



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월07일

(11) 등록번호 10-1516441

(24) 등록일자 2015년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) *C07D 285/14* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7019035

(22) 출원일자(국제) 2008년02월04일
심사청구일자 2013년02월04일

(85) 번역문제출일자 2009년09월11일

(65) 공개번호 10-2009-0109591

(43) 공개일자 2009년10월20일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/051308

(87) 국제공개번호 WO 2008/098851

국제공개일자 2008년08월21일

(30) 우선권주장

07102336.0 2007년02월14일

유럽특허청(EPO)(EP)

07107611.1 2007년05월07일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000355687 A*

JP2002338957 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스아이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자

블레브, 안네마리

스위스 체하-4232 폐렌 스테이넨빌슈트라세 173

블레브, 헤인즈

스위스 체하-4232 폐렌 스테인넨빌슈트라세 173

(74) 대리인

양영준, 위혜숙, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 전계발광 금속 쳉물

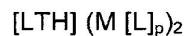
(57) 요 약

본 발명의 하기 화학식 I 또는 I'의 금속 촉물은 전계발광 용도에서 우수한 발광 효율을 나타낸다.

<화학식 I>

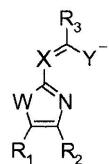


<화학식 I '>



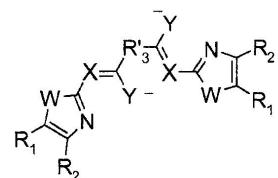
상기 식에서, n은 1 또는 2의 정수이고, m 및 p는 각각 1 또는 2의 정수이며, 합계 $(n+m)$ 은 2 또는 3이고, M은 원자량이 40 초과인 금속, 예컨대 아리듐이며, L은 청구항 1에 기재된 바와 같은 리간드이고, LDH는 하기 화학식 II의 두자리 리간드이고,

<화학식 II>



LTH는 하기 화학식 II'의, 2개의 금속 원자 M에 결합되는 LDH의 이량체이며,

<화학식 II '>



W는 O, S, NR₄, CR₅R₆으로부터 선택되고, X는 N 또는 CR₇이며, Y는 O, S, NR₈로부터 선택되고, 추가의 잔기들은 청구항 1에 정의된 바와 같다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.

<화학식 I>

$[LDH]_n M [L]_m$

상기 식에서,

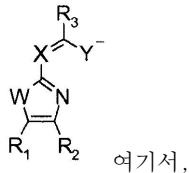
n 은 정수 1이고;

M 은 Co, Fe, Ir, 또는 Rh이며, m 은 2이거나, 또는

M 은 Ni, Rh, Ru, Pd, 또는 Pt이며, m 은 1이며;

LDH는 하기 화학식 II의 두자리 리간드이며;

<화학식 II>



여기서,

W 는 O, S, NR₄, CR₅R₆으로부터 선택되며;

X는 N 또는 CR₇이고;

Y는 O, S, NR₈로부터 선택되며;

R_1 , R_2 는 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, 할로젠, C₁-C₈알콕시, COR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되거나; 또는

이웃한 잔기 R_1 및 R_2 는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 환화된 페닐 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고;

R_5 , R_6 은 독립적으로 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이며;

R_4 는 R_5 에 대해 정의된 바와 같거나, 또는 수소이고;

R_7 이 존재하는 경우, 이는 그의 이웃한 잔기 R_3 과 함께, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 페닐 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하며; W 가 O, NR₄, CR₅R₆이거나 Y가 질소 원자를 함유하거나 W 가 O, NR₄, CR₅R₆이고 Y가 질소 원자를 함유하는 경우, R_7 은 또한 수소, C₁-C₄알킬을 포함하거나; 또는

R_3 은 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이고;

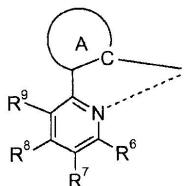
임의의 치환체가 존재하는 경우, 이는 할로젠, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, 페닐, 페닐옥시, COR, OCOR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되며;

R, R' 및 R"는 독립적으로 C₁-C₆알킬로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있고;

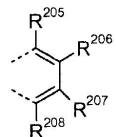
R_8 은 H, SO_2R_{11} , CO-R_{11} 이며, 여기서 R_{11} 은 $C_1\text{-}C_{12}$ 알킬, $C_1\text{-}C_{12}$ 할로알킬, 페닐, 할로겐으로 치환된 페닐이며,

L이 하기 화학식 A의 리간드 a), 하기 화학식 B의 리간드 b), 하기 화학식 C 또는 C'의 리간드 c), 하기 화학식 D1, D2 또는 D3의 리간드 d), 및 하기 화학식 E의 리간드 e)로부터 선택되는 두자리 리간드이고;

<화학식 A>



상기 식에서, R^6 , R^7 , R^8 , 및 R^9 는 서로 독립적으로 수소, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, $C_2\text{-}C_{24}$ 알케닐, $C_2\text{-}C_{24}$ 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, $C_1\text{-}C_{24}$ 알콕시, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬티오, 시아노, 아실, 알킬옥시카르보닐, 니트로기, 또는 할로겐 원자이거나; 또는 서로 인접한 2개의 R^6 , R^7 , R^8 , 및 R^9 는 함께

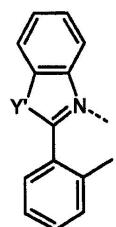


기를 형성하고, 여기서 R^{205} , R^{206} , R^{207} 및 R^{208} 은 서로 독립적으로 H, 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알킬이고;

고리 A는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내거나, 또는 고리 A는 고리 A에 결합되는 피리딜기와 함께 고리를 형성할 수 있으며;

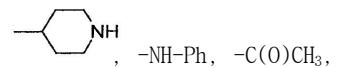
R^6 , R^7 , R^8 , 및 R^9 로 나타낸 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 알킬티오기, 아실기, 및 알킬옥시카르보닐기는 치환될 수 있고;

<화학식 B>



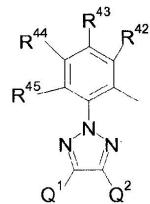
상기 식에서, Y'는 S, O, NR^{200} 이고, 여기서 R^{200} 은 수소, 시아노, $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_2\text{-}C_4$ 알케닐, 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, $-(\text{CH}_2)_r\text{-Ar}$ (여기서, Ar은 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴임), $-(\text{CH}_2)_r\text{X}^{20}$ 기 (여기서, r'는 1 내지 5의 정수이고, X^{20} 은 할로겐, 히드록시, $-0\text{-}C_1\text{-}C_4$ 알킬, 디($C_1\text{-}C_4$ 알킬)아미노, 아미노, 또는 시아노임),

$-(\text{CH}_2)_r\text{OC(O)(CH}_2\text{)}_{r''}\text{CH}_3$ 기 (여기서, r은 1, 또는 2이고, r"은 0, 또는 1임),

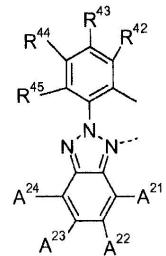


$-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si(CH}_3)_3$, 또는 이고;

<화학식 C>



<화학식 C'>



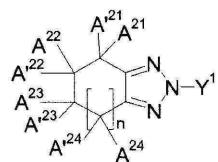
상기 식에서,

 Q^1 및 Q^2 는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬, 또는 C₆-C₁₈아릴이고, A^{21} 은 수소, 할로겐, C₁-C₄알콕시, 또는 C₁-C₄알킬이며, A^{22} 은 수소, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이고, A^{23} 은 수소, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이며, A^{24} 는 수소, 할로겐, C₁-C₄알콕시, 또는 C₁-C₄알킬이거나, 또는

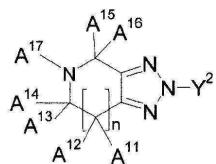
A^{22} 및 A^{23} , 또는 A^{23} 및 A^{24} 는 함께 기를 형성하고, 여기서 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₁₂알킬이고,

 R^{42} 는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이며, R^{43} 은 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₄페플루오로알킬, C₇-C₁₅아르알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이고, R^{44} 는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₆-C₁₀아릴, C₇-C₁₅아르알킬, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이며, R^{45} 는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이고;

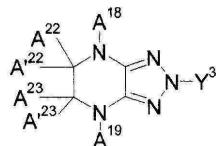
<화학식 D1>



<화학식 D2>



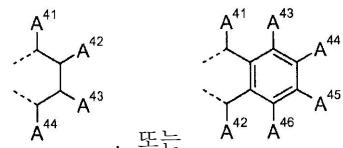
<화학식 D3>



상기 식에서,

n은 0, 1 또는 2이고;

A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} 및 A^{24} 는 서로 독립적으로 수소, CN, 할로겐, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_1-C_{24} 페플루오로알킬, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G; $-NR^{25,26}$, $-CONR^{25,26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 로 임의로 치환됨), 또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴 (이는 G로 임의로 치환됨), 또는 C_5-C_{12} 시클로알킬, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_5-C_{12} 시클로알킬티오 (이들은 각각 G로 임의로 치환됨)이거나; 또는 근접한 원자에 결합된 2개의 인접한 라디칼 A^{12} , A^{14} ; 또는 A^{14} , A^{17} ; 또는 A^{17} , A^{16} ; 또는 A^{21} , A^{22} ; 또는 A^{22} , A^{23} ; 또는 A^{23} , A^{24} ; 또는 A^{18} , A^{22} ; 또는 A^{23} , A^{19} 는 함께 화학식



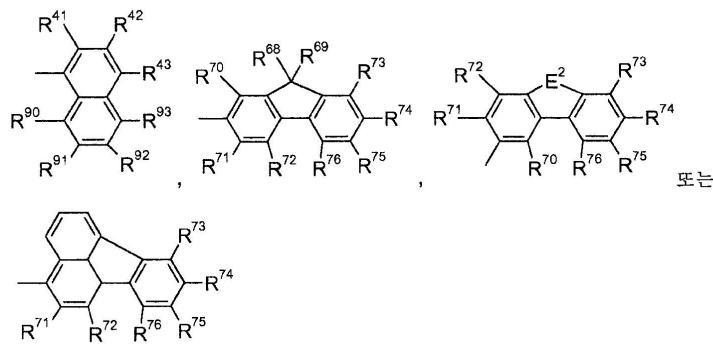
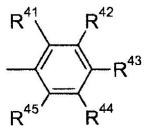
의 기이며, 여기서 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} 및 A^{47} 은 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 페플루오로알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G, $-NR^{25,26}$, $-CONR^{25,26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 로 임의로 치환될 수 있음), 또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴이며; A^{11} , A^{13} , A^{15} , A'^{21} , A'^{22} , A'^{23} 및 A'^{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{24} 알킬이거나; 또는

동일한 탄소 원자에 결합된 2개의 인접한 라디칼 A^{11} , A^{12} ; A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A'^{21} , A^{21} ; A'^{22} , A^{22} ; A'^{23} , A^{23} ; A'^{24} , A^{24} 는 함께 =O 또는 $=NR^{25}$ 또는 $=N-OR^{25}$ 또는 $=N-OH$ 이고;

E^1 은 O, S, 또는 NR^{25} 이며;

R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아르알킬, 또는 C_1-C_{24} 알킬이고, R^{27} 은 C_1-C_{24} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_7-C_{18} 아르알킬이며;

Y^1 , Y^2 및 Y^3 은 서로 독립적으로 화학식



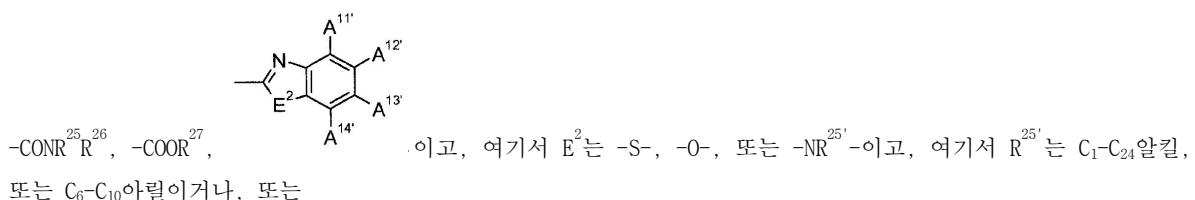
의 기이고, 여기서

R^{41} 은 M^2 에 대한 결합이며,

R^{71} 은 M^2 에 대한 결합이고,

R^{42} 는 수소, 또는 C_1-C_{24} 알킬, CN, 할로겐으로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, C_6-C_{18} -아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} -아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시이며,

R^{43} 은 수소, CN, 할로겐, F로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시,



R^{42} 및 R^{43} 은 화학식 , 또는 의 기이고, 여기서 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} 및 A^{47} 은 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G, -NR²⁵R²⁶, -CONR²⁵R²⁶, 또는 -COOR²⁷로 임의로 치환될 수 있음), 또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴이고;

R^{44} 는 수소, CN 또는 C_1-C_{24} 알킬, F로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, 할로겐, C_6-C_{18} -아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} -아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시이며,

R^{45} 는 수소, CN 또는 C_1-C_{24} 알킬, F로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, 할로겐, C_6-C_{18} -아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} -아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시이고,

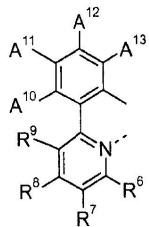
$A^{11'}$, $A^{12'}$, $A^{13'}$, 및 $A^{14'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, -NR²⁵R²⁶,

$-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$, 또는 $-\text{COOR}^{27}$ 이며,

R^{68} 및 R^{69} 는 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬 (여기에는 1개 또는 2개의 산소 원자가 개재될 수 있음)이고,

R^{70} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , 및 R^{93} 은 서로 독립적으로 H , 할로겐, CN , $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 알킬티오, $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$, $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$, 또는 $-\text{COOR}^{27}$ 이며, 여기서 R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 상기에 정의된 바와 같고, G 는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $-\text{OR}^{305}$, $-\text{SR}^{305}$, $-\text{NR}^{305}\text{R}^{306}$, $-\text{CONR}^{305}\text{R}^{306}$, 또는 $-\text{CN}$ 이며, 여기서 R^{305} 및 R^{306} 은 서로 독립적으로 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴; $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 또는 $-0-$ 가 개재된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬이나; 또는 R^{305} 및 R^{306} 은 함께 5 또는 6원 고리를 형성하고;

<화학식 E>



상기 식에서,

R^6 은 수소, 할로겐, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴이고,

R^7 은 수소, 할로겐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 페플루오로아릴이며,

R^8 은 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 페플루오로아릴이고,

R^9 는 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴이며,

A^{10} 은 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $-0\text{-C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, 트리($\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬)실라닐, 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 페플루오로아릴이고,

A^{11} 은 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $-0\text{-C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, 트리($\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬)실라닐, 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 페플루오로아릴이며,

A^{12} 는 수소, 할로겐, 니트로, 히드록시, 메르캅토, 아미노, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, $-0\text{-C}_1\text{-C}_4$ 페플루오로알킬, $-S\text{-C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $-(\text{CH}_2)_r\text{X}^{20}$ 기 [여기서, r 은 1, 또는 2이고, X^{20} 은 할로겐, 히드록시, 시아노, $-0\text{-C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 디($\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬)아미노, $-\text{CO}_2\text{X}^{21}$ (여기서, X^{21} 은 H , 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임), $-\text{CH=CHCO}_2\text{X}^{22}$ (여기서, X^{22} 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임), $-\text{CH(O)}$, $-\text{SO}_2\text{X}^{23}$, $-\text{SOX}^{23}$, $-\text{NC(O)}\text{X}^{23}$, $-\text{NSO}_2\text{X}^{23}$, $-\text{NHX}^{23}$, $-\text{N}(\text{X}^{23})_2$ (여기서, X^{23} 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬임)임], 트리($\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬)실록사닐, 임의로 치환된 $-0\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 시클로헥실, 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 또는 임의로 치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 페플루오로아릴이고,

A^{13} 은 수소, 니트로, 시아노, C_1-C_4 알킬, C_2-C_4 알케닐, C_1-C_4 페플루오로알킬, $-O-C_1-C_4$ 페플루오로알킬, 트리(C_1-C_4 알킬)실라닐, 또는 임의로 치환된 C_6-C_{10} 아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 I에서, n 은 정수 1이고,

M 은 Ir 또는 Rh이며, m 은 2인, 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

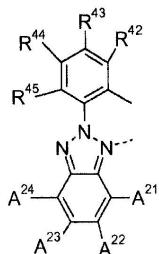
화학식 I에서, n 은 정수 1이고,

M 은 Pd 또는 Pt이며, m 은 1인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

L이 하기 화학식의 리간드인, 화합물.



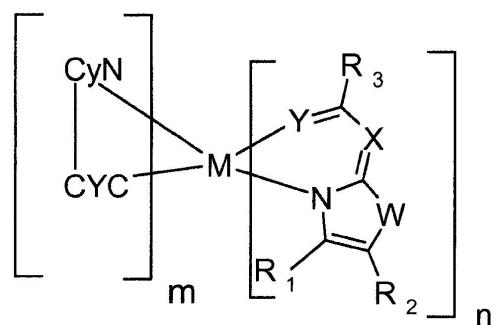
상기 식에서, A^{21} , A^{22} , A^{23} , A^{24} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , 및 R^{45} 는 제1항에 정의된 바와 같다.

청구항 5

제1항에 있어서,

하기 화학식 III의 화합물인, 화합물.

