



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0091139
(43) 공개일자 2007년09월07일

(51) Int. Cl.

H01L 51/30(2006.01) C07F 19/00(2006.01)
C07F 15/00(2006.01) C09K 11/06(2006.01)
C07F 19/00(2006.01) C07F 15/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7012979

(22) 출원일자 2007년06월08일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년06월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/013044

국제출원일자 2005년12월06일

(87) 국제공개번호 WO 2006/061182

국제공개일자 2006년06월15일

(30) 우선권주장

04029182.5 2004년12월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

슈퇴켈 필립

독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17

포르테 로코

독일 65933 프랑크푸르트 레르헨슈트라세 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 금속 착물 및 전자 부품, 특히 전계발광 표시 소자에서의발광 성분으로서의 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 신규 금속 착물에 관한 것이다. 상기 유형의 화합물은 전자 산업에서의 다양한 상이한 적용에서 작용성 물질로서 사용될 수 있다. 본 발명의 화합물은 화학식 (1) 및 (1a) 에 따라 정의된다.

(72) 발명자

파르함 아미르

독일 65929 프랑크푸르트 프란츠-헨레-슈트라쎈 4

페스트베버 호르스트

독일 34630 길제르베르크 땡크말슈트라쎈 6

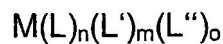
하일 홀거

독일 64285 다름슈타트 바인베르크슈트라쎈 49

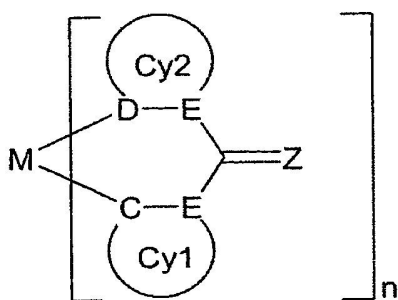
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (2) 의 하부구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 하기 화학식 (1) 의 화합물:



화학식 (1)



화학식 (2)

(식 중, 사용된 기호 및 표시는 하기 의미를 갖는다:

M 은 각 경우 전이 금속이고;

D 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 M 에 배위결합하는 비결합 전자쌍을 갖는 sp^2 -혼성화 헤테로원자이고;

C 는 각 경우 M 에 결합하는 sp^2 -혼성화 탄소 원자이고;

E 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 sp^2 -혼성화 탄소 또는 질소 원자이고;

Z 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 C(R) 또는 NR 이고;

Cy1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 sp^2 -혼성화 탄소 원자를 통해 M 에 결합하는 호모사이클 또는 헤테로사이클이고, R 기에 대한 결합을 가질 수 있고;

Cy2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 원자 D 를 통해 M 에 배위결합하는 헤테로사이클이고, R 기에 대한 결합을 가질 수 있고;

R 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H, F, CN, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 각 경우 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-(C=O)-$, $-(C=NR^2)-$, $-P=O(R^2)-$, SO, SO_2 또는 $-CONR^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 2, 3 또는 4 개의 조합이고; (또한 R 은 고리 Cy1 및/또는 Cy2 중 1 또는 둘 다와 함께 추가의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 것이 가능함);

R^2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

n 은 1, 2 또는 3 이고;

여기서 화학식 (1) 중의 리간드 L' 및 L'' 는 모노양이온성, 두자리 킬레이트 리간드이고; m 및 o 는 각 경우 동

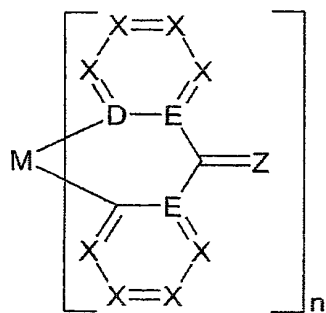
일 또는 상이하고, 각 경우 0, 1 또는 2 이고; $n + m + o = 2$ 또는 3 임).

청구항 2

제 1 항에 있어서, Cy1 및 Cy2 가 방향족 또는 헤테로방향족계인 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 하기 화학식 (2a) 의 하부구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 화학식 (1) 의 화합물:



화학식 (2a)

(식 중, Z, R^2 , L' , L'' , n, m 및 o 는 제 1 항에 정의된 바와 같고, 추가 기호는 하기 의미를 갖는다:

M 은 각 경우 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 또는 Au 이고;

D 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 질소 또는 인이고;

X 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 CR^1 , N 또는 P 이거나;

(X-X) 또는 (X=X)

(즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 NR^1 , S 또는 O 를 나타내고, 단 Cy1 및 Cy2 는 각각 5- 또는 6-원 고리를 형성하거나;

(X-X) 또는 (X=X)

(즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 해당 고리 중의 기호 E 가 N 을 나타내는 경우 CR^1 N 또는 P 를 나타내고;

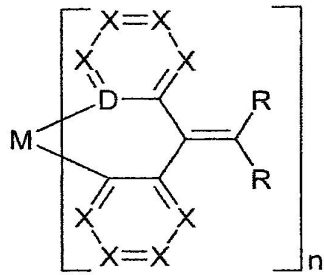
E 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 C 또는 N 이고, 단 기호 E 가 N 을 나타내는 경우, 해당 고리 중의 정확하게 하나의 단위 X-X (즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 CR^1 N 또는 P 이고;

R 은 제 1 항에 정의된 바와 같고, 또한 X 또는 R^1 과 함께 고리계를 형성할 수 있고;

R^1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H, F, Cl, Br, I, OH, NO_2 , CN, $N(R^2)_2$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-(C=O)-$, $-(C=NR^1)-$, $-P=O(R^2)-$, SO, SO_2 , $-COOR^2-$ 또는 $-CONR^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 2, 3 또는 4 개의 조합이고; 동일한 고리 또는 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^1 , 또는 R^1 및 R 및/또는 R^2 는 함께 추가의 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성할 수 있음).

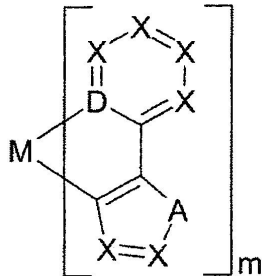
청구항 4

제 3 항에 있어서, 각 경우 동일 또는 상이한 하기 화학식 (2b) 의 하나 이상의 하부구조 $M(L_n)$ 을 함유하고,



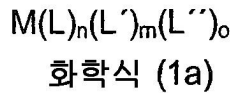
화학식 (2b)

가능하게는 각 경우 동일 또는 상이한 하기 화학식 (3) 의 하부구조 $M(L'_m)$ 을 함유하는,



화학식 (3)

하기 화학식 (1a) 의 화합물:



(식 중, M, D, R, R^1 , R^2 , L'', n, m 및 o 는 제 1 항 또는 제 3 항에 정의된 바와 같고, 추가의 기호는 하기 의 미를 갖는다:

X 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 CR^1 , N 또는 P 이거나;

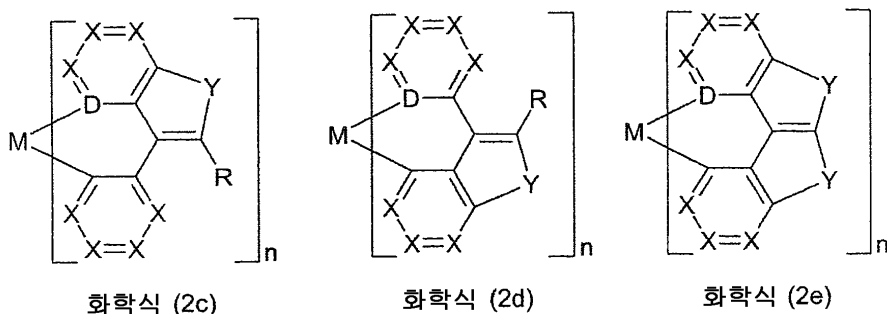
(X-X) 또는 (X=X)

(즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 NR^1 , S 또는 O 를 나타내고;

A 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 $-CR^1=CR^1-$, $-N=CR^1-$, $-P=CR^1-$, $-N=N-$, $-P=N-$, NR^1 , PR^1 , O, S 또는 Se 임).

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (2c) 의, 하기 화학식 (2d) 의, 또는 하기 화학식 (2e) 의 하부구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 화합물:



(식 중, M, X, D, R, R^1 , R^2 및 n 은 제 1 항, 제 3 항 또는 제 4 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같고, 기호 Y 는 하기 의미를 갖는다:

Y 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 $-C(R^1)_2-$, $-C(=O)-$, $-C[=C(R^1)_2]-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-N(R^1)-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-O-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-N(R^1)-$, $-C(R^1)=C(R^1)-$, $-C(R^1)=N-$, $-O-$, $-S-$, $N(R^1)-$, $-P(R^1)-$, $-P(=O)(R^1)-$ 및 $-B(R^1)-$ 로부터 선택되는 2가 기입).

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 모노음이온성, 두자리 리간드 L'' 가 1,3-디케톤 유래의 1,3-디케토네이트, 3-케토 에스테르 유래의 3-케토네이트, 아미노카르복실산 유래의 카르복실레이트, 살리실이미딘 유래의 살리실이미네이트, 및 질소-함유 헤테로사이클의 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, M = Rh, Ir, Pd 또는 Pt 인 화합물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, n = 2 또는 3 인 화합물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, o = 0 인 화합물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, Z = C(R) 인 화합물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, D = N 인 화합물.

청구항 12

제 3 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, X = CR 또는 N 인 화합물.

청구항 13

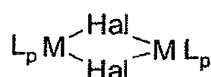
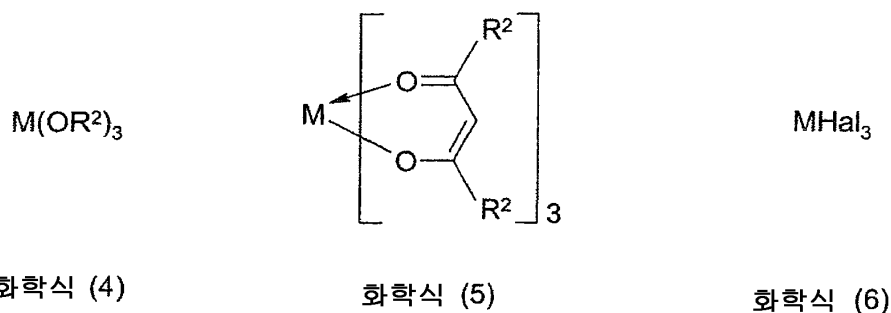
제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (2c), (2d) 및 (2e) 중의 기호 Y 가 2가 기 $-C(R^1)_2-$, $-C(=O)-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-N(R^1)-$, $-C(R^1)=C(R^1)-$, $-C(R^1)=N-$, $-O-$, $-S-$ 또는 $N(R^1)-$ 을 나타내는 화합물.

청구항 14

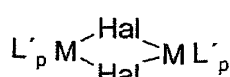
제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 로 치환되는 또는 비치환되는 구조 (1) 내지 (141) 중으로부터 선택되는 화합물.

청구항 15

상응하는 유리 리간드와 하기 화학식 (4) 의 금속 알콕시드, 하기 화학식 (5) 의 금속 케토케토네이트 또는 하기 화학식 (6), (7) 또는 (8) 의 단핵 또는 다핵 금속 할라이드와의 반응에 의한 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:



화학식 (7)



화학식 (8)

(여기서 기호 M 및 R^2 는 제 1 항에 정의된 바와 같고, $p = 1$ 또는 2 이고, Hal = F, Cl, Br 또는 I 임).

청구항 16

상응하는 유리 리간드와 알콕시드 및/또는 할라이드 및/또는 히드록시 및 또한 케토케토네이트 라디칼 양자를 갖는 금속 화합물과의 반응에 의한 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 17

상기 정의된 라디칼 R 또는 R^1 중 하나 이상이 중합체 또는 덴드리머에 대한 결합을 나타내는, 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 하나 이상을 포함하는 컨쥬게이트, 부분적 컨쥬게이트 또는 비컨쥬게이트 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 폴리플루오렌, 폴리스피로비플루오렌, 폴리-파라-페닐렌, 폴리디히드로페난트렌, 폴리페난트렌, 폴리인덴노플루오렌, 폴리카르바졸, 폴리케톤, 폴리실란 또는 폴리티오펜 또는 상기 유형의 다양한 단위를 포함하는 공중합체류로부터 선택되는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 중합체의 측쇄 내로 또는 주쇄 내로 혼입되거나, 중합체 사슬의 분지점 또는 중합체 사슬의 말단기를 나타내는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머.

