



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월15일

(11) 등록번호 10-1603580

(24) 등록일자 2016년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7031747

(22) 출원일자(국제) 2012년05월30일

심사청구일자 2013년11월29일

(85) 번역문제출일자 2013년11월29일

(65) 공개번호 10-2014-0041508

(43) 공개일자 2014년04월04일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2012/076252

(87) 국제공개번호 WO 2012/163273

국제공개일자 2012년12월06일

(30) 우선권주장

61/491,711 2011년05월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

Organometallics, Vol.28, pp.2342-2344 (2009)*

Organometallics, Vol.30, pp.2980-2985

(20.05.09)*

Chem. Commun., Vol.208, pp.3263-3265 (2008)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

벌시테크 리미티드

중국, 홍콩, 100 사이버포트 로드, 사이버포트 4, 룸 405에이

(72) 발명자

츠오 즈밍

중국, 홍콩, 4파크 로드, 블록 A 파크웨이 코트, 플로어 5, 플랫폼 5

리이 개이

중국, 홍콩, 넘버 351 데스 위에스 로드 웨스트, 풍 차이안 타워, 블록 1, 플로어 10, 플랫폼 A

(74) 대리인

이정현

전체 청구항 수 : 총 7 항

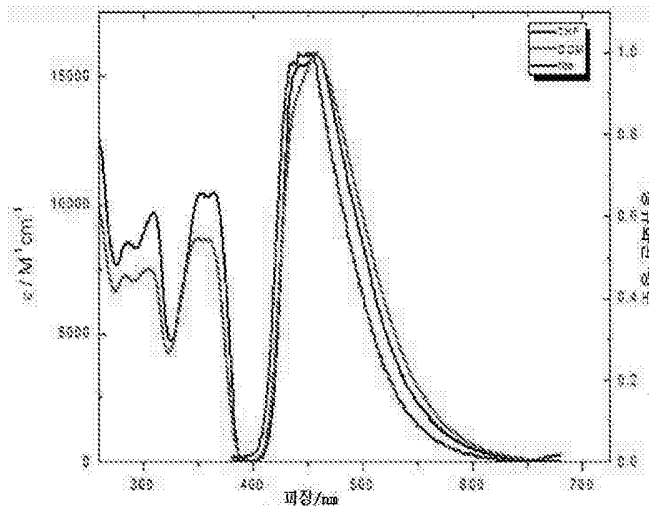
심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 인광 물질 및 이의 제조와 용도

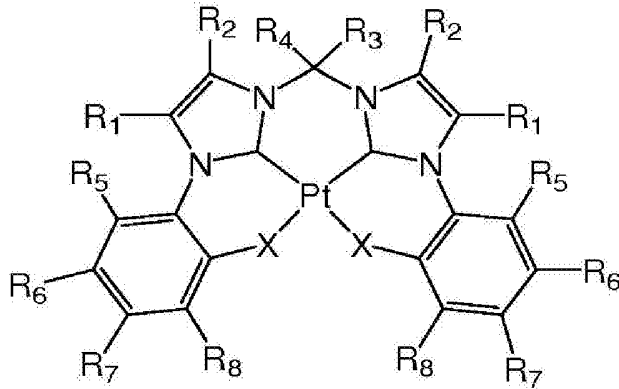
(57) 요약

본 발명의 실시예는 구조 II의 이중음이온 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 리간드의 청색 인광 백금(II) 착물에 관한 (뒷면에 계속)

도 6



것이다.



상기 R₁-R₈은 독립적으로, 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 히드록실, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카르복실, 티오, 스티릴, 아미노카르보닐, 카르바모일, 아릴옥시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 알콕시카르보닐이고, X 는 독립적으로, 산소, 질소, 황, 인 또는 셀레늄이다. 본 발명의 다른 실시예는 R₁-R₈ 중 적어도 하나는 수소가 아닌 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 리간드의 제조 및 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 리간드의 Pt(II) 착물을 포함하는 OLED에 관한 것이다.

발명서

청구항의

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

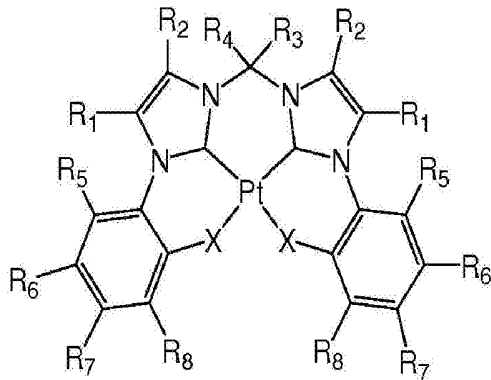
삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

하기 구조를 갖되,

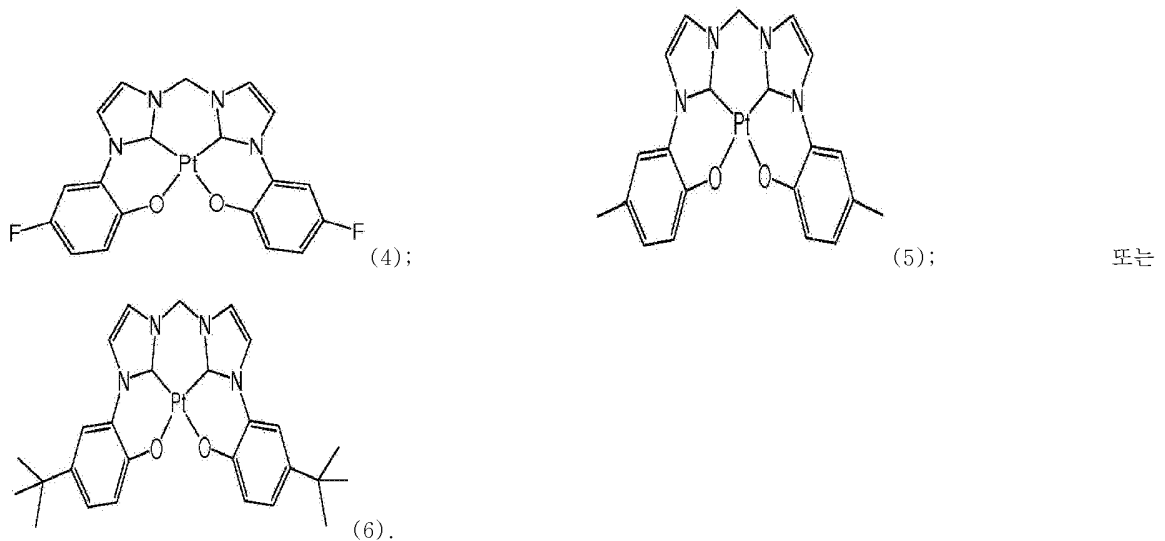


상기 R₁-R₈은 독립적으로 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 히드록실, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카르복실, 티오, 스티릴, 아미노카르보닐, 카르바모일, 아릴옥시카르보닐, 또는 알콕시카르보닐이고;

여기서 R₁-R₈ 중 적어도 하나는 수소가 아니며;

여기서 X는 독립적으로 O이고, 여기서 R₉는 H 또는 알킬이고;

하기 구조인 것을 특징으로 하는 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물.



청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 R₆ 또는 R₉는 전자 끄는 기를 의미하는 것을 특징으로 하는 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 R₆이 플루오로인 것을 특징으로 하는 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 네 자리 리간드 Pt(II) 착물이 470 nm 미만의 최대 값을 갖는 청색 발광을 갖는 것을 특징으로 하는 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 네 자리 리간드 Pt(II) 착물이 용액 중에서 5% 이상의 양자 효율을 갖는 청색 발광을 갖는 것을 특징으로 하는 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 11 항의 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물을 포함하는, 전계발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED).

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 네 자리 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물이 희석 용액 중에서, 470 nm 미만의 λ_{max} 및 5% 초과 양자 수율, ϕ 을 갖는 구조가 없는 청색 발광을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 다이오드(OLED).