<화학식 III>



상기 식에서,

$\begin{matrix} \text{CyN} \\ \text{CYC} \end{matrix}$ 은 두자리 리간드 L이고,

L은 제1항에 정의된 바와 같으며,
n은 1이며;
M은 Ir이고 m은 2이거나, 또는
M은 Pt이고 m은 1이고;
W는 O, S, NR₄, CR₅R₆이며;
X는 N 또는 CH₃이고;
Y는 O 또는 NR₈이며;
R₁, R₂는 독립적으로 H, C₁-C₈알킬, 페닐, 할로겐, C₁-C₈알콕시, CN, NHR, NRR'로부터 선택되거나; 또는
R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 환화된 페닐 고리를 형성하고;
R₃은 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이며;
R₄, R₅, R₆은 독립적으로 H 또는 C₁-C₈알킬이고;
R₈은 H, C₁-C₈알킬, COR, SO₂R이며;
임의의 치환체가 존재하는 경우, 이는 할로겐, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, COR, NHR, NRR'로부터 선택되며;
R, R' 및 R"는 독립적으로 C₁-C₆알킬로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 발광층을 포함하는 유기 전자 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 유기 발광 다이오드인 것인, 유기 전자 장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 폴리비닐-카르바졸, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)바이페닐]4,4'-디아민 (ETPD), 테트라카스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA), a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]페라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카스-(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 4,4'-N,N-디카르바졸-바이페닐 (CBP), N,N-디카르바조일-1,4-디메텐-벤젠 (DCB), 포르파린계 화합물, 및 이들의 조합으로부터 선택된 정공 수송층을 추가로 포함하는 장치.

청구항 9

전자 장치에서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 사용하는 방법.

청구항 10

제7항에 따른 유기 발광 다이오드를 함유하는, 고정형 및 이동형 디스플레이로부터 선택된 장치.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 신규한 전계발광 금속 착물, 이들의 제조를 위한 새로운 중간체 (리간드), 금속 착물을 포함하는 전자 장치, 및 전자 장치, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED)에서의, 산소 감수성 지시제로서의, 생물학적분석에서의 인광 지시제로서의, 또한 촉매로서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이를 구성하는 발광 다이오드와 같은 광 방출 유기 전자 장치는 많은 상이한 종류의 전자 장비에 존재 한다. 이러한 모든 장치에서는, 2개의 전기 접촉층 사이에 유기 활성층이 끼워져있다. 전기 접촉층 중 적어도 하나는 전기 접촉층을 통해 빛이 통과할 수 있도록 광 투과성이다. 접촉층들을 가로질러 전압을 인가함에 따라 유기 활성층은 광 투과성 전기 접촉층을 통해 광을 방출한다.

[0003] 발광 다이오드에서의 활성 성분으로서 사용되는 것으로 공지된 유기 전계발광 화합물을 탄소 및 질소 원자를 통해 중심 금속 원자에 결합되는 칼레이트 리간드 (C,N-결합 두자리 리간드; 예를 들어, WO 06/000544의 [벤조]트리아졸 리간드 참조) 또는 WO 06/067074에 개시되어 있는 바와 같은 특정 카르벤 리간드 (C,C-결합)를 함유하는 금속 착물을 포함한다. 이러한 부류의 착물은 특정 혜테로원자-결합 리간드, 예컨대 아세틸렌아세토네이트, 피리딜카르복실레이트, 1,1-비피리딘의 유도체로부터 선택된 것들을 추가로 함유할 수 있다. 또한, 관련 리간드 구조가 US-2004-065544, WO 05/106868, US-6420057에 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

[0004] 본 발명에서, 다른 (C,N- 및/또는 C,C-결합) 유형의 리간드와 조합되는 경우 전계발광 금속 착물의 제조에 특히 유용한 특정 부류의 혜테로원자-결합 두자리 리간드가 발견되었다. 따라서, 본 발명은 주로 하기 화학식 I 또는 I'의 금속 착물에 관한 것이다.

<화학식 I>

 $[LDH]_n M [L]_m$

<화학식 I'>

 $[LTH] (M [L]_p)_2$

상기 식에서,

n은 1 또는 2의 정수이고;

m 및 p는 각각 1 또는 2의 정수이며;

합계 (n+m)은 2 또는 3이고;

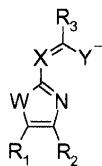
M은 원자량이 40 초과인 금속이며;

L은 독립적으로 LDH 또는 LTH 이외의 2개의 한자리 리간드 또는 1개의 두자리 리간드로 구성된 색 발광 촉발 잔기이고;

LDH는 하기 화학식 II의 두자리 리간드이며;

[0016]

<화학식 II>

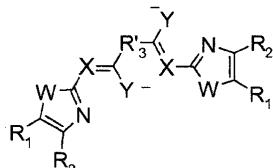


[0017]

LTH는 하기 화학식 II'의, 2개의 금속 원자 M에 결합되는 LDH의 이량체이고;

[0019]

<화학식 II'>



[0020]

여기서,

[0022]

W는 O, S, NR₄, CR₅R₆으로부터 선택되며;

[0023]

X는 N 또는 CR₇이고;

[0024]

Y는 O, S, NR₈로부터 선택되며;

[0025]

R₁, R₂, R₄, R₅, R₆은 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴, C₁-C₁₈아실이거나; 또는

[0026]

R₁, R₂는 할로겐, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오, C₁-C₁₈아실, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₁-C₁₈아실옥시, C₅-C₁₀아릴옥시, C₃-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기

COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR,

CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SIRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH

[0027]

로부터 선택된 치환체를 나타낼 수 있고;

[0029]

R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬로부터, 바람직하게는 C₁-C₆알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되며;

[0030]

R은 또한 수소일 수 있거나; 또는

[0031]

이웃한 잔기 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 총 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고;

[0032]

R₇이 존재하는 경우, 이는 그의 이웃한 잔기 R₃과 함께, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 총 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하거나; 또는 R₇은 R₄에 대해 주어진 의미를 포함하거나, 또는 할로겐, OR, SR, NRR', COOR, CONRR', CN, OCN, SCN이거나, 또는 각각 비치환되거나 치환된 C₂-C₅알카닐, C₃-C₅시클로알킬, 헤테로-C₂-C₅시클로알킬, 또는 C₃-C₅시클로알케닐이거나; 또는

[0033]

R₃은 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴, 비

치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴, C₁-C₁₈아실, OR, SR, NRR'이거나, 또는 각각 비치환되거나 COR, COOR, CONRR', CN, 할로겐으로 및/또는 OR로 일치환 또는 다치환된 C₂-C₅알카닐, C₃-C₅시클로알킬, 헤테로-C₂-C₅시클로알킬 또는 C₃-C₅시클로알케닐이며;

[0034] R'₃은 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐렌, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴렌, C₂-C₁₈디아실렌이고;

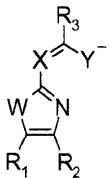
[0035] R₈은 수소 또는 치환체이다.

[0036] 전형적인 화합물에서, L은 독립적으로 2개의 한자리 리간드 CyC 및/또는 CyN, 또는 2개의 잔기 CyC 및 CyN, 또는 CyC 및 CyC가 화학 결합에 의해 연결되어 있는 1개의 두자리 리간드로 구성된 잔기 CyC 또는 CyC이고,

[0037] CyC는 M에 결합되는 탄소 원자를 함유하는 유기 잔기이고, CyN은 M에 결합되는 질소 원자를 함유하는 유기 시클릭 잔기이며;

[0038] LDH는 하기 화학식 II의 두자리 리간드이고;

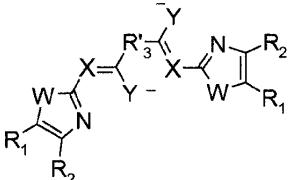
[0039] <화학식 II>



[0040]

[0041] LTH는 하기 화학식 II'의, 2개의 금속 원자 M에 결합되는 LDH의 이량체이며;

[0042] <화학식 II'>



[0043]

[0044] 여기서,

[0045] W는 O, S, NR₄, CR₅R₆으로부터 선택되고;

[0046] X는 N 또는 CR₇이며;

[0047] Y는 O, S, NR₈로부터 선택되고;

[0048] R₁, R₂, R₄, R₅, R₆은 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴, C₁-C₁₈아실이거나; 또는

[0049] R₁, R₂는 할로겐, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오, C₁-C₁₈아실, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₁-C₁₈아실옥시, C₅-C₁₀아릴옥시, C₃-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기

COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR,
 CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR',
 SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR,
 S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂,
 NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH

[0050]

로부터 선택된 치환체를 나타낼 수 있으며;

[0051]

R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬로부터, 바람직하게는 C₁-C₆알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고;

[0052]

R은 또한 수소일 수 있거나; 또는

[0053]

이웃한 잔기 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 총 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하며;

[0054]

R₇이 존재하는 경우, 이는 그의 이웃한 잔기 R₃과 함께, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 총 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 카르보시클릭 또는 헤�테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고; W가 0, NR₄, CR₃R₆이고/거나 Y가 질소 원자를 함유하는 경우, R₇은 R₄에 대해 주어진 의미를 포함하거나; 또는

[0055]

R₃은 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴, C₁-C₁₈아실이고;

[0056]

R'₃은 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐렌, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헤테로아릴렌, C₂-C₁₈디아실렌이며;

[0057]

R₈은 수소 또는 치환체이다.

[0058]

본 발명의 착물은 전계발광 용도에서 향상된 효율 및 높은 양자 수율과 같은 다수의 유리한 특징을 나타낸다.

[0059]

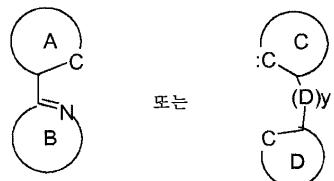
화학식 I 및 I'에서 잔기 CyC 및 CyN은 별도의 화학 물질 (즉, 한자리 리간드)일 수 있거나, 또는 바람직하게는 화학 결합에 의해 상호연결 (따라서, 함께 두자리 리간드를 형성)될 수 있다. 이를 부류의 리간드는 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 US-2004-265633; US-2006-172150; WO 04/017043; WO 06/067074; 및 상기에 추가로 언급된 문헌을 참조한다. 예를 들어, 잔기 CyC는 헤테로원자를 함유할 수 있는 임의로 치환된 아릴기를 나

타내는 고리 A,  (다르게는 고리 D로서 언급됨, 하기 참조), 또는 헤테로원자를 함유할 수 있는 친핵성

카르벤으로부터 유도된 리간드를 나타내는 C기,  일 수 있고, 잔기 CyN은 추가의 헤테로원자를 함유할 수



있고 임의로 치환된 질소를 함유하는 아릴기를 나타내는 고리 B,  일 수 있다. 이를 부류의 바람직한 리간드에서는, 2개의 고리가 각각 상호연결되어 하기 화학식의 두자리 리간드를 형성한다.



[0060]

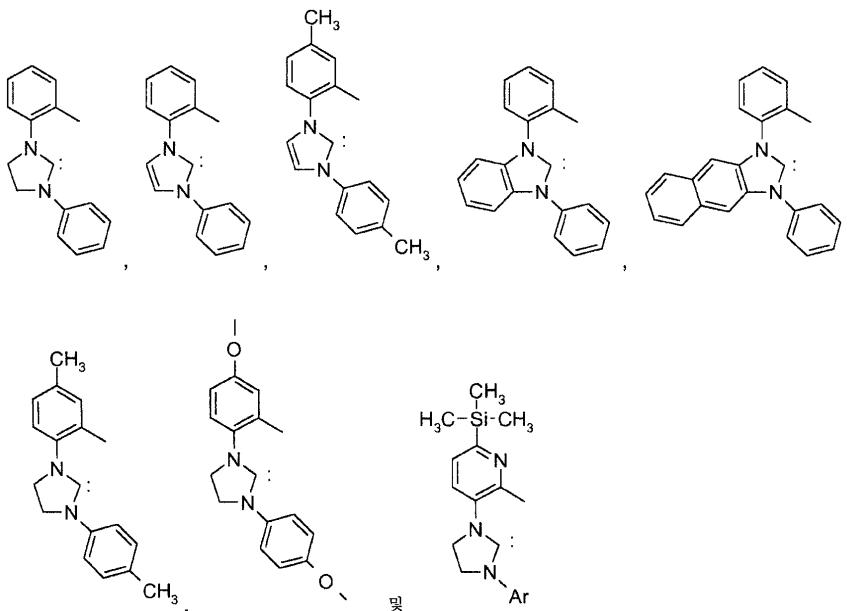
[0062] 상기 식에서,

D는 $-C(=O)-$, 또는 $-C(X^1)_2-$ 이고, X^1 은 수소, 또는 C_{1-4} 알킬, 특히 수소이며,

[0064] y는 0 또는 1, 특히 0이다.

[0065] 본 발명의 문맥에서 "친핵성 카르벤 리간드"는 전형적인 2e- 공여체 리간드를 대신할 수 있는 전형적인 σ -공여체 리간드를 의미한다. 이들은 시클릭 또는 비시클릭(acyclic)일 수 있다. 이들은 상이한 혼테로원자를 갖지 않거나 여러개 가질 수 있거나, 또는 동일한 종류의 혼테로원자를 여러개 가질 수 있다. 가능한 카르벤은, 예를 들어 디아릴카르벤, 시클릭 디아미노카르벤, 이미다졸-2-일리텐, 이미다졸리딘-2-일리텐, 1,2,4-트리아졸-3-일리텐, 1,3-티아졸-2-일리텐, 비시클릭 디아미노카르벤, 비시클릭 아미노옥시카르벤, 비시클릭 아미노티오카르벤, 시클릭 디보릴카르벤, 비시클릭 디보릴카르벤, 포스피노실릴-카르벤, 포스피노포스피노카르벤, 술페닐-트리플루오르메틸카르벤, 술페닐펜타플루오로티오카르벤 등이다.

[0066] 이러한 부류의 두자리 리간드의 예로는, 하기 화학식의 것들이 포함된다.



[0067]

[0068] 상기 식에서, 개방 결합은 중심 금속 원자에 결합되는 탄소 원자를 나타내고, 2개의 점(:)은 금속에 결합되는 카르벤을 나타내며, Ar은 아릴기, 예를 들어 페닐 또는 치환된 페닐, 예컨대 2,6-디이소프로필페닐을 나타낸다. 이러한 카르벤형 리간드에 대한 추가의 설명 및 예는 본원에 참고로 도입되는 WO 06/067074에 기재되어 있다 (제5면 제27행 내지 제11면 제16행의 단락 참조).

[0069] 금속 M은 일반적으로 원자량이 40 초과인 금속 M이며, 바람직하게는 금속 M은 Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, 특히 Mo, Cr, Mn, Ta, V, Cu, Fe, Ru, Ni, Co, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Ag 및 Au로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 금속은 Ir 및 Ru, 또한 Ag, Au, Pt 및 Pd로부터 선택되고, Ir 및 Pt가 가장 바람직하다.

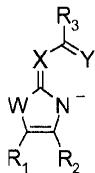
[0070] M이 Co 또는 Fe, 특히 Ir 또는 Rh인 경우, $(n+m)$ 은 바람직하게는 3이고, 특히 여기서 n은 1이고, m은 2이며, p는 바람직하게는 2이다.

[0071] M이 Ni, Rh 또는 Ru, 특히 Pd 또는 Pt인 경우, $(n+m)$ 은 바람직하게는 2이고, p는 바람직하게는 1이다.

[0072] 상기 화학식 II 및 II'는 단지 신규한 리간드의 가능한 공명/호변이성질체 형태 중 하나 ("엔올형")를 나타내며, 하기 화학식 II"의 것 ("케토형") 또는 화학식 II'에 상응하는 그의 이량체와 같은 다른 형태 또한 가능하며, 지배적인 형태는 주로 치환 폐턴, 예컨대 R_3 및 X에 따라 달라진다.

[0073]

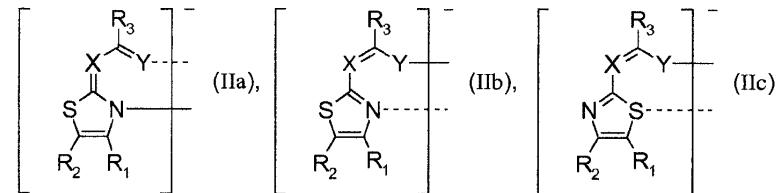
<화학식 II">



[0074]

[0075]

화학식 II 또는 II"의 두자리 리간드, 또는 화학식 II'의 네자리 리간드는 통상적으로 N 및 Y 원자(들) (상기 구조에 나타냄)에 의해 금속 원자(들)에 결합된다. 그러나, W가 황 원자를 나타내는 경우, 황 원자에 의한 결합이 질소에 의한 결합을 대체할 수 있고; 따라서, 상응하는 구조는 하기 화학식 IIa, IIb 및 IIc (여기서, 선은 M에 대한 결합을 나타내고, 배위 결합은 파선으로 나타내었으며, 전자 쌍 결합은 직선으로 나타냄)의 것들을 포함한다.



[0076]

[0077]

용어 "리간드"는 금속 이온의 배위권에 결합되는 분자, 이온 또는 원자를 의미하도록 의도된다. 명사로 사용된 용어 "착물"은 1개 이상의 금속 이온 및 1개 이상의 리간드를 갖는 화합물을 의미하도록 의도된다. 용어 "기"는 유기 화합물 중의 치환체 또는 착물 중의 리간드와 같은 화합물 중의 일부를 의미하도록 의도된다. 용어 "facial"은, 8면체 기하구조를 가지며, 여기서 3개의 "a"기가 모두 인접하여 있는, 즉 8면체의 하나의 삼각형 면의 모서리에 있는 착물 $M_{3}b_3$ 의 하나의 이성질체를 의미하도록 의도된다. 용어 "meridional"은, 8면체 기하구조를 가지며, 여기서 3개의 "a"기가 이들 중 2개가 서로 트랜스 위치에 있도록, 즉 3개의 "a"기가 3개의 동일평면 위치에 있어 배위권을 가로질러 호를 형성하는 (이는 자오선으로서 여겨질 수 있음) 착물 $M_{3}b_3$ 의 하나의 이성질체를 의미하도록 의도된다. 장치 내의 층을 언급하는 데 사용된 용어 "~에 인접한"은, 반드시 하나의 층이 또 다른 층의 바로 옆에 있음을 의미하는 것은 아니다. 용어 "광활성"은 전계발광성 및/또는 감광성을 나타내는 임의의 물질을 지칭한다.

