



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월26일

(11) 등록번호 10-1951851

(24) 등록일자 2019년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 15/0033 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7006484(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년12월13일

심사청구일자 2018년03월06일

(85) 번역문제출일자 2018년03월06일

(65) 공개번호 10-2018-0027648

(43) 공개일자 2018년03월14일

(62) 원출원 특허 10-2012-7018221

원출원일자(국제) 2010년12월13일

심사청구일자 2015년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/069541

(87) 국제공개번호 WO 2011/073149

국제공개일자 2011년06월23일

(30) 우선권주장

61/286,046 2009년12월14일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR101838199 B1*

KR1020070090953 A*

US20050260447 A1*

WO2009003898 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유디씨 아일랜드 리미티드

아일랜드 더블린 15 발리쿨린 블랜차즈타운 코퍼
레이트 파크 2

(72) 발명자

혹스 에벌린

독일 68199 만하임 탄하우저링 75

랑거 니콜

독일 64646 헤펜하임 레벤스트라세 20

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 광장리앤코

전체 청구항 수 : 총 23 항

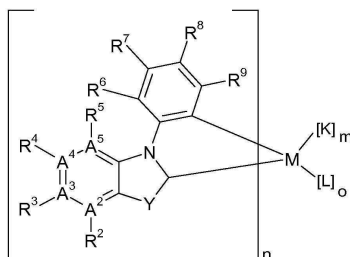
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 디아자벤즈이미다졸로카르벤 리간드를 포함하는 금속 착물 및 OLED에서의 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 이리듐 및 백금으로부터 선택된 중심 원자 및, 디아자벤즈이미다졸 카르벤-리간드를 포함하는 금속-카르벤 착물, 상기 착물을 포함하는 유기 광 다이오드, 상기 금속-카르벤 착물 1종 이상을 포함하는 발광층, OLED를 포함하는, 조명 엘리먼트, 정지 영상 디스플레이 장치 및 이동 영상 디스플레이 장치를 포함하는 군으로부터 선택된 디바이스 및 예를 들면 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 또는 엑시톤 차단체로서 OLED에서 금속-카르벤 착물의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 15/0086 (2013.01)
H01L 51/0065 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/0077 (2013.01)
H01L 51/0085 (2013.01)
H01L 51/0087 (2013.01)
H01L 51/0094 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

몰트 올리버

독일 69469 바인하임 빈터가세 46

도르만 코린나

독일 67098 바트 두르크하임 포르투기저 스트라세 21

쉴트크네흐트 크리스티안

독일 68307 만하임 잔트호퍼 스트라세 283아

와타나베 소이치

독일 68161 만하임 에스6 34

바겐블라스트 게르하르트

독일 67157 바헨하임 암 유테나커 8

렌나르츠 크리스티안

독일 67105 쉬퍼슈타트 한스-푸라만-스트라세 24

셰퍼 토마스

스위스 체하-4410 리스탈 바이트베크 15테

블레브 하인츠

스위스 체하-4232 페렌 슈타이넨볼스트라세 173

피구에이라 듀아르테 테레사 마리아

독일 55116 마인츠 가우스트라세 52

메츠 스테판

독일 68165 만하임 케플러스트라세 41

무리 페터

스위스 체하-4104 오버빌 호헤스트라세 166

(30) 우선권주장

61/323,885 2010년04월14일 미국(US)
 10187176.2 2010년10월11일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 61/391,712 2010년10월11일 미국(US)

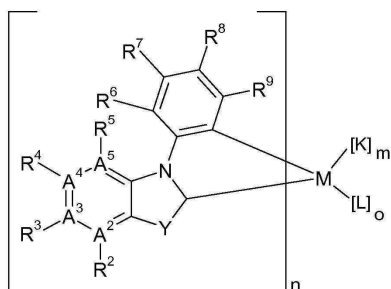
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 금속-카르벤 착물:

<화학식 I>



상기 화학식에서,

M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, m 및 o는 각각 하기에서 정의된 바와 같다:

M은 Ir 또는 Pt이고,

n은 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이고,

Y는 NR¹, O, S 또는 C(R¹⁰)₂이고,

A², A³, A⁴, A⁵는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하며,

R¹은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이며,

R², R³, R⁴, R⁵는 각각, A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 C인 경우 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

R³ 및 R⁴는 A³ 및 A⁴와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하며,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹는 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로

개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이미다졸의 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나, 또는

R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 또는 R^8 과 R^9 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

A^5 가 C인 경우, R^5 및 R^6 은 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5-원 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며,

단, 하나 이상의 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이미다졸의 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

R^{10} 은 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

K는 비하전된 1차 배위자 또는 2차 배위자 리간드이고,

L이 1차 배위자 또는 2차 배위자일 수 있는, 1가 또는 2가 음이온 리간드이며,

m은 0, 1 또는 2이고, 여기서 m이 2인 경우, K 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며,

o는 0, 1 또는 2이고, 여기서 o가 2인 경우, L 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L, m 및 o가 각각 하기와 같이 정의되며;

M은 Ir이고,

n은 1, 2 또는 3이고,

Y는 NR^1 이고,

A^2 , A^3 , A^4 , A^5 는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하며,

R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소; 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는

는 비치환 헤테로아릴 라디칼이거나 또는

R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하며,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이미다졸의 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

단 하나 이상의 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이미다졸의 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

L은 1가 음이온성 2좌 배위자 리간드이고,

m은 0이고,

o는 0, 1 또는 2인 금속-카르벤 착물.

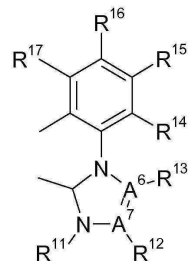
청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 I에서, L이 하기 화학식 II의 카르벤 리간드인 금속-카르벤 착물:

<화학식 II>



상기 화학식에서,

A^6 , A^7 은 각각 독립적으로 C 또는 N이고,

R^{11} 은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

R^{12} , R^{13} 은 각각 독립적으로, A가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A가 C인 경우 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴

라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 것이고,

R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

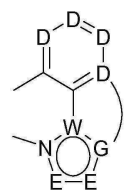
R^{12} 와 R^{13} , R^{14} 와 R^{15} , R^{15} 와 R^{16} 또는 R^{16} 과 R^{17} 은 이들이 결합되어 있는 A 또는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

A⁶이 C인 경우, R^{13} 및 R^{14} 는 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성한다.

청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 I에서의 L은 하기 화학식 III의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드인 금속-카르벤 착물:

<화학식 III>



상기 화학식 III의 리간드에서의 부호는 각각 하기에서 정의한 바와 같으며:

D는 각각 독립적으로 CR^{18} 또는 N이고;

W는 C, N이고;

E는 각각 독립적으로 CR^{19} , N, NR^{20} 이고;

G는 CR^{21} , N, NR^{22} , S, O이고;

R^{18} , R^{19} , R^{21} 은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

각각의 경우에서 2개의 R^{18} , R^{19} 및 R^{21} 라디칼은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의

로 치환된 고리를 형성하며,

R^{20} , R^{22} 는 각각 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이며,

여기서 실선 곡선은 D 기 중 하나 및 G 기 사이의 임의의 가교이며; 여기서 가교는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알킬닐렌, 알케닐렌, NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 및 $(CR^{26}R^{27})_d$ 로 정의될 수 있으며, 여기서 1종 이상의 이웃하지 않는 $(CR^{26}R^{27})$ 기는 NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 로 치환될 수 있으며, 여기서

d는 2 내지 10이며;

R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} 은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알킬닐이다.

청구항 6

M을 포함하는 화합물을 상기 M을 포함하는 화합물과 반응하는 리간드 또는 리간드 전구체와 접촉시켜 제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속-카르벤 착물을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 금속-카르벤 착물을 포함하는 유기 전자 부품.

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층.

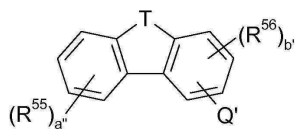
청구항 9

제8항에 따른 발광층을 포함하는 OLED.

청구항 10

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 1종 이상의 금속-카르벤 착물 및 1종 이상의 하기 화학식 X의 화합물을 포함하는 OLED:

<화학식 X>



상기 화학식에서,

T는 NR^{57} , S, O 또는 PR^{57} 이고;

R^{57} 은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

Q' 는 $-NR^{58}R^{59}$, $-P(O)R^{60}R^{61}$, $-PR^{62}R^{63}$, $-S(O)_2R^{64}$, $-S(O)R^{65}$, $-SR^{66}$ 또는 $-OR^{67}$ 이고,

R^{55} , R^{56} 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, $SiR^{70}R^{71}R^{72}$, Q' 기 또는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고;

a"는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

b'는 0, 1, 2 또는 3이고;

R^{58} , R^{59} 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10개의 고리 원자를 가지며 그리고 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며 및/또는 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1종 이상의 추가의 고리형 라디칼로 융합될 수 있는 고리형 라디칼을 형성하며, 여기서 융합된 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;

R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이거나 또는

화학식 X의 2개의 단위는 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여, 결합에 의하여 또는 0에 의하여 서로 가교된다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 1종 이상의 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층, 제10항에서 정의된 바와 같은 화학식 X의 1종 이상의 매트릭스 물질 및 1종 이상의 추가의 매트릭스 물질을 포함하는 OLED.

청구항 12

제9항에 있어서, 2종 이상의 상이한 물질을 포함하는 전자 수송층을 포함하며, 이중 1종 이상의 물질이 전자-전도성인 OLED.

청구항 13

제9항에 따른 1종 이상의 OLED를 포함하는, 정지(stationary) 영상 디스플레이 장치, 이동 영상 디스플레이 장치 및 조명 수단으로 이루어진 군으로부터 선택된 디바이스.

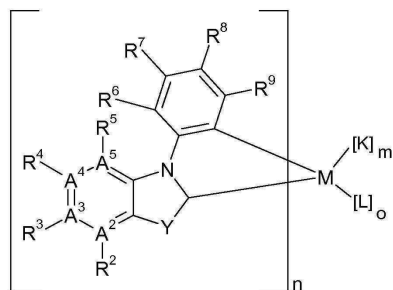
청구항 14

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속-카르벤 착물을, 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 차단제로서 포함하는 OLED.

청구항 15

1종 이상의 하기 화학식 I의 금속-카르벤 착물을 포함하는 유기 전자 부품:

<화학식 I>



상기 화학식에서,

M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , K, L, m 및 o는 각각 하기와 같이 정의되며,

M은 Ir이고,

n은 2 또는 3이고,

Y 는 \mathbb{NR}^1 이고,

A^2, A^3, A^4, A^5 에서 A^2 및 A^5 가 각각 N이고 그리고 A^3 및 A^4 는 각각 C이거나 또는

A^2 및 A^4 는 각각 N이고 그리고 A^3 및 A^5 는 각각 C이거나 또는

A^3 및 A^5 는 각각 N이고 그리고 A^2 및 A^4 는 각각 C이고,

R¹은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 치환 또는 비치환 페닐 라디칼; 총 6 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

R², R³, R⁴, R⁵는 각각, A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 N인 경우, 유리 전자쌍이거나 또는, A², A³, A⁴ 및/또는 A⁵가 C인 경우 각각 독립적으로 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 치환된 또는 비치환 페닐 라디칼이거나 또는

R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 총 5 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된, 단일불포화 고리를 형성하며,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹는 각각 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 o,o'-디알킬화 아릴 라디칼이고,

R¹⁰은 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

K는 비하전된 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 리간드이고,

L은 1가 음이온성 2좌 배위자 리간드이고,

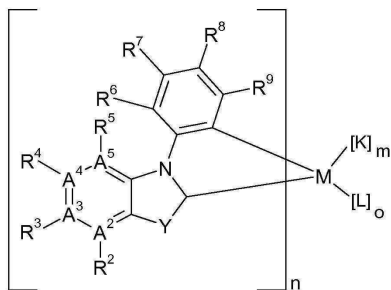
m 은 0이고,

α 는 0 또는 1인 금속-카르벤 착물.

청구항 16

1종 이상의 하기 화학식 I의 금속-카르벤 착물을 포함하는 유기 전자 부품:

<화학식 I>



상기 화학식에서,

M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, m 및 o는 각각 하기와 같이 정의되며,

M은 Ir 또는 Pt이고,

n 은 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이고,

Y 는 NR^1 , O, S 또는 $C(R^{10})_2$ 이고,

A^2 , A^3 , A^4 , A^5 는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하며,

R^1 은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이며,

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하며,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 피리딘, 피리미딘, 피라질, 트리아졸, 피롤, 푸란, 티오펜, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸 및 티아졸로부터 선택된 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 할로젠 라디칼, 실릴 라디칼, 실록시 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, CH_2F 기, CHF_2 기, CF_3 기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택된, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 또는 R^8 과 R^9 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

A^5 가 C인 경우, R^5 및 R^6 은 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며,

R^{10} 은 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

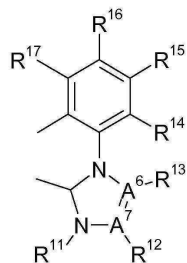
K는 비하전된 1차 배위자 또는 2차 배위자 리간드이고,

m은 0, 1 또는 2이고, 여기서 m이 2인 경우, K 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며,

o는 0, 1 또는 2이고, 여기서 o가 2인 경우, L 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있고,

L은 하기 화학식 II의 카르벤 리간드이다.

<화학식 II>



상기 화학식에서,

A⁶, A⁷은 각각 독립적으로 C 또는 N이고,

R¹¹은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

R¹², R¹³은 각각 독립적으로, A가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A가 C인 경우 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

R¹²와 R¹³, R¹⁴와 R¹⁵, R¹⁵와 R¹⁶ 또는 R¹⁶과 R¹⁷은 이들이 결합되어 있는 A 또는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

A⁶이 C인 경우, R¹³ 및 R¹⁴는 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치

리미딜, 피라질, 트리아졸릴, 피롤, 푸란, 티오펜, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸 및 티아졸로부터 선택된 기본 골격을 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 할로젠 라디칼, 실릴 라디칼, 실록시 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, CH_2F 기, CHF_2 기, CF_3 기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택된, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 또는 R^8 과 R^9 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

A^5 가 C인 경우, R^5 및 R^6 은 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며,

R^{10} 은 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

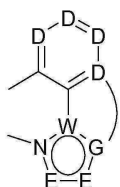
K는 비하전된 1차 배위자 또는 2차 배위자 리간드이고,

m은 0, 1 또는 2이고, 여기서 m이 2인 경우, K 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며,

o는 0, 1 또는 2이고, 여기서 o가 2인 경우, L 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있고,

L은 하기 화학식 III의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드이다.

<화학식 III>



상기 화학식 III의 리간드에서의 부호는 각각 하기에서 정의한 바와 같으며:

D는 각각 독립적으로 CR^{18} 또는 N이고;

W는 C, N이고;

E는 각각 독립적으로 CR^{19} , N, NR^{20} 이고;

G는 CR^{21} , N, NR^{22} , S, O이고;

R^{18} , R^{19} , R^{21} 은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

각각의 경우에서 2개의 R^{18} , R^{19} 및 R^{21} 라디칼은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며,

R^{20} , R^{22} 는 각각 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이며,

여기서 실선 곡선은 D 기 중 하나 및 G 기 사이의 임의의 가교이며; 여기서 가교는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알킬닐렌, 알케닐렌, NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 및 $(CR^{26}R^{27})_d$ 로 정의될 수 있으며, 여기서 1종 이상의 이웃하지 않는 $(CR^{26}R^{27})$ 기는 NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 로 치환될 수 있으며, 여기서

d는 2 내지 10이며;

R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} 은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알킬닐이다.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 정의된 1종 이상의 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층.

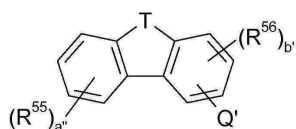
청구항 19

제18항에 따른 발광층을 포함하는 OLED.

청구항 20

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 정의된 1종 이상의 금속-카르벤 착물 및 1종 이상의 하기 화학식 X의 화합물을 포함하는 OLED:

<화학식 X>



상기 화학식에서,

T는 NR^{57} , S, O 또는 PR^{57} 이고;

R^{57} 은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

Q'는 $-NR^{58}R^{59}$, $-P(O)R^{60}R^{61}$, $-PR^{62}R^{63}$, $-S(O)_2R^{64}$, $-S(O)R^{65}$, $-SR^{66}$ 또는 $-OR^{67}$ 이고,

R^{55} , R^{56} 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, $SiR^{70}R^{71}R^{72}$, Q' 기 또는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고;

a"는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;

b'는 0, 1, 2 또는 3이고;

R^{58} , R^{59} 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10개의 고리 원자를 가지며 그리고 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬,

아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며 및/또는 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1종 이상의 추가의 고리형 라디칼로 융합될 수 있는 고리형 라디칼을 형성하며, 여기서 융합된 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;

R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이거나 또는

화학식 X의 2개의 단위는 1종 이상의 이중원자로 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여, 결합에 의하여 또는 0에 의하여 서로 가교된다.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 1종 이상의 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층, 제20항에서 정의된 바와 같은 화학식 X의 1종 이상의 매트릭스 물질 및 1종 이상의 추가의 매트릭스 물질을 포함하는 OLED.

청구항 22

제19항에 있어서, 2종 이상의 상이한 물질을 포함하는 전자 수송층을 포함하며, 이중 1종 이상의 물질이 전자-전도성인 OLED.

청구항 23

제19항에 따른 1종 이상의 OLED를 포함하는, 정지(stationary) 영상 디스플레이 장치, 이동 영상 디스플레이 장치 및 조명 수단으로 이루어진 군으로부터 선택된 디바이스.

청구항 24

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 정의된 금속-카르벤 착물을, 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 차단체로서 포함하는 OLED.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이리듐 및 백금으로부터 선택된 중심 원자 및 디아자벤즈이미다졸로카르벤 리간드를 포함하는 금속-카르벤 착물, 상기 착물을 포함하는 OLED(유기 발광 다이오드), 상기 금속-카르벤 착물 1종 이상을 포함하는 발광층, 상기 OLED를 포함하는, 조명 엘리먼트, 정지(stationary) 영상 디스플레이 장치 및 이동 영상 디스플레이 장치를 포함하는 군으로부터 선택된 디바이스 및 예를 들면 이미터(emitter), 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 또는 엑시톤 차단체로서 OLED에서 금속-카르벤 착물의 용도에 관한 것이다.

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전류에 의하여 여기서 광을 방출하는 물질의 경향을 이용한다. OLED는 평면 영상 디스플레이 장치의 제조를 위한 액정 디스플레이 및 음극선관에 대한 대안으로서 특히 중요하다. 매우 컴팩트한 디자인과 고유의 낮은 전력 소비로 인하여, OLED를 포함하는 디바이스는 이동 통신 분야, 예를 들면 휴대폰, 랩탑 컴퓨터 등에서의 분야에 적절하다. 또한, 백색광 OLED는 현재까지 알려진 조명 기술에 비하여 특히 고 효율 면에서 상당한 잇점을 제공한다.

배경 기술

[0003] 종래 기술은 전류에 의한 여기서 광을 방출하는 다양한 소재를 제안한다.

[0004] WO 2005/019373에는 유기 발광 다이오드(OLED)용 이미터로서 카르벤 리간드를 사용한 전이 금속 착물이 개시되어 있다. 이들 전이 금속 착물의 리간드는 바람직하게는 금속-카르벤 결합에 의하여 그리고 금속 원자와 방향족 라디칼 사이의 결합에 의하여 결합된다. 카르벤 결합을 경유한 금속 원자에 결합된 다수의 헤테로사이클이 개시되어 있으나, 디아자벤즈이미다졸로카르벤 리간드를 갖는 착물은 개시되어 있지 않다.

[0005] WO 2006/056418 A2에는 유기 발광 다이오드에서의 전이 금속-카르벤 착물의 용도가 개시되어 있다. 해당 전이 금속 착물에서, 금속 원자는 1종 이상의 금속-카르벤 결합에 의하여 그리고 금속 원자와 방향족 라디칼 사이의 결합에 의하여 리간드에 결합된다. 금속-카르벤 결합은 바람직하게는 이미다졸 고리를 경유하며, 인용된 문헌에 의하면, 이에 방향족 사이클이 또한 융합될 수 있다. 그러나, 디아자벤즈이미다졸로카르벤 리간드를 갖는 착물은 개시되어 있지 않다.

[0006] WO 2007/088093 A1 및 WO 2007/185981 A1은 금속-카르벤 결합에 의하여 결합되어 있는 리간드를 포함하는 전이 금속 착물이 개시되어 있다. 바람직한 카르벤 리간드로는 이미다졸 리간드가 언급되어 있다. 이는 또한 융합된 방향족 6-원 고리를 가지며, 여기서 방향족 6-원 고리에 존재하는 탄소 원자 중 1 내지 4개는 질소로 치환될 수 있다. 인용된 문헌은 방향족 6-원 고리에서 질소의 위치는 개시되어 있지 않다.

[0007] WO 2007/115970 A1은 마찬가지로 전이 금속-카르벤 착물이 개시되어 있으며, 이미다졸 단위가 카르벤 리간드로서 바람직하다. 방향족 6-원 고리는 마찬가지로 이러한 이미다졸 단위에 융합될 수 있으며, 여기서 1 내지 4개의 탄소 원자가 질소 원자로 치환될 수 있다. 이 문헌에는 질소 원자의 위치에 관하여서는 어떠한 개시도 존재하지 않는다.

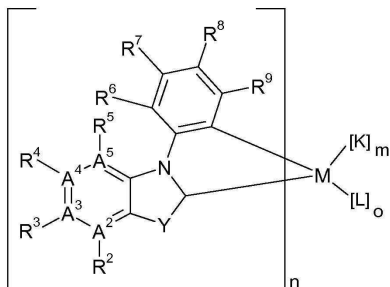
[0008] 전자기 스펙트럼의 가시 영역, 특히 청색 영역에서 전기발광을 나타내는 화합물이 이미 공지되어 있다하더라도, 긴 다이오드 수명을 나타내는 화합물의 제공이 요구된다. 본 발명과 관련하여, 전기발광은 전기형광 및 전기인광 모두를 의미하는 것으로 이해한다.

발명의 내용

[0009] 그러므로, 본 발명의 목적은 충전연색 디스플레이 및 백색광 OLED의 제조가 가능한, 전자기 스펙트럼의 가시 영역, 보다 특히 청색 영역에서 전기발광에 적절한 대안의 이리듐 및 백금 착물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 OLED에서 발광층으로서 호스트 화합물(매트릭스 물질)과의 혼합물로서 사용될 수 있는 해당 착물을 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 다이오드에서의 높은 양자 수율 및 높은 안정성을 갖는 해당 착물을 제공하는 것이다. 착물은 OLED에서 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질 또는 전하 차단체로서 사용 가능하여야만 한다.