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 인광 물질의 한 부류, 이의 제조 방법 및 이러한 물질을 사용하는 유기 발광 다이오드(OLED)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최초의 유기 발광 다이오드(OLED)는 Tang *et. al.* (미국 특허 4,356,429) 및 Tang *et. al.* (*Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 12, 913) 에 개시되어 있다. 그 후, OLED 적용을 위한 소자 구성 및 발광 물질이 심도있게 연구되어 왔다. OLED는 하기와 같은 특징을 갖는 소자를 가능하게 한다: (1) 초박형; (2) 자체 발광; (3) 고효율을 갖는 낮은 작동 전압을 사용함; 및 (4) 고 명암 및 해상도를 디스플레이한다.

[0003] 이러한 OLED 소자는 25% 단일항 및 75% 삼중항 여기자(exciton)를 발생시키기 때문에, 인광 물질은 발광 물질 발전의 주요 방향이다. 인광 물질로부터 제작된 소자는 형광 물질로부터 제작된 소자 보다 일반적으로 더 큰 효

율을 나타낸다. 백금 착물은 고 발광 양자 효율 및 우수한 열 안정성을 제공하는 발광 물질의 한 부류이다. 고성능 OLED 는 백금(II) 착물을 사용하여 형성되어 왔다. (Yan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91(6) 063508; Che *et al.*, *Chemistry-A European Journal* 2010, 16(1), 233)

[0004] 청색-발광 인광 물질의 제조는 도전적인 것으로 입증되어 왔다. 하지만, 고성능 및 긴 수명의 청색-발광 OLED는 백금 (II) 착물로부터 제작된 적이 없었다. 백금(II) 착물의 발광색을 조절하기 위해서는, 리간드의 적절한 공액 길이가 필수적이다. 중성의 청색-발광 Pt(II) 착물이 2개의 두 자리 리간드를 Pt(II) 중심에 배위결합함으로써 제조되었고, 이로써 최초의 청색-발광 Pt(II) 착물이 수득되었다. (Brooks *et al.*, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3055; 및 Unger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 10214). 하지만, 상기 착물 내 상기 두 자리 리간드와 백금(II) 중심 사이의 결합력은 Pt(II)에 결합된 1개의 네 자리 리간드를 함유한 착물의 결합력보다 약했다. 상기 비스-두 자리 리간드 Pt(II) 착물을 형성하는 소자는 네 자리 Pt(II) 착물을 형성하는 소자보다 더 낮은 수명 및 안정성을 나타낸다. 공액되지 않은 단위에 의해 커플링된 둘 이상의 아틸기를 갖는 리간드 시스템은 480 nm 미만의 방출 최대값을 제공하지 않는다. (미국 특허 제7,026,480호, 미국 특허 제6,653,654호). 청색-발광 물질은 이러한 유형의 세 자리 또는 네 자리 리간드로부터 제조되지 않았다. 공액기가 상기 리간드의 아틸기와 연결된 네 자리 청색-발광 Pt(II) 물질에 대한 시도는 480nm 미만의 방출 최대값을 갖는 착물을 생성하는데 실패하였다. (미국 특허 제7,361,415호, 미국 특허 제7,691,495호 및 미국 특허 출원 2007/0103060 A1)

[0005] N-헤테로시클릭 카르벤(NHC)은 강한 σ-공여체이지만, 불량한 π-수용체이다. 시클로메탈화 Pt(II) 착물의 사용, [Meyer *et al.*, *Organometallics*, 2011, 30 (11), 2980]에는 단축된 리간드 π-공액을 갖는 Pt(II) 착물이 개시되어 있지만, 방출 스펙트럼은 보고되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

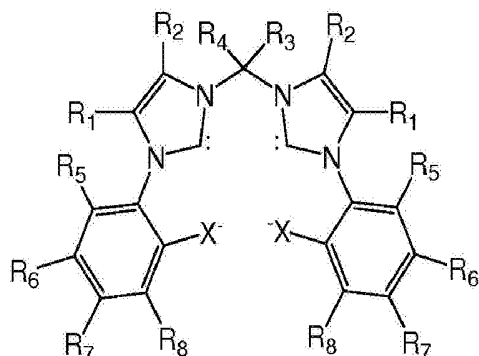
[0006] (특허문헌 0001) 본 출원은 2011년 5월 31일자 출원된 미국 가출원 번호 제61/491,711호의 이점을 청구하는 것으로, 임의의 표, 도 또는 도면을 포함하여 이의 전부는 본원에 참조로서 인용된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시에는 구조 1의 비스-음이온-비스-카르벤 형태로 제시되는 바와 같은, 비스-(NHC 카르벤) 알킬렌을 포함하는 네 자리 리간드에 관한 것이다:

화학식 1



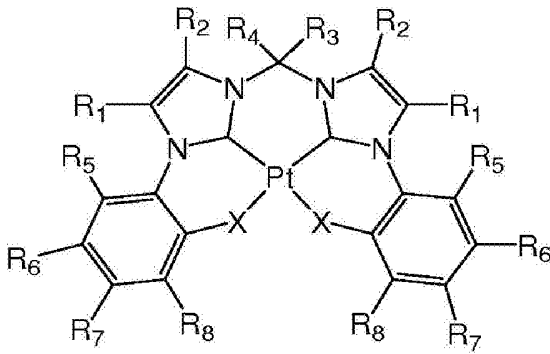
[0008]

[0009] 상기 R₁-R₈은 독립적으로, 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 히드록실, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카르복실, 티오, 스티릴, 아미노카르보닐, 카르바모일, 아릴옥시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 알콕시카르

보닐이고; 여기서 R_1 - R_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고; X 는 O, NR_9 , S, PR_9 또는 Se 이고, 여기서 R_9 는 H 또는 알킬이다. 본 발명의 실시예에서, R_6 은 수소가 아니다. 본 발명의 실시예에서, R_8 은 수소가 아니다.

[0010] 본 발명의 실시예는 네 자리 리간드 I의 전자 공여체 치환기, X가 구조 II의 Pt 착물 내 음이온 중에 존재하는, *비스*-(NHC 카르벤)을 포함하는 리간드로부터 제조된 안정한 청색-발광 백금(II) 착물에 관한 것이다.

화학식 2

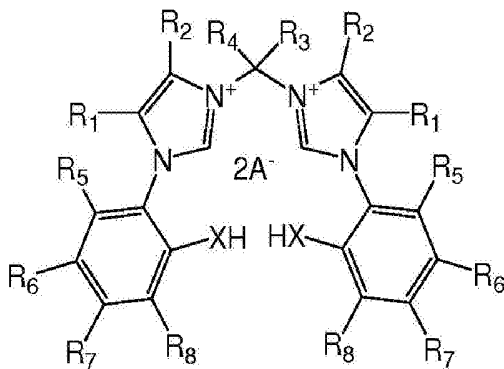


[0011]

[0012] 상기 R_1 - R_7 은 독립적으로, 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 히드록실, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카르복실, 티오, 스티릴, 아미노카르보닐, 카르바모일, 아릴옥시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 알콕시카르보닐이고; 여기서 R_1 - R_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고; X 는 O, NR_9 , S, PR_9 또는 Se 이고, 여기서 R_9 는 H 또는 알킬이다. 본 발명의 실시예에서, R_6 은 수소가 아니다. 본 발명의 실시예에서, R_8 은 수소가 아니다.

[0013] 본 발명의 실시예에서, 상기 네 자리 리간드 전구체는 양성자화된 형태로 존재한다:

화학식 3



[0014]

[0015] 상기 R_1 - R_7 은 독립적으로, 수소, 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 히드록실, 알킬, 치환된 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 아실, 알콕시, 아실옥시, 아미노, 니트로, 아실아미노, 아르알킬, 시아노, 카르복실, 티오, 스티릴, 아미노카르보닐, 카르바모일, 아릴옥시카르보닐, 페녹시카르보닐 또는 알콕시카르보닐이고; 여기서 R_1 - R_8 중 적어도 하나는 수소가 아니고; X 는 O, NR_9 , S, PR_9 또는 Se이고, 여기서 R_9 는 H 또는 알킬이고; A⁻는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 토실레이트, 브로실레이트, 트리플레이트 또는 낮은 친핵성의 기타 음이온이다. 본 발명의 실시예에서, R_6 은 수소가 아니다. 본 발명의 실시예에서, R_8 은 수소가 아니

다.