[0078]

앵커(anchor) 원자와 함께 유기 브릿징 기로서의 2개의 이웃한 잔기에 의해 형성된 총 5개 내지 7개의 고리 원자를 갖는 임의의 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 고리는 흔히, 하기로 설명되는 바와 같은 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬, 또는 시클로지방족 불포화 잔기로부터 선택된다.

[0079]

치환체가 존재하는 경우, 이는 바람직하게는 할로겐, C_1-C_{18} 알콕시, C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_1-C_{18} 알킬티오, C_1-C_{18} 아실, C_5-C_{10} 아릴, C_4-C_{10} 헤테로아릴, C_3-C_{12} 시클로알킬, C_1-C_{18} 아실옥시, C_5-C_{10} 아릴옥시, C_3-C_{12} 시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기

COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR,
 CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR',
 SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR,
 S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂,
 NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH

[0080]

(여기서, R, R' 및 R''는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, C_5-C_{10} 아릴, C_3-C_{12} 시클로알킬로부터, 바람직하게는 C_1-C_6 알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고; R은 또한 수소일 수 있음)로부터 선택된다.

[0082]

R_8 은 유리하게는 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_5-C_{10} 아릴, C_4-C_{10} 헤테로아릴, 및 전자 끌기 치환체, 예컨대 SO₂R', SO₃R', SO₂NHR', SO₂NRR', SO₂NH-NHR', SO₂NH-NRR', C₁-C₁₈아실, C₁-C₈할로알킬, 특히 SO₂R 또는 C₁-C₄퍼할로알킬, 예컨대 C₁-C₄퍼플루오로알킬로부터 선택될 수 있다. 바람직한 R₈ (또는 R₂₀)은 H, SO₂R', COR', C₁-C₈알

킬, C_2-C_8 알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐, 피리딜로부터; 보다 바람직하게는 H, SO_2-R_{11} , $CO-R_{11}$ (여기서, R_{11} 은 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, 예컨대 CF_3 , 페닐, 할로겐으로 치환된 페닐임)로부터 선택된다.

[0083] 아실은 형식적으로 산의 OH를 제거함으로써 형성되는 술폰산 또는 특히 유기 카르복실산의 잔기를 나타내고; 그 예는, 포르밀, 아세틸, 프로피오닐, 벤조일이다. 일반적으로, C_1-C_{18} 아실은 라디칼 $X'-R_{11}$ (여기서, X' 은 CO 또는 SO_2 이고, R_{11} 은 통상적으로 300 이하의 분자량을 갖는 1가 지방족 또는 방향족 유기 잔기로부터 선택되며; 예를 들어, R_{11} 은 C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_1-C_8 알킬 또는 할로겐 또는 C_1-C_8 알콕시로 치환되거나 비치환될 수 있는 C_5-C_{10} 아릴, 방향족 부분에서 C_1-C_8 알킬 또는 할로겐 또는 C_1-C_8 알콕시로 치환되거나 비치환될 수 있는 C_6-C_{15} 아릴알킬, C_4-C_{12} 시클로알킬로부터 선택될 수 있고, X' 가 CO인 경우, R_{11} 은 또한 H일 수 있음)을 나타낸다. 아실은 바람직하게는, 통상적으로 1개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 유기 산 $-CO-R_{11}$ (여기서, R_{11} 은 각각, 특히 알킬 잔기에 대해 다른 부분에 기재된 바와 같이 치환되거나 비치환되고/거나 개재될 수 있는 아릴, 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬을 포함하거나, 또는 R' 는 H일 수 있음 (즉, COR' 는 포르밀일 수 있음))의 지방족 또는 방향족 잔기이다. 결론적으로, 아릴, 알킬 등에 대해 기재된 바와 같은 것이 바람직하고; 보다 바람직한 아실 잔기는 치환되거나 비치환된 벤조일, 치환되거나 비치환된 C_1-C_{17} 알카노일 또는 알케노일, 예컨대 아세틸 또는 프로피오닐 또는 부타노일 또는 펜타노일 또는 헥사노일, 치환되거나 비치환된 C_5-C_{12} 시클로알킬카르보닐, 예컨대 시클로헥실카르보닐이다.

[0084] 화학식 I의 착물은 적합한 반대이온에 의해 중화된 알짜 전하를 가질 수 있거나, 또는 그의 중심 원자 M의 전하 (형식적으로 양전하)는 리간드 (형식적으로 음전하)의 당량수에 의해 중화될 수 있고, 이것이 바람직하다.

[0085] 본 발명의 바람직한 착물에서, 중심 원자 M은 2+ 전하의 금속 양이온 (예를 들어, Pt^{2+}) 또는 특히 3+ 전하의 금속 양이온 (예를 들어, Ir^{3+})의 염으로부터 얻어진다.

[0086] 특히 중요한 착물에서, n은 1이고, m은 2이다.

[0087] 아릴 (예를 들어, C_1-C_{14} -아릴에서)이 사용되는 경우, 이는 바람직하게는 가능한 가장 높은 수의 이중 결합을 갖는 모노시클릭 고리 또는 폴리시클릭 고리 시스템, 예컨대 바람직하게는 페닐, 나프틸, 안트라키닐, 안트라세닐 또는 플루오레닐을 포함한다. 용어 아릴은 주로 C_1-C_{18} 방향족 잔기를 포함하며, 이는 고리 구조의 일부로서 주로 O, N 및 S로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 함유하는 헤테로시클릭 고리 (또한 헤�테로아릴로서 나타냄)일 수 있고; 탄화수소 아릴의 예는 주로 C_6-C_{18} , 예컨대 페닐, 나프틸, 안트라키닐, 안트라세닐, 플루오레닐, 특히 페닐이다. C_4-C_{18} 헤테로아릴은 방향족 고리를 형성하는 원자 중에 특히 N, O, S로부터 선택된 1개 이상의 헤테로원자를 함유하는 아릴기를 나타내며; 그 예로는, 피리딜, 피리미딜, 피리다질, 피라질, 티에닐, 벤조티에닐, 피릴, 푸릴, 벤조푸릴, 인딜, 카르바졸릴, 벤조트리아졸릴, 티아졸릴, 키놀릴, 이소키놀릴, 트리아지닐, 테트라하이드로나프틸, 티에닐, 피라졸릴, 이미디졸릴이 포함된다. C_4-C_{18} 아릴, 예를 들어 페닐, 나프틸, 피리딜, 테트라하이드로나프틸, 푸릴, 티에닐, 피릴, 키놀릴, 이소키놀릴, 안트라키닐, 안트라세닐, 페난트렐, 피레닐, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조티에닐로부터 선택된 C_6-C_{18} 아릴, 특히 C_6-C_{10} 아릴이 바람직하고; 페닐, 나프틸이 가장 바람직하다.

[0088] 할로겐은 I, Br, Cl, F, 바람직하게는 Cl, F, 특히 F를 나타낸다.

[0089] 알킬은 임의의 비시클릭 포화 1가 히드로카르빌기를 나타내고; 알케닐은 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 상기와 같은 기 (예컨대, 알릴)를 나타내며; 유사하게, 알키닐은 1개 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 상기와 같은 기 (예컨대, 프로파르길)를 나타낸다. 알케닐 또는 알키닐기가 1개 초과의 이중 결합을 갖는 경우, 이들 결합은 통상적으로 축적되지 않고, $-[CH=CH-]^n$ 또는 $-[CH=C(CH_3)-]^n$ (여기서, n은 예를 들어 2 내지 50의 범위일 수 있음)에서와 같이 교대 순서로 배열될 수 있다. 달리 정의되지 않는 경우, 바람직한 알킬은 1개 내지 22개의 탄소 원자를 함유하고; 바람직한 알케닐 및 알키닐은 각각 2개 내지 22개의 탄소 원자, 특히 3개 내지 22개의 탄소 원자를 함유한다.

[0090] 개재되었다고 나타낸 경우, 1개 초과, 특히 2개 초과의 탄소 원자를 갖는 임의의 알킬 잔기, 또는 또 다른 잔기의 일부인 이와 같은 알킬 또는 알킬렌 잔기에는 헤테로관능기, 예컨대 O, S, COO, OCNR10, OCOO, OCONR10,

NR10CNR10, 또는 NR10 (여기서, R10은 H, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₁₂시클로알킬, 페닐임)이 개재될 수 있다. 이들에는 1개 이상의 이들 스페이서기가 개재될 수 있고, 일반적으로 각 경우에 하나의 기가 하나의 탄소-탄소 결합 사이에 삽입될 수 있으며, 헤테로-헤�테로 결합, 예를 들어 O-O, S-S, NH-NH 등은 나타나지 않고; 개재된 알킬이 추가로 치환되는 경우, 치환체는 일반적으로 헤테로원자에 대해 α 위치에 있지 않는다. 하나의 라디칼 내에 -O-, -NR10-, -S- 유형의 2개 이상의 개재되는 기가 나타나는 경우, 이들은 흔히 동일하다.

[0091] 용어 알킬이 사용되는 경우, 이는 항상, 따라서 주로, 특히 개재되지 않은, 또한 적절한 경우 치환된 C₁-C₂₂알킬, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 헤실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 웬타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실을 포함한다. 알콕시는 알킬-O-이고; 알킬티오는 알킬-S-이다.

[0092] 할로알킬은 할로겐으로 치환된 알킬을 나타내고; 이는, 퍼할로겐화 알킬, 예컨대 퍼플루오로알킬, 특히 C₁-C₄퍼플루오로알킬 (이는 분지쇄 또는 비분지쇄 라디칼임), 예컨대 -CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -(CF₂)₃CF₃, 및 -C(CF₃)₃을 포함한다.

[0093] 아르알킬은, 주어진 정의 내에서, 통상적으로 C₇-C₂₄아르알킬 라디칼, 바람직하게는 C₇-C₁₅아르알킬 라디칼 (이는 치환될 수 있음), 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페네틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω -페닐-옥틸, ω -페닐-도데실; 또는 페닐 고리가 1개 내지 3개의 C₁-C₄알킬기로 치환된 페닐-C₁-C₄알킬, 예컨대 2-메틸벤질, 3-메틸벤질, 4-메틸벤질, 2,4-디메틸벤질, 2,6-디메틸벤질 또는 4-tert-부틸벤질 또는 3-메틸-5-(1',1',3',3'-테트라메틸-부틸)-벤질로부터 선택된다.

[0094] 용어 알케닐이 사용되는 경우, 이는 항상, 따라서 주로, 특히 개재되지 않은, 또한 적절한 경우 치환된 C₂-C₂₂알킬, 예컨대 비닐, 알릴 등을 포함한다.

[0095] C₂₋₂₄알키닐은 직쇄 또는 분지쇄의 바람직하게는 C₂₋₈알키닐 (이는 비치환되거나 치환될 수 있음), 예컨대 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥тин-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일, 또는 1-테트라코신-24-일이다.

[0096] 지방족 시클릭 잔기는, 시클로알킬, 지방족 헤테로시클릭 잔기 뿐만 아니라 이들의 불포화 변형물, 예컨대 시클로알케닐을 포함한다. C₃-C₁₈시클로알킬 등의 시클로알킬은 바람직하게는 C₃-C₁₂시클로알킬 또는 1개 내지 3개의 C₁-C₄알킬기로 치환된 상기 시클로알킬이며, 이는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실, 디메틸시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로도데실, 1-아다만틸, 또는 2-아다만틸을 포함한다. 시클로헥실, 1-아다만틸 및 시클로펜틸이 가장 바람직하다. C₃-C₁₂시클로알킬은 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로도데실을 포함하며; 이들 잔기 중 C₃-C₆시클로알킬, 또한 시클로도데실, 특히 시클로헥실이 바람직하다. 가능한 추가의 고리 구조는, 통상적으로 5개 내지 7개의 고리원을 함유하며, 이들 중에 통상적으로 O, S, NR10 (여기서, R10은 개재 NR10-기에 대해 상기에 설명된 바와 같음)으로부터 선택된 1개 이상, 특히 1개 내지 3개의 헤테로잔기를 갖는 헤테로시클릭 지방족 고리이며; 그 예로는, S, O, 또는 NR10이 개재된 C₄-C₁₈시클로알킬, 예컨대 피페리딜, 테트라하이드로푸라닐, 피페라지닐 및 모르폴리닐이 포함된다. 불포화 변형물은 이들 구조로부터 2개의 인접한 고리 원 상의 수소 원자가 제거되어 이들 사이에 이중 결합이 형성됨으로써 유도될 수 있고; 이러한 잔기의 일례는 시클로헥세닐이다.

[0097] C₁-C₂₄알콕시 등의 알콕시는 직쇄 또는 분지쇄 라디칼, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시, n-부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 tert-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 헤실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 웬타데실옥시, 헥타데실옥시 및 옥타데실옥시이다.

[0098] C_6-C_{18} 시클로알콕시는, 예를 들어 시클로펜틸옥시, 시클로헥실옥시, 시클로헵틸옥시 또는 시클로옥틸옥시, 또는 1개 내지 3개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 상기 시클로알콕시, 예를 들어 메틸시클로펜틸옥시, 디메틸시클로펜틸옥시, 메틸시클로헥실옥시, 디메틸시클로헥실옥시, 트리메틸시클로헥실옥시, 또는 tert-부틸시클로헥실옥시이다.

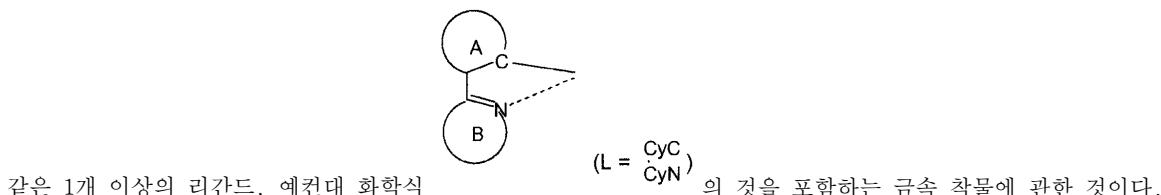
[0099] C_6-C_{24} 아릴옥시는 전형적으로 폐녹시 또는 1개 내지 3개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 폐녹시, 예컨대 o-, m- 또는 p-메틸페녹시, 2,3-디메틸페녹시, 2,4-디메틸페녹시, 2,5-디메틸페녹시, 2,6-디메틸페녹시, 3,4-디메틸페녹시, 3,5-디메틸페녹시, 2-메틸-6-에틸페녹시, 4-tert-부틸페녹시, 2-에틸페녹시 또는 2,6-디에틸페녹시이다.

[0100] C_6-C_{24} 아르알콕시는 전형적으로 폐닐- C_1-C_9 알콕시, 예컨대 벤질옥시, α -메틸벤질옥시, α, α -디메틸벤질옥시 또는 2-페닐에톡시이다.

[0101] C_1-C_{24} 알킬티오 라디칼은 직쇄 또는 분지쇄 알킬티오 라디칼, 예컨대 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, 펜틸티오, 이소펜틸티오, 헥실티오, 헵틸티오, 옥틸티오, 테실티오, 테트라데실티오, 헥사데실티오 또는 옥타데실티오이다.

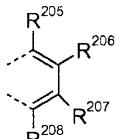
[0102] SiRR'R" 등의 실릴은 바람직하게는 비치환되거나 치환된 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시 (여기서, 치환체는 바람직하게는 치환된 실릴 이외의 것임) (상기에 정의된 바와 같음)로부터 선택된 2개 또는 바람직하게는 3개의 잔기로, 또는 비치환되거나 치환된 헤테로아릴로 치환된 Si이다. Si가 단지 2개의 치환체를 갖는 경우, 실릴기는 -SiH(R_2) (여기서, R_2 는 바람직하게는 히드로카르빌 또는 히드로카르빌옥시임)의 형태를 갖는다. 바람직한 히드로카르빌(옥시)는 C_1-C_{20} 알킬(옥시), 아릴(옥시), 예컨대 폐닐(옥시), C_1-C_9 알킬페닐(옥시) (여기서, "(옥시)"는 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 임의의 연결기 "-O-"를 나타냄)이다. 3개의 C_1-C_{20} -알킬 또는 -알콕시 치환체 (즉, 치환된 실릴이 Si(R_{12})₃ (여기서, R_{12} 는 C_1-C_{20} -알킬 또는 -알콕시임)이 됨), 특히 3개의 C_1-C_8 -알킬 치환체, 예컨대 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸 또는 이소부틸이 보다 바람직하다.