[0010] 이러한 목적은 본 발명에 의하면 화학식 I의 금속-카르벤 착물에 의하여 달성된다:

[0011] <화학식 I>



[0012]

[0013] 상기 화학식에서,

[0014] M, n, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, K, L, m 및 o는 각각 하기에서 정의된 바와 같다:

[0015] M은 Ir 또는 Pt이고,

[0016] n 은 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이고,

[0017] Y는 \mathbb{NR}^1 , 0, S 또는 $C(\mathbb{R}^{10})_2$ 이고,

[0018] A^2, A^3, A^4, A^5 는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하며,

[0019] R¹은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소

원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이며,

[0020] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

[0021] R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하며,

[0022] R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

[0023] R^6 과 R^7 , R^7 과 R^8 또는 R^8 과 R^9 는 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

[0024] A^5 가 C인 경우, R^5 및 R^6 은 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며,

[0025] R^{10} 은 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0026] K는 비하전된 1좌 배위자 또는 2좌 배위자(mono- and bidentate) 리간드이고,

[0027] L이 1좌 배위자 또는 2좌 배위자일 수 있는, 1가 또는 2가 음이온 리간드, 바람직하게는 1가 음이온 리간드이며,

[0028] m은 0, 1 또는 2이고, 여기서 m이 2인 경우, K 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며,

[0029] o는 0, 1 또는 2이고, 여기서 o가 2인 경우, L 리간드는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 은, 본 발명의 금속-카르벤 착물의 화학식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] m 및 o가 각각 0인 경우, 본 발명에 의하면 화학식 I의 동종리간드성 금속-카르벤 착물이 존재한다. m 및 o 중 1종 이상이 1 또는 2인 경우, 본 발명에 의하면 이종리간드성 화학식 I의 금속-카르벤 착물이 존재한다.
- [0032] 본 발명과 관련하여, 용어 아릴 라디칼, 단위 또는 기, 헤테로아릴 라디칼, 단위 또는 기, 알킬 라디칼, 단위 또는 기 및 시클로알킬 라디칼, 단위 또는 기는 각각 반대의 의미로 명시하지 않는 한 하기와 같이 정의된다:
- [0033] 아릴 라디칼, 단위 또는 기는 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성된 6 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자의 기본 골격을 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 기본 골격의 예로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난트레닐을 들 수 있다. 이러한 기본 골격은 치환 가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 지닌다는 것을 의미하는 비치환일 수 있거나 또는, 기본 골격의 1종 이상 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다.
- [0034] 적절한 치환기의 예로는 알킬 라디칼, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필, t-부틸, 네오펜틸, 아릴 라디칼, 바람직하게는 차례로 치환 또는 비치환될 수 있는 C₆-아릴 라디칼, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 1종 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 피리딜 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 하나의 이중 결합을 지니는 알케닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 하나의 이중 결합 및 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼 또는, 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기를 들 수 있다. 공여체 작용을 갖는 기는 +I 및/또는 +M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해하며, 수용체 작용을 갖는 기는 -I 및/또는 -M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기로는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더욱 바람직하게는 F, 알킬 라디칼, 실릴 라디칼, 실록시 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아미드 라디칼, CH₂F 기, CHF₂ 기, CF₃ 기, CN 기, 티오 기 또는 SCN 기를 들 수 있다. 아릴 라디칼은 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, CF₃, 아릴옥시, 아민, 티오 기 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 지니거나 또는 아릴 라디칼은 비치환이다. 아릴 라디칼 또는 아릴 기는 바람직하게는 전술한 치환기 중 1종 이상으로 임의로 치환된 C₆-아릴 라디칼이다. C₆-아릴 라디칼은 더욱 바람직하게는 전술한 치환기 중 0, 1, 2 또는 3개를 갖는다.
- [0035] 헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴 단위 또는 기는 전술한 아릴 라디칼로부터 아릴 라디칼의 기본 골격에서 1종 이상의 탄소 원자가 이종원자로 치환된 것이 상이한 5 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 이종원자는 N, O 및 S이다. 가장 바람직하게는, 아릴 라디칼의 기본 골격의 1 또는 2개의 탄소 원자는 이종원자로 치환된다. 기본 골격은 특히 바람직하게는 전자-부족 계, 예컨대 피리딜, 피리미딜, 피라질 및 트리아졸릴 및 5-원 헤테로방향족, 예컨대 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 옥사졸 및 티아졸로부터 선택된다. 기본 골격은 기본 골격의 1개, 1개 초과 또는 전부의 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적절한 치환기는 아릴 기에 대하여 이미 상기 명시되어 있는 바와 동일하다.
- [0036] 알킬 라디칼 또는 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 알킬 라디칼은 분지되거나 또는 분지되지 않을 수 있으며, 임의로 1종 이상의 이종원자, 바람직하게는 N, O 또는 S로 개재될 수 있다. 또한, 이러한 알킬 라디칼은 아릴 기에 대하여 이미 명시된 치환기 중 1종 이상에 의하여 치환될 수 있다. 마찬가지로, 알킬 라디칼은 1종 이상의 아릴 기를 지니는 것이 가능하다. 상기 제시된 아릴 기의 전부가 적절하다. 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, sec-부틸, i-펜틸, n-펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, i-헥실 및 sec-헥실로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬 라디칼이 특히 바람직하다. 메틸, i-프로필, tert-부틸 및 네오펜틸이 매우 특히 바람직하다.
- [0037] 시클로알킬 라디칼 또는 시클로알킬 기는 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 고리형 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 알킬 라디칼은 임의로 1종 이상의 이종원자, 바람직하게는 N, O 또는 S로 개재될 수 있다. 게다가, 이러한 시클로알킬 라디칼은 비치환 또는 치환될 수 있으며, 즉 아릴 기에 대하여 이미 명시된 치환기 중 1종 이상으로 치환될 수 있다. 마찬가지로 시클로알킬 라디칼은 1종 이상의 아릴 기를 지닐 수 있다. 상기 제시된 모든 아릴 기가 적절하다.
- [0038] 아릴, 헤테로아릴, 알킬 및 시클로알킬 라디칼에 대한 언급은 본 발명에 의하면 독립적으로 본원에서 언급된 라

디칼에 적용하며, 여기서 R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 전술한 기로부터 선택된 치환기가 이들 고리 질소 원자상에 존재하지 않는다는 것을 의미하는 유리 전자쌍이다. A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우에서, R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 수소 및/또는 명시된 치환기이다.

[0039] 화학식 I에서의 K는 비하전된 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 리간드이고, 화학식 I에서의 L은 1가 또는 2가 음이온 리간드, 바람직하게는 1좌 배위자 또는 2좌 배위자일 수 있는 1가 음이온 리간드이다.

[0040] 2좌 배위자 리간드는 2개의 부위에서 전이 금속 원자 M에 배위 결합된 리간드를 의미하는 것으로 이해한다. 1좌 배위자 리간드는 리간드상에서 하나의 위치에서 전이 금속 원자 M에 배위 결합된 리간드를 의미하는 것으로 이해한다.

[0041] 1좌 배위자 또는 2좌 배위자일 수 있는 적절한 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드 L, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드 L은 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드로서 통상적으로 사용되는 리간드이다.

[0042] 적절한 1가 음이온성 1좌 배위자 리간드의 예로는 할로젠화물, 특히 Cl^- 및 Br^- , 슈도할로젠화물, 특히 CN^- , 시클로펜타디에닐(Cp^-), 수소화물, 전이 금속 M에 시그마 결합에 의하여 결합된 알킬 라디칼, 예를 들면 CH_3 , 전이 금속 M에 시그마 결합에 의하여 결합된 알킬아릴 라디칼, 예를 들면 벤질을 들 수 있다.

[0043] 적절한 1가 음이온성 2좌 배위자 리간드의 예로는 아세틸아세토네이트 및 그의 유도체, 피콜리네이트, 시프(Schiff) 염기, 아미노산, 아릴피리딘, 예를 들면 페닐피리딘 및, WO 02/15645에 명시된 추가의 2좌 배위자 1가 음이온성 리간드, WO2006056418 및 EP1658343에 명시된 바와 같은 카르벤 리간드, 아릴아졸, 예를 들면 2-아릴이미다졸을 들 수 있으며, 2-아릴이미다졸 및 카르벤 리간드가 바람직하다.

[0044] 적절한 2가 음이온성 2좌 배위자 리간드의 예로는 디알콕시드, 디카르보네이트, 디카르복실레이트, 디아미드, 디이미드, 디티올레이트, 비스시클로펜타디에닐, 비스포스포네이트, 비스술포네이트 및 3-페닐피라졸을 들 수 있다.

[0045] 적절한 비하전 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 리간드 K는 바람직하게는 포스핀, 모노- 및 비스포스핀 모두; 포스포네이트, 모노- 및 비스포스포네이트 모두 및 그의 유도체, 아르세네이트, 모노- 및 비스아르세네이트 모두 및 그의 유도체; 포스파이트, 모노- 및 비스포스파이트 모두; CO; 피리딘, 모노- 및 비스피리딘 모두; 니트릴, 디니트릴, 알릴, 다이민, M^1 과의 π 착물을 형성하는 비공액 디엔 및 공액 디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 비하전 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 리간드 K는 포스핀, 모노- 및 비스포스핀 모두, 바람직하게는 트리알킬-, 트리아릴- 또는 알킬아릴포스핀, 더욱 바람직하게는 PAR_3 (여기서 Ar은 치환 또는 비치환 아릴 라디칼이며, PAR_3 에서의 3종의 아릴 라디칼은 동일하거나 또는 상이할 수 있음), 더욱 바람직하게는 PPh_3 , PEt_3 , $PnBu_3$, PEt_2Ph , PMe_2Ph , $PnBu_2Ph$; 포스포네이트 및 그의 유도체, 아르세네이트 및 그의 유도체, 포스파이트, CO; 피리딘, 모노- 및 비스피리딘 모두(여기서 피리딘은 알킬 또는 아릴 기로 치환될 수 있음); M^1 과 π 착물을 형성하는 니트릴 및 디엔, 바람직하게는 η^4 -디페닐-1,3-부타디엔, η^4 -1,3-펜타디엔, η^4 -1-페닐-1,3-펜타디엔, η^4 -1,4-디벤질-1,3-부타디엔, η^4 -2,4-헥사디엔, η^4 -3-메틸-1,3-펜타디엔, η^4 -1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, η^4 -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및 η^2 - 또는 η^4 -시클로옥타디엔(각각 1,3 및 각각 1,5), 더욱 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 부타디엔, η^2 -시클로옥텐, η^4 -1,3-시클로옥타디엔 및 η^4 -1,5-시클로옥타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 비하전 1좌 배위자 리간드는 PPh_3 , $P(OPh)_3$, $AsPh_3$, CO, 피리딘, 니트릴 및 그의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적절한 비하전 1좌 배위자 또는 2좌 배위자 리간드는 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, η^4 -시클로옥타디엔 및 η^2 -시클로옥타디엔(각각 1,3 및 각각 1,5)이다.

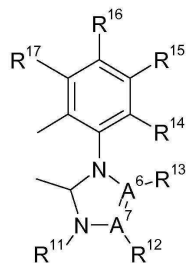
[0046] 전술한 경우에서 1가 음이온성 리간드 L의 수 o는 0, 1, 2이다. o>1인 경우, L 리간드는 동일하거나 또는 상이하며, 바람직하게는 동일하다.

[0047] 비하전 리간드 K의 수 m은 Ir(III)의 배위수 6 또는 Pt(II)의 배위수 4가 카르벤 리간드 및 리간드 L의 도움으

로 이미 달성되었는지의 여부에 의존한다. Ir(III)을 사용하는 경우에서 n이 3이고 그리고 3개의 1가 음이온성 2좌 배위자 카르벤 리간드를 사용할 경우, 전술한 경우에서 m은 0이다. Pt(II)를 사용할 경우에서 n이 2이고, 2개의 1가 음이온성 2좌 배위자 카르벤 리간드를 사용할 경우, 이 경우에서 m은 마찬가지로 0이다.

[0048] 추가로 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식 I에서의 L이 하기 화학식 II의 카르벤 리간드인 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다:

[0049] <화학식 II>



[0050]

[0051] 상기 화학식에서,

[0052] A^6 , A^7 은 각각 독립적으로 C 또는 N이고,

[0053] R^{11} 은 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0054] R^{12} , R^{13} 은 각각 독립적으로, A가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A가 C인 경우 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0055] R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헥테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

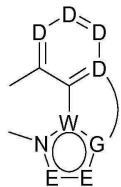
[0056] R^{12} 와 R^{13} , R^{14} 와 R^{15} , R^{15} 와 R^{16} 또는 R^{16} 과 R^{17} 은 이들이 결합되어 있는 A 또는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며 및/또는

[0057] A^6 이 C인 경우, R^{13} 및 R^{14} 는 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖고, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치

환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가 임의로 융합되어 있는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성한다.

[0058] 추가로 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식 I에서의 L이 하기 화학식 III의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드인 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다:

[0059] <화학식 III>



[0060]

[0061] 상기 화학식 III의 리간드에서의 부호는 각각 하기에서 정의한 바와 같으며:

[0062] D는 각각 독립적으로 CR^{18} 또는 N, 바람직하게는 CR^{18} 이고;

[0063] W는 C, N, 바람직하게는 C이고;

[0064] E는 각각 독립적으로 CR^{19} , N, NR^{20} , 바람직하게는 CR^{19} 또는 N이고;

[0065] G는 CR^{21} , N, NR^{22} , S, O, 바람직하게는 NR^{21} 이고;

[0066] R^{18} , R^{19} , R^{21} 은 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나 또는

[0067] 각각의 경우에서 2개의 R^{18} , R^{19} 및 R^{21} 라디칼은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하며,

[0068] R^{20} , R^{22} 은 각각 독립적으로 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼; 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기; 바람직하게는 o,o'-디알킬화 아릴 라디칼이며,

[0069] 여기서 실선 곡선은 D 기 중 하나 및 G 기 사이의 임의의 가교이며; 여기서 가교는 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알킬닐렌, 알케닐렌, NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 및 $(CR^{26}R^{27})_d$ 로 정의될 수 있으며, 여기서 1종 이상의 이웃하지 않는 $(CR^{26}R^{27})$ 기는 NR^{23} , O, S, $SiR^{24}R^{25}$ 로 치환될 수 있으며, 여기서

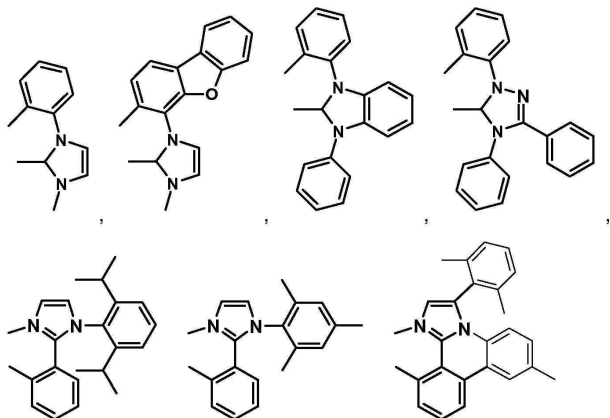
[0070] d는 2 내지 10이며;

[0071] R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} 은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알키닐이다.

[0072] 각각의 경우에서 2개의 R^{18} , R^{19} 및 R^{21} 라디칼은 이들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자로

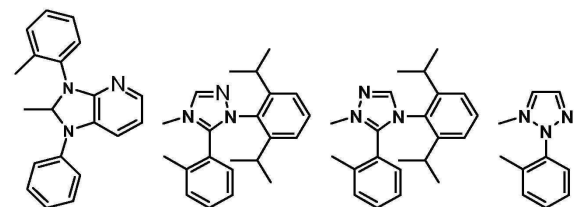
임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성하는 본 발명의 실시양태의 경우, 예를 들면 2개의 R^{18} 라디칼, 2개의 R^{19} 라디칼 또는 1개의 R^{19} 라디칼 및 1개의 R^{21} 라디칼은 해당 고리를 형성한다.

[0073] 본 발명에 의하여 매우 특히 바람직한 리간드 L은 하기와 같다:



[0074]

[0075] 추가의 바람직한 리간드 L:



[0076]

[0077] 바람직한 실시양태에서, 화학식 I에서의 M, n, Y, A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , K, L, n 및 o는 각각 하기에서 정의된 바와 같다:

[0078] 본 발명에 의하면, M은 Ir 또는 Pt이고, 바람직하게는 Ir이다. Ir은 본 발명의 착물에서 +3 산화 상태로 존재한다. Pt는 본 발명의 착물에서 +2 산화 상태로 존재한다.

[0079] n은 일반적으로 1, 2 또는 3이다. M이 Ir인 경우, n은 바람직하게는 3이다. M이 Pt인 경우, n은 바람직하게는 1이다.

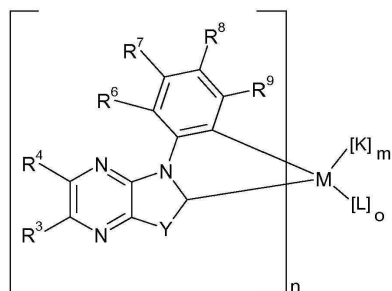
[0080] 본 발명에 의하면, Y는 NR^1 , O, S 또는 $C(R^{25})_2$, 바람직하게는 NR^1 이다.

[0081] 본 발명에 의하면, A^2 , A^3 , A^4 및 A^5 는 각각 독립적으로 C 또는 N이며, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재한다. 일반적으로, 1 또는 2개의 탄소 원자는 2개의 질소 원자 사이에 존재한다.

[0082] 본 발명에 의하면, 하기의 실시양태가 바람직하다:

[0083] 1. A^2 및 A^5 는 각각 N이고, A^3 및 A^4 는 각각 C이며, 즉 본 발명의 금속-카르벤 착물은 이러한 바람직한 실시양태에서 금속-카르벤 결합에 의하여 결합되며 그리고 하기 화학식 Ia를 갖는 1종 이상의 피라지노이미다졸 단위를 포함한다:

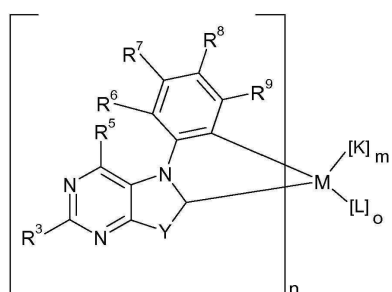
[0084] <화학식 Ia>



[0085]

[0086] 2. A² 및 A⁴는 각각 N이고, A³ 및 A⁵는 각각 C이고, 즉 본 발명의 금속-카르벤 착물은 이러한 바람직한 실시양태에서 금속-카르벤 결합에 의하여 결합되며 그리고 하기 화학식 Ib을 갖는 1종 이상의 피리미디노이미다졸 단위를 포함한다:

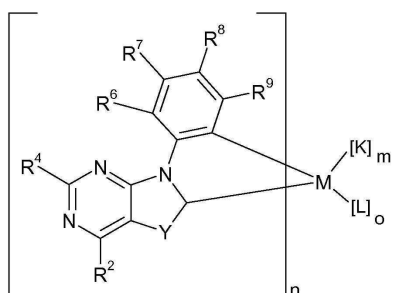
[0087] <화학식 Ib>



[0088]

[0089] 3. A³ 및 A⁵는 각각 N이고, A² 및 A⁴는 각각 C이고, 즉 본 발명의 금속-카르벤 착물은 이러한 바람직한 실시양태에서 금속-카르벤 결합에 의하여 결합되며 그리고 하기 화학식 Ic를 갖는 1종 이상의 피리미디노이미다졸 단위를 포함한다:

[0090] <화학식 Ic>



[0091]

[0092] 화학식 Ia, 화학식 Ib 및 화학식 Ic에서, 동일한 정의가 화학식 I에서와 같이 적용된다.

[0093] Y가 NR¹인 바람직한 경우에서, 바람직한 실시양태에서 R¹은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼이고, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이다.

[0094] R¹은 더욱 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 치환 또는 비치환 페닐 라디칼, 총 5 또는 6개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이다.

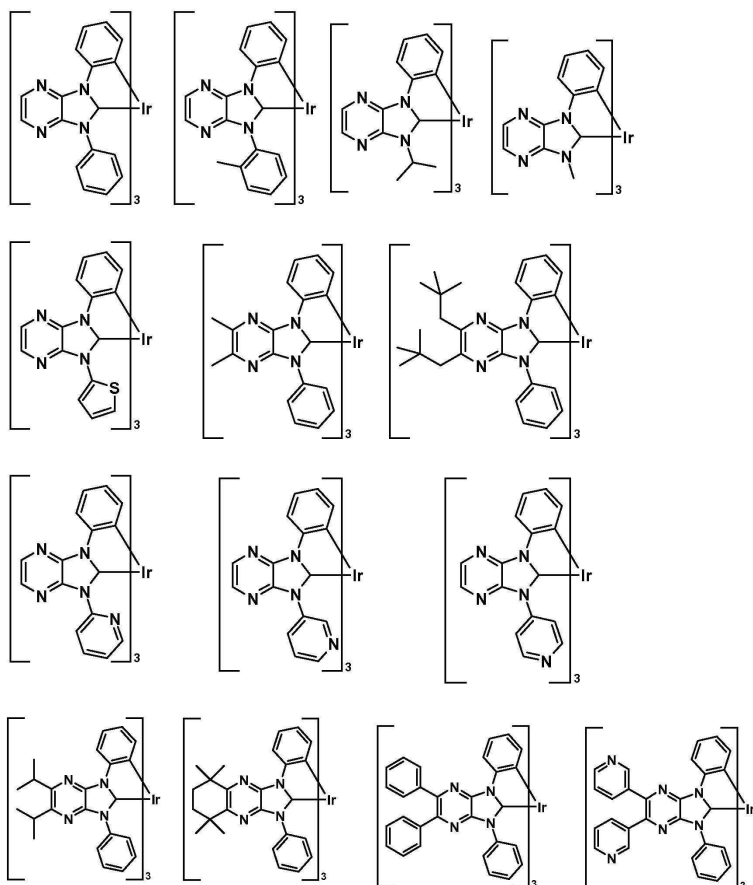
[0095] R¹은 가장 바람직하게는 페닐, 톨릴, 메시틸, 티오펜일, 푸라닐, 피리딜, 메틸, 이소프로필 및 네오펜틸로부터 선택된다.

- [0096] 그러므로, 본 발명은 특히 Y는 NR^1 이고, 여기서 R^1 은 페닐, 톨릴, 메시틸, 티오펜릴, 푸라닐, 피리딜, 메틸, 이소프로필 및 네오헵틸로 구성된 군으로부터 선택된 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.
- [0097] 바람직한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼 및/또는 이종원자 또는 실릴 라디칼이다.
- [0098] 바람직한 실시양태에서, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼 또는 실릴 라디칼이거나 또는
- [0099] R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성한다.
- [0100] 본 발명에 의하면, 불포화 고리는 단일-, 이중- 또는 다중불포화된, 바람직하게는 단일불포화된 고리이다. 본 발명에 의하면, 방향족 고리는 이러한 정의에는 포함되지 않는다. 보다 특히, A^3 및 A^4 와 함께 R^3 및 R^4 는 페닐 고리를 형성하지 않는다.
- [0101] R^2 는 더욱 바람직하게는 A^2 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는 A^2 가 C인 경우 수소이다.
- [0102] R^3 은 더욱 바람직하게는 A^3 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^3 이 C인 경우 수소 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된, 포화, 불포화 또는 방향족 고리, 더욱 바람직하게는 분지쇄 알킬 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리이다.
- [0103] R^4 는 더욱 바람직하게는 A^4 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^4 가 C인 경우 수소 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된, 포화, 불포화 또는 방향족 고리, 더욱 바람직하게는 분지쇄 알킬 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리이다.
- [0104] R^3 및 R^4 는 가장 바람직하게는 A^3 및 A^4 가 각각 C인 경우 A^3 및 A^4 와 함께 총 5 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하는데, A^2 및 A^5 는 각각 N이고, R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 페닐 고리를 형성하는 경우는 본 발명에 의하여 배제되기는 한다.
- [0105] R^5 는 더욱 바람직하게는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는 A^5 가 C인 경우 수소이다.
- [0106] 추가로 바람직한 실시양태에서, R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 수소이다.
- [0107] 추가로 바람직한 실시양태에서, R^6 과 R^7 또는 R^7 과 R^8 또는 R^8 과 R^9 는 페닐 고리와 함께, 즉 라디칼이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께 1종 이상의 이종원자에 의하여 임의로 개재되며 그리고 총 5, 6 또는 7개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의로 치환된 고리를 형성한다. 2개의 특정한 라디칼은 더욱 바람직하게는 페닐 고리와 함께 하기 헤테로사이클: 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 플루오렌, 아크리단, 크산텐, 티오크산텐, 페나진 또는 펜옥사진을 형성한다.
- [0108] 대안으로 또는 추가로, R^5 및 R^6 은 함께 임의로 이종원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 작용기를 포함하며 그리고 총 1 내지 30개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며, 이에 탄소 원자 및/또는 이종원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원, 바람직하게는 6-원 고리가 임의로 융합된다.
- [0109] R^{25} 가 존재할 경우, 바람직하게는 독립적으로 본 발명에 의하면 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지

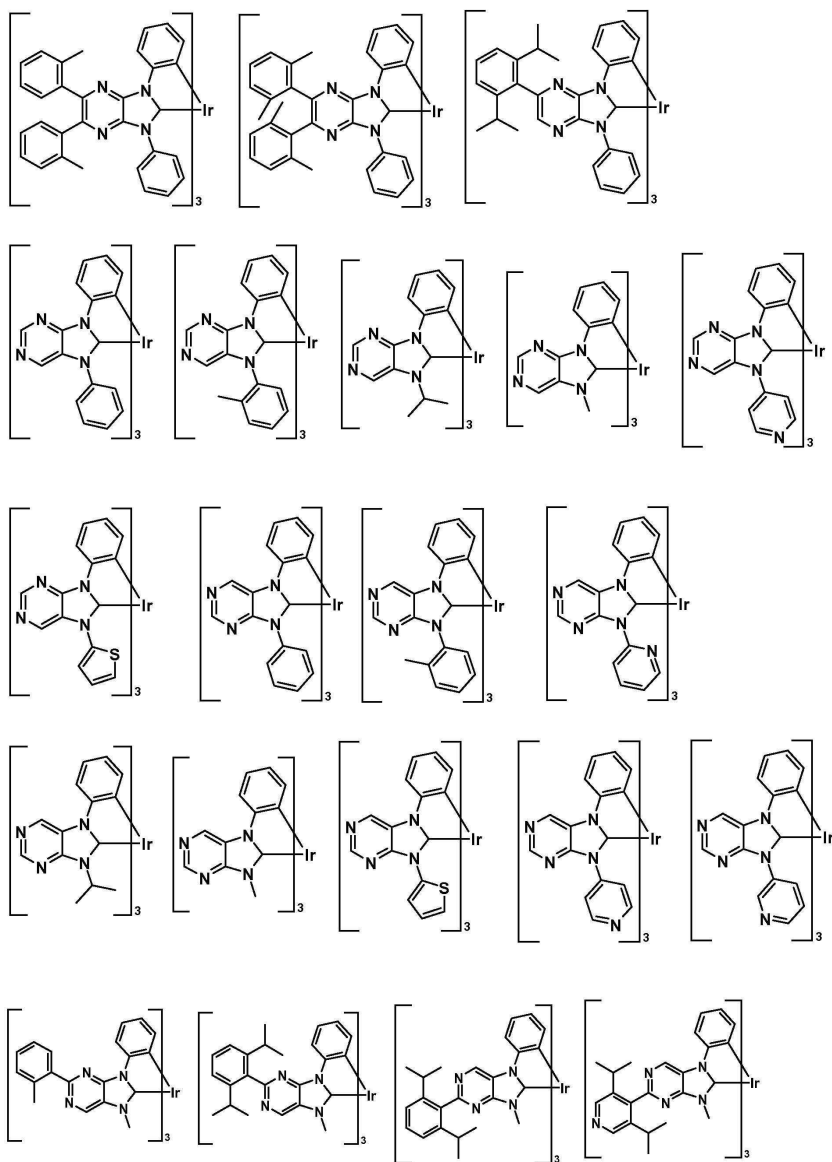
형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 선형 알킬 라디칼 또는 치환 또는 비치환 페닐 라디칼이다.