청구항 20

전자 부품 내의 활성 성분으로서, 특히 발광 화합물로서의 제 1 항 내지 제 14 항 또는 제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 올리고머, 중합체 또는 덴드리머의 용도.

청구항 21

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 하나 이상 또는 제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 포함하는 전자 부품.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 유기 및 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 전계 퀀치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 전자 부품.

명세서

기술 분야

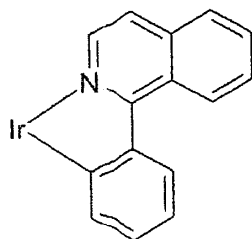
<1> 본 발명은 신규 물질 및 물질의 혼합물, 전계발광 소자 및 그에 기초한 디스플레이에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

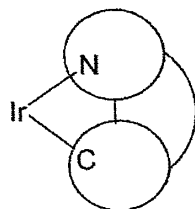
<2> 유기금속성 화합물, 특히 d^8 금속의 화합물은 가까운 미래에 넓은 의미로 전자 산업 분야, 예를 들어 유기 전계 발광 소자에서 고려될 수 있는 다양한 상이한 적용에서 작용성 물질로서 사용될 것이다. 상기 소자의 일반적인 구조는, 예를 들어 US 4,539,507 및 US 5,151,629 에 기재되어 있다. 유기 전계발광 소자는 일반적으로 진공법 또는 인쇄법에 의해 서로의 상부에 적용되는 다수의 층으로 이루어진다. 유기 전계발광 소자 (OLED) 는 "유기 디스플레이" 를 갖는 Pioneer 사의 자동차 라디오 및 Pioneer 사 및 SNMD 사의 이동 전화로 증명되는 바와 같이, 이미 시장에 도입되었다. 또다른 이러한 유형의 제품이 막 도입되려하고 있다.

<3> 최근 개발된 것 중 하나는 형광 대신에 인광을 나타내는 유기금속성 착물의 사용이다 (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). 양자-역학적 이유로, 유기금속성 화합물을 인광 이미터 (emitter) 로서 사용하는 경우 에너지 효율 및 동력 효율이 1 배에서 4 배까지 증가시키는 것이 가능하다. 한편 이런 개발이 확립될 것인 지는, OLED 에서 이러한 장점 (삼중선 방출 = 단일선 방출과 비교된 인광 = 형광) 을 이용할 수 있는 적합한 소자 조성물이 발견되는가에 따라 좌우된다. 여기서 중요한 조건은, 특히 긴 작동 수명 및 높은 열 안정성이다.

<4> 그러나, 삼중선 방출을 나타내는 OLED 는 여전히 개선이 시급한 고려할만한 문제를 갖는다. 이것은 특히 삼중선 이미터 그 자체에 적용된다. 화학식 A 및 화학식 B 의 하부구조로서 이리듐에 배위결합된 1-페닐이소퀴놀린 리간드를 포함하는 금속 착물 기재의 적색 이미터가 문헌으로부터 공지되어 있다 (예, US 2003/0068526, WO 2003/000661). 여기 제시된 하부구조는 페닐 고리와 이소퀴놀린 고리 사이의 가교의 부재 (화학식 A) 또는 존재 (화학식 B) 에 의해 차이가 있다. 상기 가교는 헤테로원자로 대체될 수 있는 2-20 개의 알킬 탄소 원자를 포함한다.



화학식 A



화학식 B

) = 2-20 개의
알킬 탄소 원자를
포함하는 가교

<5>

<6> 상기 유형의 화합물은 적색 이미터로서 적합하지만, 실제로 상기 화합물을 산업적으로 이용할 수 없게 하는 몇몇 결정적인 단점을 갖는다:

<7> 1. 결정적인 결함은 상기 기재된 화합물의 낮은 열 안정성이다. 그러므로, 예를 들어, 동종리간드 착물

fac-트리스(1-페닐이소퀴놀린- $\overset{2}{C}$,N)이리듐(III) (일반적으로 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 으로 언급됨) 은 분해 없이 승화할 수 없다. 전형적인 고압 조건 ($p < 10^{-7}$ mbar) 하에서도, 사용된 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 의 양의 약 30 중량%을 차지하는 이리듐-함유 재뿐 아니라 1-페닐이소퀴놀린의 유리 및 기타 저분자량 화합물이 관찰되는, 상기 화합물의 고려할만한 분해가 관찰되었다. 상기 열 분해는, 수명에 특히 악영향을 끼치면서, 열악한 가공성을 갖는 소자 특성을 야기한다. 승화에 의한 금속 착물의 정제에서, 역시 분해가 착물의 대량 손실을 야기하므로, 더욱 열적으로 안정한 착물을 가능하게 하는 것이 바람직할 것이다.

<8> 2. 작동 수명은 일반적으로 여전히 너무 낮아, 이것은 고품질의 인광 OLED 및 긴-수명의 소자를 도입하는 방식으로 유지된다.

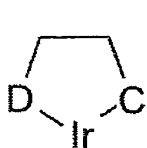
<9> 3. 착물은 종종 유기 용매에 낮은 용해도만을 갖고, 이것은 재결정화 또는 크로마토그래피에 의한 효율적인 정제를 훨씬 더 어렵게 또는 불가능하게 만든다. 이것은 특히 디스플레이의 제조에 필요한 비교적 대량 정제에 적용된다.

<10> 4. 착물은 특히 용액에서, 매우 산화에 민감하다. 상기 화합물의 정제, 저장, 운송 및 처리는 산업적으로 매우 비용이 큰, 그러므로 뚜렷한 단점을 나타내는 비활성 기체 하에서 수행되어야만 할 것이다.

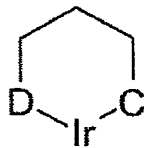
<11> 특히, 수명 및 착물의 열 안정성의 동시적 향상이 장점이 될 것이다. 그러므로, 상기 언급된 약점을 갖지 않으나, 효율성 및 방출 색조의 관점에서 공지된 금속 착물과는 적어도 동등한 화합물이 필요하다.

<12> 개선된 열 안정성을 갖는 착물은 WO 04/081017 에 기재되어 있다. 그러나, 상기 착물의 리간드의 합성은 매우 복잡하여, 더욱 쉽게 접근가능한 리간드, 및 양호한 전자적 특성 및 높은 열 안정성의 착물이 장점일 수 있다.

<13> 이제 놀랍게도 일반적으로 사용되는 5-원 킬레이트 고리 대신에 6-원 킬레이트 고리를 사용하고, OLED 중의 삼중선 이미터로서 뛰어난 특성을 갖는 상기 묘사된 화합물 중에 사용되는 특정 신규 화합물이 발견되었다. 예시를 위해, 이리듐 5-원 킬레이트 및 이리듐 6-원 킬레이트가 하기 묘사된다 (여기서 D 는 배위결합 원자 (예를 들어 질소) 이고, C 는 통상의 탄소임):



5-원 킬레이트
고리



6-원 킬레이트
고리

<14>

<15> OLED 에 사용하기 위한 6-원 및 7-원 킬레이트 고리를 갖는 일부 금속 착물이 문헌에 기재되어 있다.

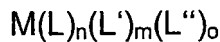
<16> 그러므로, EP 1211257 에는 비컨쥬게이트 단위 X, 예를 들어 O, S, CR_2 등을 페닐 고리와 피리딘 고리 사이에 갖는 (이것은 6-원 고리를 갖는 킬레이트 착물 및 비연속적 컨쥬게이트 리간드 시스템의 형성을 야기함) 금속 착물이 기재되어 있다. 상기 착물은 상기 언급된 특허 출원의 실시예에 의해 제시되는 바와 같은 청색에서 오렌지-적색 방출을 나타내나, 짙은-적색 방출을 발생하기에는 명백하게 적합하지 않고, 이것은 리간드의 컨쥬게이션의 결핍으로 인한 것일 수 있다. 그러나, 현재 짙은-적색 방출 및 양호한 전기적 특성 및 높은 열 안정성을 갖는 화합물이 여전히 심각하게 결여된다. 게다가, 언급된 특허 출원에 기재되는 바와 같은 화합물을 포함하는 광-방출 다이오드에 대해 매우 높은 작동 전압이 필요하다. 그러므로, 예를 들어, 청색 방출에 대해 8 내지 12 V 의 전압이 보고된다. 이것은 적용에 부적합하고, 다시 한번 리간드의 컨쥬게이션의 결핍 때문일 수 있다. 그러므로, 이러한 6-원 킬레이트 구조가 유리하게 사용될 수 있는 방법을 관찰하는 것은 가능하지 않다.

<17> JP 2003/342284 에는 단위 X 가 더 큰 고리계의 일부인 6-원 킬레이트 고리를 갖는 유사한 착물이 기재되어 있다. 특히, X 는 카르바졸 시스템의 질소 또는 플루오렌의 9 위치에서의 탄소이다. 이것은 다시 한번 리간드가 비컨쥬게이션된 시스템의 형성을 야기한다. 상기 이유로, 여기서 상기 기재된 동일한 단점이 예상될 수 있다.

<18> JP 2004/111193 에는 7-원 킬레이트 고리를 갖는 키크제이션 및 비키크제이션 착물이 기재되어 있다.

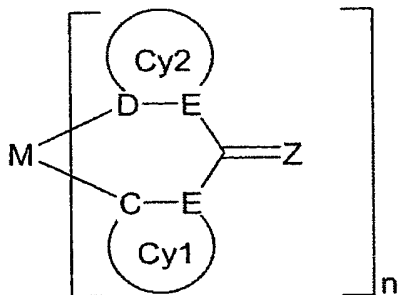
발명의 상세한 설명

<19> 본 발명은 하기 화학식 (2) 의 하부구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 하기 화학식 (1) 의 화합물을 제공한다:



화학식 (1)

<20>



화학식 (2)

<21>

<22> (식 중, 사용된 기호 및 표시는 하기 의미를 갖는다:

<23> M 은 각 경우 전이 금속이고;

<24> D 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 M 에 배위결합하는 비결합 전자쌍을 갖는 sp^2 -혼성화 헤테로원자이고;

<25> C 는 각 경우 M 에 결합하는 sp^2 -혼성화 탄소 원자이고;

<26> E 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 sp^2 -혼성화 탄소 또는 질소 원자이고;

<27> Z 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 $C(R)_2$ 또는 NR 이고;

<28> Cy1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 sp^2 -혼성화 탄소 원자를 통해 M 에 결합하는 호모사이클 또는 헤테로사이클이고, R 기에 대한 결합을 가질 수 있고;

<29> Cy2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 원자 D 를 통해 M 에 배위결합하는 헤테로사이클이고, R 기에 대한 결합을 가질 수 있고;

<30> R 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H, F, CN, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 또는 알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (여기서 각 경우 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-(C=O)-$, $-(C=NR^2)-$, $-P=O(R^2)-$, SO , SO_2 또는 $-CONR^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R 로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 2, 3 또는 4 개의 조합이고; (또한 R 은 고리 Cy1 및/또는 Cy2 중 1 또는 둘 다와 함께 추가의 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하는 것이 가능함);

<31> R^2 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H 또는 1 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고;

<32> n 은 1, 2 또는 3 이고;

<33> 여기서 화학식 (1) 중의 리간드 L' 및 L'' 는 모노양이온성, 두자리 킬레이트 리간드이고; m 및 o 는 각 경우 동

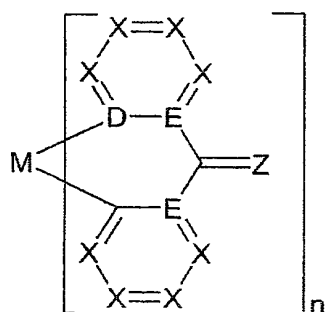
일 또는 상이하고, 각 경우 0, 1 또는 2 이고; $n + m + o = 2$ 또는 3 임).

<34> 본 발명의 목적을 위해, 혼성화는 방향족 오비탈의 선형 조합이다. 그러므로, 하나의 2s 와 2 개의 2p 오비탈의 선형 조합은 서로 120° 의 각도를 형성하는 3 개의 동등한 sp^2 혼성 오비탈을 형성한다. 그러면 남은 p 오비탈은, 예를 들어 방향족 계 중에서 π 결합을 형성할 수 있다.