[0103] 일 실시양태에서, 본 발명은 상기한 바와 같은 1개 이상의 리간드 LDH 또는 LTH 및 WO 06/067074에 기재된 바와



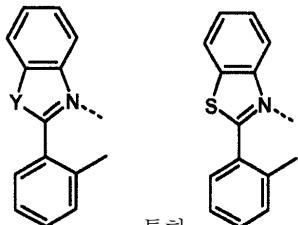
[0104] 이러한 부류의 바람직한 리간드에서 고리 시스템 B (이하에서는 또한 퍼리딜기로서 언급되나, 퍼리딜에 제한되는 것은 아님)는 폐닐기, 치환된 폐닐기, 나프틸기, 치환된 나프틸기, 푸릴기, 치환된 푸릴기, 벤조푸릴기, 치환된 벤조푸릴기, 티에닐기, 치환된 티에닐기, 벤조티에닐기, 치환된 벤조티에닐기 등을 포함한다. 치환된 폐닐기, 치환된 나프틸기, 치환된 푸릴기, 치환된 벤조푸릴기, 치환된 티에닐기, 및 치환된 벤조티에닐기 상의 치환체로는, C_1-C_{24} 알킬기, C_2-C_{24} 알케닐기, C_2-C_{24} 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, C_1-C_{24} 알콕시기, C_1-C_{24} 알킬티오기, 시아노기, C_2-C_{24} 아실기, C_1-C_{24} 알킬옥시카르보닐기, 니트로기, 할로겐 원자, 알킬렌디옥시기 등이 포함된다.

[0105] 상기 실시양태에서, 리간드 (L) 은 보다 바람직하게는 화학식 $\begin{matrix} \text{R}^9 & & & \text{R}^6 \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{R}^8 & \text{R}^7 & \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{R}^8 & & \text{R}^7 & \text{R}^6 \end{matrix}$ (여기서, $\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9$ 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{24} 알킬, C_2-C_{24} 알케닐, C_2-C_{24} 알키닐, 아릴, 헤�테로아릴, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, 시아노, 아실, 알킬옥시카르보닐, 니트로기, 또는 할로겐 원자이거나; 또는 서로 인접한 2개의 치

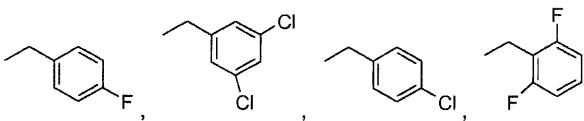
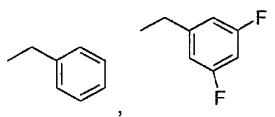


환체 R⁶, R⁷, R⁸, 및 R⁹는 함께 기 (여기서, R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₈알킬임)를 형성하고, 고리 A는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내거나; 또는 고리 A는 고리 A에 결합된 피리딜기와 함께 고리를 형성할 수 있으며; R⁶, R⁷, R⁸, 및 R⁹로 나타낸 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 알킬티오기, 아실기, 및 알킬옥시카르보닐기는 치환될 수 있음)의 기이다.

[0106] 바람직한 부류의 리간드 L의 또다른 예는, 화학식



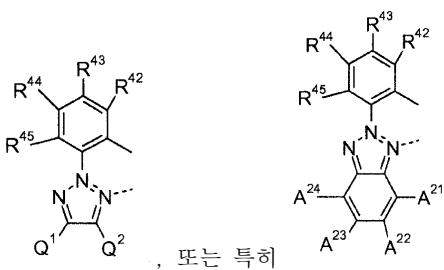
[0107] [여기서, Y는 S, O, NR²⁰⁰ (여기서, R²⁰⁰은 수소, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴 (특히 페닐), -(CH₂)_r-Ar (여기서, Ar은 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히]



[0109] 임), -(CH₂)_rX²⁰기 (여기서, r'는 1 내지 5의 정수이고, X²⁰은 할로젠 (특히 F, 또는 Cl), 히드록시, 시아노, -O-C₁-C₄알킬, 디(C₁-C₄알킬)아미노, 아미노, 또는 시아노임); -(CH₂)_rOC(O)(CH₂)_r-CH₃기 (여기서, r은 1, 또는 2

이고, r''는 0, 또는 1임);  , -NH-Ph, -C(O)CH₃, -CH₂-O-(CH₂)₂-Si(CH₃)₃, 또는  임)의 화합물이다.

[0110] 또다른 바람직한 부류의 리간드 L은 WO 06/000544에 기재되어 있고, 이들 중 하기의 것이 본 발명에 따라 유리하게 사용될 수 있다.



[0112] 상기 식에서,

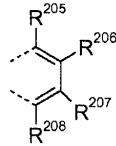
[0113] Q¹ 및 Q²는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₂₄알킬, 또는 C₆-C₁₈아릴이고,

[0114] A²¹은 수소, 할로젠, C₁-C₄알콕시, 또는 C₁-C₄알킬이며,

[0115] A²²는 수소, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이고,

[0116] A²³은 수소, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이며,

[0117] A²⁴는 수소, 할로겐, C₁-C₄알콕시, 또는 C₁-C₄알킬이거나, 또는



[0118] A²² 및 A²³, 또는 A²³ 및 A²⁴는 함께 기를 형성하고, 여기서 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸은 서로 독립적으로 H, 할로겐, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₁₂알킬이고,

[0119] R⁴²는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이며,

[0120] R⁴³은 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₄페플루오로알킬, C₇-C₁₅아르알킬, 또는 C₆-C₁₀아릴이고,

[0121] R⁴⁴는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₆-C₁₀아릴, C₇-C₁₅아르알킬, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이며,

[0122] R⁴⁵는 H, 할로겐, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이고,

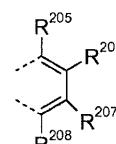
[0123] 보다 특별하게는,

[0124] A²¹은 수소이고,

[0125] A²²는 수소, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 페닐이며,

[0126] A²³은 수소, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬, 또는 페닐이고,

[0127] A²⁴는 수소이거나, 또는



[0128] A²³ 및 A²⁴, 또는 A²³ 및 A²⁴는 함께 기를 형성하며, 여기서 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₈알킬이며,

[0129] R⁴²는 H, F, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₈알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이고,

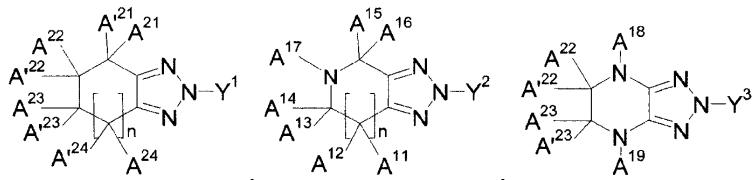
[0130] R⁴³은 H, F, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₄페플루오로알킬, 또는 페닐이며,

[0131] R⁴⁴는 H, F, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₈알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이고,

[0132] R⁴⁵는 H, F, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₈알콕시, 또는 C₁-C₄페플루오로알킬이다.

[0133] 이러한 부류의 리간드의 추가의 예는 WO 06/000544의 제14면, 제12행 내지 제18면 제3행, 및 상기 문현의 제21면 및 제56면 및 제67면 내지 72면의 실시예에 기재되어 있으며, 이들 단락은 본원에 참고로 도입된다.

[0134] 또 다른 바람직한 부류의 리간드 L은 국제 특허 출원 제PCT/EP2006/069803호에 기재되어 있으며, 이들 중 하기의 것이 본 발명에 따라 유리하게 사용될 수 있다.



[0135]

상기 식에서,

[0136]

n은 0, 1 또는 2, 특히 1이고;

[0137]

A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} 및 A^{24} 는 서로 독립적으로 수소, CN, 할로겐, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_1-C_{24} 페플루오로알킬, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G; $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 로 임의로 치환됨), 또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴 (이는 G로 임의로 치환됨), 또는 C_5-C_{12} 시클로알킬, C_5-C_{12} 시클로알콕시, C_5-C_{12} 시클로알킬

티오 (이들은 각각 G로 임의로 치환됨), 특히 화학식

또는

의 기이거나; 또는 근접한 원자에 결합된 2개의 인접한 라디칼 A^{12} , A^{14} ; 또는 A^{14} , A^{17} ; 또는 A^{17} , A^{16} ; 또는 A^{21} , A^{22} ; 또는 A^{22} , A^{23} ; 또는

A^{23} , A^{24} ; 또는 A^{18} , A^{22} ; 또는 A^{23} , A^{19} 는 함께 화학식

, 또는

의 기 (여기서, A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} 및 A^{47} 은 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 페플루오로알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 로 임의로 치환될 수 있음),

또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴임); 특히

, 또는

이고; A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} 및 A^{24} 는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{24} 알킬이거나; 또는

[0139]

동일한 탄소 원자에 결합된 2개의 인접한 라디칼 A^{11} , A^{12} ; A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A^{21} , A^{21} ; A^{22} , A^{22} ; A^{23} , A^{23} ; A^{24} , A^{24} 는 함께 =O 또는 $=NR^{25}$ 또는 $=N-OR^{25}$ 또는 $=N-OH$ 이며;

[0140]

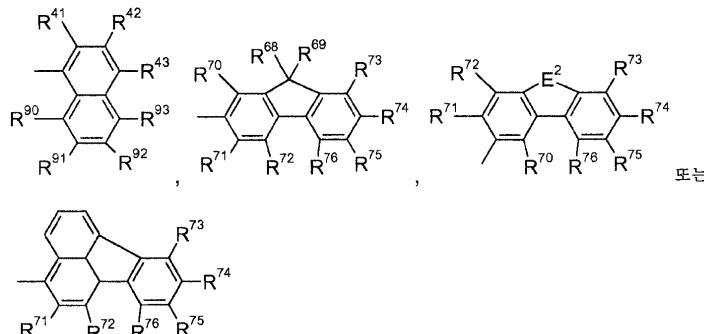
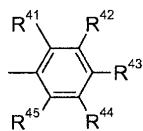
E^1 은 O, S, 또는 NR^{25} 이고;

[0141]

R^{25} 및 R^{26} 은 서로 독립적으로 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아르알킬, 또는 C_1-C_{24} 알킬이며, R^{27} 은 C_1-C_{24} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_7-C_{18} 아르알킬이고;

[0142]

Y^1 , Y^2 및 Y^3 은 서로 독립적으로 화학식



[0143]

의 기이며,

[0145]

여기서,

[0146]

R^{41} 은 M^2 에 대한 결합이고,

[0147]

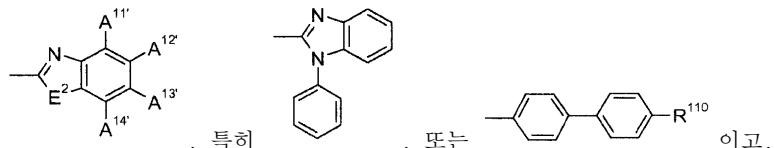
R^{71} 은 M^2 에 대한 결합이며,

[0148]

R^{42} 는 수소, 또는 C_1-C_{24} 알킬, CN, F로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, 할로겐, 특히 F, $C_6-C_{18}-\alpha$ 아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 $C_6-C_{18}-\alpha$ 아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시이고,

[0149]

R^{43} 은 수소, CN, 할로겐, 특히 F, F로 치환된 C_1-C_{24} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, C_1-C_{12} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_8 알콕시, $-CONR^{25}R^{26}$, $-COOR^{27}$, 특히



[0150]

여기서,

[0151]

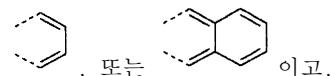
E^2 는 $-S-$, $-O-$, 또는 $-NR^{25}-$ 이며, 여기서 R^{25} 은 C_1-C_{24} 알킬, 또는 C_6-C_{10} 아릴이고,

[0152]

R^{110} 은 H, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 이거나, 또는

[0153]

R^{42} 및 R^{43} 은 화학식 및 의 기 (여기서, A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} 및 A^{47} 은 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 페플루오로알킬, C_1-C_{24} 알콕시, C_1-C_{24} 알킬티오, C_6-C_{18} 아릴 (이는 G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, 또는 $-COOR^{27}$ 로 임의로 치환될 수 있음), 또는 C_2-C_{10} 헵테로아릴임); 특히



[0154]

또는

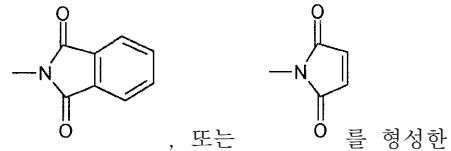
[0155] R^{44} 는 수소, CN 또는 $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, F로 치환된 $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, 할로겐, 특히 F, $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴, $C_1\text{-}C_{12}$ -알킬로 치환된 $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴, 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알콕시이며,

[0156] R^{45} 는 수소, CN 또는 $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, F로 치환된 $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, 할로겐, 특히 F, $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴, $C_1\text{-}C_{12}$ 알킬로 치환된 $C_6\text{-}C_{18}$ -아릴, 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알콕시이고,

[0157] $A^{11'}$, $A^{12'}$, $A^{13'}$, 및 $A^{14'}$ 는 서로 독립적으로 H, 할로겐, CN, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, $C_1\text{-}C_{24}$ 알콕시, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬티오, $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$, $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$, 또는 $-\text{COOR}^{27}$ 이며,

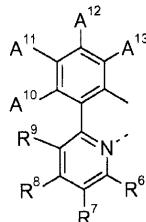
[0158] R^{68} 및 R^{69} 는 서로 독립적으로 $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, 특히 $C_4\text{-}C_{12}$ 알킬, 특히 헥실, 햅틸, 2-에틸헥실, 및 옥틸 (여기에는, 1개 또는 2개의 산소 원자가 개재될 수 있음)이고,

[0159] R^{70} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , 및 R^{93} 은 서로 독립적으로 H, 할로겐, 특히 F, CN, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬, $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, $C_1\text{-}C_{24}$ 알콕시, $C_1\text{-}C_{24}$ 알킬티오, $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$, $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$, 또는 $-\text{COOR}^{27}$ 이고, 여기서 R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 상기에 정의된 바와 같으며, G는 $C_1\text{-}C_{18}$ 알킬, $-\text{OR}^{305}$, $-\text{SR}^{305}$, $-\text{NR}^{305}\text{R}^{306}$, $-\text{CONR}^{305}\text{R}^{306}$, 또는 $-\text{CN}$ 이고, 여기서 R^{305} 및 R^{306} 은 서로 독립적으로 $C_6\text{-}C_{18}$ 아릴; $C_1\text{-}C_{18}$ 알킬, 또는 $C_1\text{-}C_{18}$ 알콕시로 치환된 $C_6\text{-}C_{18}$ 아릴; $C_1\text{-}C_{18}$ 알킬, 또는 $-O-$ 가 개재된다.



$C_1\text{-}C_{18}$ 알킬이거나; 또는 R^{305} 및 R^{306} 은 함께 5 또는 6원 고리, 예컨대

[0160] 또 다른 바람직한 부류의 리간드 L은 하기 화학식의 화합물이다.



[0161]

[0162] 상기 식에서,

[0163] R^6 은 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; 니트로, $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_1\text{-}C_4$ 페플루오로알킬, $C_1\text{-}C_4$ 알콕시, 또는 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, 특히 폐닐이고,

[0164] R^7 은 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_1\text{-}C_4$ 페플루오로알킬, 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, 특히 폐닐, 또는 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 페플루오로아릴, 특히 $C_6\text{F}_5$ 이며,

[0165] R^8 은 수소, $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_1\text{-}C_8$ 알콕시, $C_1\text{-}C_4$ 페플루오로알킬, 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, 특히 폐닐, 또는 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 페플루오로아릴, 특히 $C_6\text{F}_5$ 이고,

[0166] R^9 은 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 시아노, $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_1\text{-}C_4$ 페플루오로알킬, $C_1\text{-}C_4$ 알콕시, 또는 임의로 치환된 $C_6\text{-}C_{10}$ 아릴, 특히 폐닐이며,

[0167] A^{10} 은 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 시아노, $C_1\text{-}C_4$ 알킬, $C_2\text{-}C_4$ 알케닐, $C_1\text{-}C_4$ 페플루오로알킬, $-O\text{-}C_1\text{-}C_4$ 페

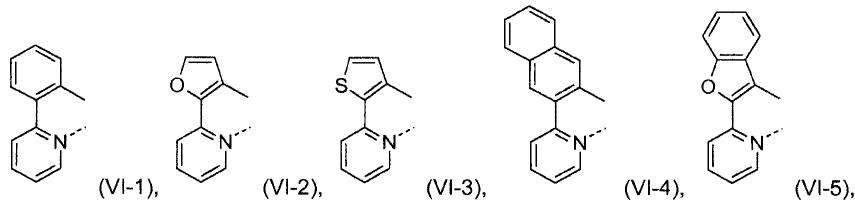
플루오로알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실라닐, 특히 트리(메틸)실라닐, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 폐닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,

[0168] A¹¹은 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 시아노, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실라닐, 특히 트리(메틸)실라닐, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 폐닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이며,

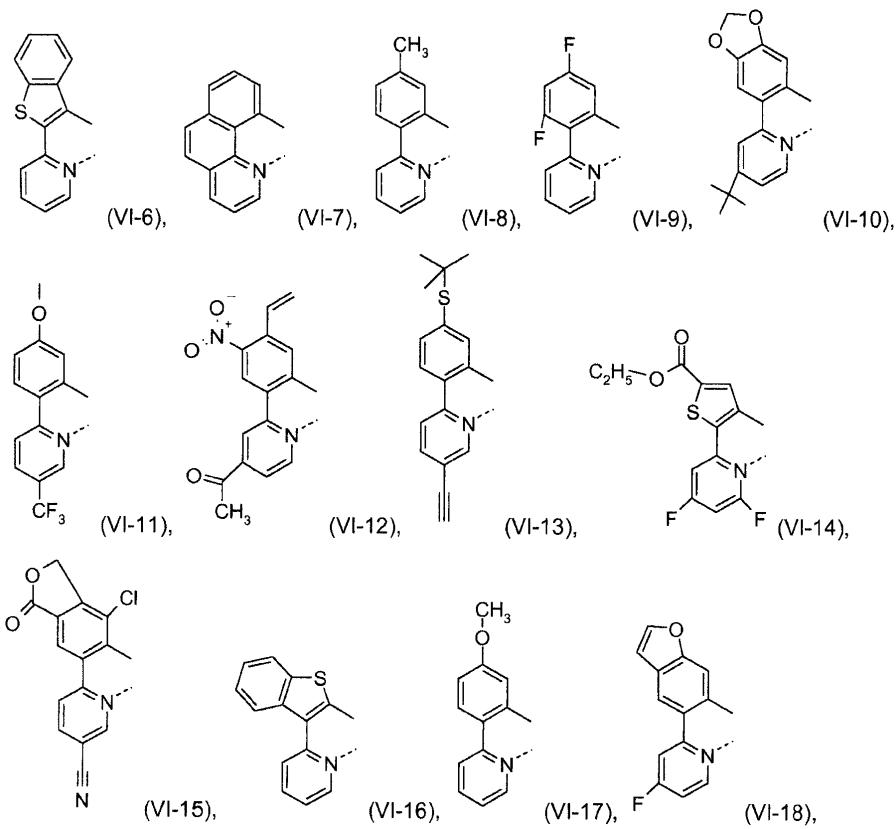
[0169] A¹²는 수소, 할로겐, 특히 F 또는 Cl; 니트로, 헤드록시, 메르캅토, 아미노, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, C₁-C₄알콕시, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, -S-C₁-C₄알킬, -(CH₂)_rX²⁰기 [여기서, r은 1, 또는 2이고, X²⁰은 할로겐, 특히 F, 또는 Cl; 헤드록시, 시아노, -O-C₁-C₄알킬, 디(C₁-C₄알킬)아미노, -CO₂X²¹ (여기서, X²¹은 H, 또는 C₁-C₄알킬임), -CH=CHCO₂X²² (여기서, X²²는 C₁-C₄알킬임), -CH(O), -SO₂X²³, -SOX²³, -NC(O)X²³, -NSO₂X²³, -NHX²³, -N(X²³)₂ (여기서, X²³은 C₁-C₄알킬임)임], 트리(C₁-C₄알킬)실록사닐, 임의로 치환된 -O-C₆-C₁₀아릴, 특히 폐녹시, 시클로헥실, 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴, 특히 폐닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀퍼플루오로아릴, 특히 C₆F₅이고,

[0170] A¹³은 수소, 니트로, 시아노, C₁-C₄알킬, C₂-C₄알케닐, C₁-C₄퍼플루오로알킬, -O-C₁-C₄퍼플루오로알킬, 트리(C₁-C₄알킬)실라닐, 또는 임의로 치환된 C₆-C₁₀아릴이다.