- [0110] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 M , n , Y , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L , m 및 o 가 각각 하기에서 정의된 바와 같으며:
- [0111] M 은 Ir이고,
- [0112] n 은 1, 2 또는 3이고,
- [0113] Y 는 NR^1 이고,
- [0114] A^2 , A^3 , A^4 , A^5 는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A는 질소 원자이고, 1종 이상의 탄소 원자는 고리에서 2개의 질소 원자 사이에 존재하며,
- [0115] R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,
- [0116] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이거나 또는
- [0117] R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 1종 이상의 추가의 이종원자로 임의로 개재되며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 임의로 치환된 불포화 고리를 형성하며,
- [0118] R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재되며, 임의로 1종 이상의 작용기를 지니며 그리고 총 5 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고
- [0119] L 은 1가 음이온성 2좌 배위자 리간드이고,
- [0121] m 은 0이고,
- [0122] o 는 0, 1 또는 2인 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.
- [0123] 본 발명은 더욱 바람직하게는 M , n , Y , A^2 , A^3 , A^4 , A^5 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , L , m 및 o 가 각각 하기에서 정의된 바와 같고:
- [0124] M 은 Ir이고,
- [0125] n 은 1, 2 또는 3이고,
- [0126] Y 는 NR^1 이고,
- [0127] A^2 , A^3 , A^4 , A^5 는 A^2 및 A^5 가 각각 N이고, A^3 및 A^4 는 각각 C이거나 또는
- [0128] A^2 및 A^4 는 각각 N이고 그리고 A^3 및 A^5 는 각각 C이거나 또는
- [0129] A^3 및 A^5 는 각각 N이고 그리고 A^2 및 A^4 는 각각 C이고,
- [0130] R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 치환 또는 비치환 페닐 라디칼, 총 6 내지 18개의 탄소 원자 및/또는 이종원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

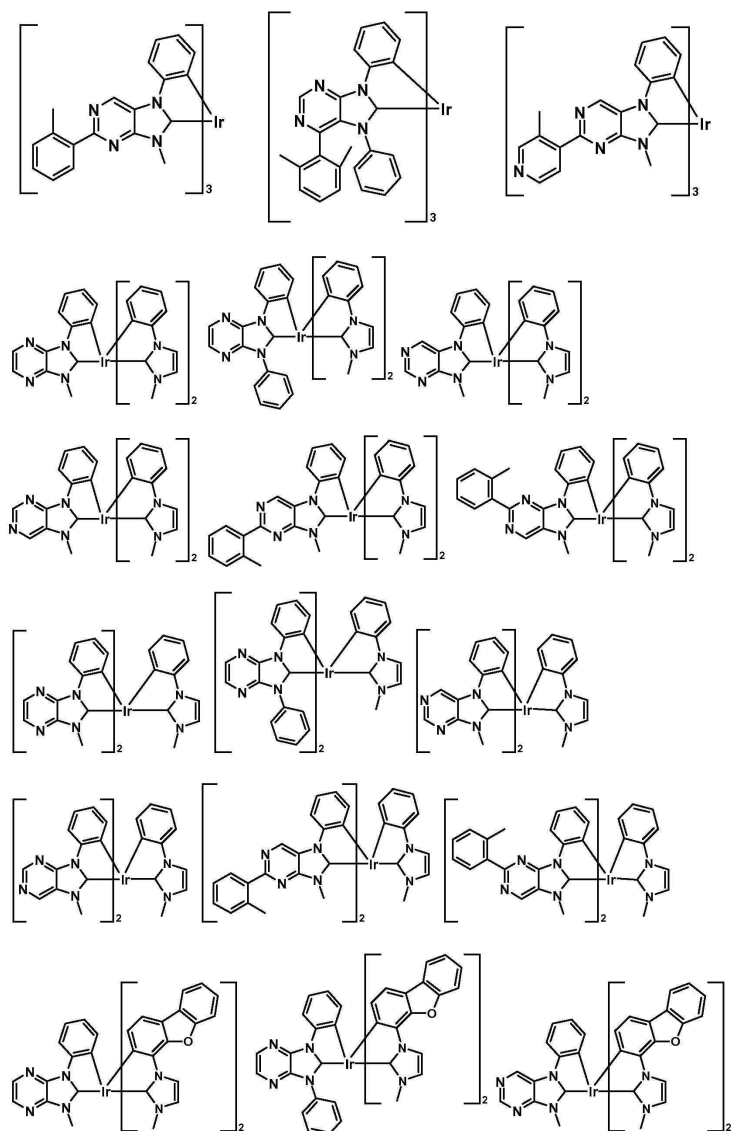
- [0131] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 는 각각, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 N인 경우, 유리 전자쌍이거나 또는, A^2 , A^3 , A^4 및/또는 A^5 가 C인 경우 각각 독립적으로 수소, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 치환된, 특히 o,o'-디알킬화 또는 비치환 페닐 라디칼이거나 또는
- [0132] R^3 및 R^4 는 A^3 및 A^4 와 함께 총 5 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된, 단일불포화 고리를 형성하며,
- [0133] R^6 , R^7 , R^8 , R^9 는 각각 독립적으로 수소, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 o,o'-디알킬화 아릴 라디칼이고,
- [0134] L은 1가 음이온성 2차 배위자 리간드이고,
- [0135] m은 0이고,
- [0136] o는 0, 1 또는 2인 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.
- [0137] 따라서, 추가의 전술한 바람직한 및 특히 바람직한 실시양태가 적용된다.
- [0138] 매우 특히 바람직한 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물은 하기에 제시되어 있다:



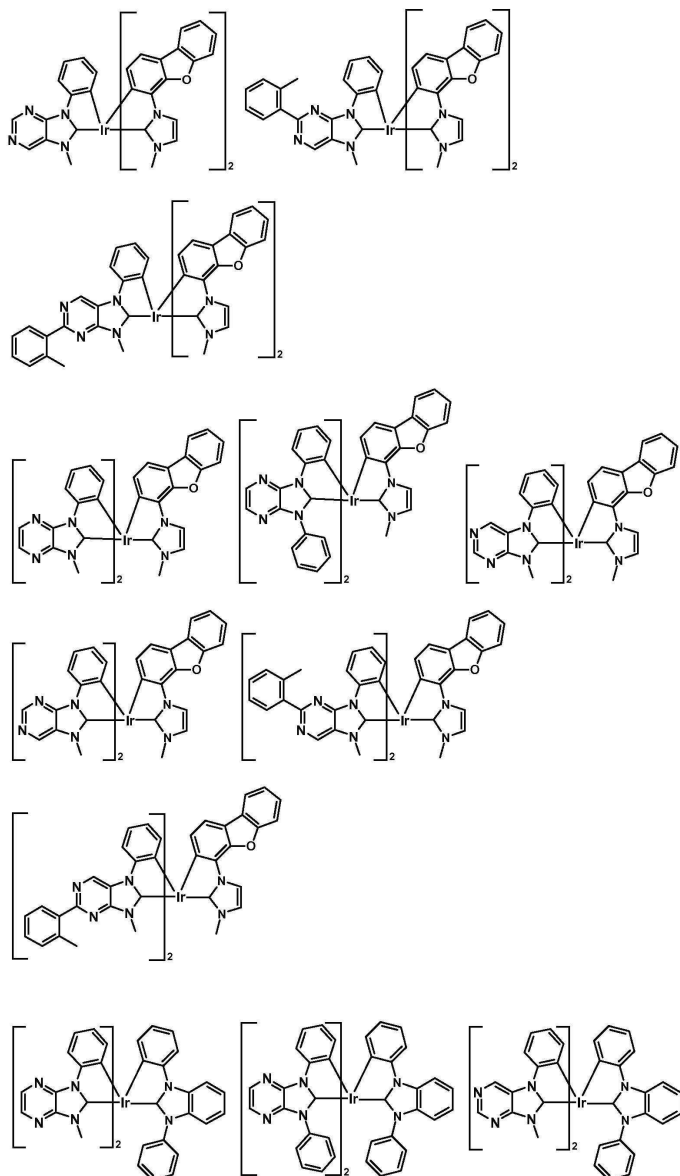
[0139]



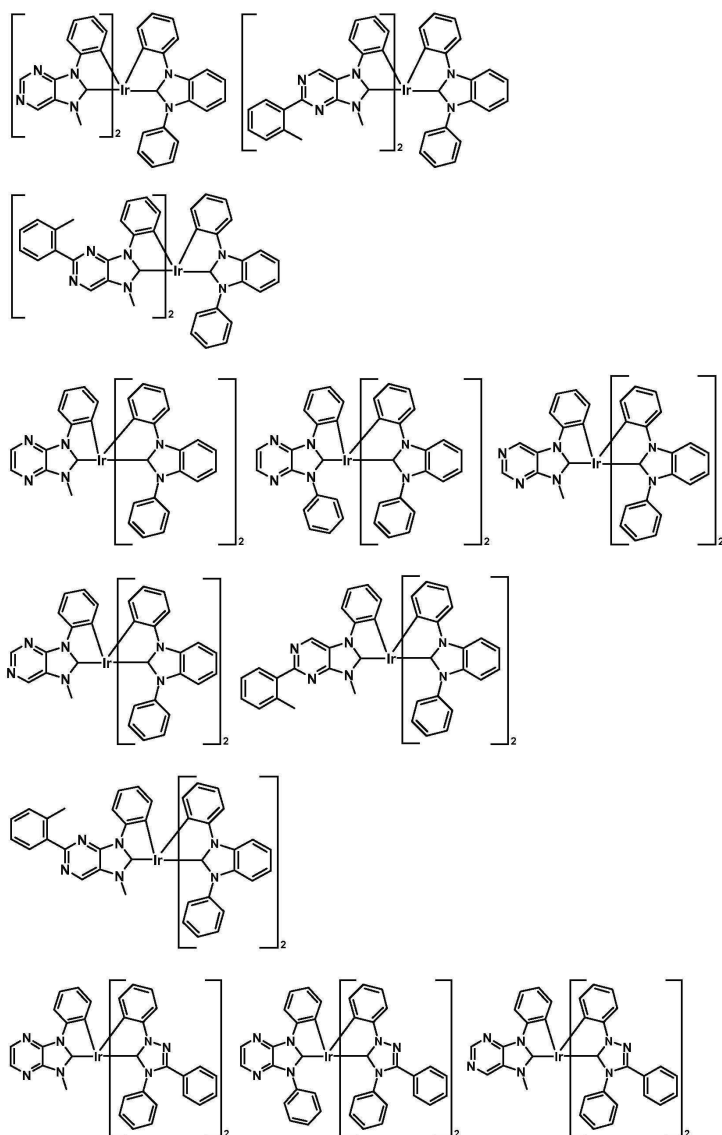
[0140]



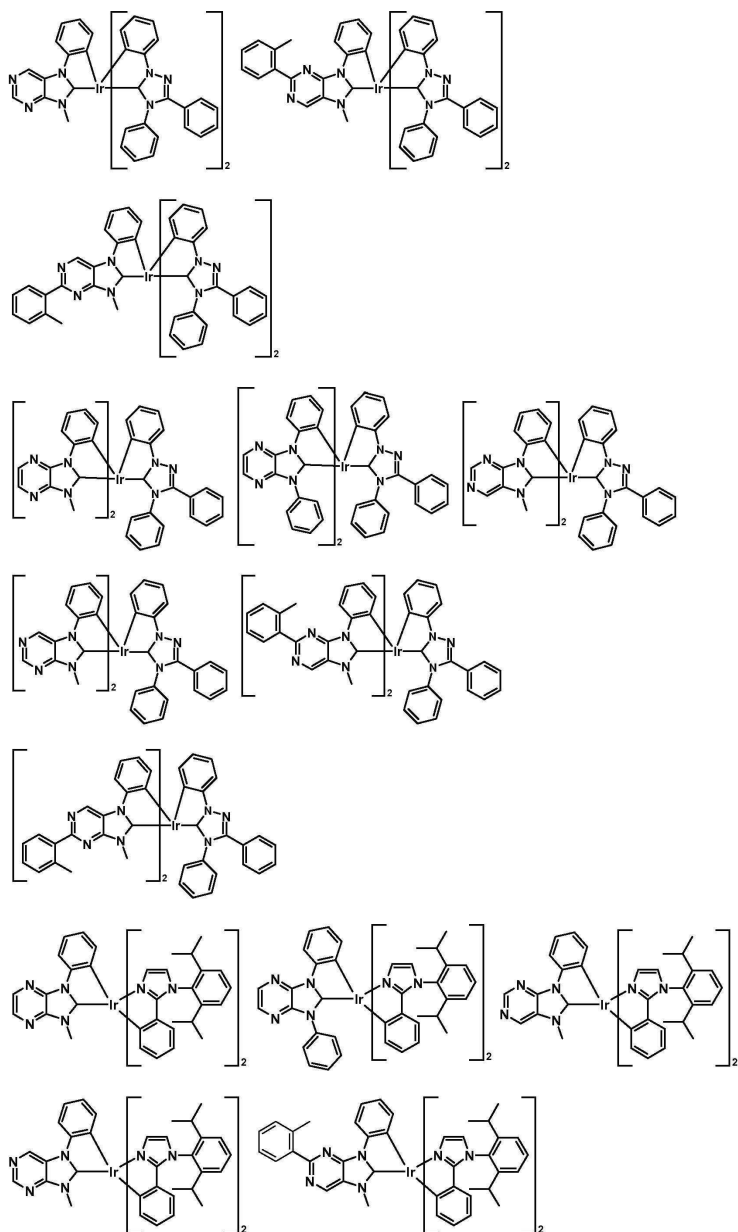
[0141]



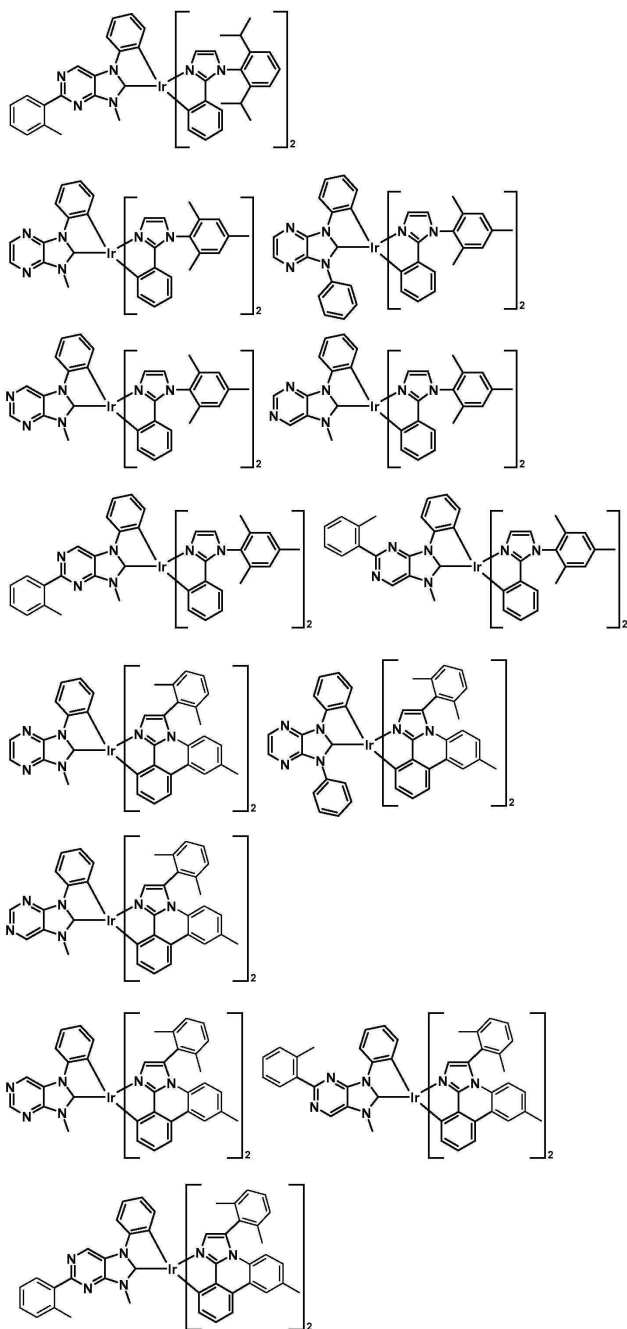
[0142]



[0143]



[0144]



[0145]

[0146] 본 발명의 동종리간드성 금속-카르벤 착물은 면 또는 자오선 이성체의 형태로 존재할 수 있으며, 면 이성체가 바람직하다.

[0147] 이종리간드성 금속-카르벤 착물의 경우, 4종의 상이한 이성체가 존재할 수 있으며, 슈도-면 이성체가 바람직하다.

[0148] 본 발명은 추가로 또한 M을 포함하는 적절한 화합물을 적절한 리간드 또는 리간드 전구체와 접촉시켜 본 발명의 금속-카르벤 착물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

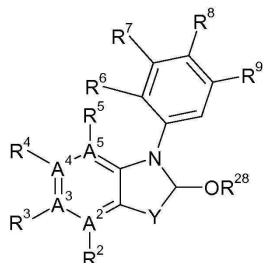
[0149] 본 발명에 의한 방법의 바람직한 실시양태에서, 적절한 금속 M, 즉 이리듐 또는 백금, 바람직하게는 이리듐 및 적절한 카르벤 리간드를 바람직하게는 유리 카르벤으로서 탈양성자화된 형태로 또는 보호된 카르벤의 형태로, 예를 들면 은-카르벤 착물로서 포함하는 적절한 화합물을 접촉시킨다. 적절한 전구체 화합물은 화학식 I의 착물에 존재하여야만 하는 적절한 치환기 R¹ 내지 R⁹ 및 R²⁵를 포함한다.

[0150] 그러므로, 본 발명은 보다 특히 사용한 리간드 전구체가 해당 Ag-카르벤 착물인 본 발명에 의한 방법에 관한 것이다.

[0151] 본 발명에 의한 방법의 추가의 바람직한 실시양태에서, 사용한 리간드 전구체는 적절한 M-함유 화합물과 반응하는 유기 화합물이다. 카르벤은 예를 들면 고온에서 및/또는 감압하에서 및/또는 제거되는 알콜 분자를 결합시키는 분자체를 사용하여 휘발성 물질, 예를 들면 저급 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올을 제거하여 카르벤 리간드의 전구체로부터 배출될 수 있다. 이러한 과정은 특히 화학식 XII의 화합물의 경우에서 수행된다. 해당 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0152] 또한, 본 발명은 사용한 리간드 전구체가 하기 화학식 IV의 화합물인 본 발명에 의한 방법에 관한 것이다:

[0153] <화학식 IV>



[0154]

[0155] 상기 화학식에서, Y, A², A³, A⁴, A⁵, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 각각 화학식 I의 화합물에 대하여 상기 정의된 바와 같고, R²⁸은 하기와 같이 정의되며:

[0156] R²⁸은 독립적으로 SiR²⁹R³⁰R³¹, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0157] R²⁹, R³⁰, R³¹은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이다.

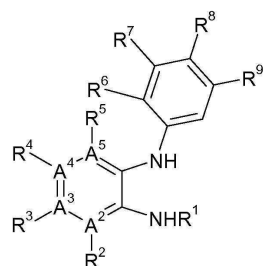
[0158] 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬의 정의는 상기에 명시되어 있다.

[0159] 특히 바람직한 실시양태에서, R²⁸은 알킬, 특히 C₁-C₂₀-알킬, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬, 더욱 바람직하게는 C₁-C₈-알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필, 예컨대 n-프로필, 이소프로필, 부틸, 예컨대 n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다.

[0160] 화학식 IV의 화합물에서의 R²⁸은 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0161] 화학식 IV의 화합물은 일반적으로 당업자에게 공지된 방법에 의하여 얻을 수 있다. Y가 NR¹인 본 발명에 의한 특히 바람직한 경우에서, 화학식 IV의 해당 화합물은 하기 화학식 V의 화합물을 하기 화학식 VI의 화합물과 반응시켜 얻을 수 있다:

[0162] <화학식 V>



[0163]

[0164] <화학식 VI>

[0165] HC(OR²⁸)₃

[0166] 상기 화학식에서, A², A³, A⁴, A⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R²⁸은 각각 화학식 I 또는 화학식 IV의 화합물에 대하여 이미 상기 정의된 바와 같다.

[0167] 이와 같은 화학식 IV의 화합물의 제조는 용매의 존재 또는 부재하에서 수행될 수 있다. 적절한 용매는 하기에

명시되어 있다. 바람직한 실시양태에서, 화학식 IV의 화합물은 물질중에서 생성되거나 또는, 화학식 VI의 화합물은 용매로서 작용하도록 과량으로 첨가된다.

- [0168] 화학식 V 및 화학식 VI의 화합물은 시판중이며 및/또는 당업자에게 공지된 방법에 의하여 얻을 수 있으며, 예를 들면 화학식 V의 화합물은 적절한 염화물을 적절한 아민과 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0169] 화학식 IV의 화합물은 일반적으로 10℃ 내지 150℃, 바람직하게는 40℃ 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 110℃의 온도에서 생성된다.
- [0170] 반응 시간은 일반적으로 2 내지 48 시간, 바람직하게는 6 내지 24 시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 16 시간이다.
- [0171] 반응이 종료된 후, 목적하는 생성물을 당업계에 공지된 통상의 방법, 예를 들면 여과, 재결정화, 컬럼 크로마토그래피 등에 의하여 분리 및 정제할 수 있다.
- [0172] 적절한 화합물, 특히 적절한 금속 M, 바람직하게는 이리듐을 포함하는 착물은 당업자에게 공지되어 있다. 백금 또는 이리듐을 포함하는 특히 적절한 화합물은 예를 들면 리간드, 예컨대 할로겐화물, 바람직하게는 염화물, 1,5-시클로옥타디엔(COD), 시클로옥텐 (COE), 포스핀, 시안화물, 알콕시드, 슈도할로겐화물 및/또는 알킬을 포함한다.
- [0173] 적절한 금속, 특히 이리듐을 포함하는 특히 바람직한 착물은 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BF}_4$, $\text{Ir}(\text{COD})_2\text{BARF}$ (BARF=테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트), $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{Cl}_2]_2$, K_2PtCl_6 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0174] 카르벤 리간드 전구체는 바람직하게는 반응전, 예를 들면 당업자에게 공지된 염기성 화합물, 예를 들면 염기성 메탈레이트, 염기성 금속 아세트산염, 아세틸아세토네이트 또는 알콕시드, 또는 염기, 예컨대 KO^tBu , NaO^tBu , LiO^tBu , NaH , 실릴아미드, Ag_2O 및 포스파젠 염기에 의하여 탈양성자화된다. Ag_2O 를 사용하여 탈양성자화시켜 해당 Ag-카르벤을 얻고, M을 포함하는 화합물과 반응시켜 본 발명의 착물을 얻는 것이 특히 바람직하다.
- [0175] 화학식 IV의 화합물을 사용하여 화학식 I의 착물을 생성하는 본 발명에 의한 방법은 화학식 IV의 화합물이, 용이하게 취급될 수 있으며 그리고 표준 실험실 조건하에서 분리될 수 있는 안정한 중간체라는 잇점을 갖는다. 게다가, 균질한 용액중의 본 발명의 화학식 I의 착물의 제조가 가능하도록, 목적하는 생성물, 즉 화학식 I의 착물의 워크업(workup)이 예를 들면 분리 및/또는 정제에 대하여 더욱 용이하게 가능하도록, 화학식 IV의 화합물은 통상의 유기 용매 중에서 가용성이다.
- [0176] 접촉은 바람직하게는 용매 중에서 실시된다. 적절한 용매는 당업자에게 그 자체로서 공지되어 있으며, 바람직하게는 방향족 또는 지방족 용매, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 메시틸렌, 고리형 또는 비고리형 에테르, 예를 들면 디옥산 또는 THF, 알콜, 에스테르, 아미드, 케톤, 니트릴, 할로겐화 화합물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 용매는 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 및 디옥산이다.
- [0177] 사용한 금속-비카르벤 착물 대 사용한 카르벤 리간드 전구체의 몰비는 일반적으로 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:1 내지 1:6, 더욱 바람직하게는 1:2 내지 1:5이다.
- [0178] 접촉은 일반적으로 20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 50℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 60℃ 내지 130℃의 온도에서 실시된다.
- [0179] 반응 시간은 목적하는 카르벤 착물에 의존하며, 일반적으로 0.02 내지 50 시간, 바람직하게는 0.1 내지 24 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 시간이다.
- [0180] 반응후 얻은 화학식 I의 착물은 임의로 당업자에게 공지된 방법, 예를 들면 세정, 결정화 또는 크로마토그래피에 의하여 정제될 수 있으며, 임의로 마찬가지로 당업자에게 공지된 조건하에서, 예를 들면 열 또는 광화학적 산 매개하에서 이성화된다.
- [0181] 전술한 금속-카르벤 착물 및 그의 혼합물은 유기 발광 다이오드(OLED)에서 이미터 분자로서 매우 적절하다. 리간드에서의 변화는 전자기 스펙트럼에서 적색, 녹색에서, 특히 청색 영역에서 전기발광을 나타내는 해당 착물을 제공할 수 있도록 한다. 그러므로, 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물은 이미터 물질로서 매우 적절한데,

이들은 전자기 스펙트럼의 가시 영역, 예를 들면 400 내지 800 nm, 바람직하게는 400 내지 600 nm에서 방출되기 때문이다. 본 발명의 작물은 전자기 스펙트럼의 적색, 녹색 및 청색 영역에서 전기발광을 갖는 화합물을 제공할 수 있게 한다. 이미터 물질로서 본 발명의 작물의 도움으로 공업적으로 이용 가능한 OLED를 제공할 수 있다.

