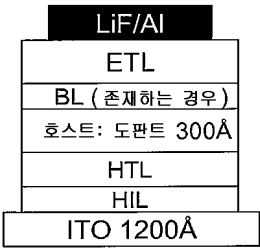
도면1



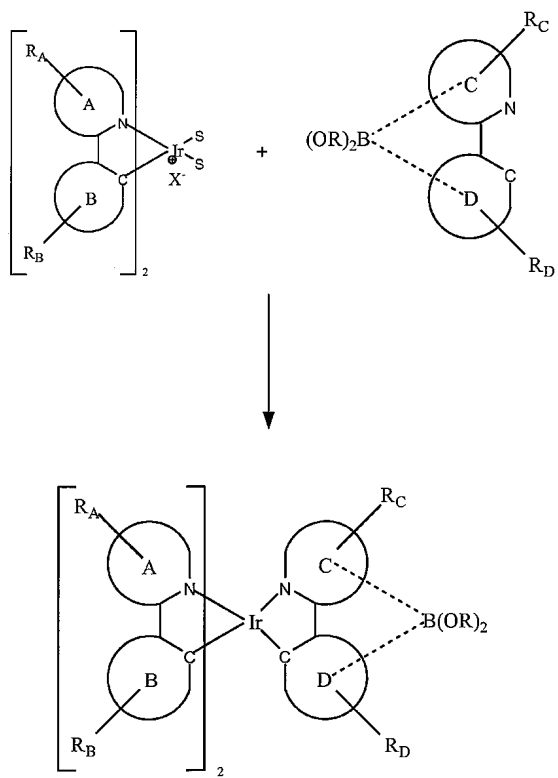
도면2



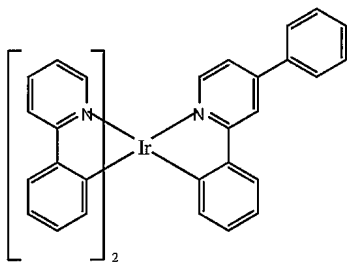
도면3



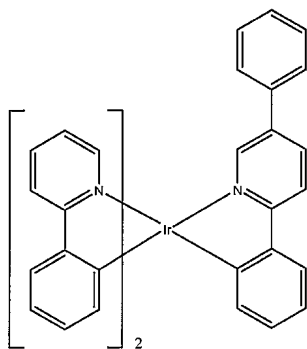
도면4



도면5

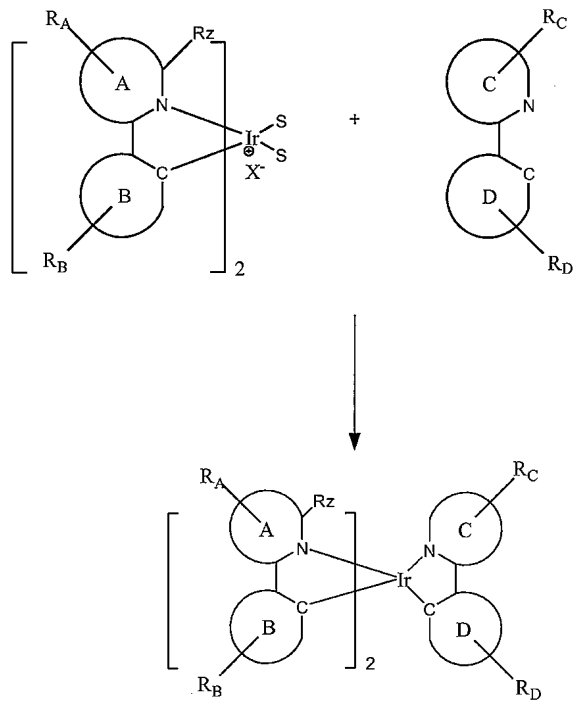


화합물 1

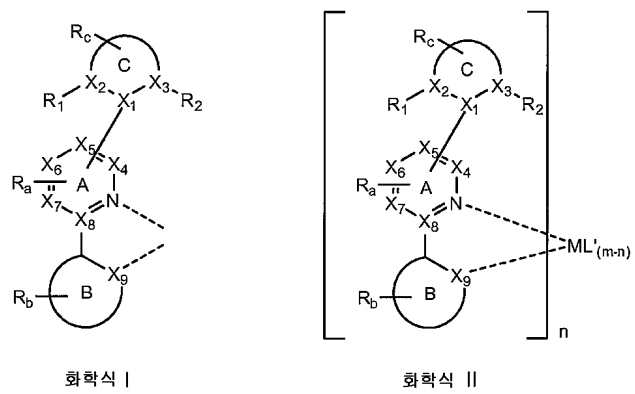


화합물 2

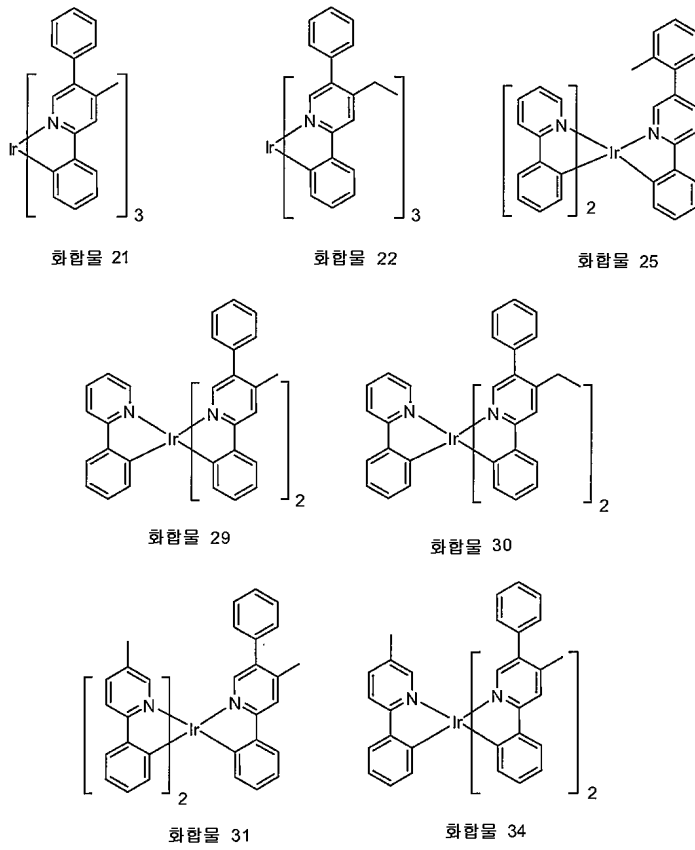
도면6



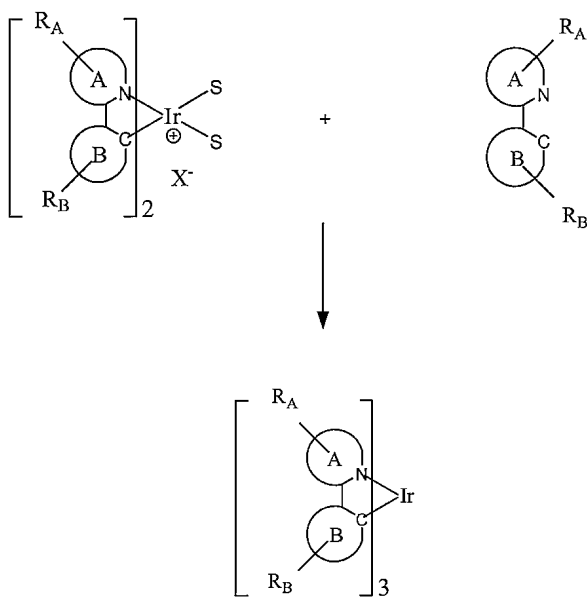
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	发明名称磷光材料		
公开(公告)号	KR101691609B1	公开(公告)日	2016-12-30
申请号	KR1020157033289	申请日	2009-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示器公司		
[标]发明人	XIA CHUANJUN 시아추안준 ALLEYNE BERT 알레인버트 KWONG RAYMOND 쿵레이몬드 FIORDELISO JAMES 피오르델리소제임스 BROOKS JASON 브룩스제이슨 ADAMOVICH VADIM 아다모비치바딤 WEAVER MICHAEL S 위버마이클에스 ANSARI NASRIN 안사리나스린 DEANGELIS ALAN 디안젤리스앨런 RAYABARAPU DINESH 라야바라푸디네쉬		
发明人	시아추안준 알레인버트 쿵레이몬드 피오르델리소제임스 브룩스제이슨 아다모비치바딤 위버마이클에스 안사리나스린 디안젤리스앨런 라야바라푸디네쉬		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L51/0085 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0074 H01L51/0081 H05B33/14 C09K2211/185 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1092 C09K2211/1059 C09K2211/1066 C09K2211/1074		
代理人(译)	Gimjinhoe Gimtaehong		
优先权	61/093967 2008-09-03 US 61/140459 2008-12-23 US 61/229088 2009-07-28 US		

其他公开文献 KR1020150138411A

外部链接 [Espacenet](#)

摘要(译)

提供了含有扭曲芳基的新型有机化合物。具体地，所提供的化合物含有2-苯基吡啶配体，其在配体的吡啶部分上具有扭曲的芳基。在该化合物中是有机发光器件，具体地说它可以用作发光掺杂剂。包含含有扭曲芳基的化合物的装置的颜色可以提高效率，并且可以显示稳定性和制造。此外，提供了含有扭曲芳基的均配体Ir (III) 化合物的制备方法。

