



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0125531
(43) 공개일자 2021년10월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 15/0033 (2013.01)
H01L 51/0085 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7028784
- (22) 출원일자(국제) 2020년02월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2021년09월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/053243
- (87) 국제공개번호 WO 2020/165064
국제공개일자 2020년08월20일
- (30) 우선권주장
19156381.6 2019년02월11일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
마이 팔크
독일 55124 마인츠 암 보른발트 10베
슈퇴셀 필립
독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 쿤터스부르갈레 93
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

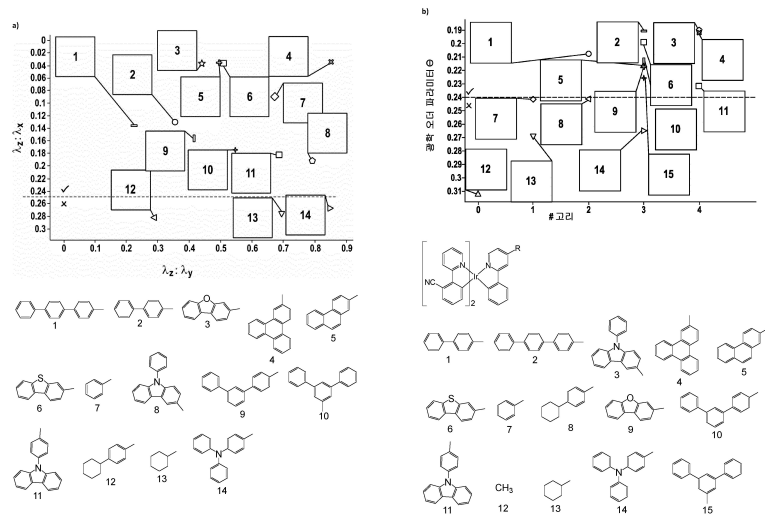
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 3개의 오르토-메탈레이트화 두자리 리간드 및 광학 배향 이방성을 포함하는 단핵 이리듐 착물

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 디바이스에서, 특히 방출체로서 사용하기에 적합한 이리듐 착물에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 51/5016 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

(72) 발명자

아우호 아르민

독일 64297 다름슈타트 임 부쉬 12

발터 하를로테

독일 64289 다름슈타트 엘리자베트-첼베르트-슈트

라쎬 19

피슈터 요헨

독일 64342 제하임-유겐하임 잔트슈트라쎬 46

브로이닝 에스터

독일 64372 오버-람슈타트 살바도르-달리-벡 18

명세서

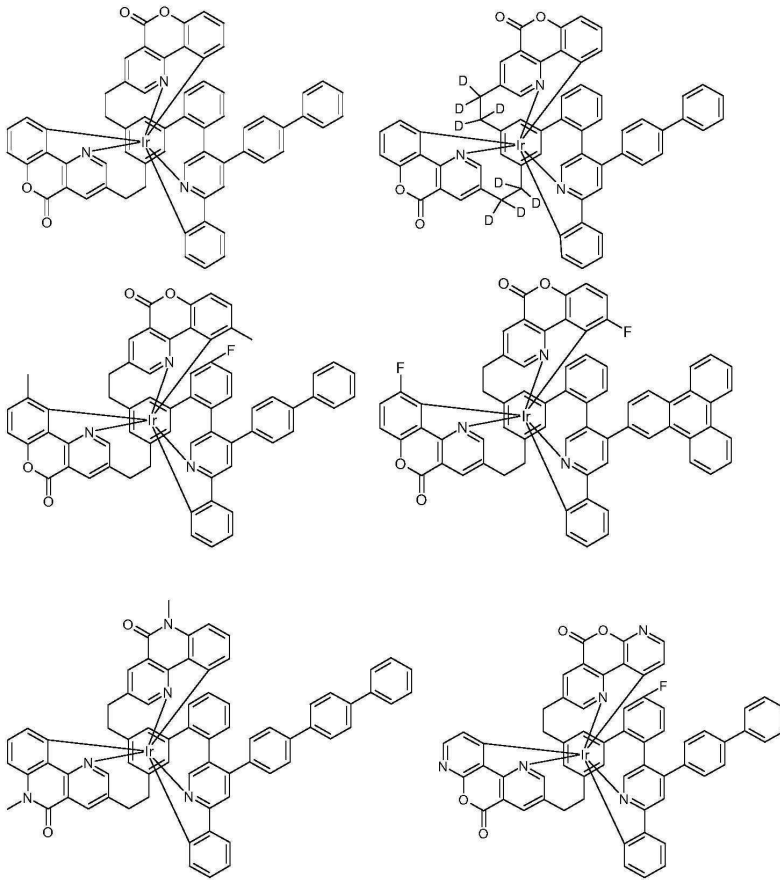
청구범위

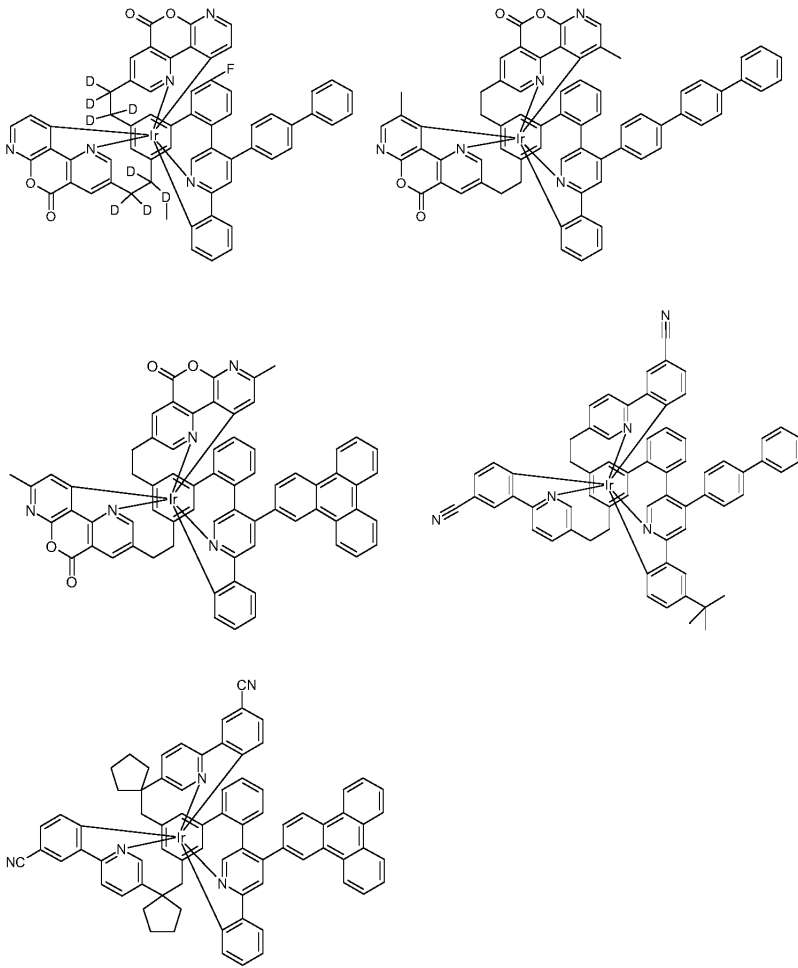
청구항 1

3개의 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드 또는 3개의 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드를 함유하는, 광학 배향 이방성 $\Theta \leq 0.24$ 인 배향된 방출을 나타내는 단핵 이리듐 착물로서,

전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 가 $\leq 40^\circ$ 이고;

하기 화합물들은 본 발명에서 제외되는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물:





청구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 2개의 상이한 리간드 또는 서브 리간드를 함유하는 이중 착물인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 착물은 2개의 동일한 두자리 리간드 또는 서브 리간드 및 2개의 다른 두자리 리간드 또는 서브 리간드와는 상이한 추가의 두자리 리간드 또는 서브 리간드를 갖는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 착물은 정확히 하나의 광학 활성 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 을 갖고, 삼중항 에너지가 다음 조건: $Ir(L_{act}) < Ir(L)$ 을 받고, 여기서 L 은 광학 비활성 리간드인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 리간드 $Ir(L)$ 의 삼중항 에너지가 리간드 $Ir(L_{act})$ 보다 적어도 0.05 eV 더 크고, 바람직하게는 적어도 0.10 eV 더 크고 더욱 바람직하게는 적어도 0.20 eV 더 큰 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 활성 리간드 또는 서브 리간드는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템으로 전이 쌍극자 모멘트 방향으로 확장되는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광학 배향 이방성 θ 이 ≤ 0.22 , 바람직하게는 ≤ 0.20 , 보다 바람직하게는 ≤ 0.18 , 그리고 가장 바람직하게는 ≤ 0.16 인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 는 $\leq 35^\circ$, 바람직하게는 $\leq 30^\circ$, 더 바람직하게는 $\leq 25^\circ$ 이고, 가장 바람직하게는 $\leq 20^\circ$ 인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 9

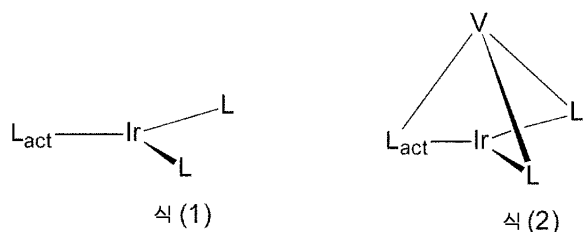
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 착물은 0.85 초과, 바람직하게는 0.9 초과, 그리고 더욱 바람직하게는 0.95 초과와 광발광 양자 효율을 갖는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식 (1) 및 (2) 중 하나를 갖고



식중 L_{act} 은 식 (1) 에서 광학 활성 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드이고 식 (2) 에서 광학 활성 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드이고, L 은 L_{act} 과는 상이하고, 각각의 경우 동일하거나 상이하고 식 (1) 에서 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드 및 식 (2) 에서 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드이고, V 는 식 (2) 에서 서브 리간드 L_{act} 및 L 을 공유 결합으로 연결하여 트리포달 여섯자리 리간드를 형성하는 브릿징 단위의 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 11

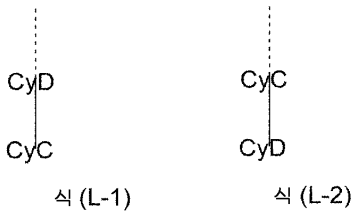
제 10 항에 있어서,

L_{act} 및 L 각각은 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자를 통해 또는 2 개의 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위되는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

L_{act} 및 L 은 각각 식 (L-1) 또는 (L-2) 의 구조를 나타내며, 여기서 2개의 리간드 또는 서브 리간드 L은 동일하거나 상이할 수 있고,



식 중, 점선 결합은 식 (2) 의 V 에 대한 서브 리간드의 결합을 나타내고 식 (1) 에 대해서는 부재하고, 사용된 다른 기호는 하기와 같다:

CyC 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 탄소 원자를 통해 금속에 배위하며, 그리고 공유 결합을 통해 CyD 에 결합되는, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴기이고;

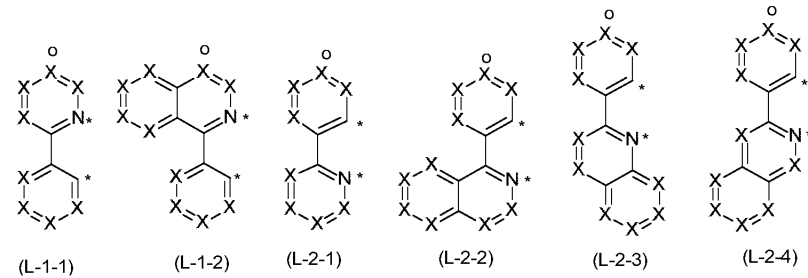
CyD 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고 공유 결합을 통해 CyC 에 결합되는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 기이고;

동시에, 선택적인 치환기들 중 둘 이상은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

L_{act} 및 L 은 각각 식 (L-1-1), (L-1-2), (L-2-1), (L-2-2), (L-2-3) 또는 (L-2-4) 중 하나의 구조이고



식중 식 (2) 의 화합물에 대한 "o"는 V에 대한 결합의 위치를 나타내고, 이 경우 대응하는 X는 C이고, "o" 는 식(1) 의 화합물에 대해 정의되지 않으며, 또한:

X 는 각각의 경우 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이고, 다만, 고리 당 최대 2 개의 기호 X 는 N 이고;

R 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, OR¹, SR¹, CN, NO₂, COOR¹, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (상기 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기는 각 경우에 하나 이상의 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 Si(R¹)₂, C=O, NR¹, O, S 또는 CONR¹ 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40개 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며; 동시에, 2 개의 R 라디칼은 함께 또한 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

R¹ 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, OR², SR², CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기, 또는 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형

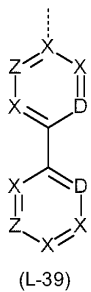
알킬 기 (여기서 알킬, 알케닐 또는 알키닐 기는 각 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수도 있고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O , S 또는 $CONR^2$ 로 대체될 수도 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 동시에, 2개 이상의 R^1 라디칼은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는, 지방족 유기 라디칼, 특히 히드록카르빌 라디칼이고, 여기서, 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수도 있는 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

L_{act} 는, 2개의 D 기를 통해 이리듐에 배위하고, 착물이 식 (2) 의 착물일 때, 점선 결합을 통해 V에 결합되는 식 (L-39) 의 리간드 또는 서브 리간드이고, 이 경우 대응하는 X 는 C 이고,



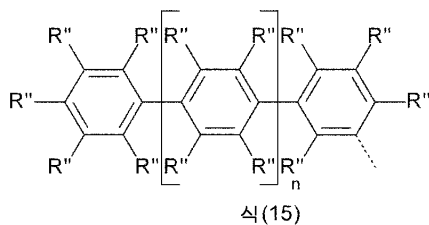
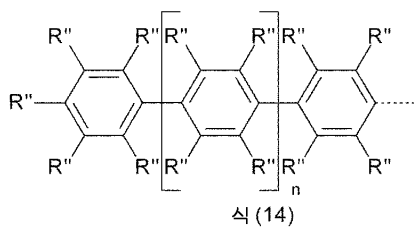
식 X, R 및 R^1 는 제 13 항에 주어진 정의를 가지며 또한:

D 는 C 또는 N 이며, 다만, 하나의 D는 C이고 다른 D 는 N 이고;

Z 는 CR' , CR 또는 N 이며, 다만, 정확히 하나의 Z 는 CR' 이고 다른 Z 는 CR 또는 N 이고;

여기서 환 당 최대 하나의 기호 X 또는 Z 는 N 이고;

R' 은 하기 식 (14) 또는 (15) 의 기이고:



식 중, 점선 결합은 기의 부착을 나타내고;

R'' 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, D, F, CN, 하나 이상의 수소 원자가 또한 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 하나 이상의 수소 원자가 또한 D 또는 F 로 대체될 수 있는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, 또는 하나 이상의 수소 원자가 또한

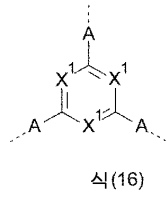
D 또는 F로 대체될 수 있는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기이고; 동시에, 2 개의 인접한 R" 라디칼 또는 인접한 페닐기 상의 2 개의 R" 라디칼도 함께 고리 시스템을 형성할 수 있거나; 또는 인접한 페닐기 상의 2 개의 R"는 C(R¹)₂, NR¹, O 및 S 로부터 선택된 기이며, 그 결과 브릿징 기와 함께 2 개의 페닐 고리는 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜이고, 추가의 R" 은 위에 정의된 바와 같고;

n 은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 15

제 10 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

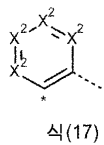
V 는 식 (16) 의 기를 나타내며, 상기 점선 결합은 서브 리간드 L_{act} 및 L 의 부착 위치를 나타내고,



식중 R 은 제 13 항에 주어진 정의를 가지며 또한:

X¹ 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, CR 또는 N 이고;

A 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, CR₂-CR₂, CR₂-O, CR₂-NR, C(=O)-O, C(=O)-NR 또는 식 (17) 의 기이고:



식 중, 점선 결합은 이러한 구조에 대한 두자리 서브 리간드 L_{act} 및 L 의 결합 위치를 나타내고, * 는 중심 3가 아릴 또는 헤테로아릴 기에 대한 식 (17) 의 단위의 부착 위치를 나타내고, X² 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고 CR 또는 N 인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물.

청구항 16

전자 디바이스에서의, 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 단핵 이리듐 착물의 용도.

청구항 17

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 단핵 이리듐 착물을 포함하는 전자 디바이스.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

유기 전계 발광 디바이스이고, 상기 단핵 이리듐 착물이 방출층에서 방출 화합물로 사용되는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 유기 전계 발광 디바이스에서의 사용을 위한 방출체로서 적합한 이리듐 착물에 관한 것이다.

배경 기술

선행 기술에 따르면, 인광 유기 전계 발광 디바이스 (OLED) 에 사용되는 삼중항 방출체는, 특히, 방향족 리간드

[0001]

[0002]

를 갖는 비스- 또는 트리스-오르토-메탈레이트화 이리듐 착물이며, 여기서 리간드는 음으로 하전된 탄소 원자 및 하전되지 않은 질소 원자를 통해 또는 음으로 하전된 탄소 원자 및 하전되지 않은 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 결합한다. 그러한 착물의 예는 트리스(페닐피리딜)이리듐(III) 및 이의 유도체, 그리고 다수의 관련된 착물이다. 착물은 동중 (homoleptic) 또는 이종 (heteroleptic) 일 수도 있다. 이러한 종류의 착물은 또한 예를 들어 WO 2016/124304에 기재된 바와 같은 폴리포달 리간드 (polyodal ligand) 를 갖는 것으로 알려져 있다. 비록 폴리포달 리간드를 갖는 착물은, 개별적 리간드가 폴리포달 브릿징을 갖지 않는 것을 제외한, 그렇지 않음과 동일한 리간드 구조를 갖는 착물을 뛰어넘는 이점을 나타내기는 하지만, 여전히 개선이 요구되고 있다. 이것은 보다 특히 화합물의 높은 효율과 동시에 우수한 수명의 조합에 있다. 또한, 전압 시프트의 개선이 여전히 필요하다. 전압 시프트는 본 명세서에서 방출층에서의 방출체 농도가 증가할 때 더 높은 사용 전압 그리고 또한 이에 따라 작동 전압으로의 시프트를 의미한다. 그러나, OLED의 우수한 수명을 위해서는 특정 농도의 방출체, 예를 들어 녹색 인광 방출체에 대해 7%에서 12% 크기 정도 (order of magnitude) 의 농도가 필요하므로, 재료가 더 낮은 방출체 농도에 비해 전압 시프트에 이르는 경우 불리한데, 더 높은 전압 시프트의 결과는 또한 주어진 전류 밀도에서 더 높은 절대 작동 전압이기 때문이다. 작동 전압은 OLED의 전력 소비에 직접적인 영향을 미치기 때문에, 재료의 작동 전압이 약간 높아도 레퍼런스 재료에 비해 이 재료의 배제 기준이 될 수 있다. 따라서, 실제로, 선택되는 재료는 통상적으로 전압 시프트가 작은 재료가 될 것이다. 더 작은 전압 시프트는 또한 일반적으로 OLED의 더 긴 수명으로 이어진다.

[0003] OLED의 외부 양자 효율은, 4개의 상이한 팩터, 즉 전자와 정공의 전하 캐리어 균형, 스핀 다중도, 방출체의 광발광성 양자 효율 (PLQE), OLED로부터 아웃커플링될 수 있는 내부적으로 생성된 광자의 비율을 기술하는 아웃커플링 팩터 (outcoupling factor) 로 구성된다. 처음 3개의 팩터는 내부 양자 효율이라고도 한다. 아웃커플링 팩터는 본질적으로 착물의 배향에 의해 결정된다. 쌍극자의 방사 (radiation) 는 쌍극자의 정렬에 대해 직각에서 가장 강하므로, 이를테면 기관의 평면에 잇는 축과, 수평 쌍극자 정렬이 바람직하다 (예: T. D. Schmidt et al., Phys. Rev. Applied 8, 037001 (2017) 참조). 방출체를 완전히 수평으로 배향시킬 수 있는 경우, 등방성 방출체 배열에 비해 효율이 적어도 50% 만큼 증가될 수 있다. 따라서, OLED의 효율을 개선하는 한 가지 방법은 광이 광학적으로 활성, 즉 방출성, 리간드에 의해, 바람직하게는 OLED 층 방향에 대해 직각으로 방출되도록 층에 방출체를 배향시키는 것이다.

[0004] 인광 이리듐 착물에서, 이리듐의 전이 쌍극자 모멘트는 착물의 방출 리간드쪽을 가리킨다. 따라서, 배향된 방출을 달성하기 위해, 방출성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트는 층의 평면에서 정렬되어야 한다. 이것은, 예를 들어, US 2017/0294597 또는 WO 2018/178001 에 기재된 바와 같이, 전이 쌍극자 모멘트의 방향에서 선행 방식으로 방향족 라디칼을 갖는 방출 리간드를 확장시키는 것 및 이에 따라 층에서 매트릭스 분자들과 이들 방향족 라디칼의 반데르발스 상호작용을 최대하는 것에 의해 이루어질 수 있다. 그러나, 이러한 금속 착물로, 방출성 층에서의 방출체 농도가 증가할 때 일부 경우에 더 높은 사용 전압으로의 전압 시프트가 관찰되며, 이는 결국 더 높은 작동 전압 및 불량한 수명으로 이어질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

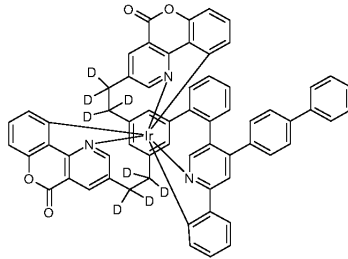
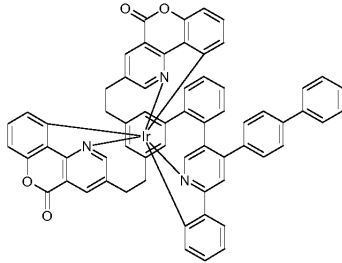
[0005] 본 발명에 의해 다루어지는 문제는 OLED에 사용하기 위한 방출체로서 적합한 개선된 금속 착물을 제공하는 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명에 의해 다루어지는 문제는 OLED에서 방출체로서 사용될 때 양호하거나 개선된 EQE로 이어지는 금속 착물을 제공하는 것이다. 본 발명에 의해 다루어지는 다른 문제는 OLED에서 방출체로서 사용될 때 전압 시프트의 감소 및 이에 따라 작동 전압 및/또는 수명의 개선으로 이어지는 금속 착물을 제공하는 것이다. 위에 설명된 바처럼, 전압 시프트는 본 명세서에서 방출 층에서의 방출체 농도가 증가할 때 더 높은 사용 전압 그리고 또한 이에 따라 작동 전압으로의 시프트를 의미한다.

과제의 해결 수단

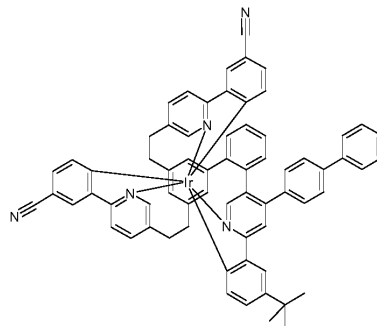
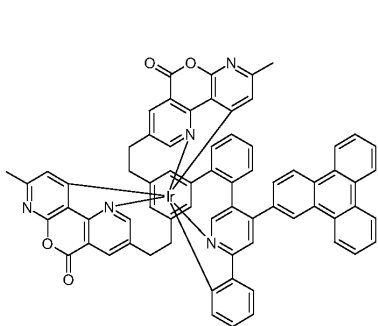
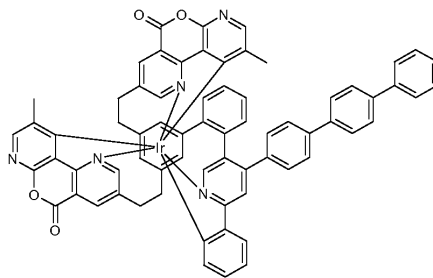
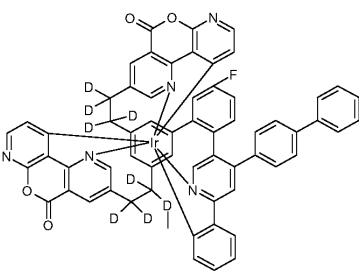
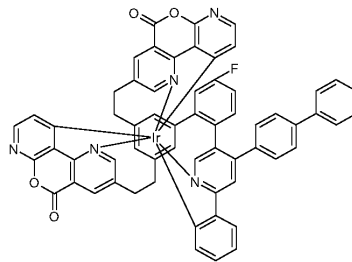
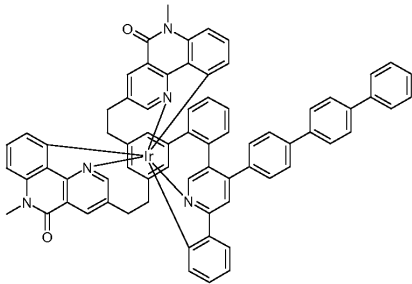
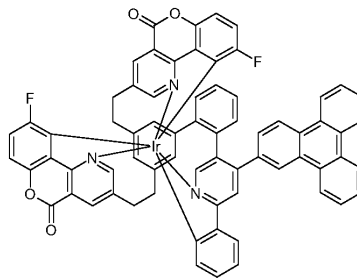
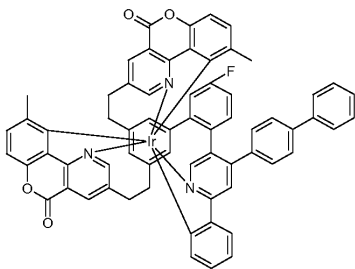
[0006] 놀랍게도, 배향된 방출 (oriented emission) 을 나타내는 3개의 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드 (ortho-metallated bidentate ligand) 또는 서브 리간드 (sub-ligand) 를 갖는 단핵 이리듐 착물은, 착물의 전기 쌍극자 모멘트와 착물의 전이 쌍극자 모멘트 사이의 각도가 40° 이하일 때, 우수한 효율과, 있다손 치더라도, 특히 작은 전압 시프트, 그리고 이에 따라 특히 우수한 작동 전압 및 수명을 동시에 갖는다는 것을 알아냈다. 따라서 본 발명은 이러한 착물 및 이러한 착물을 포함하는 유기 전계 발광 디바이스를 제공한다.

[0007] 따라서, 본 발명은 3개의 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드 또는 3개의 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드를 함유하는, 광학 배향 이방성 $\Theta \leq 0.24$ 인 배향된 방출을 나타내는 단핵 이리듐 착물로서, 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 가 $\leq 40^\circ$ 인 것을 특징으로 하는 단핵 이리듐 착물을 제공하고;

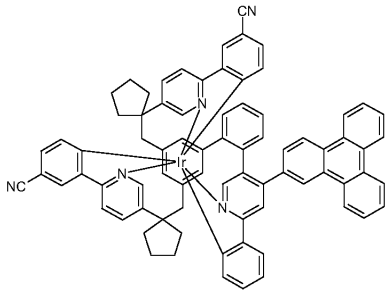
[0008] 하기 화합물들은 본 발명에서 제외된다:



[0009]



[0010]



- [0011]
- [0012] 볼드체 및 이탤릭체 심볼로서 μ_{act} 및 d 의 식별은 이들이 백터임을 나타낸다. 일반적으로, 볼드체 및 이탤릭체 심볼이 본 출원에서 백터에 사용된다.
- [0013] 본 발명의 맥락에서 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드는 적어도 하나의 이리듐-탄소 결합이 존재하는 2개의 배위 자리를 통해 이리듐에 결합하는 리간드이다. 본 발명의 맥락에서 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드는 마찬가지로 적어도 하나의 이리듐-탄소 결합이 존재하는 2개의 배위 자리를 통해 이리듐에 결합하고, 이 서브 리간드는 브릿징 기를 통해 착물의 다른 2개의 두자리 서브 리간드에 공유 결합하여 전체적으로 여섯 자리인 폴리포달 리간드를 형성한다. 본 출원에서 리간드 또는 서브 리간드가 이리듐에 배위 또는 결합하는 것이 언급되는 경우, 이는 본 출원의 맥락에서 결합의 공유 결합 성분과 무관하게, 이리듐에 대한 리간드 또는 서브 리간드의 임의의 유형의 결합을 지칭한다.
- [0014] 착물의 배향은 특히 이중 착물로 가능한데, 그러면 8면체 착물의 바람직한 정렬이 있을 수 있기 때문이다. 따라서, 본 발명의 착물은 바람직하게는 이중 착물, 즉 적어도 2개의 상이한 리간드 또는 서브 리간드를 함유하는 착물이다. 여기서 착물이 2개의 동일한 두자리 리간드 또는 서브 리간드 및 2개의 다른 리간드 또는 서브 리간드와 상이한 추가의 두자리 리간드 또는 서브 리간드를 갖는 경우 바람직하다.
- [0015] 배향된 방출을 얻기 위해, 착물의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} (여기서 "act" 는 "활성", 즉 광학적으로 활성 전이 쌍극자 모멘트를 나타냄) 가 OLED의 층 평면에 대해, 수평으로, 즉 매우 실질적으로 평행하게, 배열되는 것이 필요하다. 이를 위해, 3개의 두자리 리간드 또는 서브 리간드 중 정확히 하나가 방출성 또는 광학적으로 활성 리간드 또는 서브 리간드인 것이 바람직하며, 여기서 용어 "방출성 리간드" 및 "(광학적으로) 활성 리간드" 및 "방출성 서브 리간드" 및 "(광학적으로) 활성 서브 리간드"는 이하에서 동의어로 사용된다. 본 발명의 맥락에서 광학적으로 활성 리간드 또는 서브 리간드는 착물의 방출을 담당하는 리간드 또는 서브 리간드를 의미하는 것으로 이해된다. 이 리간드 또는 서브 리간드는 이하에서 L_{act} 로 지칭되는 한편, 2개의 다른 광학적으로 비활성인 리간드 또는 서브 리간드는 단순히 L 로 지칭된다. 여기서 리간드 $Ir(L)$ 은 $E_{T1,act}$ 를 갖는 리간드 $Ir(L_{act})$ 보다 더 높은 삼중항 에너지 $E_{T1,L}$ 를 갖는다. 삼중항 에너지에 대한 조건 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act} > 0$ 은 착물의 방출이 주로 리간드 $Ir(L_{act})$ 에서 나오는 효과를 달성한다. 여기서 착물의 방출은 금속뿐만 아니라 특히 전이에서 활성 리간드를 수반하는데, 이는 (전자 및 스핀) 밀도로부터 추론될 수 있다. 따라서, 이하에서는 활성 리간드 L_{act} 의 방출 또는 삼중항 에너지 또는 리간드 L 의 삼중항 에너지를 언급한다.
- [0016] 리간드 $Ir(L_{act})$ 및 $Ir(L)$ 의 삼중항 에너지 또는 보다 일반적으로 3개의 리간드 $i = 1, 2, 3$ 에 대한 $E_{T1,i}$ 는 실시예의 파트 1.1에 일반적으로 설명된 바와 같이 양자 화학 계산에 의해 결정된다. 여기서 리간드 $Ir(L)$ 의 삼중항 에너지가 리간드 $Ir(L_{act})$ 의 삼중항 에너지보다 적어도 0.05 eV 더 큰 경우에 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 0.10 eV 더 크고 가장 바람직하게는 적어도 0.20 eV 더 크다.
- [0017] 당업자는 상이한 리간드를 갖는 다수의 착물과 이들의 방출 에너지를 알고 있기 때문에 정확히 하나의 광학적으로 활성인 리간드 또는 서브 리간드를 갖는 착물을 수득하기 위해 상이한 리간드의 조합이 선택될 수 있다는 것을 원칙적으로 알고 있다. 따라서, 당업자는 알려진 방출 에너지를 갖는 알려진 동종 착물로부터 선택하거나, 또는 대안적으로 대응하는 동종 착물의 방출 에너지를 계산하는 것이 가능하다. 그런 다음, 위에서 언급한 에너지 차이가 $Ir(L_{act})$ 과 $Ir(L)$ 사이인 적합한 이중 착물을 어셈블 (assemble) 하는 것이 가능하다. 그런 다음, 이렇게 어셈블된 착물에 대해, 실시예의 파트 1.1에서 설명한 대로 광학적으로 활성 및 비활성 리간드 또는 서브 리간드의 정확한 에너지를 다시 한 번 계산할 수 있으므로, 착물의 방출 색상이 기대를 충족하는

지 그리고 위에서 언급한 에너지 조건이 충족되는지 여부를 체크할 수 있다.

[0018] 층 평면에 대해 직각으로 배향된 방출이 얻어지는 방식으로 층에 작물을 배향시키기 위해서는, 광학적으로 활성 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 이 층 평면에 대해 매우 실질적으로 평행하게 배열되는 것이 필요하다. 이것은 광학적으로 활성 리간드 또는 서브 리간드가 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템으로 전이 쌍극자 모멘트 방향으로 확장되어 층의 매트릭스 재료와 광학적으로 활성 리간드 또는 서브 리간드의 반데르발스 상호작용을 최대화하는 점에서 달성될 수 있다. 방출체 내의 전이 쌍극자 모멘트의 방향은 실시예의 파트 1.3 에 일반적으로 설명된 바와 같이, 양자 화학 계산에 의해 결정된다.

[0019] 광학 배향 이방성은 다음 식에 의해 정의된다 (T. D. Schmidt et al., Phys. Rev. Applied 8, 037001 (2017), equation (4) in chapter III.B 참조):

$$\Theta = \frac{\sum_{n=1}^N (\mu_{act,z}^n)^2}{\sum_{n=1}^N (\mu_{act,x}^n)^2 + (\mu_{act,y}^n)^2 + (\mu_{act,z}^n)^2}$$

[0020] 여기서 합산은 모든 방출체 $n = 1 \dots N$ 에 대해 이루어지고 $(\mu_{act,z}^n)^2$ 는 기관 표면에 대해 직각으로 방출체 n 의 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 의 성분의 제곱이며 ($z =$ 기관 법선), 그 결과 분자 (numerator) 는, 광의 아웃커플링에 불리하므로 바람직하지 않은, 기관에 평행하게 방출되는 파워 (power) 를 기술하는 한편, 분모 (denominator) 는 모든 방출체의 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트의 절대 값의 제곱의 합이고 따라서 모든 방향으로 방출된 전체 파워를 기술한다. 기관 평면에서 전이 쌍극자 모멘트의 완벽한 배향을 갖는, 즉 완벽한 광학 배향 이방성을 갖는 방출체의 경우, $\Theta = 0$, 등방성 배향의 경우 $\Theta = 1/3 = 0.333$, 그리고 완전 수직 배향의 경우 $\Theta = 1$. 아웃커플링 팩터와 이에 따른 외부 양자 효율은 Θ 가 최소일 때 가장 높다.

[0022] 증착 공정 동안 작물의 구조 및 기관과 그의 상호 작용으로 인해 광학 배향 이방성이 발생한다. 이는 실시예의 파트 2에서 일반적으로 설명된 바와 같이 양자 화학 및 분자 동역학 계산의 조합에 의해 결정될 수 있다. 대안적으로, 광학 배향 이방성은 T. D. Schmidt et al., Phys. Rev. Applied 8, 037001 (2017) 의 챕터 III.B 및 도 (4) 그리고 실시예의 파트 4에 설명된 바처럼, 실험적으로 결정될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 광학 배향 이방성은 계산에 의해 결정된다.

[0023] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 광학 배향 이방성 Θ 은 ≤ 0.22 , 보다 바람직하게는 ≤ 0.20 , 더욱 더 바람직하게는 ≤ 0.18 , 그리고 특히 바람직하게는 ≤ 0.16 이다.

[0024] 작물의 전기 쌍극자 모멘트 d 는 작물의 구조로부터 결정된다. 작물의 전기 쌍극자 모멘트의 추정치는 개별 두자리 리간드의, 또는 폴리포달 작물의 경우 두자리 서브 리간드의 쌍극자 모멘트를 가산하여 미리 이루어질 수 있고, 여기서 I_r 은 H 로 대체되어야 하고 팔면체 결합 상황에서 3개의 리간드의 상대적인 배향을 고려해야 한다. 전기 쌍극자 모멘트 d 는 실시예의 파트 1.1 에 일반적으로 설명된 바와 같이 양자 화학 계산에 의해 결정될 수 있다.

[0025] 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도는 작물의 구조에 의해 정해진다. 배향된 방출을 나타내는 알려진 트리스-오르토-메탈레이트화 이리듐 작물의 지배적인 수에서, 전기 쌍극자 모멘트는 여기서 전체 결과가 인접한 정공 수송 층으로부터 정공의 주입을 방해하는 층 쌍극자 모멘트가 되도록 정렬된다. 이 경우, 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도는 40° 보다 뚜렷히 더 크며, 예를 들어, $Ir(ppy)_3$ 의 경우 80° 이다. 그러나, 유리한 배향 이방성 덕분에 층 평면에 놓여야 하는 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도가 $< 40^\circ$ 인 경우, 각도 α 의 사인 (sine) 으로부터 구해진 층 평면에 대해 직각인 전기 쌍극자 모멘트의 성분이 현저히 감소하므로, 전기 쌍극자 모멘트 d 는 전하의 주입을 거의 방해하지 않는다. 이 결과 전압 시프트가 더 작아진다.

[0026] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 α 는 $\leq 35^\circ$, 보다 바람직하게는 $\leq 30^\circ$, 더욱 더 바람직하게는 $\leq 25^\circ$ 그리고 특히 바람직하게는 $\leq 20^\circ$ 이다. 각도 α 의 하한은 0° 이다. 이 경우에, 전이 쌍극자 모멘트와 전기 쌍극자 모멘트는 서로 평행하게 정렬

되고, 전기 쌍극자 모멘트는 μ_{act} 가 기관의 평면에 놓일 때 더 이상 전하의 주입을 방해하지 않는다.