[0016] 네 자리 리간드 전구체 II은 도 1(여기서, A- 는 Br- 임)에 도시된 일련의 반응에 의해 제조될 수 있다. 합성은 X 보호된 σ -할로 치환된 페놀, 티올, 셀레놀, 아닐린, *N*-알킬아닐린, 페닐포스판 또는 *P*-알킬 페닐포스판과 비치환된, 4-치환된 또는 4,5-이중치환된 이미다졸과의 반응을 통해 일어난다. 상기 수득한 *N*-아릴 치환된 이미다졸은 당업계의 기술자에 의해 인식될 수 있는 바와 같이, *gem*-디할로알칸 또는 친핵성 치환에 대한 이의 기능적 등가물을 이중치환한다. 상기 보호된 전구체는 XH의 H가 수소로 대체될 수 있는 보호기로 대체된 것으로, 예를 들어 메틸기이다. 상기 반응은 탈보호시, *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드가 전구체로서 테트라-양성자화된 형태로 제공되는, X 보호된 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 전구체를 유도한다. 본 발명의 실시예에 따른 대표적인 테트라-양성자화된 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 전구체는 도 2에 제시되어 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 대표적인 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물은 도 4에 제시되어 있다. 본 발명의 실시예에서, 상기 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물은 약 350 nm에서 피크 최대값 및 약 $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 몰흡광계수를 갖는 진동으로 구조화된 흡수 밴드를 나타내고, 용액 중에서는, 약 460 nm에서 λ_{max} , 5 % 초과인 양자 수율, Φ , 및 1.5 us 초과인 수명, τ 을 갖는 구조가 없는 방출을 나타낸다. 본 발명의 실시예에서, 상기 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물의 청색 발광은 희석 용액 중에서 470 nm 미만의 λ_{max} 및 5 % 초과인 양자 수율을 갖는 청색 발광을 갖는다. 상기 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물은 열 분해가 280°C 초과인 온도에서 일어나는, 경직되고 열 안정성이 있는 중성의 사각 평면 Pt(II) 착물이다.

[0018] 본 발명의 실시예에서, 상기 테트라-양성자화된 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 전구체는 도 3에 예시된 바와 같이, Pt(II) 염과 조합되어 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물을 형성한다. 상기 Pt(II) 염은 용매화 또는 비용매화된 백금 할라이드 또는 이의 등가물일 수 있다. 예를 들어, 디메틸술폭스드 용매화된 PtCl_2 , $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ 이 사용될 수 있다. 상기 착물화는 아민과 같은 양성자 수용체의 존재 하에서, 용액 중에서 수행된다. 본 발명의 실시예에서, 상기 양성자 수용체는 3 차 아민, 예컨대, 비제한적으로, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘, *N,N,N,N*-테트라메틸에틸렌디아민 또는 1,4-디메틸피페라진이다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따라, 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물은 불활성 중합체 매트릭스, 예를 들어, 비제한적으로, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 중에 분산 및 고정되어, 1% 이상의 착물 대 중합체 중량비로의 청색 스펙트럼 영역에서 고 발광 필름을 형성한다. 상기 필름에 대한 절대 발광 양자 수율은 실온에서 통합구법(integrate sphere method)에 따라 측정된 것으로, 약 30%이다. 상기 필름에 대한 방출 최대값은 용액 중의 *bis*-(NHC 카르벤) 알킬렌 리간드 Pt(II) 착물에 대한 값에서부터 10 nm 이하로 청색-이동될 수 있는데, 이는 중합체 분산액 중에서의 고체-용액 상태를 지지한다. 상기 필름은 국제 조명 위원회(Commission Internationale de L'Eclairage) 좌표에 의해 제시된 바와 같은 색도, $\text{CIE}_{x,y} < 0.2$ 및 $\text{CIE}_{x+y} < 0.3$ 를 갖는 방출을 나타낸다. 예를 들어, 도 4에 제시된 바와 같은 착물 4는 이상적인 진청색으로 간주되는 $\text{CIE}_{x,y}(0.14, 0.10)$ 와 거의 비슷한 $\text{CIE}_{x,y}(0.15, 0.10)$ 를 나타낸다.

[0020] 본원에 언급 또는 인용된 모든 특허 및 출판물은 본 명세서의 분명한 교시와 불일치되지 않는 범위, 모든 도 및 표를 포함하여, 이의 전부가 참조로서 본원에 인용된다.

[0021] 하기는 본 발명을 실시하기 위한 절차를 예시하는 실시예이다. 이러한 실시예는 제한하는 것으로서 구성되어서는 안된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 %는 중량%이고, 용매 혼합비는 부피비이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 리간드 전구체의 제조를 위한 반응 도식을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 3개의 대표적인 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 리간드 전구체, 1-3의 구조를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 리간드 전구체의 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 리간드 Pt(II) 착물로의 전환에 대한 반응 도식을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 3개의 대표적인 네 자리 *bis*-(NHC 카르벤) 리간드 Pt(II) 착물, 4-6의 구조를

나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따른 착물 5의 X-ray 결정 구조를 나타낸다: a) 투명성을 위해 제거된 용매화된 분자 및 수소 원자 및 50% 확률의 열 타원체를 갖는 투시도; 및 b) c-축을 따라 도시된 패킹 다이어그램.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 클로로메탄-DMF 용액(19:1, v/v), THF-DMF 용액(19:1, v/v)(청색 이동됨) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(1 중량%) 중의 4의 필름(방출만 및 추가로 청색 이동됨)에 대하여 382 미만의 흡수 및 382 초과의 방출을 갖는, 4의 흡수 및 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 디클로로메탄-DMF 용액(19:1, v/v), THF-DMF 용액(19:1, v/v)(청색 이동됨) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(1 중량%)(방출만 및 추가로 청색 이동됨) 중의 5의 필름에 대하여 382 미만의 흡수 및 382 초과의 방출을 갖는, 5의 흡수 및 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 THF-DMF 용액(19:1, v/v)(청색 이동됨) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(1 중량%)(방출만 및 청색 이동됨) 중의 6의 필름에 대하여 382 미만의 흡수 및 382 초과의 방출을 갖는, 6의 흡수 및 방출 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 착물 4-7에 대한 중량분석 그래프를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 5를 포함하는 발광층을 갖는 대표적인 OLED의 구성을 위해 사용되는, NPB, 2-TNATA 및 TPBi의 화학 구조를 나타낸다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 5를 포함하는 발광층을 갖는 대표적인 OLED에 대한 전계발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 5를 포함하는 발광층을 갖는 대표적인 OLED에 대한 JVB 곡선을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

물질 및 방법

[0024]

모든 출발 물질은 시판되는 것을 사용하였다. 광물리적 측정을 위해 사용된 용매는 HPLC 등급이었다. 원소 분석은 Chinese Academy of Sciences, Beijing의 Institute of Chemistry에서 수행하였다. 고속 원자 충격법(FAB) 질량 스펙트럼은 Finnigan Mat 95 질량 분광계 상에서 취득하였다. ¹H(300 MHz 또는 400 MHz) NMR 스펙트럼은 DPX300 및 Avance400 Bruker FT-NMR 분광계 상에서 기록하였다. UV-Vis 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lambda 19 UV/vis 분광광도계 상에서 기록하였다. 석영 기판 상의 필름의 298 K에서의 정상 상태 방출 및 여기 스펙트럼 및 광발광은 Hamamatsu R928 PMT 검출기가 장착된 Spex 1681 Fluorolog-2 Model F111 분광광도계 상에서 취득하였다. 광물리적 측정을 위한 모든 용액은, 달리 언급되지 않는 한, 4 회 이상의 동결-융해-해동 주기로 고진공 라인에서 탈기하였다. 발광 수명은 Quanta-Ray Q-switch DCR-3 Nd:YAG 펄스 레이저 시스템을 이용하여 측정하였다. 발광 양자 수율은 표준($\phi_r = 0.062$)으로서 [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (bpy = 2,2'-바이피리딘)의 탈기된 아세토니트릴 용액을 사용하여 측정하고, $\phi_s = \phi_r(B_r/B_s)(n_s/n_r)^2(D_s/D_r)$ (여기서, 첨자 s 및 r은 각각, 샘플 및 기준 표준 용액을 의미하고, n은 용매의 굴절률이고, D는 적분 강도이고, ϕ 는 발광 양자 수율임)에 따라 계산하였다. B의 양은 $B = 1 - 10^{-AL}$ (여기서, A는 여기 파장에서 흡수율이고, L은 광경로 길이임)에 따라 계산하였다. 파장값(1 nm) 및 ϕ (10%)에 대한 오차를 추정하였다.