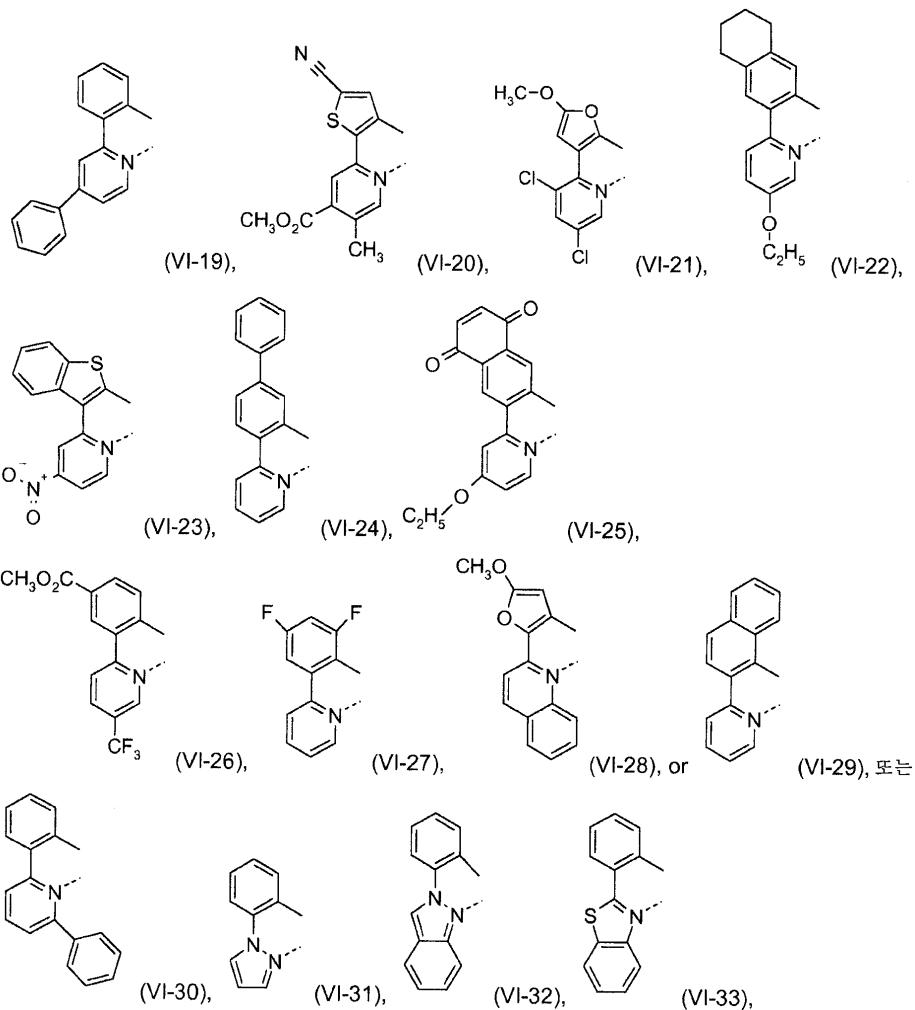
[0171] L의 구체적 예는 하기 화합물 VI-1 내지 VI-53이다.



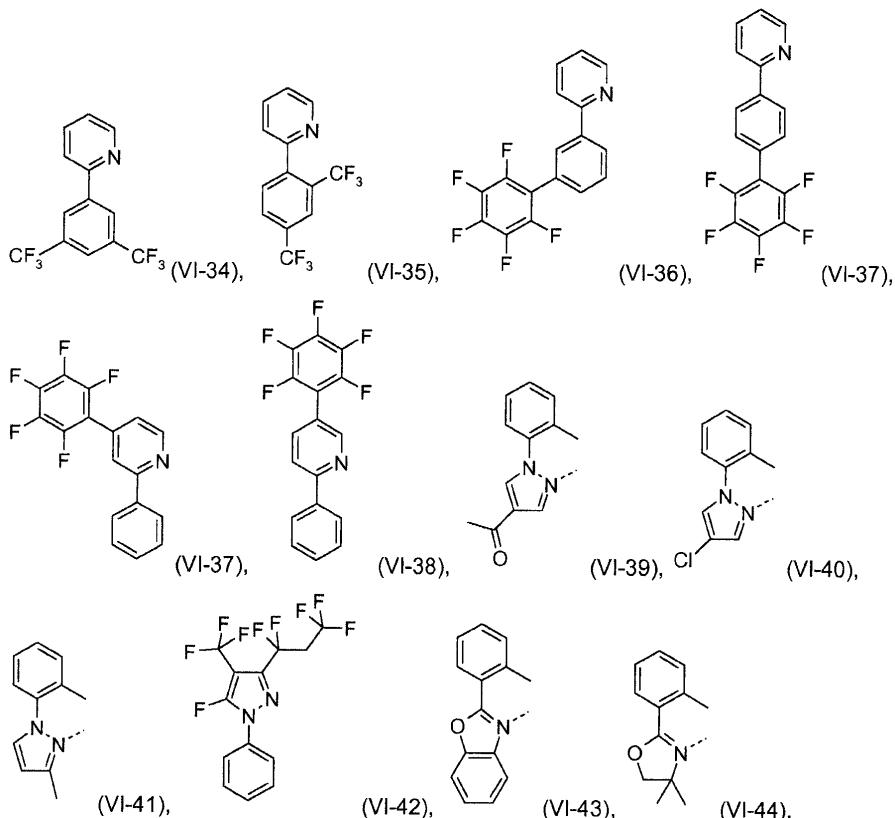
[0172]



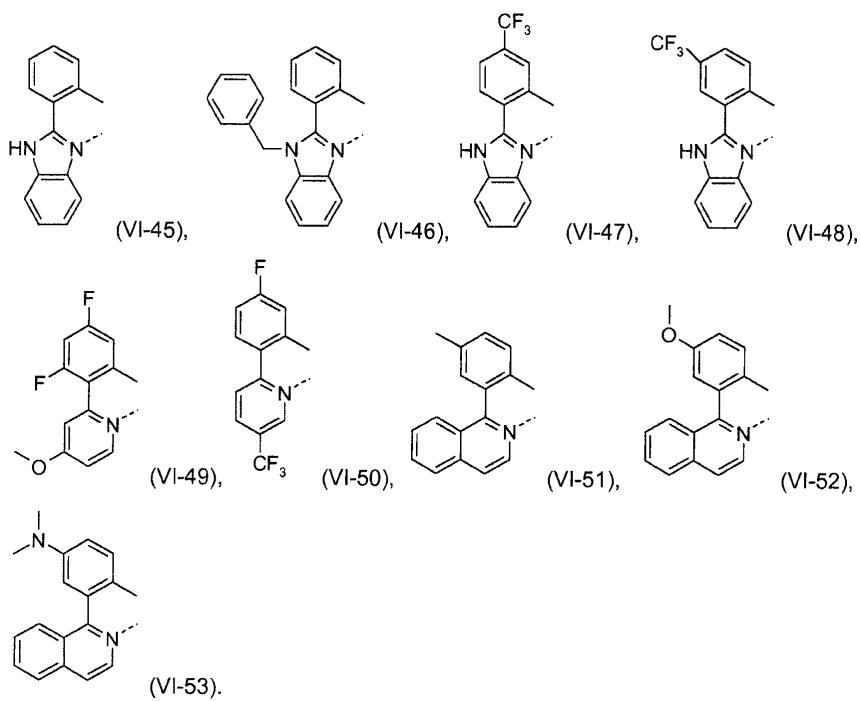
[0173]



[0174]



[0175]



[0176]

이들 중, 화합물 VI-1 내지 VI-47 뿐만 아니라 하기 실시예의 것들이 특히 중요하다.

바람직한 착물은,

L이 독립적으로 2개의 잔기 CyC 및 CyN, 또는 CyC 및 CyC가 화학 결합에 의해 연결되어 있는 두자리 리간드

CyC CyC
 CyN 또는 CyC 이고;

- [0180] LDH는 화학식 II의 두자리 리간드이며, LTH는 화학식 II'의, 2개의 금속 원자 M에 결합되는 LDH의 이량체이며;

[0181] W는 O, S, NR₄, CR₅R₆으로부터 선택되고;

[0182] X는 N 또는 CR₇이며;

[0183] Y는 O, S, NR₈로부터 선택되고;

[0184] R₁, R₂는 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 C₅-C₁₀아릴, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헵테로아릴, C₁-C₁₈아실, 할로젠, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오, C₁-C₁₈아실, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₁-C₁₈아실옥시, C₅-C₁₀아릴옥시, C₃-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기 COR, CH=NR, CH=N-OH, CH=N-OR, COOR, CONHR, CONRR', CONH-NHR, CONH-NRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SO₂NH-NHR, SO₂NH-NRR', S(O)R, S(O)OR, S(O)NHR, S(O)NRR', S(O)NH-NHR, S(O)NH-NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, PO(NHR)₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR', CONROH;

[0185]

[0186]로부터 선택되며;

[0187] R, R' 및 R''는 독립적으로 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₆할로알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되고; R은 또한 수소일 수 있거나; 또는

[0188] 이웃한 잔기 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 비-방향족 또는 바람직하게는 방향족 6원 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고;

[0189] R₄, R₅, R₆은 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이고;

[0190] R₇이 존재하는 경우, 이는 그의 이웃한 잔기 R₃과 함께, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 방향족 6원 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고; W가 O, NR₄, CR₅R₆이고/거나 Y가 질소 원자를 함유하는 경우, R₇은 또한 R₄에 대해 주어진 의미를 포함하거나; 또는

[0191] R₃은 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헵테로아릴, C₁-C₁₈아실이고;

[0192] R'₃은 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐렌, 비치환되거나 치환된 페닐렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₁₀헵테로아릴렌, C₂-C₈디아실렌이며;

[0193] R₈은 수소, C₁-C₁₈알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₅-C₁₀아릴, C₄-C₁₀헵테로아릴, 및 전자 끌기 치환체, 예컨대 SO₂R', SO₃R', SO₂NHR', SO₂NRR', SO₂NH-NHR', SO₂NH-NRR', C₁-C₁₈아실, C₁-C₈할로알킬로부터 선택되는 화학식 I 또는 I'의 착물,

[0194] 예컨대,

[0195] Y는 O 또는 NR₈이고;

[0196] M은 Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Mo, Cr, Mn, Ta, V, Cu, Fe, Ru, Ni, Co, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Ag 및 Au로부터 선택되며;

[0197] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈은 상기에 정의된 바와 같고, 치환체는 할로젠, C₁-C₁₂알콕시, C₁-

C_{12} 알킬티오, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 벤조일, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 벤조일옥시, 페닐, 페닐옥시, C_3-C_{12} 시클로알킬, C_3-C_{12} 시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기 COR, OCOR, COOR, CONHR, CONRR', SO₂R, SO₃R, SO₂NHR, SO₂NRR', SiRR'R'', PORR', PO(OR)R', PO(OR)₂, CN, NO₂, NHR, NRR', NH-NHR, NH-NRR'로부터 선택되고;

[0198] R, R' 및 R''는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_6 할로알킬, 페닐, 시클로펜틸, 시클로헥실로부터 선택되며; R은 또한 수소일 수 있는 화학식 I 또는 I'의 착물이다.

[0199] 보다 바람직한 착물은,

[0200] n은 정수 1이고;

[0201] M은 Co, Fe, 또는 특히 Ir, Rh이며, m은 2이거나, 또는

[0202] M은 Ni, Rh, Ru, 또는 특히 Pd, Pt이며, m은 1이며;

[0203] R₁, R₂는 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C_1-C_8 알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, 할로겐, C_1-C_8 알콕시, COR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되거나; 또는

[0204] 이웃한 잔기 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 환화된 페닐 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하고;

[0205] R₅, R₆은 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C_1-C_8 알킬, 비치환되거나 치환된 C_2-C_8 알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이며;

[0206] R₄는 R₅에 대해 정의된 바와 같거나, 또는 수소이고;

[0207] R₇이 존재하는 경우, 이는 그의 이웃한 잔기 R₈과 함께, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 페닐 고리를 완성하는 유기 브릿징기를 형성하며; W가 0, NR₄, CR₅R₆이고/거나 Y가 질소 원자를 함유하는 경우, R₇은 또한 수소, C_1-C_4 알킬을 포함하거나; 또는

[0208] R₃은 비치환되거나 치환된 C_1-C_8 알킬, 비치환되거나 치환된 C_2-C_8 알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이고;

[0209] 임의의 치환체가 존재하는 경우, 이는 할로겐, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 페닐, 페닐옥시, COR, OCOR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되며;

[0210] R, R' 및 R''는 독립적으로 C_1-C_6 알킬로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있고;

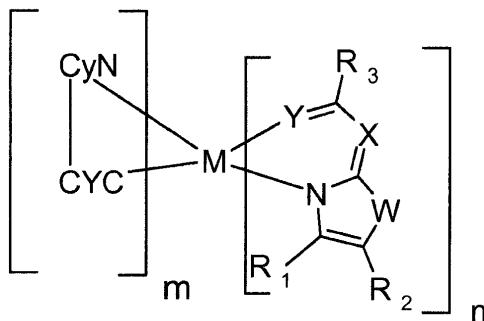
[0211] R₈은 H, SO₂-R₁₁, CO-R₁₁이며, 여기서 R₁₁은 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 할로알킬, 페닐, 할로겐으로 치환된 페닐인 화학식 I의 착물이다.

[0212] Y가 0인 화합물이 특히 기술적으로 중요하다. 또한, R₃이 수소와 상이한 화합물이 기술적으로 중요하다.

[0213] 본 발명의 일부 보다 바람직한 착물의 예는 하기 화학식 III 및 IV의 착물 또는 이들의 호변이성질체 형태이다.

[0214]

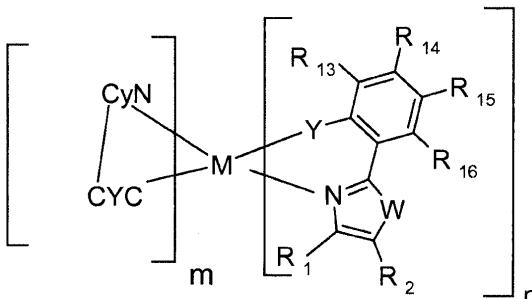
<화학식 III>



[0215]

[0216]

<화학식 IV>



[0217]

[0218]

상기 식에서,

[0219]

CyC
CyN 은 상기에 정의된 바와 같은 두자리 C,N-결합 리간드이고;

[0220]

n은 1이며;

[0221]

M은 Ir이고, m은 2이거나, 또는

[0222]

M은 Pt이고, m은 1이고;

[0223]

W는 O, S, NR₄, CR₅R₆O]이며;

[0224]

X는 N 또는 CHO]고;

[0225]

Y는 O 또는 NR₈이며;

[0226]

R₁, R₂는 독립적으로 H, C₁-C₈알킬, 페닐, 할로겐, C₁-C₈알콕시, CN, NHR, NRR'로부터 선택되거나; 또는

[0227]

R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환될 수 있는 환화된 페닐 고리를 형성하고;

[0228]

R₃은 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐, 비치환되거나 치환된 페닐이며;

[0229]

R₄, R₅, R₆은 독립적으로 H 또는 C₁-C₈알킬이고;

[0230]

R₈은 H, C₁-C₈알킬, COR, SO₂R]이며;

[0231]

R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆은 독립적으로 수소 또는 치환체이고;

[0232]

임의의 치환체가 존재하는 경우, 이는 할로겐, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, COR, NHR, NRR'로부터 선택되며;

[0233]

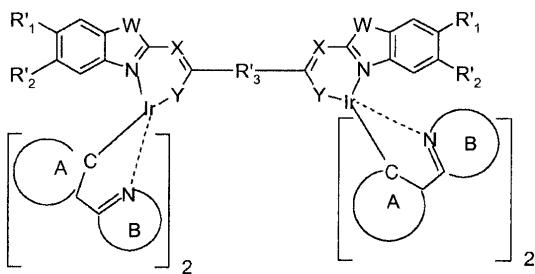
R, R' 및 R"는 독립적으로 C₁-C₆알킬로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있다.