<35> 본 발명의 목적을 위해, C_1 - C_{40} -알킬기 (여기서, 개개의 H 원자 또는 CH_2 기는 상기 언급된 기로 대체될 수 있음) 는 특히 바람직하게는 라디칼 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, 시클로헵틸, n-옥틸, 시클로옥틸, 2-에틸헥실, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐 또는 옥티닐 중 하나이다. C_1 - C_{40} -알콕시기는 특히 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시이다. 5-40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 상기 언급된 라디칼 R 로 대체될 수 있고, 임의의 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족에 연결될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는, 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 비페닐, 비페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로비플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴오플루오렌, 트루센, 이소트루센, 스피로트루센, 스피로이소트루센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티이미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프족사졸, 안트족사졸, 페난트족사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴놀살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페틸렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 푸린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기이다.

<36> Cy1 및 Cy2 는 바람직하게는 방향족 또는 헤테로방향족계이다. 또한, 추가의 시클릭, 지방족 또는 방향족계는 또한 Cy1 및 Cy2 에 융합될 수 있고/있거나, Cy1 및/또는 Cy2 는 물론 또한 치환될 수 있다. 여기서, 바람직한 치환기는 하기 기재된 라디칼 R 이다.

<37> 하기 화학식 (2a) 의 하부구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 화학식 (1) 의 화합물이 바람직하다:



화학식 (2a)

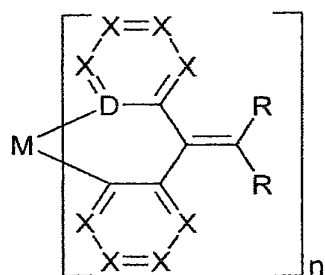
<38>

<39> (식 중, Z, R^2 , L' , L'' , n, m 및 o 는 상기 정의된 바와 같고, 추가 기호는 하기 의미를 갖는다:

<40> M 은 각 경우 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 또는 Au 이고;

<41> D 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 질소 또는 인이고;

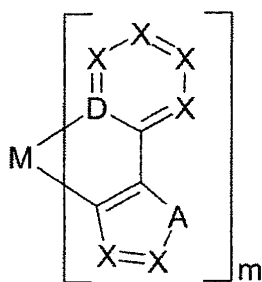
- <42> X 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 $\overset{1}{\text{CR}}$, N 또는 P 이거나;
- <43> (X-X) 또는 (X=X)
- <44> (즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 NR^1 , S 또는 O 를 나타내고, 단 Cy1 및 Cy2 는 각각 5- 또는 6-원 고리를 형성 하거나;
- <45> (X-X) 또는 (X=X)
- <46> (즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 해당 고리 중의 기호 E 가 N 을 나타내는 경우 $\overset{1}{\text{CR}}$ N 또는 P 를 나타내고;
- <47> E 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 C 또는 N 이고, 단 기호 E 가 N 을 나타내는 경우, 해당 고리 중의 정확하게 하나의 단위 X-X (즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 CR^1 , N 또는 P 이고, 그러므로 고리는 5-원 고리이고;
- <48> R 은 상기 정의된 바와 같고, 또한 X 또는 $\overset{1}{\text{R}}$ 과 함께 고리계를 형성할 수 있고;
- <49> R^1 은 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 H, F, Cl, Br, I, OH, NO_2 , CN, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 또는 3 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는 분지 또는 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시기 (여기서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^2-$, $-(\text{C}=\text{O})-$, $-(\text{C}=\text{NR}^1)-$, $-\text{P}=\text{O}(\text{R}^2)-$, SO, SO_2 , $-\text{COOR}^2-$ 또는 $-\text{CONR}^2-$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F, Cl, Br, I 또는 CN 으로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기 (이것은 하나 이상의 비방향족 라디칼 R^1 로 치환될 수 있음), 또는 상기 계의 2, 3 또는 4 개의 조합이고; 동일한 고리 또는 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R^1 , 또는 R^1 및 R 및/또는 R^2 는 함께 추가의 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 지방족, 방향족 또는 헤테로 방향족 고리계를 형성할 수 있음).
- <50> 본 발명의 특히 바람직한 구현예는 각 경우 동일 또는 상이한 하기 화학식 (2b) 의 하나 이상의 하부구조 $\text{M}(\text{L})_n$ 을 함유하고,



화학식 (2b)

<51>

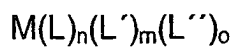
<52> 가능하게는 각 경우 동일 또는 상이한 하기 화학식 (3) 의 하부구조 M(L')_m 을 함유하는,



화학식 (3)

<53>

<54> 하기 화학식 (1a) 의 화합물을 제공한다:



화학식 (1a)

<55>

<56> (식 중, M, D, R, R¹, R², L'', n, m 및 o 는 상기 정의된 바와 같고, 추가의 기호는 하기 의미를 갖는다:

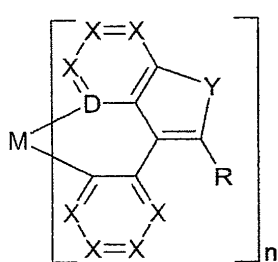
<57> X 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 CR¹, N 또는 P 이거나;

<58> (X-X) 또는 (X=X)

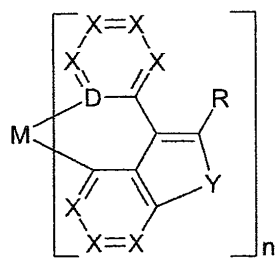
<59> (즉, 2 개의 인접 라디칼 X) 는 NR¹, S 또는 O 를 나타내고, 단 Cy1 및 Cy2 는 각각 5- 또는 6-원 고리를 형성 하고;

<60> A 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 -CR¹=CR¹-, -N=CR¹-, -P=CR¹-, -N=N-, -P=N-, NR¹, PR¹, O, S 또는 Se 임).

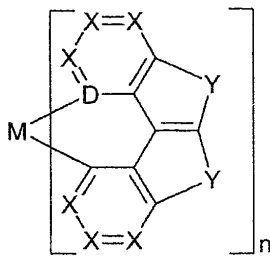
<61> 하기 화학식 (2c) 의, 하기 화학식 (2d) 의, 또는 하기 화학식 (2e) 의 하부구조 M(L)_n 을 함유하는 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 매우 특히 바람직하다:



화학식 (2c)



화학식 (2d)



화학식 (2e)

<62>

<63> (식 중, M, X, D, R, R¹, R² 및 n 은 상기 정의된 바와 같고, 기호 Y 는 하기 의미를 갖는다:

<64> Y 는 각 경우 동일 또는 상이하고, 각 경우 -C(R¹)₂-, -C(=O)-, -C[=C(R¹)₂]-, -C(R¹)₂-C(R¹)₂-, -C(=O)-O-, -C(=O)-N(R¹)-, -C(R¹)₂-C(R¹)₂-C(R¹)₂-, -C(R¹)₂-O-C(R¹)₂-, -C(R¹)₂-N(R¹)-, -C(R¹)=C(R¹)-, -C(R¹)=N-, -O-, -S-, N(R¹)-, -P(R¹)-, -P(=O)(R¹)- 및 -B(R¹)- 로부터 선택되는 2가 기임).

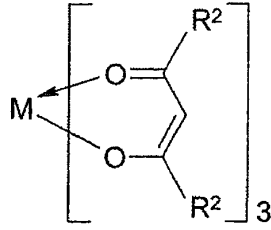
<65> 본 발명의 목적에 적합한 모노음이온성, 두자리 리간드 L'' 는 1,3-디케톤 유래의 1,3-디케토네이트, 예를 들어 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 1,5-디페닐아세틸아세톤, 비스(1,1,1-트리플루오로아세틸)메탄, 3-케토 에스테르

유래의 3-케토네이트, 예를 들어 에틸 아세토아세테이트, 아미노카르복실산 유래의 카르복실레이트, 예를 들어 피리딘-2-카르복실산, 퀴놀린-2-카르복실산, 글리신, N,N-디메틸글리신, 알라닌, N,N-디메틸아미노알라닌, 살리실이민 유래의 살리실이미네이트, 예를 들어 메틸살리실이민, 에틸살리실이민, 페닐살리실이민, 및 또한 질소-함유 헤테로사이클의 보레이트, 예를 들어 테트라키스(1-이미다졸릴)보레이트 및 테트라키스(1-피라졸릴)보레이트이다.

- <66> 리간드 L 은 컨쥬게이트 또는 크로스-컨쥬게이트 시스템이다. 컨쥬게이트 시스템은 하나 이상의 치환기 R 이 고리 Cy1 및/또는 Cy2 와 함께 방향족 고리계를 형성하는 경우 생성된다. 반면, 크로스-컨쥬게이트 시스템은 치환기 R 중 어느 것도 Cy1 또는 Cy2 와 함께 방향족 고리계를 형성하지 않는 경우, 즉, R 이 Cy1 또는 Cy2 와 함께 지방족 고리계 또는 어떤 고리계도 형성하지 않는 경우 생성된다.
- <67> 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 리간드 시스템은 강성 시스템, 즉, 2 개의 치환기 R 이 고리 Cy1 및 고리 Cy2 와 함께 화학식 (2e) 에서와 같이 5-원 고리 또는 6-원 고리를 형성하는 시스템이다.
- <68> 본 발명의 더욱 특히 바람직한 구현예에서, 리간드는 5-원 킬레이트 고리가 금속에 대한 배위결합 상에 형성될 수 있는 구조 및 치환 패턴을 갖는다.
- <69> 또한 기호 M = Rh, Ir, Pd 또는 Pt 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 바람직하고; M = Ir 또는 Pt 가 특히 바람직하고, M = Ir 이 매우 특히 바람직하다.
- <70> 또한 기호 n = 2 또는 3 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 바람직하다. 기호 o = 0 인 화합물이 특히 바람직하다. 기호 m = o = 0 인 화합물이 매우 특히 바람직하다. 특히, 팔라듐 및 백금 착물 및 사각형 평면 배위결합을 갖는 기타 금속의 경우 n = 2, m = o = 0 이고, 로듐 및 이리듐 착물 및 8면체 배위결합을 갖는 기타 금속의 경우, n = 3, m = o = 0 이다.
- <71> 또한 기호 Z = C(R)₂ 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 바람직하다.
- <72> 또한 기호 D = N 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 바람직하다.
- <73> 또한 기호 X = CR¹ 또는 N, 특히 X = CR¹ 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물이 바람직하다.
- <74> 화학식 (2c), (2d) 및 (2e) 중의 기호 Y 가 -C(R¹)₂-, -C(=O)-, -C(R¹)₂-C(R¹)₂-, -C(R¹)₂-N(R¹)-, -C(R¹)=C(R¹)-, -C(R¹)=N-, -O-, -S- 및 N(R¹)- 로부터 선택되는 2가 기인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다. 기호 Y 는 특히 바람직하게는 -C(R¹)₂-, -C(R¹)₂-C(R¹)₂-, -C(R¹)=C(R¹)-, -S- 또는 N(R¹)- 이다.
- <75> 본 발명의 더욱 바람직한 구현예에서, 2 또는 3 개의 리간드 L 및/또는 L' 및/또는 L" 는 라디칼 R¹ 을 통해 연결되어 폴리포달 (polypodal) 시스템 또는 크립탄드 (cryptand) 를 형성할 수 있다. 상기 경우에서 연결은 Cy1 또는 Cy2 에 대한 것일 수 있다.
- <76> 화학식 (2) 또는 화학식 (2a) 내지 (2e) 의 하부구조를 생성하는 해당 리간드 및 또한 리간드 L' 및 L" 는 유기 합성의 당업자에게 공지된 바와 같은 통상적 유기 화학 방법에 의해 제조될 수 있다. 완전히 가교된 시스템, 즉, 화학식 (2e) 의 2 개 기 Y 가 존재하는 시스템이 문헌에 기재된 것들과 유사한 반응에 의한 리간드 합성에 적합하다 (예, A.-S. Rebstock *et al.*, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4973-4977; R.G. Harvey *et al.*, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3952-3960).
- <77> 본 발명의 금속 착물은 원칙적으로 다양한 방법에 의해 제조되나, 하기 기재된 공정이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.
- <78> 그러므로 본 발명은 또한 상응하는 유리 리간드를 하기 화학식 (4) 의 금속 알콕시드와, 하기 화학식 (5) 의 금속 케토케토네이트 또는 하기 화학식 (6), (7) 또는 (8) 의 단핵 또는 다핵 금속 할라이드와 반응시켜 금속 착물을 제조하는 방법을 제공한다:



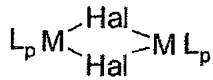
화학식 (4)



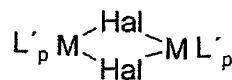
화학식 (5)



화학식 (6)



화학식 (7)



화학식 (8)

<79>

<80> (여기서 기호 M 및 R² 는 상기 정의된 바와 같고, p = 1 또는 2 이고, Hal = F, Cl, Br 또는 I 임).