[0027] 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 필요한 각도 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 및 광학 배향 이방성 $\Theta \leq 0.24$ 에 대한 양자 모두의 조건을 갖기 위해 적합한 이리듬 착물이 구성될 수 있는 방법에 대한 설명이 이어진다. 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트는 본질적으로 착물의 전이 쌍극자 모멘트에 대응한다. 광학 배향 이방성 $\Theta \leq 0.24$ 및 각도 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 를 갖는 적합한 착물을 발견하는 방법은, 도 1에 표시된 흐름도에 의해 개략적인 형태로 도시된다. 흐름도에 도시된 단계 1 내지 단계 7은 이하에서 상세히 설명된다. 적합한 착물은 동종 출발 착물의 3개 리간드 중 하나를 방향족으로 확장(aromatically extending) 한 다음 나머지 2개를 전자적으로 개질함으로써 구해진다.

[0028] 단계 1: 오르토-메탈레이트화 착물을 형성하는 두자리 리간드 L을 선택하고 이로부터 동종 Ir 착물 $Ir(L)_3$ 을 형성한다. 실시예의 파트 1에서 일반적으로 설명된 대로, 동종 착물 $Ir(L)_3$ 에 대한 3개의 (동일한) 삼중항 상태 중 하나 및 단일항 바닥 상태의 3D 지오메트리를 계산한다. 삼중항 지오메트리를 기반으로, 삼중항 에너지 $E_{T1,L}$ 및 전이 쌍극자 모멘트 μ_L 의 방향을 계산한다. 전이의 MLCT(metal-to-ligand charge transfer) 성격을 기반으로, μ_L 은 보통 이리듬으로부터 리간드의 평면으로 가리킨다. 이것은 도 2에 $Ir(ppy)_3$ 에 대한 예로써 도시되고, 여기서 μ_L 는 $Ir \rightarrow C5$ 방향으로 가리킨다. 도 2는 3개의 ppy 리간드 중 하나의 전이 쌍극자 모멘트 μ_L , 및 $Ir(ppy)_3$ 의 단일항 바닥 상태의 전기 쌍극자 모멘트 d 를 도시한다. 동종 착물에서, 전기 쌍극자 모멘트 d 는 대칭의 이유로 C3 대칭축으로 가리킨다.

[0029] 단계 2: 증착 공정에서 가능한 한 멀리 기관의 평면에서 전이 쌍극자 모멘트를 배치하고 이에 따라 OLED 로부터 광의 아웃커플링을 최대화하기 위해, 3개의 리간드 중 하나를 방향족 시스템으로 확장하여 두 개의 다른 리간드와 비교해 주로 삼중항 매트릭스 재료에 의해 형성되는 기관과 이 리간드의 반데르 발스 상호작용을 증가시킨다. 확장을 위해, 6개 초과 탄소 원자를 갖는, 삼중항 에너지 $> E_{T1,L}$ 인, 즉 동종 착물의 삼중항 에너지보다 큰 (실시예의 파트 1.1 참조), 방향족 시스템이 선택되고, 이는 확장 후 전체 착물의 분자 질량을 1500 g/mol 이하로, 보다 바람직하게는 1200 g/mol 이하로, 더욱 더 바람직하게는 1000 g/mol 이하로 그리고 특히 바람직하게는 800 g/mol 이하로 증가시켜, 착물의 증발 가능성(evaporability) 을 보장한다. 유용한 방향족 시스템은 강한 반데르발스 상호작용을 갖는 헤테로원자를 갖거나 갖지 않는 매우 실질적으로 평평한 단위, 예를 들어 트리페닐렌, 바이페닐, 테르페닐, 디벤조푸란 및 디벤조티오펜을 포함한다. 예들은 도 3에 도시된다.

[0030] 이하 "확장 단위" 이라고 하는 이러한 시스템이 적합한지 여부는 계산된 자이레이션 텐서 (gyration tensor) 의 고유값에 의해 정의되며, 이는 이하에서 $\lambda_m^2, m = x, y, z$ 로 칭해진다 (실시예의 파트 1.5 참조). 자이레이션 텐서는 방출체의 지오메트리를 설명한다. 고유값의 근은 길이 차원을 가지며 크기에 의해 정렬되어, $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 이 되고, 여기서 z 방향은 더 이상 기관 법선에 관한 것이 아니다. 이들이 1:1:1의 비이면, 확장 단위의 지오메트리를 구체로 간주할 수 있으며, 1:0:0의 경우엔 막대, 1:1:0의 경우엔 디스크로 간주할 수 있다. 본 발명자들은 임의의 λ_y/λ_z 에 대해 $\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ (도 3), 즉 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0.15$ 및 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.2$ 인 파라-테르페닐과 같은 더 막대 형상, 또는 $\lambda_x/\lambda_z \approx 0$ 및 $\lambda_y/\lambda_z \approx 0.85$ 인 트리페닐렌과 같은 디스크 형상으로 제한할 것이다. 도 3a) 는 자이레이션 텐서의 고유값 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 의 근 사이의 비에 기초하여 확장 단위의 선택을 보여준다. 여기서 확장 단위는 이미 Ir 착물의 리간드에 대한 가능한 단일 결합으로 보여져 있다 (결과에 유의한 영향을 미치지 않는, 추가 CH_3 기로 계산됨).

$\lambda_x/\lambda_z \leq 0.25$ 인 모든 방향족 및 헤테로방향족 확장 단위가 적합하며, 페닐은 6개의 탄소 원자를 함유하므로 제외한다. 트리페닐아민과 같은, $\lambda_x/\lambda_z > 0.25$ 인 비교적 구형 확장 단위, 또는 시클로헥산 또는 페닐시클로헥산과 같은 비방향족 확장 단위는 도 3b) 에 도시된 바와 같이, 기관과의 보다 약한 반데르발스 상호 작용으로 인해 적합하지 않다. 도 3b) 는 $Ir(ppy-CN)_2(ppy-R)$ 의 예를 사용하여 광학 배향

이방성 Θ 에 대한 확장 단위 R의 영향을 도시한다. π 시스템의 크기가 증가하고 헤테로원자의 수가 증가함에 따라, R 과 삼중항 매트릭스 재료 (바이페닐 \rightarrow 디벤조푸란 \rightarrow 디베조티오펜) 의 반데르발스 상호작용이 증가하고, 광학 배향 이방성이 더 좋아진다. 부착 점 (attachment point) 도 여기서 역할을 한다. 적합한 R 값은 $\Theta \leq 0.24$ 로 이어지는 값이다.

[0031] 예를 들어, $\text{Ir}(\text{ppy-CN})_2(\text{ppy})$ 에 대한, 적합한 확장 단위의 도움으로, $\Theta = 0.19$ (도 3b) 에 이르기까지 트리페닐렌 또는 파라-테르페닐로 활성 리간드를 확장하여 (확장 없는) 사실상 등방성 값 $\Theta = 0.31$ 으로부터 광학 배향 이방성을 줄일 수 있다. 이는 확장 없는 착물에 대한 약 20% 에서 트리페닐렌 또는 파라-테르페닐에 의한 약 30% 로 절대 EQE 의 가능한 증가, 즉 1.5배만큼 EQE의 상대적 증가에 대응한다. 완벽하게 배향된 방출체는 $\Theta = 0$, 완전히 탈배향된 것은 $\Theta = 1$, 그리고 정확히 등방성인 것은 $\Theta = 1/3$ 이다.

[0032] 최대 고유값 λ_z^2 에 대한 고유 벡터는 확장 단위의 장축 p_z 을 정의한다. 2개의 고유값의 크기가 같으면, 두 방향 중 하나를 확장 축으로 선택할 수 있다. 확장 단위가 단계 1로부터의 착물 $\text{Ir}(L)_3$ 의 리간드에 단일 결합에 의해 결합되는 부착 점은, 원자를 향한 중심으로부터의 결합 벡터 c 가 도 4a) 에서 바이페닐에 대해 도시된 바처럼, 장축 p_z 와 0° 또는 180° 에 가능한 가까운 각도를 형성하는 그러한 원자에 대응한다 (또한 도 3 참조, 여기서 부착에 대한 단일 결합은 CH_3 로 도시된다).

[0033] 단계 3: 리간드 측의 확장 단위의 단일 결합에 대한 부착 점은, 단계 1 으로부터의 μ_L 또는 이리듐 원자에서 전이 쌍극자 모멘트의 점 반사 $-\mu_L$ 와 단계 2로부터의 p_z 사이에 형성된 각도 β_{cn} 가 최소가 되게 선택된다 (도 4 참조). 도 4 a) 는 장축 p_z 의 정의 및 확장 단위의 부착 점을 보여준다. 도 4 b) 는 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_L 과 p_z 사이의 각도 β_{cn} 를 통해 리간드에 대한 부착 점이 어떻게 발견되는지 보여준다. 시각화를 위해, 단계 1로부터의 μ_L 은 여기서 리간드의 가능한 모든 부착 점 (도 4b의 C1-C11) 으로 트랜스레이팅 (translating) 된다. 확장 단위로 바이페닐을 갖는 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 의 경우에, 탄소 원자 C3 가 부착 점으로 가장 적합한데, β_{C3} 가 β_{C10} 와 함께 가장 작기 때문이다. 추가 기준은 μ_L 또는 $-\mu_L$ 방향에서 선형 방식으로 활성 리간드의 가능한 한 많은 원자를 정렬하여, 7개의 원자 (Ir,N,C,C,C,C,C) 를 가진 C3 가 부착 점 C10 보다 바람직한데, $\text{Ir} \rightarrow \text{C11}$ 결합은 후자에 대한 μ_L 를 따라 뻗지 (run) 았기 때문이다. C4 및 C7 과 같은 강한 입체적 디맨드 (strong steric demand) 를 가진 부착 위치는 여기에서 피해야 한다. 새로 형성된 확장 리간드는, 다소 확대된 π 전자 시스템 덕분에, 2개의 다른 리간드 L 보다 더 작은 삼중항 에너지를 가져 더 광학적으로 활성이 되므로, 본 발명자들은 이를 L_{act} 라 하고 2개의 다른 리간드는 코리간드 L 이라 한다.

[0034] 단계 4: 그런 다음, 2개의 기존 리간드 L 과 새로운 확장 리간드 L_{act} 로 구성된 새로 형성된 이중 착물 $\text{Ir}(L)_2L_{act}$ 에서, 3D 지오메트리, 단일항 바닥 상태의 전기 쌍극자 모멘트 d , 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 및 삼중항 상태의 에너지 $E_{T1,act}$ 가 계산되며, 이는 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 로 지칭되는, μ_{act} 와 d 사이의 각도이기도 하다.

[0035] μ_{act} 가 확장 단위의 확장 축 p_z 에서 현저히 벗어나는 경우, 단계 3에서 다음으로 가장 좋은 부착 점이 선택되어야 하는데, 그렇지 않으면 μ_{act} 가 증착에서 기판의 평면에 있을 것이 보장되지 않기 때문이다. 본 발명의 맥락에서 현저히 벗어남 (deviation) 은 20° 를 넘는 벗어남이다. 이것은 3 단계에서 C3 보다는 C10을 선택한 경우에 발생했을 것인데, μ_{act} 는 그러면 C10 에 대한 $\text{Ir} \rightarrow \text{C11}$ 의 방향으로 더 당겨지기 때문이다. 이러한 점에서, C3 은 C10보다 부착에 더 적합하다. μ_{act} 가 p_z 방향으로 더 놓이는 경우, 이중 착물에서 삼중항 에너지 $E_{T1,L}$ 및 그의 전이 쌍극자 모멘트 μ_L 는 마찬가지로 2개의 코리간드에 대해 계산되는데, 이들이 나중에 광학 배향 이방성을 계산하는 데 필요하기 때문이다.

[0036] 도 5는 일례로서 $\text{Ir}(L)_2L_{act} = \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{ppy-C3-바이페닐})$ 을 도시하고, 여기서 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 로부터의 "구(old)" μ_L

와 비교해, 확장된 리간드의 μ_{act} 는 동종 $Ir(ppy)_3$ 착물로부터 예상될 수 있었던 확장 축 p_z 에 더욱 더 가깝게 이동하여 ("구" μ_L 은 점선), β'_{C3} 는 β_{C3} 를 갖는 단계 3에서의 시각화로부터 예상될 수 있었던 것보다 더욱 더 작아질 수 있고, 이는 광학 배향에 더 좋다. 그런 점에서, C3 에서의 부착 점은 유지될 수 있지만, C10 에서의 확장은 아마도 더 나뉠 것이다. 방향적으로 확장된 ppy 리간드에서, μ_{act} 는 $Ir \rightarrow N$ 방향에서 더 가까이 지속적으로 이동하여, $Ir \rightarrow N$ 에 대한 파라 위치에서의 확장 (도 5 에서의 C3) 는 종종 가장 좋은 선택이 된다.

[0037] 도 5 c) 에 도시된 바와 같이, 리간드 사이의 대칭성 상실로 인해, 전체 분자의 전기 쌍극자 모멘트 d 가 더 이상 의사-C3 대칭 축의 바로 위에 있지 않지만, 활성 리간드 방향으로 더 많이 시프트되어, 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 를 감소시킨다. 활성 리간드의 μ_{act} 와 전체 분자의 전기 쌍극자 모멘트 사이의 각도는 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$, 즉 여전히 $\alpha(\mu_{act}, d) > 40^\circ$ 이다. 따라서, $Ir(ppy)_2(ppy-C3-바이페닐)$ 은 본 발명에 따르지 않는다.

[0038] 단계 5: $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 가 충족되지 않으면, 2개의 코리간드에서 CN, F, N, O 등과 같은 전자 활성 기의 도입이 (Ir 가 개념적으로 H 로 대체되는) 2 개의 코리간드의 전기 쌍극자 모멘트를, 코리간드의 평면에서 그의 기여 또는 그의 방향 중 어느 일방의 측면에서, 크게 변경할 수 있다. 따라서, (각각의 경우에 Ir 이 개념적으로 H로 대체되는) 리간드의 3개의 전기 쌍극자 모멘트의 벡터 가산으로부터 대략 발생하는 전체 분자의 전기 쌍극자 모멘트는, 이들 전자 활성 기의 결과로서, 의사-C3 대칭축으로부터 멀리 그리고 μ_{act} 에 더 가깝게 시프트함으로써, $\alpha(\mu_{act}, d)$ 가 뚜렷히 감소된다. 여기서 코리간드의 개질은 보통 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트에 현저한 변화를 가져오지 않는다.

[0039] 고정 활성 리간드 (ppy-C3-바이페닐) 를 갖는 $Ir(ppy)_2(ppy-C3-바이페닐)$ 의 경우에, (Ir 이 개념적으로 H로 대체되는) 활성 리간드의 전기 쌍극자 모멘트는 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트에, 즉 $Ir \rightarrow N$ 를 따라, 가깝다. (Ir 이 개념적으로 H 로 대체되는) ppy 코리간드에 대한 전기 쌍극자 모멘트가 먼저 또한 리간드의 평면 내에서 유사한 방향으로 ($Ir \rightarrow N$ 을 따라) 가리키고, 크기의 측면에서, 활성 리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 크기보다 단지 약간 더 작기 때문에, 전체 $Ir(ppy)_2(ppy-C3-바이페닐)$ 착물의 전기 쌍극자 모멘트는, 페이스얼 착물 (facial complex) 의 팔면체 결합 상황에서 리간드의 3개의 전기 쌍극자 모멘트의 벡터 가산 덕분에, 활성 리간드 방향으로 의사-C3 대칭축으로부터 약간 이동되어, 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트와 과도하게 큰 각도 $\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$ 를 형성한다. 따라서, 도 6 에 도시된 바처럼, 동종 $Ir(ppy)_3$ 에 비해 각도가 감소했는데, 왜냐하면 확장 후 μ_{act} 는 더이상 $Ir \rightarrow C5$ 을 따라 가리키지 않지만, $Ir \rightarrow N$ 방향으로 가리키고 d 는 μ_{act} 방향에서 C3 대칭축으로부터 약간 멀어지게 시프트되기 때문이다.

[0040] 전체 분자의 전기 쌍극자 모멘트를 의사-C3 대칭 축에서 더욱 더 멀리 이동시키기 위해, C7, C8 및/또는 C9 위치를 따라 전자적으로 개질된 ppy계 코리간드가 이제 $L = ppy$ 보다 적합하다. 이들은, 3개의 리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 3차원 벡터 모델에 의해 설명될 수 있는, 2개의 효과를 통해 더 작은 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 로 이어질 수 있다.

[0041] 첫째, 페닐피리딘의 Ir -결합 N 과 C 사이의 전기적 비대칭이 보상될 수 있으며, 이는 코리간드의 전기 쌍극자의 크기를 최소화하므로 필연적으로 더 작은 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 로 이어지는데, 활성 리간드의 전기 쌍극자 모멘트가 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트와 동일한 방향을 가리키기 때문이다. 둘째, 코리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 방향이 매우 현저히 변경되어, 리간드의 3개의 전기 쌍극자 모멘트의 벡터 가산 시에, 착물의 결과적인 총 전기 쌍극자 모멘트가 C3 대칭 축으로부터 멀리 떨어지게 그리고 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트에 더 가깝게 놓인다. 이것은, $Ir(ppy)_2(ppy-C3-바이페닐)$ 에서, 하나의 시아노 기가 위치 C8 에서 또는 더 좋게는 C7 에서 2 개의 코리간드 각각에 도입되어 (도 6), ppy 에 비해 전기 코리간드 쌍극자의 방향이 크게 변경되고, 따라서 C8 에 대해서 $\alpha(\mu_{act}, d) = 45^\circ$ 또는 더 좋게는 C7 에 대해서 $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$ 이다. 예를 들어, $Ir(ppy-C7-CN)_2(ppy-C3-바이페닐)$ 에 대해, $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 이므로, 본 발명에 대한 2개의 기준 중 첫 번째가 만족된다.

[0042] 도 6은 동종 착물 $Ir(ppy)_3$ 에서, 전기 쌍극자 모멘트 d 가 C3 대칭축에 있고 $\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$ 임을

도시한다. 3개의 리간드의 전기 쌍극자 모멘트는 모두 리간드 평면 내에서 동일한 방향을 가리킨다 (Ir→N). 활성 리간드의 확장은 대칭을 깨고, \mathbf{d} 는 확장된 리간드의 전기 쌍극자의 크기가 증가하기 때문에 다소 더 활성 리간드를 따라 가리킨다. 동시에, Ir(ppy)₃ 와 비교해 μ_{act} 의 방향 변화도 있어서, $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d}) = 55^\circ$ 이 된다. 위치 C8 또는 C7에서의 두 개의 코리간드에 있는 전자적으로 활성인 시아노 기를 사용하여, C3 대칭축으로부터 더 멀리 \mathbf{d} 를 이동시킬 수 있는데, 코리간드의 평면에서 코리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 방향이 ppy 에 비해 현저히 변경되고, 그래서, 궁극적으로 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d}) = 25^\circ$, 즉 Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-바이페닐) 에 대해 $\alpha \leq 40^\circ$ 이다.

[0043] Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-바이페닐) 에 대한 것과 유사한 방식으로 활성 ppy-C3-바이페닐 리간드를 갖는 작은 각도 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d})$ 로 이어지는 전자적으로 개질된 ppy 코리간드의 추가 예가 도 7에 도시되어 있다. 여기서 도 7a) 에는, 전기 쌍극자 모멘트(화살표 참조)의 변경으로 인해, 전자적으로 개질된 ppy 리간드가, 활성 ppy-C3-테르페닐리간드를 갖는 전체 착물 Ir(L)₂L_{act} 의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 \mathbf{d} 사이의 작은 각도 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d})$ 로 이어지는 것이 도시되어 있다. 그것들은 코리간드 (55) 에 대한 경우와 같이 코리간드의 전기 쌍극자의 작은 크기 (도시된 벡터의 길이는 크기에 대응함), 또는 코리간드 (14) - 이것은 Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-바이페닐) 의 코리간드임 -에 대한 경우와 같이, ppy 와 비교하여 코리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 방향의 뚜렷한 변화로 이어진다.

[0044] 도 7b)는 한 번은 폴리포달 브리징을 갖지 않고 한 번은 폴리포달 브리징을 갖는 (명명에서 폴리포달에 대한 "폴리" 의 추가에 의해 식별됨), 활성 (ppy-C3-테르페닐) 과 조합하여 도 7a) 로부터의 코리간드에 대한 각도 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d})$ 및 광학 배향 이방성 Θ 을 도시한다. 동종 레퍼런스 착물 Ir(ppy)₃ 은 $\Theta = 0.31$ 의 사실상 등방성 광학 배향과 매우 큰 각도 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d}) = 80^\circ$ (또한 도 6 참조) 를 가지며, 즉 광학적으로 그리고 전기적으로 부적합하다. 파라-테르페닐 기로 확장하면 더 나은 광학 및 전기적 특성으로 이어진다. 폴리포달 캡의 도입은, 공액 오버헤드가 전기 쌍극자 모멘트가 의사 대칭축에 다소 더 가깝게 유지되는 효과가 있기 때문에, 약간 더 높은 각도의 대가로 광학적 배향의 개선으로 이어진다. 전자적으로 활성인 기로 코리간드를 개질하면 더욱 더 작은 각도 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d})$ 로 이어져서, $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d}) \leq 40^\circ$ 및 $\Theta \leq 0.24$ 양자 모두가 가능하며 왼쪽 상단 사분면에 있는 모든 화합물이 적합하다. 3개의 리간드의 브릿징을 위한 폴리포달 캡의 도입으로 μ_{act} 의 방향이 거의 변하지 않지만, 광학 오더 파라미터 (optical order parameter) Θ 에 영향을 미친다.

도 7b) 의 하단에서, 모든 코리간드에 대한 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d})$ 및 Θ 는 항상 동일한 활성 리간드 (ppy-C3-바이페닐) 와 결합되며, 한 번은 폴리포달 캡을 갖고 한번은 폴리포달 캡을 갖지 않는다.

[0045] 단계 6: Ir(L)₂L_{act} 에 대해 $\alpha(\mu_{act}, \mathbf{d}) \leq 40^\circ$ 인 경우, 제 2 기준으로서, 좋은 아웃커플링 특성과 이에 따라 높은 효율을 가능하게 하기 위해서, 광학 배향 이방성 $\Theta \leq 0.24$ 가 만족되는지 검증할 필요가 있다. 단계 1 내지 단계 5에 설명된 구성 규칙을 따르면, 이것은 일반적으로 그렇다 (예외에 대해서는 아래 단계 7 참조).

[0046] 여기에서 각도 의존적 광발광에 의해 레퍼런스 재료로서 삼중항 매트릭스 재료에서 10 부피%의 비율로 합성된 착물의 혼합 필름에 대한 광학 배향 이방성 Θ 을 측정할 수 있다(실시예의 파트 3 "증착된 필름에서의 방출체 배향의 측정" 참조). 그러나, Θ 는 바람직하게는 Ir(L)₂L_{act} 의 3개의 삼중항 상태의, 단계 4에서 양자 화학 수단에 의해 결정되는, 기하구조, 에너지 및 전이 쌍극자 모멘트를 기반으로 증착 프로세스의 분자 역학 시뮬레이션을 통해 계산된다 (실시예의 파트 2 참조). 더욱이, 그 계산은, 에너지학 (Boltzmann 분포) 및 레이트를 통한 평균화에 의해, 전체 값 Θ 를 생성하는 이중 착물에서의 3개의 리간드의 3개의 개별 광학 배향 이방성 $\Theta_{1=act}$, $\Theta_{2=L}$, $\Theta_{3=L}$ 을 결정하는 이점이 있다. 계산된 Θ 는 관리와 좋은 상관 관계를 제공한다 (30 개의 테스트된 방출체에 대해 상관 계수 $R^2 = 0.70$).

[0047] 단계 7: 계산에서, 광학 활성 리간드가 $\Theta_{1=act} \leq 0.24$ 일 때 기관의 평면에 있지만, 2개의 코리간드 중 적어도 하나가 더 나쁜 광학 배향을 갖는 경우 ($\Theta_{2=L}$, $\Theta_{3=L} > 0.24$), 3개의 기여의 평균화의 가능한 결과는, 전체적으로, $\Theta > 0.24$ 이다.

[0048] 이 경우, 활성 리간드와 2개의 코리간드 사이에 삼중항 에너지 디퍼렌셜 $\Delta E = E_{T1,L} - E_{T1,act}$ 을 증가

시키면, 2개의 코리간드 $\Theta \leq 0.24$ 의 방출이 억제되는 효과를 달성할 수 있다. 이를 달성하기 위해, F, CN, N 또는 O 와 같은 헤테로원자를 도입하여 공동 리간드를 청색 시프트시킬 수 있거나, 또는 π 시스템을 확대하여 활성 리간드를 적색 시프트 (red-shift) 시킬 수 있다. 그러나, 이러한 개질은 각도 $\alpha(\boldsymbol{\mu}_{act}, \boldsymbol{d})$ 의 변화를 수반하므로, 그러면 단계 4 에서 다시 시작할 필요가 있다.

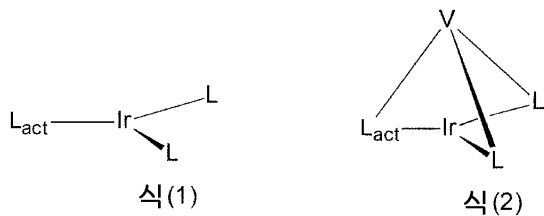
[0049] 이것은, 도 6으로부터의 $\text{Ir}(\text{ppy-C7-CN})_2(\text{ppy-C3-바이페닐})$ 의 경우에 불필요한데, 실온에서 약 $4k_B T$ (여기서 Boltzmann 상수 k_B 및 온도 T) 에 대응하는 에너지 디퍼렌셜 $\Delta E \approx 0.1 \text{ eV}$ 이어서, 코리간드의 방출이 활성 리간드의 방출보다 적어도 $\exp(4) = 50$ 의 팩터 만큼 더 약하고, 그래서 활성 리간드만이 적절한 방출을 갖는다.

[0050] 드문 경우에, 단계 1 내지 5에서 구성 방법으로 설명된 바처럼, $\boldsymbol{\mu}_{act}$ 가 \boldsymbol{p}_z 를 따라 가리키더라도, $\Theta_{1=act} > 0.24$ 임이 발견된다. 이것은 활성 리간드의 확장이 충분히 강하지 않다는 것을 의미하며, 이는 예를 들어, 기관과 코리간드의 과도하게 강한 반데르발스 상호작용 때문일 수도 있다. 그 경우에, 그러면, 예를 들어, 바이페닐로가 아니라 테르페닐 또는 트리페닐렌으로 활성 리간드를 확장할 수 있다 (도 3b) 참조). 또한, 입체적으로 디맨딩 알킬 치환기 (alkyllic substituent) 가 $\Theta_{1=act} > 0.24$ 로 이어질 수 있다. 이러한 경우, 활성 리간드 상의 더 큰 확장 단위라도 도움이 되지 않는다; 반복 프로세스는 단계 5, 단계 2 또는 심지어 단계 1에서 다시 시작되어야 한다.

[0051] $\alpha(\boldsymbol{\mu}_{act}, \boldsymbol{d}) \leq 40^\circ$ 및 $\Theta \leq 0.24$ 양자 모두가 만족될 때 적절한 착물 $\text{Ir}(\text{L})_2\text{L}_{act}$ 이 구해졌다. $\Theta \leq 0.24$ 이기 때문에, 이 착물은 우수한 광 아웃커플링 그리고 이에 따라 높은 효율을 가능하게 하지만, 동시에 전압 시프트를 나타내지 않는데, 그러면 착물의 전기 쌍극자 모멘트 \boldsymbol{d} 가 $\boldsymbol{\mu}_{act}$ 와 함께 기관의 평면에 있을 가능성이 더 높아, 이들이 전송 방향 (transport direction) 으로 강한 전기장을 생성할 수 없기 때문이다.

[0052] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 착물은 0.85 초과, 바람직하게는 0.9 초과, 그리고 더욱 바람직하게는 0.95 초과와 광발광 양자 효율을 갖는다. 광발광 양자 효율은 뒷부분의 실시예에서 일반적으로 기술된 바와 같이 측정된다.

[0053] 구조적 측면에서, 본 발명의 이리듬 착물은 하기 식 (1) 및 (2) 로 표현될 수 있다



[0054]

[0055] L_{act} 은 식 (1) 에서, 광학적으로 활성인 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드 또는 식 (2) 에서, 광학적으로 활성인 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드를 나타낸다. L 는 식 (1) 에서 각각의 경우 동일하거나 상이하며 광학적으로 비활성인 오르토-메탈레이트화된 두자리 리간드를 나타내거나 또는 식 (2) 에서, 광학적으로 비활성인 오르토-메탈레이트화된 두자리 서브 리간드를 나타낸다. 식 (2) 에서 V 는 서브 리간드 L_{act} 및 L 을 서로 공유결합적으로 (covalently) 연결하여 트리포달 여섯자리 리간드를 형성하는 브리징 단위이다. 식 (2) 의 트리포달 착물이 바람직하다.

[0056] 식 (2) 에서의 리간드는 1개의 두자리 서브 리간드 L_{act} 및 2개의 두자리 서브 리간드 L 을 갖는 여섯자리 트리포달 리간드이다. "두자리" (Bidentate) 는 착물에서 특정 서브 리간드가 2개의 배위 자리를 통해 이리듬에 배위 또는 결합되는 것을 의미한다. "트리포달" (Tripodal) 는 리간드가 브릿지 V 에 결합된 3개의 서브 리간드를 갖는 것을 의미한다. 리간드가 3 개의 두자리 서브 리간드를 갖기 때문에, 전반적인 결과는 여섯자리 리간드, 즉 6개의 배위 부위를 통해 이리듬에 배위 또는 결합하는 리간드이다. "두자리 서브 리간드" 라는 표현은 본 출원의 맥락에서, 브릿지가 부재인 경우 L_{act} 및 L 각각이 두자리 리간드일 수 있다는 것을 의미한다. 그러나, 이러한 두자리 리간드로부터 수소 원자의 형식적 추출 (formal abstraction) 및 브릿지에 대한 부착의 결과로서, 이는 더 이상 분리된 리간드가 아니라 이에 따라 발생하는 여섯자리 리간드의 일부이고, 그래서 용어 "서브 리간드"가 이를 위해 사용된다.

[0057] 두자리 오르토-메탈레이트화 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 이후에 설명된다. 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자를 통해 또는 2 개의 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위된다. L_{act} 또는 L 이 2 개의 탄소 원자를 통해 이리듐에 배위되는 경우, 2 개의 탄소 원자 중 하나는 카르벤 탄소 원자이다. 또한, L 은 L_{act} 과 상이한데, L_{act} 은 광학 활성 리간드 또는 서브 리간드인 반면, L 은 광학적으로 비활성이다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 2개의 리간드 또는 서브 리간드 L 은 동일하다.

[0058] 보다 바람직하게는, 각각의 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자를 배위 원자로서 갖는다.

[0059] 또한, 이리듐 및 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 로부터 형성되는 금속 함유 고리 (metallacycle) 가 5원 고리인 경우 또한 바람직하다. 이는 이하에서 도식적으로 나타낸다:

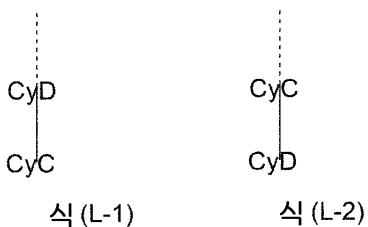


[0060] **5원 고리**

[0061] 여기서 N 은 배위 질소 원자를 나타내고, C 는 배위 탄소 원자를 나타내고, 그리고 도시된 탄소 원자는 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 또는 L 의 원자를 나타낸다.

[0062] 전술한 바와 같이, 구조 단편 $Ir(L)$ 은 광학 활성 리간드 또는 서브 리간드를 갖는 구조 단편 $Ir(L_{act})$ 보다 더 높은 삼중항 에너지를 갖는다. 이는 착물로부터의 방출이 주로 구조 단편 $Ir(L_{act})$ 로부터 나오는 효과를 달성한다.

[0063] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 하기 식 (L-1) 또는 (L-2) 의 구조이고, 여기서 L_{act} 및 L 은 서로 상이하고 2개의 리간드 또는 서브 리간드 L 은 동일하거나 상이할 수 있지만, 바람직하게는 동일하고,



[0064] 식 (L-1)

식 (L-2)

[0065] 식 중, 점선 결합은 식 (2) 의 브릿지 V 에 대한 서브 리간드의 결합을 나타내고 식 (1) 에 대해서는 부재하고, 사용된 다른 기호는 하기와 같다:

[0066] CyC 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 탄소 원자를 통해 금속에 배위하며, 그리고 공유 결합을 통해 CyD 에 결합되는, 치환 또는 비치환 아릴 또는 헤테로아릴기이다;

[0067] CyD 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고 공유 결합을 통해 CyC 에 결합되는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 기이다;

[0068] 동시에, 2 개 이상의 선택적 치환기는 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있고; 선택적 라디칼은 바람직하게는 아래 정의된 R 라디칼로부터 선택된다.

[0069] CyD 는 하전되지 않은 질소 원자 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 배위되고 CyC 는 음이온성 탄소 원자를 통해 배위된다.

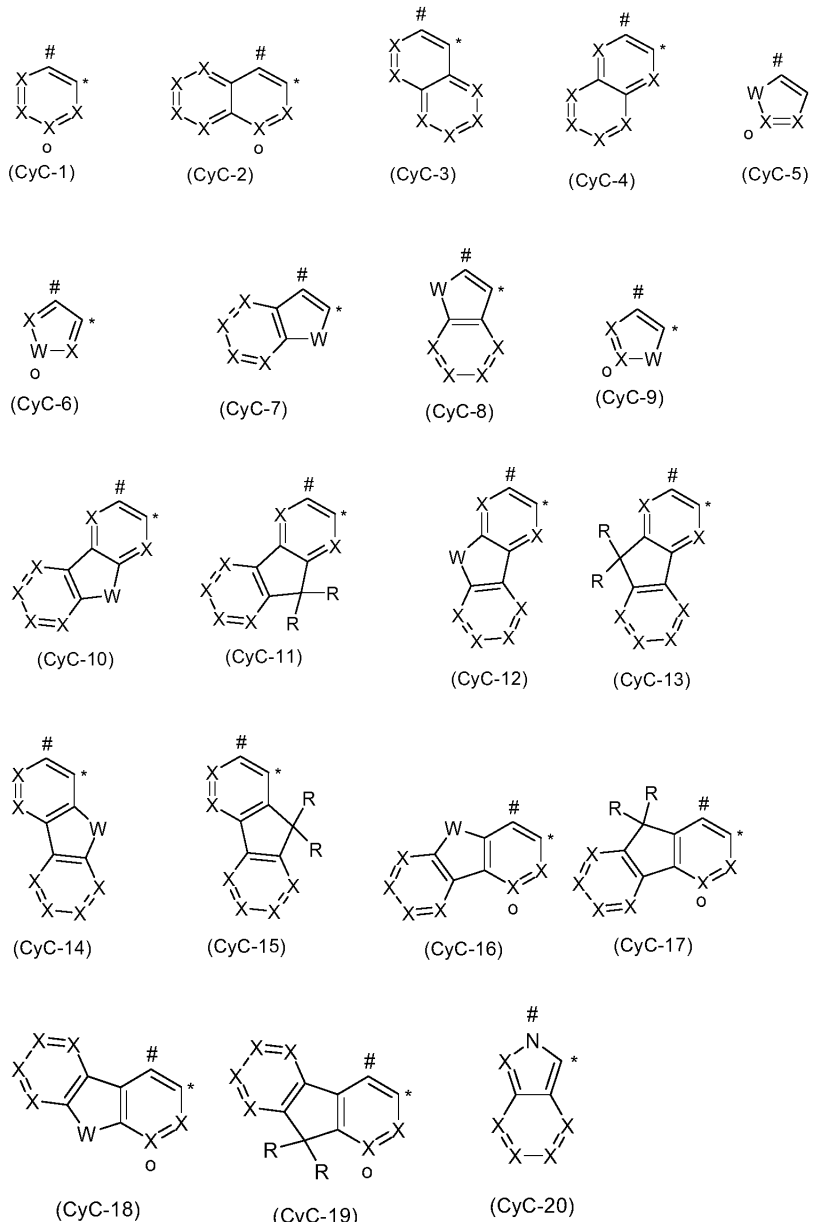
[0070] 치환기 중 2 개 이상, 특히 2 개 이상의 R 라디칼이 함께 고리 시스템을 형성하는 경우, 고리 시스템은 직접 인접한 탄소 원자에 결합된 치환기로부터 형성될 수 있다. 또한, CyC 및 CyD 상의 또는 2개의 CyD 기 상의 치환기가 함께 고리를 형성하는 것이 가능하고, 그 결과 CyC 및 CyD 가 또한 함께 두자리 리간드로서 단일 용합

아릴 또는 헤테로아릴 기를 형성할 수도 있다.

[0071] 바람직하게는, 모든 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 식 (L-1) 의 구조를 갖거나, 모든 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 식 (L-2) 의 구조를 갖는다. L_{act} 은 L 과는 상이하며, 두 개의 서브 리간드 L 은 바람직하게는 동일하다.

[0072] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, CyC 는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자, 더 바람직하게는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자, 가장 바람직하게는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 이는 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 하나 이상의 R 라디칼에 의해 치환될 수도 있고 공유결합을 통해 CyD 에 결합된다.