[0234]

화학식 I'의 이량체 착물의 예로는, 하기 화학식 I'a 또는 I'b의 착물이 포함된다.

[0235]

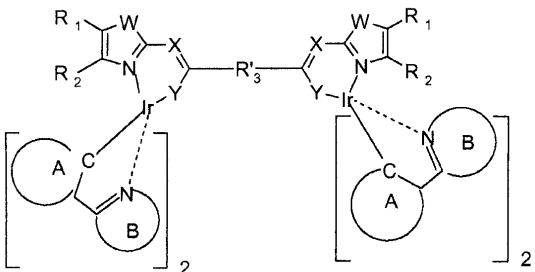
<화학식 I'a>



[0236]

[0237]

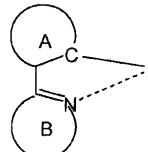
<화학식 I'b>



[0238]

[0239]

상기 식에서,



[0240]

W, X, Y 및 리간드

는 상기에 정의된 바와 같고;

[0241]

R₁, R₂는 독립적으로 H, 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬, 비치환되거나 치환된 페닐, 할로겐, C₁-C₈알콕시, COR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되며;

[0242]

R'₁ 및 R'₂는 독립적으로 수소 또는 치환체이고;

[0243]

여기서, 임의의 치환체가 존재하는 경우, 이는 할로겐, C₁-C₈알콕시, 페닐, 페닐옥시, COR, OCOR, COOR, SO₂R, CN, NHR, NRR'로부터 선택되며;

[0244]

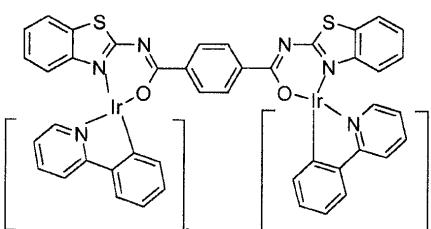
R, R' 및 R"는 독립적으로 C₁-C₆알킬로부터 선택되고, R은 또한 수소일 수 있고;

[0245]

R'₃은 비치환되거나 치환된 C₁-C₈알킬렌, 비치환되거나 치환된 C₂-C₈알케닐렌, 비치환되거나 치환된 페닐렌이며;

[0246]

예컨대, 하기 화합물이다 (여기서, n은 2임).



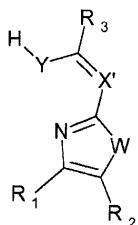
[0247]

[0248]

본 발명의 금속 촉매에서 적합한 층으로의 전환은 당업계에 공지된 방법에 따를 수 있으며; 상기 층을 함유하는 전계발광 장치의 구성은 당업계에 공지되어 있다 (예를 들어, WO 04/017043, 또한 상기에 언급된 추가의 문헌 참조).

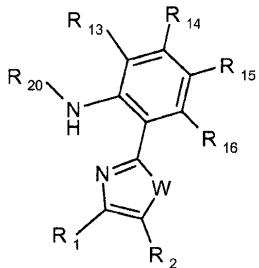
[0249] 화학식 II의 리간드 일부는 공지된 화합물이지만; 보다 중요한 리간드 일부는 신규한 것이다. 따라서, 본 발명은 하기 화학식 V 또는 VI의 화합물 또는 이들의 호변이성질체를 포함한다.

[0250] <화학식 V>



[0251]

[0252] <화학식 VI>



[0253]

[0254] 상기 식에서,

[0255] R₁, R₂, R₃, W 및 Y는 본 발명의 금속 착물에 대해 정의된 바와 같고;

[0256] X'는 N이며, W가 O, NR₄, CR₅R₆이고/거나 Y가 질소 원자를 함유하는 경우, X'는 또한 CR₁₇을 나타낼 수 있으며;

[0257] R은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 또는 C₁-C₄알콕시 또는 할로겐으로 치환된 상기 페닐 또는 C₁-C₁₂알킬이고;

[0258] R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 중 하나 이상은 바람직하게는 할로겐, 히드록시, OR, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오, C₁-C₁₈아실옥시, NH-C₁-C₁₈아실, NR"R', NH-NR"R', CONR'OH로부터 선택된 전자 밀기 치환체이며; 특히 R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 중 하나는 히드록시, OR, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오, NR"R'로부터 선택된 전자 밀기 치환체이며;

[0259]

R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 중 나머지는 독립적으로 또한 수소 또는 상기에서 추가로 정의된 바와 같은 치환체, 예를 들어 할로겐, C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈아실, C₅-C₁₀아릴, C₃-C₁₂시클로알킬, C₅-C₁₀아릴옥시, C₃-C₁₂시클로알킬옥시로부터, 또는 잔기

COR',

CH=NR', CH=N-OH, CH=N-OR', COOR', CONHR', CONRR', CONH-NHR', CONH-NRR', SO₂R', SO₃R', SO₂NHR', SO₂NRR', SO₂NH-NHR', SO₂NH-NRR', S(O)R', S(O)OR', S(O)NHR', S(O)NRR', S(O)NH-NHR', S(O)NH-NRR', SiRR'R'', POR''R', PO(OR'')R', PO(OR')₂, PO(NHR')₂, PO(NRR')₂, CN, NO₂, NHR', NRR', NH-NHR', NH-NRR', CONR'OH

[0260]

[0261]로부터 선택될 수 있고, 특히 수소 또는 알킬이고;

[0262]

R' 및 R"는 독립적으로 R에 대해 정의된 바와 같거나, 또는 수소이며;

[0263]

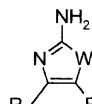
R₁₇은 H, C₁-C₆알킬이고;

[0264]

R₂₀은 SO₂R', SO₃R', SO₂NHR', SO₂NRR', SO₂NH-NHR', SO₂NH-NRR', C₁-C₁₈아실, C₁-C₈할로알킬, 특히 SO₂R 또는 C₁-C₄퍼할로알킬, 예컨대 C₁-C₄퍼플루오로알킬로부터 선택된 전자 끌기 잔기이다.

[0265]

신규한 리간드의 제조는 당업계에 공지된 방법에 따를 수 있다. 예를 들어, X가 CR₇인 리간드는 WO 05/106868에 기재된 방법과 유사하게 얻을 수 있다.



[0266]

X가 질소를 나타내는 리간드는 상응하는 아민: R₁-NH-W-R₂으로부터 출발하여, 아실 성분, 예컨대 적합한 산 무수물 또는 산 할로겐화물 R₃-CO-Hal와 반응시켜 Y가 O인 리간드를 얻음으로써; 또는 적합한 니트릴과 반응시켜 Y가 NH인 리간드를 얻음으로써 편리하게 제조된다.

[0267]

Y가 O인 리간드는 문헌 [K. Waisser, Sci. Pharm. 67, 1999, 113-122]에 기재된 절차와 유사하게 S로서의 Y를 함유하는 리간드로 전환될 수 있다.

[0268]

반응은 공지된 방법과 유사하게 수행할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Dothager, Robin S.; Putt, Karson S.; Allen, Brittany J.; Leslie, Benjamin J.; Nesterenko, Vitaliy; Hergenrother, Paul J.; J. Am. Chem. Soc. 127 (24), 2005, 8686] 참조). 유리 아미노 관능기를 당업계에 공지된 절차에 따라 추가로 개질하여 수소 이외의 잔기 R₈을 도입할 수 있다. 예를 들어, 숀폰아미드류의 신규한 리간드 (Y = N-SO₂R, 예컨대 상기 화학식 VI의 화합물)는, 문헌 [J. Lee et al., J. Med. Chem. 2003, 46, 3116]과 유사하게; 또는 문헌 [W. Anderson, Synth. Commun. 19, 1989, 2237-2242]와 유사하게 상응하는 아민 (Y = NH인 화학식 VII의 화합물)을 적합한 할로겐화물 Cl-R₂₀으로 전환시킴으로써 얻을 수 있고; 일례는, X가 질소인 리간드 II 또는 II'와 숀포클로라이드 Cl-SO₂R와의 반응이다:



[0269]



[0270]

상기 식에서, "고리"는 시클릭 잔기 R'₃를 나타내고, R₃은 화학식 II'의 화합물의 합성에서는 또한 브릿징기 R'₃을 나타낼 수 있다 (이량체, 2개의 반응 중심 전환).

[0271]

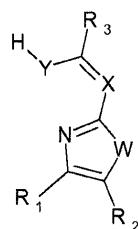
아민은, 예를 들어 DE-A-2333378에 기재된 방법과 유사하게 얻을 수 있다. 예를 들어, 유리체 2-아미노티오페놀 및 4-디메틸아미노-2-니트로벤즈알데히드를 반응시켜 (4-벤조티아졸-2-일-3-니트로페닐)-디메틸아민을 얻고, 이것의 니트로기를 통상의 방식으로 (예를 들어, SnCl₂/HCl을 사용하여) 아민으로 환원시킬 수 있고, 생성물을 메탄 숀포클로라이드와 반응시킨다.

[0272]

본 발명의 금속 착물은, 선행 기술로부터 공지된 통상의 방법에 따라, 하기 화학식 VII의 본 발명의 리간드 및 그의 호변이성질체를 포함한 상기한 바와 같은 리간드 및 금속의 용이하게 이용가능한 염으로부터 제조할 수 있다 (예를 들어, WO 06/000544 및 그의 인용 문헌 참조).

[0273]

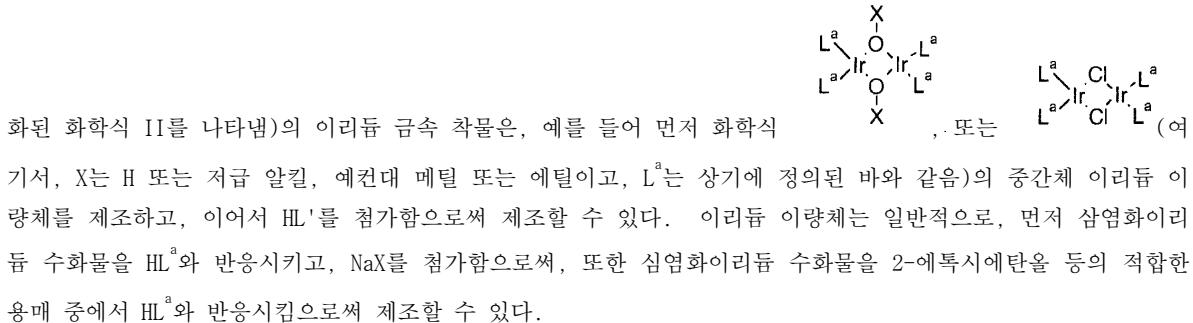
<화학식 VII>



[0274]

상기 식에서, 모든 기호는 화학식 I 및 II에 대해 상기에 정의된 바와 같다.

[0276] 화학식 $\text{Ir}(\text{L}^{\text{a}})_2\text{L}'$ (여기서, L^{a} 및 L' 는 독립적으로 2가지 부류의 두자리 리간드 [CyC, CyN] 및 본 발명에서 특성



[0277] 본 발명은 또한, 금속 착물을 포함하는 전자 장치 및 그의 제작 방법에 관한 것이다. 전자 장치는, 장치의 하나 이상의 층이 금속 착물 화합물을 포함하는 2개의 전기 접촉층 사이에 배치된 1종 이상의 유기 활성 물질을 포함할 수 있다. 전자 장치는 애노드(anode)층 (a), 캐소드(cathode)층 (e), 및 활성층 (c)를 포함할 수 있다. 애노드층 (a)에 인접하여 임의의 정공 주입/수송층 (b)가 존재하고, 캐소드층 (e)에 인접하여 임의의 전자 주입/수송층 (d)가 존재한다. 층 (b) 및 (d)는 전하 수송층의 예이다.

[0278] 활성층 (c)는 대략 1 중량% 이상의 본 발명의 금속 착물을 포함할 수 있다.

[0279] 일부 실시양태에서, 활성층 (c)는 호스트 전하 수송 물질, 예컨대 Alq_3 (하기 참조)이 필요하지 않기 때문에 실질적으로 100% 금속 착물로 이루어질 수 있다. "실질적으로 100%"란 공정으로부터의 불순물 또는 우연적인 부산물이 층을 형성할 수 있는 가능성을 제외하면 층 내의 유일한 물질임을 의미한다. 또한, 일부 실시양태에서, 금속 착물은 전형적으로 활성층 (c) 내의 전하 수송을 돋는 데 사용되는 호스트 물질 내의 도판트일 수 있다. 임의의 금속 착물을 포함하는 활성층 (c)는 소분자 활성 물질일 수 있다.

[0280] 장치는 애노드층 (a) 및 캐소드층 (e)에 인접한 지지체 또는 기판을 포함할 수 있다. 가장 빈번하게는, 지지체는 애노드층 (a)에 인접해 있다. 지지체는 가요성 또는 강성이 있고, 유기 또는 무기 물질일 수 있다. 일반적으로 유리 또는 가요성 유기 필름이 지지체로서 사용된다. 애노드층 (a)는 캐소드층 (e)에 비해 정공 주입에 있어 보다 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물을 함유하는 물질을 포함할 수 있다. 애노드층 (a) 내의 적합한 금속 원소는 4, 5, 6, 및 8 내지 11족 전이 금속을 포함할 수 있다. 애노드층 (a)가 광 투과성이어야 하는 경우, 산화인듐주석과 같은 12, 13 및 14족 금속의 혼합 금속 산화물이 사용될 수 있다. 애노드층 (a)를 위한 물질의 일부 비제한적 구체적 예로는, 산화인듐주석 ("ITO"), 산화알루미늄주석, 금, 은, 구리, 니켈 및 셀레늄이 포함된다.

[0281] 애노드층 (a)는 화학적 또는 물리적 증착 방법 또는 스팍-캐스트 방법에 의해 형성될 수 있다. 화학적 증착은 플라즈마-강화 화학 증착 ("PECVD") 또는 금속 유기 화학 증착 ("MOCVD")으로서 수행될 수 있다.

[0282] 물리적 증착은 모든 형태의 스퍼터링 (예를 들어, 이온 범 스퍼터링), e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다.

[0283] 물리적 증착의 구체적 형태로는, rf 마그네트론 스퍼터링 또는 유도 결합 플라즈마 물리적 증착 ("ICP- PVD")이 포함된다. 이를 증착 기술은 반도체 제작 분야에서 널리 공지되어 있다.

[0284] 정공 수송층 (b)는 애노드에 인접할 수 있다. 정공 수송 소분자 화합물 및 중합체 둘 다 사용가능하다.

[0285] 통용되는 정공 수송 분자로는, $\text{N,N}'\text{-디페닐-N,N}'\text{-비스(3-메틸페닐)}-[1,1'\text{-바이페닐}]-4,4'\text{-디아민}$ (TPD), 1,1'-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산 (TAPC), $\text{N,N}'\text{-비스(4-메틸페닐)}-\text{N,N}'\text{-비스(4-에틸페닐)}-[1,1'\text{-}(3,3'\text{-디메틸)바이페닐}]-4,4'\text{-디아민}$ (ETPD), 테트라카이스-(3-메틸페닐)- $\text{N,N},\text{N}',\text{N}'\text{-2,5-페닐렌디아민}$ (PDA), a-페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌 (TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드디페닐히드라존 (DEH), 트리페닐아민 (TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카이스-(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 4,4'-N,N-디카르바졸-바이페닐 (CBP), N,N-디카르바조일-1,4-디메텐-벤젠 (DCB), 포르파린계 화합물, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0286] 통용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT),

및 폴리아닐린을 포함한다. 정공 수송 중합체는 상기한 것들과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트 등의 중합체 내에 도핑함으로써 얻을 수 있다.

[0287] 정공 주입/수송층 (b)는 임의의 통상의 수단, 예컨대 스픈-코팅, 캐스팅, 및 프린팅, 예컨대 그라비어 프린팅을 이용하여 형성할 수 있다. 층은 또한 잉크젯 프린팅, 열 패턴화, 또는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 도포할 수 있다.

[0288] 통상적으로, 애노드층 (a) 및 정공 주입/수송층 (b)는 동일한 리소그래픽(lithographic) 작업 동안 패턴화된다. 패턴은 요망되는 바에 따라 달라질 수 있다. 층은, 예를 들어 패턴화된 마스크 또는 레지스트를 제1 가요성 복합체 배리어 구조 상에 배치한 후, 제1 전기 접촉층 물질을 도포함으로써 일정한 패턴으로 형성될 수 있다. 별법으로, 층을 전체 층으로서 도포하고 (또한 블랭킷 침착이라 불림), 이어서 예를 들어 패턴화된 레지스트층 및 습식-화학 또는 건식-에칭 기술을 이용하여 패턴화할 수 있다. 당업계에 공지된 다른 패턴화 방법을 사용할 수도 있다. 전자 장치가 하나의 어레이 내에 위치하는 경우, 애노드층 (a) 및 정공 주입/수송층 (b)는 전형적으로, 실질적으로 동일한 방향으로 연장되는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 스트립으로 형성된다.