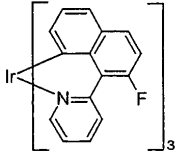
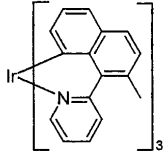
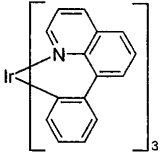
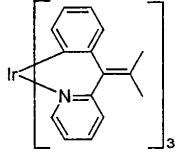
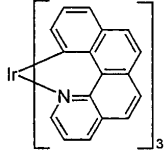
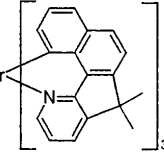
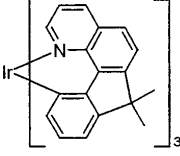
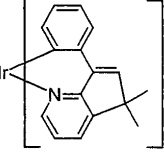
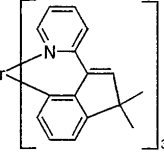
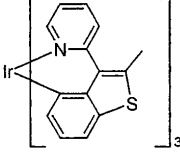
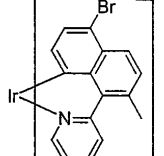
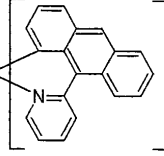
<81> 또한 알콕시드 및/또는 할라이드 및/또는 히드록시 및 케토케토네이트 라디칼 양자를 갖는 금속 화합물 (바람직하게는 로듐 및 이리듐 화합물) 의 사용이 또한 특히 바람직하다. 상기 화합물은 또한 전하될 수 있다.

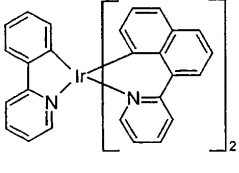
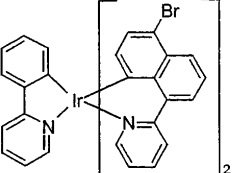
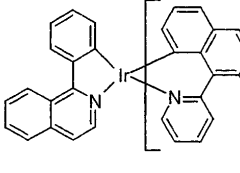
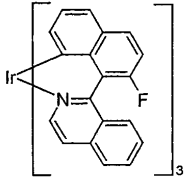
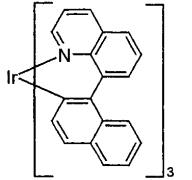
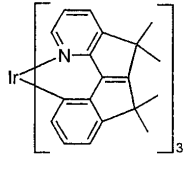
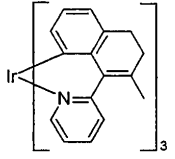
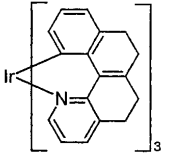
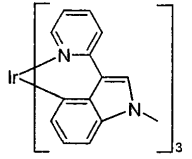
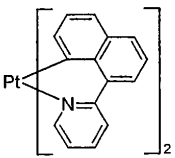
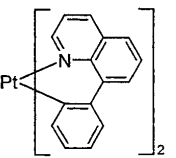
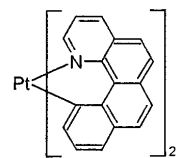
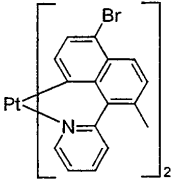
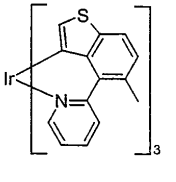
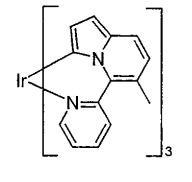
원료로서 특히 적합한 상기 유형의 이리듐 화합물은 WO 04/085449 에 기재되어 있다 (예를 들어 Na[Ir(acac)₂Cl₂]).

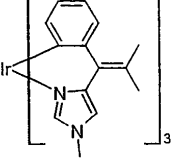
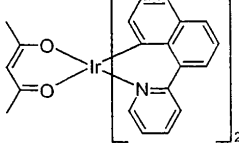
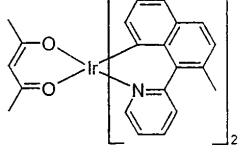
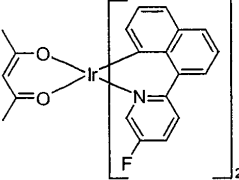
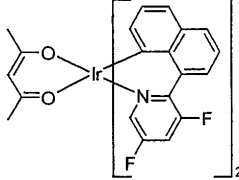
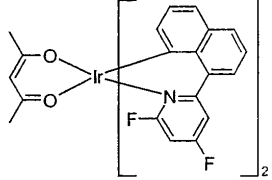
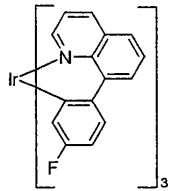
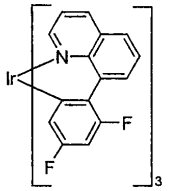
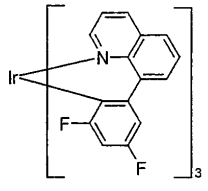
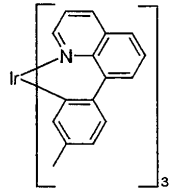
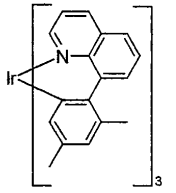
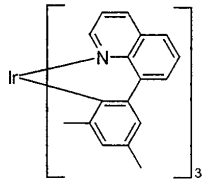
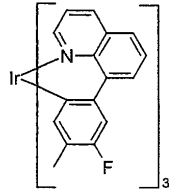
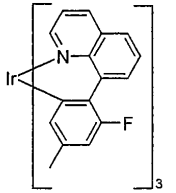
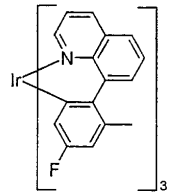
<82> 착물의 합성은 바람직하게는 WO 02/060910 및 WO 04/085449 에 기재된 바와 같이 수행한다. 헤테로리간드성 착물은 예를 들어 WO 05/042548 에 기재된 바와 같이 합성할 수 있다.

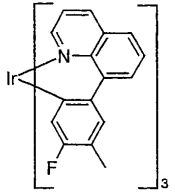
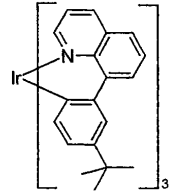
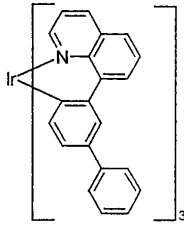
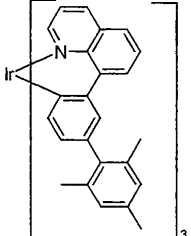
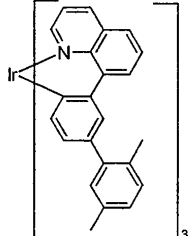
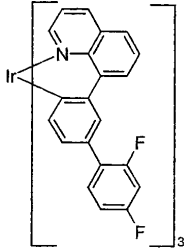
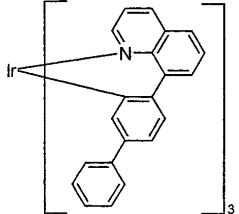
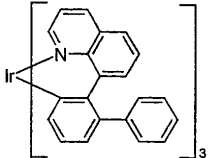
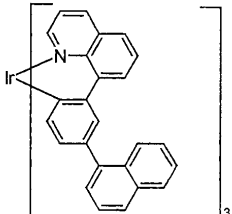
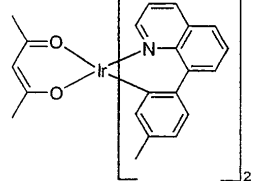
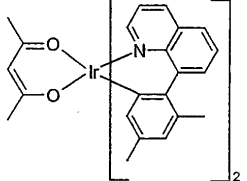
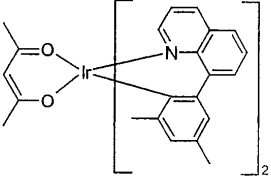
<83> 상기 방법은 화학식 (1) 의 본 발명의 화합물을 고순도로, 바람직하게는 99% 초과로 (¹H-NMR 및/또는 HPLC 에 의해 측정됨) 수득할 수 있게 한다.

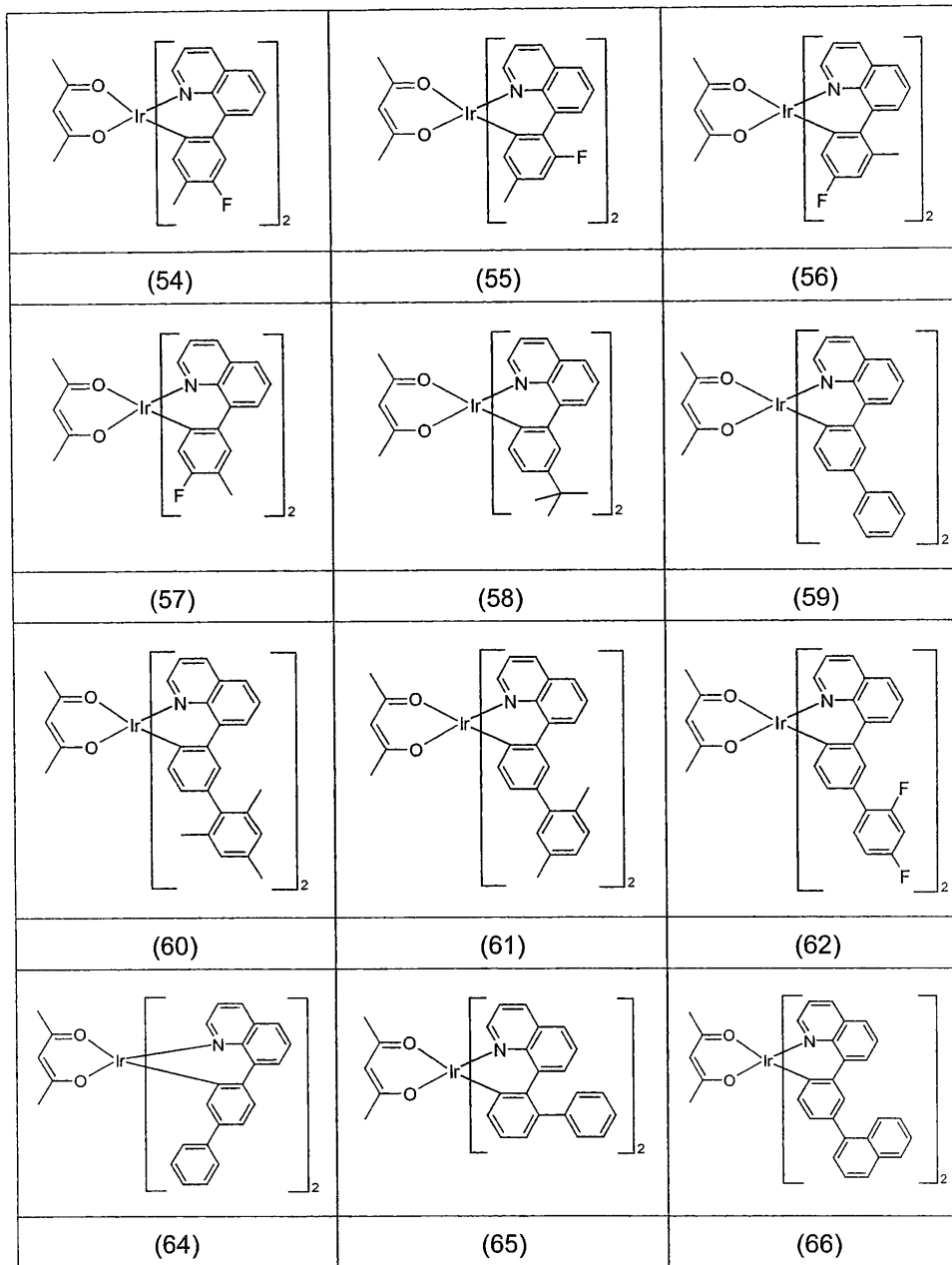
<84> 여기 기재되는 합성 방법은, 특히 화학식 (1) 의 화합물에 대해 하기 묘사된 구조 (1) 내지 (141) 을 제조하기 위해 사용할 수 있고, 이들은 치환기 R¹ 로 추가로 치환될 수 있다. 치환기는 일부 경우에는 명쾌하게 나타나지 않는다.