[0025]

4-메틸-2-브로모아니솔 및 4-(tert-부틸)-2-브로모아니솔을 하기 문헌 절차에 따라, 4-메틸-2-브로모페놀 및 4-(tert-부틸)-2-브로모페놀을 K₂CO₃의 존재 하에서 MeI과 반응시켜 제조하였다. (Lygo, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 1389) 4-메틸-2-브로모아니솔: 84% ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.36 (d, J=2.1 Hz, 1H), 7.05 (dd, J=8.3 Hz, 2.1 Hz, 1H), 6.79 (d, J=8.3 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) 4-(tert-부틸)-2-브로모아니솔: ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.54 (d, J=2.2 Hz, 1H), 7.27 (dd, J=8.6 Hz, 2.2 Hz, 1H), 6.83 (d, J=8.6 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.28 (s, 9H).

[0026]

2-(1H-이미다졸-1-일)아니솔: 이미다졸 (1.0 g, 15 mmol)의 탈기된 DMSO (20 mL) 용액에, 질소 하에서 2-브로모아니솔(1.25 mL, 10 mmol), KOH(1.12 g, 20 mmol) 및 Cu₂O(280 mg, 2 mmol)를 첨가하였다. 상기 수득한 혼합

물을 N₂ 하에서, 140℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 상기 혼합물을 에틸아세테이트(EA)(50 mL)에 붓고, 여과하였다. 상기 여과액을 물(50 mL x3)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 회전 증발 후, 상기 미정제 오일을 EA/MeOH(9/1, v/v)로 용리하면서 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 여과하여, 연황색 액체(50%)를 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.79 (s, 1H), 7.36 (t, J=7.8 Hz, 1H), 7.28 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.05 (m, 2H), 3.85 (s, 3H).

[0027] 4-플루오로-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔: 이미다졸(1.0 g, 15 mmol)의 탈기된 DMSO(20 mL) 용액에, 질소 하에서 4-플루오로-2-브로모아니솔(1.25 mL, 10 mmol), KOH(1.12 g, 20 mmol) 및 Cu₂O(280 mg, 2 mmol)를 첨가하였다. 상기 수득한 혼합물을 N₂ 하에서, 140℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 상기 혼합물을 에틸아세테이트(EA)(50 mL)에 붓고, 여과하였다. 상기 여과액을 물(50 mL x3)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 회전 증발 후, 상기 미정제 오일을 EA/MeOH(9/1, v/v)로 용리하면서 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 여과하여, 연황색 액체(47%)를 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.82 (s, 1H), 7.21 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.00 (m, 1H), 3.84 (s, 3H).

[0028] 4-메틸-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔: 이미다졸(1.0 g, 15 mmol)의 탈기된 DMSO(20 mL) 용액에, 질소 하에서 4-메틸-2-브로모아니솔(1.25 mL, 10 mmol), KOH(1.12 g, 20 mmol) 및 Cu₂O(280 mg, 2 mmol)를 첨가하였다. 상기 수득한 혼합물을 N₂ 하에서, 140℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 상기 혼합물을 에틸아세테이트(EA)(50 mL)에 붓고, 여과하였다. 상기 여과액을 물(50 mL x3)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 회전 증발 후, 상기 미정제 오일을 EA/MeOH(9/1, v/v)로 용리하면서 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 여과하여, 연황색 고체(57%)를 수득하였다. ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.78 (s, 1H), 7.16 (m, 3H), 7.09 (d, J=1.8 Hz, 1H), 6.94 (d, J=8.4 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).

[0029] 4-*t*-부틸-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔: 이미다졸(1.0 g, 15 mmol)의 탈기된 DMSO(20 mL) 용액에, 질소 하에서 4-메틸-2-브로모아니솔(1.25 mL, 10 mmol), KOH(1.12 g, 20 mmol) 및 Cu₂O(280 mg, 2 mmol)를 첨가하였다. 상기 수득한 혼합물을 N₂ 하에서, 140℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 상기 혼합물을 에틸아세테이트(EA)(50 mL)에 붓고, 여과하였다. 상기 여과액을 물(50 mL x3)로 세정하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 회전 증발 후, 상기 미정제 오일을 EA/MeOH(9/1, v/v)로 용리하면서 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 통해 여과하여, 연황색 오일(47%)을 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ ppm) 7.77 (s, 1H), 7.37 (dd, J₁= 8.6 Hz, J₂=2.4 Hz, 1H), 7.27 (d, J=2.4 Hz, 1H), 7.21 (1H), 7.17 (1H), 6.99 (d, J=8.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 1.32 (s, 9H).

[0030] 1,1'-*비스*[(2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드: THF (5 mL) 중의 2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔(0.82 g, 4.7 mmol) 및 디브로모메탄(1 mL, 14 mmol)의 용액을 110℃에서 48 시간 동안 환류시켰다. 실온까지 냉각 후, 상기 수득한 백색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, THF로 세정하고, 공기 건조시켜, 0.9g의 고체(73%)를 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm) 10.01 (s, 2H), 8.30 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.41 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.22 (t, J=7.7 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 3.90 (s, 6H).

[0031] 1,1'-*비스*[(4-플루오로-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드: THF(5 mL) 중의 4-플루오로-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔(0.90 g, 4.7 mmol) 및 디브로모메탄(1 mL, 14 mmol)의 용액을 110℃에서 48 시간 동안 환류시켰다. 실온까지 냉각 후, 상기 수득한 백색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, THF로 세정하고, 공기 건조시켜, 70%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, MeOD) δ ppm) 8.33 (d, J=2.1 Hz, 2H), 8.11 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.1 1 (s, 2H), 3.98 (s, 6H). 메모: 상기 이미다졸 NCHN 신호는 MeOD 용매 중에서 나타나지 않는다.

[0032] 1,1'-*비스*[(4-메틸-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드: THF(5 mL) 중의 4-메틸-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔(0.88 g, 4.7 mmol) 및 디브로모메탄(1 mL, 14 mmol)의 용액을 110℃에서 48 시간 동안 환류시켰다. 실온까지 냉각 후, 상기 수득한 백색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, THF로 세정하고, 공기

건조시켜, 70%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 9.93 (s, 2H), 8.26 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.47 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J_1=8.6$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.33 (s, 3H).

[0033] 1,1'-비스[(4-*t*-부틸-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드: THF(5 mL) 중의 4-*t*-부틸-2-(1*H*-이미다졸-1-일)아니솔(1.08 g, 4.7 mmol) 및 디브로모메탄(1 mL, 14 mmol)의 용액을 110°C에서 48 시간 동안 환류시켰다. 실온까지 냉각 후, 상기 수득한 백색 침전물을 흡입 여과에 의해 수집하고, THF로 세정하고, 공기 건조시켜, 74%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 10.00 (s, 2H), 8.31 (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.33 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.28 (s, 18H).

[0034] 1,1'-비스[(2-히드록시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드: HBr(48 중량% 수성 6.5 mL)/HOAc(6.5 mL) 중의 1,1'-비스[(2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드(0.81g, 1.55 mmol)의 용액을 120°C에서 48 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 후, 상기 혼합물을 회전 증발시켰다. 아세톤을 상기 잔류물에 첨가하여 갈색 고체의 침전을 유도하고, 이를 여과에 의해 수집하고, EA로 세정하였다. DMF/EA로부터의 재침전 후, 백색 고체(0.52 g, 68%)를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 11.08 (br s, 2H), 9.99 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 7.57 (d, $J=7.86$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=7.77$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.13$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.58$ Hz, 2H), 6.90 (s, 2H).

[0035] 1,1'-비스[(4-플루오로-2-히드록시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드 (1): HBr(48 중량% 수성 6.5 mL)/HOAc(6.5 mL) 중의 1,1'-비스[(4-플루오로-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드(0.87g, 1.55 mmol)의 용액을 120°C에서 48 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 후, 상기 혼합물을 회전 증발시켰다. 아세톤을 상기 잔류물에 첨가하여 갈색 고체의 침전을 유도하고, 이를 여과에 의해 수집하고, EA로 세정하였다. MeOH/EA로부터의 재침전 후, 84%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, MeOD) δ ppm) 9.97 (im NCHN, s, 활성), 8.23(d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 7.52 (dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=3.0$ Hz, 2H), 7.26 (td, $J_1=9.0$ Hz, $J_2=3.0$ Hz, 2H), 7.14 (dd, $J_1=9.0$ Hz, $J_2=4.8$ Hz 2H), 7.00 (s, 2H).