[0289] 활성층 (c)는 본원에 기재된 금속 착물을 포함할 수 있다. 선택되는 특정 물질은 특정 용도, 작업 동안 사용되는 전위, 또는 기타 요인에 따라 달라질 수 있다. 활성층 (c)는 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있고, 엑시톤이 광발광 메커니즘을 통해 발광 물질로부터 이완되도록 전자, 정공 및/또는 엑시톤을 포획할 수 있는 발광 물질로 도핑된 호스트 물질을 포함할 수 있다. 활성층 (c)는 수송 및 발광 특성이 조합된 단일 물질을 포함할 수 있다. 발광 물질이 도판트이든 또는 주요 구성성분이든, 활성층은 발광 물질의 발광을 조정하는 도판트와 같은 기타 물질을 포함할 수 있다. 활성층 (c)는 조합되어 요망되는 스펙트럼의 빛을 방출할 수 있는 다수의 발광 물질을 포함할 수 있다. 인광 발광 물질의 예로는 본 발명의 금속 착물이 포함된다. 형광 발광 물질의 예로는 DCM 및 DMQA가 포함된다. 호스트 물질의 예로는 Alq₃, CBP 및 mCP가 포함된다. 발광 및 호스트 물질의 예는, 전체가 참고로 도입되는 US-B-6,303,238에 개시되어 있다.

[0290] 활성층 (c)는 임의의 통상적 기술, 예컨대 스픈 코팅, 캐스팅, 마이크로그라비어 코팅, 롤-코팅, 와이어 바-코팅, 침지-코팅, 분무-코팅, 및 프린팅 기술, 예컨대 스크린-프린팅, 플렉소그래피, 오프셋-프린팅, 그라비어-프린팅 및 잉크-젯 프린팅에 의해 용액으로부터 도포할 수 있다. 활성 유기 물질은 물질의 특성에 따라 증착 방법에 의해 직접 도포할 수도 있다.

[0291] 용액 가공 방법에 사용되는 용매는 특별히 제한되지 않으며, 물질을 용해시키거나 균일하게 분산시킬 수 있는 것들이 바람직하다. 바람직하게는, 물질을 용매 중에 용해시키고, 용액을 기판 상에 침착시키고, 용매를 제거하여 고체 필름을 형성할 수 있다. 임의의 적합한 용매를 사용하여 이온성 화합물을 용해시킬 수 있되, 단, 이는 불활성이고, 적어도 일부 물질을 용해시킬 수 있으며, 통상의 건조 수단 (예를 들어, 열, 감압, 기류 등의 적용)에 의해 기판으로부터 제거될 수 있다. 적합한 유기 용매로는, 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로겐화된, 예컨대 염소화된 탄화수소, 에스테르, 에테르, 케톤, 아미드, 예컨대 클로로포름, 디클로로에탄, 테트라하이드로푸란, 툴루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 디메틸 포름아미드, 디클로로벤젠, 클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 및 알콜, 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 물 및 수 혼화성 용매와의 혼합물도 가능하다.

[0292] 임의의 층 (d)는 전자 주입/수성을 용이하게 하는 기능을 할 수 있으며, 또한 완충층 또는 한정(confinement)층으로서 작용하여 층 계면에서 켄칭 반응을 방지할 수도 있다. 보다 구체적으로, 층 (d)는 전자 이동성을 향상시키고, 층 (c) 및 (e)가 다른 방식으로 직접 접촉하는 경우 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의의 층 (d)를 위한 물질의 예로는, 금속-킬레이트화 옥시노이드 화합물 (예를 들어, 트리스(8-히드록시퀴놀레이트)알루미늄 (Alq₃) 등); 페난트롤린 기재의 화합물 (예를 들어, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DDPA"), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 ("DPA") 등; 아졸 화합물 (예를 들어, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 ("PBD") 등, 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 ("TAZ") 등); 기타 유사 화합물; 또는 임의의 하나 이상의 이들의 조합이 포함된다. 별법으로, 임의의 층 (d)는 무기물일 수 있고, 이는 BaO, LiF, Li₂O 등을 포함할 수 있다.

[0293] 전자 주입/수송층 (d)는 임의의 통상의 수단, 예컨대 스픈-코팅, 캐스팅, 및 프린팅, 예컨대 그라비어 프린팅을 이용하여 형성할 수 있다. 층은 또한 잉크젯 프린팅, 열 패턴화, 또는 화학적 또는 물리적 증착에 의해 도포될 수 있다.

[0294] 캐소드층 (e)는 전자 또는 음전하 캐리어 주입에 있어 특히 효율적인 전극이다. 캐소드층 (e)는 제1 전기 접촉

층 (이 경우, 애노드층 (a))보다 더 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 제2 전기 접촉 층을 위한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 (알칼리 토) 금속, 12족 금속, 화토류, 란탄족 (예를 들어, Ce, Sm, Eu, 등), 및 악티늄족으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 이트륨 및 마그네슘, 및 이들의 조합 등의 물질을 사용할 수도 있다. Li-함유 유기금속 화합물, LiF, 및 Li₂O를 유기층과 캐소드층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수도 있다. 캐소드층 (e)를 위한 물질의 구체적인 비제한적 예로는, 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 류비듐, 이트륨, 마그네슘, 또는 사마륨이 포함된다.

[0295] 캐소드층 (e)는 통상적으로 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일반적으로 캐소드층은 애노드층 (a) 및 임의의 정공 주입층 (b)에 대해 상기에서 논의된 바와 같이 패턴화된다. 장치가 하나의 어레이 내에 배치되는 경우, 캐소드층 (e)는 실질적으로 평행한 스트립으로 패턴화될 수 있고, 여기서 캐소드층 스트립의 길이는 실질적으로 동일한 방향으로 또한 애노드층 스트립의 길이에 대해 실질적으로 수직으로 연장된다.

[0296] 핵셀이라 불리는 전자 요소는 교차점에 형성된다 (여기서, 어레이를 평면 또는 상부도로부터 볼 때 애노드층 스트립이 캐소드층 스트립과 교차됨).

[0297] 다른 실시양태에서는, 추가의 층(들)이 유기 전자 장치 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 정공 주입층 (b)과 활성층 (c) 사이의 층은 읍전하 수송, 층들의 벤드-캡 맞춤을 용이하게 하고, 보호층 등으로서 기능할 수 있다. 유사하게, 전자 주입층 (d)과 캐소드층 (e) 사이의 추가의 층은 읍전하 수송, 층들 사이의 벤드-캡 맞춤을 용이하게 하고, 보호층 등으로서 기능할 수 있다. 당업계에 공지된 층들이 사용될 수 있다. 전하 캐리어 수송 효율을 증가시키기 위해 층의 일부 또는 전부를 표면 처리할 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은, 장치에 높은 장치 효율을 제공하는 목표와 함께 제조 비용, 제조 복잡성, 또는 가능한 기타 요인을 조화시켜 결정할 수 있다.

[0298] 전하 수송층 (b) 및 (d)는 일반적으로 활성층 (c)의 물질과 동일한 유형을 갖는다. 보다 구체적으로, 활성층 (c)가 소분자 화합물을 갖는 경우, 전하 수송층 (b) 및 (d) (이들 중 한쪽 또는 양쪽 모두가 존재하는 경우)는 상이한 소분자 화합물을 가질 수 있다. 활성층 (c)가 중합체인 경우, 전하 수송층 (b) 및 (d) (이들 중 한쪽 또는 양쪽 모두가 존재하는 경우)는 또한 상이한 중합체를 가질 수 있다. 또한, 활성층 (c)가 소분자 화합물일 수 있고, 그에 인접한 임의의 전하 수송층은 중합체일 수 있다.

[0299] 각각의 기능성 층은 하나 초과의 층으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 캐소드층은 I족 금속의 층 및 알루미늄의 층을 포함할 수 있다. I족 금속이 활성층 (c)에 보다 가깝게 존재할 수 있고, 알루미늄은 I족 금속을 물과 같은 환경 오염물로부터 보호하는 것을 도울 수 있다.

[0300] 제한적인 것을 의미하지는 않지만, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 가질 수 있다: 무기 애노드층 (a), 통상적으로 대략 500 nm 이하, 예를 들어 대략 50 내지 200 nm; 임의의 정공 주입층 (b), 통상적으로 대략 100 nm 이하, 예를 들어 대략 50 내지 200 nm; 활성층 (c), 통상적으로 대략 100 nm 이하, 예를 들어 대략 10 내지 80 nm; 임의의 전자 주입층 (d), 통상적으로 대략 100 nm 이하, 예를 들어 대략 10 내지 80 nm; 캐소드층 (e), 통상적으로 대략 1000 nm 이하, 예를 들어 대략 30 내지 500 nm. 애노드층 (a) 또는 캐소드층 (e)가 적어도 일부 빛을 투과시킬 필요가 있는 경우, 이러한 층의 두께는 대략 100 nm 이하일 것이다.

[0301] 장치 내의 전자-정공 재조합 대역의 위치, 및 그에 따른 장치의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 의해 영향받을 수 있다. 예를 들어, Alq₃ 등의 잠재적 발광 화합물이 전자 수송층 (d)에 사용되는 경우, 전자-정공 재조합 대역은 Alq₃층 내에 위치할 수 있다.

[0302] 이 경우, 발광은 Alq₃의 발광이 되며, 이는 요망되는 예리한 발광이 아니다. 따라서, 전자 수송층의 두께는 전자-정공 재조합 대역이 발광층 (즉, 활성층 (c)) 내에 위치하도록 선택되어야 한다. 요망되는 층 두께 비율은 사용되는 물질의 정확한 특성에 따라 달라질 수 있다.

[0303] 금속 착물로 제조된 장치의 효율은 장치 내의 다른 층들을 최적화함으로써 더욱 향상될 수 있다. 예를 들어, 보다 효율적인 캐소드, 예컨대 Ca, Ba, Mg/Ag, 또는 LiF/Al을 사용할 수 있다. 작동 전압의 감소 또는 양자 효율의 증가를 제공하는 성형 기판 및 정공 수송 물질 또한 적용가능하다. 또한, 다양한 층의 에너지 수준을 맞춤화(tailoring)하고 전계발광을 용이하게 하기 위해 추가의 층을 첨가할 수 있다.

[0304] 전자 장치의 용도에 따라, 활성층 (c)는 신호에 의해 활성화되는 발광층 (예컨대, 발광 다이오드에서와 같은) 또는 방사 에너지에 반응하여 인가되는 전위 하에 또는 이것 없이 신호를 생성하는 물질의 층 (예컨대, 검출기 또는 볼타 전지에서와 같은)일 수 있다. 방사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는, 광전도성 전지, 포

토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 및 광전관, 및 광전지로부터 선택된다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 특정 용도를 위한 물질(들)을 선택할 수 있을 것이다.

[0305] 전계발광 장치는, 예를 들어 이동 전화, 텔레비전 및 퍼스널 컴퓨터 스크린에서의 풀 컬러 디스플레이 패널에 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드를 함유하는, 고정형 및 이동형 디스플레이, 예컨대 컴퓨터, 이동 전화, 랩탑, pda, TV 세트, 프린터의 디스플레이, 주방 기기, 광고판, 조명장치, 정보판, 및 기차 및 버스의 행선 안내판용 디스플레이로부터 선택된 장치에 관한 것이다.

[0306] OLED에서, 각각 캐소드층 (e) 및 애노드층 (a)으로부터 광활성층 (c)로 주입된 전자 및 정공은 활성층 (c) 내의 음전하 또는 양전하의 폴라론을 형성한다. 이들 폴라론은 인가된 전기장의 영향 하에 이동하여 반대로 하전된 종을 갖는 폴라론 엑시톤을 형성하고, 이어서 방사성 재조합이 일어난다. 애노드와 캐소드 사이의 충분한, 통상적으로 대략 20 볼트 미만의, 일부 경우에는 대략 5 볼트 이하의 전위차를 장치에 적용할 수 있다. 실제 전위차는 대형 전자 부품에서의 장치의 용도에 따라 달라질 수 있다. 많은 실시양태에서, 전자 장치의 작동 동안 애노드층 (a)은 양전압으로 바이어스되고, 캐소드층 (e)은 실질적으로 접지 전위 또는 0 볼트이다. 배터리 또는 기타 전력원(들)이 회로의 일부로서 전자 장치에 전기적으로 연결될 수 있다.

[0307] 다른 실시양태에서, 금속 착물 화합물은 층 (b) 또는 (d) 내의 전하 수송 물질로서 사용될 수 있다.

[0308] 화합물은 효과적이 되도록 하기 위해 층 (b) (c), 또는 (d)에 사용되는 경우 고체 매트릭스 희석제 (예를 들어, 호스트 전하 수송 물질) 내에 존재할 필요는 없다. 층의 총 중량을 기준으로 대략 1 중량% 초과, 또한 실질적으로 100 중량%까지의 금속 착물 화합물을 갖는 층을 활성층 (c)로서 사용할 수 있다. 착물 화합물과 함께 추가의 물질이 활성층 (c) 내에 존재할 수 있다. 예를 들어, 발광색을 변경시키기 위해 형광 염료가 존재할 수 있다.

[0309] 희석제가 첨가될 수도 있다. 희석제는 폴리(N-비닐 카르바졸) 및 폴리실란 등의 중합체 물질일 수 있다. 이는 또한, 4,4'-N,N'-디카르바졸 바이페닐 또는 3급 방향족 아민 등의 소분자일 수 있다. 희석제가 사용되는 경우, 착물 화합물은 일반적으로 소량, 통상적으로 층의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만으로 존재한다.

[0310] 금속 착물은 전자 장치 이외의 용도로 사용될 수 있다. 예를 들어, 착물은 촉매 또는 지시제 (예를 들어, 산소 감수성 지시제, 생물학적분석에서의 인광 지시제 등)로서 사용될 수 있다.

[0311] 하기 실시예에 본 발명의 특정한 특징 및 이점을 예시한다. 이들은 본 발명을 예시하는 것으로 의도되는 것이지, 제한적인 것으로 의도되지는 않는다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 백분율은 중량 기준이고, "밤새"는 14 내지 16시간의 시간을 나타내며, 실온은 20 내지 25°C 범위의 온도를 나타낸다.

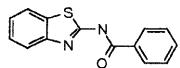
[0312] 약어:

[0313]	ITO	인듐 도핑된 주석 산화물
[0314]	Ph	페닐
[0315]	t-	3급 (알킬)기를 나타냄, 예컨대 t-Bu는 3급 부틸을 나타냄.
[0316]	Bu	부틸
[0317]	LC	액체 크로마토그래피
[0318]	MS	질량 분광측정법
[0319]	CIE	국제 조명/색도 위원회(International Commission on Illumination/chromaticity)
[0320]	NMR	핵 자기 공명 (달리 나타내지 않는 한, ¹ H 핵 자기 공명임)
[0321]	DMSO	디메틸 솔록시드

실 시 예

[0322] A) 리간드

[0323]

실시예 1: N-벤조티아졸-2-일-벤즈아미드

[0324]

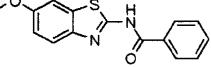
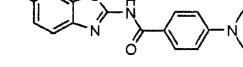
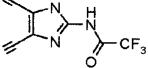
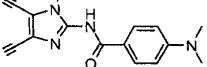
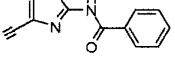
[0325] 자기 교반기, 온도계, 적하 깔대기 및 질소 유입구가 장착된 100 mL의 3-목 플라스크 내에서, 2-아미노-벤조티아졸 5.34 g (35.6 mmol)을 피리딘 50 mL 중에 용해시키고, 빙조를 사용하여 3°C로 냉각시켰다. 벤조일클로로라이드 5.0 g (35.6 mmol)을 20분 내에 적가하고, 혼합물 내 온도를 5°C 미만으로 유지시켰다. 추가의 15분 동안 교반을 계속하고, 이어서 혼합물을 물 500 mL에 부었다. 백색 혼탁액을 1시간 동안 교반하고, 여과하고, 백색 잔류물을 각각 물 100 mL로 3회 세척하고, 밤새 50°C 및 30 mbar에서 건조시켰다. 얻어진 조 생성물 7.5 g을 헥산/에틸아세테이트 3:1 (v/v)을 사용하여 플래쉬-크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물을 5.8 g을 수득하였다.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): 8.02 - 7.96 (m, 2H)
 7.86 – 7.78 (m, 1H)
 7.55 – 7.48 (m, 1H)
 7.44 – 7.36 (m, 2H)
 7.30 – 7.24 (m, 3H)

[0326]

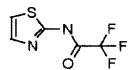
[0327] 실시예 2 내지 6: 상응하는 아민 및 산 클로라이드 또는 무수물을 사용하여 실시예 1과 유사하게 하기 표 1의 화합물을 제조하였다.