[0073] CyC 기의 바람직한 실시형태는, CyC 기가 각각의 경우 # 로 나타난 위치에서 CyD 에 결합하고, * 로 나타난 위치에서 이리듐에 배위하는 하기 식 (CyC-1) 내지 (CyC-19) 의 구조이다:



[0075]

[0076] 식 중 사용된 기호들은 다음과 같다:

[0077] X 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, CR 또는 N 이고, 다만, 고리 당 최대 2 개의 기호 X 는 N 이고;

[0078] W 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, NR, O 또는 S 이다;

[0079] R 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, N(R¹)₂, OR¹, SR¹, CN, NO₂, COOR¹, C(=O)N(R¹)₂, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, P(=O)(R¹)₂, S(=O)R¹, S(=O)₂R¹, OSO₂R¹, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (상기 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기는 각 경우에 하나 이상의 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 Si(R¹)₂, C=O, NR¹, O, S 또는 CONR¹ 로 대체될 수 있음), 또는 5 내지 40개 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며; 동시에, 2 개의 R 라디칼은 함께 또한 고리 시스템을 형성할 수도 있고;

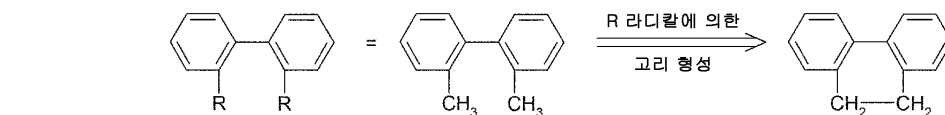
[0080] R¹ 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, OR², SR², CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)R², P(=O)(R²)₂, S(=O)R², S(=O)₂R², OSO₂R², 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기, 또는 2 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 또는 알킬닐 기, 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (여기서 알킬, 알케닐 또는 알킬닐 기는 각 경우에 하나 이상의 R² 라디칼로 치환될 수도 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 Si(R²)₂, C=O, NR², O, S 또는 CONR² 로 대체될 수도 있음), 또는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 하나 이상의 R² 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이고; 동시에, 2개 이상의 R¹ 라디칼은 함께 고리 시스템을 형성할 수도 있다;

[0081] R²는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는, 지방족 유기 라디칼, 특히 히드록카르빌 라디칼이고, 여기서, 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수도 있고;

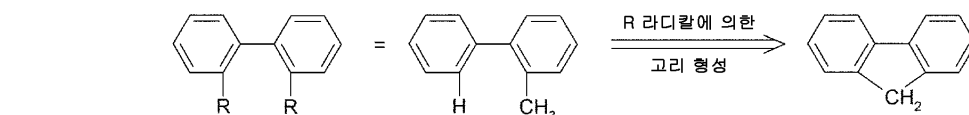
[0082] 단, 식 (2) 에서 브릿지 V 가 CyC 에 결합되는 경우, 하나의 기호 X 는 C 이고 브릿지 V 는 이 탄소 원자에 결합된다. CyC 기가 브릿지 V에 결합되는 경우, 결합은 바람직하게는 위에 나타난 식들에서 "o" 로 표시되는 위치를 통하고, 그래서 그 경우 "o" 로 표시된 기호 X 는 바람직하게는 C 이다. "o" 로 표시된 기호 X 를 함유하지 않는 위에 나타난 구조는, 바람직하게는 브릿지 V에 직접 결합되지 않는데, 이는 브릿지에 대한 이러한 결합이 입체적인 이유로 불리하기 때문이다.

[0083] 2 개의 R 또는 R¹ 라디칼이 함께 고리 시스템을 형성하는 경우, 그것은 단환 또는 다환, 지방족, 헤테로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족일 수도 있다. 이 경우, 함께 고리 시스템을 형성하는 이들 라디칼은 인접할 수 있으며, 이는 이들 라디칼이 동일한 탄소 원자에 또는 서로 직접 결합된 탄소 원자에 결합되거나, 또는 서로 더 멀리 떨어져 있을 수 있음을 의미한다. 서로 직접 결합된 탄소 원자에 대해 결합된 라디칼의 이러한 유형에서의 고리 형성이 바람직하다.

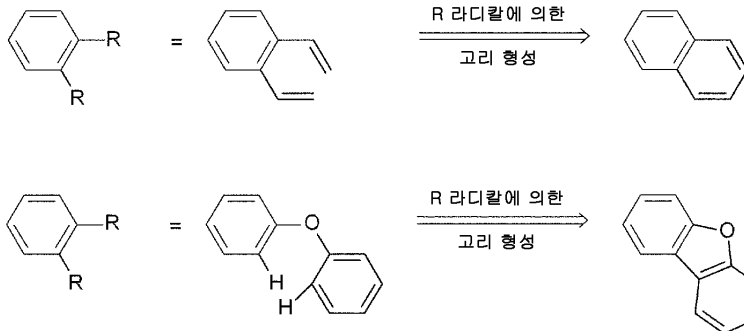
[0084] 2 개 이상의 라디칼이 함께 고리를 형성할 수도 있다는 문구는, 본 상세한 설명의 맥락에서, 특히, 2 개의 라디칼이 2 개의 수소 원자의 형식적 제거와 함께 화학 결합에 의해 서로 연결됨을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이것은 하기의 스킴에 의해 예시된다:



[0086] 추가적으로, 위에 언급된 어구는 또한, 2 개의 라디칼 중 하나가 수소인 경우 제 2 라디칼이 수소 원자가 결합된 위치에 결합하여, 고리를 형성한다는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이는 하기 스킴에 의해 예시될 것이다:



[0088] 또한, 상기 언급된 말은 또한 두 라디칼이 알케닐기인 경우, 라디칼이 함께 고리를 형성하여 융합된 아릴기를 형성함을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 유사하게, 아릴옥시 치환기의 경우 융합된 벤조푸란 기의 형성 및 아릴아미노 치환기의 경우에는 융합된 인돌 기의 형성이 가능하다. 이것은 다음 스킴으로 설명되어야 한다:



[0089]

[0090] 본 발명의 맥락에서의 환형 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기는 단환, 이환 또는 다환 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0091] 본 발명의 맥락에서, 개개의 수소 원자 또는 CH₂ 기가 또한 위에 언급된 기에 의해 대체될 수도 있는 C₁- 내지 C₂₀-알킬기는 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 시클로프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 시클로부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, t-펜틸, 2-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, t-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, 1-메틸시클로펜틸, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-바이시클로[2.2.2]옥틸, 2-바이시클로[2.2.2]옥틸, 2-(2,6-디메틸)옥틸, 3-(3,7-디메틸)옥틸, 아다만틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1-디메틸-n-헥스-1-일, 1,1-디메틸-n-헵트-1-일, 1,1-디메틸-n-옥트-1-일, 1,1-디메틸-n-데크-1-일, 1,1-디메틸-n-도데크-1-일, 1,1-디메틸-n-테트라데크-1-일, 1,1-디메틸-n-헥사데크-1-일, 1,1-디메틸-n-옥타데크-1-일, 1,1-디에틸-n-헥스-1-일, 1,1-디에틸-n-헵트-1-일, 1,1-디에틸-n-옥트-1-일, 1,1-디에틸-n-데크-1-일, 1,1-디에틸-n-도데크-1-일, 1,1-디에틸-n-테트라데크-1-일, 1,1-디에틸-n-헥사데크-1-일, 1,1-디에틸-n-옥타데크-1-일, 1-(n-프로필)시클로헥스-1-일, 1-(n-부틸)시클로헥스-1-일, 1-(n-헥실)시클로헥스-1-일, 1-(n-옥틸)시클로헥스-1-일 및 1-(n-데실)시클로헥스-1-일 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알케닐기는 예를 들어, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐을 의미하는 것으로 이해된다. 알킬닐기는 예를 들어, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 이해된다. OR¹ 기는, 예를 들어 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 이해된다.

[0092] 본 발명의 맥락에서 아릴 기는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 함유하고; 본 발명의 맥락에서 헤테로아릴 기는 2 내지 30 개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며, 다만, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총합은 적어도 5 개이다. 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 여기서, 아릴기 또는 헤테로아릴기는 단순 방향족 고리, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 고리, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 축합된(융합된) 아릴 또는 헤테로아릴기, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것으로 이해된다. 단일 결합에 의해 서로 연결된 방향족 시스템, 예를 들어 바이페닐은, 대조적으로, 아릴 또는 헤테로아릴 기가 아니라 방향족 고리 시스템으로 지칭된다.

[0093] 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템은 고리 시스템에서 6 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 30 개의 탄소 원자를 함유한다. 본 발명의 맥락에서 헤테로방향족 고리 시스템은 고리 시스템에서 2 내지 40 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 30 개의 탄소 원자와 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는데, 다만, 탄소 원자와 헤테로원자의 총합은 적어도 5이다. 헤테로원자들은 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 본 발명의 맥락에서 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 반드시 아릴 또는 헤테로아릴 기만을 함유하는 것이 아니라, 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 비방향족 단위, 예를 들어 탄소, 질소 또는 산소 원자에 의해 연결되는 것도 가능한, 시스템을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이들은 마찬가지로 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 서로 직접 연결된 시스템, 예를 들어, 바이페닐, 테르페닐, 바이피리딘 또는

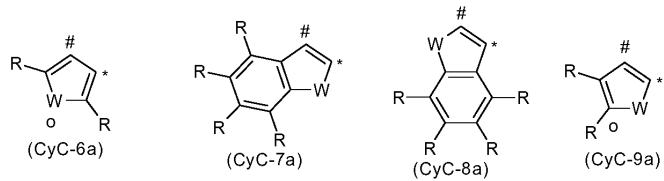
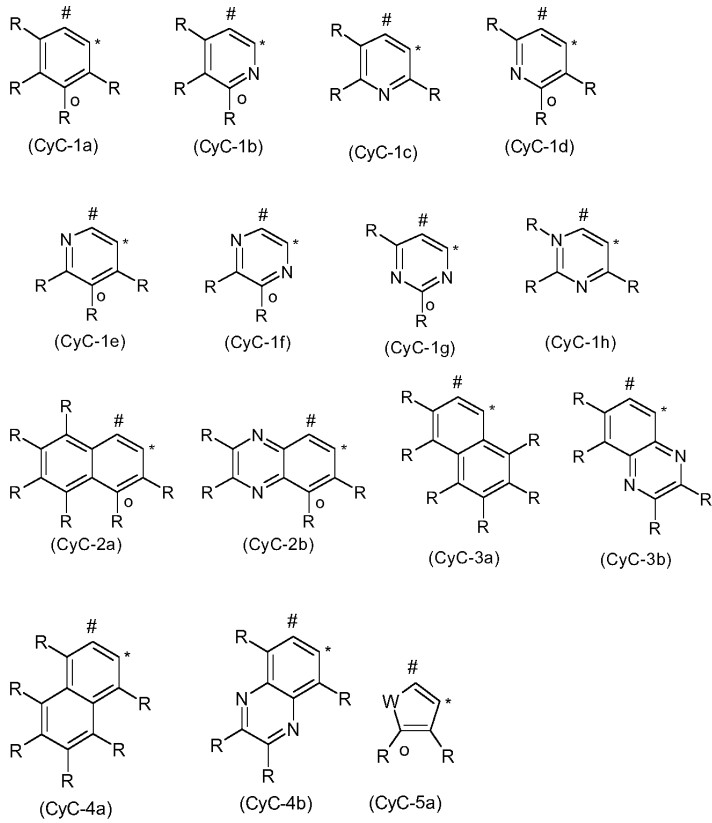
페닐피리딘을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 플루오렌, 9,9'-스피로비플루오렌, 9,9-디아틸플루오렌, 트리아틸아민, 디아틸 에테르, 스틸벤 등과 같은 시스템은 또한 본 발명의 맥락에서 방향족 고리 시스템으로서 간주될 것이며, 2개 이상의 아틸기가 예를 들어 짧은 알킬기에 의해 연결되는 시스템도 마찬가지이다.

바람직한 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 단순 아릴 또는 헤테로아릴 기이며, 2 개 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 서로 직접 연결되는 기이고, 예를 들어 바이페닐 또는 바이피리딘, 그리고 또한 플루오렌 또는 스피로바이플루오렌이다.

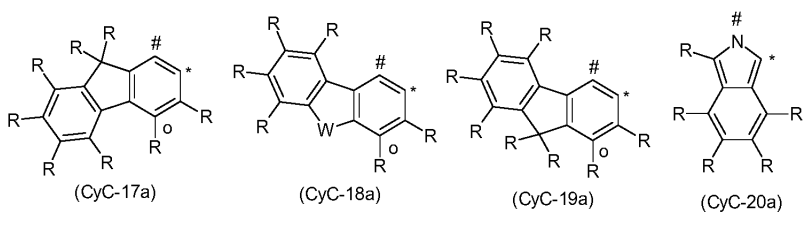
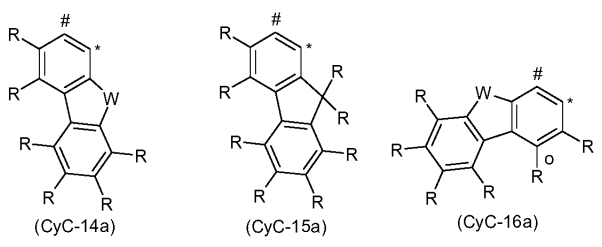
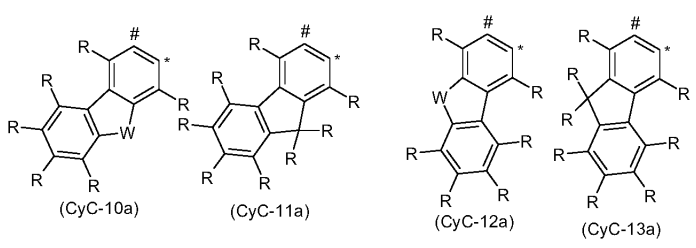
[0094] 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고 또한 각 경우 전술된 R^2 라디칼 또는 하이드로카르빌 라디칼에 의해 치환될 수도 있고, 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 시스템에 연결될 수도 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템은 특히 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페틸렌, 플루오란텐, 나프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 트리페닐렌, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인덴노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-인덴노카르바졸, 시스- 또는 트랜스-인돌로카르바졸, 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, 페난트르이미다졸, 피리드이미다졸, 피라진이미다졸, 퀴놀살린이미다졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 나프트옥사졸, 안트르옥사졸, 페난트르옥사졸, 이소옥사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 헥사아자트리페닐렌, 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-테트라아자페릴렌, 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, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸로부터 유도된 기 또는 이들 시스템의 조합으로부터 유도된 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0095] 바람직하게는, CyC 에서 총 2 개 이하의 기호 X 는 N 이고, 더 바람직하게는 CyC 에서 1 개 이하의 기호 X 는 N 이고, 가장 바람직하게는 모든 기호 X 는 CR 이며, 다만, 식 (2) 의 브릿지 V 가 CyC 에 결합되는 경우, 하나의 기호 X 는 C 이고 브릿지 V 는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0096] 특히 바람직한 CyC 기는 하기 식 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 의 기이다:



[0097]



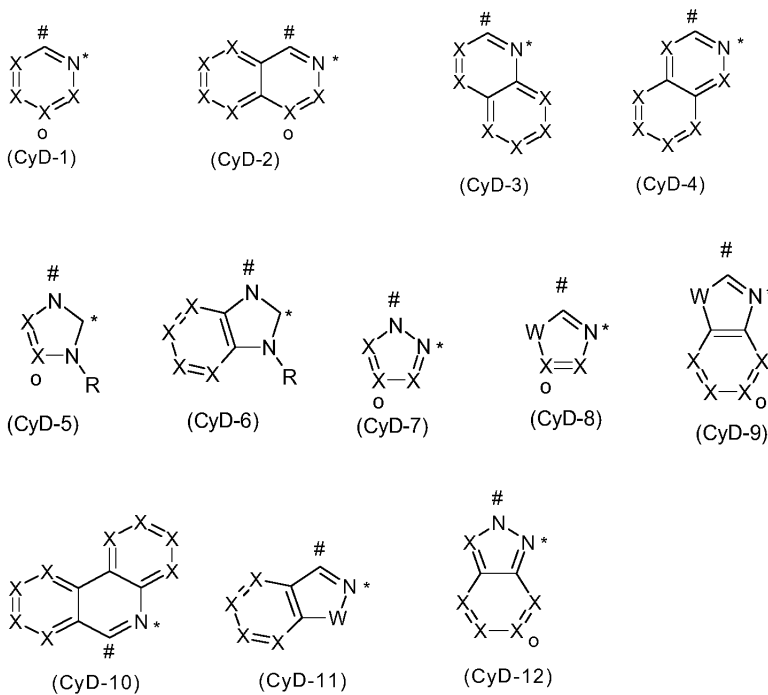
[0098]

[0099] 여기서 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 가지며, 식 (2) 에서 브릿지 V 가 CyC에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 부재하며 브릿지 V 는 대응하는 탄소 원자에 결합된다. CyC 기가 브릿지 V 에 결합되는 경우, 결합은 바람직하게는 위에 도시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통하고, 이에 따라 그 경우 이 위치에서의 R 라디칼은 바람직하게는 부재한다. "o"로 표시된 임의의 탄소 원자를 함유하지 않는 위에 도시된 구조는 바람직하게는 브릿지 V 에 직접 결합되지 않는다.

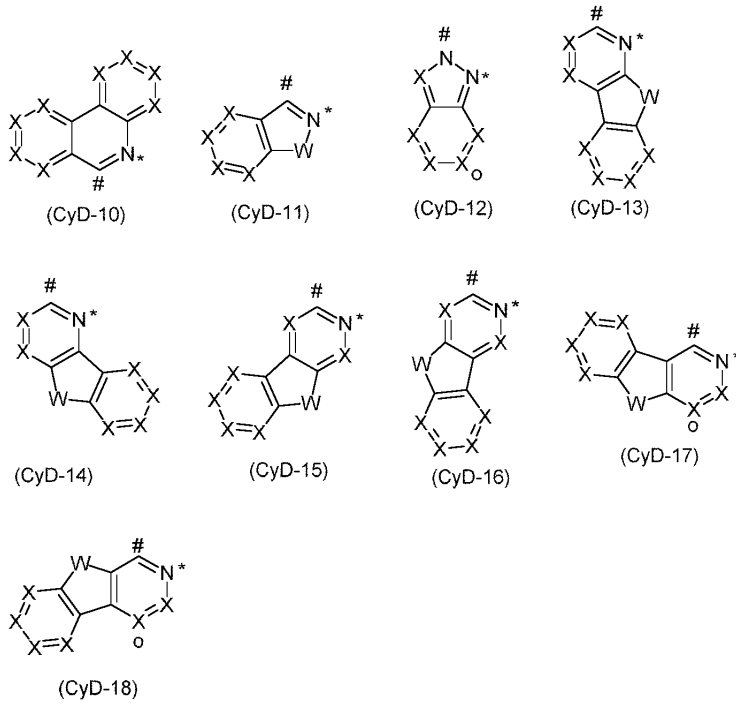
[0100] (CyC-1) 내지 (CyC-19) 기 중에서 바람직한 기는 (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) 및 (CyC-16) 기이며, (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) 및 (CyC-16a) 기가 특히 바람직하다.

[0101] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, CyD 는 5 내지 13 개의 방향족 고리 원자, 더 바람직하게는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기이며, 이는 하전되지 않은 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있고, 공유 결합을 통해 CyC 에 결합된다.

[0102] CyD 기의 바람직한 실시형태는, CyD 기가 각각의 경우 # 로 나타난 위치에서 CyC 에 결합하고, * 로 나타난 위치에서 이리듬에 배위하는 하기 식 (CyD-1) 내지 (CyD-18) 의 구조이고,



[0103]



[0104]

[0105]

식 중, X, W 및 R 는 위에 주어진 정의를 가지며, 다만, 식 (2) 의 브릿지 V 가 CyD 에 결합되는 경우, 하나의 기호 X 는 C 이고, 브릿지 V 는 이 탄소 원자에 결합된다. CyD 기가 브릿지 V에 결합되는 경우, 결합은 바람직하게는 위에 나타낸 식들에서 "o" 로 표시되는 위치를 통하고, 그래서 그 경우 "o" 로 표시된 기호 X 는 바람직하게는 C 이다. "o" 로 표시된 기호 X 를 함유하지 않는 위에 나타낸 구조는, 바람직하게는 브릿지 V에 직접 결합되지 않는데, 이는 브릿지에 대한 이러한 결합이 입체적인 이유로 불리하기 때문이다.

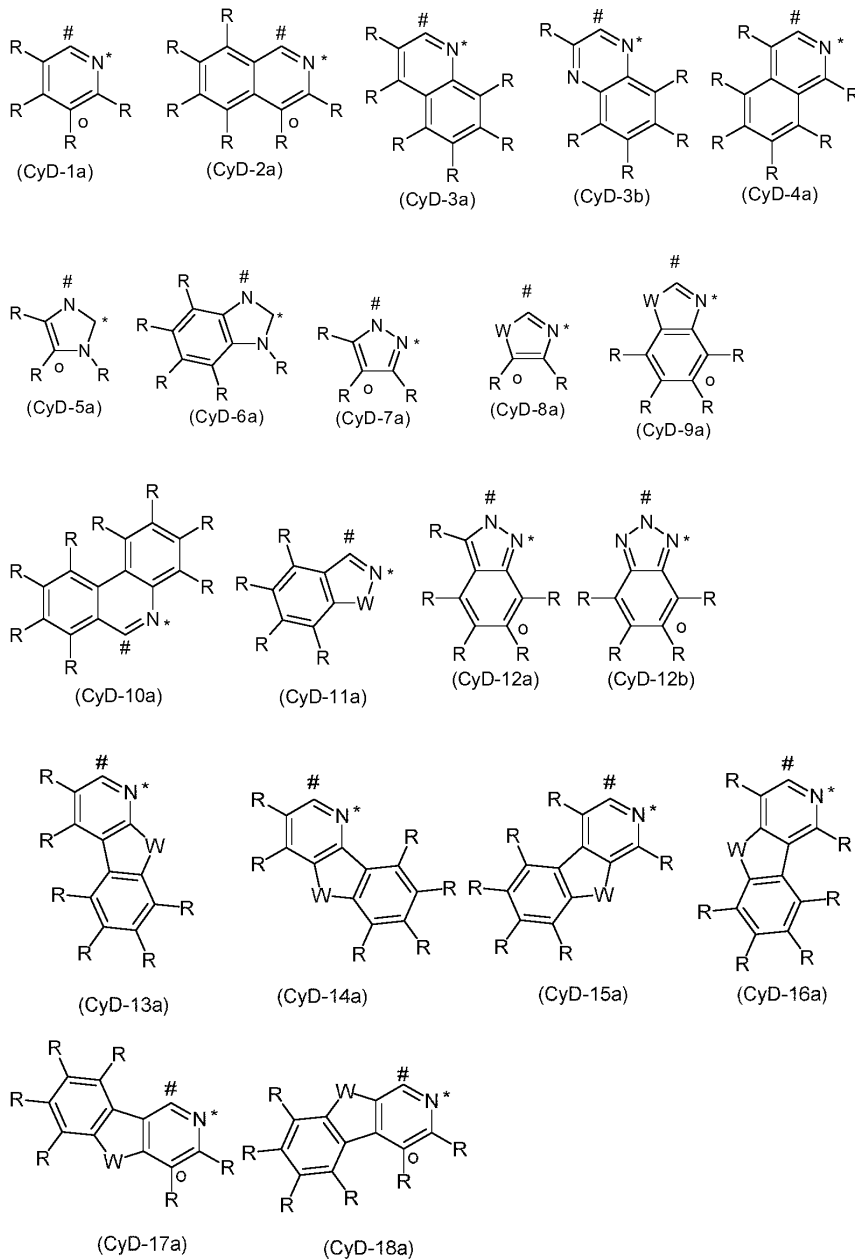
[0106]

이 경우, (CyD-1) 내지 (CyD-4) 및 (CyD-7) 내지 (CyD-18) 기는 하전되지 않은 질소 원자를 통해 이리듬에 배위되고, (CyD-5) 및 (CyD-6) 기는 카르벤 탄소 원자를 통해 이리듬에 배위된다.

[0107]

바람직하게는, CyD 에서 총 2 개 이하의 기호 X 는 N 이고, 더 바람직하게는 CyD 에서 1개 이하의 기호 X 는 N 이고, 특히 바람직하게는 모든 기호 X 는 CR 이며, 다만, 식 (2) 에서 브릿지 V 가 CyD 에 결합되는 경우, 하나의 기호 X 는 C 이고 브릿지 V 는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0108] 특히 바람직한 CyD 기는 하기 식 (CyD-1a) 내지 (CyD-18a) 의 기이다:



[0109]

[0110] 여기서 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 가지며, 식 (2) 에서 브릿지 V 가 CyD 에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 부재하며 브릿지 V 는 대응하는 탄소 원자에 결합된다. CyD 기가 브릿지 V 에 결합되는 경우, 결합은 바람직하게는 위에 도시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통하고, 이에 따라 그 경우 이 위치에서의 R 라디칼은 바람직하게는 부재한다. "o"로 표시된 임의의 탄소 원자를 함유하지 않는 위에 도시된 구조는 바람직하게는 브릿지 V 에 직접 결합되지 않는다.

[0111] (CyD-1) 내지 (CyD-12) 기 중에서 바람직한 기는 (CyD-1), (CyD-2), (CyD-3), (CyD-4), (CyD-5) 및 (CyD-6) 기, 특히 (CyD-1), (CyD-2) 및 (CyD-3) 이며, 특히 (CyD-1a), (CyD-2a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) 및 (CyD-6a) 가 바람직하고, 특히 (CyD-1a), (CyD-2a) 및 (CyD-3a) 가 바람직하다.

[0112] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, CyC 는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고, 동시에 CyD 는 5 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴기이다. 보다 바람직하게, CyC는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 동시에 CyD는 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴기이다. 가장 바람직하게는, CyC 는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, CyD 는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기이다. 동시에, CyC 및 CyD

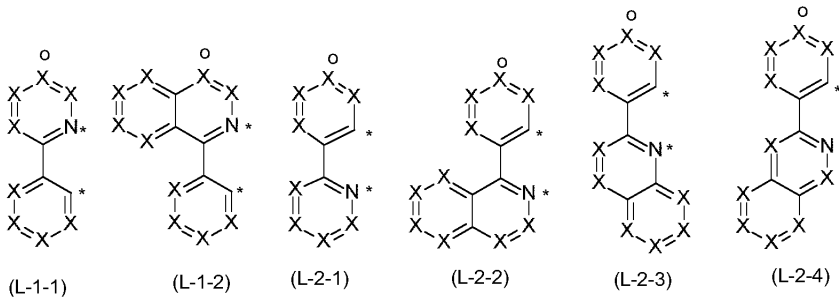
는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수도 있다.

[0113] 위에 언급된 바람직한 기 (CyC-1) 내지 (CyC-20) 및 (CyD-1) 내지 (CyD-18) 는 원하는 바에 따라 서로 조합될 수 있다. 여기서 식 (2) 의 화합물에 대해, CyC 또는 CyD 기 중 적어도 하나는 브릿지 V 에 적합한 링크 부위를 가질 필요가 있으며, 위에 언급된 식에서 적합한 링크 부위는 "o"로 식별된다.

[0114] 위에서 특히 바람직한 것으로 언급된 CyC 및 CyD 기, 즉 식 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 의 기 및 식 (CyD1-a) 내지 (CyD-18a) 의 기가 서로 조합되는 경우 특히 바람직하다.

[0115] (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) 및 (CyC-16) 기, 특히 (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) 및 (CyC-16a) 기 중 하나가 (CyD-1), (CyD-2) 및 (CyD-3) 기 중 하나, 특히 (CyD-1a), (CyD-2a) 및 (CyD-3a) 기 중 하나와 조합되는 경우 매우 특히 바람직하다.

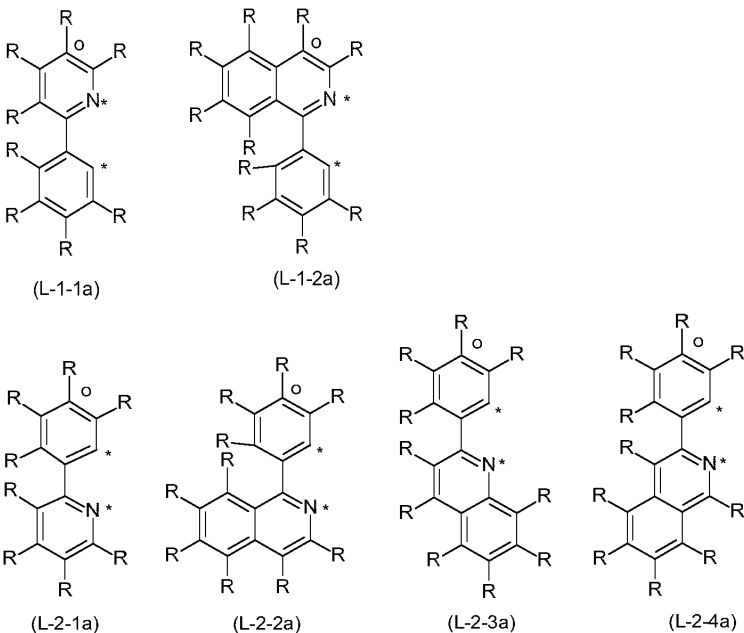
[0116] 바람직한 서브 리간드 (L-1) 는 하기 식 (L-1-1) 및 (L-1-2) 의 구조이고, 바람직한 서브 리간드 (L-2) 는 하기 식 (L-2-1) 내지 (L-2-4) 의 구조이다:



[0117]

[0118] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 갖고 식 (2) 의 화합물에서 "o"는 브릿지 V에 대한 결합의 위치를 나타내며, 이 경우 대응하는 X는 C이다.

[0119] 특히 바람직한 서브 리간드 (L-1) 는 하기 식 (L-1-1a) 및 (L-1-2b) 의 구조이고, 특히 바람직한 서브 리간드 (L-2) 는 하기 식 (L-2-1a) 내지 (L-2-4a) 의 구조이다:

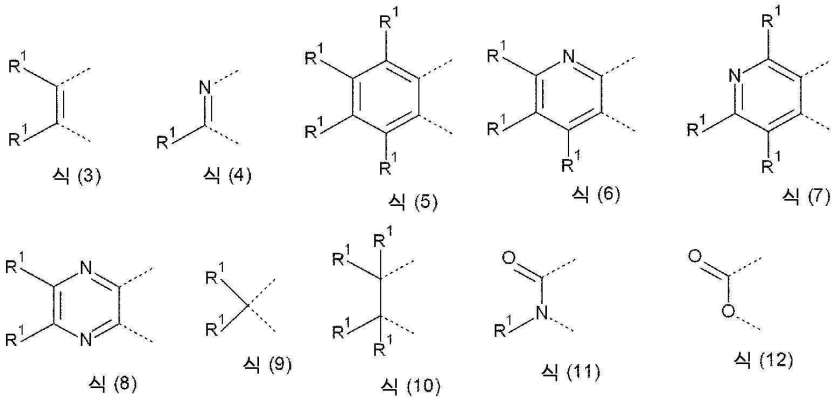


[0120]

[0121] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 갖고 식 (2) 에서 "o"는 브릿지 V에 대한 결합의 위치를 나타내며, 이 경우 대응하는 R 라디칼은 부재한다.

[0122] 하나가 CyC 에 결합되고 다른 하나가 CyD 에 결합되는 2 개의 R 라디칼이 함께 방향족 고리 시스템을 형성할 때, 이것은 브릿지된 리간드 또는 서브 리간드 L¹ 또는 L² 를 낳을 수 있고, 이 경우에 이들 브릿지된 서브 리간드의 일부는 전체적으로 단일의 더 큰 헤테로아릴 기, 예를 들어, 벤조[h]퀴놀린 등을 형성한다. CyC 및

CyD 상의 치환기들 사이의 고리는 바람직하게는 하기 식 (3) 내지 (12) 중 하나의 기에 의해 형성된다:

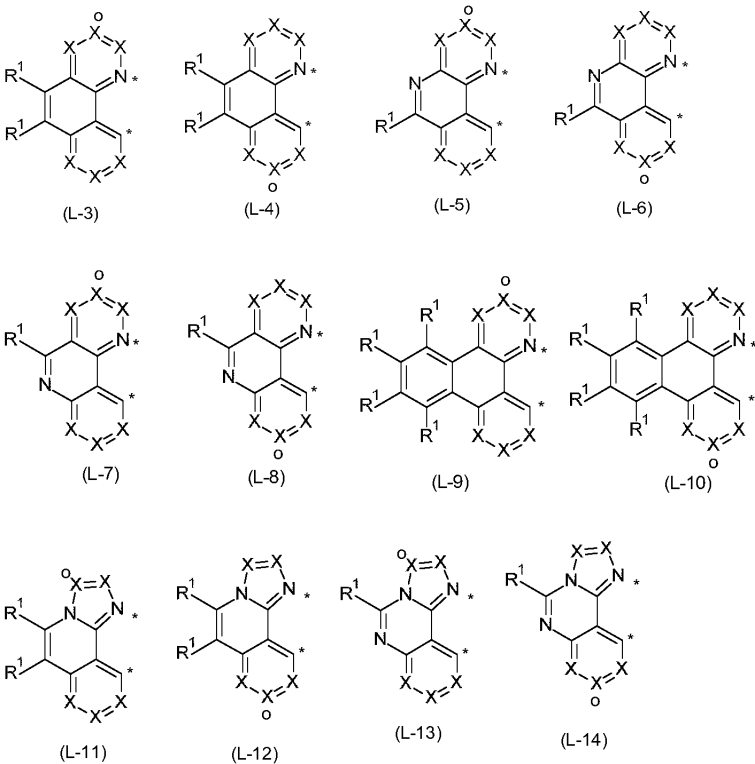


[0123]

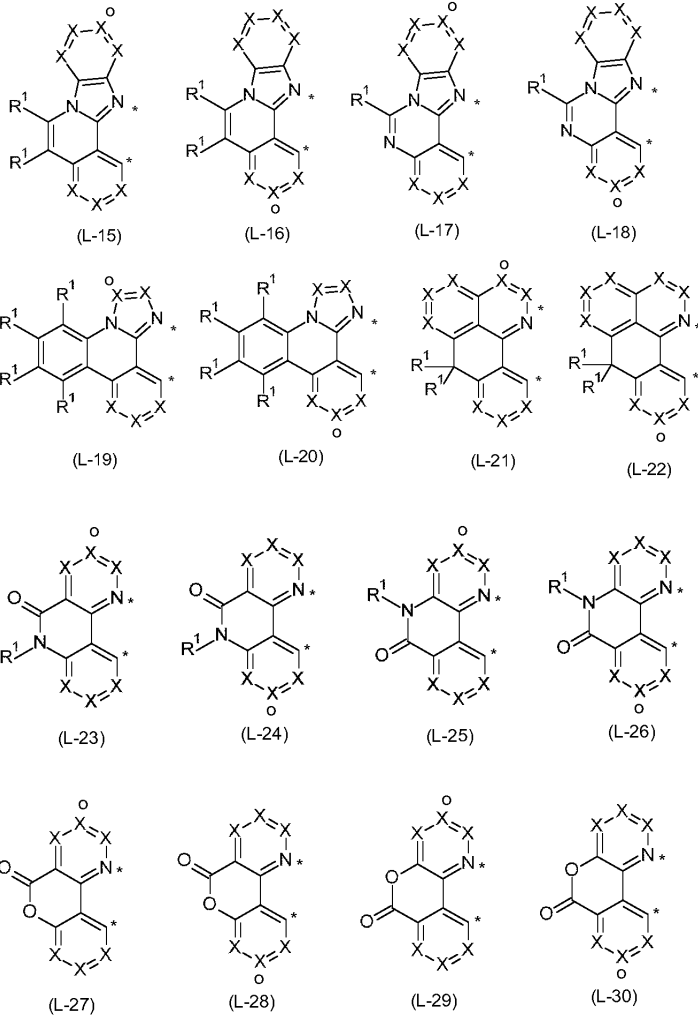
[0124] 식 중 R¹ 은 위에 주어진 정의를 갖고, 점선 결합은 CyC 또는 CyD 에 대한 결합을 나타낸다. 여기서 위에서 언급한 것 중 비대칭 기가 두 가지 방법 중 어느 일방으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 식 (12) 의 기의 경우에, 산소 원자는 CyC기에 결합하고 카르보닐기는 CyD기에 결합할 수도 있거나, 또는 산소 원자는 CyD기에 결합하고 카르보닐기는 CyC 기에 결합할 수도 있다.

[0125] 동시에, 식 (9) 의 기가, 특히 이것이 고리 형성을 초래하여 예를 들어 식 (L-21) 및 (L-22) 로 표시되는 바와 같은 6원 고리를 제공하는 경우에, 바람직하다.

[0126] 상이한 환 상의 2 개의 R 라디칼 사이의 고리 형성을 통해 발생하는 바람직한 리간드는 아래 도시된 식 (L-3) 내지 (L-30) 의 구조이다:



[0127]



[0128]

[0129]

식 중, 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 갖고, 식 (2) 에서 "o" 는 서브 리간드가 V 기에 연결되는 위치를 나타낸다.

[0130]

식 (L-3) 내지 (L-30) 의 리간드, 또는 서브 리간드의 바람직한 실시 형태에서, 총 하나의 기호 X 는 N 이고 다른 기호 X 는 CR 이거나 모든 기호 X 는 CR 이다.

[0131]

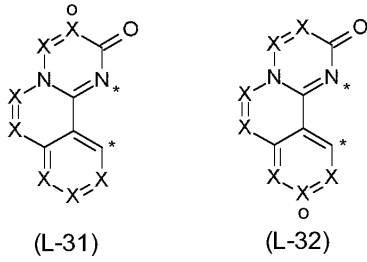
본 발명의 추가의 실시형태에서, 기 (CyC-1) 내지 (CyC-20) 또는 (CyD-1) 내지 (CyD-18) 에서 또는 리간드 또는 서브 리간드 (L-3) 내지 (L-30) 에서, 원자 X 중 하나가 N (이 질소 원자에 인접한 치환기로서 결합된 R 기가 수소 또는 중수소가 아닐 때) 인 경우 바람직하다. 이는 비-배위 질소 원자에 인접하여 결합된 치환기가 바람직하게 수소 또는 중수소가 아닌 R 기인 바람직한 구조 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 또는 (CyD-1a) 내지 (CyD-18a) 에 유사하게 적용된다.

[0132]

이 경우, 이 치환기 R 은 바람직하게는 CF₃, OCF₃, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, OR¹ (여기서 R₁ 은 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기 임), 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 디알킬아미노기 또는 5 내지 10개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택된 기이다. 이들 기는 입체적으로 디맨딩 기 (sterically demanding group) 이다. 또한 바람직하게는, 이 R 라디칼은 인접한 R 라디칼과 환을 형성할 수도 있다.