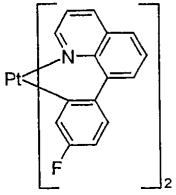
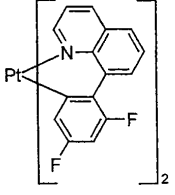
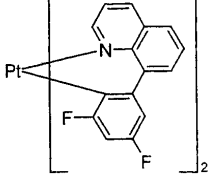
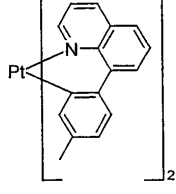
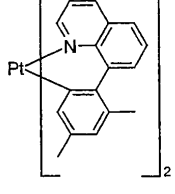
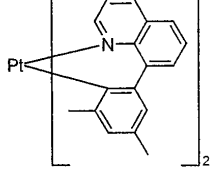
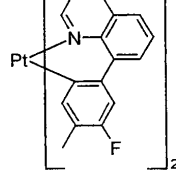
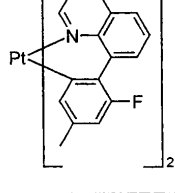
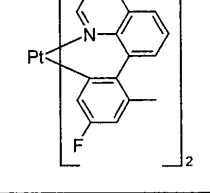
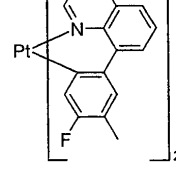
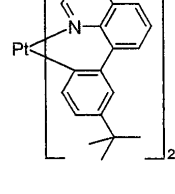
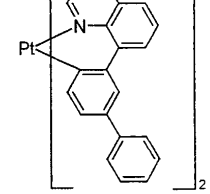
		
(1)	(2)	(3)
		
(4)	(5)	(6)
		
(7)	(8)	(9)
		
(10)	(11)	(12)

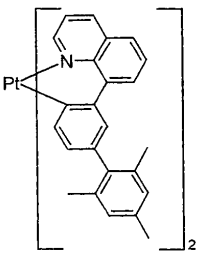
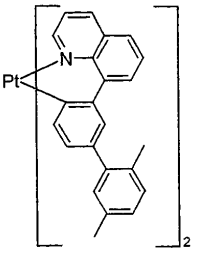
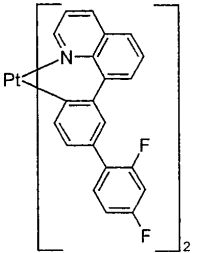
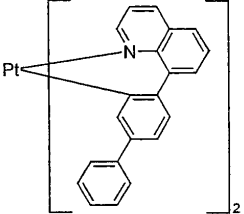
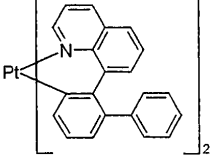
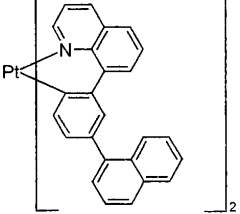
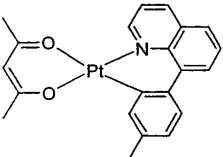
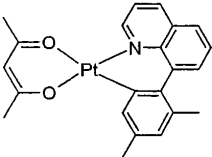
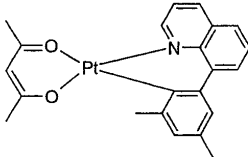
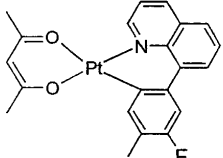
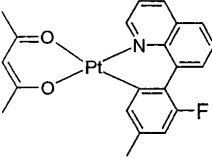
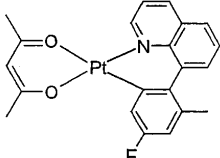
		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	(21)
		
(22)	(23)	(24)
		
(25)	(26)	(27)

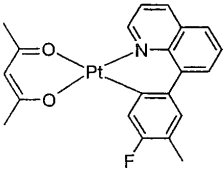
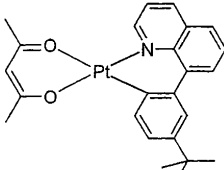
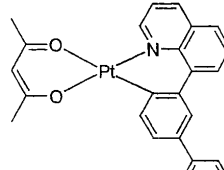
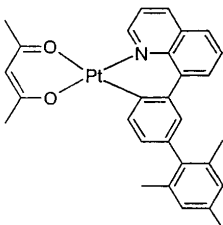
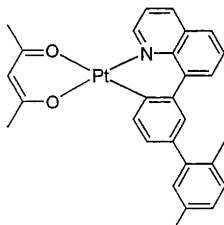
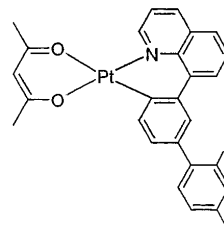
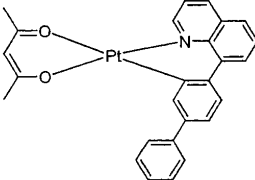
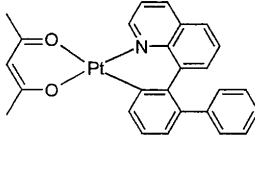
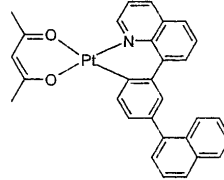
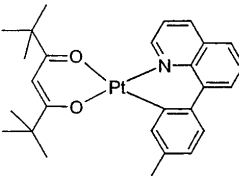
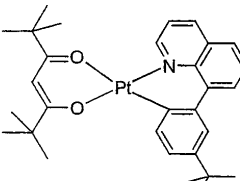
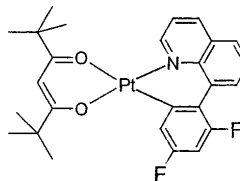
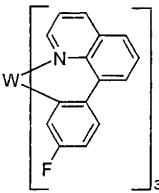
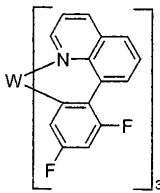
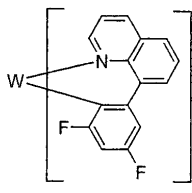
		
(28)	(29)	(30)
		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)
		
(37)	(38)	(39)
		
(40)	(41)	(42)

		
(43)	(44)	(45)
		
(46)	(46)	(47)
		
(48)	(49)	(50)
		
(51)	(52)	(53)



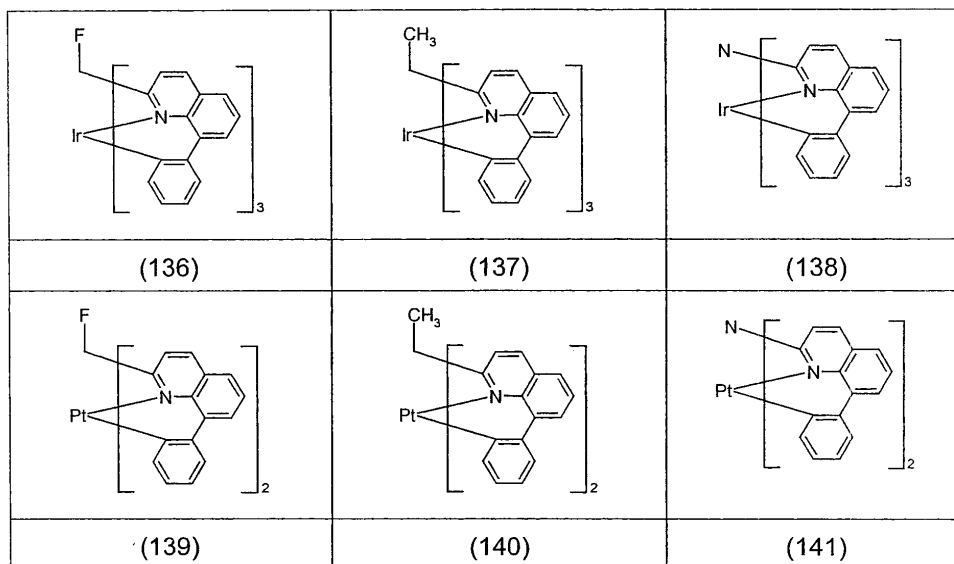
		
(67)	(68)	(69)
		
(70)	(71)	(72)
		
(73)	(74)	(75)
		
(76)	(77)	(78)

		
(79)	(80)	(81)
		
(82)	(83)	(84)
		
(85)	(86)	(87)
		
(88)	(89)	(90)

		
(91)	(92)	(93)
		
(94)	(95)	(96)
		
(97)	(98)	(99)
		
(100)	(101)	(102)
		
(103)	(104)	(105)

(106)	(107)	(108)
(109)	(110)	(111)
(112)	(113)	(114)
(115)	(116)	(117)
(118)	(119)	(120)

(121)	(122)	(123)
(124)	(125)	(126)
(127)	(128)	(129)
(130)	(131)	(132)
(133)	(134)	(135)



<95>

<96>

상기 기재된 본 발명의 화합물, 예를 들어, 구조 (11), (14) 및 (25) 를 갖는 화합물은 또한 상응하는 컨쥬게이트, 부분적 컨쥬게이트 또는 비컨쥬게이트 올리고머, 중합체 또는 덴드리머의 제조를 위한 공단량체로서 사용할 수 있다. 중합은 바람직하게는 브롬 관능기를 통해 수행된다. 그러므로, 이들은 특히 폴리플루오렌 (예를 들어, EP 842208 또는 WO 00/22026 에 기재된 바와 같음), 폴리스피로비플루오렌 (예를 들어, EP 707020 또는 EP 894107 에 기재된 바와 같음), 폴리-파라-페닐렌 (예를 들어, WO 92/18552 에 기재된 바와 같음), 폴리디히드로페난트렌 (예를 들어, WO 05/014689 에 기재된 바와 같음), 폴리페난트렌 (예를 들어, 미공개 특허 공개 DE 102004020298.2 에 기재된 바와 같음), 폴리인덴노플루오렌 (예를 들어, WO 04/041901 및 WO 04/113412 에 기재된 바와 같음), 폴리카르바졸 (예를 들어, WO 04/070772 또는 WO 04/113468 에 기재된 바와 같음), 폴리케톤 (예를 들어, WO 05/040302 에 기재된 바와 같음), 폴리실란 (예를 들어, DE 102004023278.4 에 기재된 바와 같음) 또는 폴리티오펜 (예를 들어, EP 1028136 에 기재된 바와 같음) 내로 또는 상기 유형의 다양한 단위를 포함하는 공중합체 내로 공중합 될 수 있다. 상기 단위는 중합체의 측쇄 내에 또는 주쇄 내에 성립될 수 있거나 또한 중합체 사슬의 분지점 (예를 들어, DE 102004032527.8 에 기재된 바와 같음) 또는 중합체 사슬의 말단기를 나타낼 수 있다.

<97>

그러므로 본 발명은 또한 하나 이상의 치환기 R^1 이 팔라듐 또는 니켈에 의해 촉매화되는 C-C 커플링 반응을 할 수 있는 기인, 컨쥬게이트, 부분적 컨쥬게이트 또는 비컨쥬게이트 중합체, 올리고머 또는 덴드리머의 합성을 위한 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물의 용도를 제공한다. C-C 커플링 반응을 할 수 있는 치환기는 바람직하게는 Cl, Br, I, O-토실레이트, O-트리플레이트, O-SO₂R², B(OR²)₂ 및 Sn(R²)₃, 특히 바람직하게는 Br, O-트리플레이트 및 B(OR²)₂ (식 중 R² 는 상기 정의된 바와 같고, 2 개 이상의 라디칼 R² 는 또한 함께 고리계를 형성할 수 있음) 로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한 고리 Cy1 에, 특히 바람직하게는 금속 M 에 대한 결합에 대해 파라 위치에서 결합하는 상기 기가 바람직하다. 중합을 위한 단량체로서 사용될 수 있는 상기 금속 착물은 마찬가지로 본 발명의 바람직한 구현예이다.