표 1

실시예	리간드	특성화 (NMR)
2		12.2 (s, 1H) 8.10 – 8.07 (m, 2H) 7.7 – 7.50 (m, 5H) 7.05 (dxd, 1H) 3.81 (s, 3H)
3		12.65 (s, 1H) 8.00 (d, 2H) 7.61 (d, 1H) 7.35 (d, 1H) 7.00 (dxd, 1H) 6.73 (d, 2H) 3.80 (s, 3H) 3.00 (s, 6H)
4		3.97 (q, 2H) 1.26 (t, 3H)
5		10.76 (s, 1H) 7.83 (d, 2H) 6.75 (d, 2H) 4.05 (q, 2H) 3.01 (s, 6H) 1.36 (t, 3H)
6		11.19 (s, 1H) 7.99 – 7.95 (m, 2H) 7.69 – 7.62 (m, 1H) 7.59 – 7.54 (m, 2H) 4.10 (q, 2H) 1.38 (t, 3H)

[0328]

[0329] 실시예 7: 2,2,2-트리플루오로-N-티아졸-2-일-아세트아미드



[0330]

[0331] 자기 교반기, 온도계, 적하 깔대기 및 질소 유입구가 장착된 250 mL의 3-목 플라스크 내에 테트라히드로푸란 100 mL 중의 2-아미노티아졸 5.0 g (49.9 mmol) 및 에틸트리플루오로아세테이트 14.3 g (99.85 mmol)을 도입하였다. 갈색 교반 용액에 테트라히드로푸란 50 mL 중의 칼륨-t-부틸레이트 14.4 g (124.8 mmol)의 용액을 15분 내에 적가하고, 빙조를 사용하여 용액의 내부 온도를 20 내지 25°C의 범위로 유지시켰다. 추가의 75분 동안 교반을 계속하고, 이어서 완충제 용액 300 mL를 첨가하고, 2 N 수성 HCl을 첨가하여 pH 7로 조정하였다. 에틸 아세테이트 300 mL로 3회에 걸쳐 추출하고, 합한 유기상을 물 250 mL로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 2-프로판올로부터 재결정화하여, 표제 화합물 2.26 g을 수득하였다.

¹H-NMR (300MHz, DMSO): 7.62 (d, 1H)

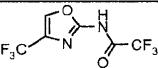
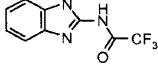
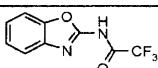
7.29 (d, 1H)

[0332]

[0333] 실시예 8 내지 10: 상응하는 아민 및 에스테르를 사용하여 실시예 7과 유사하게 하기 표 2의 화합물을 제조하였

다.

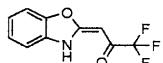
표 2

실시예	리간드	특성화 (NMR)
8		8.07 (s, 1H)
9		12.84 (s, 1H) 7.58 – 7.55 (m, 2H) 7.34 – 7.29 (m, 2H) 3.46 (s, 3H)
10		7.67 – 7.63 (m, 1H) 7.53 – 7.48 (m, 1H) 7.43 – 7.33 (m, 2H)

[0334]

[0335]

실시예 11: 3-[3-벤조옥사졸-(2)-일리텐]-1,1,1-트리플루오르-프로판-2-온



[0336]

자기 교반기, 온도계, 적하 깔대기 및 질소 유입구가 장착된 500 mL의 3-목 플라스크 내에 테트라히드로푸란 120 mL 중의 칼륨-t-부틸레이트 14.0 g (125 mmol)을 도입하였다. 빙조를 사용하여 투명한 용액을 3°C로 냉각 시켰다. 테트라히드로푸란 200 mL 중의 2-메틸벤족사졸 6.65 g (50 mmol) 및 에틸트리플루오로아세테이트 14.2 g (100 mmol)의 용액을 50분 내에 서서히 첨가하였다. 3°C에서 추가의 60분 동안 교반을 계속하고, 이어서 방조를 제거하고, 오렌지색 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 시트르산의 10% (w/w) 수용액 120 mL를 적가하고, 혼합물을 교반하여 물 1 L에 부었다. 에틸 아세테이트 500 mL로 3회에 걸쳐 추출하고, 합한 유기상을 포화 수성 NaCl 100 mL로 3회 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 여과하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 빙냉 에틸 아세테이트 10 mL로 2회 세척하고, 밤새 50°C 및 25 mbar에서 건조시켜, 표제 화합물을 7.9 g을 수득하였다.

¹H-NMR (300MHz, DMSO-D₆): 7.62 – 7.57 (m, 1H)
7.54 – 7.49 (m, 1H)
7.39 – 7.26 (m, 2H)
5.73 (s, 1H)

[0338]

[0339]

실시예 12 내지 14: 상응하는 메틸 화합물을 사용하여 실시예 11과 유사하게 하기 표 3의 화합물을 제조하였다.

표 3

실시예	리간드	특성화 (NMR)
12		7.98 (s, 1H) 7.79 (s, 1H) 5.54 (s, 1H) 4.19 (q, 2H) 1.24 (t, 3H)
13		6.54 (s, 1H) 4.32 (q, 2H) 1.33 (t, 3H)
14		7.11 (d, 1H) 6.98 (d, 1H) 5.28 (s, 1H) 3.59 (s, 3H)

[0340]

[0341]

실시예 15 및 16: 문헌 [T. George, Synthesis 1974, 346 – 347]에 기재된 N-(1,3-벤조티아졸-2-일)-벤즈아미드의 합성과 유사하게 하기 표 4의 화합물을 제조하였다.

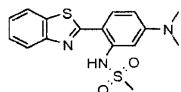
표 4

실시예	리간드	특성화 (NMR)
15		7.95 (d, 2H) 7.80 (d, 1H) 7.67 (d, 1H) 7.33 (dxd, 1H) 7.20 (dxd, 1H) 6.75 (d, 2H) 3.00 (s, 6H)
16		9.87 (s, 1H) 9.35 (s, 1H) 8.11 (m, 2H) 7.59 – 7.50 (m, 4H) 7.28 – 7.18 (m, 3H)

[0342]

[0343]

실시예 17: N-(2-벤즈티아졸-2-일-5-디메틸아미노-페닐)-메탄술폰아미드



[0344]

[0345]

a) 2-아미노티오페놀 및 4-디메틸아미노-2-니트로-벤즈알데히드로부터 출발하여, (4-벤즈티아졸-2-일-3-니트로-페닐)-디메틸아민을 DE-A-2333378의 실시예 1에 기재된 절차와 유사하게 제조하였다.

[0346]

b) 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 유입구가 장착된 250 mL의 3-목 플라스크 내에서, 무수 염화주석 (II)를 37% 염산 40 mL 중에 용해시키고, (4-벤즈티아졸-2-일-3-니트로-페닐)-디메틸아민 (파트 a의 생성물) 6.94 g (23.2 mmol)을 교반하며 침가하였다. 농후한 적색 혼탁액을 100°C까지 가열하였다. 내부 온도를 추가의 5시간 동안 60°C로 유지시켰다. 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 4 N 나트륨 히드록시드 용액 180 mL를 침가하여 pH 14로 조정하고, 추가의 30분 동안 교반을 계속하였다. 여과시킨 후, 잔류물을 물 50 mL로 3회 세척하고, 50°C 및 25 mbar에서 밤새 건조시켜, 총 4-벤즈티아졸-2-일-N,N-디메틸-벤젠-1,3-디아민 6.49 g을 수득하였고,

이를 추가로 정제하지 않고 후속 단계에서 사용하였다.

[0347]

c) 자기 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 250 mL의 3-목 플라스크 내에서, 페리딘 65 mL 중의 조 4-벤즈티아졸-2-일-N,N-디메틸-벤젠-1,3-디아민 (파트 b의 생성물) 6.20 g (23.0 mmol)을 도입하고, 교반하며 3°C로 냉각시켰다. 메탄술포클로라이드 3.19 g (27.6 mmol)을 시린지를 사용하여 30분 내에 적가하고, 이어서 빙조를 제거하고, 흑색 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 빙수 700 mL 내에 적하하여 끓고; 이렇게 하여 얻어진 적갈색 혼탁액을 20분 동안 교반하고, 여과하고, 잔류물을 빙수 100 mL로 3회 세척하고, 50°C 및 25 mbar에서 밤새 건조시켰다. 표제 화합물을 7.50 g을 수득하였다.

¹H-NMR (300MHz, DMSO-D₆): 11.89 (s, 1H)
 8.04 (d, 1H)
 7.84 (d, 1H)
 7.70 (d, 1H)
 7.52 – 7.34 (m, 2H)
 6.85 (d, 1H)
 6.59 (dd, 1H)
 3.17 (s, 3H)
 3.03 (s, 6H)

[0348]

[0349]

실시예 18 및 19: 실시예 17의 화합물과 유사하게 하기 표 5의 화합물을 제조하였다.

표 5

실시예	리간드	특성화 (NMR)
18		11.16 (s, 1H) 7.94 (d, 1H) 7.72 – 7.69 (m, 2H) 7.37 – 7.33 (m, 2H) 6.88 – 6.87 (m, 1H) 6.63 – 6.60 (m, 1H) 3.20 (s, 3H) 3.03 (s, 6H)
19		11.08 (s, 1H) 8.22 (dd, 1H) 7.88 – 7.81 (m, 2H) 7.73 – 7.60 (m, 2H) 7.52 – 7.41 (m, 2H) 7.35 – 7.29 (m, 1H) 3.25 (s, 3H)

[0350]

[0351]

B) 중간체 착물

[0352]

WO 2006/000544의 실시예 10에 기재된 방법에 따라 하기 표 6의 화합물을 제조하였다.

표 6

실시 예	구조
20	
21	
22	
23	
24	

[0353]

[0354]

C) 최종 차물

WO 2006/000544의 실시 예 11에 기재된 방법에 따라 하기 표 7의 화합물을 제조하였다.

표 7

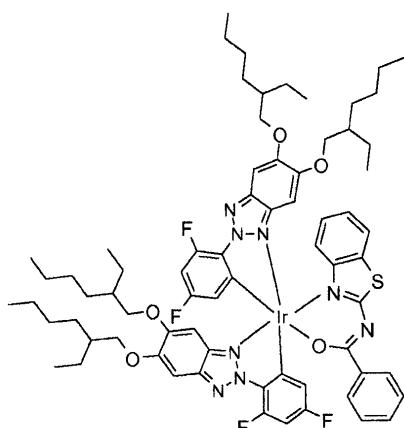
실시 예	이 량체	리간드	톨루엔 중에서의 광발광 λ_{\max} [nm]
25	실시 예 20	실시 예 1	539
26	실시 예 20	실시 예 2	543
27	실시 예 20	실시 예 3	550
28	실시 예 20	실시 예 4	539/565
29	실시 예 20	실시 예 5	541
30	실시 예 20	실시 예 6	540/564
31	실시 예 20	실시 예 7	532
32	실시 예 20	실시 예 8	525/557
33	실시 예 20	실시 예 9	538/569
34	실시 예 20	실시 예 10	530/563
35	실시 예 20	실시 예 11	538
36	실시 예 20	실시 예 12	541
37	실시 예 20	실시 예 14	559/587
38	실시 예 20	실시 예 15	576
39	실시 예 20	실시 예 16	559
40	실시 예 20	실시 예 17	552

[0357]

41	실시 예 20	실시 예 18	577
42	실시 예 20	실시 예 19	541
43	실시 예 20	2-(2- 히드록시페닐) 벤즈티아졸	574
44	실시 예 20	2-(2- 히드록시페닐) 벤족사졸	564
45	실시 예 22	실시 예 5	516/549
46	실시 예 22	실시 예 11	515
47	실시 예 23	실시 예 5	525/554
48	실시 예 23	실시 예 11	517/550
49	실시 예 24	실시 예 4	501
50	실시 예 24	실시 예 5	499
51	실시 예 24	실시 예 7	458/487
52	실시 예 24	실시 예 9	464/497
53	실시 예 24	실시 예 10	544
54	실시 예 24	실시 예 11	544
55	실시 예 24	2-(2- 히드록시페닐) 벤즈티아졸	589
56	실시 예 24	2-(2- 히드록시페닐) 벤족사졸	507/539

[0358]

실시예 57:



실시예 21에서 제조된 화합물 447 mg (0.186 mmol), 온 트리플루오로메탄술포네이트 98 mg (0.372 mmol) 및 2-노나논 15 mL를 자기 교반기 및 환류 응축기가 장착된 50 mL의 3-목 둥근 바닥 플라스크 내에 넣었다. 황색 혼탁액을 배기시키고, 질소로 3회 펴징하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 100°C의 내부 온도로 가열하고, 이어서 추가의 1시간 동안 120°C로 가열하고, 이어서 50°C로 냉각시켰다. 갈색 혼탁액에 실시예 1에서 제조된 화합물 95 mg (0.372 mmol)을 첨가하고, 생성된 반응 혼합물을 18시간 동안 120°C의 내부 온도로 가열하였다. 이어서, 갈색 혼탁액을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 잔류물을 헥산 20 mL로 3회 세척하였다. 여액을 증발시키고, 조 생성물을 용출제로서 헥산/에틸아세테이트 = 40:1을 사용하여 플래쉬 크로마토그래피로 정제하였다. 목적한 생성물 60 mg을 황색 분말로서 단리하였다. 톨루엔 중에서의 광발광 스펙트럼에서는 507 및 540 nm에서 최대 발광을 나타내었다.

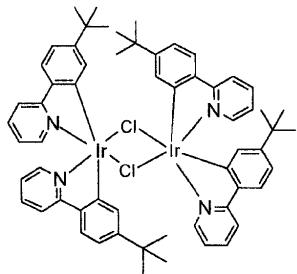
실시예 57에 따라 하기 표 8의 화합물을 제조하였다.

五 8

실시 예	이랑체	리간드	톨루エン 중에서의 광발광 / λ_{max} [nm]
58	실시 예 21	실시 예 4	508/538
59	실시 예 21	실시 예 5	505/540
60	실시 예 21	실시 예 7	507/538
61	실시 예 21	실시 예 8	506/541
62	실시 예 21	실시 예 9	506/543
63	실시 예 21	실시 예 10	507/539
64	실시 예 21	실시 예 11	508/540
65	실시 예 21	실시 예 12	509/540
66	실시 예 21	2-(2-히드록시페닐) 벤즈티아졸	535/565
67	실시 예 21	2-(2-히드록시페닐) 벤족사졸	515/541

추가 실시예

실시예 68: 리간드로서 2-(4-tert-부틸페닐)페리딘을 사용하여 WO 2006/000544의 실시예 10과 유사하게 하기 중간체 착물을 제조하였다.



[0366]

실시예 69 내지 71: 표 7에 기재된 것과 유사하게 하기 표 9에 기재된 착물을 제조하였다.

표 9

실시예 68의 중간체로부터의 발광 착물

실시예 번호	리간드	톨루엔 중에서의 광발광 λ_{\max} [nm]
69	실시예 7	500/533
70	실시예 9	500/535
71	실시예 14	512

[0368]

적용 실시예

[0369] 단일 유기 발광층을 갖는 유기 발광 장치를 하기 방식으로 제조하였다. 유리 기판 상에, 75 nm 두께의 ITO 필름을 스퍼터링에 의해 형성하고, 이어서 이를 산소-플라즈마 처리 (미국 소재의 씬 필름 디바이시즈(Thin Film Devices) (TFD)에서 상업적으로 입수가능함)에 의해 패턴화하였다. ITO 필름 상에, PEDOT:PSS (폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌 솔포네이트) (상표명 베이트론(Baytron)® P AI 4083으로 입수가능함)를 사용하여 스판-코팅, 그 후 200°C에서의 가열 (6분)에 의해 80 nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 상기 실시예 중 하나에서 제조되고, 표 9에 나타낸 화합물 48 mg, 폴리(9-비닐카르바졸) (PVK) 468 mg, 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 265 mg 및 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤지딘 (TPD, CAS-No. 65181-78-4) 220 mg의 톨루エン 46.7 mL 중의 용액을 스판 코팅 (950 rpm.; 50초)에 의해 도포하여 80 nm의 두께를 얻었다. 이렇게 처리된 기판을 전공 증착 챔버 내에 셋팅한 후, 5 nm의 바륨, 그 후 70 nm의 알루미늄을 침착시켜 2층 전극 구조를 갖는 캐소드를 형성하였다. 하기 표 10에, 장치가 100 cd/sqm의 휘도를 발생하도록 구동될 때의 색 데이터 (CIE-데이터 x, y) 및 효율, 및 상응하는 전류 밀도 및 전압을 나타내었다.

표 10

100cd/m²에서 구동되는 장치의 색 (CIE x, y) 및 발광 효율

착물 실시 예 번호	CIE x, y	효율 cd/A	전압 V	전류 밀도 mA/cm ²
25	0.45, 0.53	1.4	8.4	70
26	0.46, 0.52	1.3	8.6	75
27				
28	0.50, 0.49	2.6	12.4	34
29	0.46, 0.53	1.2	7.2	85
30	0.45, 0.54	0.3	8.0	337
31	0.44, 0.54	1.0	8.3	104
32				
33	0.46, 0.53	1.1	7.4	90
34	0.43, 0.55	0.8	9.6	135
35	0.45, 0.53	1.0	7.6	102
36	0.48, 0.51	10	6.3	10
37	0.51, 0.48	2.0	6.2	51

[0371]

38	0.53, 0.46	0.8	8.6	133
39	0.51, 0.48	1.4	7.5	70
40				
41				
42	0.48, 0.50	0.4	8.6	256
43	0.52, 0.47	2.9	6.2	34
44	0.52, 0.48	3.3	5.9	30
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59	0.41, 0.54	5.0	5.6	20
60	0.41, 0.54	3.1	6.5	32
61				
62	0.38, 0.56	6.4	5.6	13
63				
64	0.42, 0.53	2.4	7.1	42
65	0.43, 0.52	5.9	6.1	17
66				
67				
69	0.29, 0.56	2.1	6.48	46
70	0.28, 0.60	3.0	5.52	33
71	0.32, 0.61	1.3	6.6	59

[0372]