[0182] 게다가, 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질 및/또는 전하 차단체로서 사용될 수 있다.

[0183] 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 바람직하게는 이미터 및/또는 정공 수송 물질로서, 더욱 바람직하게는 이미터로서 사용된다.

[0184] 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물의 특정한 성질은 OLED에 사용시 특히 우수한 효율 및 긴 수명을 갖는다.

[0185] 그러므로, 본 발명은 1종 이상의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 OLED에서 바람직하게는 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질 및/또는 전하 차단체로서, 더욱 바람직하게는 이미터 및/또는 정공 수송 물질로서, 가장 바람직하게는 이미터로서 사용된다.

[0186] 또한, 본 발명은 바람직하게는 이미터, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질, 및/또는 전하 차단체로서, 더욱 바람직하게는 이미터 및/또는 정공 수송 물질로서, 가장 바람직하게는 이미터로서 OLED에서 화학식 I의 금속-카르벤 작물의 용도를 제공한다.

[0187] 유기 광 다이오드는 원칙적으로 복수의 층으로부터 예를 들면

[0188] - 애노드(1),

[0189] - 정공 수송층(2),

[0190] - 발광층(3),

[0191] - 전자 수송층(4),

[0192] - 캐소드(5)로부터 형성된다.

[0193] 그러나, 또한 OLED는 언급된 층의 전부를 갖지 않을 수 있으며, 예를 들면 층 (1) (애노드), (3) (발광층) 및 (5) (캐소드)를 포함하는 OLED도 마찬가지로 적절하며, 이 경우에서 층 (2) (정공 수송층) 및 (4) (전자 수송층)의 기능은 인접층에 의하여 추정된다. 층 (1), (2), (3) 및 (5) 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 갖는 OLED도 마찬가지로 적절하다.

[0194] 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 바람직하게는 발광층(3)에서 이미터 분자 및/또는 매트릭스 물질로서 사용된다. 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 또한 발광층(3)에서 이미터 분자 및/또는 매트릭스 물질로서의 용도 이외에 또는 발광층에서의 용도 대신에 정공 수송층(2)에서 또는 전자 수송층(4)에서 전하 수송 물질로서 및/또는 전하 차단체로서 사용될 수 있으며, 정공 수송층(2)(정공 수송 물질)에서 전하 수송 물질로서 사용되는 것이 바람직하다.

[0195] 그러므로, 본 출원은 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물 중 1종 이상을, 바람직하게는 이미터 분자로서 포함하는 발광층을 추가로 제공한다. 바람직한 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 이미 상기 명시되어 있다.

[0196] 본 발명에 의하여 사용한 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 물질 중에서 발광층내에 존재할 수 있으며, 즉 추가로 첨가하지 않는다. 그러나, 본 발명에 의하여 사용한 화학식 I의 금속-카르벤 작물 이외에, 추가의 화합물이 발광층에 존재할 수 있다. 예를 들면 형광 염료가 존재하여 이미터 분자로서 사용되는 금속-카르벤 작물의 방출 색상을 변경시킬 수 있다. 게다가, 희석제 물질(매트릭스 물질)을 사용할 수 있다. 이러한 희석제 물질은 중합체, 예를 들면 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 희석제 물질은 마찬가지로 소분자, 예를 들면 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐(CDP) 또는 3차 방향족 아민일 수 있다. 희석제 물질을 사용할 경우, 발광층내의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물의 비율은 일반적으로 40 중량% 미만, 바람직하게는 3 내지 30 중량%이다. 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물은 바람직하게는 매트릭스에 사용된다. 그리하여 발광층은 바람직하게는 1종 이상의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 작물 및 1종 이상의 매트릭스 물질을 포함한다.

[0197] 적절한 매트릭스 물질은 전술한 희석 물질 이외에, 원칙적으로 정공 및 전자 수송 물질로서 이하에서 명시된 물질 및, 또한 탄소 작물, 예를 들면 화학식 I의 카르벤 작물 또는 WO 2005/019373에 언급된 카르벤 작물이다. 카

르바졸 유도체, 예를 들면 4,4'-비스(카르바졸-9-일)-2,2'-디메틸비페닐(CDBP), 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐(CBP), 1,3-비스(N-카르바졸릴)벤젠(mCP), 하기의 출원: W02008/034758, W02009/003919에 명시된 매트릭스 물질이 특히 적절하다.

[0198] 디벤조푸란. 예를 들면 US 2007/0224446 A1에 개시된 디벤조푸란, 예를 들면 R^1 내지 R^8 라디칼 중 1종 이상이 헤테로시클릭 기인 디벤조푸란, 예를 들면 화합물 A-15 및, WO 2009/069442 A1, WO 2010/090077 A1 및 JP 2006/321750 A에 개시된 디벤조푸란이 매트릭스 물질로서 추가로 적절하다.

[0199] 소분자 또는 언급된 소분자의 (공)중합체가 될 수 있는 추가로 적절한 매트릭스 물질은 하기의 공개 문헌에 명시되어 있다:

[0200] W02007108459(H-1 내지 H-37), 바람직하게는 H-20 내지 H-22 및 H-32 내지 H-37, 가장 바람직하게는 H-20, H-32, H-36, H-37, W02008035571 A1(호스트 1 내지 호스트 6), JP2010135467(화합물 1 내지 46 및 호스트-1 내지 호스트-39 및 호스트-43), W02009008100 화합물 번호 1 내지 번호 67, 바람직하게는 번호 3, 번호 4, 번호 7 내지 번호 12, 번호 55, 번호 59, 번호 63 내지 번호 67, 더욱 바람직하게는 번호 4, 번호 8 내지 번호 12, 번호 55, 번호 59, 번호 64, 번호 65, 및 번호 67, W02009008099 화합물 번호 1 내지 번호 110, W02008140114 화합물 1-1 내지 1-50, W02008090912 화합물 OC-7 내지 OC-36 및 Mo-42 내지 Mo-51의 중합체, JP2008084913 H-1 내지 H-70, W02007077810 화합물 1 내지 44, 바람직하게는 1, 2, 4-6, 8, 19-22, 26, 28-30, 32, 36, 39-44, W0201001830 단량체 1-1 내지 1-9, 바람직하게는 1-3, 1-7 및 1-9의 중합체, W02008029729 화합물 1-1 내지 1-36(의 중합체), W020100443342 HS-1 내지 HS-101 및 BH-1 내지 BH-17, 바람직하게는 BH-1 내지 BH-17, JP2009182298 단량체 1 내지 75에 기초한 (공)중합체, JP2009170764, JP2009135183 단량체 1-14에 기초한 (공)중합체, W02009063757 바람직하게는 단량체 1-1 내지 1-26에 기초한 (공)중합체, W02008146838 화합물 a-1 내지 a-43 및 1-1 내지 1-46, JP2008207520 단량체 1-1 내지 1-26에 기초한 (공)중합체, JP2008066569 단량체 1-1 내지 1-16에 기초한 (공)중합체, W02008029652 단량체 1-1 내지 1-52에 기초한 (공)중합체, W02007114244 단량체 1-1 내지 1-18에 기초한 (공)중합체, JP2010040830 화합물 HA-1 내지 HA-20, HB-1 내지 HB-16, HC-1 내지 HC-23 및 단량체 HD-1 내지 HD-12에 기초한 (공)중합체, JP2009021336, W02010090077 화합물 1 내지 55, W02010079678 화합물 H1 내지 H42, W02010067746, W02010044342 화합물 HS-1 내지 HS-101 및 폴리-1 내지 폴리-4, JP2010114180 화합물 PH-1 내지 PH-36, US2009284138 화합물 1 내지 111 및 H1 내지 H71, W02008072596 화합물 1 내지 45, JP2010021336 화합물 H-1 내지 H-38, 바람직하게는 H-1, W02010004877 화합물 H-1 내지 H-60, JP2009267255 화합물 1-1 내지 1-105, W02009104488 화합물 1-1 내지 1-38, W02009086028, US2009153034, US2009134784, W02009084413 화합물 2-1 내지 2-56, JP2009114369 화합물 2-1 내지 2-40, JP2009114370 화합물 1 내지 67, W02009060742 화합물 2-1 내지 2-56, W02009060757 화합물 1-1 내지 1-76, W02009060780 화합물 1-1 내지 1-70, W02009060779 화합물 1-1 내지 1-42, W02008156105 화합물 1 내지 54, JP2009059767 화합물 1 내지 20, JP2008074939 화합물 1 내지 256, JP2008021687 화합물 1 내지 50, W02007119816 화합물 1 내지 37, W02010087222 화합물 H-1 내지 H-31, W02010095564 화합물 호스트-1 내지 호스트-61, W02007108362, W02009003898, W02009003919, W02010040777, US2007224446 및 W006128800.

[0201] 특히 바람직한 실시양태에서, 하기에 명시된 화학식 X의 화합물 1종 이상은 매트릭스 물질로서 사용된다. 화학식 X의 화합물의 바람직한 실시양태는 마찬가지로 하기에 명시되어 있다.

[0202] OLED의 전술한 층 중에서의 개별적인 층은 차례로 2종 이상의 층으로부터 형성될 수 있다. 예를 들면 정공 수송층은 정공이 전극으로부터 주입되는 하나의 층 및, 정공을 정공-주입층으로부터 발광층으로 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자 수송층은 마찬가지로 복수의 층, 예를 들면 전자가 전극을 통하여 주입되는 층 및, 전자-주입 층으로부터 전자를 받아서 이를 발광층으로 수송하는 층으로 이루어질 수 있다. 언급된 이들 층은 각각 에너지 레벨, 내열성 및 전하 캐리어 이동도 및 또한 언급된 층과 유기 층 또는 금속 전극의 에너지 차이와 같은 요인에 의하여 선택된다. 당업자는 본 발명에 의한 이미터 물질로서 사용되는 본 발명에 의한 이중리간드성 착물에 최적으로 부합되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.

[0203] 특히 효율적인 OLED를 얻기 위하여, 정공 수송층의 HOMO(최고 점유 분자 궤도함수)는 애노드의 일 함수로 정렬되어야만 하며, 전자 수송층의 (최저 점유 분자 궤도함수)는 캐소드의 일 함수로 정렬되어야만 한다.

[0204] 본 출원은 1종 이상의 본 발명의 발광층을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. OLED에서의 추가의 층은 상기 층에 통상적으로 사용되고 그리고 당업자에게 공지된 임의의 물질로 형성될 수 있다.

[0205] 전술한 층(애노드, 캐소드, 정공 및 전자 주입 물질, 정공 및 전자 수송 물질 및 정공 및 전자 차단체 물질, 매

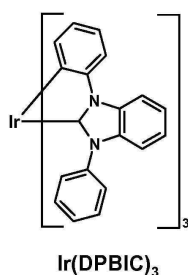
트릭스 물질, 형광 및 인광 이미터)에 적절한 물질은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, eds: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, Chapter 3, pages 295 to 411]에 명시되어 있다.

[0206] 애노드는 양전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 예를 들면 금속, 각종 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 각종 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 물질로 이루어질 수 있다. 대안으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적절한 금속은 원소 주기율표의 11, 4, 5 및 6족의 금속 및 또한 8 내지 10족의 전이금속을 포함한다. 애노드가 투명할 경우, 일반적으로 원소 주기율표의 12, 13 및 14족의 혼합 금속 산화물, 예를 들면 산화인듐 주석(ITO)을 사용한다. 마찬가지로 애노드(1)는 예를 들면 문헌[Nature, Vol. 357, pages 477 to 479 (June 11, 1992)]에 기재된 바와 같이 유기 물질, 예를 들면 폴리아닐린을 포함할 수 있다. 적어도 애노드 또는 캐소드는 형성된 광을 방출할 수 있도록 하기 위하여 적어도 부분적으로 투명하여야만 한다.

[0207] 본 발명의 OLED의 층(2)에 적절한 정공 수송 물질은 예를 들면 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 18, pages 837 to 860, 1996]에 개시되어 있다. 정공 수송 분자 또는 중합체는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-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)비페닐]-4,4'-디아민(ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌(TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존(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-trans-비스(9H-카르바졸-9-일)-시클로부탄(DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 불소 화합물, 예컨대 2,2',7,7'-테트라(N,N-디-톨릴)아미노-9,9-스피로로비플루오렌(스피로-TTB), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스피로로비플루오렌(스피로-NPB) 및 9,9-비스(4-(N,N-비스-비페닐-4-일-아미노)페닐-9H-플루오렌, 벤지딘 화합물, 예컨대 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘 및 포르피린 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 마찬가지로 정공 수송 분자를 중합체, 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트로 도핑시켜 정공 수송 중합체를 얻을 수 있다. 적절한 정공 수송 분자는 이미 상기 언급한 분자이다.

[0208] 게다가, 하나의 실시양태에서, 카르벤 착물을 정공 도체 물질로서 사용할 수 있으며, 이 경우에서 1종 이상의 정공 도체 물질의 밴드갭은 일반적으로 사용한 이미터 물질의 밴드갭보다 크다. 본 출원과 관련하여, 밴드갭은 3중 에너지를 의미하는 것으로 이해한다.

[0209] 적절한 카르벤 착물의 예로는 본 발명의 화학식 I의 카르빈 착물, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727에 기재된 바와 같은 카르벤 착물을 들 수 있다. 적절한 카르벤 착물의 일례로는 하기 화학식의 Ir(DPBIC)₃이다:



[0210]

[0211] 정공 수송층은 또한 사용한 물질의 수송 성질을 개선시키기 위하여, 첫번째로 층 두께가 더욱 온화하게 되도록 하기 위하여(핀홀/단락의 방지) 그리고 두번째로 디바이스의 작동 전압을 최소로 하기 위하여 전자 도핑될 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[W. Gao, A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-doped organic layers)]; [A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 25, 23 June 2003] 및 [Pfeiffer et al., *Organic Electronics* 2003, 4, 89 - 103] 및 [K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 107, 1233]에 개시되어 있다. 예를 들면, 정공 수송층, 특히 정공 수송층의 전기 p-도핑을 초래하는 혼합물을 사용할 수

있다. p-도핑은 산화 물질의 첨가에 의하여 달성된다. 이러한 혼합물은 예를 들면 하기의 혼합물일 수 있다: 전술한 정공 수송 물질과 1종 이상의 금속 산화물, 예를 들면 MoO_2 , MoO_3 , WO_x , ReO_3 및/또는 V_2O_5 , 바람직하게는 MoO_3 및/또는 ReO_3 , 더욱 바람직하게는 ReO_3 또는, 혼합물 또는, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ), 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F_4 -TCNQ), 2,5-비스(2-히드록시에톡시)-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 비스(테트라-n-부틸암모늄)-테트라시아노디페노퀴노디메탄, 2,5-디메틸-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 테트라시아노에틸렌, 11,11,12,12-테트라시아노나프토-2,6-퀴노디메탄, 2-플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 2,5-디플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 디시아노메틸렌-1,3,4,5,7,8-헥사플루오로-6H-나프탈렌-2-일리덴)말로노니트릴(F_6 -TNAP), $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (문헌[Kahn et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (35), 12530-12531]으로부터), EP1988587 및 EP2180029에 기재된 바와 같은 화합물 및 EP 09153776.1에 언급된 바와 같은 퀴논 화합물로부터 선택된 1종 이상의 화합물 및 전술한 정공 수송 물질을 포함하는 혼합물.

[0212] 본 발명의 OLED의 층(4)에 적절한 전자 수송 물질은 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq_3), 페난트롤린에 기초한 화합물, 예컨대 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DDPA=BCP), 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen), 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DPA) 또는 EP1786050, EP1970371 또는 EP1097981에 개시된 페난트롤린 유도체 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ)로 키레이트화된 금속을 포함한다. 게다가, 디벤조푸란은 예를 들면 US 2007/0224446 A1에 개시된 디벤조푸란, 예를 들면 R^1 내지 R^8 라디칼 중 1종 이상이 헤테로시클릭 기인 디벤조푸란, 예를 들면 화합물 A-15 및 WO 2009/069442 A1, WO 2010/090077 A1 및 JP 2006/321750 A에 개시된 디벤조푸란이 전자 수송 물질로서 적절하다. 층(4)은 OLED의 층의 계면에서 엑시톤의 급냉을 방지하기 위하여 완충층으로서 또는 차단층으로서 그리고 전자 수송을 용이하게 하는 작용을 할 수 있다. 층(4)은 바람직하게는 전자의 이동도를 개선시키고 그리고 엑시톤의 급냉을 감소시킨다.

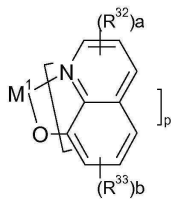
[0213] 마찬가지로 전자 수송층에서의 2종 이상의 물질의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이 경우에서 1종 이상의 물질은 전자-전도성이다. 바람직하게는, 상기 혼합된 전자 수송층에서, 1종 이상의 페난트롤린 화합물, 바람직하게는 BCP 또는 1종 이상의 하기 화학식 VIII에 의한 피리딘 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 VIIIa의 화합물을 사용한다. 더욱 바람직하게는, 혼합된 전자 수송층에서, 1종 이상의 페난트롤린 화합물 이외에, 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물, 예를 들면 Liq를 사용한다. 적절한 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물은 하기에 명시되어 있다(화학식 VII).

[0214] 전자 수송층은 또한 사용한 물질의 수송 성질을 개선시키기 위하여, 첫번째로 층 두께가 더욱 온화하게 되도록 하기 위하여(핀홀/단락의 방지) 그리고 두번째로 디바이스의 작동 전압을 최소로 하기 위하여 전자 도핑될 수 있다. 전자 도핑은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[W. Gao, A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 1, 1 July2003 (p-doped organic layers)]; [A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 25, 23 June2003] 및 [Pfeiffer et al., *Organic Electronics* 2003, 4, 89 - 103] 및 [K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 107, 1233]에 개시되어 있다. 예를 들면 전자 수송층의 전기 n-도핑을 초래하는 혼합물을 사용할 수 있다. n-도핑은 환원 물질의 첨가에 의하여 달성된다. 이러한 혼합물은 예를 들면 전술한 전자 수송 물질과 알칼리/알칼리 토 금속 또는 알칼리/알칼리 토 금속 염, 예를 들면 Li, Cs, Ca, Sr, Cs_2CO_3 , 알칼리 금속 착물, 예를 들면 8-히드록시퀴놀라토리튬(Liq) 및, EP 1786050로부터의 Y, Ce, Sm, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Li_3N , Rb_2CO_3 , 프탈산2칼륨, $\text{W}(\text{hpp})_4$ 또는, EP1837926 B1에 기재된 바와 같은 화합물과의 혼합물일 수 있다.

[0215] 그러므로, 본 발명은 1종 이상의 물질이 전자-전도성인, 2종 이상의 상이한 물질을 포함하는 전자 수송층을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0216] 바람직한 실시양태에서, 전자 수송층은 하기 화학식 VII의 1종 이상의 화합물을 포함한다:

[0217] <화학식 VII>



[0218]

[0219] (상기 화학식에서,

[0220] R^{32} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 F, C_1 - C_8 -알킬 또는, 1종 이상의 C_1 - C_8 -알킬 기로 임의로 치환된 C_6 - C_{14} -아릴이고,

[0221] 2개의 R^{32} 및/또는 R^{33} 치환기는 함께 1종 이상의 C_1 - C_8 -알킬 기로 임의로 치환된 융합된 벤젠 고리를 형성하며;

[0222] a 및 b는 각각 독립적으로 0, 또는 1, 2 또는 3이고,

[0223] M^1 은 알칼리 금속 원자 또는 알칼리 토금속 원자이고,

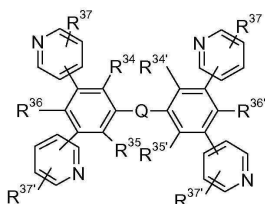
[0224] M^1 이 알칼리 금속 원자인 경우 p는 1이고, M^1 이 알칼리 토금속 원자인 경우 p는 2이다.



[0225] 화학식 VII의 매우 특히 바람직한 화합물은 (Liq)이고, 이는 단일종으로서 또는 기타의 형태, 예컨대 Li_gQ_g (여기서 g는 정수임), 예를 들면 Li_6Q_6 로 존재할 수 있다. Q는 8-히드록시퀴놀레이트 리간드 또는 8-히드록시퀴놀레이트 유도체이다.

[0226] 추가로 바람직한 실시양태에서, 전자 수송층은 1종 이상의 하기 화학식 VIII의 화합물을 포함한다:

[0227] <화학식 VIII>



[0228]

[0229] 상기 화학식에서,

[0230] R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , $R^{34'}$, $R^{35'}$, $R^{36'}$ 및 $R^{37'}$ 는 각각 독립적으로 H, C_1 - C_{18} -알킬, E로 치환되거나 및/또는 D로 개재된 C_1 - C_{18} -알킬, C_6 - C_{24} -아릴, G로 치환된 C_6 - C_{24} -아릴, C_2 - C_{20} -헤테로아릴 또는 G로 치환된 C_2 - C_{20} -헤테로아릴이고,

[0231] Q는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기이고, 각각은 G로 임의로 치환되며;

[0232] D는 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{40}-$; $-SiR^{45}R^{46}-$; $-POR^{47}-$; $-CR^{38}=CR^{39}-$; 또는 $-C\equiv C-$ 이고;

[0233] E는 $-OR^{44}$; $-SR^{44}$; $-NR^{40}R^{41}$; $-COR^{43}$; $-COOR^{42}$; $-CONR^{40}R^{41}$; $-CN$; 또는 F이고;

[0234] G는 E, C_1 - C_{18} -알킬, D로 치환된 C_1 - C_{18} -알킬, C_1 - C_{18} -퍼플루오로알킬, C_1 - C_{18} -알콕시 또는, E로 치환되거나 및/또는 D로 개재된 C_1 - C_{18} -알콕시이고,

[0235] 여기서 R^{38} 및 R^{39} 는 각각 독립적으로 H, C_6 - C_{18} -아릴; C_1 - C_{18} -알킬 또는 C_1 - C_{18} -알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} -아릴; C_1 - C_{18} -알킬; 또는 $-O-$ 로 개재된 C_1 - C_{18} -알킬이고;

[0236] R^{40} 및 R^{41} 은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_{18} -알콕시로 치환된 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬; 또는 -O-로 개재된 C_1-C_{18} -알킬이거나; 또는

[0237] R^{40} 및 R^{41} 은 함께 6-원 고리를 형성하며;

[0238] R^{42} 및 R^{43} 은 각각 독립적으로 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_{18} -알콕시로 치환된 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬; 또는 -O-로 개재된 C_1-C_{18} -알킬이고;

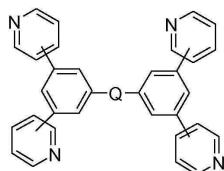
[0239] R^{44} 는 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_{18} -알콕시로 치환된 C_6-C_{18} -아릴; C_1-C_{18} -알킬; 또는 -O-로 개재된 C_1-C_{18} -알킬이고;

[0240] R^{45} 및 R^{46} 은 각각 독립적으로 C_1-C_{18} -알킬로 치환된 C_6-C_{18} -아릴, C_6-C_{18} -아릴 또는 C_1-C_{18} -알킬이고,

[0241] R^{47} 은 C_1-C_{18} -알킬로 치환된 C_6-C_{18} -아릴, C_6-C_{18} -아릴 또는 C_1-C_{18} -알킬이다.


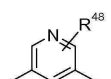


[0242] 화학식 VIII의 바람직한 화합물은 하기 화학식 VIIIa의 화합물이다:

[0243] <화학식 VIIIa>






[0244]

[0245] 상기 화학식에서,

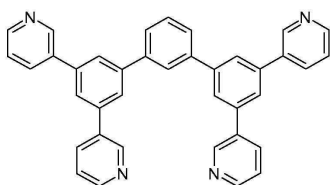
[0246] Q는 , ,  또는  이고,

[0247] R^{48} 는 H 또는 C_1-C_{18} -알킬이고,

[0248] $R^{48'}$ 는 H, C_1-C_{18} -알킬 또는 ,  또는  이다.

[0249] 화학식 VIIIa의 화합물이 특히 바람직하다:

[0250] <화학식 VIIIa>



[0251]

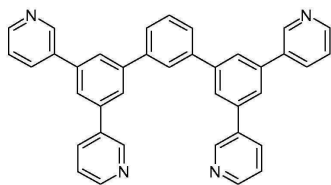
[0252] 추가로, 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 전자 수송층은 하기 화학식 Liq의 화합물 및 하기 화학식 VIIIa의 화합물을 포함한다:

[0253] <화학식 Liq>



[0254]

[0255] <화학식 VIIIa>



[0256]

[0257] 바람직한 실시양태에서, 전자 수송층은 화학식 VII의 화합물을 99 내지 1 중량%, 바람직하게는 75 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 50 중량%의 양으로 포함하며, 여기서 화학식 VII의 화합물의 양 및 화학식 VIII의 화합물의 양은 합하여 총 100 중량% 이하이다.