[0133]

추가적 적합한 두자리 리간드 또는 서브 리간드는 하기 식 (L-31) 또는 (L-32) 의 리간드 또는 서브 리간드이다:

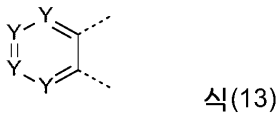


[0134]

[0135] 식 중, R 은 상기 주어진 정의를 갖고, * 는 이리듬에 대한 배위 위치를 나타내고, 식 (2) 에서 “o” 는 V 에 대한 서브 리간드의 링크 위치를 나타내고, 추가의 기호는 다음과 같다:

[0136] X 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, CR 또는 N 이고, 다만, 환 당 1 개 이하의 X 기호가 N 이다.

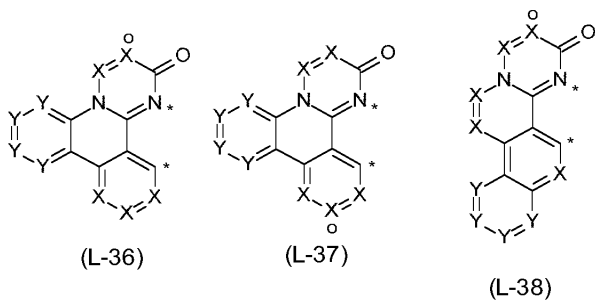
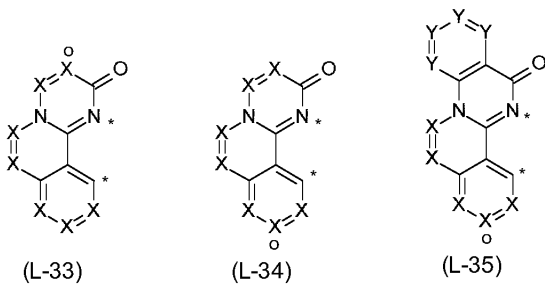
[0137] 리간드 또는 서브 리간드 (L-31) 및 (L-32) 에서 인접한 탄소 원자에 결합되는 2 개의 R 라디칼이 서로 방향족 환을 형성하는 경우에, 이러한 환은 2 개의 인접한 탄소 원자와 함께 바람직하게는 하기 식 (13) 의 구조이다:



[0138]

[0139] 여기서 점선 결합은 리간드 또는 서브 리간드 내에서의 이러한 기의 링크를 나타내고, Y 는 각각의 경우 동일하거나 상이하며, CR¹ 또는 N 이고, 바람직하게는 1 개 이하의 기호 Y 는 N 이다.

[0140] 리간드 또는 서브 리간드 (L-31) 또는 (L-32) 의 바람직한 실시형태에서, 1 개 이하의 그러한 융합된 기가 존재한다. 따라서 리간드 또는 서브 리간드는 바람직하게는 하기 식 (L-33) 내지 (L-38) 의 것이다:

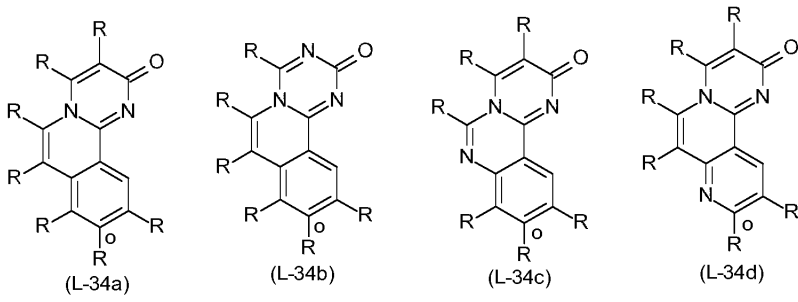
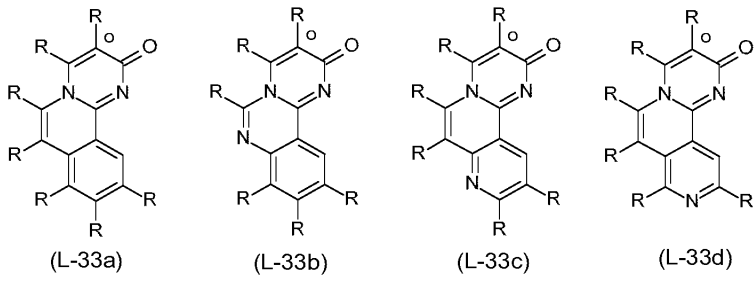


[0141]

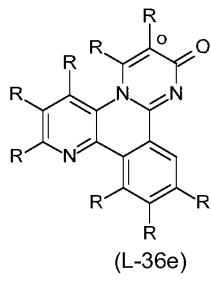
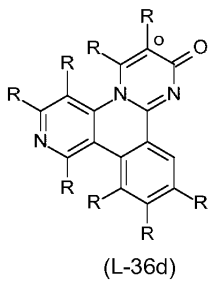
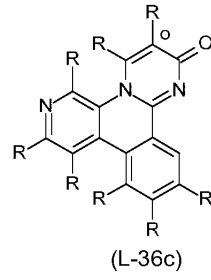
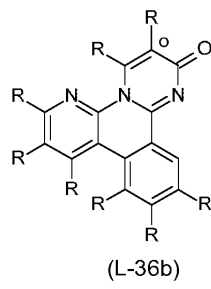
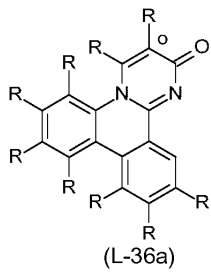
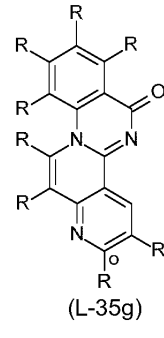
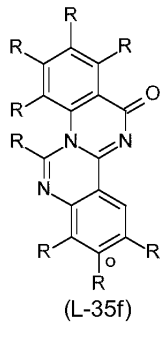
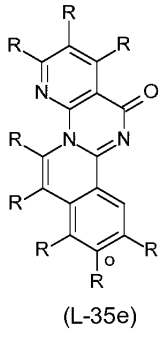
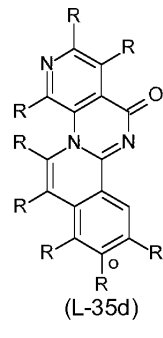
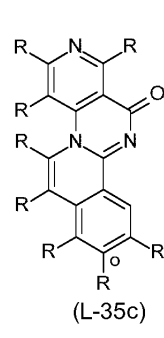
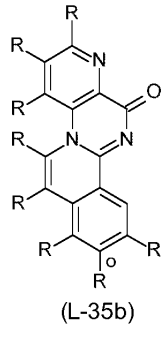
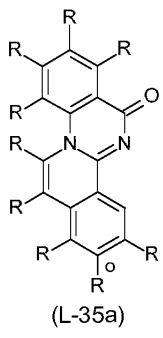
[0142] 식 중, X 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고 CR 또는 N 이지만, R 라디칼은 함께 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템을 형성하지 않고 추가 기호는 위에 주어진 정의를 갖는다.

[0143] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 식 (L-31) 내지 (L-38) 의 리간드 또는 서브 리간드에서, 총 0, 1 또는 2 개의 기호 X 및, 존재하는 경우, Y 는 N 이다. 더 바람직하게는, 총 0 또는 1 개의 기호 X 및, 존재하는 경우, Y 는 N 이다.

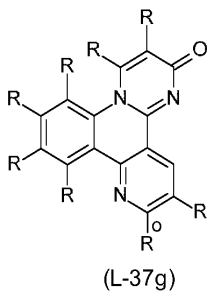
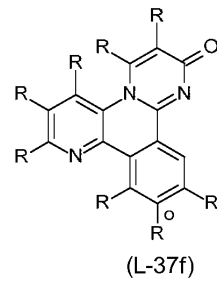
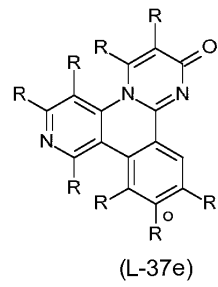
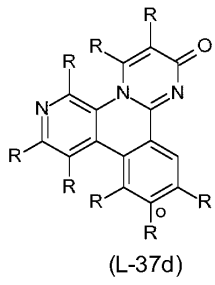
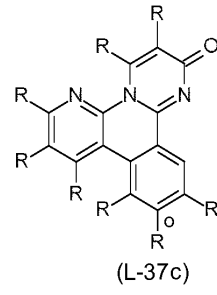
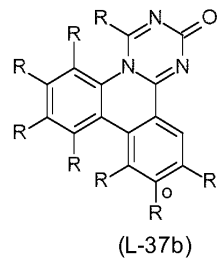
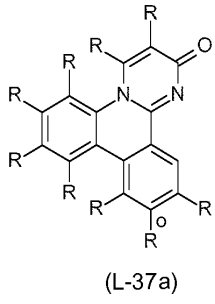
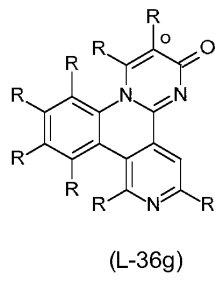
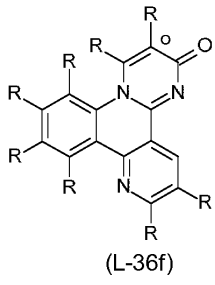
[0144] 식 (L-33) 내지 (L-38) 의 바람직한 실시형태는 하기 식 (L-33a) 내지 (L-38f) 의 구조이다:



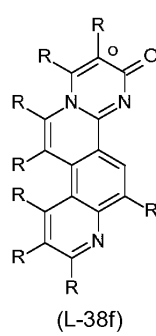
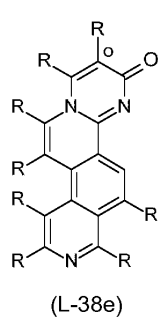
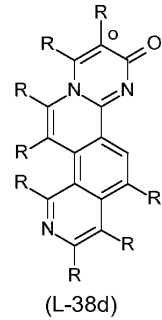
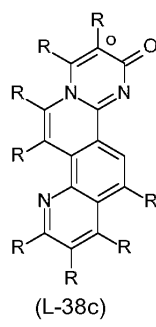
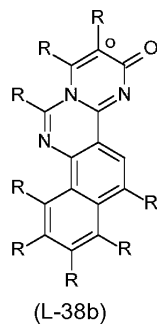
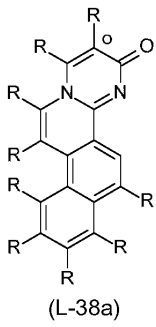
[0145]



[0146]



[0147]



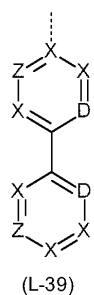
[0148]

[0149] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 정의를 갖고 "o"는 브릿지 V에 대한 링크의 위치를 나타내며, 이 경우 대응하는 R 기는 부재한다.

[0150] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 금속에 대한 배위에 대해 오르토 위치에 있는 X 기는 CR 이다. 이러한 라디칼에서, 금속에 대한 배위에 대해 오르토 위치에서 결합된 R 은 바람직하게는 H, D, F 및 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0151] 본 발명의 추가 실시형태에서, 원자 X 중 하나가 N 이면, 이 질소 원자에 인접하여 결합된 치환기가 H 또는 D 가 아닌 R 기인 경우에 바람직하다 이 경우, 이 치환기 R 은 바람직하게는 CF₃, OCF₃, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, OR¹ (여기서 R₁ 은 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기임), 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기, 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 디알킬아미노기 또는 5 내지 10개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 선택된 기이다. 이들 기는 입체적으로 디맨딩 기 (sterically demanding group) 이다. 또한 바람직하게는, 이 R 라디칼은 인접한 R 라디칼과 환을 형성할 수도 있다.

[0152] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, L_{act} 는, 2개의 D 기를 통해 이리듬에 배위하고, 착물이 식 (2) 의 착물일 때, 점선 결합을 통해 V에 결합되는 하기 식 (L-39) 의 리간드 또는 서브 리간드이고, 이 경우 대응하는 X 는 C 이다:



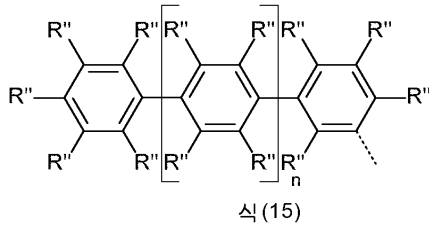
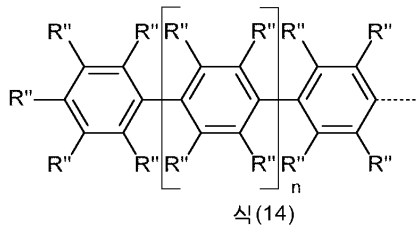
[0153]

[0154] 식 중:

[0155] D 는 C 또는 N 이며, 다만, 하나의 D는 C이고 다른 D 는 N 이고;

[0156] X 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, CR 또는 N 이고;

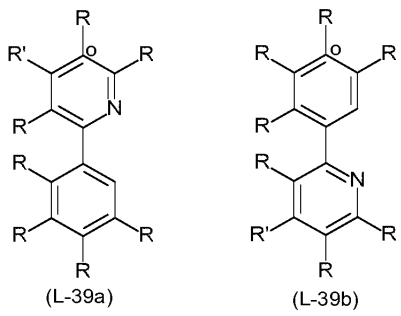
- [0157] Z 는 CR', CR 또는 N 이며, 다만, 정확히 하나의 Z 는 CR' 이고 다른 Z 는 CR 또는 N 이고;
- [0158] 여기서 환 당 최대 하나의 기호 X 또는 Z 는 N 이고;
- [0159] R' 은 하기 식 (14) 또는 (15) 의 기이고;



- [0160]
- [0161] 식 중, 점선 결합은 기의 부착을 나타내고;
- [0162] R'' 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, H, D, F, CN, 하나 이상의 수소 원자가 또한 D 또는 F 에 의해 대체될 수 있는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 또는 하나 이상의 수소 원자가 또한 D 또는 F 로 대체될 수 있는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기, 또는 하나 이상의 수소 원자가 또한 D 또는 F 로 대체될 수 있는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기이고; 동시에, 2 개의 인접한 R'' 라디칼 또는 인접한 페닐기 상의 2 개의 R'' 라디칼도 함께 고리 시스템을 형성할 수 있거나; 또는 인접한 페닐기 상의 2 개의 R''는 C(R¹)₂, NR¹, O 및 S 로부터 선택된 기이며, 그 결과 브릿징 기와 함께 2 개의 페닐 고리는 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜이고, 추가의 R'' 은 위에 정의된 바와 같고;

- [0163] n 은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5 이다.
- [0164] 인접한 페닐기 상에 2 개의 치환기 R'' 에 의한 고리 형성의 경우, 결과는 또한 플루오렌 또는 페난트렌 또는 트리페닐렌일 수도 있다. 마찬가지로, 전술한 바와 같이, 인접 페닐기 상의 2 개의 R'' 이 함께 NR¹, O 및 S 로부터 선택된 기일 수 있고, 그 결과 브릿징 기와 함께 2 개의 페닐 고리는 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜이다.

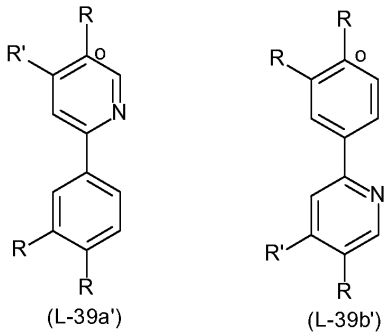
- [0165] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, X 는 각각의 경우에 동일하거나 상이하고 CR 이다. 더욱 바람직하게는, 하나의 Z 기는 CR이고 다른 Z 기는 CR' 이다. 보다 바람직하게는, 식 (L-39) 의 리간드 또는 서브 리간드에 서, X 기는 각각의 경우 동일하거나 상이하고 CR 이고, 동시에 하나의 Z 기는 CR 이고 다른 Z 기는 CR' 이다.
 리간드 또는 서브 리간드 L¹ 는 바람직하게는 하기 식 (L-39a) 또는 (L-39b) 중 하나의 구조를 가지며, 여기서 식 (L-39) 의 폴리포달 구조에 대한 브릿지 V에의 링크는 "o" 로 식별되는 위치를 통해 이루어지며, R 라디칼은 이 위치에서 결합되지 않고,



- [0166]
- 35 -

[0167] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 의미를 갖는다.

[0168] 더 바람직하게는, 식 (L-39) 의 서브 리간드 L 은 하기 식 (L-39a') 또는 (L-39b') 중 하나의 구조를 가지며, 여기서 식 (L-39) 의 폴리포달 구조에 대한 브릿지 V에의 링크는 "o" 로 식별되는 위치를 통해 이루어지며, R 라디칼은 이 위치에서 결합되지 않고,



[0169]

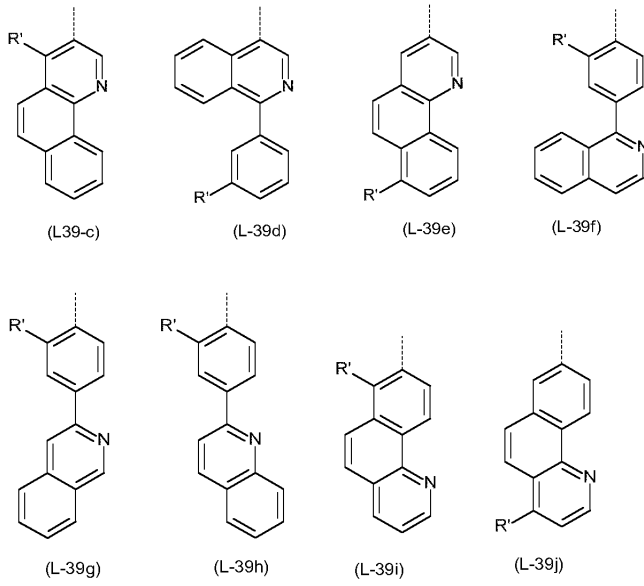
[0170] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 의미를 갖는다.

[0171] 식 (L-39) 또는 식 (L-39a), (L-39b), (L-39a') 및 (L-39d') 의 서브 리간드 L_{act} 의 R 라디칼은 바람직하게는 H, D, CN, OR¹, 1 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기, 또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 또는 2 내지 6개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기 (이들 각각은 하나 이상의 R¹ 라디칼로 치환될 수도 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 R¹ 라디칼로 치환될 수도 있는 페닐 기로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한 여기서, 2개 이상의 인접한 R 라디칼이 함께 고리 시스템을 형성하는 것이 가능하다.

[0172] 이 경우, 오르토 위치에서 배위 원자에 결합된 치환기 R은 바람직하게는 H, D, F 및 메틸, 보다 바람직하게는 H, D 및 메틸, 그리고 특히 H 및 D로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0173] 또한, R' 에 대한 오르토 위치에 있는 모든 치환기 R이 H 또는 D 인 경우 바람직하다.

[0174] 식 (L-39) 의 서브 리간드 L_{act} 에서 R 라디칼이 함께 고리 시스템을 형성할 때, 이는 바람직하게는 지방족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이다. 또한, 서브 리간드 L_{act} 의 2 개의 고리상의 2 개의 R 라디칼 사이의 고리 형성이 바람직하며, 페난트리딘, 또는 여전히 추가의 질소 원자를 함유할 수 있는 페난트리딘을 바람직하게 형성한다. R 라디칼이 함께 헤테로방향족 고리 시스템을 형성할 때, 이는 바람직하게는 퀴놀린, 이소퀴놀린, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 형성하며, 이들 각각은 하나 이상의 R¹ 라디칼로 치환될 수 있고, 여기서 디벤조푸란, 디벤조티오펜 및 카르바졸에서의 개개의 탄소 원자가 또한 N으로 대체될 수 있다. 퀴놀린, 이소퀴놀린, 디벤조푸란 및 아자디벤조푸란이 특히 바람직하다. 여기서 융합된 구조는 임의의 가능한 위치에 결합될 수 있다. 융합된 벤조 기를 갖는 바람직한 서브 리간드 L₁ 은 하기 열거된 식 (L-39c) 내지 (L-39j)의 구조이며, 여기서 식 (L-39) 의 폴리포달 구조에 대한 브릿지 V 에의 링크는 점선에 의해 식별되는 위치를 통해 이루어진다:



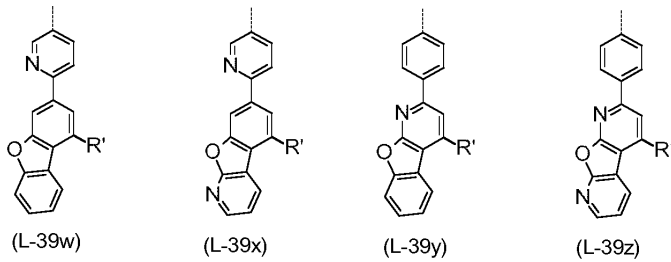
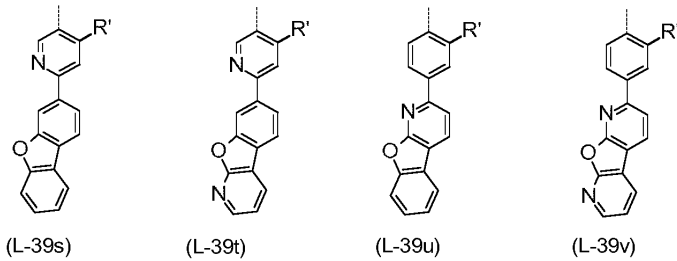
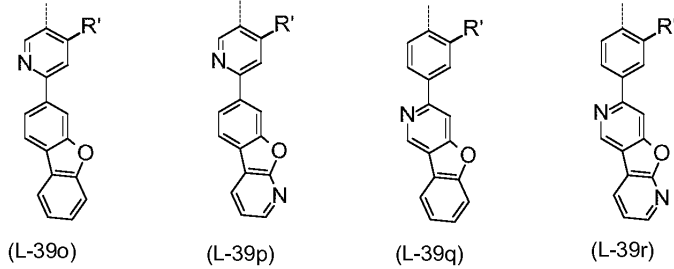
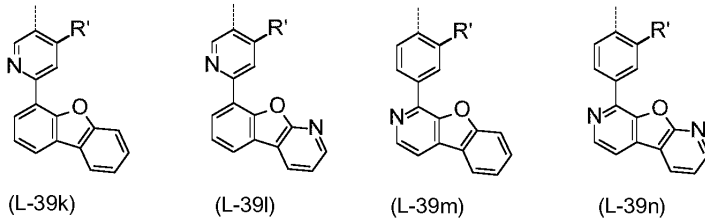
[0175]

[0176]

식에서 리간드는 각각 하나 이상의 추가 R 라디칼에 의해 또한 치환될 수 있고 융합된 구조는 하나 이상의 R¹ 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 바람직하게, 추가 R 또는 R¹ 라디칼이 존재하지 않는다.

[0177]

융합된 벤조푸란 또는 아자벤조푸란 기를 갖는 식 (L-39) 의 바람직한 서브 리간드 L_{act} 는 하기 열거된 식 (L-39k) 내지 (L-39z) 의 구조이며, 여기서 식 (L-39) 의 폴리포달 구조에 대한 브릿지 V 에의 링크는 점선에 의해 식별되는 위치를 통해 이루어지고 R 라디칼은 이 위치에서 결합되지 않고:



[0178]

[0179]

식에서 리간드는 각각 하나 이상의 추가 R 라디칼에 의해 또한 치환될 수 있고 융합된 구조는 하나 이상의 R¹ 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 바람직하게, 추가 R 또는 R¹ 라디칼이 존재하지 않는다. 마찬가지로 이들 구조에서 O가 S 또는 NR¹ 으로 대체되는 것도 가능하다.

[0180]

위에서 설명한 바처럼, R' 는 하기 식 (14) 또는 (15) 의 기이다. 여기서 2개의 기는 단지 식 (14) 의 기가 리간드 또는 서브 리간드 L¹ 에 파라 위치에서 결합되고 식 (15) 의 기가 메타 위치에서 결합된다는 점에서 상이하다.

[0181]

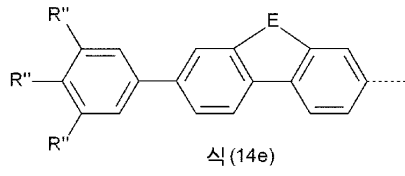
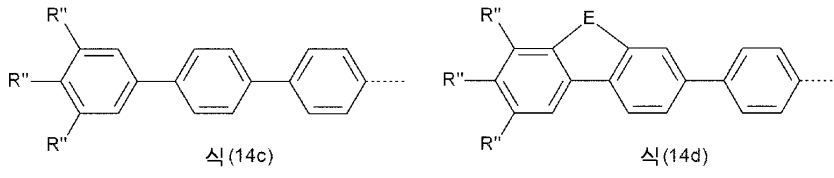
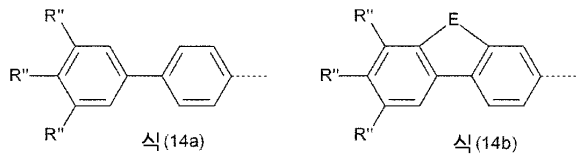
본 발명의 바람직한 실시형태에서, n = 0, 1 또는 2 이고, 바람직하게는 0 또는 1이고, 가장 바람직하게는 0 이다.

[0182]

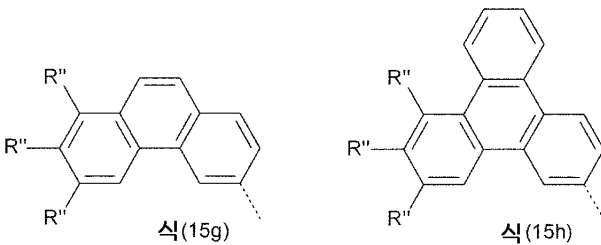
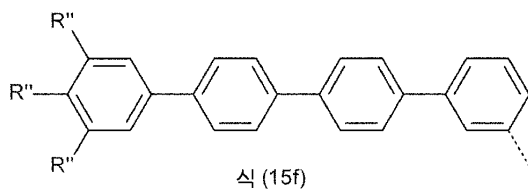
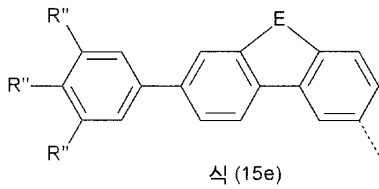
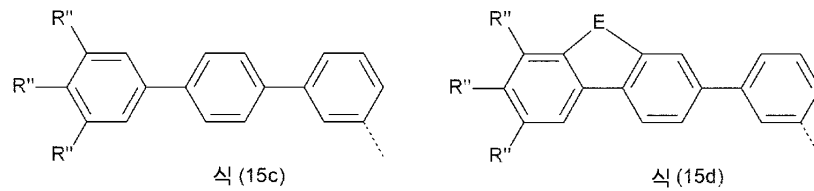
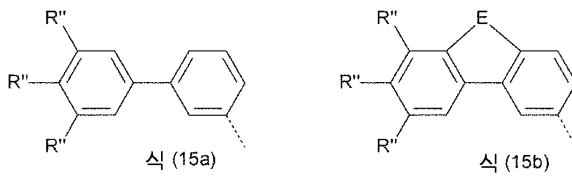
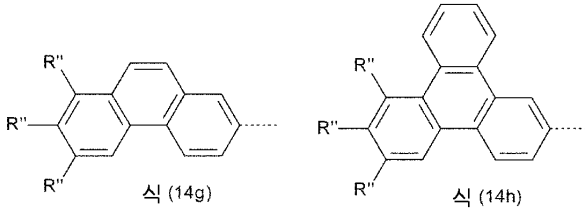
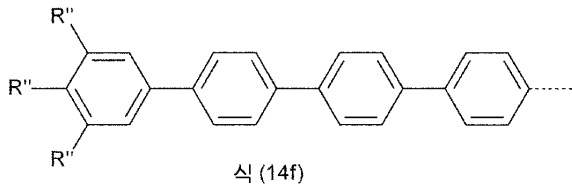
본 발명의 추가의 바람직한 실시형태에서, 식 (14) 또는 (15) 의 기가 페닐피리딘 리간드에 결합되는 탄소 원자에 오르토 위치에서 결합된 2 개의 치환기 R'' 양자 모두는 동일하거나 상이하고 H 또는 D 이다.

[0183]

식 (14) 의 구조의 바람직한 실시형태는 하기 식 (14a) 내지 (14h) 의 구조이고, 그리고 식 (15) 의 구조의 바람직한 실시형태는 식 (15a) 내지 (15h) 의 구조이고:



[0184]



[0185]

[0186]

[0187]

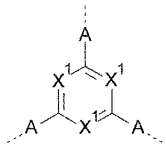
식에서 E 는 $C(R^1)_2$, NR^1 , O 또는 S 이고 사용된 추가 기호는 위에 주어진 정의를 갖는다. 여기서 R^1 은, E = $C(R^1)_2$ 인 경우, 바람직하게 각각의 경우 동일하거나 상이하고 1 내지 6 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 보다 바람직하게는 메틸이다. 또한, E = NR^1 인 경우, R^1 은 5 내지 30

개의 방향족 고리 원자, 바람직하게는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자, 더욱 바람직하게는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템인 것이 바람직하며, 특히 페닐이다.

[0188] 식 (14) 또는 (15) 또는 바람직한 실시형태의 기 상의 바람직한 치환기 R" 는 H, D, CN 및 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 보다 바람직하게는 H, D 또는 메틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0189] 식 (2) 의 착물은 트리포달 여섯자리 리간드를 갖는 착물이며, 여기서 3개의 서브 리간드 L_{act} 및 L 은 브릿징 단위 V에 의해 서로 공유 결합된다. 이들은 식 (1) 의 착물에 비해 서브 리간드 L_{act} 및 L 의 공유 결합을 통해 더 높은 안정성을 갖는다는 이점이 있다.

[0190] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 브릿징 단위 V 는 하기 식 (16) 의 기이고, 여기서 점선 결합은 서브 리간드 L_{act} 및 L 의 링크 위치를 나타낸다:



식 (16)

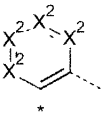
[0191]

[0192] 식 중:

[0193] X¹ 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, CR 또는 N 이다;

[0194] X² 은 각각의 경우 동일하거나 상이하며, CR 또는 N 이다;

[0195] A 은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, CR₂-CR₂, CR₂-O, CR₂-NR, C(=O)-O, C(=O)-NR 또는 하기 식 (17) 의 기이고:



식 (17)

[0196]

[0197] 식 중, 점선 결합은 각 경우에 이러한 구조에의 두자리 서브 리간드 L_{act} 또는 L 의 결합 위치를 나타내고, * 는 중심 3가 아틸 또는 헤테로아틸 기에의 식 (17) 의 단위의 링크 위치를 나타낸다.

[0198] X² = CR인 경우 식 (17) 의 기에서 바람직한 치환기는 위에 기재된 치환기 R 로부터 선택된다.

[0199] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, A 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고 CR₂-CR₂ 또는 하기 식 (17) 의 기이다. 여기서는 하기 실시 형태가 바람직하다:

[0200] - 3개의 A 기 모두는 식 (17) 의 동일한 기이거나;

[0201] - 2개의 A 기는 식 (17) 의 동일한 기이고 제 3 A 기는 CR₂-CR₂ 이거나;

[0202] - 1개의 A 기는 식 (17) 의 기이고, 2개의 다른 A 기는 동일한 CR₂-CR₂ 기이거나; 또는

[0203] - 모든 3개의 A 기는 동일한 CR₂-CR₂ 기이다.

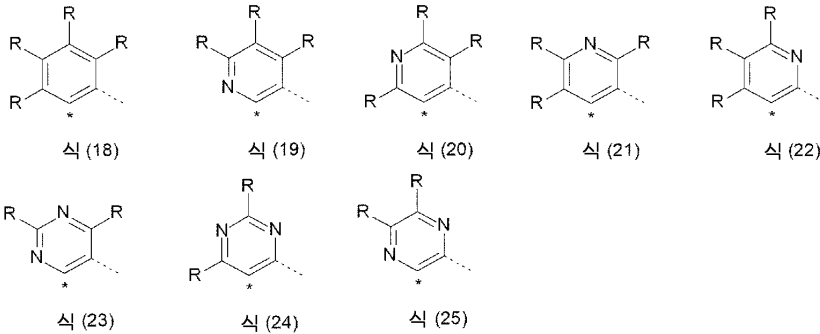
[0204] 여기서 "식 (17) 의 동일한 기" 라는 것은 이들 기가 모두 동일한 베이스 골격 및 동일한 치환을 갖는다는 것을 의미한다. 또한 "동일한 CR₂-CR₂ 기" 는 이들 기가 모두 동일한 치환을 갖는다는 것을 의미한다.

[0205] A 가 CR₂-CR₂ 일 때, R 은 바람직하게는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H 또는 D, 보다 바람직하게는 H 이다.

[0206] 식 (17) 의 기는 방향족 또는 헤테로방향족 6원 고리이다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 식 (17) 의

기는 아릴 또는 헤테로아릴 기에 1 개 이하의 헤테로원자를 포함한다. 이것은, 이러한 기에 결합되는 임의의 치환기가 또한 헤테로원자를 포함할 수 없다는 것을 의미하는 것은 아니다. 또한, 이러한 정의는, 치환기에 의한 고리 형성이 예를 들어 나프탈렌, 벤즈이미다졸 등과 같은 융합 방향족 또는 헤테로방향족 구조를 야기하지 않는다는 것을 의미하는 것은 아니다. 식 (17)의 기는 바람직하게는 벤젠, 피리딘, 피리미딘, 피라진 및 피리다진으로부터 선택된다.

[0207] 식 (17)의 기의 바람직한 실시형태는 하기 식 (18) 내지 (25)의 구조이다:



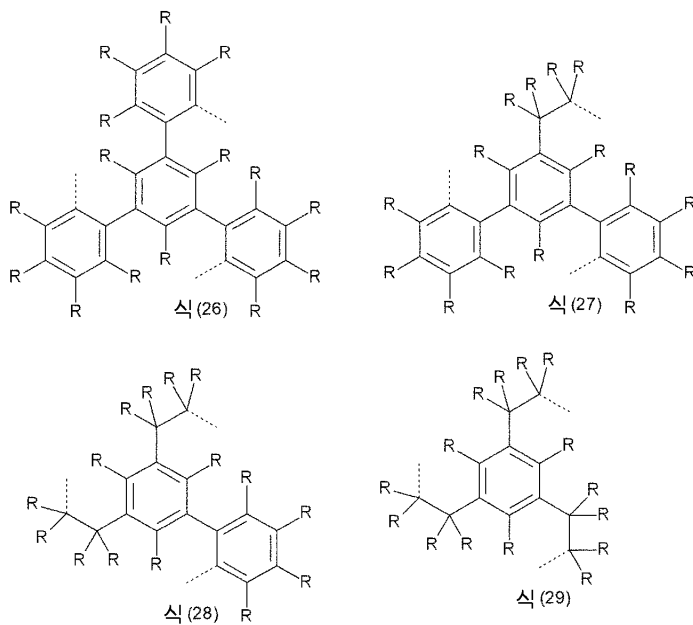
[0208]

[0209] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 의미를 갖는다.

[0210] 식 (18) 내지 (22)의 선택적 치환된 6원 방향족 고리 및 6원 헤테로방향족 고리가 특히 바람직하다. 매우 특히 바람직한 것은 오르토-페닐렌, 즉 식 (18)의 기이다.

[0211] 동시에, 또한 치환기의 설명에서 위에 자세히 나타낸 바와 같이, 또한 인접 치환기는 함께 고리 시스템을 형성할 수 있어, 융합 아릴 및 헤테로아릴 기, 예를 들어 나프탈렌, 퀴놀린, 벤즈이미다졸, 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜을 비롯한 융합 구조가 형성될 수 있다.

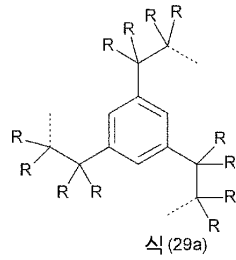
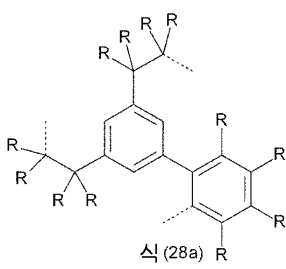
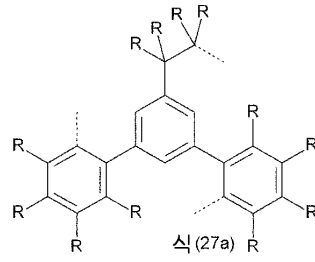
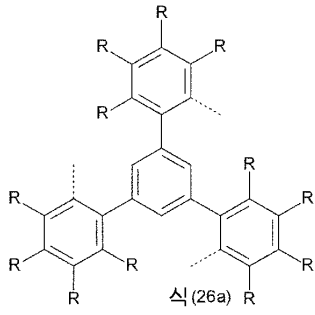
[0212] 이하에, 다리목 (bridgehead) V, 즉 식 (16)의 구조의 바람직한 실시형태가 언급된다. 식 (16)의 기의 바람직한 실시형태는 하기 식 (26) 내지 (29)의 구조이다:



[0213]

[0214] 식중 사용된 기호는 위에 주어진 의미를 갖는다.

[0215] 보다 바람직하게는, 식 (26) 내지 (29)의 중심 고리에서 모든 치환기 R은 H이고, 따라서 구조는 바람직하게는 식 (26a) 내지 (29a)로부터 선택되고



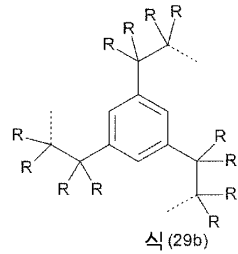
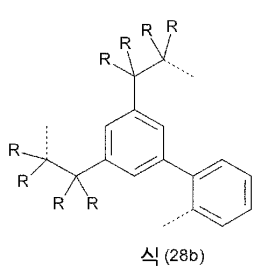
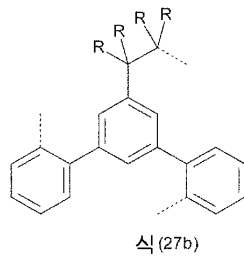
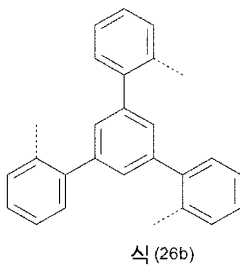
[0216]

[0217]

식중 사용된 기호는 위에 주어진 의미를 갖는다.