<98>

C-C 커플링 반응을 할 수 있는 상기 기가 착물 중에 1 회, 2 회 또는 3 회 이상 자주 존재하는지의 여부에 관계 없이, 착물은 중합체 중의 말단기를 나타내거나, 그것은 중합체 사슬 내에 선형으로 혼입되거나, 그것은 중합체 사슬의 분지점을 나타낸다. 또한, 착물은 적합하게 치환되는 경우, 측쇄 또는 선형 또는 분지형 중합체 사슬일 수 있다.

<99>

그러므로 본 발명은 또한, 하나 이상의 상기 정의된 라디칼 R 및 R¹ (바람직하게는 R¹) 이 올리고머, 중합체 또는 덴드리머에 대한 결합을 나타내는 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 화합물을 하나 이상 포함하는 컨쥬게이트, 부분적 컨쥬게이트 또는 비컨쥬게이트 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 제공한다. 상기 기재된 바와 같은 동일한 바람직함이 중합체 및 덴드리머 중의 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 단위에 적용된다.

<100>

상기 언급된 올리고머, 중합체, 공중합체 및 덴드리머는 유기 용매 중에서 양호한 용해도와, 유기 전계발광 소자에서 높은 효율 및 안정성을 나타낸다. 또한, 상기 올리고머, 중합체 및 덴드리머는 매우 열적으로 안정

하다.

- <101> 또한, 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물, 특히 할로겐에 의해 관능화된 것들은 또한 통상의 반응 유형에 의해 추가로 관능화될 수 있으므로, 화학식 (1) 의 확장된 화합물로 전환될 수 있다. 언급할 수 있는 예로는 스즈키 (Suzuki) 방법을 사용한 아릴보론산으로의 또는 하트빅-부흐발트 방법을 사용한 아민에 의한 관능화이다.
- <102> 본 발명의 화합물, 올리고머, 중합체, 덴드리머 또는 화학식 (1) 의 확장된 화합물은 전기 부품, 예컨대 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 전계 쿼치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 에서 활성 성분으로서 사용된다.
- <103> 그러므로 본 발명은 또한 전자 부품 중의 활성 성분으로서, 특히 발광 화합물로서의 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물, 본 발명의 올리고머, 중합체 및 덴드리머 및 화학식 (1) 의 해당하는 확장된 화합물의 용도를 제공한다.
- <104> 본 발명은 또한 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물, 본 발명의 올리고머, 중합체 및 덴드리머 및 화학식 (1) 의 상응하는 확장된 화합물 하나 이상을, 특히 발광 화합물로서 포함하는, 전자 부품, 특히 유기 및 중합체성 발광 다이오드 (OLED, PLED), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 전계 쿼치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC) 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 를 제공한다.
- <105> 본 발명의 화합물은 바람직하게는 유기 또는 중합체성 발광 다이오드 중의 방출층에서 방출 화합물로서 사용된다. 특히, 본 발명에 따른 화합물이 저분자량 화합물인 경우, 이들은 통상적으로 매트릭스 물질과 함께 사용된다. 매트릭스 물질은 저분자량을 가질 수 있거나, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다.
- <106> 바람직한 매트릭스 물질은 카르바졸, 예를 들어 CBP (비스(카르바졸릴)비페닐) 기재의 물질 또는 카르바졸 또는 카르바졸 유도체를 포함하는 기타 물질 (예를 들어 WO 00/057676, EP 01/202358 및 WO 02/074015 에 기재된 바와 같음) 이다. 또한 예를 들어 WO 04/093207 에 기재된 바와 같은 케톤 및 이민, 특히 예를 들어 WO 05/003253 에 기재된 바와 같은 스피로비플루오렌, 및 포스핀 옥시드, 포스핀 셀레나이드, 포스파젠, 술폰시드 및 술폰 기재의 것들, 특히 스피로비플루오렌 기재의 것들이 바람직하다. 또한 예를 들어 WO 04/081017 에 기재된 바와 같은 실란, 폴리포달 금속 착물, 및 예를 들어 EP 676461 및 WO 99/40051 에 기재된 바와 같은 스피로비플루오렌 기재의 올리고페닐렌이 바람직하다. 특히 바람직한 매트릭스 물질은 케톤, 포스핀 옥시드, 술폰시드 및 술폰이다. 매우 특히 바람직한 것은 케톤 및 포스핀 옥시드이다.
- <107> 본 발명의 화합물은 종래 기술에 따른 화합물에 비해 하기와 같은 장점을 갖는다:
- <108> 1. 본 발명의 화합물은 높은 열 안정성을 갖는다. 그러므로, 저분자량 화합물은 분해 없이 고진공에서 증발시킬 수 있고, 올리고머성, 수지상 (dendritic) 및 중합체성 화합물은 또한 매우 열적으로 안정하므로, 소자를 손상 없이 열적으로 처리할 수 있다. 상기 특성은 OLED 의 재생 제조에 기본적인 필요 조건이고, 특히 작동 수명에 긍정적인 효과를 갖는다. 또한, 정제 및 소자 제조 시 착물을 사실상 손실 없이 승화시킬 수 있으므로, 이러한 귀금속 화합물의 자원-보호 이용이 가능하다.
- <109> 2. 본 발명의 화합물은 유기 용매 중에서 양호한 용해도를 나타내고, 이것은 재결정화 또는 크로마토그래피와 같은 통상의 방법에 의한 이들의 정제를 상당히 쉽게 만든다. 그러므로, 화합물은 또한 코팅 또는 인쇄 기술에 의해 용액으로부터 가공할 수 있다. 상기 특성은 또한 사용되는 장비 또는 세도우 마스크의 세정을 그 결과 상당히 쉽게 만드므로, 통상적인 증발에 의한 가공에 유리하다.
- <110> 3. 본 발명의 화합물은 개선된 산화 안정성을 나타내고, 이것은 정제 및 일반적으로 상기 화합물의 취급에 긍정적인 효과를 갖는다.
- <111> 4. 본 발명의 화합물은 고순도로 가공성 있게 제조할 수 있고, 배치와 배치 사이의 변이를 나타내지 않는다. 그러므로 본 발명의 전계발광 소자의 산업적 제조 방법은 뚜렷하게 더욱 효과적이다.
- <112> 5. 리간드의 합성은 더욱 단순하고, WO 04/081017 에서의 리간드의 합성보다 더 적은 단계를 포함한다. 이것은 뚜렷한 산업적 장점이다.
- <113> 본 발명은 하기 실시예에 의해 제한됨이 없이 더욱 상세히 설명될 것이다. 당업자는 추가의 진보성 없이 주어진 정보에 기초하여 본 발명에 따른 추가의 화합물을 제조하거나 유기 전자 소자에서 이들을 사용할 수 있을

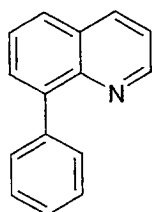
것이다.

실시예

<114> 하기 합성은, 다르게 지시되지 않는다면, 보호성 기체 분위기 하에서 수행된다. 출발 물질은 ALDRICH 또는 ABCR 사로부터 구입할 수 있다. 2,7-디브로모-9,9-디메틸플루오렌의 합성은 EP 1298117 에서 기재된 바와 같이 수행할 수 있고, 8-퀴놀리닐 트리플루오로메탄술포네이트의 합성은 Organometallics 2005, 24(6), 1329 에서 기재된 바와 같이 수행할 수 있고, Na[Ir(acac)₂Cl₂] 의 합성은 WO 04/085449 에서 기재된 바와 같이 수행할 수 있다.

<115> 실시예 1: (1,3-펜탄디오네이트-κO, κO')비스[2-(8-퀴놀리닐-κN)페닐-κC]이리듐(III) (Ir1)

<116> a) 8-페닐퀴놀린의 합성



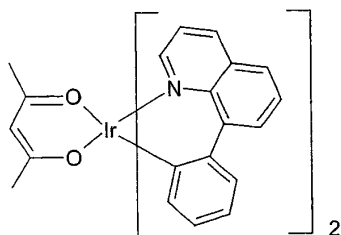
<117>

<118> 톨루엔 200 ml, 디옥산 50 ml 및 물 50 ml 의 혼합물 중의 8-퀴놀리닐 트리플루오로메탄-술포네이트 13.9 g (50 mmol), 벤젠보론산 12.2 g (100 mmol), 염화리튬 8.5 g (200 mmol), 탄산나트륨 8.0 g (75 mmol) 의 잘 교반된 현탁액을 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐(0) 1.7 g (1.5 mmol) 과 혼합하고, 혼합물을 16 시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 수성상을 분리 제거하고, 유기상을 물 200 ml 로 3 회 세척하고, 마그네슘 술포이트로 건조하고, 증발건조시켰다. 남은 오일을 에탄올 (5 ml/g) 로부터 2 회 재결정화하였다. ¹H-NMR 에 따른 99.0% 순도에서의 수율은 이론의 83.8% 에 해당하는 8.6 g (42 mmol) 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8.94 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.75-7.70 (m, 2H), 7.60 (dd, 1H), 7.52 (dd, 1H), 7.45-7.40 (m, 4H).

<119>

<120> b) (1,3-펜탄디오네이트-κO, κO')비스[2-(8-퀴놀리닐-κN)페닐-κC]이리듐(III) (Ir1) 의 합성



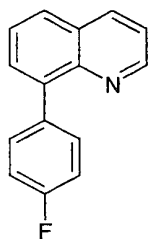
<121>

<122> 이리듐(III) 클로라이드 히드레이트 1.76 g (5.0 mmol), 8-페닐퀴놀린 2.26 g (11.0 mmol), 2-에톡시에탄올 75 ml 및 물 25 ml 의 혼합물을 48 시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 감압하 증발시키고, 갈색 잔류물을 물 200 ml 및 에탄올 100 ml 의 혼합물 중에 취하고, 60°C 에서 1 시간 동안 교반하였다. 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 매 회 에탄올 100 ml 로 3 회 세척하였다. 그 다음 갈색 고체를 에톡시에탄올 50 ml 에 현탁시키고, 아세트알데하이드 0.72 ml (7.0 mmol) 및 탄산칼륨 1.11 g (8.0 mmol) 과 혼합시키고, 16 시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 암적색의 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, 매 회 에탄올/물 (1:1, v:v) 의 혼합물 100 ml 로 3 회 세척한 다음, 에탄올 100 ml 로 3 회 세척하였다. 건조 후, 침전물을 디클로로메탄 200 ml 에 용해하였다. 용액을 실리카 겔을 통해 여과하고, 50 ml 부피로 증발시킨 다음, n-헵탄 100 ml 와 혼합시켰다. 디클로로메탄/n-헵탄으로부터 재개된 재결정화로 ¹H-NMR 에 따른 99.5% 순도에서 이론의 53.2% 에 해당하는 1.87 g (2.6 mmol) 을 산출하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.57 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.10 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.65-7.63 (m, 4H), 7.06 (dd, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.72-6.66 (m, 4H), 4.25 (s, 1H), 1.09 (s, 6H).

실시예 2: (1,3-펜탄디오네이트- $\kappa 0, \kappa 0'$)비스[2-(8-퀴놀리닐- κN)(5-플루오로페닐)- κC]이리듐(III) (Ir2)

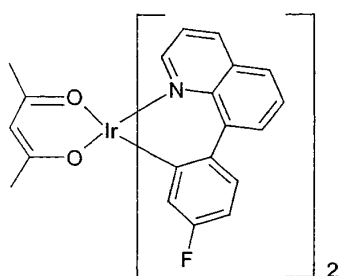
a) 8-(4-플루오로페닐)퀴놀린의 합성



벤젠보론산 대신에 4-플루오로벤젠보론산 14.0 g (100 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 75.0% 에 해당하는 8.4 g (37.5 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.93 (dd, 1H), 8.19 (dd, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.68-7.64 (m, 4H), 7.60 (dd, 1H), 7.40 (dd, 1H).

b) (1,3-펜탄디오네이트- $\kappa 0, \kappa 0'$)비스[2-(8-퀴놀리닐- κN)(5-플루오로페닐)- κC]이리듐(III) (Ir2) 의 합성

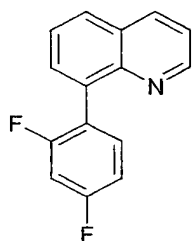


8-페닐퀴놀린 대신에 8-(4-플루오로페닐)퀴놀린 2.46 g (11.0 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 48.9% 에 해당하는 1.80 g (2.5 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.51 (d, 2H), 8.24 (dd, 2H), 8.09 (dd, 2H), 7.66-7.61 (m, 6H), 6.99 (dd, 2H), 6.74 (ddd, 2H), 6.30 (dd, 2H), 4.25 (s, 1H), 1.06 (s, 6H).