[0258] 화학식 VIII의 화합물의 제조는 문헌[J. Kido et al., *Chem. Commun.* (2008) 5821-5823], [J. Kido et al., *Chem. Mater.* 20 (2008) 5951-5953] 및 JP2008-127326에 기재되어 있거나 또는 화합물은 전술한 문헌에 기재된 방법과 유사하게 생성될 수 있다.

[0259] 화학식 VII의 화합물의 제조는 예를 들면 문헌[Christoph Schmitz et al., *Chem. Mater.* 12 (2000) 3012-3019] 및 W000/32717에 기재되어 있거나 또는 화합물은 전술한 문헌에 기재된 방법과 유사하게 생성될 수 있다.

[0260] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 전자 수송층이 1종 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체를 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0261] 추가로 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 전자 수송층이 1종 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체 및 1종 이상의 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0262] 추가로 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 전자 수송층이 1종 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체 및 8-히드록시퀴놀라토리튬을 포함하는 본 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0263] 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질로서 상기 언급된 물질의 일부는 여러 기능을 수행할 수 있다. 예를 들면 전자 수송 물질의 일부는 하위의 HOMO를 가질 경우 동시에 정공 차단 물질이 된다.

[0264] 캐소드(5)는 전자 또는 음전하 캐리어를 투입하도록 작용하는 전극이 된다. 캐소드는 애노드보다 더 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드에 적절한 물질은 원소 주기율표의 1족 알칼리 금속, 예를 들면 Li, Cs, 2족의 알칼리 토금속, 희토류 금속 및 란타늄 및 악티늄족을 포함한 12족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 게다가, 금속, 예컨대 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘 및 그의 조합을 사용할 수 있다. 게다가, 리튬-포함 유기금속 화합물, 예컨대 8-히드록시퀴놀라토리튬(Liq), CsF, NaF, KF, Cs₂CO₃ 또는 LiF는 작동 전압을 감소시키기 위하여 전자 주입층으로서 유기층 및 캐소드 사이에 적용될 수 있다.

[0265] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 추가의 층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면 양전하의 수송을 용이하게 하며 및/또는 서로에 대한 층의 밴드갭에 부합하는 층은 층(2) 및 발광층(3) 사이에 적용될 수 있다. 대안으로, 이러한 추가의 층은 보호층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 음전하의 수송을 용이하게 하며 및/또는 서로에 대한 층의 밴드갭에 부합하도록 추가의 층은 발광층(3) 및 층(4) 사이에 존재할 수 있다. 대안으로, 이러한 층은 보호층으로서 작용할 수 있다.

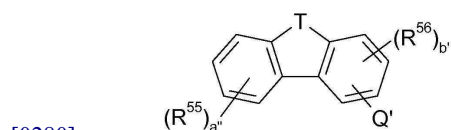
[0266] 바람직한 실시양태에서, 층(1) 내지 (5) 이외에, 본 발명의 OLED는 하기에 언급한 추가의 층 중 1종 이상을 포함한다:

- [0267] - 애노드(1) 및 정공 수송층(2) 사이의 정공 주입층;
- [0268] - 정공 수송층(2) 및 발광층(3) 사이의 전자를 위한 차단층;
- [0269] - 발광층(3) 및 전자 수송층(4) 사이의 정공을 위한 차단층;
- [0270] - 전자 수송층(4) 및 캐소드(5) 사이의 전자 주입층.

[0271] 그러나, 상기에서 이미 언급한 바와 같이, OLED는 언급한 층 (1) 내지 층 (5) 모두를 갖지 않을 수 있으며, 예를 들면 층 (1) (애노드), 층 (3) (발광층) 및 층 (5) (캐소드)를 포함하는 OLED도 마찬가지로 적절하며, 이 경우에서 층 (2) (정공 수송층) 및 (4)(전자 수송층)의 기능은 인접한 층에 의하여 가정된다. 층(1), 층(2), 층(3) 및 층(5) 또는 층(1), 층(3), 층(4) 및 층(5)을 갖는 OLED도 마찬가지로 적절하다.

- [0272] 당업자는 적절한 물질을 선택하여야만 하는 방법(예를 들면 전기화학적 조사에 기초하여)을 숙지할 것이다. 개개의 층에 적절한 물질은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 WO 00/70655에 개시되어 있다.
- [0273] 게다가, 층(1), 층(2), 층(3), 층(4) 및 층(5)의 일부 또는 전부는 전하 캐리어 수송의 효율을 증가시키기 위하여 표면 처리될 수 있다. 언급한 층 각각에 대한 물질의 선택은 바람직하게는 높은 효율을 갖는 OLED를 얻음으로써 결정된다.
- [0274] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 방법으로 생성될 수 있다. 일반적으로, OLED는 개개의 층을 적절한 기판으로 연속 증착시켜 생성된다. 적절한 기판의 예로는 유리, 무기 물질, 예컨대 ITO 또는 IZO 또는 중합체 필름을 들 수 있다. 증착의 경우, 통상의 기법, 예컨대 열 증착, 화학적 증착(CVD), 물리적 증착(PVD) 등을 사용할 수 있다.
- [0275] 대안의 방법으로, 유기 층은 적절한 용매 중에서 용액 또는 분산액으로부터 코팅될 수 있으며, 이 경우 당업자에게 공지된 코팅 기법을 사용한다. 적절한 코팅 기법의 예로는 스핀-코팅, 캐스팅 방법, 랭뮈르-블로겟(Langmuir-Blodgett)("LB") 방법, 잉크젯 인쇄 방법, 침지 코팅, 철판 인쇄, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드 인쇄, 슬릿-코팅, 롤러 인쇄, 역롤러 인쇄, 오프셋 리토그래피 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 웹 인쇄, 분무 코팅, 브러쉬에 의한 코팅 또는 패드 인쇄 등을 들 수 있다. 언급된 방법 중에서, 전술한 증착 이외에, 스핀-코팅, 잉크젯 인쇄 방법 및 캐스팅 방법은 특히 단순하면서도 실시 비용이 저렴하므로 바람직하다.
- [0276] 스핀-코팅 방법, 캐스팅 방법 또는 잉크젯 인쇄 방법에 의하여 얻은 OLED의 층의 경우에서, 코팅은 적절한 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸 술폰, 물 및 그의 혼합물 중에서 0.0001 내지 90 중량%의 농도로 조성물을 용해시켜 생성된 용액을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0277] 일반적으로, 각종 층은 하기의 두께를 갖는다: 애노드(2) 500 내지 5,000 Å, 바람직하게는 1,000 내지 2,000 Å(옹스트롬); 정공 수송층(3) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å; 발광층(4) 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å; 전자 수송층(5) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å; 캐소드(6) 200 내지 10,000 Å, 바람직하게는 300 내지 5,000 Å. 게다가, 마찬가지로 여러 층을 혼합으로 합할 수 있다. 예를 들면 정공 수송 물질은 발광층의 물질과 혼합한 후, 함께 적용할 수 있다. 본 발명의 OLED에서의 정공 및 전자의 재조합 구역의 위치 및 OLED의 방출 스펙트럼은 각각의 층의 상대적 두께 및 농도 비에 의하여 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송층의 두께가 바람직하게는 전자/정공 재조합 구역이 발광층내에 있도록 선택하여야만 한다는 것을 의미한다. OLED에서의 각각의 층의 층 두께의 비는 사용한 물질에 의존한다. 사용한 임의의 추가의 층의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0278] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 본 발명의 금속-카르벤 착물 및 1종 이상의 하기 화학식 X의 화합물을 포함하는 OLED에 관한 것이다:

[0279] <화학식 X>

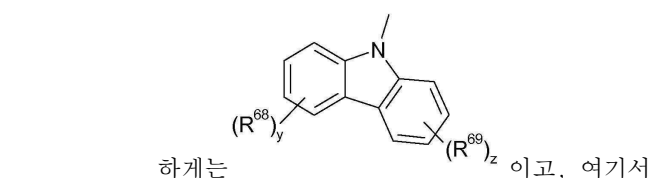


[0281] 상기 화학식에서,

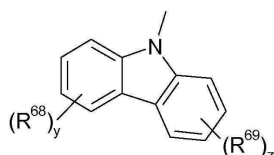
[0282] T는 NR^{57} , S, O 또는 PR^{57} , 바람직하게는 S 또는 O, 더욱 바람직하게는 O이고;

[0283] R^{57} 은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0284] Q'는 $-\text{NR}^{58, 59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60, 61}$, $-\text{PR}^{62, 63}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$, $-\text{SR}^{66}$ 또는 $-\text{OR}^{67}$, 바람직하게는 $-\text{NR}^{58, 59}$; 더욱 바람직



- [0285] R^{68} , R^{69} 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는 메틸, 카르바줄릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;
- [0286] y , z 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1이고;
- [0287] R^{55} , R^{56} 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, $SiR^{70}R^{71}R^{72}$, Q' 기 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이며,
- [0288] a'' 는 0, 1, 2, 3 또는 4이고;
- [0289] b' 는 0, 1, 2 또는 3이고;
- [0290] R^{58} , R^{59} 는 질소 원자와 함께 3 내지 10개의 고리 원자를 가지며 그리고 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며 및/또는 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1종 이상의 추가의 고리형 라디칼로 융합될 수 있는 고리형 라디칼을 형성하며, 여기서 융합된 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며;
- [0291] R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이거나 또는,
- [0292] 화학식 X의 2개의 단위는 1종 이상의 이종원자로 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여, 결합에 의하여 또는 0에 의하여 서로 가교된다.
- [0293] T는 S 또는 O, 바람직하게는 O이고,



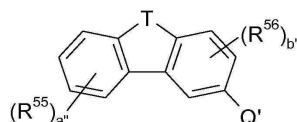
- [0294] Q' 는

- [0295] R^{68} , R^{69} 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는 메틸, 카르바줄릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

- [0296] y , z 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1인 화학식 X의 화합물이 바람직하다.

- [0298] *특히 바람직한 화학식 X의 화합물은 하기 화학식 Xa를 갖는다:

- [0299] <화학식 Xa>



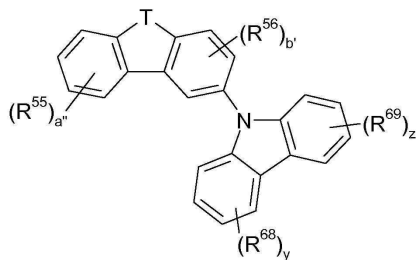
- [0300]

- [0301] 상기 화학식에서,

- [0302] 부호 및 지수 Q' , T, R^{55} , R^{56} , a'' 및 b' 는 각각 상기 정의된 바와 같다.

- [0303] 매우 특히 바람직한 화학식 X의 화합물은 하기 화학식 Xaa를 갖는다:

[0304] <화학식 Xaa>



[0305]

[0306] 부호 및 지수 R^{68} , R^{69} , y , z , T , R^{55} , R^{56} , a'' 및 b' 는 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0307] 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 Xaa에서

[0308] T 는 0 또는 S, 바람직하게는 0이고;

[0309] a'' 는 1이고;

[0310] b' 는 0이고;

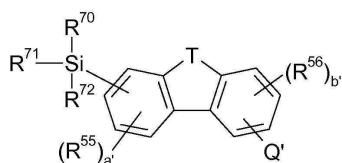
[0311] y , z 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고;

[0312] R^{68} , R^{69} 는 각각 독립적으로 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

[0313] R^{55} 는 치환된 페닐, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이다.

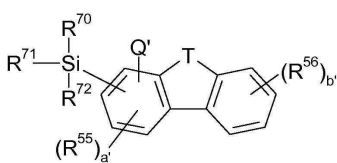
[0314] 추가로 바람직한 실시양태에서, 화학식 X의 화합물은 화학식 XI 또는 XI*을 갖는다:

[0315] <화학식 XI>



[0316]

[0317] <화학식 XI*>



[0318]

[0319] (상기 화학식에서,

[0320] T 는 NR^{57} , S, 0 또는 PR^{57} 이고;

[0321] R^{57} 은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0322] Q' 는 $-NR^{58}R^{59}$, $-P(O)R^{60}R^{61}$, $-PR^{62}R^{63}$, $-S(O)_2R^{64}$, $-S(O)R^{65}$, $-SR^{66}$ 또는 $-OR^{67}$ 이고;

[0323] R^{70} , R^{71} , R^{72} 는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬이고, 여기서 R^{70} , R^{71} , R^{72} 라디칼 중 1종 이상은 2개 이상의 탄소 원자 또는 OR^{73} 을 포함하며;

[0324] R^{55} , R^{56} 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, Q 기 또는, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고;

- [0325] a' , b' 는 화학식 XI의 화합물의 경우 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3이고; 화학식 XI*의 화합물의 경우 a' 는 0, 1, 2이고, b' 는 0, 1, 2, 3, 4이고;
- [0326] R^{58} , R^{59} 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10개의 고리 원자를 가지며 그리고 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며 및/또는 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1종 이상의 추가의 고리형 라디칼에 융합될 수 있는 고리형 라디칼을 형성하며, 여기서 융합된 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며;
- [0327] R^{73} 은 각각 독립적으로 OR^{77} 기로 임의로 치환된, $SiR^{74}R^{75}R^{76}$, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,
- [0328] R^{77} 은 각각 독립적으로 $SiR^{74}R^{75}R^{76}$, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,
- [0329] R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{74} , R^{75} , R^{76} 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이거나 또는
- [0330] 화학식 XI 및/또는 화학식 XI*의 2개의 단위는 1종 이상의 이중원자에 의하여 또는 0에 의하여 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여 서로 가교되며, 여기서 화학식 XI 및/또는 화학식 XI*에서의 이러한 가교는 각각의 경우에서 R^{71} 대신에 규소 원자에 결합된다.
- [0331] 화학식 X의 화합물은 청구된 작물과 함께 매트릭스(희석제 물질), 정공/엑시톤 차단체, 전자/엑시톤 차단체, 전자 수송 물질 또는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있으며, 그리하여 이미터로서 작용한다. 화학식 X의 화합물 및 화학식 I의 화합물 1종 이상을 모두 포함하는 본 발명의 OLED는 특히 우수한 효율 및 수명을 나타낸다. 화학식 X의 화합물을 사용하는 작용에 의존하여, 순수한 형태로 또는 각종 혼합비로 존재한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 X의 화합물 1종 이상은 발광층에서 매트릭스 물질로서 사용된다.
- [0332] 화학식 X의 화합물의 경우, 특히 R^{55} 내지 R^{77} 라디칼의 경우,
- [0333] 용어 아릴 라디칼 또는 기, 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 시클로알킬 라디칼 또는 기, 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 기, 알케닐 라디칼 또는 기, 알키닐 라디칼 또는 기 및, 공여체 및/또는 수용체 작용을 갖는 기는 각각 하기에서와 같이 정의된다:
- [0334] 아릴 라디칼(또는 기)은 방향족 고리 또는 복수의 융합된 방향족 고리로부터 형성되는 6 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자의 기본 골격을 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 기본 골격의 예로는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난트레닐, 인데닐 또는 플루오레닐을 들 수 있다. 이러한 기본 골격은 비치환(이는 치환 가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 지닌다는 것을 의미함)일 수 있거나 또는 기본 골격의 1개, 1개 초과 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다.
- [0335] 적절한 치환기의 예로는 중수소, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬아미노 기, 아릴아미노 기, 카르바졸릴 기, 실릴 기, $SiR^{78}R^{79}R^{80}$, (적절한 실릴 기 $SiR^{78}R^{79}R^{80}$ 는 하기에 명시됨), 알킬 라디칼, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 *i*-프로필, 차례로 치환 또는 비치환될 수 있는 아릴 라디칼, 바람직하게는 C_6 -아릴 라디칼, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 1종 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 피리딜 라디칼 및 카르바졸릴 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 1개의 이중 결합을 지니는 알케닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 1개의 이중 결합 및 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 바람직하게는 삼중 결합을 갖는 알키닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 1개의 삼중 결합 및 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알키닐 라디칼 및 또는 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기를 들 수 있다. 적절한 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기는 하기에 명시되어 있다. 치환된 아릴 라디칼은 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, 알콕시, 헤테로아릴, 할로젠, 슈도할로젠 및 아미노, 바람직하게는 아릴아미노로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기를 지닌다. 아릴 라디칼 또는 아릴 기는 전술한 치환기 중 1종 이상 또는 1 초과 또는 1 이하의 것으로 임의로 치환된 바람직하게는 C_6 - C_{18} -아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 C_6 -아릴 라디칼

이다. C_6-C_{18} -아릴 라디칼, 바람직하게는 C_6 -아릴 라디칼은 더욱 바람직하게는 전술한 치환기 중 0, 1, 2, 3 또는 4개, 가장 바람직하게는 0, 1 또는 2개를 갖는다.

[0336] 헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴 기는 아릴 라디칼의 기본 골격에서 1종 이상의 탄소 원자가 이종원자로 치환되며, 헤테로아릴 라디칼의 기본 골격은 바람직하게는 5 내지 18개의 고리 원자를 갖는 전술한 아릴 라디칼과는 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 이종원자는 N, O 및 S이다. 특히 바람직하게 적절한 헤테로아릴 라디칼은 질소-함유 헤테로아릴 라디칼이다. 가장 바람직하게는, 기본 골격의 1 또는 2개의 탄소 원자는 이종원자, 바람직하게는 질소로 치환된다. 기본 골격은 특히 바람직하게는 계, 예컨대 피리딘, 피리미딘 및 5-원 헤테로방향족, 예컨대 피롤, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 트리아졸로부터 선택된다. 게다가, 헤테로아릴 라디칼은 융합된 고리계, 예를 들면 벤조푸릴, 벤조티에닐, 벤조피롤릴, 디벤조푸릴, 디벤조티에닐, 페난트롤리닐, 카르바졸릴 라디칼, 아자카르바졸릴 라디칼 또는 디아자카르바졸릴 라디칼일 수 있다. 기본 골격은 기본 골격의 1개, 1개 초과 또는 전체 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적절한 치환기는 아릴 기에 대하여 이미 명시된 바와 동일하다.

[0337] 알킬 라디칼 또는 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개, 가장 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 알킬 라디칼은 분지형 또는 비분지형일 수 있으며, 1종 이상의 이종원자, 바람직하게는 Si, N, O 또는 S, 더욱 바람직하게는 N, O 또는 S로 임의로 개재될 수 있다. 게다가, 이러한 알킬 라디칼은 아릴 기에 대하여 명시된 치환기 중 1종 이상으로 치환될 수 있다. 게다가, 본 발명에 의하여 존재하는 알킬 라디칼은 1종 이상의 할로젠 원자, 예를 들면 F, Cl, Br 또는 I, 특히 F를 가질 수 있다. 추가의 실시양태에서, 본 발명에 의하여 존재하는 알킬 라디칼은 완전 불소화될 수 있다. 마찬가지로, 알킬 라디칼은 1종 이상의 (헤테로)아릴 기를 지닐 수 있다. 본 출원과 관련하여, 예를 들면 벤질 라디칼은 그리하여 치환된 알킬 라디칼이 된다. 이와 관련하여, 상기 제시된 (헤테로)아릴 기 전체가 적절하다. 알킬 라디칼은 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸 및 tert-부틸로 이루어진 군으로부터 선택되며, 메틸 및 에틸이 매우 특히 바람직하다.

[0338] 시클로알킬 라디칼 또는 시클로알킬 기는 3 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 10개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 이러한 기본 골격은 비치환(이는 치환 가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 지닌다는 것을 의미함)일 수 있거나 또는 기본 골격의 1개, 1개 초과 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적절한 치환기는 아릴 라디칼에 대하여 상기에서 이미 언급된 기이다. 마찬가지로 시클로알킬 라디칼은 1종 이상의 (헤테로)아릴 기를 지닐 수 있다. 적절한 시클로알킬 라디칼의 예로는 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실이다.

[0339] 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 헤테로시클로알킬 기는 시클로알킬 라디칼의 기본 골격에서 1종 이상의 탄소 원자가 이종원자로 치환된 전술한 시클로알킬 라디칼과는 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 이종원자는 N, O 및 S이다. 가장 바람직하게는, 시클로알킬 라디칼의 기본 골격의 1 또는 2개의 탄소 원자는 이종원자로 치환된다. 적절한 헤테로시클로알킬 라디칼의 예로는 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 테트라히드로푸란, 디옥산으로부터 유래하는 라디칼이다.

[0340] 알케닐 라디칼 또는 알케닐 기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전술한 알킬 라디칼에 해당하며, 알킬 라디칼의 1종 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 이중 결합으로 치환되는 것이 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 알케닐 라디칼은 바람직하게는 1 또는 2개의 이중 결합을 갖는다.

[0341] 알키닐 라디칼 또는 알키닐 기는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 전술한 알킬 라디칼에 해당하며, 알킬 라디칼의 1종 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 삼중 결합으로 치환되는 것이 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다. 알키닐 라디칼은 바람직하게는 1 또는 2개의 삼중 결합을 갖는다.

[0342] $SiR^{78}R^{79}R^{80}$ 기는 R^{78} , R^{79} 및 R^{80} 이 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 OR⁷³인 실릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다.

[0343] $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ 기는 R^{74} , R^{75} 및 R^{76} 이 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 OR⁷³인 실릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해한다.

[0344] 본 출원과 관련하여, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기 또는 치환기는 하기 기를 의미하는 것으로 이해한다:

- [0345] 공여체 작용을 갖는 기는 +I 및/또는 +M 효과를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해하고, 수용체 작용을 갖는 기는 -I 및/또는 -M 효과를 갖는 기를 기를 의미하는 것으로 이해한다. 바람직한 적절한 기는 C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, SiR⁸¹R⁸²R⁸³, OR⁷³, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 카르보닐(-CO(R⁸¹)), 카르보닐티오(-C=O(SR⁸¹)), 카르보닐옥시(-C=O(OR⁸¹)), 옥시카르보닐(-OC=O(R⁸¹)), 티오키아르보닐(-SC=O(R⁸¹)), 아미노(-NR⁸¹R⁸²), 슈도할로젠 라디칼, 아미도(-C=O(NR⁸¹)), -NR⁸¹C=O(R⁸³), 포스포네이트(-P(O)(OR⁸¹)₂), 포스페이트(-OP(O)(OR⁸¹)₂), 포스핀(-PR⁸¹R⁸²), 포스핀 옥시드(-P(O)R⁸¹₂), 술페이트(-OS(O)₂OR⁸¹), 술폭시드(-S(O)R⁸¹), 술포네이트(-S(O)₂OR⁸¹), 술포닐(-S(O)₂R⁸¹), 술포아미드(-S(O)₂NR⁸¹R⁸²), NO₂, 보론산 에스테르(-OB(OR⁸¹)₂), 이미노(-C=NR⁸¹R⁸²), 보란 라디칼, 스타난 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소 기, 디아조 기, 비닐 기, 술폭시민, 알란, 게르만, 보록심 및 보라진으로부터 선택된다.
- [0346] 전술한 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기에서 언급한 R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³ 라디칼은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C₁-C₂₀-알킬 또는 치환 또는 비치환 C₆-C₃₀-아릴, 또는 OR⁷⁶이며, 적절한 및 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼은 상기에 명시되어 있다. R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³ 라디칼은 더욱 바람직하게는 C₁-C₆-알킬, 예를 들면 메틸, 에틸 또는 i-프로필 또는 페닐이다. 바람직한 실시양태에서, -SiR⁸¹R⁸²R⁸³의 경우 -R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C₁-C₂₀-알킬 또는 치환 또는 비치환 아릴, 바람직하게는 페닐이다.
- [0347] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 바람직한 치환기는 C₁-C₂₀-알콕시, 바람직하게는 C₁-C₆-알콕시, 더욱 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C₆-C₃₀-아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 페닐옥시; SiR⁸¹R⁸²R⁸³ (여기서 R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬 또는 치환 또는 비치환 아릴, 바람직하게는 페닐이고; 더욱 바람직하게는, R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³ 라디칼 중 1종 이상은 치환 또는 비치환 페닐(적절한 치환기는 상기 명시됨); 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로젠화 C₁-C₆-알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 불소화 C₁-C₆-알킬 라디칼, 예를 들면 CF₃, CH₂F, CHF₂ 또는 C₂F₅; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디아릴아미노, 더욱 바람직하게는 디아릴아미노; 슈도할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN, -C(O)OC₁-C₄-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)R₂, 바람직하게는 P(O)Ph₂로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0348] 매우 특히 바람직한 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기는 메톡시, 페닐옥시, 할로젠화 C₁-C₄-알킬, 바람직하게는 CF₃, CH₂F, CHF₂, C₂F₅, 할로젠, 바람직하게는 F, CN, SiR⁸¹R⁸²R⁸³ (적절한 R⁸¹, R⁸² 및 R⁸³ 라디칼은 이미 명시되어 있음), 디아릴아미노(NR⁸⁴R⁸⁵, 여기서 R⁸⁴, R⁸⁵는 각각 C₆-C₃₀-아릴임), -C(O)OC₁-C₄-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph₂로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0349] 할로젠 기는 바람직하게는 F, Cl 및 Br, 더욱 바람직하게는 F 및 Cl, 가장 바람직하게는 F를 의미하는 것으로 이해한다.
- [0350] 슈도할로젠 기는 바람직하게는 CN, SCN 및 OCN, 더욱 바람직하게는 CN을 의미하는 것으로 이해한다.
- [0351] 전술한 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기는 본 출원에 언급되었으나 공여체 또는 수용체 기능을 갖는 기의 상기 리스트에는 포함되지 않는 추가의 라디칼 및 치환기는 공여체 또는 수용체 작용을 가질 가능성을 배제하지는 않는다.
- [0352] 아릴 라디칼 또는 기, 헤테로아릴 라디칼 또는 기, 알킬 라디칼 또는 기, 시클로알킬 라디칼 또는 기, 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 기, 알케닐 라디칼 또는 기 및 공여체 및/또는 수용체 작용을 갖는 기는 상기 언급한 바와 같이 치환 또는 비치환될 수 있다. 본 출원과 관련하여, 비치환 기는 기의 치환 가능한 원자가 수소 원자를 갖는 기를 의미하는 것으로 이해한다. 본 출원과 관련하여, 치환된 기는 1종 이상의 치환 가능한 원자(들)가 적

어도 하나의 위치에서 수소 원자 대신에 치환기를 지니는 것을 의미하는 것으로 이해한다. 적절한 치환기는 아릴 라디칼 또는 기에 대하여 상기 명시된 치환기이다.