[0218]

보다 바람직하게, 식 (26) 내지 (29) 의 기는 하기 식 (26b) 내지 (29b) 의 구조로부터 선택된다:

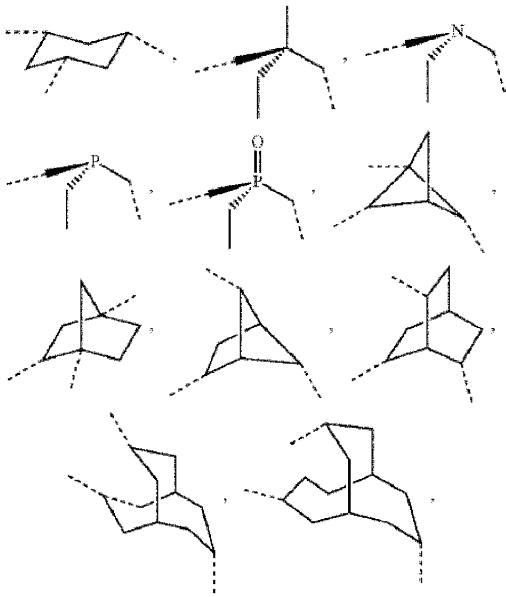


[0219]

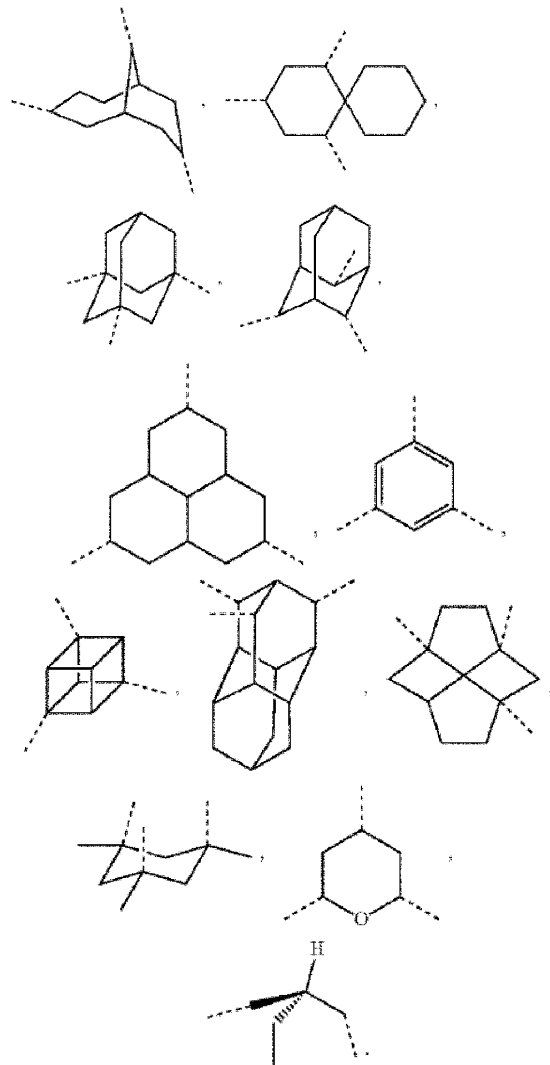
[0220]

여기서 R 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고 H 또는 D, 바람직하게는 H 이다.

[0221] 적합한 다리목 V 의 추가 예는 아래에 나타낸 구조이다:



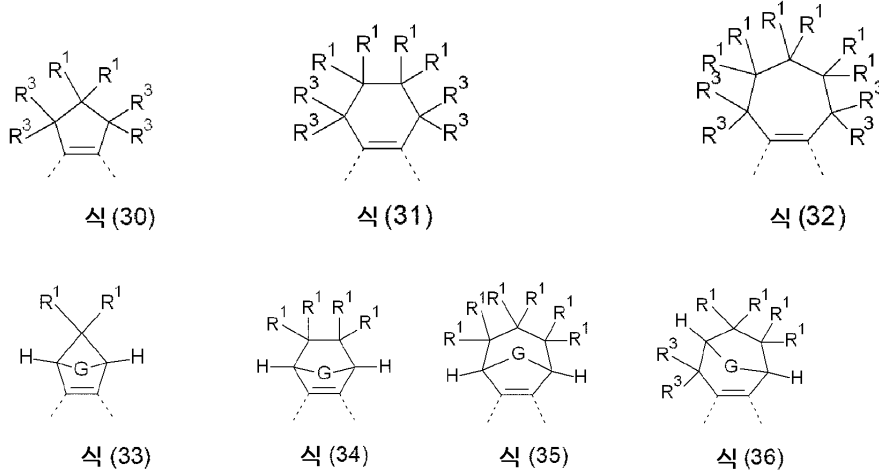
[0222]



[0223]

[0224] 상술한 서브 리간드 L_{act} 및/또는 L 상에, 뿐만 아니라 식 (16) 의 구조에서의, 즉 식 (17) 의 구조에서의 2가 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기 상에 존재할 수 있는 바람직한 치환기의 설명이 이어진다.

[0225] 본 발명의 더욱 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 금속 착물은 인접 탄소 원자에 결합되고 함께 이하 기재된 식 중 하나에 따른 지방족 고리를 형성하는 2 개의 R 치환기 또는 2 개의 R¹ 치환기를 함유한다. 이러한 경우, 이러한 지방족 고리를 형성하는 2 개의 R 치환기는 식 (16) 의 브릿지 상에 및/또는 하나 이상의 두자리 서브 리간드 상에 존재할 수 있다. 2 개의 R 치환기 또는 2 개의 R¹ 치환기에 의한 고리 형성에 의해 형성되는 지방족 고리는 바람직하게는 하기 식 (30) 내지 (36) 중 하나에 의해 기재된다:



[0226]

[0227] 식 중 R¹ 및 R² 는 위에서 주어진 정의를 가지며, 점선 결합은 리간드에서 2개의 탄소 원자의 부착을 나타내며, 또한:

[0228] G 는, 1, 2 또는 3 개의 탄소 원자를 갖고 하나 이상의 R² 라디칼로 치환될 수도 있는 알킬렌 기, -CR²=CR²- 또는 5 또는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 R² 라디칼로 치환될 수도 있는 오르토-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기이다;

[0229] R³ 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, F, OR², 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬기이고 (여기서 알킬 기는 각 경우에 하나 이상의 R² 라디칼에 의해 치환될 수도 있고, 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, C=O, NR², O, S 또는 CONR² 로 치환될 수도 있음), 또는 5 또는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖고 각 경우에 하나 이상의 R² 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 아릴 또는 헤테로아릴기이고; 동시에, 동일한 탄소 원자에 결합된 2 개의 R³ 라디칼은 함께 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성하여 스피로 시스템을 형성할 수도 있고; 또한 인접한 R 또는 R¹ 라디칼과 R³ 은 지방족 고리 시스템을 형성할 수도 있다.

[0230] 식 (30) 내지 식 (36) 의 전술한 구조 및 바람직한 것으로 지정된 이들 구조의 추가 실시형태에서, 이중 결합은 2 개의 탄소 원자 사이에서 형식적 의미로 도시된다. 이것은 이들 2 개의 탄소 원자가 방향족 또는 헤테로 방향족 시스템에 포함되어 이들 2 개의 탄소 원자 사이의 결합이 단일 결합의 결합 수준과 이중 결합의 결합 수준 사이에서 형식적으로 있는 경우 화학적 구조를 단순화한 것이다.

[0231] 식 (30) 내지 (36) 의 기의 바람직한 실시 형태는 특허 출원 WO 2014/023377, WO 2015/104045 및 WO 2015/117718 에서 찾아볼 수 있다.

[0232] R 라디칼이 두자리 리간드 또는 서브 리간드 L_{act} 또는 L 내에서 또는 바람직한 실시형태 또는 식 (16) 내에서 결합된 식 (17) 의 2가 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기 내에서 결합되는 경우, 이들 R 라디칼은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 바람직하게는 H, D, F, Br, I, N(R¹)₂, CN, Si(R¹)₃, B(OR¹)₂, C(=O)R¹, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (여기서, 알킬 또는 알케닐 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R¹ 라디칼에 의

해 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼에 의해 치환될 수 있는 페닐기, 또는 5 또는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼에 의해 치환될 수 있는 헤테로아릴 기로 이루어지는 군으로부터 선택되고; 동시에, 2 개의 인접한 R 라디칼은 함께 또는 R^1 과 함께 R 은 또한 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수도 있다. 더욱 바람직하게는, 이들 R 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^1)_2$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (여기서 하나 이상의 수소 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼에 의해 치환될 수 있는 페닐기, 또는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 비방향족 R^1 라디칼에 의해 치환될 수 있는 헤테로아릴 기로 이루어지는 군으로부터 선택되며; 동시에 2 개의 인접한 R 라디칼은 함께 또는 R^1 과 함께 R 은 또한 단환 또는 다환의, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있다.

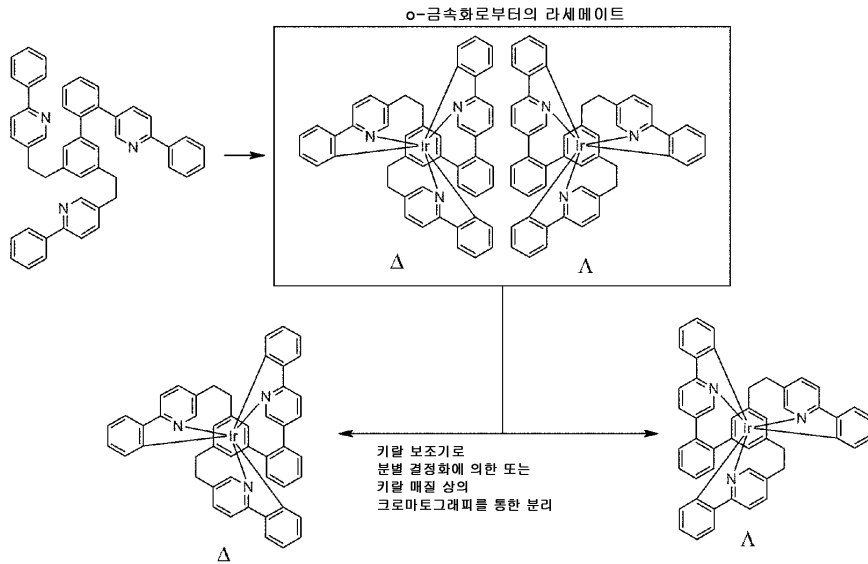
[0233] R 에 결합된 바람직한 R^1 라디칼은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (여기서, 알킬 기는 각 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 페닐 기, 또는 5 또는 6개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 헤테로아릴 기이고; 동시에, 2개 이상의 인접한 R^1 라디칼은 함께 단환 또는 다환 지방족 고리 시스템을 형성할 수도 있다. R 에 결합된 특히 바람직한 R^1 라디칼은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, F, CN, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 알킬 기, 또는 3 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 환형 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수 있음), 또는 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 페닐 기, 또는 5 또는 6개의 방향족 고리 원자를 갖고 하나 이상의 R^2 라디칼에 의해 치환될 수도 있는 헤테로아릴 기이고; 동시에, 둘 이상의 인접한 R^1 라디칼은 함께 단환 또는 다환 지방족 고리 시스템을 형성할 수도 있다.

[0234] 바람직한 R^2 라디칼은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, H, F 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 하이드로카르빌 라디칼 또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 하이드로카르빌 라디칼이고; 동시에, 2 개 이상의 R^2 치환기가 함께 단환 또는 다환 지방족 고리 시스템을 또한 형성할 수도 있다.

[0235] 상기 언급된 바람직한 실시형태는 청구항 1의 범위 내에 바람직한 것으로 서로 조합될 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 상기 언급된 바람직한 실시형태는 동시에 적용된다.

[0236] 본 발명의 이리듐 착물은 키랄 구조이다. IrL_2L' 또는 $IrLL'L''$ 유형의 두자리 서브 리간드의 이중 착물 및 트리포달 착물 양자 모두는 C_1 대칭을 갖는다. 착물의 트리포달 리간드가 추가로 또한 키랄이거나 또는 3개의 상이한 서브 리간드를 포함하는 경우 (3개의 상이한 서브 리간드를 갖는, 즉 $IrLL'L''$ 유형의 이중 착물의 경우에 유사하게), 부분입체 이성질체의 형성 및 여러 쌍의 거울상 이성질체가 가능하다. 이 경우, 본 발명의 착물은 상이한 부분입체 이성질체 또는 대응하는 라세메이트 (racemate) 의 혼합물 및 개개의 단리된 부분입체 이성질체 또는 거울상 이성질체 양자 모두를 포함한다.

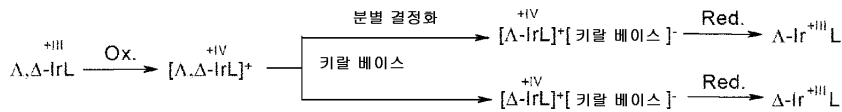
[0237] 입체화학적 관계는 이하에서 트리포달 착물의 예를 사용하여 설명되지만, IrL_2L' 또는 $IrLL'L''$ 유형의 두 자리 서브 리간드의 이중 착물과 완전히 유사한 방식으로도 적용 가능하다. 명확성을 위해, 착물은 본 발명의 착물이 아니라; 대신, 단순 비치환된 폴리포달 착물을 사용하여 상황을 설명하지만, 본 발명의 착물에도 동일하게 적용 가능하다. 2 개의 동일한 서브 리간드를 갖는 트리포달 리간드가 오르토-메탈레이트화에서 사용되는 경우, 수득되는 것은 전형적으로 C_1 -대칭 착물, 즉 Δ 및 Λ 거울상 이성질체의 라세믹 혼합물이다. 이들은 표준 방법 (키랄 재료/칼럼 상에서의 크로마토그래피 또는 결정화에 의해 광학적 해상) 에 의해 분리될 수도 있다.



[0238]

[0239] 부분입체 이성질체 염 쌍의 분별 결정화를 통한 광학적 해상은 통상적 방법에 의해 실행될 수 있다. 이러한 목적에 대한 한 가지 옵션은, 이하 도식적으로 나타낸 바와 같이, 비하전된 Ir(III) 착물을 산화시키고 (예를 들어 과산화물 또는 H₂O₂ 를 사용하거나 전기화학적 수단에 의한), 이에 따라 생성된 양이온성 Ir(IV) 착물에 거울상 이성질체적으로 순수한 1가 음이온성 염기 (monoanionic base) (키랄 염기 (chiral base)) 의 염을 첨가하고, 이에 따라 생성된 부분입체 이성질체 염을 분별 결정화에 의해 분리하고, 이후 이를 환원제 (예를 들어, 아연, 히드라진 히드레이트, 아스코르브산 등) 에 의해 환원시켜, 거울상 이성질체적으로 순수한 비하전된 착물을 생성하는 것이다:

[0240]



[0241]

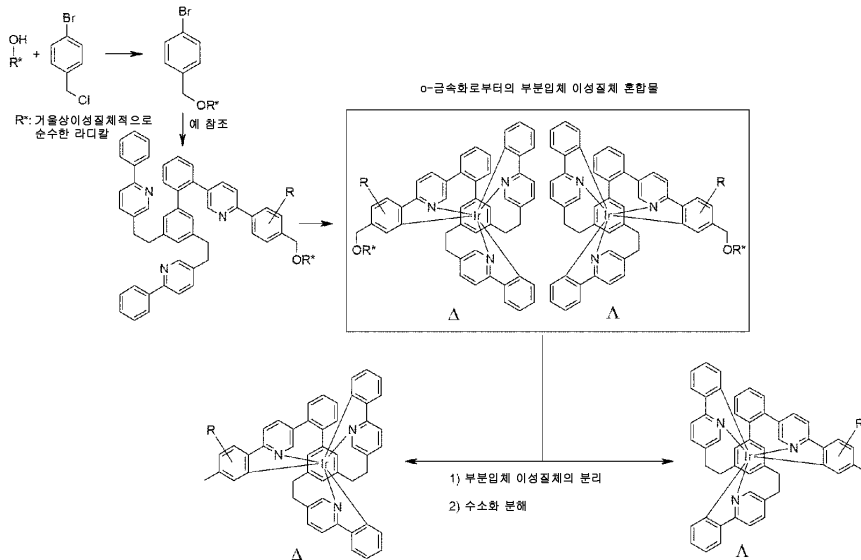
또한, 거울상 이성질체적으로 순수한 또는 거울상 이성질체적으로 풍부한 합성이 키랄 매질 (예를 들어 R- 또는 S-1,1-바이나프톨) 중에서의 착물화에 의해 가능하다.

[0242]

3 가지 상이한 서브 리간드를 갖는 리간드가 착물화에서 사용되는 경우, 전형적으로 수득되는 것은 표준 방법 (크로마토그래피, 결정화 등) 에 의해 분리될 수 있는 착물의 부분입체 이성질체 혼합물이다.

[0243]

거울상 이성질체적으로 순수한 C₁-대칭 착물은 또한 이하의 스킴에 나타낸 바와 같이 선택적으로 합성될 수 있다. 이러한 목적으로, 거울상 이성질체적으로 순수한 C₁-대칭 리간드가 제조되고 착물화되고, 수득된 부분입체 이성질체 혼합물은 분리되고, 이후 키랄기가 탈착된다.



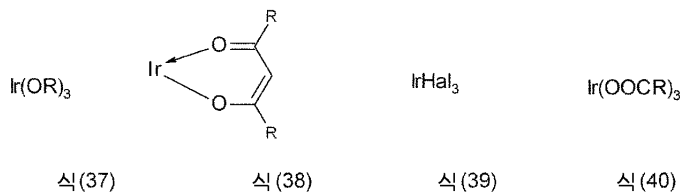
[0244]

[0245]

[0246]

본 발명의 트리포달 착물은 이론적으로 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 이러한 목적을 위해, 이리듐 염이 대응하는 유리 리간드 (free ligand) 와 반응된다.

따라서, 본 발명은 적절한 유리 리간드를 식 (37) 의 이리듐 알콕사이드와, 식 (38) 의 이리듐 케토케토네이트와, 식 (39) 의 이리듐 할라이드와, 또는 식 (40) 의 이리듐 카르복실레이트와 반응시킴으로써 본 발명의 화합물을 제조하는 방법을 추가로 제공하고



[0247]

[0248]

[0249]

식 중, R 은 위에 주어진 정의를 갖고, Hal = F, Cl, Br 또는 I 이고, 이리듐 반응물은 또한 대응하는 수화물의 형태일 수도 있다. 여기서, R 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다.

마찬가지로, 양자 모두의 알콕사이드 및/또는 할라이드 및/또는 히드록실 및 케토케토네이트 라디칼을 갖는 이리듐 화합물을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 또한 하전될 수도 있다. 반응물로서 특히 적합한 대응하는 이리듐 화합물은 WO 2004/085449 에 개시되어 있다. 리간드로서 아세틸아세토네이트 유도체를 갖는, $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$, 예를 들어 $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$, 금속 착물, 예를 들어 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 또는 트리스(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오나토)이리듐, 및 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (여기서, x 는 통상적으로 2 내지 4 의 수임) 가 특히 적합하다.

[0250]

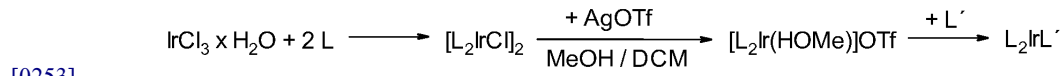
[0251]

착물의 합성은 바람직하게는 WO 2002/060910 및 WO 2004/085449 에 기재된 바와 같이 수행된다. 이 경우, 합성은 예를 들어 열적 또는 광화학적 수단 및/또는 마이크로파 방사선에 의해 활성화될 수 있다. 또한, 합성은 또한 고압 및/또는 고온의 오토클레이브에서 수행될 수 있다.

반응은 o-메탈레이트화될 대응하는 리간드의 용융물 (melt) 에서 용매 또는 용융 보조제를 첨가하지 않고서 수행할 수 있다. 선택적으로, 용매 또는 용융 보조제를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 적합한 용매는 양성자성 또는 비양성자성 용매, 예컨대 지방족 및/또는 방향족 알코올 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, t-부탄올 등), 올리고- 및 폴리알코올 (에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 글리세롤 등), 알코올 에테르 (에톡시에탄올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등), 에테르 (디- 및 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디페닐 에테르 등), 방향족, 헤테로방향족 및/또는 지방족 탄화수소 (톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, 피리딘, 루티딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리데칸, 헥사데칸 등), 아미드 (DMF, DMAC 등), 락탐 (NMP), 설펡사이드 (DMSO) 또는 설펡 (디메틸 설펡, 설펡란 등) 이다. 적합한 용융 보조제는 실온에서 고체 형태이지만, 반응 혼합물이 가열될 때 용융되고 반응물을 용해시켜, 균질한 용융물을 형성하는 화합물이다. 특히 적합한 것은 바이페닐, m-테르페닐, 트리페닐, R- 또는 S-바이나프톨 또는 그렇지 않으면 대응하는 라세

메이트, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스페녹시벤젠, 트리페닐포스핀 옥사이드, 18-크라운-6, 페놀, 1-나프톨, 히드로퀴논, 등이다. 여기서 히드로퀴논을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0252] $\text{IrL}_2\text{L}'$ 유형의 두자리 리간드의 이중 착물은 다음 스킴에 따라 제조될 수 있다:



[0253] 이리듐(III) 클로라이드 수화물로부터 진행하여, 양성자성 용매 또는 용매 혼합물, 전형적으로 2-에톡시에탄올/물의 3:1 혼합물에서, 환류하에, 2당량의 리간드 L 과 반응에 의해, 클로로 이량체 $[\text{L}_2\text{IrCl}]_2$ 이 제조된다. 추가 o-메탈레이트화를 위해, 이것은 먼저 메탄올 트리플레이트 $[\text{L}_2\text{Ir}(\text{HOMe})\text{OTf}]$ 로, 일반적으로 디클로로메탄/메탄올에서, 은 트리플레이트 및 메탄올과의 반응에 의해 변환되고, 다음으로 이것은 리간드 L'와 추가로 반응하여 생성물을 제공한다. 많은 경우에 $\text{IrL}_2\text{L}'$ 유형의 두자리 리간드의 이중 착물을 제조하기 위해 사용되는, 이 방법은, 예를 들어 WO 2010/027583 또는 US 2014/0131676 에 기재되어 있다.

[0254] 이들 공정 후에, 필요하다면 정제, 예를 들어 크로마토그래피, 재결정화, 고온 추출 및 또는 승화에 의해서, 본 발명의 화합물을 고순도로, 바람직하게는 99% 초과 (^1H NMR 및/또는 HPLC 에 의해 결정됨) 로 수득하는 것이 가능하다.

[0255] 본 발명의 화합물은 전자 디바이스에서 활성 성분, 바람직하게는 방출 층에서 방출체로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 전자 디바이스에서, 특히 OLED 의 방출 층에서 방출체로서, 본 발명의 화합물의 용도를 제공한다.

[0256] 본 발명은 여전히 또한 본 발명의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전자 디바이스를 제공한다.

[0257] 전자 디바이스는 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 층을 포함하는 임의의 디바이스를 의미하는 것으로 이해되며, 상기 층은 적어도 하나의 유기 또는 유기금속 화합물을 포함한다. 따라서, 본 발명의 전자 디바이스는 애노드, 캐소드 및 본 발명의 적어도 하나의 이리듐 착물을 함유하는 적어도 하나의 층을 포함한다. 바람직한 전자 디바이스는, 적어도 하나의 층에 적어도 하나의 본 발명의 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 디바이스 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터 (O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC) (후자는 순수한 유기 태양 전지 및 염료-감응성 태양 전지 모두를 의미하는 것으로 이해됨), 유기 광 검출기, 유기 광 수용체, 유기 전계-퀵 디바이스 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 산소 센서 및 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 로 이루어지는 군에서 선택된다. 적외선에서 방출하는 화합물은 유기 적외선 전계 발광 디바이스 및 적외선 센서에 사용하기에 적합하다. 유기 전계 발광 디바이스가 특히 바람직하다. 본 발명의 화합물은 유기 전계 발광 디바이스에서 방출 재료로서 특히 양호한 특성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태는 유기 전계 발광 디바이스이다.

[0258] 유기 전계 발광 디바이스는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 방출층을 포함한다. 이러한 층들 이외에, 그것은 여전히 추가의 층, 예를 들어 각 경우에 하나 이상의 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단 층, 전자 수송층, 전자 주입층, 여기자 차단 층, 전자 차단 층, 전하 생성층 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합을 포함할 수도 있다. 이 경우, 하나 이상의 정공 수송층이, 예를 들어, MoO_3 또는 WO_3 와 같은 금속 산화물로, 또는 (피)플루오르화된 전자-결핍 방향족 또는 전자-결핍 시아노 치환 헤테로방향족 (예를 들어 JP 4747558, JP 2006-135145, US 2006/0289882, WO 2012/095143에 따름) 으로, 또는 퀴노이드 시스템 (예를 들어 EP1336208 에 따름) 으로 또는 루이스 산으로, 또는 보란 (예를 들어 US 2003/0006411, WO 2002/051850, WO 2015/049030에 따름) 으로 또는 주족 3, 4 또는 5 의 원소들의 카르복실레이트 (WO 2015/018539) 로 p 도핑되는 것, 및/또는 하나 이상의 전자 수송층이 n-도핑되는 것이 가능하다.

[0259] 마찬가지로, 예를 들어 전계 발광 디바이스에서 여기자 차단 기능 및/또는 제어 전하 밸런스를 갖거나 및/또는 전하를 생성하는, 중간층 (예를 들어, 백색 방출 OLED 컴포넌트들에서, 예를 들어, 2개 이상의 방출 층들을 갖는 층 시스템에서, 전하 생성 층) 이 2개의 방출 층들 사이에 도입되는 것이 가능하다. 그러나, 이러한 층들 중 모든 층이 반드시 존재할 필요는 없다는 것이 적시되어야 한다.

[0260] 이 경우, 유기 전계 발광 디바이스는 방출 층을 포함하거나, 또는 그것은 복수의 방출 층들을 포함할 수 있다.

복수의 방출 층들이 존재하는 경우, 이들은, 전체 결과가 백색 방출이 되도록 전체적으로 380 nm와 750 nm 사이의 여러 방출 최대치들을 갖는 것이 바람직하며; 환언하면, 형광 또는 인광을 일으킬 수도 있는 다양한 방출 화합물들이 방출 층들에 사용된다. 3 개의 층들이 청색, 녹색 및 오렌지색 또는 적색 방출 (기본 구성에 대해서는, 예를 들어, WO 2005/011013 참조) 을 나타내는 3-층 시스템, 또는 3개 보다 많은 방출 층들을 갖는 시스템들이 특히 바람직하다. 시스템은 또한 하나 이상의 층이 형광을 나타내고 하나 이상의 다른 층이 인광을 나타내는 하이브리드 시스템일 수 있다. 바람직한 실시형태는 탠덤 OLED 이다. 백색-방출 유기 전계 발광 디바이스는 조명 응용을 위해 또는 그렇지 않으면 풀-컬러 디스플레이를 위한 컬러 필터로 사용될 수도 있다.

[0262] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 유기 전계 발광 디바이스는 하나 이상의 방출 층에 방출 화합물로서 본 발명의 이리듐 착물을 포함한다.

[0263] 본 발명의 이리듐 착물이 방출 층에서 방출 화합물로서 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 하나 이상의 매트릭스 재료와 조합으로 사용된다. 본 발명의 이리듐 착물과 매트릭스 재료의 혼합물은 방출체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물을 기준으로, 본 발명의 이리듐 착물을 0.1 부피% 내지 99 부피%, 바람직하게는 1 부피% 내지 90 부피%, 보다 바람직하게는 3 부피% 내지 40 부피%, 그리고 특히 5 부피% 내지 15 부피% 로 함유한다. 이에 대응하여, 혼합물은 방출체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물을 기준으로, 매트릭스 재료를 99.9 부피% 내지 1 부피%, 바람직하게는 99 부피% 내지 10 부피%, 보다 바람직하게는 97 부피% 내지 60 부피%, 그리고 특히 95 부피% 내지 85 부피% 로 함유한다.

[0264] 사용된 매트릭스 재료는 일반적으로 선행 기술에 따른 목적으로 알려진 임의의 재료일 수 있다. 매트릭스 재료의 삼중항 레벨은 바람직하게는 방출체의 삼중항 레벨보다 높다. 본 발명의 화합물에 적합한 매트릭스 재료는, 예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따른 케톤, 포스핀 옥사이드, 술폰사이드 및 술폰, 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐), m-CBP 또는 WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 또는 US 2009/0134784 에 개시된 카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따른 비스카르바졸 유도체, 인돌로카르바졸 유도체, 예를 들어 WO 2010/136109 또는 WO 2011/000455 에 따른 인데노카르바졸 유도체, 예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따른 아자카르바졸, 예를 들어 WO 2007/137725 에 따른 쌍극성 매트릭스 재료, 예를 들어 WO 2005/111172 에 따른 실란, 예를 들어 WO 2006/117052 에 따른 아자보롤 또는 보론 에스테르 (boronic ester), 예를 들어 WO 2010/054729 에 따른 디아자실롤 유도체, 예를 들어 WO 2010/054730 에 따른 디아자포스폴 유도체, 예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따른 트리아진 유도체, 예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따른 아연 착물, 예를 들어 WO 2009/148015, WO 2015/169412, WO 2017/148564 또는 WO 2017/148565 에 따른 디벤조푸란 유도체, 또는 예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 또는 WO 2011/088877 에 따른 가교 카르바졸 유도체이다.

[0265] 복수의 상이한 매트릭스 재료를 혼합물로서, 특히 적어도 하나의 전자 전도 매트릭스 재료 및 적어도 하나의 정공 전도 매트릭스 재료를 사용하는 것이 또한 바람직할 수도 있다. 바람직한 조합은, 예를 들면, 방향족 케톤, 트리아진 유도체 또는 포스핀 옥사이드 유도체와 트리아릴아민 유도체 또는 카르바졸 유도체의, 본 발명의 금속 착물에 대한 혼합 매트릭스로서의 사용이다. 마찬가지로, 예를 들어 WO 2010/108579 또는 WO 2016/184540 에 기재된 바와 같이, 있다손치더라도, 전하 수송에 유의하게 관여하지 않는 전기적으로 비활성인 매트릭스 재료 ("와이드 밴드갭 호스트" 로 불려짐) 및 전하 수송 매트릭스 재료의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 예를 들어 2014/094964 에 기재된 바와 같이, 2 개의 전자 수송 매트릭스 재료, 예를 들어, 트리아진 유도체 및 락탐 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0266] 또한, 둘 이상의 삼중항 방출체, 특히 2 또는 3 개의 삼중항 방출체와, 하나 이상의 매트릭스 재료의 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 단파장 (shorter-wave) 방출 스펙트럼을 갖는 삼중항 방출체는 더 긴 파장 방출 스펙트럼을 갖는 삼중항 방출체에 대한 코-매트릭스 (co-matrix) 의 역할을 한다. 예를 들어, 본 발명의 금속 착물은, 코-매트릭스로서, 보다 단파장에서 방출하는 금속 착물, 예를 들어 청색, 녹색 또는 황색 방출하는 금속 착물과 조합될 수 있다. 예를 들어, 보다 장파장 (longer wave) 에서 방출하는 삼중항 방출체, 예를 들어 적색 방출 삼중항 방출체에 대한 코-매트릭스로서 본 발명의 금속 착물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이 경우, 단파장 및 장파장 방출 금속 착물 모두가 본 발명의 화합물인 경우에 또한 바람직할 수 있다. 3 개의 삼중항 방출체의 혼합물이 사용되는 경우에 있어서의 바람직한 실시형태는, 2 개가 코-호스트로서 이용되고 1 개가 방출 재료로서 이용되는 경우이다. 이러한 삼중항 방출체는 바람직하게는 녹색, 황색

및 적색 또는 청색, 녹색 및 오렌지색의 방출 색을 갖는다.

- [0267] 방출층에 바람직한 혼합물은, 전자-수송 호스트 재료, 소위 "와이드 밴드갭 (wide bandgap)" 호스트 재료 (이는 그 전자적 특성으로 인해, 층 내에서 전하 수송에, 있다손 치더라도, 유의한 정도로 관여하지 않음), 본 발명의 화합물보다 단파장에서 방출하는 삼중항 방출체인 코-도펀트, 및 본 발명의 화합물을 포함한다.
- [0268] 방출층에 더욱 바람직한 혼합물은, 전자-수송 호스트 재료, 소위 "넓은 밴드갭" 호스트 재료 (이는 그 전자적 특성으로 인해, 층 내에서 전하 수송에 유의한 정도로 관여하지 않음), 정공 수송성 호스트 재료, 본 발명의 화합물보다 단파장에서 방출하는 삼중항 에미터인 코-도펀트, 및 본 발명의 화합물을 포함한다.
- [0269] 본 발명의 화합물은 또한 전자 디바이스에서 기타 기능으로, 예를 들어 정공 주입 또는 수송층에서 정공 수송 재료로서, 전하 생성 재료로서, 전자 차단 재료로서, 정공 차단 재료로서, 또는 전자 수송 재료로서, 예를 들어 전자 수송층에서 사용될 수 있다. 마찬가지로, 방출 층에서 다른 인광 금속 착물을 위한 매트릭스 재료로서 본 발명의 화합물을 사용할 수 있다.
- [0270] 바람직한 캐소드는 낮은 일 함수를 갖는 금속, 다양한 금속, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주족 (main group) 금속 또는 란타노이드 (예 : Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 로 구성된 금속 합금 또는 다층 구조이다. 또한, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은으로 구성된 합금, 예를 들어, 마그네슘 및 은으로 구성된 합금이 적합하다. 다층 구조의 경우, 언급된 금속에 추가로, 비교적 높은 일 함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 를 또한 사용할 수 있는데, 이 경우 예를 들어 Mg/Ag, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 와 같은 금속의 조합이 일반적으로 사용된다. 또한 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 바람직할 수도 있다. 이러한 목적을 위해 유용한 재료의 예는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 뿐만 아니라 대응하는 산화물 또는 카보네이트 (예를 들어, LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃ 등) 이다. 유기 알칼리 금속 착물, 예를 들어 Liq (리튬 퀴놀리네이트) 이 마찬가지로 이러한 목적을 위해 적합하다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.
- [0271] 바람직한 애노드는 높은 일함수를 갖는 재료이다. 바람직하게, 애노드는 진공에 대하여 4.5 eV 초과 일함수를 갖는다. 첫째, 산화환원 전위가 높은 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au가 이 목적에 적합하다. 둘째, 금속/금속 산화물 전극들 (예를 들면, Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수도 있다. 일부 응용을 위해, 전극 중 적어도 하나는 유기 재료 (O-SC) 의 조사 또는 광의 방출 (OLED/PLED, O-LASER) 이 가능하게끔 투명하거나 부분적으로 투명해야 한다. 여기서 바람직한 애노드 재료는 전도성 혼합 금속 산화물이다. ITO (indium tin oxide) 또는 IZO (indium zinc oxide) 가 특히 바람직하다. 또한, 전도성 도핑된 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 폴리머, 예를 들어 PEDOT, PANI 또는 이들 폴리머들의 유도체가 바람직하다. p-도핑된 정공 수송 재료가 정공 주입층으로서 애노드에 적용되는 경우가 또한 바람직하며, 이러한 경우 적합한 p-도펀트는 금속 산화물, 예를 들어 MoO₃ 또는 WO₃, 또는 (피)플루오로화 전자-결핍 방향족 시스템이다. 추가의 적합한 p-도펀트는 Novaled 로부터의 화합물 NPD9 또는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 이다. 이러한 층은 낮은 HOMO, 즉 규모면에서 큰 HOMO 를 갖는 재료들로의 정공 주입을 단순화시킨다.
- [0272] 추가 층들에서, 일반적으로 그 층들에 대해 종래 기술에 따라 사용되는 임의의 재료를 사용할 수 있으며, 당업자는 진보적 능력을 발휘하지 않고서, 전자 디바이스에서 이들 재료 중 임의의 재료를 본 발명의 재료들과 조합할 수 있다.
- [0273] 본 발명의 유기 전계 발광 디바이스의 정공 주입 또는 정공 수송 층 또는 전자 차단층에서 또는 전자 수송층에서 이용될 수 있는 적합한 전하 수송 재료는, 예를 들어 Y. Shirota 등의, Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 에 개시되어 있는 화합물, 또는 종래 기술에 따라 이들 층에서 사용되는 다른 재료이다. 본 발명의 전계 발광 디바이스에서 정공 수송, 정공 주입 또는 전자 차단층에 사용될 수 있는 바람직한 정공 수송 재료는 인데노플루오렌아민 유도체 (예를 들면 WO 06/122630 또는 WO 06/100896 에 따름), EP 1661888 에 개시된 아민 유도체, 헥사아자트리페닐렌 유도체 (예를 들면 WO 01/049806 에 따름), 융합된 방향족 시스템을 갖는 아민 유도체 (예를 들면 US 5,061,569 에 따름), WO 95/09147 에 개시된 아민 유도체, 모노벤조인데노플루오렌아민 (예를 들면 WO 08/006449 에 따름), 디벤조인데노플루오렌아민 (예를 들면 WO 07/140847 에 따름), 스피로비플루오렌아민 (예를 들면 WO 2012/034627 또는 WO 2013/056565 에 따름), 플루오렌아민 (예를 들면 EP 2875092, EP 2875699 및 EP 2875004 에 따름), 스피로디벤조피란아민 (예를 들면 EP 2780325) 및 디히드로아크리딘 유도체 (예를 들면 WO 2012/150001 에 따름) 이다.