[0036] 1,1'-비스[(4-메틸-2-히드록시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드 (2): HBr(48 중량% 수성 6.5 mL)/HOAc (6.5 mL) 중의 1,1'-비스[(4-메틸-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드(0.85g, 1.55 mmol)의 용액을 120°C에서 48 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 후, 상기 혼합물을 회전 증발시켰다. 아세톤을 상기 잔류물에 첨가하여 갈색 고체의 침전을 유도하고, 이를 여과에 의해 수집하고, EA로 세정하였다. MeOH/EA로부터의 재침전 후, 65%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 10.82 (br s, 2H), 9.96 (s, 2H), 8.28 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.39 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.25 (dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.88 (s, 2H), 2.28 (s, 6H). (300 MHz, MeOD) δ ppm) 9.91 (im NCHN, s, 2H), 8.20 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 7.43 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.28 (dd, $J_1=8.4$ Hz, $J_2=1.6$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.98 (s, 2H), 2.35 (s, 6H).

[0037] 1,1'-비스[(4-*t*-부틸-2-히드록시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드 (3): HBr(48 중량% 수성 6.5 mL)/HOAc(6.5 mL) 중의 1,1'-비스[(4-*t*-부틸-2-메톡시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드(0.98g, 1.55 mmol)의 용액을 120°C에서 48 시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 후, 상기 혼합물을 회전 증발시켰다. 아세톤을 상기 잔류물에 첨가하여 갈색 고체의 침전을 유도하고, 이를 여과에 의해 수집하고, EA로 세정하였다. DMF/EA로부터의 재침전 후, 62%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 10.85 (s, 2H), 9.91 (s, 2H), 8.24 (m, 4H), 7.48 (m, 4H), 7.11 (d, $J=8.4$ Hz), 6.84 (s, 2H), 1.29 (s, 18H).

[0038] 비스[3,3'-(2-페녹시드)-1*H*-이미다졸륨-2,2'-디일리덴]-메탄-1,1'-디일-백금(II)(7): EtOH(20 mL) 중의 1,1'-비스[(2-히드록시페닐)-1*H*-이미다졸륨]-3,3'-메탄디일 디브로마이드(193 mg, 0.39 mmol), Pt(DMSO) $_2\text{Cl}_2$ (164 mg, 0.39 mmol) 및 Et $_3\text{N}$ (0.325 mL, 6 당량)의 혼합물을 80°C에서 6 시간 동안 가열하였다. 반응의 완결 후, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 원심분리에 의해 수집하고, 에탄올, 에테르로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜,

담황색 고체(60%)를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 8.34 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.35$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.65$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=8.27$ Hz, 2H), 6.57 (t, $J=7.57$ Hz, 2H), 6.31 (s, 2H) FAB-MS: $526.0[\text{M}+\text{H}]^+$. 분석: 계산치 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 대하여: C, 41.99; H, 2.97; N, 10.31. 측정치: C, 42.06; H, 2.88; N, 9.99.

[0039] 비스[3,3'-(4-플루오로-2-페녹시드)-1H-이미다졸륨-2,2'-디일리덴]-메탄-1,1-디일-백금(II)(4): EtOH(20 mL) 중의 1(207 mg, 0.39 mmol), $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ (164 mg, 0.39 mmol) 및 Et_3N (0.325 mL, 6 당량)의 혼합물을 80°C에서 6 시간 동안 가열하였다. 반응의 완결 후, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 원심분리에 의해 수집하고, 에탄올, 에테르로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜, 49% 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 8.34 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=10.5$ Hz, 2H), 6.90 (m, 4H), 6.32 (s, 2H) FAB-MS: $561.0[\text{M}+\text{H}]^+$. 분석: 계산치 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 대하여: C, 39.38; H, 2.44; N, 9.67. 측정치: C, 38.77; H, 2.40; N, 9.35.

[0040] 비스[3,3'-(4-메틸-2-페녹시드)-1H-이미다졸륨-2,2'-디일리덴]-메탄-1,1'-디일-백금(II)(5): EtOH(20 mL) 중의 2(204 mg, 0.39 mmol), $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ (164 mg, 0.39 mmol) 및 Et_3N (0.325 mL, 6 당량)의 혼합물을 80°C에서 6 시간 동안 가열하였다. 반응의 완결 후, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 원심분리에 의해 수집하고, 에탄올, 에테르로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜, 56%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ ppm) 8.31 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.87 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.29 (s, 2H), 2.25 (s, 6H) FAB-MS: $553.0[\text{M}+\text{H}]^+$. 분석: 계산치 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{Cl}_2$ 에 대하여: C, 41.39; H, 3.16; N, 8.78. 측정치: C, 41.38; H, 3.22; N, 8.82.

[0041] X-ray 회절 분석에 적합한 5의 단결정은 디클로로메탄 중의 회석 용액으로부터 용매 대기의 존재 하에서 천천히 증발시켜 수득하였다. 상기 착물은 하기 표 1에 제시된 바와 같이, 사방정계 공간 군으로 결정화되었다. 도 5a에서 볼 수 있는 바와 같이, 착물 5는 Pt1-C11 축을 따라 C_2 -대칭을 갖는다. Pt(II) 주변의 4개의 결합각은 $90 \pm 2^\circ$ 내에 있고, 이는 Pt(II) 이온을 수용하는 네 자리 리간드에서 무시될 정도의 압력을 갖는 사각 평면 배위 결합 기하 구조를 나타낸다. Pt-C(NHC) 거리 1.93 Å는 테트라(NHC)-Pt(II)(2.03 Å 및 비스(NHC)-Pt(II) 아세틸리드(1.98 Å) 착물에서 측정된 거리보다 짧고, 이는 강한 Pt-C(NHC) 결합 상호작용을 나타낸다. Pt-O(페놀레이트) 거리 2.05 Å는 살펜(Salphen)-Pt(II)(1.99 Å) 및 (N_2O_2) -Pt(II)(1.98 Å) 착물에서 측정된 거리보다 약간 더 긴데, 이는 아마도 NHC 부분의 강한 트랜스-효과에 의해 유도된 약한 Pt-O(페놀레이트) 결합 때문일 것이다. 5의 분자는 2개의 NHC 부분 사이의 공역되지 않은 C11 메틸렌 연결기 때문에 구부러진 골격을 갖게 되고, 이러한 구부러진 분자는 도 5b에 제시된 바와 같이, a -축을 따라 분자간 π - π 거리 3.5 Å의 머리와 꼬리가 마주보는 방식으로 무한한 컬럼 내에 쌓인다. 용매화된 물 분자는 착물 분자의 2개의 페놀레이트 산소 원자와 수소-결합한다. 무질서한 용매화 디클로로메탄 분자는 상기 쌓여진 5 분자에 의해 형성된 컬럼 사이의 채널에 위치한다.

[0042] 표 1은 착물 3의 결정 데이터이다.

표 1

화학식	C ₂₇ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pt
분자량	638.43
색	무색
결정 크기	0.1x0.04x0.02
결정계	사방정계
공간군	Pnma2
a, Å	6.7618(2)
b, Å	24.1817(7)
c, Å	13.4485(4)
α, deg	90
β, deg	90
γ, deg	90
V, Å ³	2198.33
Z	4
D _c , g cm ⁻³	1.983
μ, cm ⁻¹	14.461
F(000)	1272
2θ _{max} , deg	130.81
고유 데이터 수	1872
관찰된 데이터 수	
GOF	1.191
ΔI/I (σ)인 경우에 있어서	
변수인 수	155
R ^a	0.0217
Rw ^b	0.0968
잔류 ρ, e Å ⁻³	1.364 -2.386

[0043]

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w = [\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}.$$

[0044]

[0045]

비스[3,3'-(4-*t*-부틸-2-페녹시드)-1H-이미다졸륨-2,2'-디일리덴]-메탄-1,1'-디일-백금(II)(6): EtOH(20 mL) 중의 3(237 mg, 0.39 mmol), Pt(DMSO)₂Cl₂(164 mg, 0.39 mmol) 및 Et₃N(0.325 mL, 6 당량)의 혼합물을 80°C에서 6 시간 동안 가열하였다. 반응의 완결 후, 상기 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 원심분리에 의해 수집하고, 에탄올, 에테르로 세정하고, 진공 하에서 건조시켜, 58%의 수율로 백색 고체를 수득하였다. ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ ppm) 8.42 (d, 2.3 Hz, 2H), 7.71 (d, 2.3 Hz, 2H), 7.52 (d, J=2.3 Hz, 2H), 7.08 (dd, J₁= 8.6 Hz, J₂=2.3 Hz, 2H), 6.83 (d, J=8.6 Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 1.29 (s, 18H) FAB-MS: 638.2[M+H]⁺. 분석: 계산치 C₂₇H₃₀N₄O₂Pt · H₂O에 대하여: C, 49.46; H, 4.92; N, 8.55. 측정치: C, 49.36; H, 4.64; N, 8.46.