[0353] 동일한 번호를 갖는 라디칼이 본 출원에 의한 화합물에서 1회보다 많이 발생할 경우, 이들 라디칼은 각각 독립적으로 명시된 정의를 가질 수 있다.

[0354] 화학식 X의 화합물에서의 T 라디칼은 NR^{57} , S, O 또는 PR^{57} , 바람직하게는 NR^{57} , S 또는 O, 더욱 바람직하게는 O 또는 S, 가장 바람직하게는 O이다.

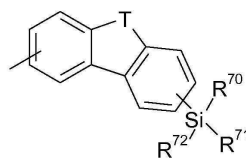
[0355] R^{57} 라디칼은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 바람직하게는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬, 더욱 바람직하게는 아릴이고, 여기서 전술한 라디칼은 비치환 또는 치환될 수 있다. 적절한 치환기는 상기 기에 명시되어 있다. R^{65} 는 더욱 바람직하게는 전술한 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있는 페닐이다. R^{57} 은 가장 바람직하게는 비치환 페닐이다.

[0356] 화학식 X의 화합물에서의 Q' 기는 $-\text{NR}^{58,59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60,61}$, $-\text{PR}^{62,63}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$, $-\text{SR}^{66}$ 또는 $-\text{OR}^{67}$; 바람직하게는 $\text{NR}^{58,59}$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60,61}$ 또는 $-\text{OR}^{67}$, 더욱 바람직하게는 $-\text{NR}^{58,59}$ 이다.

[0357] R^{58} 내지 R^{67} 및 R^{74} 내지 R^{76} 라디칼은 각각 하기에 정의되어 있다:

[0358] R^{58} , R^{59} 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10개의 고리 원자를 가지며 그리고 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며 및/또는 3 내지 10개의 고리 원자를 갖는 1종 이상의 추가의 고리형 라디칼로 융합될 수 있는 고리형 라디칼을 형성하며, 여기서 융합된 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며;

[0359] R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{74} , R^{75} , R^{76} 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이고, 여기서 라디칼은 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기, 더욱 바람직하게는 비치환 또는 치환된 페닐,



(적절한 치환기는 상기 명시됨), 예를 들면 톨릴 또는 화학식 R^{70} , R^{71} 및 R^{72} 라디칼은 각각 독립적으로 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물에 대하여 정의된 바와 같다.

[0360] R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} 및 R^{67} 은 가장 바람직하게는 각각 독립적으로 페닐, 톨릴 또는 화학식

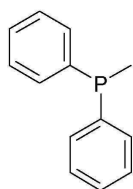


의 기이며, 여기서 T는 NPh, S 또는 O이다.

[0361] 적절한 $-\text{NR}^{58,59}$ 기의 예로는 바람직하게는 피롤릴, 2,5-디히드로-1-피롤릴, 피롤리디닐, 인돌릴, 인돌리닐, 이소인돌리닐, 카르바졸릴, 아자카르바졸릴, 디아자카르바졸릴, 이미다졸릴, 이미다졸리닐, 벤즈이미다졸릴, 피라졸릴, 인다졸릴, 1,2,3-트리아졸릴, 벤조트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 테트라졸릴, 1,3-옥사졸릴, 1,3-티아졸릴, 피페리딜, 모르폴리닐, 9,10-디히드로아크리디닐 및 1,4-옥사지닐로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 전술한 기는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 치환되지 않을 수 있으며; $-\text{NR}^{58,59}$ 기는 바람직하게는 카르바졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 이미다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 아자카르바졸릴 및 디아자카르바졸릴로부터 선택되며, 여

[0368]

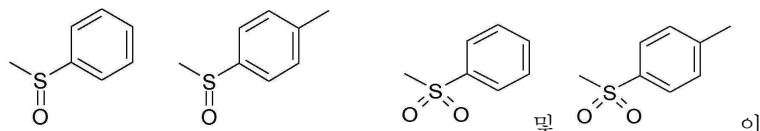
특히 바람직한 $PR^{62}R^{63}$ 기는



이다.

[0369]

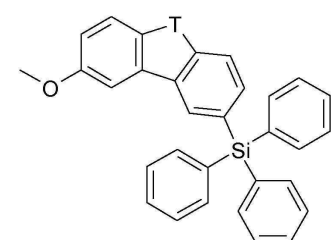
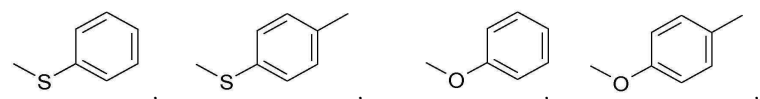
특히 바람직한 기 $-S(O)_2R^{64}$ 및 $-S(O)R^{65}$ 는



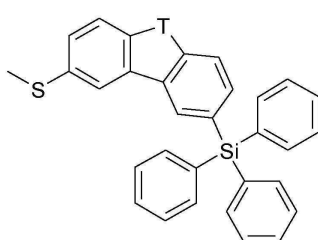
다.

[0370]

특히 바람직한 기 $-SR^{66}$ 및 $-OR^{67}$ 은



및



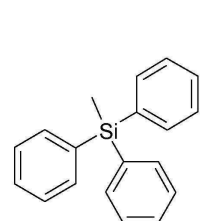
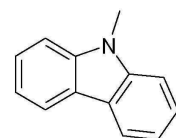
이고, 여기서 T는 각각의 경우에서 NPh, S 또는

O이다.

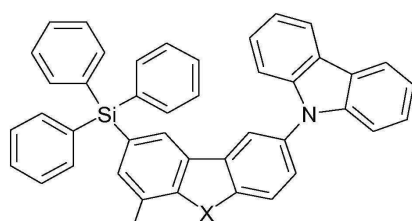
[0371]

화학식 X의 화합물에서 R^{55} , R^{56} 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 추가의 A 기 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기; 바람직하게는 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또

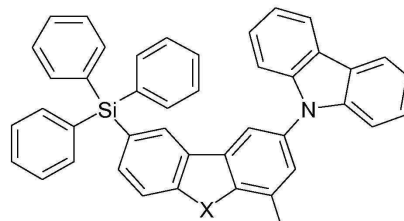
는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이다. 예를 들면 R^{55} 또는 R^{56} 은 각각 독립적으로



또는



,



일 수 있

으며, 여기서 X는 NPh, S 또는 O이다.

[0372]

화학식 X의 화합물에서, $a'' R^{55}$ 기 및/또는 $b' R^{56}$ 기는 존재할 수 있으며, 여기서 a'' 및 b' 는

[0373]

a'' 가 0, 1, 2, 3 또는 4; 바람직하게는 독립적으로 0, 1 또는 2이고;

[0374]

b' 가 0, 1, 2 또는 3; 바람직하게는 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0375]

가장 바람직하게는 적어도 a'' 또는 b' 는 0이고, 매우 특히 바람직하게는 a'' 및 b' 는 각각 0이거나 또는 a'' 는 1이고, b' 는 0이다.

[0376]

화학식 XI의 화합물에서 R^{73} 은 일반적으로 독립적으로 OR^{77} 기로 임의로 치환된, $SiR^{74}R^{75}R^{76}$, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고.

[0377]

화학식 XI의 화합물에서 R^{77} 은 일반적으로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알

킬이다.

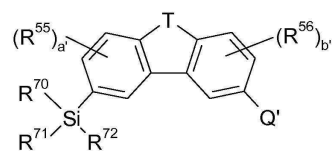
[0378] 임의로 존재하는 OR^{77} 치환기는 일반적으로 당업자에게 적절한 것으로 나타난 모든 부위에서 언급된 라디칼에 존재할 수 있다.

[0379] 추가의 실시양태에서, 화학식 XI 및/또는 화학식 XI*의 2개의 단위는 1종 이상의 이중원자에 의하여 또는 0에 의하여 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여 서로 가교되며, 여기서 화학식 XI 및/또는 화학식 XI*에서의 이러한 가교는 각각의 경우에서 R^{71} 대신에 규소 원자에 결합된다.

[0380] 이러한 가교는 바람직하게는 $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$, $-C_6H_{12}-$, $-C_8H_{16}-$, $-C_9H_{18}-$, $-CH(C_8H_{17})CH_2-$, $-C_2H_4(CF_2)_8C_2H_4-$, $-C\equiv C-$, $-1,4-(CH_2)_2$ -페닐- $(CH_2)_2-$, $1,3-(CH_2)_2$ -페닐- $(CH_2)_2-$, $-1,4$ -페닐-, $-1,3$ -페닐-, $-O-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-$, $-O-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

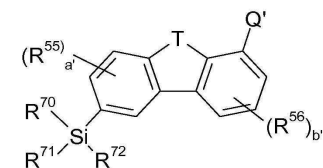
[0381] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화학식 X의 화합물은 하기 화학식 XIa, 하기 화학식 XIb, 하기 화학식 XIc, 하기 화학식 XIId 또는 하기 화학식 XIe를 가지며, 즉 이들은 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물의 바람직한 실시양태이다:

[0382] <화학식 XIa>



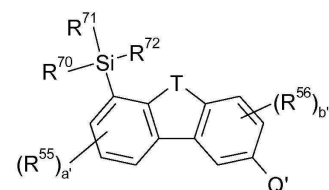
[0383]

[0384] <화학식 XIb>



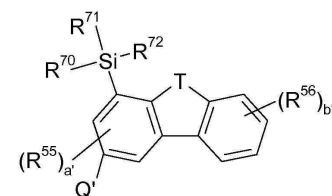
[0385]

[0386] <화학식 XIc>



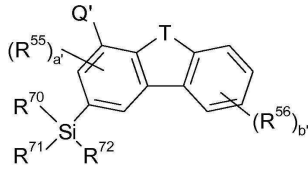
[0387]

[0388] <화학식 XIId>



[0389]

[0390] <화학식 XIe>

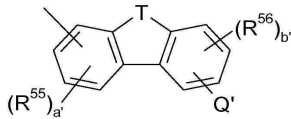


[0391]

[0392] 상기 화학식에서, Q', T, R⁷⁰, R⁷¹, R⁷², R⁵⁵, R⁵⁶ 라디칼 및 기, 및 a' 및 b',는 각각 상기 정의된 바와 같다.

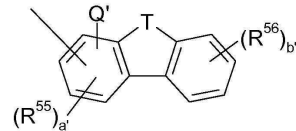
[0393] 본 발명에 의한 또다른 바람직한 실시양태에서, 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물에서 R⁷⁰, R⁷¹ 또는 R⁷²는 하기 화학식 XIi 및/또는 화학식 XIi*의 방향족 단위이다:

[0394] <화학식 XIi>



[0395]

[0396] <화학식 XIi*>

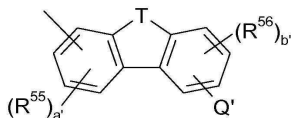


[0397]

[0398] 상기 화학식에서, R⁵⁵, R⁵⁶, Q', T, a' 및 b'는 각각 상기 정의된 바와 같다.

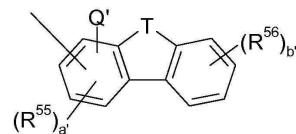
[0399] 그러므로, 본 발명은 하나의 실시양태에서, 하기 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물에서 R⁷⁰, R⁷¹ 또는 R⁷²가 화학식 XIi 및/또는 화학식 XIi*의 방향족 단위인 본 발명의 OLED에 관한 것이다:

[0400] <화학식 XIi>



[0401]

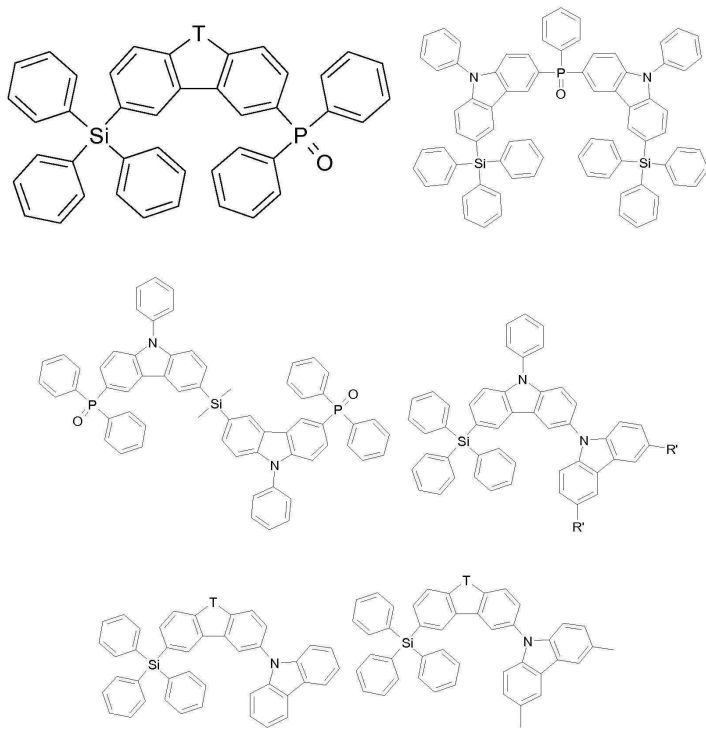
[0402] <화학식 XIi*>



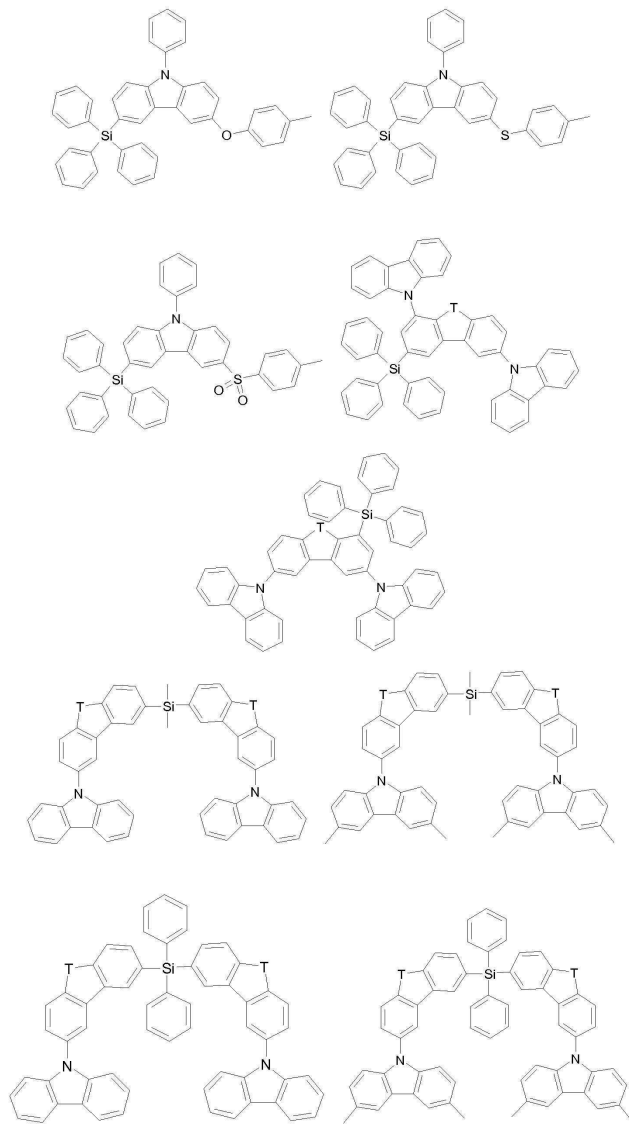
[0403]

[0404] 상기 화학식에서, R⁵⁵, R⁵⁶, Q', T, a' 및 b'는 각각 상기 정의된 바와 같다.

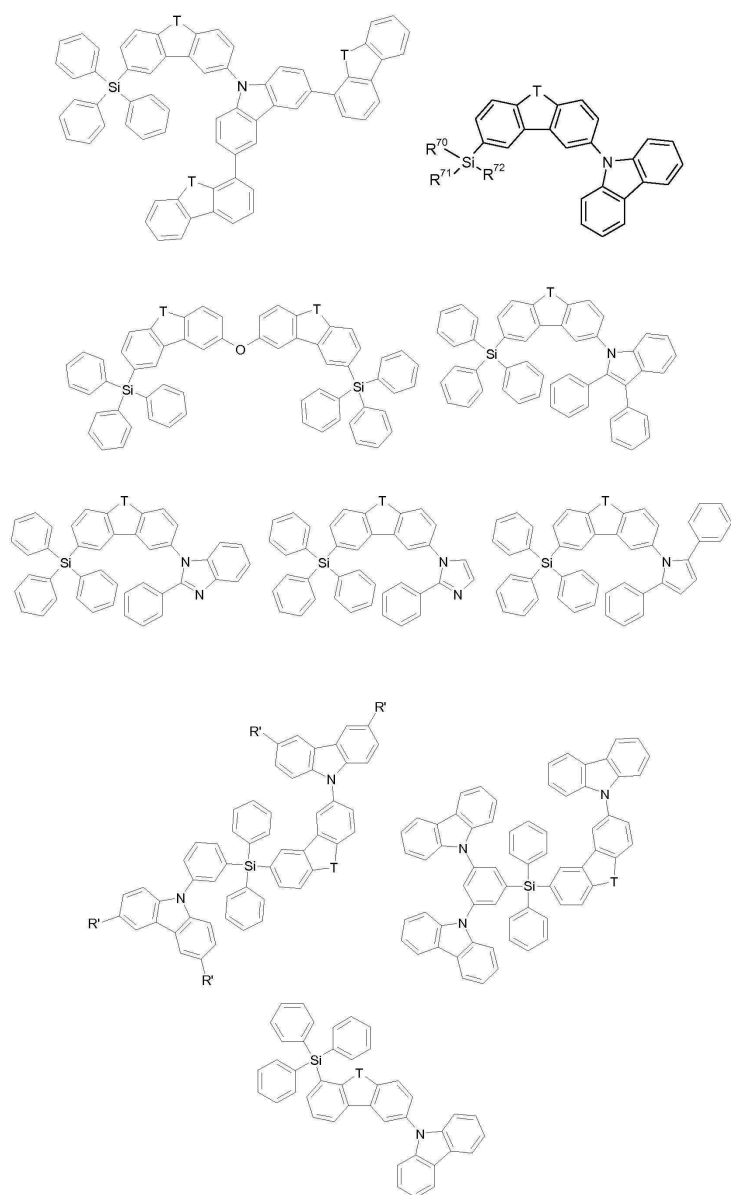
[0405] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물이 하기의 군으로부터 선택되는 OLED에 관한 것이다:



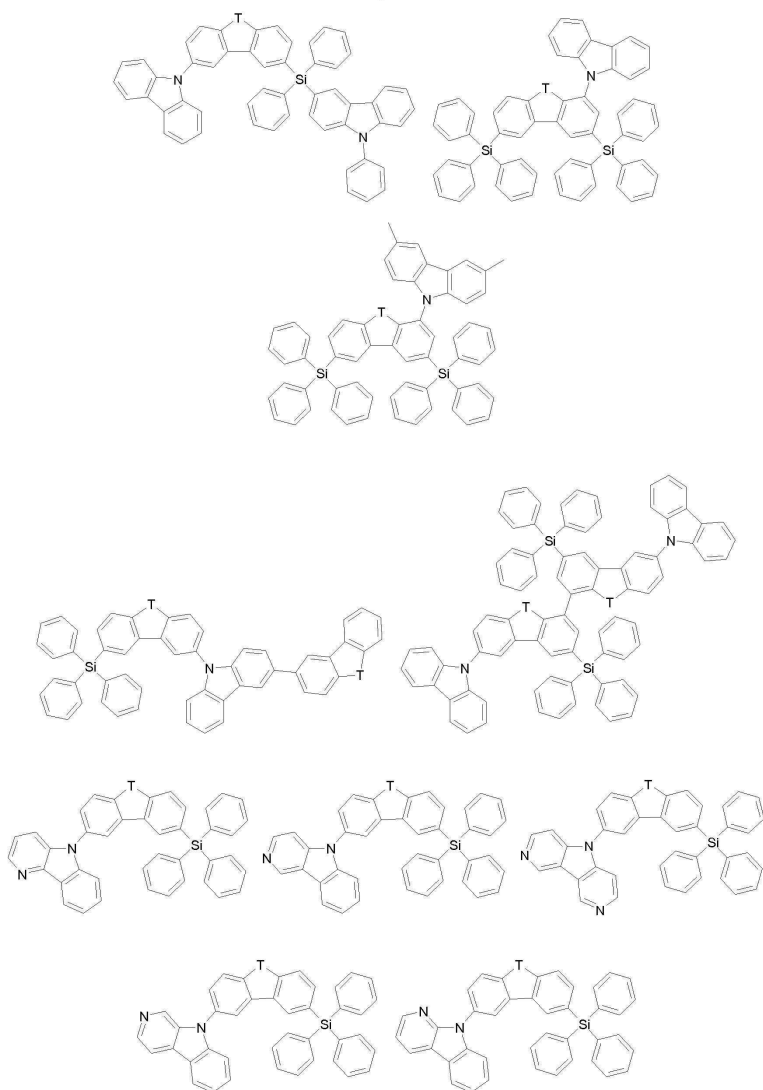
[0406]



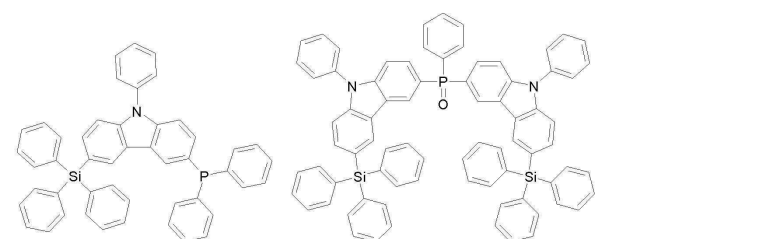
[0407]



[0408]



[0409]



[0410]

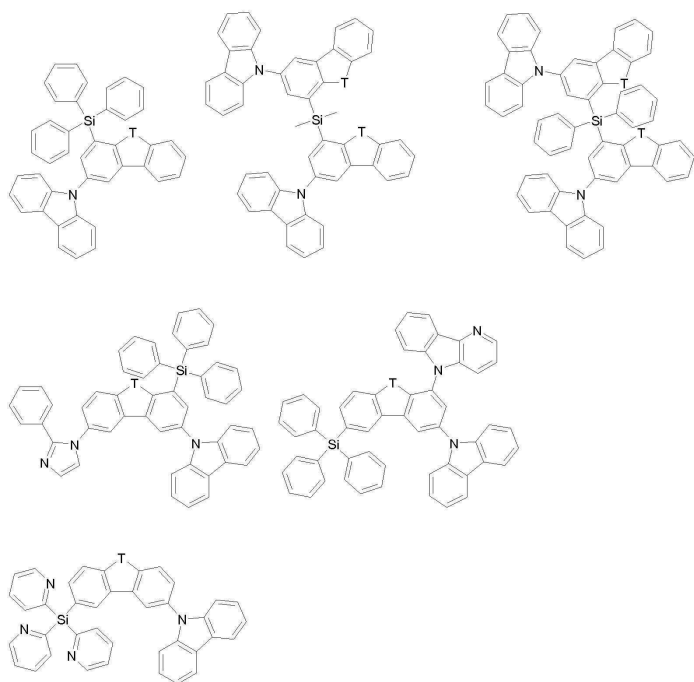
[0411] 이들 특히 바람직한 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물에서,

[0412] T는 S 또는 O이고,

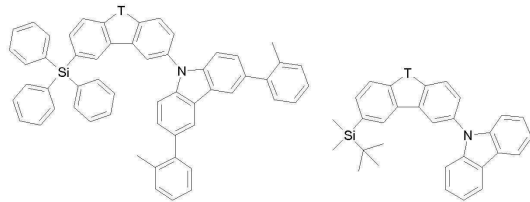
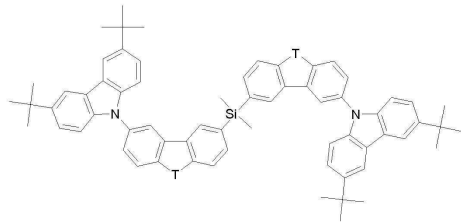
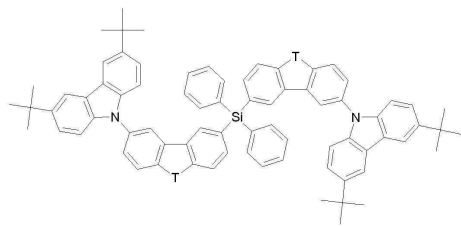
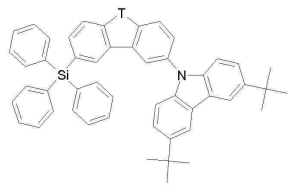
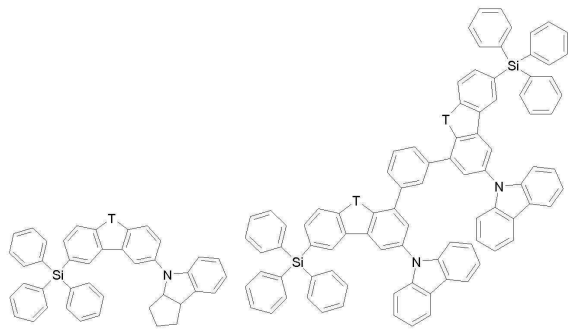
[0413] R'는 H 또는 CH₃이고,

[0414] R⁷⁰, R⁷¹, R⁷²는 각각 페닐, 카르바졸릴, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜이다.