- [0274] 디바이스의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 심각하게 단축되므로, 이러한 디바이스는 대응하여 (응용에 따라) 구조화되고, 점점-접속되고 최종적으로 기밀식으로 밀봉된다.
- [0275] 하나 이상의 층이 승화 공정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 디바이스가 추가로 바람직하다. 이러한 경우, 재료는 통상 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만의 초기 압력에서 진공 승화 시스템에서의 증착에 의해 적용된다. 초기 압력은 또한 심지어 더 낮거나 더 높을 수 있으며, 예를 들어 10^{-7} mbar 미만일 수 있다.
- [0276] 마찬가지로, 하나 이상의 층이 OVPD (organic vapour phase deposition) 방법에 의해 또는 캐리어 기체 승화의 도움으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 디바이스가 바람직하다. 이러한 경우, 재료들은 10^{-5} mbar 와 1 bar 사이의 압력에서 적용된다. 이 방법의 특수한 경우는 OVJP (organic vapour jet printing) 법이고, 여기서 재료들이 직접 노즐에 의해 적용되고 이렇게 하여 구조화된다.
- [0277] 추가로 바람직한 것은 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀-코팅에 의해, 또는 임의의 인쇄 방법, 예를 들어 스크린 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 노즐 인쇄, 그러나 더 바람직하게는 LITI (광 유도 열적 이미징, 열적 전사 인쇄) 또는 잉크젯 인쇄에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 디바이스이다. 이러한 목적을 위해, 예를 들어 적합한 치환을 통해 수득되는 가용성 화합물이 필요하다.
- [0278] 유기 전계 발광 디바이스는 또한 용액으로부터 하나 이상의 층을 도포하고 증착에 의해 하나 이상의 다른 층을 적용함으로써 혼성 시스템으로서 제조될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 금속 착물 및 매트릭스 재료를 포함하는 방출 층을 용액으로부터 도포하고, 이것에 정공 차단층 및/또는 전자 수송층을 감압 하에서 증착에 의해 적용하는 것이 가능하다.
- [0279] 이들 방법은 일반적으로 당업자에게 알려져 있고, 당업자에 의해 어떠한 곤란성도 없이, 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 디바이스에 적용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 방출 층은 승화 방법에 의해 적용된다.
- [0280] 본 발명의 전자 디바이스, 특히 유기 전계 발광 디바이스는, 종래 기술에 비해 하기의 이점 중 하나 이상에 대하여 주목할 만하다:
- [0281] 1. 본 발명의 이리듬 착물은 OLED 에서 방출체로서 사용될 때 매우 효율적이다. 보다 구체적으로, 외부 양자 효율 (EQE) 은 광학 배향 이방성 $\theta > 0.24^\circ$ 를 갖는 착물의 경우보다 훨씬 우수하다.
- [0282] 2. OLED 에서 방출체로서 사용될 때 본 발명의 이리듬 착물은 있다해도 매우 작은 전압 시프트만을 나타낸다. 전압 시프트는 본 명세서에서 방출 층에서의 방출체 농도가 증가할 때 더 높은 사용 전압으로의 시프트를 의미한다. 이는 전압 시프트가 있는 재료에 비해 더 낮은 작동 전압을 가져온다. 보다 구체적으로, 전압 시프트는, 광학적으로 배향되지만 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 α 가 $> 40^\circ$ 인 착물의 경우보다 훨씬 더 낮다. 전압 시프트의 감소는, 작동 전압의 감소 이외에, 또한 수명의 개선으로 이어진다.
- [0283] 3. OLED 에서 방출체로서 사용될 때 본 발명의 이리듬 착물은 매우 양호한 수명을 나타낸다. 보다 구체적으로, 수명은, 양호한 배향을 갖지만 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 α 가 $> 40^\circ$ 인 이리듬 착물의 경우보다 더 낮다.
- [0284] 본 발명은 하기 예에 의해 보다 상세히 예시되지만, 이로써 본 발명을 제한하고자 하는 의도는 없다. 당업자는 진보적 능력을 발휘하지 않고서, 주어진 세부사항을 사용하여 본 발명의 추가 전자 디바이스를 제조할 수 있고 이에 따라 청구된 전체 범주에 걸쳐 본 발명을 실시할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0285] 도 1 : 하나의 리간드의 확장과 다른 두 리간드의 개질에 의한 광학 배향 이방성 $\theta \leq 0.24$ 및 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d) \leq 40^\circ$ 를 갖는 적합한 착물의 발견을 위한 흐름도. (QC = 양자 화학 계산)

도 2: 3개의 ppy 리간드 중 하나의 전이 쌍극자 모멘트 μ_L , 및 Ir(ppy)₃ 의 단일항 바닥 상태의 전기 쌍극자 모

멘트 d .

도 3:

- a) 자이레이션 텐서의 고유값 $\lambda_z \geq \lambda_y \geq \lambda_x$ 의 제곱근 사이의 비에 기초한 확장 단위의 선택.
 b) Ir(ppy-CN)₂(ppy-R) 의 예를 사용하여 광학 배향 이방성 θ 에 대한 확장 단위 R의 영향.

도 4:

- a) 는 장축 p_z 의 정의 및 확장 단위의 부착 점.
 b) 는 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_L 과 p_z 사이의 각도 β_{cn} 를 통해 리간드에의 부착 점을 발견하기 위한 도면.

도 5: 이중 착물 Ir(ppy)₂(ppy-C3-바이페닐) 에서의 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} ; 이것은 동종 착물 Ir(ppy)₃ 로부터 예상했던 것(점선으로서 동종 착물의 μ_L)보다 확장 축 p_z 에 더 가깝다.

도 6:

- a) 동종 착물 Ir(ppy)₃ 에서 C3 대칭축에서의 전기 쌍극자 모멘트 d ($\alpha(\mu_{act}, d) = 80^\circ$).
 b) 활성 리간드의 확장을 통한 대칭 상실, 그 결과 d 는 약간 더 활성 리간드를 따라 가리키고, 동시에 또한, Ir(ppy)₃ 와 비교하여 μ_{act} 의 방향의 변화도 있다 ($\alpha(\mu_{act}, d) = 55^\circ$).
 c) 및 d) 위치 C8 또는 C7 의 2개의 코리간드에서 전자 활성 시아노 기를 통한 C3 대칭 축으로부터 d 의 추가 거리 (Ir(ppy-C7-CN)₂(ppy-C3-바이페닐) 의 경우 $\alpha(\mu_{act}, d) = 25^\circ$)

도 7:

- a) 전기 쌍극자 모멘트(화살표)의 변경으로 인해, 전자적으로 개질된 ppy 코- 리간드는, 활성 ppy-C3-테르페닐 리간드를 갖는 전체 착물 Ir(L)₂L_{act} 의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 작은 각도 α (μ_{act}, d) 로 이어진다. 화살표의 길이는 리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 크기에 대응한다.
 b) 오른쪽에 구조로서 도시되어 있는 바처럼, 한 번은 폴리포달 브리징을 갖지 않고 한 번은 폴리포달 브리징을 갖는 (명명에서 폴리포달에 대한 "폴리 (poly)" 의 추가에 의해 식별됨), 활성 (ppy-C3-테르페닐) 과 조합하여 a) 로부터의 코리간드 L 에 대한 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 및 광학 배향 이방성 θ .

도 8: 방출체, 예를 들어, Ir(ppy)₃ 의 증착 공정을 위한 등방성 기판을 나타내는 도시된 구조의 263개 매트릭스 분자의 시뮬레이션 박스 (실시예의 파트 2의 설명).

도 9: 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 가 $> 40^\circ$ 인 레퍼런스 방출체를 갖는 방출체 농도 5 부피% 에서 15 부피% 로의 전이에 서의 전압 시프트.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0286]

실시예:

[0287]

파트 1: 양자 화학 계산에 의한 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전체 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 를 결정하기 위한 방법

[0288]

1.1 코리간드 Ir(L) 및 활성 리간드 Ir(L_{act}) 에 대한 방출체 삼중항 에너지 E_{T1,L} 및 E_{T1,act} 및 전체 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 의 양자 화학 계산

[0289]

(상대론적 효과를 고려하지 않고) 각각 리간드 중 하나를 중심으로 하는 방출체의 3개의 가장 낮은 삼중항 상태의 에너지를 결정하기 위해, 지오메트리카, 모든 비금속 원자를 위한 기초로서 6-31G(d) 를 사용하여,

UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 레벨로 최적화되는 한편, LanL2DZ 이 이리듬 원자에 사용된다. 얻어진 3개의 삼중항 에너지를 $\tilde{E}_{T1,i}$ 라 하고, 여기서 $i = 1, 2, 3$ 는 3개의 리간드에 관한 것이다. 활성 또는 비활성으로 식별된 리간드에 얻어진 삼중항 상태의 할당은 중심 이리듬 원자와 이에 배워된 원자 사이의 결합 길이 및 스핀 밀도의 도움으로 이루어진다. 영점 에너지는 3개의 삼중항 상태 모두에 대해 계산된다 (이 에너지를 $\tilde{E}O_{T1,i}$ 라고 한다), 따라서 얻어진 지오메트리가 최소치를 구성함이 확인된다. 동일하게, 착물의 단일항 바닥 상태는 B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 레벨에서 최적화되고 (그의 에너지를 \tilde{E}_{S0} 라고 함), 영점 에너지 (이 에너지를 $\tilde{E}O_{S0}$ 라고 함) 도 마찬가지로 결정된다.

[0290] 전체 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 는 이 단일항 바닥 상태 계산을 기반으로 결정되며, 지오메트리는 파트 2에서 분자 동역학 시뮬레이션의 힘 필드 (force field) 에 사용된다.

[0291] 개별 리간드의 삼중항 에너지 $i = 1,2,3$ 는 다음과 같이 결정된다:

[0292]
$$E_{T1,i} = \tilde{E}_{T1,i} + \tilde{E}O_{T1,i} - \tilde{E}_{S0} - \tilde{E}O_{S0}$$

[0293] 삼중항 에너지가 가장 작은 리간드를 이하 활성 리간드라고 하고 그의 삼중항 에너지를 $E_{T1,act}$ 라고 하며; 다른 두 개는 코리간드라고 하고 그의 삼중항 에너지는 $E_{T1,L}$ 라고 한다 (주의: 두 개의 코리간드의 삼중항 에너지는 엄밀하게 축퇴 (degenerate) 되는 것이 아니라 단지 대략 동일하다).

[0294] 유기 확장 단위의 삼중항 상태는 유사한 계산에 의해 결정된다. 이를 위해, 확장 단위의 중성 바닥 상태는 B3LYP/6-31G(d) 로 최적화되고 다음으로 영점 에너지 결정을 위한 주파수를 계산한다. 동일하게, 삼중항 상태는 UB3LYP/6-31G(d) 로 최적화되고 그의 영점 에너지를 계산한다. 금속 착물의 리간드의 삼중항 에너지와 유사하게, 영점 에너지 보정 단일 삼중항 전이는 방향족 확장 단위의 삼중항 에너지로 계산된다.

[0295] 1.2 개별 리간드의 전기 쌍극자 모멘트의 양자 화학 계산

[0296] (Ir 이 H 로 대체되는) 개별 리간드의 전기 쌍극자 모멘트는 B3LYP/6-31G(d)-최적화 바닥 상태 지오메트리를 기반으로 하여 B3LYP/6-31G(d) 로 계산되고, 팔면체 결합 상황에서 벡터 가산에 의한 전체 착물의 전기 쌍극자 모멘트를 예측하는 역할을 한다.

[0297] 모든 양자 화학 계산에 대해, 표준 수렴 세팅을 사용하는 Gaussian09 소프트웨어 패키지가 사용된다.

[0298] 1.3 코리간드 및 활성 리간드를 위한 전이 쌍극자 모멘트 μ_i 및 μ_{act} 의 양자 화학 계산

[0299] $i = 1,2,3$ 와 함께 방출체의 3개의 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_i 는 TD-B3LYP 및 ZORA Hamiltonian (zero-order regular approximation) 로 계산된다. 이것은 모든 비금속 원자를 위한 기반으로 6-31G(d) 를 사용하여, UB3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 레벨에서 최적화된 3개 리간드의 삼중항 에너지를 사용해 행해지는 한편 (위의 1.1 참조), LanL2DZ 이 이리듬 원자에 사용된다. 가장 낮은 에너지의 삼중항 상태, 즉 여기된 삼중항 상태의 포플레이션이 Boltzmann 분포에 근사한다고 가정할 때 방출이 예상되는 그러한 상태의 지오메트리만 사용된다 (2.2 참조). 상대론적 ZORA Hamiltonian 에 의한 스핀-궤도 커플링을 명시적으로 고려하는 B3LYP를 사용한 TD-DFT 계산에서, ADF 의 모든 전자 DZP 기초 세트가 모든 비금속 원자에 사용되는 한편, 모든 전자 TZP 기초가 이리듬에 사용된다. 모든 스핀 하위 상태에 대해 전이 쌍극자 모멘트를 얻는다. 리간드에 사용되는 실제 전이 쌍극자 모멘트는 리간드의 가장 밝은 스핀 하위 상태의 벡터이다. 이것은 일반적으로 리간드의 세 번째로 낮은 상태에 대응한다. 가장 밝은 상태는, 가장 높은 방사 레이트 R_i 가 수반되는, 가장 큰 전이 쌍극자 모멘트 또는 가장 높은 오실레이터 강도를 갖는 그 상태를 나타낸다. 리간드 i 의 복소 전이 쌍극자 모멘트는 복소 평면의 실제 축 상으로 투영되고 μ_i 로 식별된다. 삼중항 에너지가 가장 작은 리간드는 활성 리간드라고도 하며 (1.1 참조), 그의 전이 쌍극자 모멘트는 μ_{act} 라고 하는 한편, 다른 2개는 전이 쌍극자 모멘트 μ_L 를 갖는 코리간드로 식별된다. 이 계산을 위해, ADF 프로그램이 사용된다 (표준 수렴 기준과 평서널 (functional) 의 전체 커널 고려).

[0300] 1.4 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 와 전체 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 의 계산

[0301] 착물의 전기 쌍극자 모멘트 d 와 활성 리간드의 전이 쌍극자 모멘트 μ_{act} 사이의 각도 $\alpha(\mu_{act}, d)$ 는 2개 벡터 및 그들의 크기 ($||$) 의 스칼라 곱 ($*$) 의 아크코사인 (arccosine) 을 통해 $\alpha(\mu_{act}, d) = \arccos[\mu_{act} * d / (|\mu_{act}| |d|)] \times 180^\circ / \pi$ 에 의해 계산된다. 이것은 처음에 $\alpha(\mu_{act}, d) = 0^\circ \sim +180^\circ$ 의 값을 허용하지만, μ_{act} 는 앞뒤로 진동하는 쌍극자를 기술하므로 (즉, μ_{act} 는 $-\mu_{act}$ 와 정확히 동일한 물리학을 기술), 값 $\alpha > 90^\circ$ 에 대해, 대신 $\alpha' = 180^\circ - \alpha$ 를 사용할 필요가 있고, 그 결과 예를 들어 $\alpha = 120^\circ$ 보다는, $\alpha' = 180^\circ - 20^\circ = 60^\circ$ 가 사용된다. 따라서, $\alpha(\mu_{act}, d)$ 에 대한 가능한 값은 $0^\circ \sim 90^\circ$ 로 제한되며, 보다 작은 각도가 바람직하다.

[0302] 1.5 방향족 확장 단위에 대한 자이레이션 텐서의 고유값 계산

[0303] 확장 단위의 경우, 자이레이션 텐서 S_{mn} 는 위치 $r_m^{(i)}$ 를 통해 정의되고, 여기서 $m = i = 1..N$ 원자의 X, Y, Z , 이는 (파트 1.1 의 끝에 설명된 바처럼) B3LYP/6-31G(d) 레벨에서 중성 바닥 상태에서 지오메트리의 양자 화학 최적화로부터 구해진다. 이것은 지오메트리의 중심을 좌표계의 영점에 삼입함으로써 이루어지며, 그 결과 다음 정의와 대각선 형태가 S_{mn} 에 적용 가능하다:

$$S_{mn} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_m^{(i)} r_n^{(i)} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \lambda_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z^2 \end{bmatrix}$$

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}^{(i)} = 0 \quad \lambda_x^2 \leq \lambda_y^2 \leq \lambda_z^2$$

[0304]

[0305] (확장 축 p_z 정의를 위한) 자이레이션 텐서의 3개의 고유 벡터 및 확장 단위의 "평탄도" (flatness) 의 결정을 위한 고유값 $\lambda_{x,y,z}$ 의 근의 계산을 위해, 원자 좌표 $\mathbf{r}^{(i)}$ 가 예를 들어, 프리 소프트웨어 패키지 GROMACS (J. Chem. Theory Comput. 4(3):435-447, 2008) 의 폴리스텟 모듈에 전송될 수 있고, 이는 고유값 및 고유 벡터의 근을 제공하고, 여기서 p_z 는 최대 고유 값 λ_z 에 대한 고유 벡터이다.

[0306] **파트 2: 증착 공정의 분자 역학 시뮬레이션에 의한 광학 배향 이방성 Θ 의 계산**

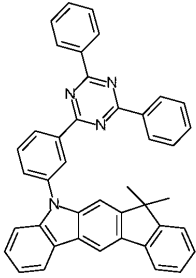
[0307] 2.1 착물 배향의 시뮬레이션

[0308] 광학 배향 이방성 Θ 의 계산을 위해, 방출체의 기상 증착 공정이 분자 동역학에 의해 시뮬레이션된다. 이를 위해, 먼저, 적절한 통계를 위해, 아래에 나타난 매트릭스 재료 TMM의 등방성 필름으로 각각 이루어지는 576개의 독립 기관을 시뮬레이션하고 이들 각각 상에 방출체가 나중에 증착된다. 이를 위해, 각각의 기관에 대해, 랜덤 배향을 가진 263개의 매트릭스 분자가 예지 길이 $L = 9$ nm인 큐빅 시뮬레이션 박스에 배열된 다음 NPT 앙상블 (일정한 입자 수 N , 일정한 압력 $P = 1$ bar 및 일정 온도 = 700K) 및 주기적 경계 조건의 분자 동역학에 의해 x, y, z 로 평형화된 후, 10K/ns 의 냉각 속도로 300K 로 냉각하여, 약 $L = 6$ nm 의 예지 길이를 갖는 큐빅 박스를 제공하였다. 모든 분자 동역학 상황은 0.002 ps 의 시간 증분 및 동결 결합 길이로 프리 소프트웨어 GROMACS (J. Chem. Theory Comput. 4(3):435-447, 2008) 로 수행된다. 압력은 압축률 4.5×10^{-5} bar 및 Berendsen 온도 조절 장치 (J. Chem. Phys., 81(8):3684, 1984) 의 도움으로 일정하게 유지되고; 온도는 입자 메쉬 Ewald 방법 (J. Chem. Phys., 103:8577-8592, 1995) 에 의한 정전기 상호작용 및 시간 상수 2 ps 로의 속도 리스케일링 (J. Chem. Phys., 126(1):014101, 2007) 에 의해 처리된다.

[0309] 매트릭스 및 방출체 분자의 힘 필드에 대해, 사용된 기초는 Lennard Jones 파라미터를 위한 지오메트릭 평균을 갖는 OPLSaa ("Optimized for Liquid Simulations all atoms") 힘 필드 (J. Am. Chem. Soc., 110(6):1657-1666, 1988) 이다. 그러나, 힘 필드에 사용된 지오메트리는 - (파트 1.1에 설명된 바처럼) TMM의 경우

B3LYP/6-31G(d) 레벨에서 그리고 Ir 착물의 경우 B3LYP/LANL2DZ+6-31G(d) 에서- 양자 화학적으로 최적화된 단일항 바닥 상태 지오메트리이다. 결합 길이, 각도 및 토션 포텐셜에 대한 평형 위치가 마찬가지로 이 단일항 바닥 상태 지오메트리로부터 사용되며 원자 전하는 이들 양자 화학 계산으로부터 전자 밀도의 정전기 포텐셜 (ESP) 의 핏 (fit) 에 의해 Merz-Kolmann 방법에 의해 생성된다. 분자 역학 시뮬레이션 과정에서 결합 길이가 동결되고 각도 및 토션 포텐셜 및 각도의 알려지지 않은 힘 상수가 양자 화학 에너지 스캔 (Rühlle et al., *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7 (10), pp 3335-3345) 에 의해 계산된다.

[0310] 본 발명에 따르면, 하기에 도시된 재료가 TMM으로 사용된다.



[0311]

[0312] 모든 기관에 대해, z 방향은 다음으로 표면 법선으로 정의되고 시뮬레이션 박스는 z를 따라 12nm로 연장되지만, x 및 y의 주기적 경계 조건은 유지된다. 그 후, 랜덤 배향과 중심을 갖는 방출체는 랜덤 x, y 좌표 및 z = 3nm 로 매트릭스 필름 위에 배치되고 (모든 매트릭스 원자의 가장 높은 z 좌표로 정의됨, 도 8 참조), 기관 방향으로 0.1 nm/ps 의 속도로 개시된다. 그런 다음, NVT (일정한 입자 수 N, 일정 부피 및 일정 온도 = 300K) 앙상블에서, 기관 상으로의 이 방출체의 증착 공정을 6 ns 동안 시뮬레이션하고 방출체의 좌표를 20ps 마다 판독한다. 방출체, 예를 들어, Ir(ppy)₃ 의 증착 공정을 위한 등방성 기관을 나타내는 도시된 구조의 263개 매트릭스 분자 시뮬레이션 박스가 도 8 에 도시되어 있다.

[0313] 2.2. 광학 배향 이방성 Θ 의 계산

[0314] 광학 배향 이방성 Θ 을 계산하기 위해, 판독된 모든 기관 및 방출체에 대해 평균을 계산하며, 그 결과 총 $N = 576 \times 6000 \text{ ps} / 20\text{ps} = 172,800$ 개의 배향이 이용 가능하다.

[0315] 이를 위해, 양자 화학 계산으로부터 3개의 리간드 (실시예의 파트 1.3 부참조) 에 대한 3개의 전이 쌍극자 모멘트 μ_i (여기서 $i = 1, 2, 3$) 는 분자 동역학으로부터 판독된 모든 방출체 상에 회전하여, 단일항 바닥 상태 계산으로부터 원자 좌표의 적절한 회전 및 병진을 선택하여 (실시예의 파트 1.1 참조), 양자 화학 계산으로부터 이리듐 원자 및 이에 결합된 6개의 원자는 분자 동역학으로부터의 그것들과는 최소한의 공간적 차이를 갖는다.

[0316] 전이 쌍극자 모멘트의 평균 광학 배향 이방성 Θ_i 의 경우 ($i = 1, 2, 3$), 시뮬레이션 박스로 회전되는

$n = 1 \dots N$ 전이 쌍극자 모멘트 $\mu_{z,i}^n$ 의 z 성분만이 (즉, 기관 법선 방향으로) 고려되고, 그 결과

[0317]
$$\Theta_i = \frac{\sum_{n=1}^N (\mu_{z,i}^n)^2}{\sum_{n=1}^N ((\mu_{x,i}^n)^2 + (\mu_{y,i}^n)^2 + (\mu_{z,i}^n)^2)}$$

[0318] 다음으로, 3개의 리간드의 3개의 전이 쌍극자 모멘트의 3개의 평균 광학 배향 이방성을 사용하여 Boltzmann 가중 및 정량적 가중을 통해 전체 착물에 대한 최종 평균을 생성하고, 그 결과 궁극적으로

[0319]
$$\Theta = \frac{\sum_{i=1}^3 \Theta_i p_i q_i}{\sum_{i=1}^3 p_i q_i}$$

[0320] 여기서 Boltzmann 가중 $p_i = \exp\left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T}\right] / \sum_{i=1}^3 \exp\left[-\frac{E_{T1,i}}{k_B T}\right]$ 은 열 에너지에 관하여 양자 화학 계산으로부터의 리간드 i 의 삼중항 에너지 $E_{T1,i}$ 를 표현하고 (파트 1.1), 정량적 가중 $q_i = R_i / \sum_{i=1}^3 R_i$ 은 양자 화학 계산으로부터 리간드 i 의 방사 레이트 R_i 로부터 계산된다 (파트 1.3).

[0321] 이렇게 확인된 광학 배향 이방성 Θ 은 위에 나타난 삼중항 매트릭스 재료 TMM 에서 10% 방출체에 대해 각도의 존성 광발광 측정과 충분히 양호한 일치를 제공한다 (분석된 30 개의 방출체에 대해 상관 계수 $R^2 = 0.70$).

[0322] **파트 3: 증착 필름에서 방출체 배향 측정**

[0323] 방출 층에서 착물의 배향을 실험적으로 확인하기 위해, 호스트 재료 (매트릭스 재료) 에 있는 착물의 개별 층이 Sunic Clustertool을 사용하여 석영 유리 기관 상에 증착된다. 여기서 층에 10 부피%의 착물 및 90%의 매트릭스가 존재한다. 샘플이 캡슐화된다. 광학의 물리 법칙을 사용하여, 순수 매트릭스 재료의 측정된 광학 특성은 분자의 잠재적인 100% 수평 및 100% 수직 배향에 대한 결과를 계산하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 사용된 TMM은 실시예의 파트 2에 나타난 재료이다.

[0324] 측정 셋업에서, 착물을 함유하는 증착 샘플에 레이저를 조사하고 분자를 여기시킨 다음 방출된 광발광 스펙트럼을 각도 의존 방식으로 측정한다. 후속하여, 측정치를 계산된 극단 배향으로 피팅하고 (위 단락 참조) 배향 팩터 (광학 방향 이방성) 이 결정된다. 분자의 완벽한 수평 배향은 $\Theta = 0$, 등방성 경우는 $\Theta = 0.33$, 그리고 완전히 수직으로 정렬된 경우는 $\Theta = 1$ 에 의해 기술된다. 이 값은 광발광 공정에 의해 여기된 층에 있는 모든 분자에 대한 평균 배향을 반영하며, 즉, 모든 착물 분자는 레이저에 의해 조사된 측정 스폿 내에 있음을 의미한다. 이 방법으로 단일 분자의 배향을 결정하는 것은 불가능하다.

[0325] **파트 4: 광발광 양자 효율 (PLQE) 의 측정**

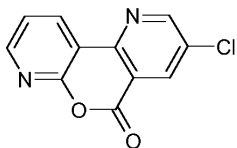
[0326] 글로브박스에서, 최대 5ppm 의 산소가 있는 보호 가스 분위기 하에, 착물 1mg을 칭량하여 1mg/100ml 농도로 톨루엔 세코솔브에 용해시킨다. 용해된 착물은 분석 큐벳에 도입된다. Perkin-Elmer Lambda 9 분광계 및 Hitachi F4500 을 사용하여 흡수 및 광발광 스펙트럼을 측정한다. 흡수 대역의 끝이 확인된다. 그 후, PLQE 는 Hamamatsu 로부터의 상용 설정 (C9920-01,-02) 에서 측정된다. 우선, 샘플은 Ulbricht 구에 설치된다. 측정은 확인된 착물의 흡수 에지 아래 약 10 nm 에서 시작한 다음 10 nm의 스텝 폭으로 측정을 계속한다. 측정은 항상, 새로운 여기 파장이 설정되고 다음 측정이 시작되기 전에, 레퍼런스와 샘플 간에 교대로, 실시된다. 파장이 증가되고, 양자 효율이 뚜렷하게 증가할 때까지 지속적으로 측정이 이루어진다. 그 후, 분석된 재료에 대한 PLQE 값을 정량화하기 위해 측정치의 평균화가 수행된다.

[0327] **파트 5: 착물의 합성**

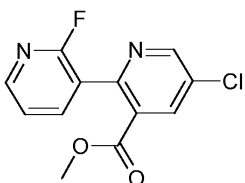
[0328] 하기 합성은 달리 언급되지 않은 한 보호성 기체 분위기 하 건조 용매에서 수행된다. 금속 착물은 또한 광의 배제 하에 또는 황색 광 하에 취급된다. 용매 및 시약은 예를 들어 Sigma-ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다. 대괄호 안의 각 숫자 또는 개별 화합물에 인용된 숫자는 문헌에서 알려진 화합물의 CAS 번호에 관한 것이다. 다수의 이성질체, 호변 이성질체, 부분입체 이성질체 또는 거울상 이성질체 형태를 가질 수 있는 화합물의 경우, 하나의 형태가 대표적인 방식으로 보여져 있다.

[0329] **A: 신폰 S 및 두자리 리간드 L의 합성**

[0330] 예 S1:



A)

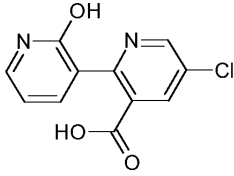


[0331]

[0332] 20.6 g (100 mmol) 의 메틸 2,5-디클로로피리딘-3-카르복실레이트 [67754-03-4], 15.5 g (110 mmol) 의 (2-플루오로피리딘-3-일)보론 산 [174669-73-9], 41.4 g (300 mmol) 의 탄산 칼륨, 702 mg (1 mmol) 의 비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) 클로라이드 [13965-03-2], 300 ml 의 메탄올 및 300 ml 의 아세트니트릴의

혼합물을 16 시간 동안 환류 하 가열한다. 냉각 후, 반응 혼합물을 물 3 리터에 교반하고 30분 더 교반하고, 침전된 생성물을 석션에 의해 여과하고, 매회 메탄올 50 ml로 3회 세척하고, 감압 하에 건조시키고, 500ml의 DCM 에 테이크 업 (take up) 하고, DCM 슬러리 형태의 실리카겔 베드를 통해 여과하고, 상기 실리카 겔 베드를 500ml의 DCM으로 세척하고, DCM 을 감압하에 대부분 제거하고, 잔류물을 아세토니트릴로부터 재결정화한다. 수율: 20.9 g (78 mmol), 78%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

B)



[0333]

[0334]

26.7 g (100 mmol) 의 A), 16.8 g (300 mmol) 의 칼륨 수산화물, 250 ml 의 에탄올 및 75 ml 의 물의 혼합물을 70°C 에서 16 시간 동안 교반한다. 냉각 후, 혼합물을 1N 염산을 첨가하여 pH ~ 5로 산성화하고 추가로 1시간 동안 교반한다. 침전된 생성물을 석션에 의해 여과하고, 50 ml 의 물로 1회 그리고 50 ml 의 메탄올로 1회 세척한 후, 감압 하에 건조시킨다. 수율: 23.8 g (95 mmol), 95%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 97%.

[0335]

C) S1

[0336]

500 ml 톨루엔 중 25.1g (100 mmol) B) 및 951 mg (5 mmol) 의 p-톨루엔설포산 일수화물의 혼합물을 환류 하에 물 분리기 상에서 16시간 동안 가열한다. 냉각 후, 반응 혼합물을 얼음/수조에서 추가로 1시간 동안 교반하였다. 고체를 석션에 의해 여과하고, 50 ml 의 톨루엔 세척하고, 감압하에서 건조시킨다. 그후 고체를 300 ml의 물로 교반하여 추출하고, 석션에 의해 여과하고, p-톨루엔설포산을 제거하기 위해 100ml 물로 세척한다. 석션에 의한 여과 및 감압하의 건조 후, 톨루엔으로 2 회 공비 건조하여 최종 건조한다. 수율: 20.5 g (88 mmol), 88%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 97%.

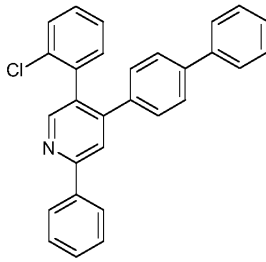
[0337]

유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

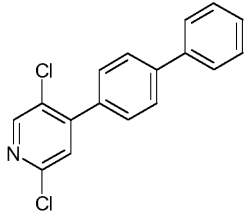
Ex.	반응물	생성물	수율
S2	 1072952-45-4		65%
S3	 906744-85-2		61%
S4	 89466-08-0 A) 석션에 의해 제거하기 전에 아세트산으로 수상(water phase)을 pH = 7 로 조정		44%

[0338]

[0339] 예 S10:



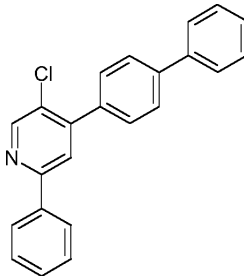
A)



[0340]

[0341] 27.4 g (100 mmol) 의 2,5-디클로로-4-요오도피리딘 [796851-03-1], 19.8 g (100 mmol) 의 4-바이페닐보론산 [5122-94-1], 41.4 g (300 mmol) 의 탄산 칼륨, 702 mg (1 mmol) 의 비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) 클로라이드 [13965-03-2], 300 ml 의 메탄올 및 300 ml 의 아세토니트릴의 혼합물을 16 시간 동안 환류 하 가 열한다. 냉각 후, 반응 혼합물을 따뜻한 물 3 리터에 교반하고 30분 더 교반하고, 침전된 생성물을 석션에 의해 여과하고, 매회 메탄올 50 ml로 3회 세척하고, 감압 하에 건조시키고, 500ml의 DCM 에 테이크 업하고, DCM 슬러리 형태의 실리카겔 베드를 통해 여과한 후, 아세토니트릴로부터 재결정화한다. 수율: 28.5 g (95 mmol), 95%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 97%.

B)



[0342]

[0343] 변형예 1:

[0344] 4-바이페닐보론산 대신에, 12.2 g (100 mmol) 의 페닐보론산[98-80-6]이 사용된 것을 제외하고는 A)에 기재된 대로의 절차.

[0345] 반응 시간 24-30시간. 수율: 26.0 g (76 mmol), 76%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 97%.

[0346] 변형예 2:

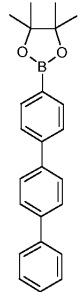
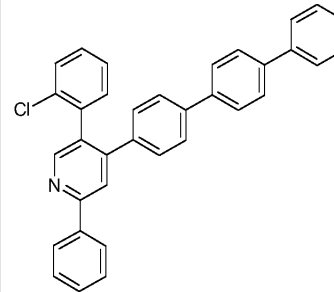
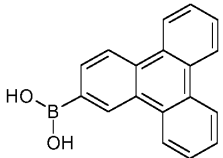
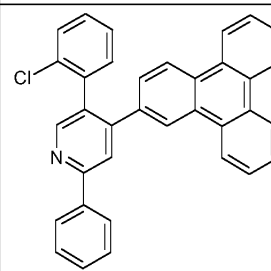
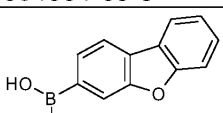
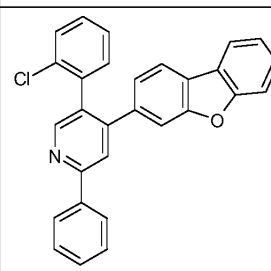
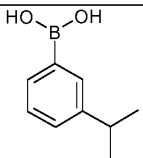
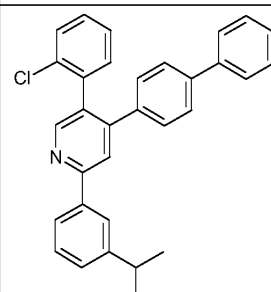
[0347] 대안으로, 스즈키 커플링은 또한 3 당량의 삼칼륨 포스페이트와 1 몰%의 비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) 클로라이드를 사용하여 2상 톨루엔/디옥산/물 시스템 (2:1:2 vv) 에서 수행될 수 있다.

[0348] C) S10

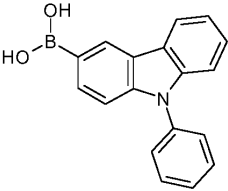
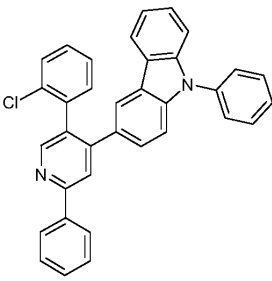
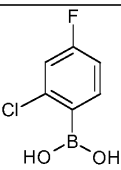
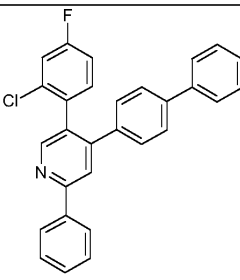
[0349] 34.2 g (100 mmol) 의 S10 단계 B), 117.2 g (110 mmol) 의 2-클로로페닐보론산 [3900-89-8], 63.7 g (300 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트, 1.64 g (4 mmol) 의 SPhos, 449 mg (2 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트, 600 ml 의 THF 및 200 ml 의 물의 혼합물을 24 시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 냉각 후, 수성 상을 제거하고, 유기 상을 농축 건조시키고, 유리질 잔류물을 200 ml 의 에틸 아세테이트/DCM(4:1 vv) 에 테이크 업하고 에틸 아세테이트/DCM(4:1 vv) 슬러리 형태의 실리카 겔 베드 (약 500g의 실리카 겔) 을 통해 여과하고,

코어 분획을 분리한다. 코어 분획을 약 100 ml 로 농축시키고, 그리고 결정화된 생성물을 석션에 의해 여과하고, 매회 메탄올 50 ml로 2 회 세척하고 감압하에서 건조시킨다. 추가 정제는 감압 (~ 10⁻³-10⁻⁴ mbar) 하에서 Kugelrohr 분별 증류에 의해 수행되고, 초기 분획에서 약간의 S10 스테이지 B)를 제거하여 더 높은 올리 고머를 남긴다. 수율: 29.7 g (71 mmol), 71%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

[0350] 유사하게, A), B) 및 C)에서 대응하는 보르산/에스테르를 사용하여, 아래의 화합물을 제조할 수 있다.