[0046]

흡수 및 방출 스펙트럼을 하기 표 2에 요약된 바와 같이 착물 4-7에 대하여 수득하였고, 용액 측정은 THF-DMF(19: 1, v/v) 용액을 사용하여 수행하였다. 모든 착물은 약 350 nm에서 피크 최대값 및 약 1x10⁴ M⁻¹cm⁻¹의 몰흡광계수를 갖는 진동으로 구조화된 흡수 밴드를 나타내었다. 용액 중에서, 착물 5 및 6은 8%의 양자 수율 및 1.8 us의 수명을 갖는, 약 460 nm에서 중심화된 구조가 없는 방출을 나타내었는데, 이는 비치환된 리간드로부터

의 착물 7 보다 유의하게 더 큰 값이었다. 18%의 높은 양자 수율 및 3.5 us의 긴 수명을 갖는 443 nm에서의 청색-이동된 방출 최대값이, 페놀레이트 산소에 대하여 파라위치로 전자-끄는 플루오라이드기를 갖는 착물 4에 대한 용액 중에서 관찰되었다. 4-7에 대한 방출 최대값에 있어서 5 nm의 적색-이동은 THF-DMF에서 디클로로메탄-DMF(19: 1, v/v)로의 용매 변화에 따라 관찰되었다. 4-6에 대한 대표적인 흡수 및 방출 스펙트럼을 각각 도 6-8에 제시하였다.

[0047] 착물 4-7는 이들의 대표적인 실시예 중에서, 착물 대 중합체 중량비가 1% 정도도의 불활성 중합체 매트릭스, 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 중의 착물의 분산액에 의해 제조된 필름에서 측정된 경우, 청색 스펙트럼 영역에서 높은 발광성이 있었다. 통합구법에 의해 측정된 이러한 고체 필름에 대한 절대 발광 양자 수율은 실온에서, 실험 오차 내에서, THF-DMF 용액 중의 착물에 대하여 기록된 것으로부터 10 nm 청색-이동된 방출 최대값을 갖는 4-7에 대하여 대략 30%로 측정되었는데, 이는 필름 내 고체-용액 상태를 지지한다. 모든 필름은 $CIE_{x,y} < 0.2$ ($CIE_{x,y}$ = 국제 조명 위원회 좌표) 및 $CIE_{xt,y} < 0.3$ 의 색도를 갖는 방출을 나타내었고, 특히 착물 4의 필름은 $CIE_{x,y}(0.14, 0.10)$ 의 이상적인 진청색과 근접한 $CIE_{x,y}(0.15, 0.10)$ 를 나타내었다.

표 2

흡수	방출	방출
λ_{max} (nm), ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} (nm), τ (us), Φ (%)	λ_{max} (nm), Φ
4 288(8.3), 310(9.7), 353(10.4), 365(10.5)	443, 459, 1.1, 18%	434, 431, 26%
5 284(10.0), 308(9.4), 351(9.7), 362(9.7)	460, 1.8, 7%	448, 24%
6 282(11.5), 308(10.5), 352(12.3), 363(12.7)	461, 1.8, 8%	449, 26%
7 277(8.4), 302(7.3), 342(7.1), 353(7.1)	457, 0.5, 3%	442, 25%

[0048]

[0049] [a] $\sim 2 \times 10^{-5}$ M의 농도로 탈기된 THF-DMF(19: 1, v/v) 용액 중에서 기록됨, 약 305에서의 흡수는 숄더(shoulder) 이고, 방출에 대한 λ_{ex} 는 350 nm임. [b] 1% PMMA 필름에서 기록됨 및 방출에 대한 λ_{ex} 는 350 nm임.

[0050] 질소 분위기 하에서의 4-6의 분해 온도는 도 9에 제시된 바와 같이, 열중량 분석에 의해 측정된 바 각각, 410, 390 및 400°C였다. 착물 4-6은 OLED 제작에서 상기 착물의 열 증착을 위한 전제조건을 충족시키고, 이는 250°C에 분해되기 시작하는 비치환된 착물 7의 값을 초월한다.

[0051] 착물 6을 청색 OLED에서의 인광 도펀트(dopant)로서 사용하였다. 상기 소자 배치는 ITO/2-TNATA(40 nm)/NPB(20 nm)/DP4-Pt 3%(30 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)였다. 2-TNATA, NPB 및 TPBi는 각각 정공-주입층(HIL), 정공-수송층(HTL) 및 전자-수송층(ETL)으로서 사용하였다. 호스트 DP4는 Aglaia Tech, Beijing, China로부터 입수하였고, 이의 화학 구조 특허 고려 때문에 밝힐 수 없었다. 모든 물질을 진공의 끊어짐 없이 연속으로 고진공에서 열-증착시켰다. 전제 증착을 마무리 한 후, 상기 소자를 유리 캡으로 캡슐화하고, 주위 온도에서 시험하였다. 전계발광을 전압원으로서 PR650-분광계 및 K2400을 통해 기록하였다.

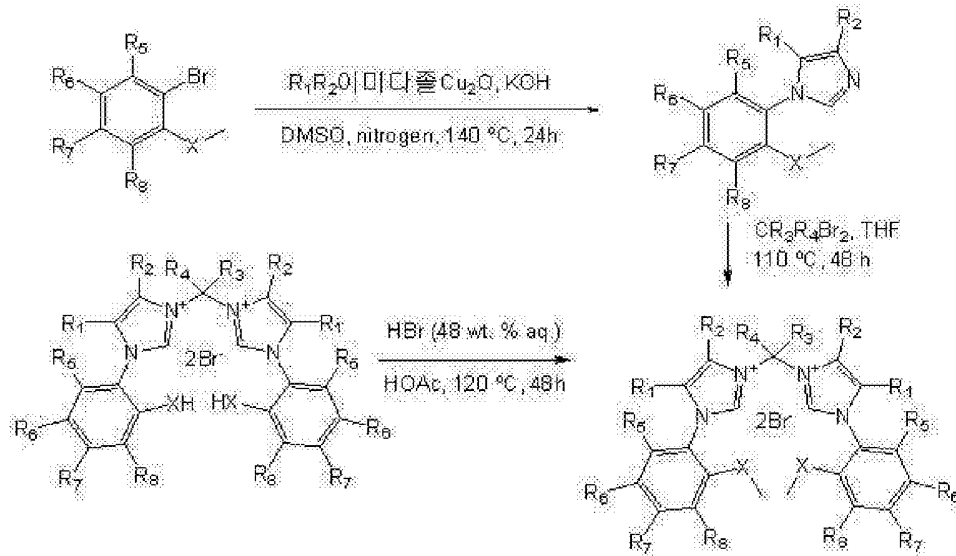
[0052] ITO/2-TNATA(40 nm)/NPB(20 nm)/DP4-착물102(30 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)의 배치를 갖는 OLED의 발광층 내에 도펀트로서 진공-증착된 6을 사용하여, OLED를 제작하였다. 도 10에 제시된 바와 같은 구조의 2-TNATA, NPB 및 TPBi를 각각 정공-주입, 정공-수송 및 전자-수송층으로서 사용하였다. 착물 6을 브로드 갭(broad-gap) 호스트(DP4, Aglaia Tech., Beijing, China에서 제공)와 함께 3 중량% 도핑 수준으로 동시증착시켰다. 상기 소자의 전계발광 스펙트럼 및 JVB 곡선을 각각 도 11 및 12에 도시하였다. 1200 cd/m²의 최대 휘도가 15 V의 구동 전압에서 기록되었다. 11 V에서의 상기 소자의 색도는 청색 스펙트럼 영역 내에 속하는, $CIE_{x,y}(0.16, 0.16)$ 였다. 0.5 cd/A의 피크 발광 효율이 11 V에서 기록되었다.