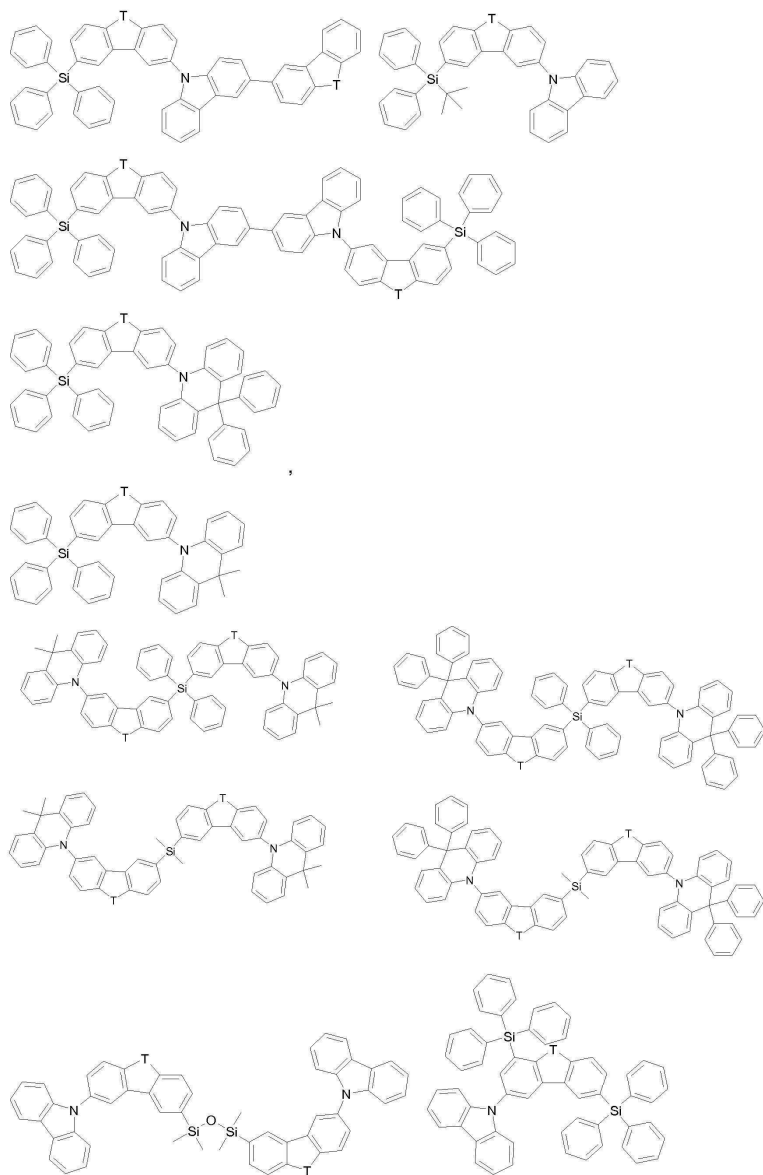
[0415] 추가로 특히 적절한 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물은 하기와 같다:



[0416]



[0417]

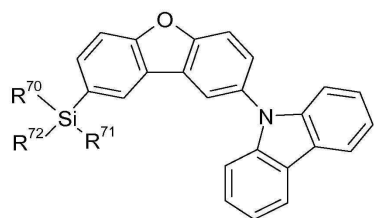


[0418]

[0419] 이러한 특히 바람직한 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물에서 또한 T는 0 또는 S, 바람직하게는 0이다.

[0420] 추가의 본 발명의 화학식 XI 또는 화학식 XI*의 화합물은 하기 화학식 XII에 해당한다:

[0421] <화학식 XII>



[0422]

[0423] 화학식 XII에서, R^{70} , R^{71} , R^{72} 는 각각 하기와 같이 정의된다:

| Nr | R^{70} | R^{71} | R^{72} |
|----|----------|----------|---|
| 1 | 메틸 | 메틸 | 에틸 |
| 2 | 메틸 | 메틸 | i-프로필 |
| 3 | 메틸 | 메틸 | n-프로필 |
| 4 | 메틸 | 메틸 | n-부틸 |
| 5 | 메틸 | 메틸 | i-부틸 |
| 6 | 메틸 | 메틸 | t-부틸 |
| 7 | 메틸 | 메틸 | n-펜틸 |
| 8 | 메틸 | 메틸 | n-헥실 |
| 9 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| 10 | 메틸 | 메틸 | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ |
| 11 | 메틸 | 메틸 | $i\text{-C}_8\text{H}_{17}$ |
| 12 | 메틸 | 메틸 | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ |
| 13 | 메틸 | 메틸 | $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ |
| 16 | 메틸 | 메틸 | $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ |
| 17 | 메틸 | 메틸 | $n\text{-C}_{30}\text{H}_{61}$ |
| 19 | 메틸 | 메틸 | 시클로헥실 |
| 20 | 메틸 | 메틸 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ |
| 21 | 메틸 | 메틸 | $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 22 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ |
| 23 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ |
| 24 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ |
| 25 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{F}_6)\text{CF}_3$ |
| 26 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_7\text{F}_{14})\text{CF}_3$ |
| 27 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_9\text{F}_{18})\text{CF}_3$ |
| 29 | 메틸 | 메틸 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ |

[0424]

| | | | |
|----|----|-------|--|
| 30 | 메틸 | 메틸 | 페닐 |
| 31 | 메틸 | 메틸 | 2- 비페닐 |
| 32 | 메틸 | 메틸 | p-톨릴 |
| 33 | 메틸 | 메틸 | C ₆ F ₅ |
| 34 | 메틸 | 메틸 | 3,5-(CF ₃) ₂ 페닐 |
| 35 | 메틸 | 메틸 | -CH ₂ C(CH ₃) ₂ 페닐 |
| 36 | 메틸 | 메틸 | 9-플루오레닐 |
| 37 | 메틸 | 메틸 | 3,6-Cl(tert-부틸)-9-플루오레닐 |
| 15 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ |
| 38 | 메틸 | 메틸 | -OMe |
| 39 | 메틸 | 메틸 | -OEt |
| 40 | 메틸 | 메틸 | 2,4,6- t-부틸페옥시 |
| 41 | 메틸 | 메틸 | -O-tBu (tert-부톡시) |
| 42 | 메틸 | 메틸 | -OSiEt ₃ |
| 43 | 메틸 | 에틸 | 에틸 |
| 44 | 메틸 | 에틸 | 페닐 |
| 45 | 메틸 | 에틸 | R ⁸⁶ |
| 46 | 메틸 | n-프로필 | n-프로필 |
| 47 | 메틸 | n-프로필 | 페닐 |
| 48 | 메틸 | n-프로필 | R ⁸⁶ |
| 49 | 메틸 | i-프로필 | i-프로필 |
| 50 | 메틸 | i-프로필 | 페닐 |
| 51 | 메틸 | i-프로필 | R ⁸⁶ |
| 52 | 메틸 | n-부틸 | n-부틸 |
| 53 | 메틸 | n-부틸 | 페닐 |
| 54 | 메틸 | n-부틸 | R ⁸⁶ |
| 55 | 메틸 | i-부틸 | i-부틸 |
| 56 | 메틸 | i-부틸 | 페닐 |
| 57 | 메틸 | i-부틸 | R ⁸⁶ |
| 58 | 메틸 | t-부틸 | t-부틸 |
| 59 | 메틸 | t-부틸 | 페닐 |
| 60 | 메틸 | t-부틸 | R ⁸⁶ |
| 61 | 메틸 | n-펜틸 | n-펜틸 |
| 62 | 메틸 | n-펜틸 | n-헥실 |
| 63 | 메틸 | n-펜틸 | 페닐 |
| 64 | 메틸 | n-펜틸 | R ⁸⁶ |
| 65 | 메틸 | n-헥실 | 헥실 |
| 66 | 메틸 | n-헥실 | 페닐 |
| 67 | 메틸 | n-헥실 | R ⁸⁶ |
| 68 | 메틸 | n-헵틸 | R ⁸⁶ |

[0425]

| | | | |
|-----|----|---|---|
| 69 | 메틸 | n-옥틸 | R ⁸⁶ |
| 70 | 메틸 | n-데실 | R ⁸⁶ |
| 71 | 메틸 | n-C ₁₂ H ₂₅ | R ⁸⁶ |
| 72 | 메틸 | n-C ₁₈ H ₃₇ | R ⁸⁶ |
| 73 | 메틸 | n-C ₂₂ H ₄₅ | R ⁸⁶ |
| 74 | 메틸 | n-C ₃₀ H ₆₁ | R ⁸⁶ |
| 75 | 메틸 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 |
| 76 | 메틸 | 시클로펜틸 | 페닐 |
| 77 | 메틸 | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ |
| 78 | 메틸 | 시클로헥실 | 시클로헥실 |
| 79 | 메틸 | 시클로헥실 | 페닐 |
| 80 | 메틸 | 시클로헥실 | R ⁸⁶ |
| 81 | 메틸 | -CF ₂ CHF ₂ | R ⁸⁶ |
| 82 | 메틸 | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 83 | 메틸 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 84 | 메틸 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 85 | 메틸 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 86 | 메틸 | 페닐 | 페닐 |
| 87 | 메틸 | 페닐 | p-톨릴 |
| 89 | 메틸 | 페닐 | 메시틸 |
| 90 | 메틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 91 | 메틸 | p-톨릴 | p-톨릴 |
| 92 | 메틸 | p-톨릴 | R ⁸⁶ |
| 93 | 메틸 | 메시틸 | 메시틸 |
| 94 | 메틸 | 메시틸 | R5 |
| 95 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 96 | 메틸 | 메톡시 | 메톡시 |
| 97 | 메틸 | 에톡시 | 에톡시 |
| 98 | 메틸 | -OSiEt ₃ | -OSiEt ₃ |
| 99 | 메틸 | -O-SiMe ₂ -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃ | -O-SiMe ₂ -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₄ CF ₃ |
| 100 | 에틸 | 에틸 | 에틸 |
| 101 | 에틸 | 에틸 | n-프로필 |
| 102 | 에틸 | 에틸 | i-프로필 |
| 103 | 에틸 | 에틸 | n-부틸 |
| 104 | 에틸 | 에틸 | i-부틸 |
| 105 | 에틸 | 에틸 | t-부틸 |
| 106 | 에틸 | 에틸 | 페닐 |
| 107 | 에틸 | 에틸 | R5 |
| 108 | 에틸 | 페닐 | 페닐 |

[0426]

| | | | |
|-----|--------|-----------------|-----------------------------------|
| 109 | 에틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 110 | 에틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 111 | 에틸 | 에톡시 | 에톡시 |
| 112 | n-프로필 | n-프로필 | n-프로필 |
| 113 | n-프로필 | n-프로필 | 페닐 |
| 114 | n-프로필 | n-프로필 | R ⁸⁶ |
| 115 | n-프로필 | 페닐 | 페닐 |
| 116 | n-프로필 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 117 | n-프로필 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 118 | i-프로필 | i-프로필 | i-프로필 |
| 119 | i-프로필 | i-프로필 | 페닐 |
| 120 | i-프로필 | i-프로필 | R ⁸⁶ |
| 121 | i-프로필 | i-프로필 | 2-비페닐 |
| 122 | i-프로필 | i-프로필 | 에톡시 |
| 123 | i-프로필 | 페닐 | 페닐 |
| 124 | i-프로필 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 125 | i-프로필 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 126 | n-부틸 | n-부틸 | n-부틸 |
| 127 | n-부틸 | n-부틸 | 페닐 |
| 128 | n-부틸 | n-부틸 | R ⁸⁶ |
| 129 | n-부틸 | n-헥실 | R ⁸⁶ |
| 130 | n-부틸 | 페닐 | 페닐 |
| 131 | n-부틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 132 | n-부틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 133 | sec-부틸 | sec-부틸 | sec-부틸 |
| 134 | sec-부틸 | sec-부틸 | 페닐 |
| 135 | sec-부틸 | sec-부틸 | R ⁸⁶ |
| 136 | sec-부틸 | 페닐 | 페닐 |
| 137 | sec-부틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 138 | sec-부틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 139 | i-부틸 | i-부틸 | i-부틸 |
| 140 | i-부틸 | i-부틸 | n-C ₈ H ₁₇ |
| 141 | i-부틸 | i-부틸 | n-C ₁₈ H ₃₇ |
| 142 | i-부틸 | i-부틸 | 페닐 |
| 143 | i-부틸 | i-부틸 | R ⁸⁶ |
| 144 | i-부틸 | 페닐 | 페닐 |
| 145 | i-부틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 146 | i-부틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 147 | t-부틸 | t-부틸 | t-부틸 |
| 148 | t-부틸 | t-부틸 | n-C ₈ H ₁₇ |

[0427]

| | | | |
|-----|---|---|---|
| 149 | t-부틸 | t-부틸 | 페닐 |
| 150 | t-부틸 | t-부틸 | R ⁸⁶ |
| 151 | t-부틸 | 페닐 | 페닐 |
| 152 | t-부틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 153 | t-부틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 154 | n-펜틸 | n-펜틸 | n-펜틸 |
| 155 | n-펜틸 | n-펜틸 | 페닐 |
| 156 | n-펜틸 | n-펜틸 | R ⁸⁶ |
| 157 | n-펜틸 | 페닐 | 페닐 |
| 158 | n-펜틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 159 | n-펜틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 160 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 |
| 161 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 | 페닐 |
| 162 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ |
| 163 | 시클로펜틸 | 페닐 | 페닐 |
| 164 | 시클로펜틸 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 165 | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 166 | n-헥실 | n-헥실 | n-헥실 |
| 167 | n-헥실 | n-헥실 | 페닐 |
| 168 | n-헥실 | n-헥실 | R ⁸⁶ |
| 169 | n-헥실 | 페닐 | 페닐 |
| 170 | n-헥실 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 171 | n-헥실 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 172 | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| 173 | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ | R ⁸⁶ |
| 174 | -CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 175 | t-헥실 | t-헥실 | t-헥실 |
| 176 | t-헥실 | t-헥실 | R ⁸⁶ |
| 177 | t-헥실 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 178 | n-헵틸 | n-헵틸 | n-헵틸 |
| 179 | n-헵틸 | n-헵틸 | R ⁸⁶ |
| 180 | n-헵틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 181 | n-옥틸 | n-옥틸 | n-옥틸 |
| 182 | n-옥틸 | n-옥틸 | R ⁸⁶ |
| 183 | n-옥틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 184 | i-옥틸 | i-옥틸 | i-옥틸 |
| 185 | i-옥틸 | i-옥틸 | R ⁸⁶ |
| 186 | i-옥틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 187 | n-노닐 | n-노닐 | n-노닐 |
| 188 | n-노닐 | n-노닐 | R ⁸⁶ |

[0428]

| | | | |
|-----|--|--|--|
| 189 | n-노닐 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 190 | 시클로헥실 | 시클로헥실 | 시클로헥실 |
| 191 | 시클로헥실 | 시클로헥실 | R ⁸⁶ |
| 192 | 시클로헥실 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 193 | 시클로옥틸 | 시클로옥틸 | 시클로옥틸 |
| 194 | 시클로옥틸 | 시클로옥틸 | R ⁸⁶ |
| 195 | 시클로옥틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 196 | n-C ₁₀ H ₂₁ | n-C ₁₀ H ₂₁ | n-C ₁₀ H ₂₁ |
| 197 | n-C ₁₀ H ₂₁ | n-C ₁₀ H ₂₁ | R ⁸⁶ |
| 198 | n-C ₁₀ H ₂₁ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 199 | n-C ₁₁ H ₂₃ | n-C ₁₁ H ₂₃ | n-C ₁₁ H ₂₃ |
| 200 | n-C ₁₁ H ₂₃ | n-C ₁₁ H ₂₃ | R ⁸⁶ |
| 201 | n-C ₁₁ H ₂₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 202 | n-C ₁₂ H ₂₅ | n-C ₁₂ H ₂₅ | n-C ₁₂ H ₂₅ |
| 203 | n-C ₁₂ H ₂₅ | n-C ₁₂ H ₂₅ | R ⁸⁶ |
| 204 | n-C ₁₂ H ₂₅ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 205 | n-C ₁₄ H ₂₉ | n-C ₁₄ H ₂₉ | n-C ₁₄ H ₂₉ |
| 206 | n-C ₁₄ H ₂₉ | n-C ₁₄ H ₂₉ | R ⁸⁶ |
| 207 | n-C ₁₄ H ₂₉ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 208 | n-C ₁₆ H ₃₃ | n-C ₁₆ H ₃₃ | n-C ₁₆ H ₃₃ |
| 209 | n-C ₁₆ H ₃₃ | n-C ₁₆ H ₃₃ | R ⁸⁶ |
| 210 | n-C ₁₆ H ₃₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 211 | n-C ₁₈ H ₃₇ | n-C ₁₈ H ₃₇ | R ⁸⁶ |
| 212 | n-C ₁₈ H ₃₇ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 213 | n-C ₁₈ H ₃₇ | OEt | OEt |
| 214 | n-C ₁₈ H ₃₇ | R ⁸⁶ | OMe |
| 215 | n-C ₂₀ H ₄₁ | n-C ₂₀ H ₄₁ | n-C ₂₀ H ₄₁ |
| 216 | n-C ₂₀ H ₄₁ | n-C ₂₀ H ₄₁ | R ⁸⁶ |
| 217 | n-C ₂₀ H ₄₁ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 218 | n-C ₂₂ H ₄₅ | n-C ₂₂ H ₄₅ | n-C ₂₂ H ₄₅ |
| 219 | n-C ₂₂ H ₄₅ | n-C ₂₂ H ₄₅ | R ⁸⁶ |
| 220 | n-C ₂₂ H ₄₅ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 221 | n-C ₂₆ H ₅₃ | n-C ₂₆ H ₅₃ | n-C ₂₆ H ₅₃ |
| 222 | n-C ₂₆ H ₅₃ | n-C ₂₆ H ₅₃ | R ⁸⁶ |
| 223 | n-C ₂₆ H ₅₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 224 | n-C ₃₀ H ₆₁ | n-C ₃₀ H ₆₁ | n-C ₃₀ H ₆₁ |
| 225 | n-C ₃₀ H ₆₁ | n-C ₃₀ H ₆₁ | R ⁸⁶ |
| 226 | n-C ₃₀ H ₆₁ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 227 | -CH ₂ -시클로헥실 | -CH ₂ -시클로헥실 | R ⁸⁶ |
| 228 | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ |

[0429]

| | | | |
|-----|---|---|---|
| 229 | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 230 | -CH ₂ CH ₂ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 231 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ |
| 232 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 233 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₃ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 234 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ |
| 235 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 236 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 237 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ |
| 238 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 239 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 240 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ |
| 241 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 242 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₉ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 243 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ |
| 244 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ | R ⁸⁶ |
| 245 | -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₁₁ CF ₃ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 246 | -CF ₂ CHF ₂ | -CF ₂ CHF ₂ | -CF ₂ CHF ₂ |
| 247 | -CF ₂ CHF ₂ | -CF ₂ CHF ₂ | R ⁸⁶ |
| 248 | -CF ₂ CHF ₂ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 249 | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ |
| 250 | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ | R ⁸⁶ |
| 251 | -(CF ₂) ₃ CHF ₂ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 14 | 페닐 | 페닐 | 페닐 |
| 252 | 페닐 | 페닐 | p-톨릴 |
| 253 | 페닐 | 페닐 | m-톨릴 |
| 254 | 페닐 | 페닐 | o-톨릴 |
| 255 | 페닐 | 페닐 | 2-크실릴 |
| 256 | 페닐 | 페닐 | 5-크실릴 |
| 257 | 페닐 | 페닐 | 메시틸 |
| 258 | 페닐 | 페닐 | 9-플루오레닐 |
| 18 | 페닐 | 페닐 | R ⁸⁶ |
| 259 | 페닐 | 페닐 | -O-tBu (tert-부톡시) |
| 260 | 페닐 | p-톨릴 | p-톨릴 |
| 261 | 페닐 | m-톨릴 | m-톨릴 |
| 262 | 페닐 | o-톨릴 | o-톨릴 |
| 263 | 페닐 | 2-크실릴 | 2-크실릴 |
| 264 | 페닐 | 5-크실릴 | 5-크실릴 |
| 265 | 페닐 | 메시틸 | 메시틸 |
| 266 | 페닐 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |

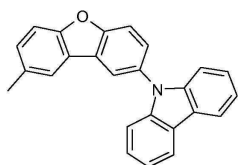
[0430]

| | | | |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 267 | 페닐 | 에톡시 | 에톡시 |
| 268 | p-톨릴 | p-톨릴 | p-톨릴 |
| 269 | p-톨릴 | p-톨릴 | R ⁸⁶ |
| 270 | p-톨릴 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 271 | m-톨릴 | m-톨릴 | m-톨릴 |
| 272 | m-톨릴 | m-톨릴 | R ⁸⁶ |
| 273 | o-톨릴 | o-톨릴 | o-톨릴 |
| 274 | o-톨릴 | o-톨릴 | R ⁸⁶ |
| 275 | 2-크실릴 | 2-크실릴 | 2-크실릴 |
| 276 | 2-크실릴 | 2-크실릴 | R ⁸⁶ |
| 277 | 5-크실릴 | 5-크실릴 | 5-크실릴 |
| 278 | 5-크실릴 | 5-크실릴 | R ⁸⁶ |
| 279 | 메시틸 | 메시틸 | 메시틸 |
| 280 | 메시틸 | 메시틸 | R ⁸⁶ |
| 281 | C ₆ F ₅ | C ₆ F ₅ | C ₆ F ₅ |
| 282 | C ₆ F ₅ | C ₆ F ₅ | R ⁸⁶ |
| 283 | C ₆ F ₅ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 284 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ |
| 285 | R ⁸⁶ | 에톡시 | 에톡시 |
| 286 | R ⁸⁶ | n-부톡시 | n-부톡시 |
| 287 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메톡시 |
| 288 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 에톡시 |
| 289 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | OSiMe ₃ |
| 290 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -(CH ₂) ₁₁ O-(CH ₂) ₂ OCH ₃ |
| 291 | 메톡시 | 메톡시 | 메톡시 |
| 292 | 에톡시 | 에톡시 | 에톡시 |
| 293 | i-프로폭시 | i-프로폭시 | i-프로폭시 |
| 294 | t-부톡시 | t-부톡시 | t-부톡시 |
| 295 | OSiMe ₃ | OSiMe ₃ | OSiMe ₃ |
| 296 | | 시클로부틸 | 메틸 |
| 297 | | 시클로부틸 | R ⁸⁶ |
| 298 | | 시클로부틸 | p-메톡시페닐 |
| 299 | | 시클로펜틸 | 메틸 |
| 300 | | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ |
| 301 | | 시클로헥실 | 메틸 |
| 302 | | 시클로헥실 | R ⁸⁶ |

[0431]

[0432]

상기 표에서,



[0433]

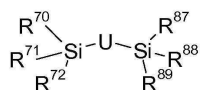
R⁸⁶ 은 이다.