Ex.	반응물 변형 1	생성물	수율
S11	 1080632-76-3		53%
S12	변형 1 변형 2  654664-63-8		30% 58%
S13	 395087-89-5		47%
S14	 216019-28-2		48%

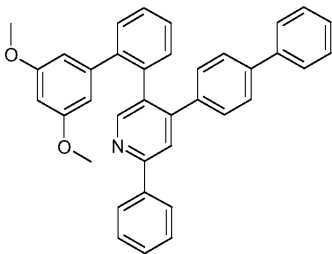
[0351]

<p>S15</p>	 <p>854952-58-2</p>		<p>55%</p>
<p>S16</p>			<p>53%</p>

[0352]

[0353]

예 S50:

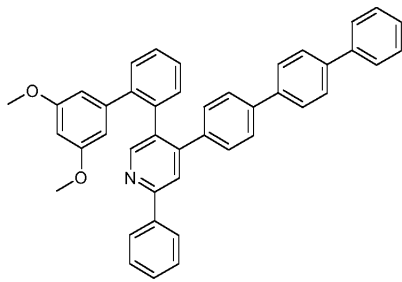
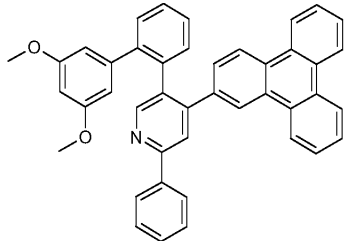
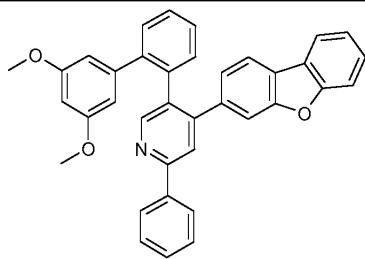
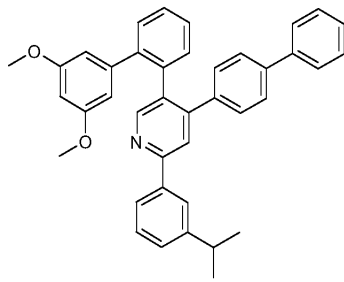


[0354]

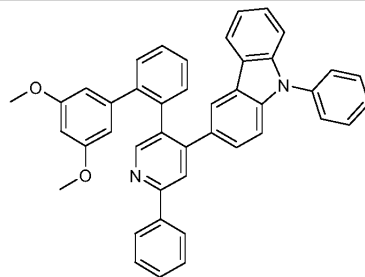
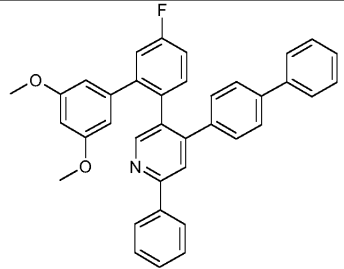
[0355]

41.8 g (100 mmol) 의 S10, 20.0 g (110 mmol) 의 (3,5-디메톡시페닐)보론산 [192182-54-0], 63.7 g (300 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트, 300 ml 의 톨루엔, 150 ml 의 디옥산 및 300 ml 의 물의 혼합물에, 양호하게 교반하면서, 1.64 g (4 mmol) 의 Sphos 를 첨가한 다음, 449 mg (2 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 환류하에서 24 시간 동안 가열한다. 냉각 후, 유기 상을 제거하고, 매회 300 ml 의 물로 2 회 그리고 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세척하고, 황산 마그네슘 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과 제거하고, 여과물을 감압하에서 농축 건조시키고, 유리질 조생성물을 비등에서 아세토니트릴로부터 재결정화한다. 수율: 40.0 g (77 mmol), 77%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

[0356] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

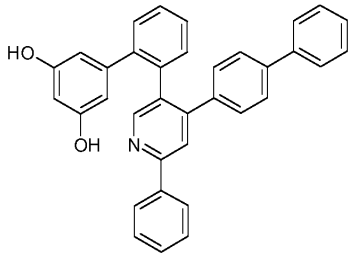
Ex.	반응물	생성물	수율
S51	S11		74%
S52	S12		70%
S53	S13		67%
S54	S14		71%

[0357]

S55	S15		70%
S56	S16		75%

[0358]

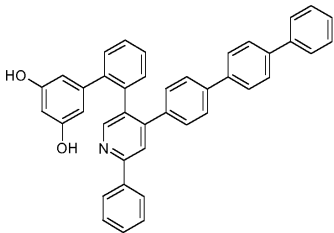
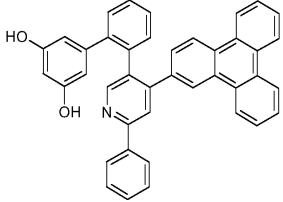
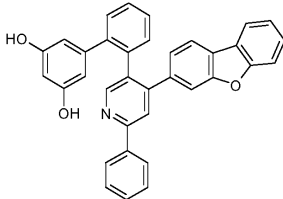
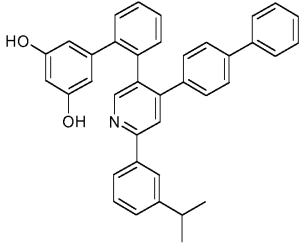
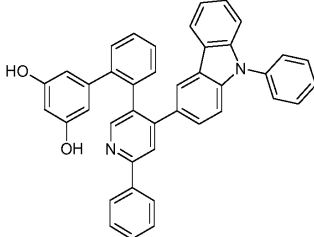
[0359] 예 S100:



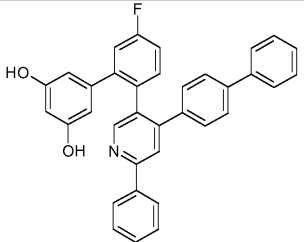
[0360]

[0361] 52.0 g (100 mmol) 의 S50 및 231.2 g (2 mol) 의 피리디늄 히드로클로라이드의 혼합물을 4 시간 동안 물 분리기에서 220℃ (가열 맨틀) 로 가열하며, 증류액을 때때로 배출한다. 반응 혼합물이 냉각되게 두고, ~150℃ 의 온도에서 시작하여 1000ml 의 물을 적가하고 (주의: 지연 비등), 혼합물을 2시간 동안 교반한 다음, 혼합물을 교반하면서 10% 암모니아를 첨가하여 중화하고 추가 5시간 동안 교반하고, 중성 반응이 될 때까지 10% 암모니아를 선택적으로 다시 첨가하였다. 고체를 석션에 의해 여과하고, 매회 70 ml 의 MeOH로 3 회 세척하고, 감압 하에서 건조시킨다. 여전히 존재하는 잔여 수는 에탄올과의 공비 건조 (azeotropic drying) 에 의해 제거된다. 수율: 42.3 g (86 mmol), 86%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

[0362] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다

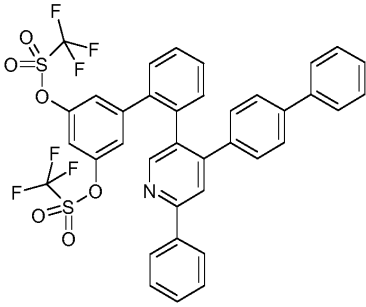
Ex.	반응물	생성물	수율
S101	S51		88%
S102	S52		84%
S103	S53		85%
S104	S54		89%
S105	S55		83%

[0363] :

S106	S56		87%
------	-----	---	-----

[0364]

[0365] 예 S150:

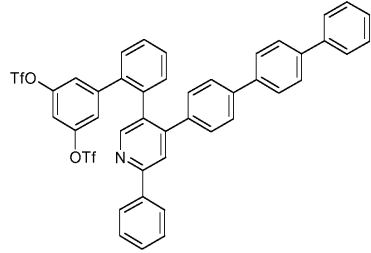
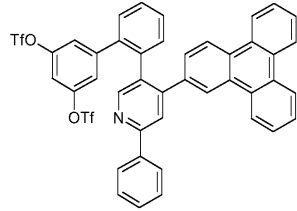
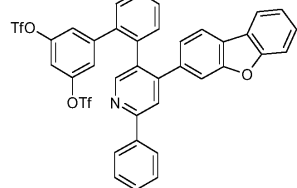
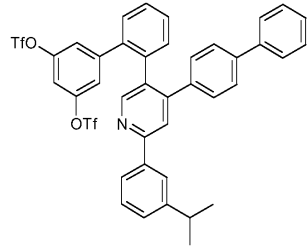
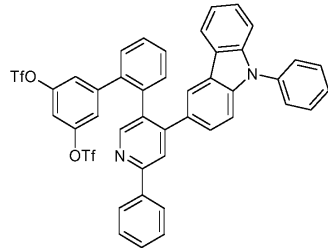


[0366]

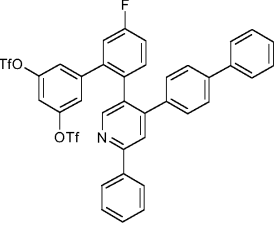
[0367]

500 ml 의 DCM 중 49.2 g (100 mmol) 의 S100 의 현탁액에, 0℃ 에서 얼음으로 냉각하고 잘 교반하면서, 31.6 ml (400 mmol) 의 피리딘을 첨가한 다음, 50.4 ml (300 mmol) 의 트리플루오로메탄설폰산 무수물을 적가한다. 혼합물을 0℃ 에서 1시간 동안 교반한 다음, 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 3 리터의 빙수에 붓고 추가 15 분 동안 교반하고, 유기 상을 제거하고, 300 ml의 빙수로 1 회, 300 ml 의 포화 탄산수소 나트륨 용액으로 1회, 그리고 300 ml의 포화 염화 나트륨 용액으로 1 회 세척하고 황산 마그네슘 상에서 건조시키며, 건조제를 여과 제거하고, 여과액을 농축 건조시키고, 발포체를 비등에서 에틸 아세테이트로부터 재결정화한다. 수율: 49.1 g (65 mmol), 65%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

[0368] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

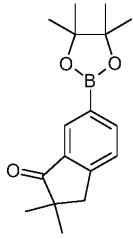
Ex.	반응물	생성물	수율
S151	S101		72%
S152	S102		71%
S153	S103		68%
S154	S104		70%
S155	S105		60%

[0369]

S156	S106		69%
------	------	---	-----

[0370]

[0371] 예 S200:



[0372]

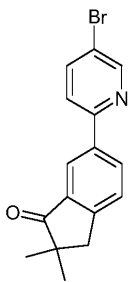
[0373] 23.9 g (100 mmol) 의 6-브로모-2,3-디히드로-2,2-디메틸-1H-인덴-1-온 [165730-10-9], 26.7 g (105 mmol) 의 비스(피나콜라토)디보란, 29.4 g (300 mmol) 의 칼륨 아세테이트 (무수), 50 g 의 유리 비드 (직경 3 mm) 및 300 ml 의 THF 의 혼합물에, 양호하게 교반하면서, 821 mg (2 mmol) 의 SPhos 및 다음으로 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 환류하에서 8 시간 동안 가열한다. 냉각 후, 염과 유리 비드는 THF 슬러리 형태의 Celite 층을 통해 석선에 의해 여과에 의해 제거되고, 이는 소량의 THF 로 세척되고 여과액이 농축 건조된다. 잔류물을 300 ml 의 에틸 아세테이트에 테이크 업하고, 매회 200 ml 의 물로 2 회 및 200 ml 의 포화 염화 나트륨 용액으로 1 회 세척하고, 황산 마그네슘 상에서 건조시켰다. 건조제를 에틸 아세테이트 슬러리 형태의 실리카겔 베드를 사용하여 여과 제거하고, 여과액을 농축 건조하고, 잔류물을 100ml 의 DCM 및 100ml 의 n-헵탄에 테이크 업하고, 감압 하에서 DCM 을 서서히 제거하여, 생성물을 결정화한다. 결정화 생성물을 석선에 의해 여과하고, 매회 30 ml 의 n-헵탄으로 2 회 세척하고, 감압 하에 건조시킨다. 수율: 23.8 g (83 mmol), 83%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

[0374] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

Ex.	반응물	생성물	수율
S201	<p>1451085-10-1</p>		76%

[0375]

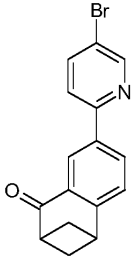
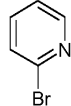
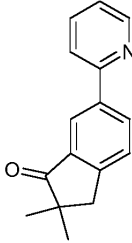
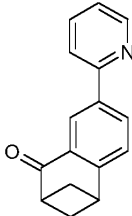
[0376] 예 S250:



[0377]

[0378] 23.7 g (100 mmol) 의 2,5-디브로모피리딘 [624-28-2], 28.6 g (100 mmol) 의 S200, 27.6 g (200 mmol) 의 탄산 칼륨, 50 g 의 유리 비드 (직경 3 mm), 702 mg (1 mmol) of 비스(트리페닐포스피노)팔라듐(II) 클로라이드 [13965-03-2], 200 ml 의 아세토니트릴 및 200 ml 의 메탄올의 혼합물을 16 시간 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후, 용매를 감압하에 대부분 제거하고, 잔류물을 500 ml 의 에틸 아세테이트에 테이크 업하고, 매회 200 ml 의 물로 3 회 그리고 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1회 세척하고 황산 마그네슘 상에서 건조시켰다. 건조제를 여과 제거하고, 여과액을 농축 건조시키고, 고체를 아세토니트릴로부터 재결정화시킨다. 수율: 22.1 g (70 mmol), 70%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약 95%.

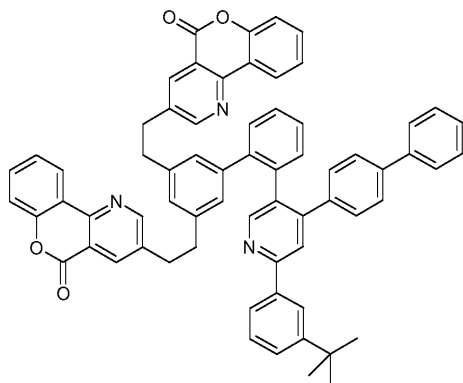
[0379] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

Ex.	반응물	생성물	수율
S251	S201		74%
L100	S200  109-04-6		70%
L101	S201 109-04-6		67%

[0380]

[0381] B: 트리포달 리간드의 합성

[0382] 리간드 L1:

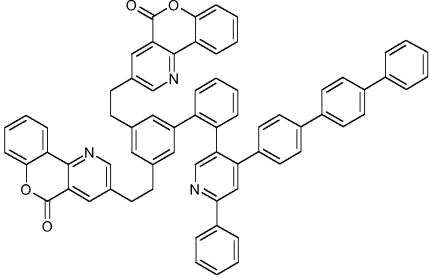
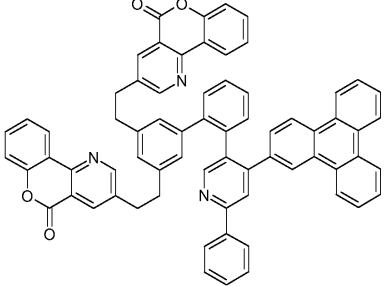


[0383]

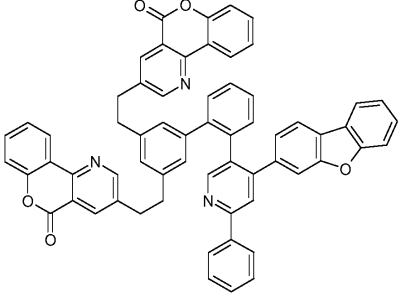
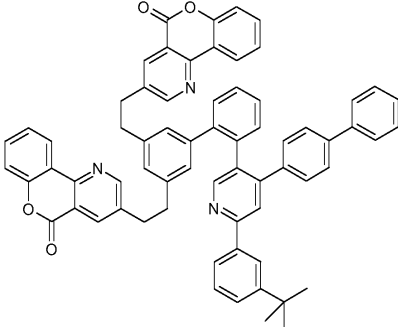
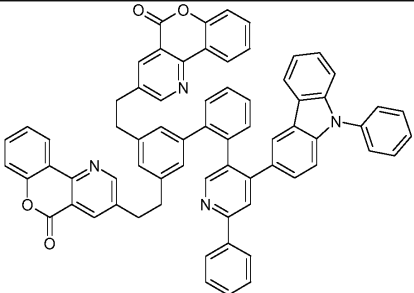
[0384] G. A. Molander et al., Organic Letters (2009), 11(11), 2369-2372 에 따른 제조. 0°C 로 냉각된, 500 ml 의 THF 중 13.4 g (100 mmol) 의 칼륨 비닐트리플루오로보레이트 [13682-77-4] 의 잘 교반된 현탁액에 200 ml (100 mmol) 의 9-BBN 용액 (THF 중 0.5 M) 을 적가한 다음, 혼합물을 2시간 동안 실온에서 교반한다. 이 용액에 27.5 g (50 mmol) 의 S154, 17.4 g (300 mmol) 의 무수 KF, 1.18 g (3 mmol) DavePhos 및 449 mg (2 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 반응 혼합물은 50°C 에서 60시간 동안 교반한다. 그런 다음 THF 를 감압하에 제거하고, 잔류물을 500 ml의 톨루엔에 테이크 업하고, 100 ml 의 물, 23.2 g (1 mmol) 의 S4, 41.5 g (300 mmol) 의 탄산 칼륨 및 1.87 g (3 mmol) 의 RuPhos 를 첨가하고, 혼합물을 30시간 동안 온화성 환류 (gentle reflux) 하에 가열한다. 냉각 후, 수성 상을 제거하고, 톨루엔 상을 200 ml 의 물로 1회 및 200 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1회 세척한 후 황산 마그네슘 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과 제거하고, 톨루엔을 감압하에 제거하고, 잔류물을 n-헵탄/에틸 아세테이트 3:1 > 1:1(vv) 을 사용하여 실리카 겔 상에서 크로마토그래피하였다. 수율: 16.3 g (18 mmol), 36%; 순도: ¹H NMR 에 의해 약

97%.

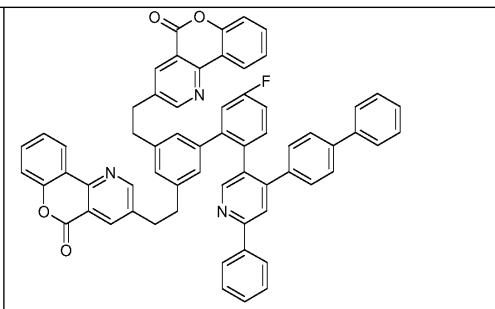
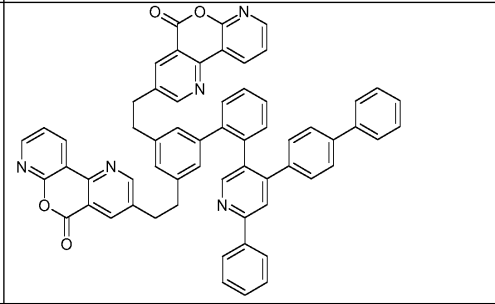
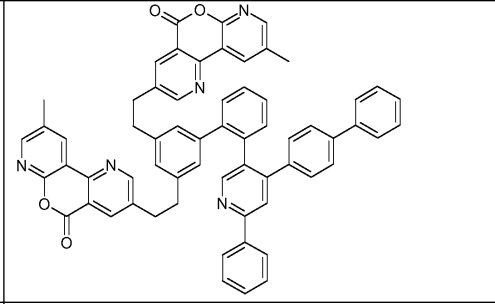
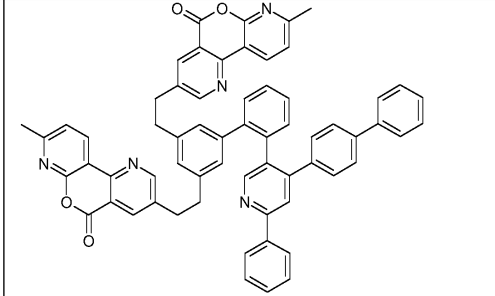
[0385] 유사한 방식으로, 아래의 화합물을 제조할 수 있다:

Ex.	반응물	생성물	수율
L2	S151 S4		33%
L3	S152 S4		37%

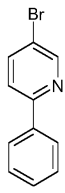
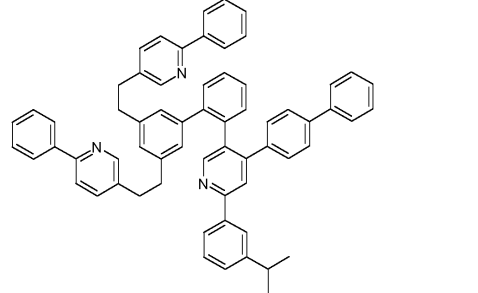
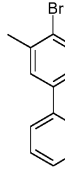
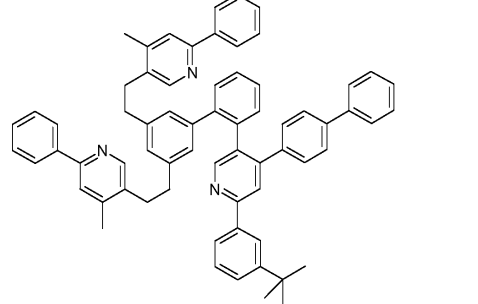
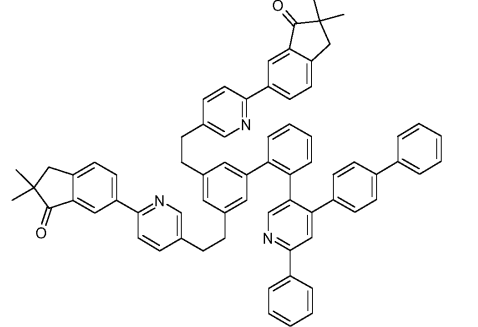
[0386]

L4	S153 S4		29%
L5	S154 S4		30%
L6	S155 S4		33%

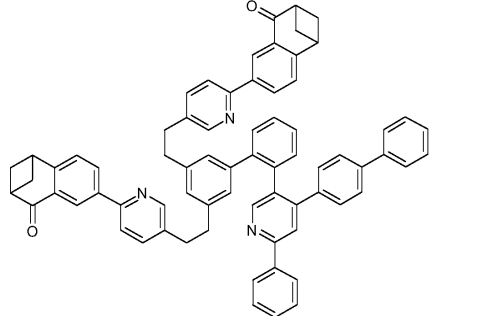
[0387]

L7	S156 S4	 <p>The chemical structure of S156 S4 is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a 4-phenylphenyl group and a 4-phenylpyridin-2-yl group. This central ring is further substituted with a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group and a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group. The latter group is substituted with a 2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl group.</p>	28%
L8	S150 S1	 <p>The chemical structure of S150 S1 is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a 4-phenylphenyl group and a 4-phenylpyridin-2-yl group. This central ring is further substituted with a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group and a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group. The latter group is substituted with a 2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl group.</p>	26%
L9	S150 S2	 <p>The chemical structure of S150 S2 is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a 4-phenylphenyl group and a 4-phenylpyridin-2-yl group. This central ring is further substituted with a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group and a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group. The latter group is substituted with a 2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl group.</p>	29%
L10	S150 S3	 <p>The chemical structure of S150 S3 is a complex polycyclic molecule. It features a central benzene ring substituted with a 4-phenylphenyl group and a 4-phenylpyridin-2-yl group. This central ring is further substituted with a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group and a 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl)ethyl group. The latter group is substituted with a 2-oxo-2,3-dihydro-1H-benzopyridin-4-yl group.</p>	30%

[0388]

L11	<p>S154</p>  <p>27021-25-5</p>		40%
L12	<p>S154</p>  <p>31686-64-3</p>		33%
L13	<p>S150 S250</p>		35%

[0389]

L14	<p>S150 S251</p>		37%
-----	----------------------	---	-----

[0390]

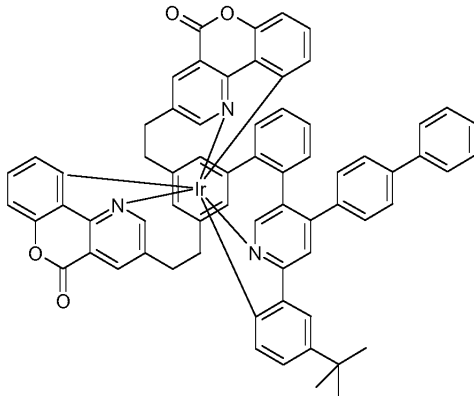
[0391]

[0392]

C:

1) 트리포달 금속 착물의 합성:

[0393] 예 Ir(L1):



[0394]

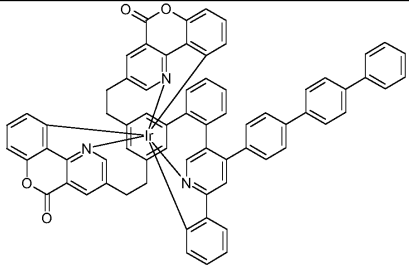
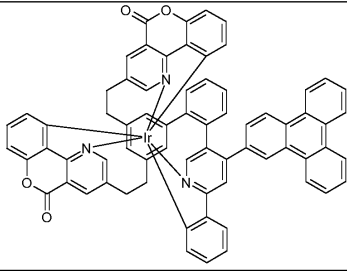
[0395]

먼저, 9.06 g (10 mmol) 의 리간드 L1, 4.90 g (10 mmol) 의 트리스아세틸아세토나토이리듐(III) [15635-87-7] 및 120 g 의 히드로퀴논 [123-31-9] 의 혼합물을 유리 피복 자성 막대가 있는 1000 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 투입한다. 플라스크에 물 분리기 (물보다 밀도가 더 낮은 매질용) 및 아르곤 블랭킷팅 (blanketing) 을 갖는 공기 응축기가 구비된다. 플라스크를 금속 가열 욕에 놓아둔다. 장치를 아르곤 블랭킷팅 시스템을 통해 상부로부터 아르곤으로 15 분 동안 퍼징하여, 아르곤이 2구 플라스크의 측구로 흘러나오게 한다. 2구 플라스크의 측구를 통해, 유리 피복 Pt-100 열전대를 플라스크에 도입하고, 단부를 자성 교반기 막대 바로 위에 위치시킨다. 그 다음, 장치는 가정용 알루미늄 호일의 여러 느슨한 와인딩으로 단열시키고, 단열은 물 분리기의 상승 튜브 중앙까지 이어진다. 이후, 장치를 가열된 실험실용 교반기 시스템으로 250 - 255°C (용융 교반 반응 혼합물로 디핑되는 Pt-100 온도 센서로 측정됨) 로 신속히 가열한다. 다음 2 시간 동안, 반응 혼합물을 250- 255°C 에서 유지시키고, 이 과정에서 소량의 응축물을 증류하고, 이를 물 분리기에서 수집한다. 2 시간 후, 혼합물을 190 °C 로 냉각시키고, 가열 맨틀을 제거한 다음, 100 ml 의 에틸렌 글리콜을 적가하였다. 100 °C 로 냉각 한 후, 400 ml의 메탄올을 천천히 적가한다. 이렇게 수득된 황색 현탁액을 더블-엔드 프릿 (double-ended frit) 을 통해 여과하고, 황색 고체를 50 ml의 메탄올로 3 회 세척한 후, 감압하에서 건조시킨다. 조 수율은 정량적이다. 이렇게 수득된 고체를 1500 ml 의 디클로로메탄에 용해시키고, 압 상태에서 공기를 배제하여 디클로로메탄 슬러리 형태의 약 1 kg 의 실리카 겔 (칼럼 직경 약 18 cm) 을 통해 여과하고, 시작시 어두운-색상의 성분은 남긴다. 코어 부분 (core fraction) 을 잘라내어 회전식 증발기 상에서 농축시키고, 결정화될 때까지 MeOH 를 동시에 연속적으로 적가한다. 석션에 의해 여과한 후, 약간의 MeOH 로 세척하고, 감압 하에 건조시킨 후, 공기 및 광의 조심스러운 배제 하에, 디클로로메탄/ 이소프로판올 (1:1, vv) 로 연속 고온 추출 3 회 그리고 그 후 디클로로메탄/아세토니트릴 1:1 (vv)(각각의 경우 초기 투입된 양 약 200 ml, 추출 팁블: Whatman 으로부터의 셀룰로스로 제조된 표준 속슬랫 팁블) 로 고온 추출 3 회에 의해 오렌지색 생성물을 추가 정제한다. 모액으로의 손실은 디클로로메탄 (낮은 보일러 및 우수한 용해제):이소프로판올 또는 아세토니트릴 (높은 보일러 및 불량한 용해제) 의 비를 통해 조정될 수 있다. 이는 일반적으로 사용되는 양의 3 내지 6 중량% 이어야 한다. 고온 추출은 또한 톨루엔, 자일렌, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 등과 같은 다른 용매를 사용하여 달성될 수 있다. 마지막으로, 생성물은 고진공하에서 p 약 10⁻⁶ mbar 및 T 약 400-430°C 에서 분별 승화된다. 수율: 6.46 g (5.8 mmol), 58%; 순도: > HPLC 에 의한 99.8%.

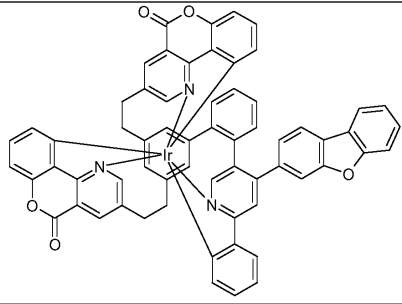
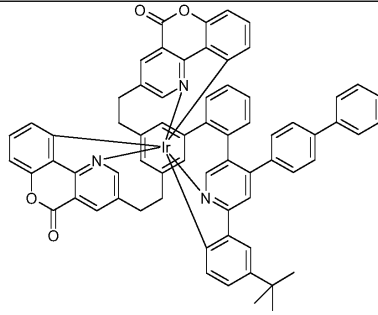
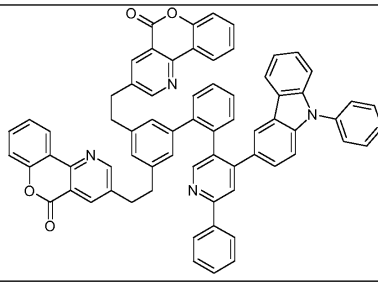
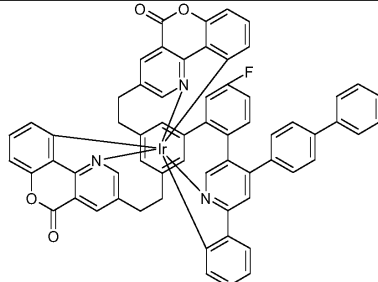
[0396]

금속 착물은 전형적으로 \wedge 및 Δ 이성질체/거울상 이성질체의 1:1 혼합물로서 수득된다. 이하 제시된 착물의 이미지들은 전형적으로 오로지 하나의 이성질체를 나타낸다. 3 개의 상이한 서브 리간드를 갖는 리간드가 사용되거나, 키랄 리간드가 라세메이트로서 사용되는 경우, 파생된 금속 착물이 부분입체 이성질체 혼합물로서 수득된다. 이들은 분별 결정화에 의해 또는 예를 들어 자동 컬럼 시스템 (A. Semrau 로부터의 CombiFlash) 를 이용한 크로마토그래피에 의해 분리될 수 있다. 키랄 리간드가 거울상 이성질체적으로 순수한 형태로 사용되는 경우, 파생된 금속 착물들은 부분입체 이성질체 혼합물로서 수득되고, 분별 결정화 또는 크로마토그래피에 의한 이의 분리는 순수한 거울상 이성질체에 이른다. 분리된 부분 입체 이성질체 또는 거울상 이성질체는 예를 들어 고온 추출에 의해 위에 기재된 바와 같이 추가로 정제될 수 있다.

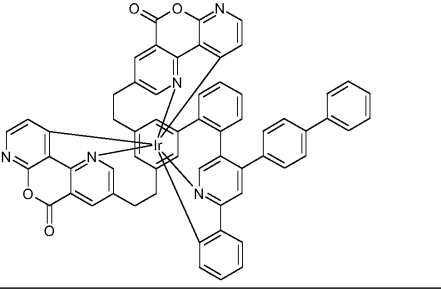
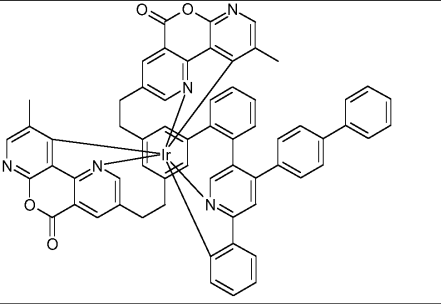
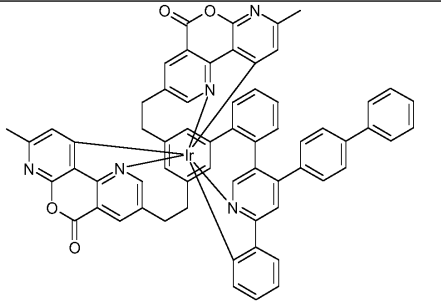
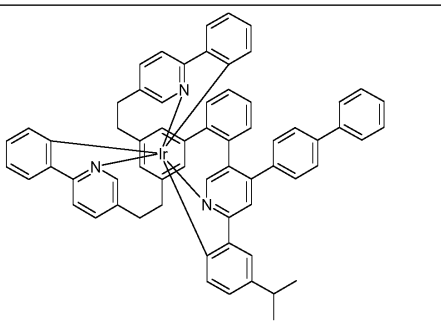
[0397] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조할 수 있다:

Ex.	리간드	생성물	수율
Ir(L2)	L2		55%
Ir(L3)	L3		57%

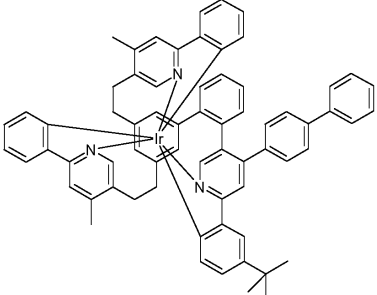
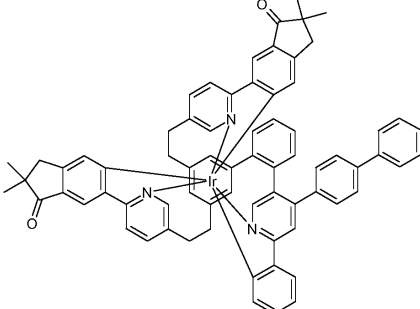
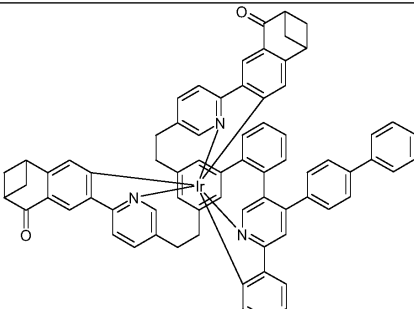
[0398]

Ir(L4)	L4		59%
Ir(L5)	L5		56%
Ir(L6)	L6		54%
Ir(L7)	L7		58%

[0399]

Ir(L8)	L8	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position. The other is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a phenyl group at the 3-position.</p>	49%
Ir(L9)	L9	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a methyl group at the 3-position. The other is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a phenyl group at the 3-position.</p>	37%
Ir(L10)	L10	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a methyl group at the 3-position. The other is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a phenyl group at the 3-position.</p>	46%
Ir(L11)	L11	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and a phenyl group at the 3-position. The other is a 2,2',6,6'-tetrakis(phenyl)pyridine derivative with a carbonyl group at the 4-position and an isopropyl group at the 3-position.</p>	70%

[0400]

Ir(L12)	L12		67%
Ir(L13)	L13		65%
Ir(L14)	L14		62%

[0401]

[0402] 2) 금속 착물의 브롬화:

[0403]

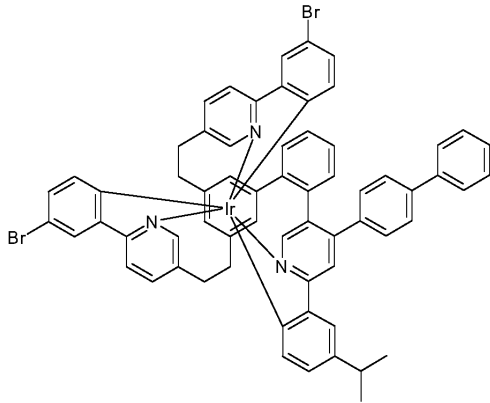
금속 착물의 용해도에 따라 500 ml 내지 2000 ml 의 디클로로메탄 중에서 이리듐에 대한 파라 위치에서 A x C-H 기 (A = 1, 2, 3) 를 함유하는 착물 10 mmol 의 용액 또는 현탁액에, 암 상태에서 그리고 공기를 배제하여, -30 내지 + 30 °C 에서, A x 10.5 mmol 의 N-할로숙신이미드 (할로겐: Cl, Br, I) 를 첨가하고, 혼합물을 20 h 동안 교반한다. DCM 에서 희박한 용해도의 착물은 다른 용매 (TCE, THF, DMF, 클로로벤젠 등) 및 고온에서 전환될 수도 있다. 그 후, 용매는 감압 하에 실질적으로 제거된다. 잔류물을 100 ml 의 메탄올로 비등 추출하고, 고체를 석션에 의해 여과하고, 30 ml 의 메탄올로 3 회 세척하고, 다음 감압하에서 건조시킨다. 이는 이리듐에 대해 파라 위치에서 브롬화된 이리듐 착물을 생성한다. 약 -5.1 내지 -5.0 eV 및 그 보다 작은 크기의 HOMO (CV) 를 갖는 착물은 산화 (Ir(III) → Ir(IV)) 경향이 있고, 산화제는 NBS 에서 유리된 브롬이다.

이러한 산화 반응은, 그렇지 않으면 황색 내지 적색의 방출체의 용액 또는 현탁액에서의 뚜렷한 녹색 색조에 의해 명백하다. 상기 경우에, NBS의 추가 당량이 첨가된다. 워크업 (workup) 을 위해, 300-500 ml 의 메탄올 및 2 ml 의 히드라진 히드레이트를 환원제로서 첨가하고, 이는 녹색 용액/현탁액을 황색 (Ir(IV) → Ir(III) 의 환원) 으로 변화게 한다. 그 후, 용매를 감압 하에 실질적으로 빼내고, 300 ml 의 메탄올을 첨가하고, 고체를 석션에 의해 여과하고, 매회 100 ml 의 메탄올로 3 회 세척하고, 감압하에서 건조시킨다.

[0404]

이화학량론적 브롬화, 예를 들어 이리듐에 대해 파라 위치에 3 개의 C-H 기를 갖는 착물의 1- 및 2브롬화는 일반적으로 화학량론적 브롬화보다 덜 선택적으로 진행된다. 이러한 브롬화의 조 생성물은 크로마토그래피 (A. Semrau 의 CombiFlash Torrent) 로 분리될 수 있다.