[0053] 본원에 기재된 실시예 및 실시예는 단지 예시의 목적이며, 이의 각종 변형 또는 변화가 당 업계의 기술자에게 제안될 것이고, 이는 본 출원의 의미 및 범위 및 청구항의 범위 내에 포함되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본원에 개시된 이의 임의의 발명 또는 실시예의 범위의 요소 또는 한정 본원에 개시된 임의의 발명 또는 실시예 또는 임의의 및/또는 모든 기타 요소 또는 한정(개별적으로 또는 임의의 조합으로)과 조합될 수

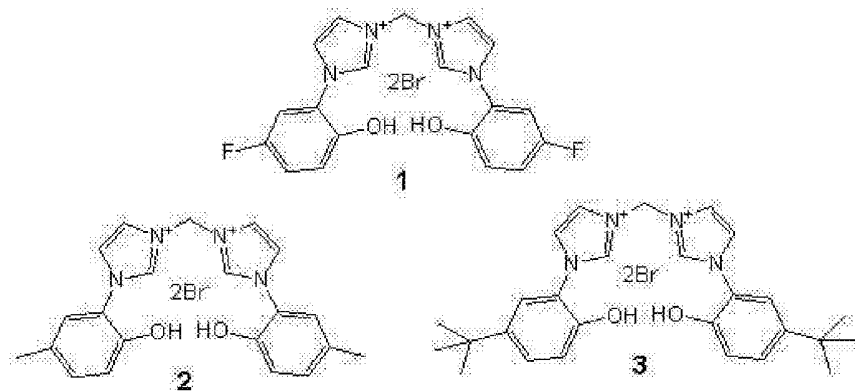
있고, 이러한 모든 조합은 그에 대한 제한 없이 본 발명의 범위에 속하는 것으로 고려된다.