실시예 3: (1,3-펜탄디오네이트- $\kappa 0, \kappa 0'$)비스[2-(8-퀴놀리닐- κN)(3,5-디플루오로페닐)- κC]이리듐(III) (Ir3)

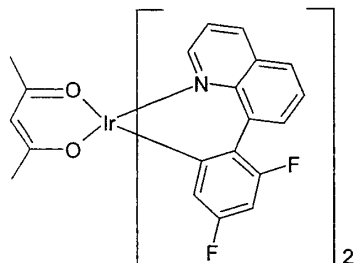
a) 8-(2,4-디플루오로페닐)퀴놀린의 합성



벤젠보론산 대신에 2,4-디플루오로벤젠보론산 15.8 g (100 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.0% 순도에서의 수율은 이론의 77.1% 에 해당하는 9.3 g (38.5 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.91 (dd, 1H), 8.16 (dd, 1H), 7.85 (dd, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.50-7.44 (m, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.01-6.95 (m, 2H).

b) (1,3-phenylenedioxyto- κ O, κ O')bis[2-(8-quinolyl)- κ N](3,5-difluorophenyl)- κ C]iridium(III)(Ir3) 의 합성

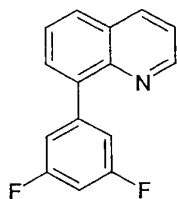


8-페닐퀴놀린 대신에 8-(2,4-디플루오로페닐)퀴놀린 2.65 g (11.0 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 46.1% 에 해당하는 1.78 g (2.3 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.45 (dd, 2H), 8.37 (dd, 2H), 8.14 (dd, 2H), 7.70-7.63 (m, 4H), 7.04 (dd, 2H), 6.50 (m, 2H), 6.11 (dd, 2H), 4.18 (s, 1H), 1.03 (s, 6H).

실시예 4: (1,3-phenylenedioxyto- κ O, κ O')bis[2-(8-quinolyl)- κ N](4,6-difluorophenyl)- κ C]iridium(III) (Ir4)

a) 8-(3,5-디플루오로페닐)퀴놀린의 합성

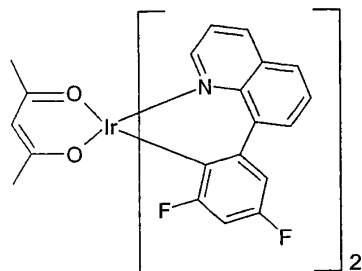


벤젠보론산 대신에 3,5-디플루오로벤젠보론산 15.8 g (100 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다.

$^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 85.4% 에 해당하는 10.3 g (43 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.94 (dd, 1H), 8.18 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 7.69 (dd, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.42 (dd, 1H), 7.26-7.21 (m, 2H), 6.87 (m, 1H).

b) (1,3-phenylenedioxyto- κ O, κ O')bis[2-(8-quinolyl)- κ N](4,6-difluorophenyl)- κ C]iridium(III)(Ir4) 의 합성

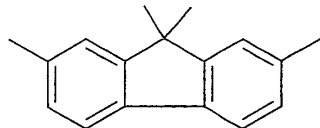


8-페닐퀴놀린 대신에 8-(3,5-디플루오로페닐)퀴놀린 2.65 g (11.0 mmol) 을 사용하여 실시예 1 의 절차를 반복하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 58.0% 에 해당하는 2.24 g (2.9 mmol) 이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.55 (dd, 2H), 8.30 (dd, 2H), 8.09 (dd, 2H), 7.70-7.62 (m, 4H), 7.38 (dd, 2H), 6.99 (dd, 2H), 6.33 (m, 2H), 4.25 (s, 1H), 1.08 (s, 6H).

실시예 5: 트리스[5,5,7',9-테트라메틸-7H-인데노[2,1-h]퀴놀린-11-일- κN , $-\kappa\text{C}$]이리듐(III) (Ir5)

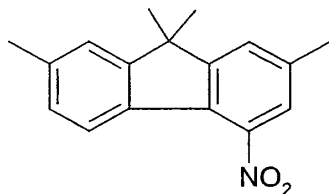
a) 2,7,9,9-테트라메틸플루오렌의 합성



2,7-디브로모-9,9-디메틸플루오렌 100 g (284 mmol) 을 THF 1000 ml 에 용해시키고, -75°C 에서, n-부틸리튬 (헥산 중의 2M) 227 ml (566 mmol) 을 적가하였다. 첨가 후, 요오드화메틸 53 ml (850 mmol) 을 -78°C 에서 적가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고, 이어서 실온에서 추가 3 시간 동안 교반하였다. 이어서 반응 용액을 얼음 중에 냉각시키면서 반 농축 염산 120 ml 와, 그 다음 50% 농도 암모니아 용액 400 ml 와 혼합시켰다. 수득된 혼합물을 디클로로메탄 300 ml 로 추출하고, 추출물을 MgSO_4 로 건조시키고, 감압하 증발시켰다. 수득된 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 소량의 메탄올로 세척하였다. 이로써 98.5% 의 순도를 갖고, 이론의 91.5% 에 해당하는 백색 고체 57.8 g (260 mmol) 을 산출하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H), 2.41 (s, 6H), 1.45 (s, 6H).

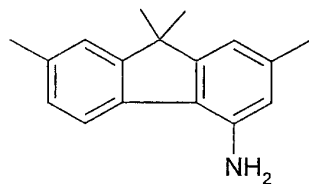
b) 2,7,9,9-테트라메틸-4-니트로플루오렌의 합성



디클로로메탄 800 ml 을 -75°C 로 냉각시키고, 질산 26 ml (620 mmol) 및 무수 아세트산 926 ml 와 혼합시켰다. 상기 용액에, 디클로로메탄 250 ml 에 용해된 2,7,9,9-테트라메틸플루오렌 114.3 g (513 mmol) 을 빠르게 첨가하였다. 상기 혼합물을 -75°C 에서 5 시간 동안 교반한 다음, 실온으로 천천히 가온시켰다. 그 다음 혼합물을 감압하 증발시키고, 헤파:톨루엔 (20:1) 을 사용하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 이로써 95.5% 의 순도를 갖고, 이론의 51.3% 에 해당하는 백색 고체 70.4 g (263 mmol) 을 산출하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.47 (s, 6H).

c) 2,7,9,9-테트라메틸-4-아미노플루오렌의 합성

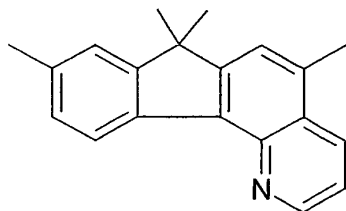


농축 염산 294 ml, 에탄올 1400 ml 및 2,7,9,9-테트라메틸-4-니트로플루오렌 67.5 g (253 mmol) 을 반응 용기에 넣고, 주석 분말 70.0 g (589 mmol) 을 실온에서 조금씩 동시에 첨가하였다. 첨가 후, 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 교반하였다. 그 다음 반응 혼합물을 얼음 중에 냉각하면서 NaOH (고체) 를 첨가하여 pH 12

로 맞췄다. 잔류물을 여과하고, 디클로로메탄으로 세척하고, 헵탄으로부터 재결정화하였다. 이로써 95.0%의 순도를 갖고, 이론의 62.9%에 해당하는 백색 고체 37.8 g (159 mmol)을 산출하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.58 (s, 1H), 4.15 (s, 2H), 2.59 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 1.62 (s, 6H).

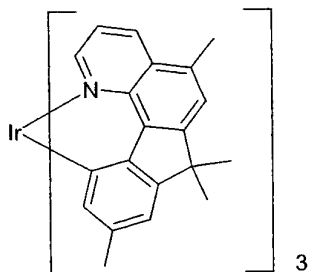
d) 5,7,7,9-테트라메틸-7H-인데노[2,1-h]퀴놀린의 합성



농축 황산 6.5 g (64 mmol)을 2,7,9,9-테트라메틸-4-아미노플루오렌 4.9 g (20.6 mmol), 산화비소(V) 3.6 g (15.7 mmol) 및 글리세롤 7.16 g (77.3 mmol)의 혼합물에 15 분에 걸쳐 강하게 교반하면서 적가하였다. 상기 혼합물을 165°C에서 6 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 빙수 70 ml을 붓고, 혼합물이 알칼리 반응을 할 때까지 냉각하면서 농축 암모니아를 첨가하고, 혼합물을 디클로로메탄으로 추출하였다. 용매의 제거 후, 잔류물을 에탄올로부터 재결정화하였다. 이로써 99.7%의 순도를 갖고, 이론의 24.7%에 해당하는 황색 고체 1.4 g (5.1 mmol)을 산출하였다.

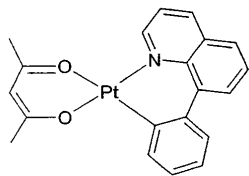
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 9.03 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 8.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 8.36 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.43 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 2.79 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.55 (s, 6H).

e) 트리스[5,7,7',9-테트라메틸-7H-인데노[2,1-h]퀴놀린-11-일]이리듐(III) (Ir5)의 합성



$\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ 484 mg (1.0 mmol), 5,7,7,9-테트라메틸-7H-인데노[2,1-h]퀴놀린 1.64 g (6.0 mmol) 및 에틸렌 글리콜 10 ml의 혼합물을 180°C에서 140 시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 혼합물을 에탄올 50 ml 및 1N 염산 25 ml의 혼합물에 붓고, 실온에서 1 시간 동안 교반하였다. 침전된 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 물 30 ml로 3회, 그 다음 에탄올 30 ml로 3회 세척하고, 감압하 건조시켰다. 암적색 고체를 이어서 실리카 겔 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-헥산}$, 1:6) 상에 크로마토그래피하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 32.9%에 해당하는 332 mg (0.3 mmol)이었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.76 (d, 3H), 8.26 (d, 3H), 7.47 (s, 3H), 7.40 (dd, 3H), 7.01 (s, 3H), 6.83 (s, 3H), 3.02 (s, 9H), 2.67 (s, 9H), 1.63 (s, 18H).

실시예 6: (1,3-펜탄디오네이트-κO, κO')[2-(8-퀴놀리닐-κN)페닐-κC]백금 (II) (Pt1)

칼륨 테트라클로로플라티네이트 2.07 g (5.0 mmol), 8-페닐퀴놀린 2.23 g (6.0 mmol), 2-에톡시에탄올 75 ml 및 물 25 ml 의 혼합물을 48 시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 감압하 증발시키고, 갈색 잔류물을 물 200 ml 및 에탄올 100 ml 의 혼합물에 취하고, 60℃ 에서 1 시간 동안 교반하였다. 고체를 흡입으로 여과 제거하고, 에탄올 100 ml 로 3 회 세척하였다. 그 다음, 갈색 고체를 에톡시에탄올 50 ml 에 현탁시키고, 아세틸아세톤 0.72 ml (7.0 mmol) 및 탄산칼륨 1.11 g (8.0 mmol) 과 혼합시키고, 16 시간 동안 환류시켰다.

냉각 후, 암적색 침전물을 흡입으로 여과 제거하고, 매 회 에탄올/물 (1:1, v:v) 의 혼합물 100 ml 로 3 회 세척한 다음, 에탄올 100 ml 로 3 회 세척하였다. 건조 후, 침전물을 디클로로메탄 200 ml 에 용해하였다.

용액을 실리카 겔, 이어서 실리카 겔 (CH₂Cl₂/n-헥산, 1:5) 상에서의 크로마토그래피를 통해 여과하였다.