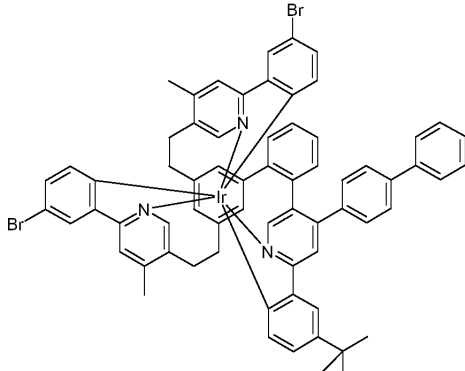
[0405] Ir(L11-2Br) 의 합성:



[0406]

[0407] 0°C 에서 교반된, 500 ml 의 DCM 중 10.7 g (10 mmol) 의 Ir(L11) 의 현탁액에, 3.7 g (21.0 mmol) 의 N-브로모숙신이미드를 한번에 모두 첨가하고 혼합물을 추가로 20 시간 동안 교반한다. 감압하에서 약 450 ml 의 DCM 를 제거한 후, 100 ml 의 메탄올을 황색 현탁액에 첨가하고, 고체를 흡인으로 여과하고, 약 50 ml 의 메탄올로 3 회 세척하고, 감압하에서 건조시켰다. 수율: 11.7 g (9.5 mmol), 95%; 순도: > NMR 에 의한 99.5%.

[0408] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조하는 것이 가능하다:

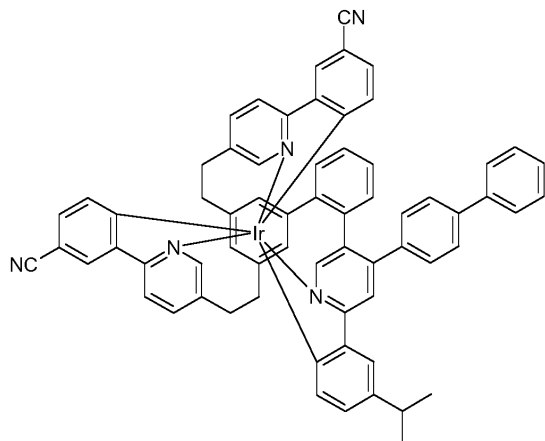
Ex.	반응물 브롬화 생성물	수율
Ir(L12-2Br)	Ir(L12) 	94%

[0409]

[0410] 3) 금속 착물의 시안화:

[0411] 브롬화 착물 10mmol, 브롬 관능기당 시안화구리(I) 20mmol 및 NMP 300ml의 혼합물을 180°C에서 40시간 동안 교반한다. 냉각 후, 용매를 감압하에서 제거하고, 잔류물을 500 ml의 디클로로메탄에 테이크 업하고, 구리 염을 셀라이트를 사용하여 여과하고, 디클로로메탄을 감압하에 농축시켜 거의 건조시키고, 100 ml의 에탄올을 첨가하고, 침전된 고체를 석션에 의해 여과하고, 매회 50ml의 에탄올 50 ml로 2 회 세척하고 감압하에서 건조시킨다. 조 생성물을 크로마토그래피에 의해 및/또는 고온 추출에 의해 정제한다. 열처리하는 약 200-300°C의 온도 범위 내에서 고진공 (p 약 10⁻⁶ mbar) 하에 수행된다. 승화는 약 350-450°C의 온도 범위 내에서 고진공 (p 약 10⁻⁶ mbar) 하에 수행되고, 승화는 바람직하게는 분별 승화의 형태로 수행된다.

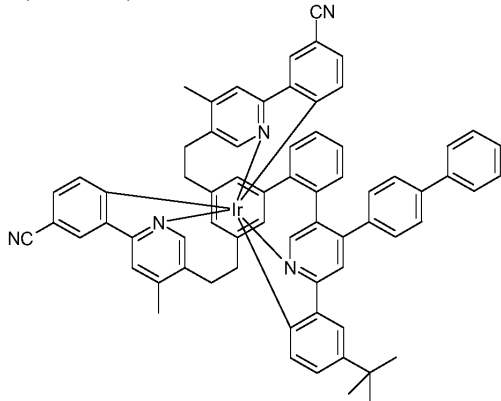
[0412] Ir(L11-2CN) 의 합성:



[0413]

[0414] 12.3 g (10 mmol) 의 Ir(L11-2Br) 및 3.6 g (40 mmol) 의 시안화 구리(I)의 사용. 디클로로 메탄을 이용한 실리카 겔 상의 크로마토그래피, 디클로로메탄/아세트니트릴 (2:1, vv) 을 이용한 6 회 고온 추출, 승화. 수율: 6.1 g (5.5 mmol), 55%; 순도: HPLC 에 의한 약 99.9%.

[0415] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조하는 것이 가능하다:

Ex.	반응물 시안화 생성물	수율
Ir(L12-2CN)	Ir(L12-2Br) 	57%

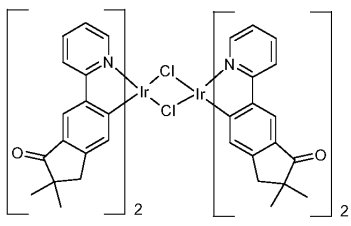
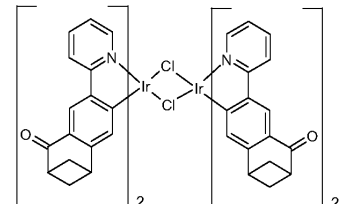
[0416]

[0417] D: 두자리 리간드의 이중 착물

[0418] 1) [Ir(L)₂Cl]₂ 유형의 이리듐 착물

[0419] 변형예 A:

[0420] 리간드 22 mmol, 염화이리듐(III) 수화물 10mmol, 2-에톡시에탄올 75ml 및 물 25ml의 혼합물을 16-24시간 동안 잘 교반하면서 환류하에 가열한다. 조금이라도, 환류 하에, 리간드가 용매 혼합물에 불완전하게 용해되는 경우, 용액이 형성될 때까지 1,4-디옥산을 첨가한다. 냉각 후, 침전된 고체를 석션에 의해 여과하고, 에탄올/물(1:1, vv)로 2회 세척한 다음, 감압하에 건조시킨다. 이렇게 얻어진 식 [Ir(L)₂Cl]₂ 의 클로로 이량체는 정제 없이 추가로 전환된다.

Ex.	리간드 L	Ir 착물	수율
$[\text{Ir}(\text{L}100)_2\text{Cl}]_2$	L100		66%
$[\text{Ir}(\text{L}101)_2\text{Cl}]_2$	L101		59%

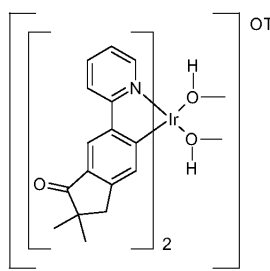
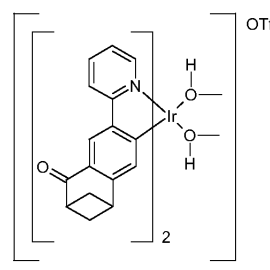
[0421]

[0422]

2) $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 유형의 이리듐 착물

[0423]

150 ml의 디클로로메탄 중의 5mmol의 클로로 이리듐 착물 $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$ 의 현탁액에 5 ml의 메탄올을 첨가한 다음 10 mmol의 은(I) 트리플루오로메탄술포네이트[2923-28-6]를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 18시간 동안 교반하였다. 침전된 염화은(I)을 셀라이트 베드를 통해 석선에 의해 여과하고, 여과액을 농축 건조하고, 황색 잔류물을 30 ml의 톨루엔 또는 시클로헥산에 테이크 업하고, 고체를 여과하고, n-헵탄으로 세척하고, 감압하에서 건조시켰다. 이렇게 얻어진 식 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 의 생성물은 정제 없이 추가로 전환된다.

Ex.	$[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	수율
$[\text{Ir}(\text{L}100)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$\text{Ir}[(\text{L}100)\text{Cl}]_2$		80%
$[\text{Ir}(\text{L}101)_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$	$\text{Ir}[(\text{L}101)\text{Cl}]_2$		77%

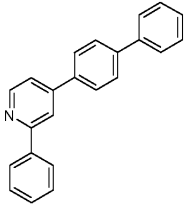
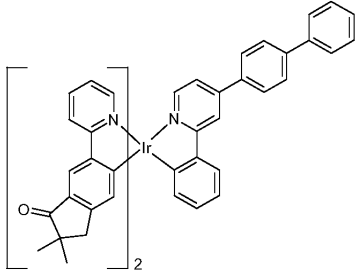
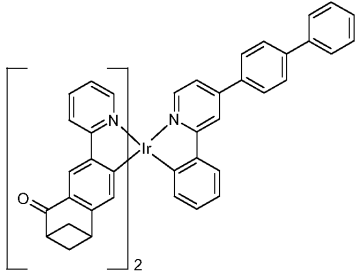
[0424]

[0425]

3) 페닐피리딘 유형의 이중 이리듐 착물:

[0426]

10 mmol의 리간드 L_{act} , 10 mmol의 $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 유형의 이리듐 착물, 11 mmol의 2,6-디메틸피리딘 및 150 ml의 에탄올의 혼합물을 환류하에 40시간 동안 가열한다. 냉각 후에, 침전된 고체를 석선에 의해 여과하고, 매회 에탄올 30 ml로 3회 세척하고 감압 하에서 건조시켰다. 이렇게 얻어진 조 생성물을 실리카 겔 (용매 또는 이들의 혼합물, 예를 들어 DCM, THF, 톨루엔, n-헵탄, 시클로헥산) 상에서 크로마토그래피하고, C: 1) 트리포달 금속 착물의 합성에 기재된 바처럼 분별 승화된다.

Ex.	$[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 리간드 L_{act}	Ir 착물	수율
Ir100	$[\text{Ir}(\text{L100})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$  1810861-59-6		45%
Ir101	$[\text{Ir}(\text{L101})_2(\text{HOME})_2]\text{OTf}$ 1810861-59-6		43%

[0427]

[0428]

광학 배향 이방성 Θ 및 각도 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$

[0429]

그 합성이 위에서 설명된 착물의 광학 배향 이방성 Θ 및 각도 $\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$ 가 표 1에 정리되어 있다. 이들 파라미터는 실시예의 파트 1 및 파트 2에 설명된 방법으로 계산되었다.

표 1: 광학적 배향 이방성 Θ 및 각도 α

착물	Θ	$\alpha(\mu_{\text{act}}, d)$
Ir(L1)	0.18	24°
Ir(L2)	0.16	24°
Ir(L3)	0.16	25°
Ir(L4)	0.20	24°
Ir(L5)	0.21	24°
Ir(L6)	0.17	24°
Ir(L7)	0.18	24°
Ir(L8)	0.17	24°
Ir(L9)	0.17	23°
Ir(L10)	0.17	24°
Ir(L13)	0.16	29°
Ir(L14)	0.14	30°
Ir(L11-2CN)	0.19	38°
Ir(L12-2CN)	0.19	38°
Ir100	0.16	32°
Ir101	0.17	27°

[0430]

[0431]

예: OLED 의 제조

[0432]

1) 진공-처리된 디바이스:

[0433]

본 발명의 OLED 및 선행 기술에 따른 OLED 는 WO 2004/058911 에 따른 일반적 방법에 의해 제조되며, 이는 본원에 기재된 상황에 맞게 조정된다 (층 두께의 변화, 사용한 재료). 뒤이어지는 실시예에서, 다양한 OLED 에 대한 결과가 제시된다. 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 옥사이드) 로 코팅된 세정된 유리 플라크 (plaque) (Miele 실험실 유리 세척제, Merck Extran 세제에서 세척) 를 25 분 동안 UV 오존에 의해 예비처리하고 (PR-100 UV 오존 생성기, UVP 제조), 그리고 30 분 이내에, 개선된 가공을 위해 20 nm 의 PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌술포네이트), Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland 의 CLEVIOS™ P VP AI 4083으로 구입됨, 수용액으로부터 스핀 온됨) 로 코팅한 다음, 10 분 동안 180°C 에서 베이킹한다.

이들 코팅된 유리 플라크는, OLED 가 적용되는 기판을 형성한다.

[0434] OLED 는 기본적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 5% NDP-9로 도핑된 HTM1(Nova1ed에서 시판) 로 이루어지는 정공 주입층 1(HIL1), 20nm / HTM1으로 이루어지는 정공 수송층 1 (HTL1), 220nm / HTM2 로 이루어지는 정공 수송층 2, 10 nm / 방출층 (EML) (표 2 참조) / HBL1 로 이루어지는 정공 차단 층, 10 nm / ETM1:ETM2 (50%:50%) 로 이루어지는 전자 수송층, 30 nm / 알루미늄으로 이루어지는 캐소드, 100 nm. 이러한 목적으로, 모든 재료들은 진공 챔버에서 열 증착에 의해 적용된다. 이러한 경우, 방출층은 항상, 공-증발에 의해 특정 부피 비율로 매트릭스 재료(들)에 첨가되는, 방출 도펀트 (에미터) 및 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 로 이루어진다. M1:M2:Ir(L1) (55%:35%:10%) 와 같은 형태로 주어진 상세들은, 여기서 재료 M1 이 층에서 55% 의 부피비로 존재하고, M2 가 35% 의 부피비로 존재하고, Ir(L1) 이 10% 의 부피비로 존재함을 의미한다. 유사하게, 전자 수송층은 또한 2 개 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다. OLED 의 방출 층의 정확한 구조는 표 2 에서 찾아볼 수 있다. OLED 의 제조에 사용한 재료를 표 4 에 나타낸다.

[0435] OLED 는 표준 방식으로 특성화된다. 이 목적을 위해, Lambertian 방출 특성을 가정한 전류-전압-루미넨스 특성 (IUL 특성) 으로부터 산출되는, 루미넨스의 함수로서, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 단위로 측정), 전력 효율 (lm/W 단위로 측정) 및 외부 양자 효율 (EQE, 퍼센트 단위로 측정), 그리고 또한 수명이 결정된다. 전계발광 스펙트럼은 1000 cd/m² 의 휘도에서 결정되고, CIE 1931 x 및 y 색 좌표가 그로부터 계산된다. 수명 LT90 은 10 000 cd/m² 의 출발 밝기로, 휘도가 출발 휘도의 90% 로 저하되는 시간으로 정의된다.

[0436] OLED는 초기에 다른 개시 휘도에서 작동할 수도 있다. 수명에 대한 값은 당업자에게 공지된 변환식을 이용하여 다른 개시 휘도에 대한 수치로 전환될 수 있다.

[0437] **인광 OLED 에서 방출체 재료로서 본 발명의 화합물의 용도**

[0438] 본 발명의 화합물의 한 가지 용도는 OLED 에서의 방출 층에서의 인광 방출체 재료로서이다. OLED 에 대한 결과는 아래 표 3 에서 비교된다. 여기서 예 Ref.-D2A 및 Ref.-D2B 는 51° 의 각도 α (μ_{act}, d) 을 갖는 발명이 아닌 재료에 대해, 방출체 부피 기준 5%에서 15%로 전이 시 전압 시프트를 예시한다. 이것은 또한 도 9 에 있는 그래프 형태로 보여진다.

표 2: OLED 의 구조

Ex.	EML 조성 /두께
Ref.-D1	M1:M2:Ir-Ref.2 / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
Ref.-D2A	M1:M2:Ir-Ref.1 / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
Ref.-D2B	M1:M2:Ir-Ref.1 / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D1A	M1:M2:Ir(L11-2CN) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D1B	M1:M2:Ir(L11-2CN) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D2A	M1:M2:Ir(L12-2CN) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D2B	M1:M2:Ir(L12-2CN) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm
D3A	M1:M2:Ir(L14) / (47.5%:47.5%:5%) / 30 nm
D3B	M1:M2:Ir(L14) / (42.5%:42.5%:15%) / 30 nm

[0439]

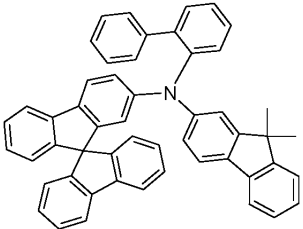
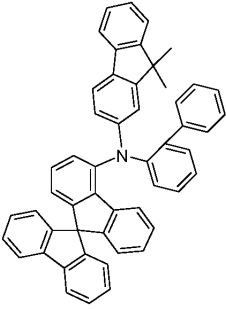
표 3: OLED 에 대한 결과

Ex.	PLQE*	EQE (%) 1000 cd/m ²	Voltage (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LT90 (h) 10 000 cd/m ²	ΔU (V) 10 ⁻³ mA/cm ²
Ref.-D1	0.96	17.4	3.4	0.35/0.62	650	---
Ref.-D2A	0.98	26.2	3.3	0.34/0.63	---	0.3
Ref.-D2B		25.9	3.6	0.34/0.63	240	
D1A	0.99	29.6	2.9	0.34/0.63	---	0.0
D1B		29.1	2.9	0.34/0.63	800	
D2A	0.99	29.5	2.9	0.34/0.63	---	0.0
D2B		29.0	2.9	0.34/0.63	750	
D3A	0.32	12.5	3.0	0.42/0.56	---	0.0
D3B		12.3	3.1	0.42/0.56	결정되지 않음	

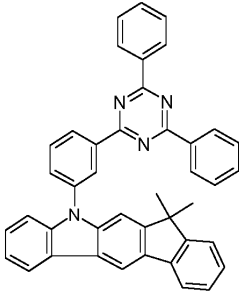
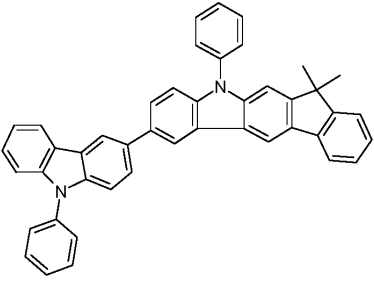
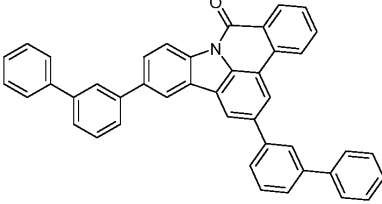
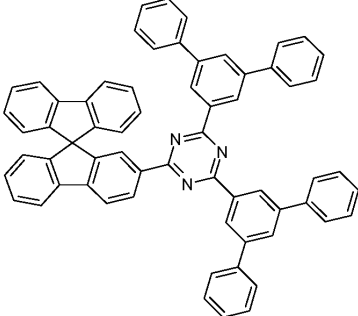
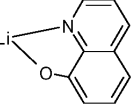
* PLQE: 탈기된 톨루엔 용액에서 절대 광발광 양자 수율

[0440]

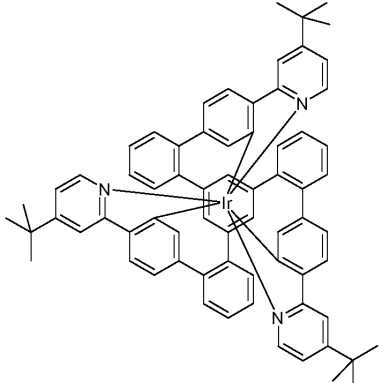
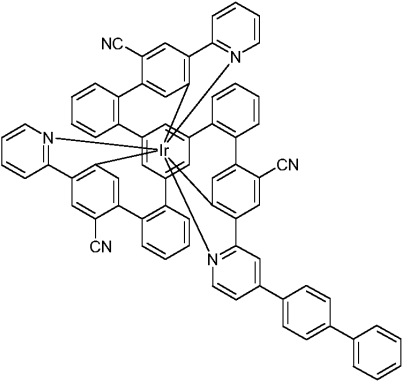
표 4: 사용된 재료

 <p>HTM1 [136463-07-5]</p>	 <p>HTM2 [1450933-44-4]</p>
--	---

[0441]

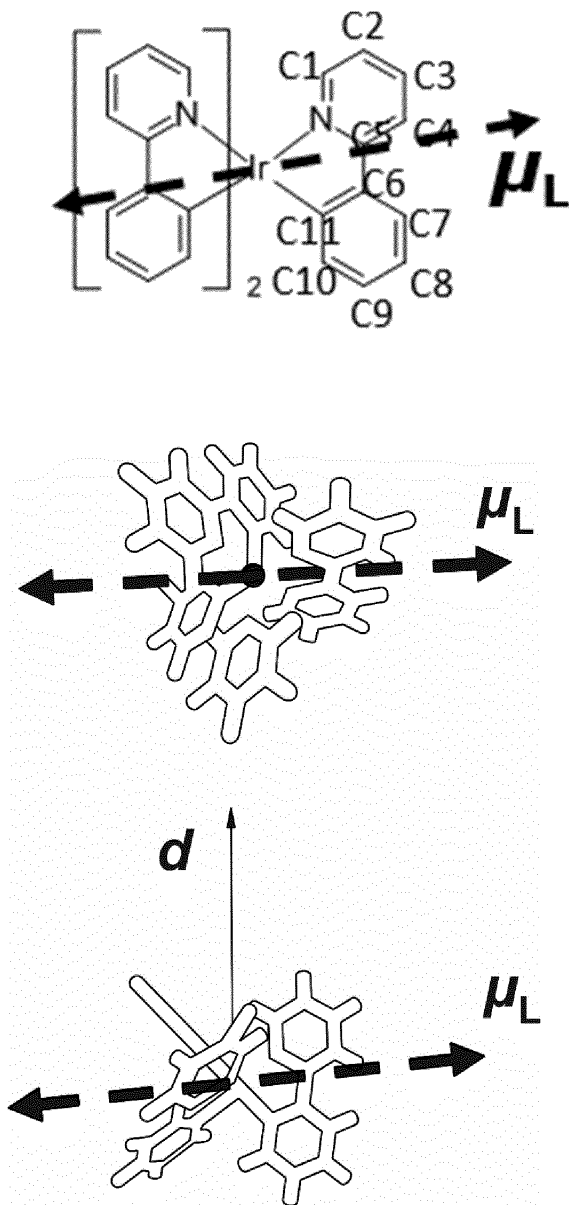
 <p>M1 [1257248-13-7]</p>	 <p>M2 [1357150-54-9]</p>
 <p>M3 [1615703-24-6]</p>	
 <p>ETM1 = HBL1 [1233200-52-6]</p>	 <p>ETM2 [25387-93-3]</p>

[0442]

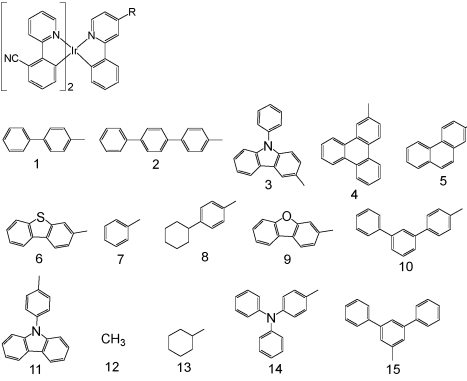
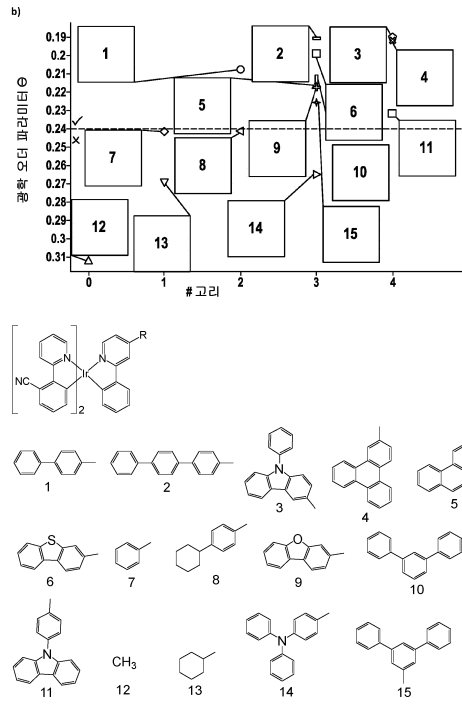
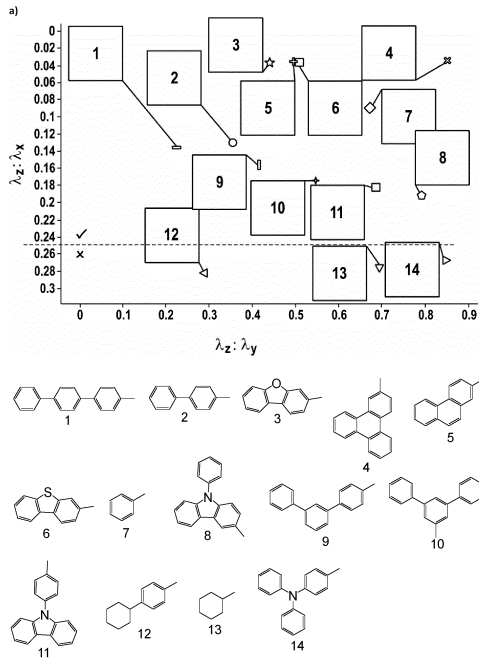
 <p>Ir-Ref.1 [1989606-01-0] $\Theta = 0.35$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 87^\circ$</p>	 <p>Ir-Ref.2 [2245946-17-0] $\Theta = 0.17$ $\alpha(\mu_{act}, d) = 51^\circ$</p>
--	---

[0443]

도면2

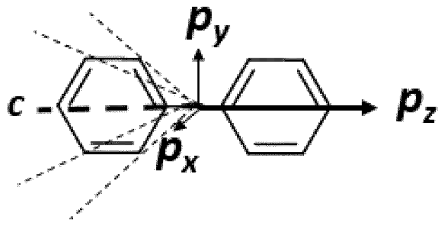


도면3



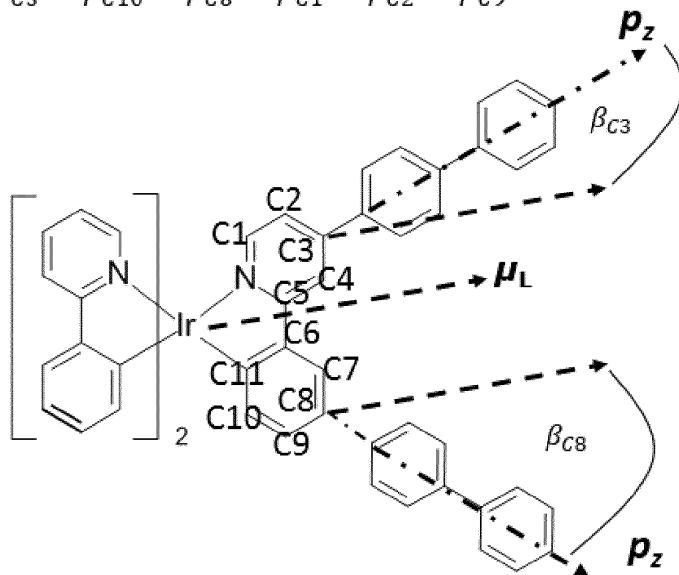
도면4

a)

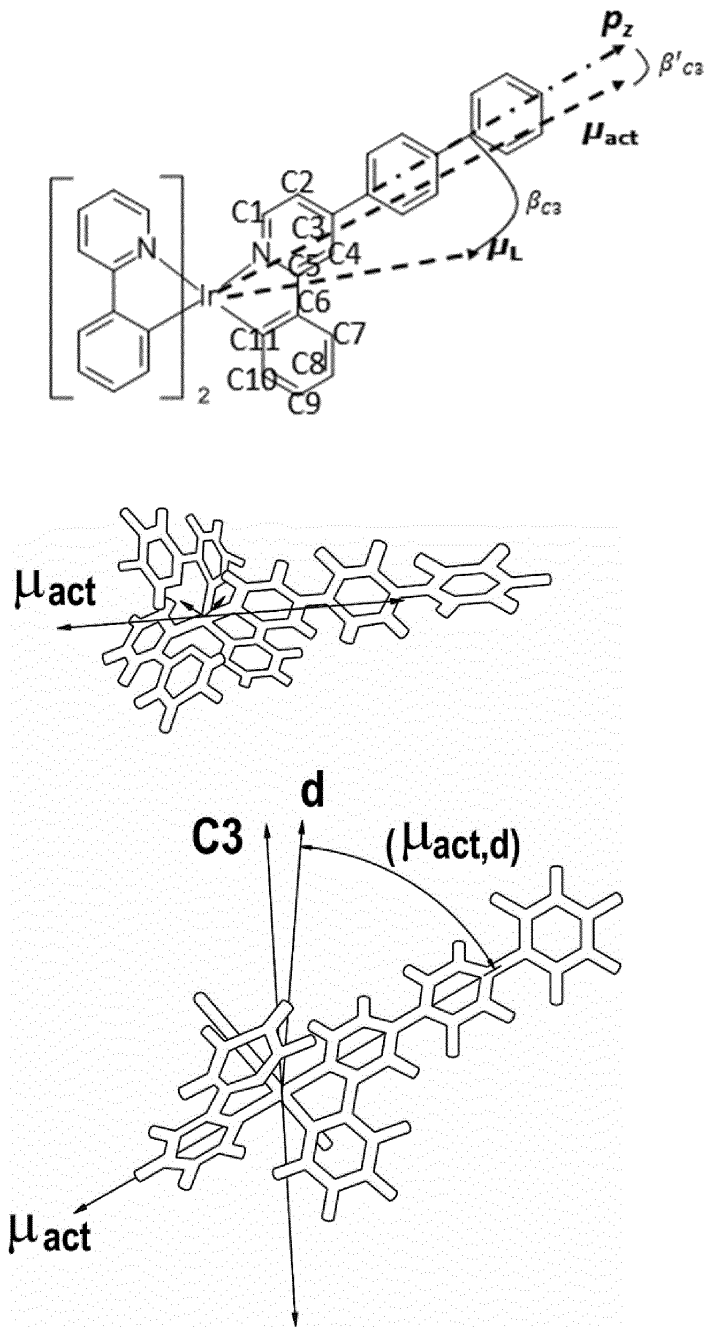


b)

$$\beta_{C3} = \beta_{C10} < \beta_{C8} = \beta_{C1} < \beta_{C2} = \beta_{C9}$$

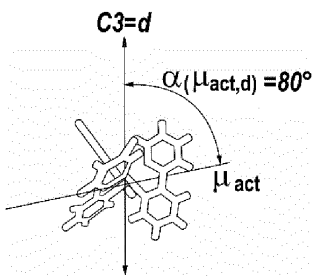


도면5

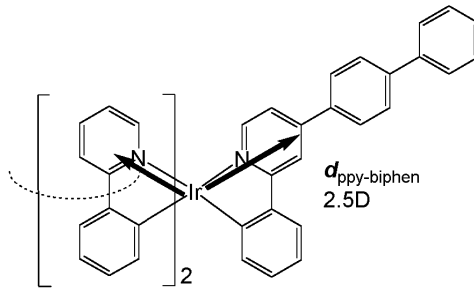
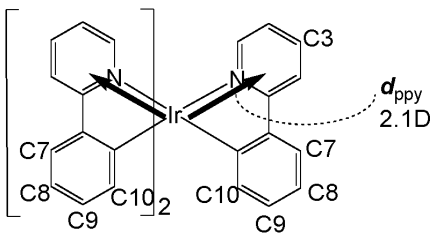
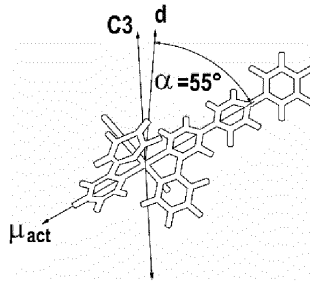


도면6

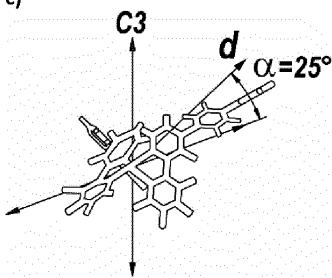
a)



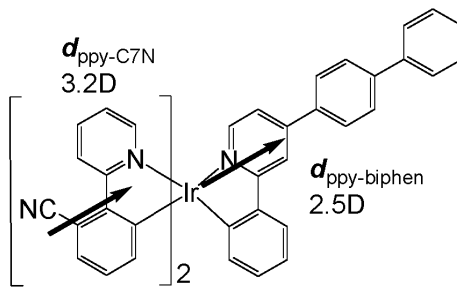
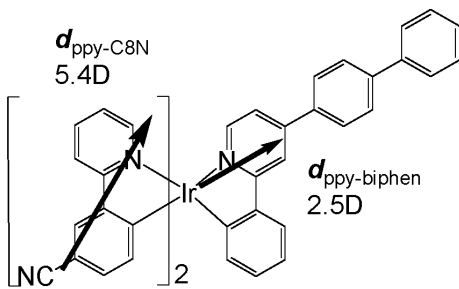
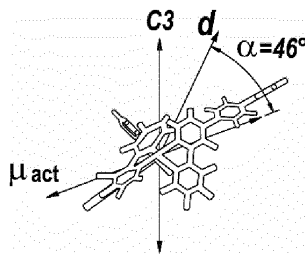
b)



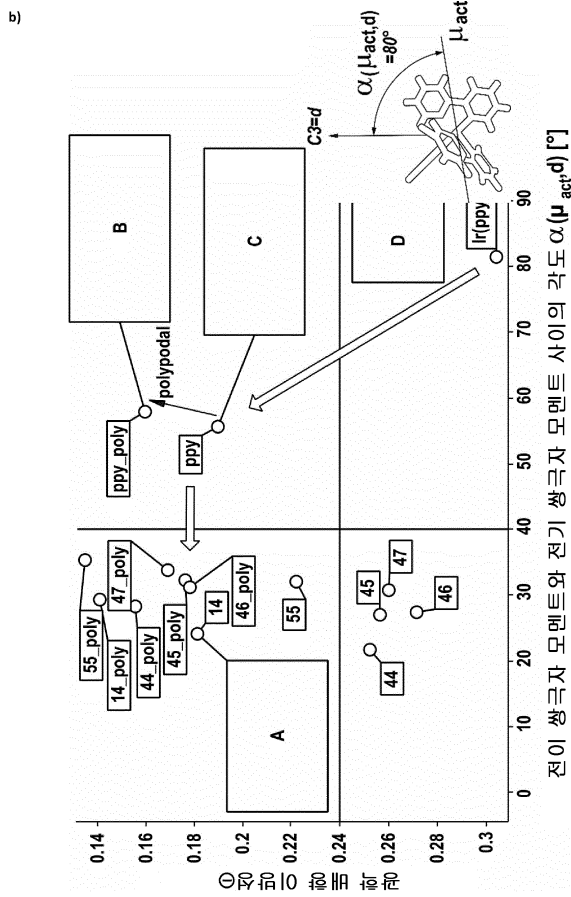
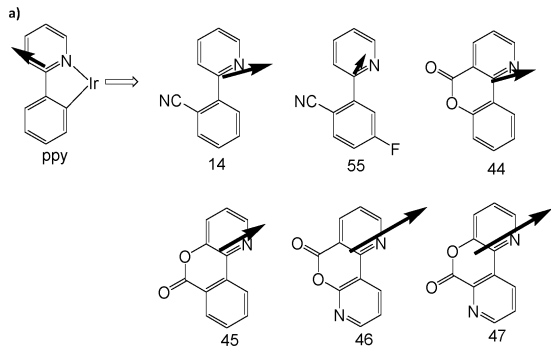
c)



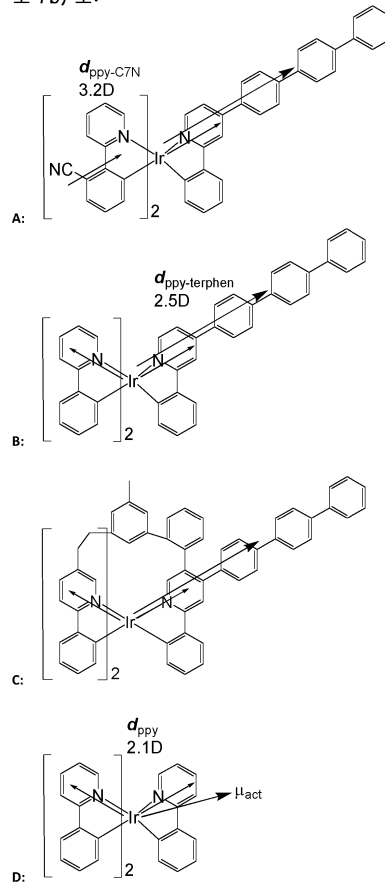
d)



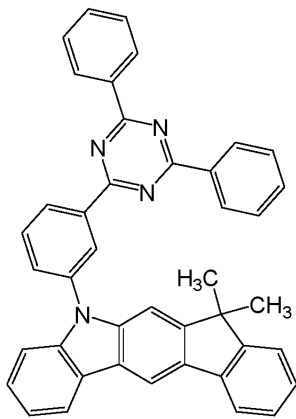
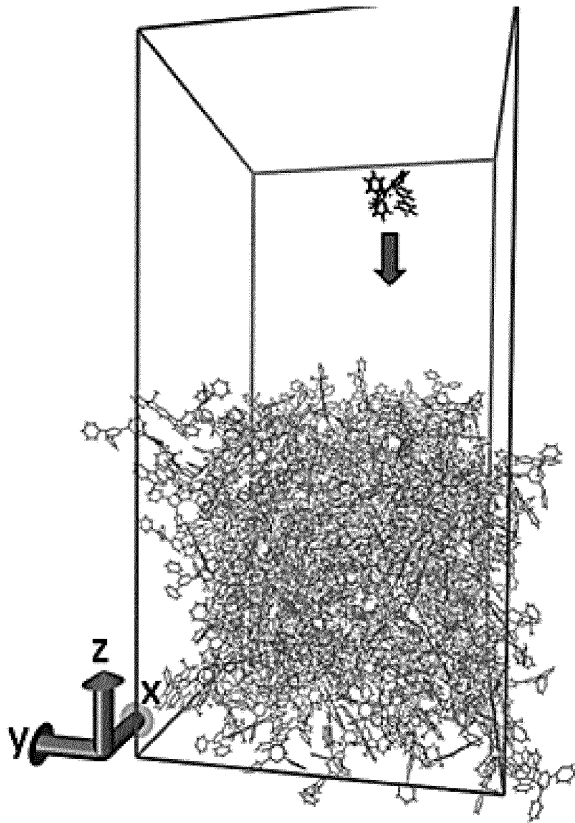
도면7



도 7b) 로:



도면8



도면9