도면

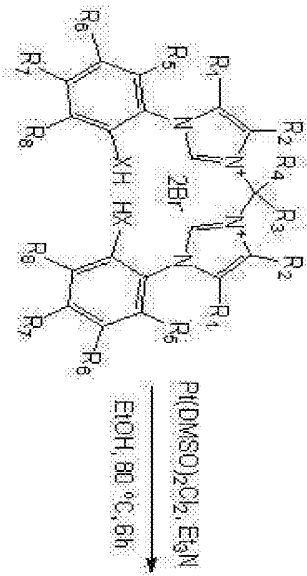
도면1



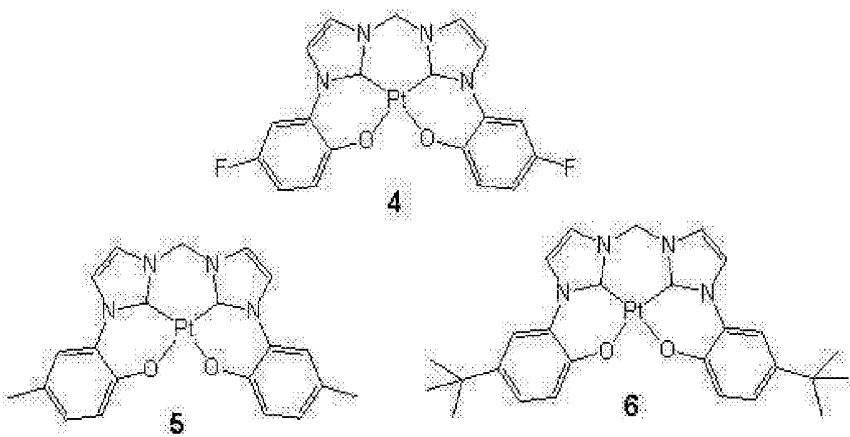
도면2



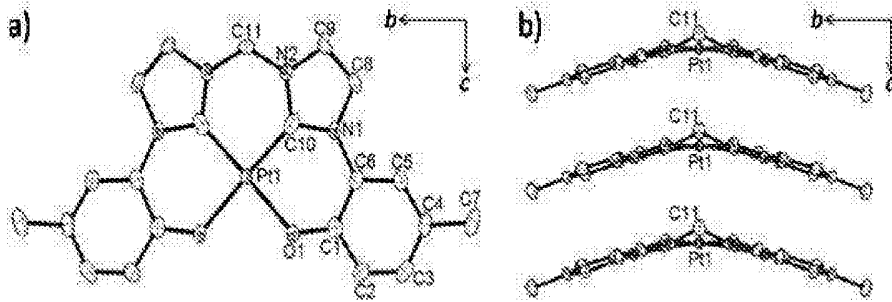
식 3



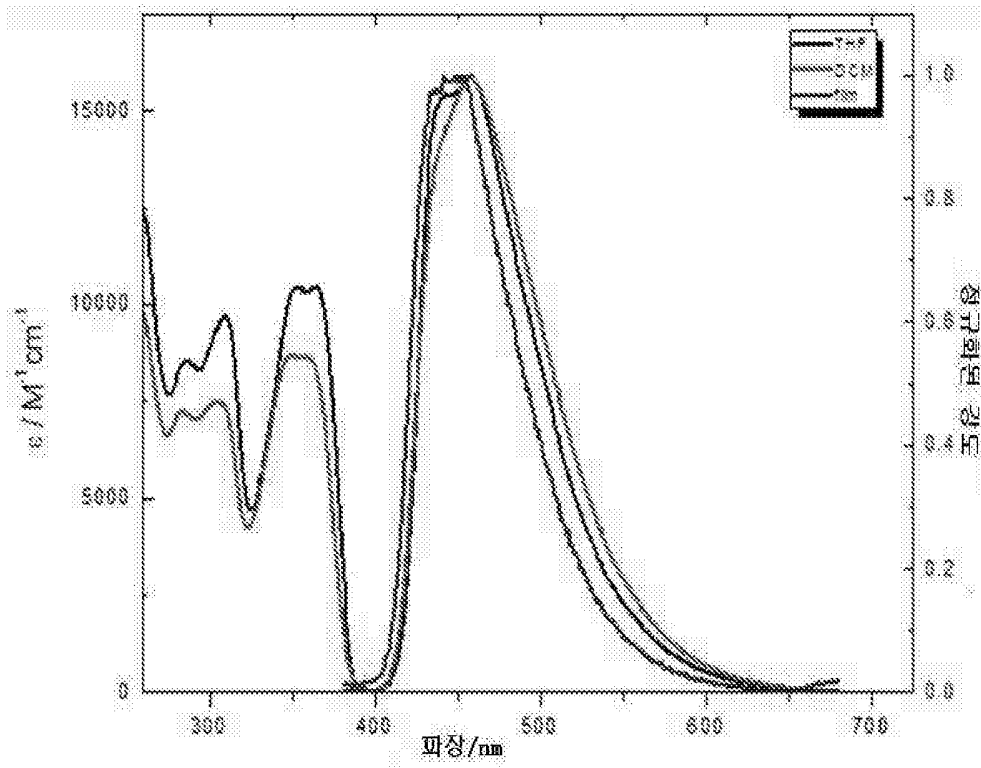
식 4



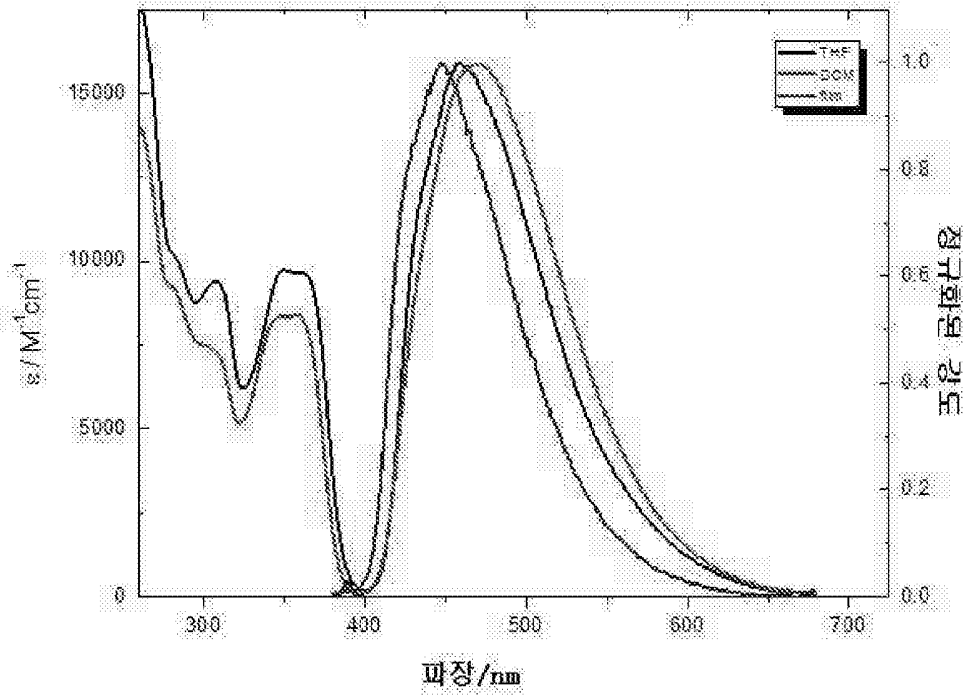
도면5



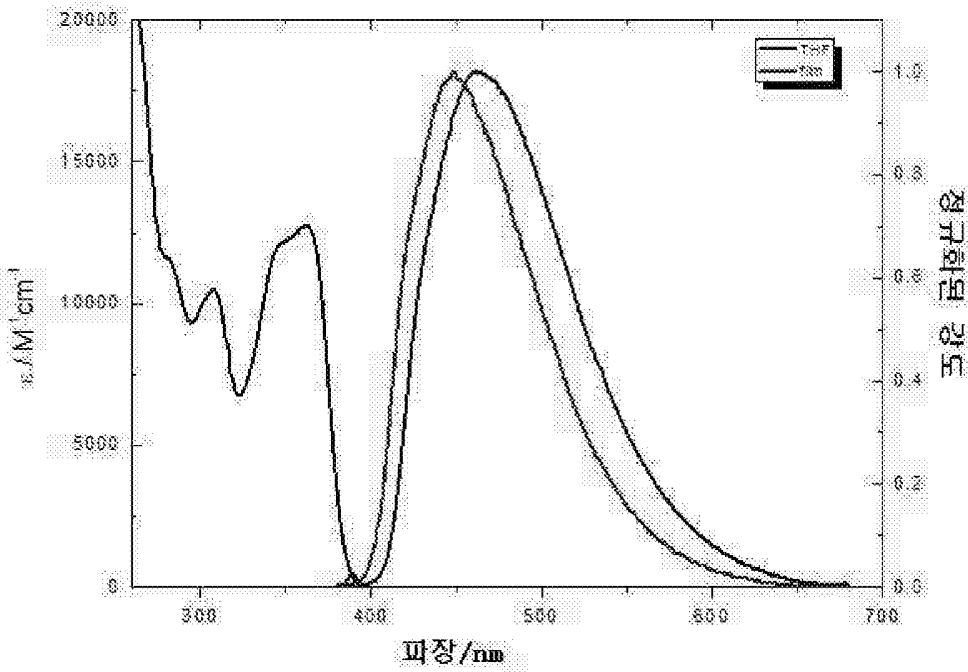
도면6



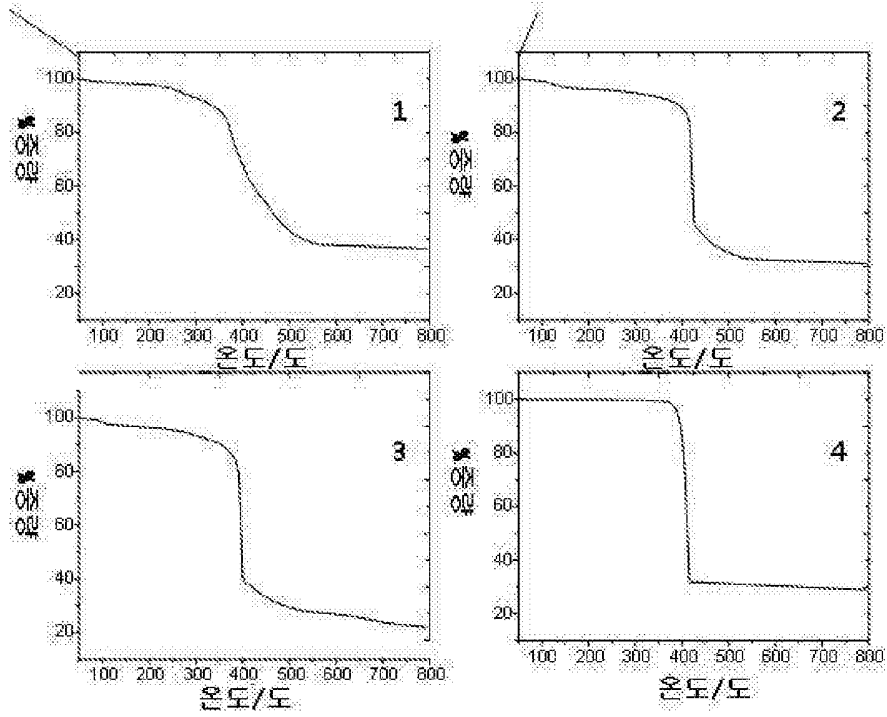
도면7



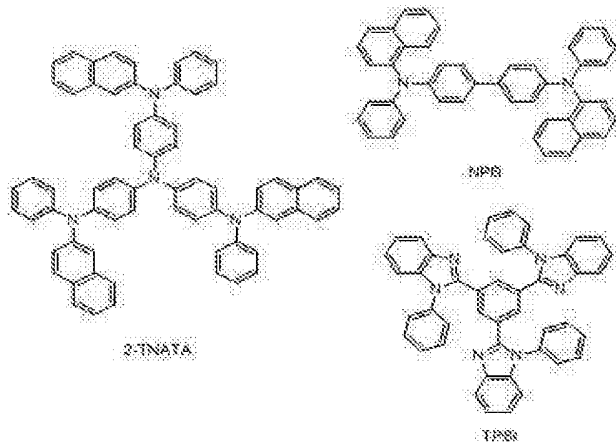
도면8



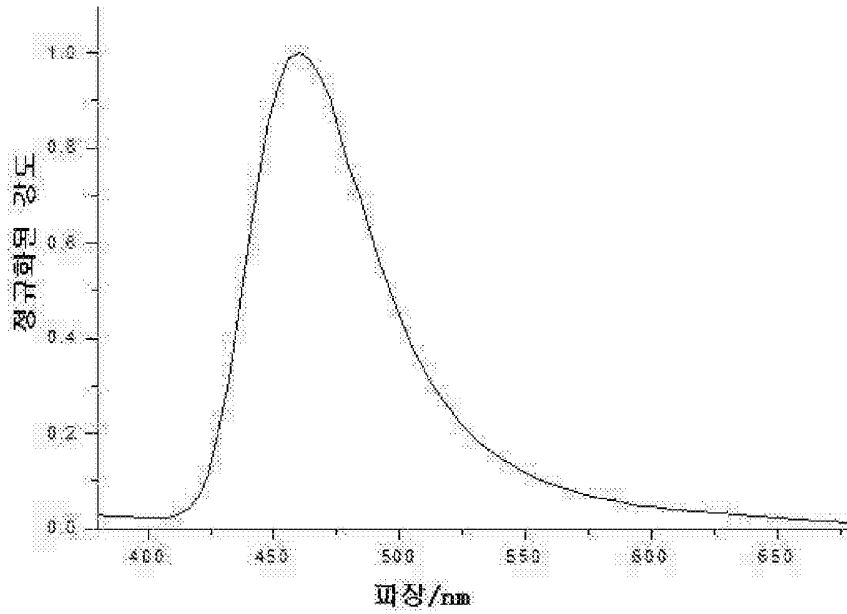
도면9



도면10



도면11



도면12