¹H-NMR 에 따른 99.5% 순도에서의 수율은 이론의 32.4% 에 해당하는 0.81 g (1.6 mmol) 이었다.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 8.63 (m, 1H), 8.31 (m, 1H), 8.08 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.68-7.64 (m, 2H), 7.01 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.42-6.40 (m, 2H), 4.26 (s, 1H), 1.11 (br. s, 6H).

실시예 7-13: 본 발명에 따른 화합물 Ir1-Ir5 및 Pr1 을 포함하는 유기 전계발광 소자의 제조 및 특성

본 발명에 따른 전계발광 소자는 예를 들어, WO 05/003253 에서 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

2 개의 상이한 OLED 에 대한 결과를 여기 비교한다. 기본 구조, 사용된 물질, 도핑 정도 및 그들의 층 두께는 더 나은 상용성을 위해 동일하게 하였다. 단지 방출층 내의 도펀트만이 상이하다.

제 1 예는 방출층이 호스트 물질 CBP 및 게스트 물질 Ir(piq)₃ 을 포함하는 종래 기술에 따른 비교 기준이 기재된다. 또한, 호스트 물질 CBP 및 게스트 물질 **Ir1** 내지 **Ir5** 및 **Pt1** (실시예 1 내지 6 에서 기재된 바와 같이 제조됨) 을 포함하는 방출층을 갖는 OLED 가 또한 기재된다. 하기 구조를 갖는 OLED 는 상기 언급된 일반적인 방법과 유사한 방법에 의해 제조된다:

PEDOT 60 nm (물로부터 스핀-코팅됨; PEDOT 는 H.C. Starck, Goslar 로부터 구입; 폴리[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜]), (HIL)

NaphDATA 20 nm (증착됨; NaphDATA 는 SynTec 로부터 구입; 4,4',4''-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민, (HTL)

S-TAD 20 nm (증착됨; S-TAD 는 WO 99/12888 에 기재된 바와 같이 합성됨; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌), (HTL)

방출층 (EML)

CPB 20 nm (증착됨; CPB 는 ALDRICH 로부터 구입하고, 최종으로 2 회 더 승화시켜 추가 정제함; 4,4'-비스(N-카르바졸릴)비페닐)

Ir1 내지 **Ir5**

또는 **Pt1** (10% 도핑, 증착됨; 실시예 1 내지 6 에서 기재된 바와 같이 합성됨)

또는:

Ir(piq)₃ (10% 도핑, 증착됨; WO 03/0068526 에서 기재된 바와 같이 합성됨), 비교예.

BCP 10 nm (증착됨; BCP 는 ABCR 로부터 구입하고, 수득된 대로 사용함; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), (HBL)

- <190> AlQ₃ 10 nm (증착됨: AlQ₃ 는 SynTec 로부터 구입; 트리스(퀴놀리네이토)알루미늄(III)), (ETL)
- <191> LiF 1 nm
- <192> Al 100 nm
- <193> 이들 여전히 비적정화된 OLED 는 표준 방법에 의해 특징화시켰다; 이러한 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼, 전류-전압-밝기 곡선 (IUL 곡선) 으로부터 계산된, 밝기의 함수로서의 효율 (cd/A 로 측정됨), 및 수명을 측정하였다.
- <194> **밝기, 색조, 작동 전압, 수명의 함수로서의 효율:**
- <195> 도펀트 Ir(piq)₃ 을 사용하여 제조된 OLED 는 상기 기재된 조건 하에서, x = 0.68, y = 0.32 의 CIE 색조 좌표에서 전형적으로 약 6.5 cd/A 의 최대 효율을 제공한다. 6.2 V 의 전압이 100 cd/m² 의 참조 휘도를 위해 필요하다. 500 cd/m² 의 초기 휘도에서의 수명은 약 250 시간이다 (참조, 표 1).
- <196> 반면, 본 발명의 도펀트 **Ir1** 내지 **Ir5** 를 사용하여 제조된 OLED 는 x = 0.68-0.70, y = 0.32-0.30 의 CIE 색조 좌표에서 4.8 내지 6.8 cd/A 의 최대 효율을 나타내고, 100 cd/m² 의 참조 휘도를 위해 필요한 전압이 5.2 내지 5.8 V 이다 (참조, 표 1). 500 cd/m² 의 초기 휘도에서의 수명은 280 시간 내지 470 시간이므로, 참조 물질 Ir(piq)₃ 의 수명보다 더 양호하다 (참조, 표 1).
- <197> 본 발명의 도펀트 **Pt1** 을 사용하여 제조된 OLED 는 x = 0.72, y = 0.28 의 CIE 색조 좌표에서 4.3 cd/A 의 최대 효율을 나타내고, 100 cd/m² 의 참조 휘도를 위해 필요한 전압이 6.0 V 이다 (참조, 표 1). 500 cd/m² 의 초기 휘도에서의 수명은 310 시간이므로, 참조 물질 Ir(piq)₃ 의 수명보다 더 양호하다 (참조, 표 1).
- <198> 표 1: 매트릭스로서 CBP 중에 본 발명에 따른 도펀트를 사용한 소자 결과

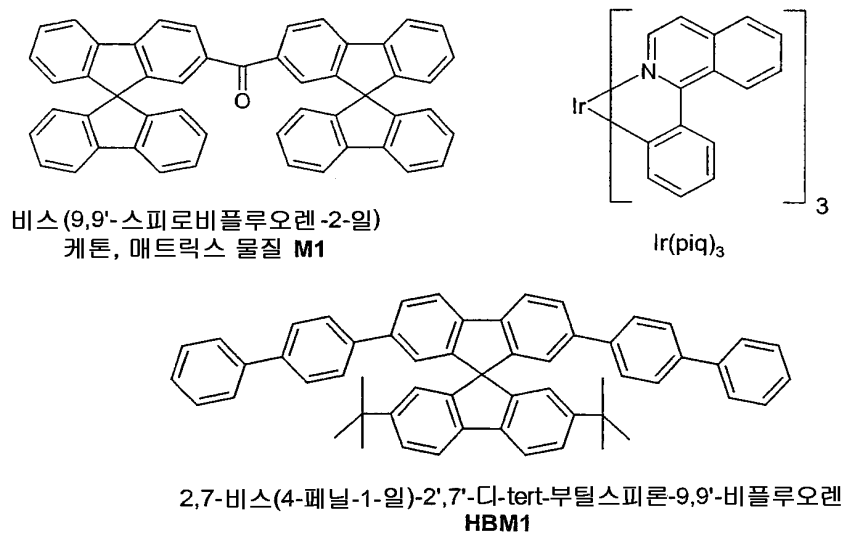
실험	EML	최대 효율 [cd/A]	100 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	500 [cd/m ²] 의 초기 휘도에서의 수명 [h]
실시예 7 (비교)	CBP :10% Ir(piq) ₃ (30 nm)	6.5	6.2	0.68/0.32	250
실시예 8	CBP:10% Ir1 (30 nm)	4.8	5.2	0.70/0.30	390
실시예 9	CBP:10% Ir2 (30 nm)	4.9	5.7	0.70/0.30	470
실시예 10	CBP:10% Ir3 (30 nm)	6.8	5.8	0.68/0.32	420
실시예 11	CBP:10% Ir4 (30 nm)	5.5	5.6	0.69/0.31	330
실시예 12	CBP:10% Ir5 (30 nm)	6.6	5.3	0.68/0.32	370
실시예 13	CBP:10% Pt1 (30 nm)	4.3	6.0	0.72/0.28	310

- <199>
- <200> **실시예 14-19: 본 발명에 따른 도펀트를 사용하는 추가 소자 예**

- <201> 본 발명의 도펀트 **Ir1** 내지 **Ir5** 및 **Pt1** 및 또한 종래 기술에 따른 비교예 Ir(piq)₃ 을 WO 04/093207 에 기재된 바와 같은 매트릭스 물질 **M1** 을 포함하는 OLED 중에서 시험하였다. 하기 구조를 갖는 OLED 를 실시예 7-13 의 방법과 유사한 방법으로 제조하였다:
- <202> PEDOT 80 nm (물로부터 스핀-코팅됨; PEDOT 는 H.C. Starck, Goslar 로부터 구입; 폴리-[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜]), (HIL)
- <203> NaphDATA 20 nm (증착됨; NaphDATA 는 SynTec 로부터 구입; 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미

노)트리페닐아민), (HTL)

- <204> S-TAD 20 nm (증착됨; S-TAD 는 WO 99/12888 에 기재된 바와 같이 합성됨; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌), (HTL)
- <205> 방출층 (EML)
- <206> **M1** 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤 (증착됨; WO 2004/093207 에서 기재된 바와 같이 합성됨)
- <207> **Ir1** 내지 **Ir5**
- <208> 또는 **Pt1** (10% 도핑, 증착됨; 실시예 1 내지 6 에서 기재된 바와 같이 합성됨)
- <209> 또는:
- <210> $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (10% 도핑, 증착됨; WO 03/0068526 에서 기재된 바와 같이 합성됨)
- <211> **HBM1** 2,7-비스(4-비페닐-1-일)-2',7'-디-*tert*-부틸스피로-9,9'-비플루오렌 (증착됨; WO 05/011334 에서 기재된 바와 같이 합성됨)
- <212> AlQ_3 (증착됨; AlQ_3 는 SynTec 로부터 구입; 트리스(퀴놀리네이트)알루미늄(III)), (ETL);
- <213> Ba/Al 3 nm Ba, 그 다음 이의 상부에 150 nm Al.
- <214> 이들 여전히 비적정화된 OLED 는 표준 방법에 의해 특징화시켰다; 이러한 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼, 전류-전압-밝기 곡선 (IUL 곡선) 으로부터 계산된, 밝기의 함수로서의 효율 (cd/A 로 측정됨), 및 수명을 측정하였다. 상기 OLED 를 사용하여 수득된 결과를 표 2 에 요약하였다.
- <215> 매트릭스 물질 **M1**, 정공 차단 물질 **HBM1** 및 비교 도펀트 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 을 명쾌하게 하기에 제시한다:



<216>

<217> 표 2: 매트릭스로서 M1 중에 본 발명에 따른 도펀트를 사용하는 소자 결과

실험	EML	최대 효율 [cd/A]	100 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	1000 [cd/m ²] 의 초기 휘도에서의 수명 [h]
실시예 7 (비교)	M1 :10% Ir(piq) ₃ (30 nm)	7.4	5.8	0.68/0.32	8300
실시예 14	CBP:10% Ir1 (30 nm)	5.3	5.0	0.70/0.30	16500
실시예 15	M1:10% Ir2 (30 nm)	5.5	4.9	0.70/0.30	13600
실시예 16	M1:10% Ir3 (30 nm)	8.2	5.3	0.68/0.32	15100
실시예 17	M1:10% Ir4 (30 nm)	7.7	5.2	0.69/0.31	9700
실시예 18	M1:10% Ir5 (30 nm)	8.7	5.1	0.68/0.32	17500
실시예 19	M1:10% Pt1 (30 nm)	4.8	4.9	0.71/0.29	14200

<218>

专利名称(译)	金属配合物及其作为电子元件，特别是电致发光显示元件的用途		
公开(公告)号	KR1020070091139A	公开(公告)日	2007-09-07
申请号	KR1020077012979	申请日	2005-12-06
申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	默克比肩10吨geem BEHA		
[标]发明人	STOESSEL PHILIPP 슈퇴셀필립 FORTTE ROCCO 포르테로코 PARHAM AMIR 파르함아미르 VESTWEBER HORST 페스트베버호르스트 HEIL HOLGER 하일홀거		
发明人	슈퇴셀필립 포르테로코 파르함아미르 페스트베버호르스트 하일홀거		
IPC分类号	H01L51/30 C07F15/00 C09K11/06 C07F19/00		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C07F15/0086 C07F19/00 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1092 C09K2211/183 C09K2211/185 H01L51/0058 H01L51/ /0087 H01L51/5016 Y02E10/549		
优先权	2004029182 2004-12-09 EP		
其他公开文献	KR101288677B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型金属配合物。这类化合物可用作电子工业中广泛的不同应用的功能材料。本发明化合物按式 (1) 和 (1a) 定义。