[0434]

화학식 XI 및/또는 화학식 XI*의 2개의 단위가 1종 이상의 이종원자에 의하여 임의로 개재된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교에 의하여 또는 O에 의하여 서로 가교되며, 여기서 화학식 XI 및/또는 화학식 XI*에서의 이러한 가교는 각각의 경우에서 R⁷¹ 대신에 규소 원자에 결합되어 있는 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식 XIII에 해당한다:

[0435]

<화학식 XIII>



[0436]

[0437] 화학식 XIII에서, U, R⁷⁰, R⁷¹, R⁷², R⁸⁷, R⁸⁸ 및 R⁸⁹는 각각 하기에서와 같이 정의된다:

| Nr. | R70 | R71 | R72 | R87 | R88 | R89 | U |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| 303 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R5 | R ⁸⁶ | -CH ₂ - |
| 304 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -CH ₂ - |
| 305 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -CH ₂ - |
| 306 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R5 | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ - |
| 307 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ - |
| 308 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ - |
| 309 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₃ H ₆ - |
| 310 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₃ H ₆ - |
| 311 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₃ H ₆ - |
| 312 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₄ H ₈ - |
| 313 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₄ H ₈ - |
| 314 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₄ H ₈ - |
| 315 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₆ H ₁₂ - |
| 316 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₆ H ₁₂ - |
| 317 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₆ H ₁₂ - |
| 318 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₈ H ₁₆ - |
| 319 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₈ H ₁₆ - |
| 320 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₈ H ₁₆ - |
| 321 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₉ H ₁₈ - |

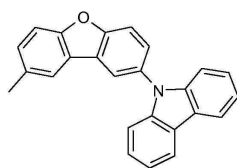
[0438]

| | | | | | | | |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| 322 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₉ H ₁₈ - |
| 323 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₉ H ₁₈ - |
| 324 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | - CH(C ₈ H ₁₇)CH 2- |
| 325 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ - |
| 326 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ - |
| 327 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C ₂ H ₄ (CF ₂) ₈ C ₂ H ₄ - |
| 328 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C≡C- |
| 329 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -C≡C- |
| 330 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -C≡C- |
| 331 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 332 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 333 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 334 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 335 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 336 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₂ - 페닐- (CH ₂) ₂ - |
| 337 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |
| 338 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |
| 339 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |

[0439]

| | | | | | | | |
|-----|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|---|
| 340 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |
| 341 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |
| 342 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-(CH ₂) ₃ - 페닐- (CH ₂) ₃ - |
| 343 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-페닐- |
| 344 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,4-페닐- |
| 345 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,4-페닐- |
| 346 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-페닐- |
| 347 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -1,3-페닐- |
| 348 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -1,3-페닐- |
| 28 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -O- |
| 349 | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 메틸 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -O- |
| 350 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -O-Si(CH ₃) ₂ - O- |
| 351 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -O- Si(CH ₃)(Ph)- O- |
| 352 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -O-Si(CH ₃) ₂ - O- Si(CH ₃) ₂ - O- |
| 353 | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | 메틸 | 메틸 | R ⁸⁶ | -O-Si(CH ₃) ₂ - O-Si(CH ₃) ₂ - O- Si(CH ₃) ₂ - O- |
| 354 | 메틸 | -OSiMe ₃ | R ⁸⁶ | 메틸 | -OSiMe ₃ | R ⁸⁶ | -O- |
| 355 | 메틸 | 페닐 | R ⁸⁶ | 메틸 | 페닐 | R ⁸⁶ | -O- |
| 356 | i-프로필 | i-프로필 | R ⁸⁶ | i-프로필 | i-프로필 | R ⁸⁶ | -O- |
| 357 | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ | 시클로펜틸 | 시클로펜틸 | R ⁸⁶ | -O- |
| 358 | 페닐 | 페닐 | R ⁸⁶ | 페닐 | 페닐 | R ⁸⁶ | -O- |
| 359 | 페닐 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | 페닐 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -O- |
| 360 | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | R ⁸⁶ | -O- |

[0440]

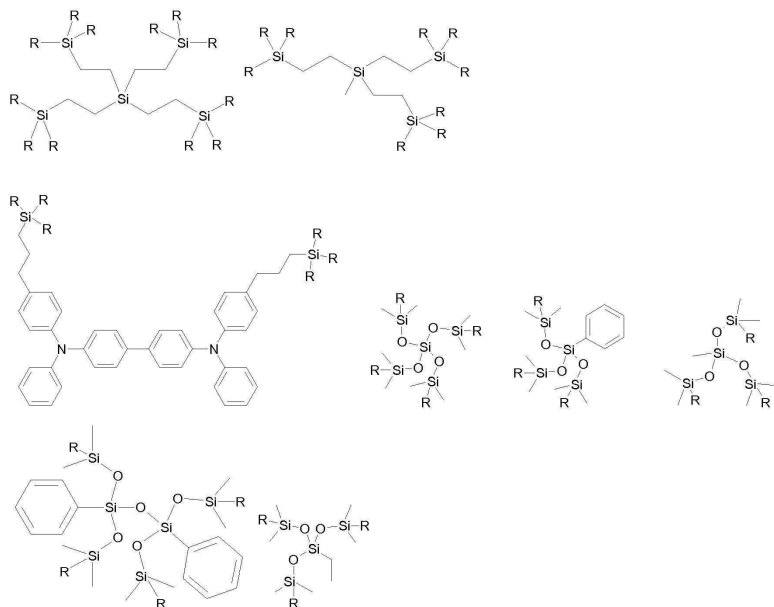


[0441]

상기 표에서, R⁸⁶은 이다.

[0442]

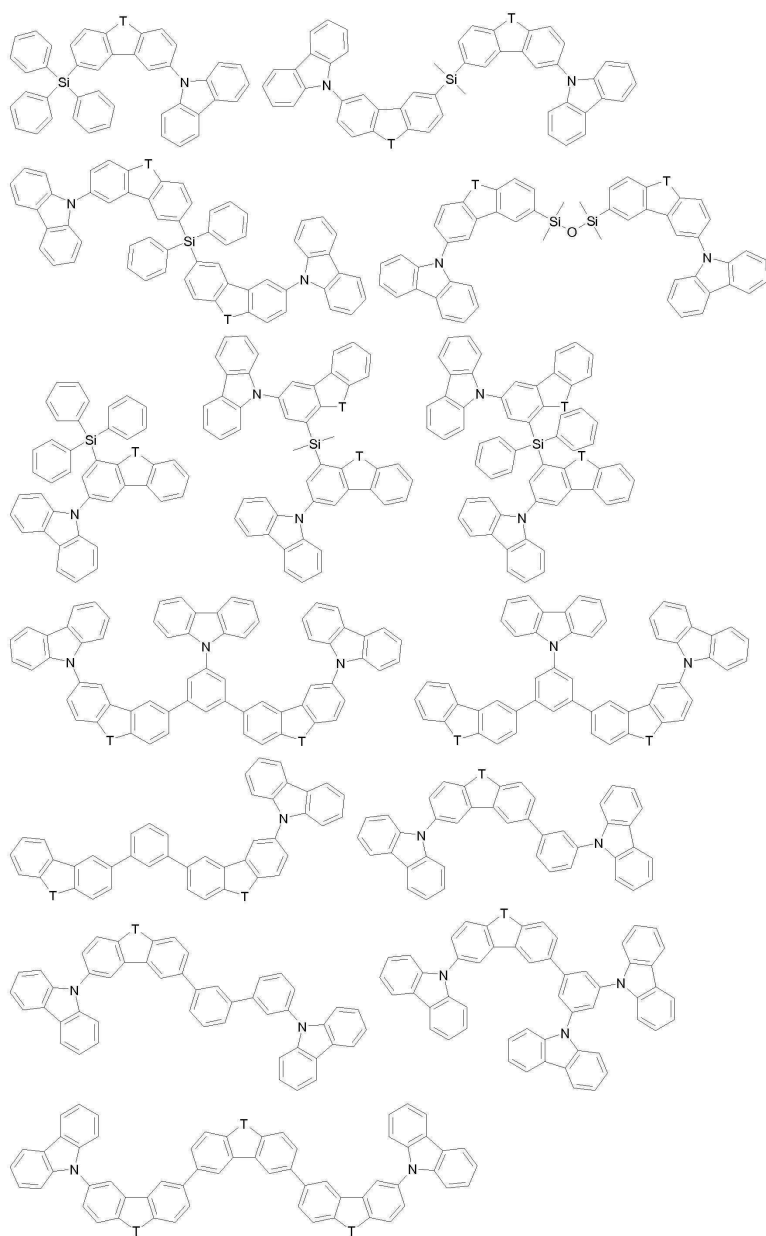
화학식 XI 및/또는 화학식 XI*의 추가로 적절한 화합물은 하기에 명시되어 있다. 여기서 R은 독립적으로 Me, 페닐 또는 R⁸⁶이고, 여기서 1종 이상의 R 라디칼은 R⁸⁶이다:



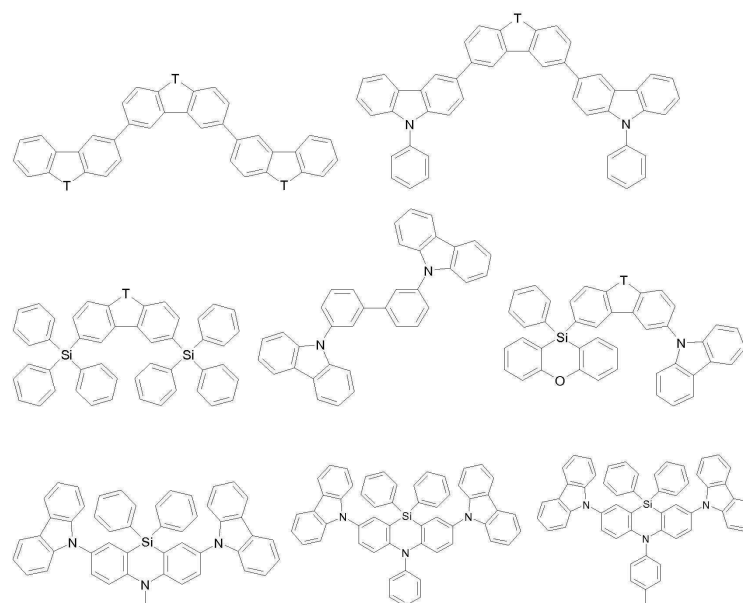
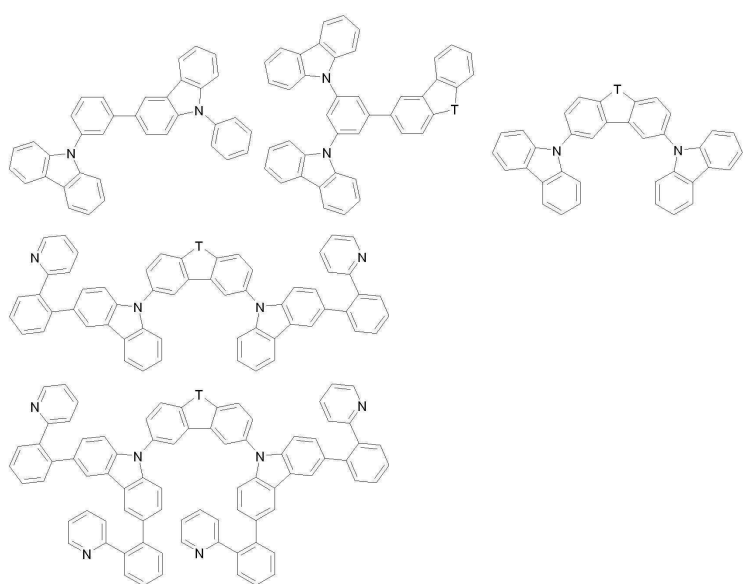
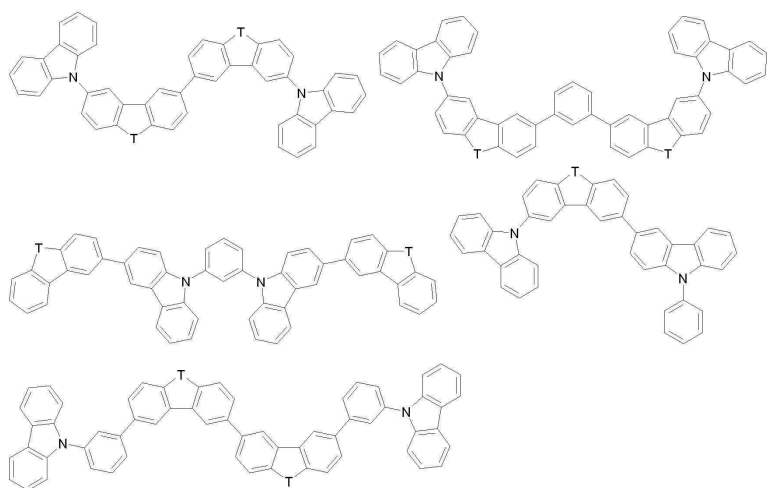
[0443]

[0444]

매우 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 1종 이상의 화학식 I의 금속-카르벤 착물뿐 아니라, 1종 이상의 화학식 X의 화합물을 포함하는 OLED에 관한 것이며, 이러한 경우에서 화학식 X의 화합물은 가장 바람직하게는 하기 명시된 화합물 중 1종 이상이다:



[0445]



[0446]

[0447]

[0448]

[0449]

전술한 화합물에서, T는 0 또는 S, 바람직하게는 0이다. 1개보다 많은 T가 분자에 존재할 경우, 모든 T 기는 동일한 정의를 갖는다.

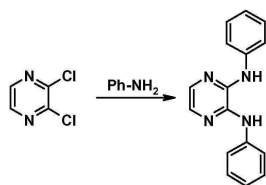
화학식 X의 화합물 이외에, 본 발명에 의하면, 1종 이상의 화학식 I의 금속-카르벤 착물과 함께 가교된 또는 중

합된 형태로 화학식 X에 기초한 반복 단위를 포함하는 가교된 또는 중합체 물질을 사용할 수 있다. 화학식 X의 화합물과 같이, 후자는 바람직하게는 매트릭스 물질로서 사용된다.

- [0450] 가교된 또는 중합체 물질은 유기 용매중에서의 우수한 용해도, 탁월한 막 형성 성질 및 비교적 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 게다가, 높은 전하 캐리어 이동도, 색 방출의 높은 안정도 및 해당 성분의 긴 작동 시간은 본 발명에 의한 가교된 또는 중합체 물질이 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용될 경우 관찰될 수 있다.
- [0451] 가교된 또는 중합체 물질은 열적 및 기계적으로 안정하며, 비교적 무결함이어서 코팅으로서 또는 얇은 필름에 특히 적절하다.
- [0452] 화학식 X에 기초한 반복 단위를 포함하는 가교된 또는 중합체 물질은 하기 단계 (a) 및 단계 (b)를 포함하는 방법에 의하여 생성될 수 있다:
- [0453] (a) $a'' R^{55}$ 라디칼 중 1종 이상 또는 $b' R^{56}$ 라디칼 중 1종 이상이 스페이서에 의하여 결합된 가교성 또는 중합성 기인 화학식 X의 가교성 또는 중합성 화합물의 제조 및
- [0454] (b) 단계 (a)로부터 얻은 화학식 X의 화합물의 가교 또는 중합.
- [0455] 가교된 또는 중합체 물질은 단독중합체일 수 있으며, 이는 전적으로 화학식 X의 단위가 가교된 또는 중합된 형태에 존재한다는 것을 의미한다. 이들은 또한 공중합체일 수 있으며, 이는 추가의 단량체가 화학식 X이 단위 이외에 예를 들면 가교된 또는 중합된 형태로 정공-전도 전자-전도성 성질을 갖는 단량체가 존재한다는 것을 의미한다.
- [0456] 본 발명의 OLED의 추가로 바람직한 실시양태에서, 이는 1종 이상의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물, 1종 이상의 화학식 X의 매트릭스 물질 및 임의로 1종 이상의 추가로 정공 수송 매트릭스 물질을 포함하는 발광층을 포함한다.
- [0457] 본 발명의 OLED는 전기발광이 유용한 모든 디바이스에 사용될 수 있다. 적절한 디바이스는 바람직하게는 정지 및 이동 영상 디스플레이 장치 및 조명 수단으로부터 선택된다. 그러므로, 본 발명은 또한 본 발명의 OLED를 포함하는, 정지 영상 디스플레이 장치 및 이동 영상 디스플레이 장치 및 조명 수단으로 이루어진 군으로부터 선택된 디바이스에 관한 것이다.
- [0458] 정지 영상 디스플레이 장치의 예로는 컴퓨터의 영상 디스플레이 장치, 텔레비전, 프린터에서의 영상 디스플레이 장치, 부속용 기기 및 광고 패널, 조명 및 정보 패널을 들 수 있다. 이동 영상 디스플레이 장치의 예로는 휴대폰, 랩탑, 디지털 카메라, mp-3 플레이어, 스마트폰, 자동차에서의 영상 디스플레이 장치 및, 버스 및 기차에서의 목적지 디스플레이를 들 수 있다.
- [0459] 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물은 추가로 역의 구조를 갖는 OLED에 사용될 수 있다. 이와 같은 역의 OLED에서, 본 발명의 착물은 차례로 바람직하게는 발광층에 사용된다. 본원에서 통상적으로 사용되는 역의 OLED 및 물질의 구조는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0460] 본 발명은 추가로 1종 이상의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물을 포함하는 백색광 OLED를 제공한다. 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 금속-카르벤 착물은 백색광 OLED에서 이미터 물질로서 사용된다. 화학식 I의 금속-카르벤 착물의 바람직한 실시양태는 상기에 명시되어 있다. 1종 이상의 화학식 I의 금속-카르벤 착물 이외에, 백색광 OLED는
- [0461] (i) 1종 이상의 화학식 X의 화합물(화학식 X의 화합물은 바람직하게는 매트릭스 물질로서 사용된다. 바람직한 화학식 X의 화합물은 명시되어 있음); 및/또는
- [0462] (ii) 1종 이상의 화학식 VII 및/또는 화학식 IX의 화합물(화학식 VII 및/또는 화학식 IX의 화합물은 바람직하게는 전자 수송 물질로서 사용된다. 바람직한 화학식 VII 및 화학식 IX의 화합물은 상기에 명시됨)을 포함할 수 있다.
- [0463] 백색광을 얻기 위하여, OLED는 스펙트럼의 전체 가시 범위를 착색시키는 광을 생성하여야만 한다. 그러나, 유기 이미터는 통상적으로 가시 스펙트럼의 제한된 부분에서만 방출된다, 즉 착색된다. 백색광은 각종 이미터의 조합에 의하여 생성될 수 있다. 통상적으로, 적색, 녹색 및 청색 이미터가 조합된다. 그러나, 종래 기술은 또한 백색광 OLED의 형성을 위한 기타의 방법, 예를 들면 3중 수확 접근법이 개시되어 있다. 백색광 OLED에 적절한 구조 또는 백색광 OLED의 형성 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

- [0464] 백색광 OLED의 하나의 실시양태에서, 수개의 염료는 OLED의 발광층에서 층층이 적층되어 조합된다(적층된 디바이스). 이는 모든 염료를 혼합하여 또는 상이하게 착색된 층의 직접 연속 연결에 의하여 달성될 수 있다. 용어 "적층된 OLED" 및 적절한 실시양태는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0465] 일반적으로, 그후 상이한 층은 애노드(2) 500 내지 5,000 Å(옹스트롬), 바람직하게는 1,000 내지 2,000 Å; 정공 수송층(3) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å의 두께를 가지며, 상이한 이미터의 혼합물을 포함하는 발광층(4): 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å 또는 연속하는 수개의 발광층, 상이한 이미터를 포함하는 각각의 개별적인 층(4a, b, c, ...): 각각 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 각각 50 내지 600 Å, 전자 수송층(5) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 캐소드(6) 200 내지 10,000 Å, 바람직하게는 300 내지 5,000 Å.
- [0466] 백색광 OLED의 추가의 실시양태에서, 수개의 상이한-착색 OLED는 서로 적층되어 있다(적층된 디바이스). 2개의 OLED의 적층의 경우, OLED, 소위 전하 생성층(CG층)을 사용한다. 이러한 CG층은 예를 들면 하나의 전기적 n-도핑된 및 하나의 전기적 p-도핑된 수송층으로부터 형성될 수 있다. 용어 "적층된 OLED" 및 적절한 실시양태는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0467] 일반적으로, 상이한 층은 하기의 두께를 갖는다: 애노드(2) 500 내지 5,000 Å(옹스트롬), 바람직하게는 1,000 내지 2,000 Å; 1차 정공 수송층(3) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 1차 발광층(4) 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 50 내지 600 Å, 1차 전자 수송층(5) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 전기적 n-도핑된 층 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 전기적 p-도핑된 층 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 2차 정공 수송층(3) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 2차 발광층(4) 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 50 내지 600 Å, 2차 전자 수송층(5) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 전기적 n-도핑된 층 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 전기적 p-도핑된 층 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 3차 정공 수송층(3) 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å까지, 3차 발광층(4) 10 내지 1,000 Å, 바람직하게는 50 내지 600 Å, 3차 전자 수송층(5) 50 내지 1,000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 캐소드(6) 200 내지 10,000 Å, 바람직하게는 300 내지 5,000 Å.
- [0468] 이와 같은 "적층된 디바이스 개념"의 추가의 실시양태에서, 또한 단 2개의 OLED를 적층시킬 수 있거나 또는 3개보다 많은 OLED를 적층시킬 수 있다.
- [0469] 백색광 OLED의 추가의 실시양태에서, 백색광 생성에 대하여 언급된 2가지의 개념을 또한 조합할 수 있다. 예를 들면 단색 OLED(예를 들면 청색)는 다중색 OLED(예를 들면 적색-녹색)로 적층될 수 있다. 2가지 개념의 추가의 조합은 상상 가능하며, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0470] 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물은 백색광 OLED에서 상기 언급된 층 중 임의의 것에 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 이는 OLED(들)의 1종 이상의 또는 모든 발광층(들)에 사용되며, 이 경우에서 본 발명의 금속-카르벤 착물의 구조는 착물의 용도의 기능에 따라 변경된다. 광 OLED(들)의 추가의 층에 적절한 그리고 바람직한 부품 또는 발광층(들)에서의 매트릭스 물질로서 적절한 물질 및 바람직한 매트릭스 물질도 마찬가지로 상기에 명시되어 있다.
- [0471] 본 발명은 또한 1종 이상의 본 발명의 화학식 I의 금속-카르벤 착물을 포함하는, 유기 전자 부품, 바람직하게는 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광기전력 전지(OPV), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 또는 발광 전기화학 전지(LEEC)에 관한 것이다.
- [0472] 실시예
- [0473] 하기의 실시예, 보다 특히 실시예에 기재된 방법, 물질, 조건, 공정 변수, 장치 등은 본 발명을 뒷받침하고자 하는 것이지만, 본 발명의 범위를 한정하여서는 안된다.
- [0474] 모든 실험은 보호 기체 대기 중에서 실시한다.
- [0475] 하기의 실시예에 언급된 비율(%) 및 비는 반대의 의미로 명시하지 않는 한 중량% 및 중량비이다.
- [0476] 실시예 1:

[0477] 2,3-비스(N-페닐아미노)피라진

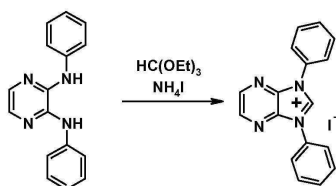


[0478]

[0479] 아닐린(35.3 ml, 376 mmol) 중의 2,3-디클로로피라진(10.0 g, 67 mmol)의 혼합물을 105℃에서 밤새 교반한다. 80℃로 냉각시킨 후, 물(100 ml)을 첨가한다. 혼합물을 50% 수산화나트륨 용액으로 pH 11로 조절하고, 디클로로메탄 및 에틸 아세테이트로 추출한다. 합한 유기상을 무수 상태로 농축시키고, 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, n-헥산/에틸 아세테이트 4:1)로 정제한다. 수율: 16.2 g(92%).

[0480] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6.27 (br s, 2H), 7.00 (m_c , 2H), 7.26-7.30 (m, 8H), 7.72 (s, 2H).

[0481] 요오드화1,3-디페닐피라진노이미다졸륨

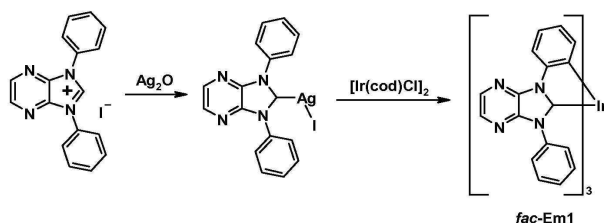


[0482]

[0483] 트리에틸 오르토포르메이트(100 ml) 중의 2,3-비스(N-페닐아미노)피라진(15.5 g, 59 mmol)의 혼합물을 요오드화암모늄(17.1 g, 118 mmol)과 혼합하고, 밤새 80℃에서 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 흡인으로 여과하고, 석유 에테르로 세정하고, 진공 건조 캐비닛에서 70℃에서 건조시킨다. 수율: 19.5 g(82%).

[0484] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 7.77 (m_c , 2H), 7.84 (m_c , 4H), 8.03-8.08 (m, 4H), 9.08 (s, 2H), 11.20 (s, 1H).

[0485] 착물 fac-Em1:



[0486]

[0487] 디옥산(95 ml) 중의 요오드화1,3-디페닐피라진노이미다졸륨(1.6 g, 4.0 mmol)의 현탁액을 분자체(14 g) 및 산화은(I)(742 mg, 3.2 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 그후, o-크실렌(130 ml) 중의 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(269 mg, 0.4 mmol)의 용액을 첨가한다. 혼합물을 밤새 환류 교반한다. 80℃로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과하고, o-크실렌으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 75℃에서 톨루엔(40 ml)에 용해시킨다. 용액을 농축시키고, 밤새 실온에서 정치시킨다. 침전물을 여과하고, 시클로헥산으로 세정하고, 진공 건조 캐비닛에서 65℃에서 건조시킨다. 수율: 0.8 g(95%).

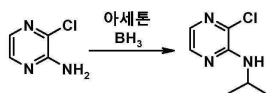
[0488] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz, 100℃): δ = 6.51-6.59 (m, 9H), 6.70 (m_c , 3H), 6.81 (m_c , 3H), 6.90 (br m, 6H), 7.09 (m_c , 3H), 8.16 (d, 3H), 8.42 (d, 3H), 8.66 (dd, 3H).

[0489] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0490] λ_{max} =474 nm, CIE: (0.16;0.24), QY=93%

[0491] 실시예 2:

[0492] 2-N-이소프로필아미노-3-클로로피라진

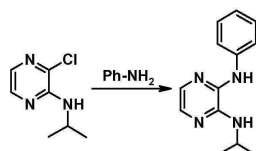


[0493]

[0494] 디클로로메탄(54 ml) 및 빙초산(27 ml) 중의 2-아미노-3-클로로피라진(2.7 g, 20.8 mmol)의 용액을 1℃에서 아세톤(4.1 ml, 56.3 mmol) 및 보란-디메틸 술피드 착물(2.2 ml, 22.9 mmol)와 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 보란-디메틸 술피드 착물의 2차 분획(0.8 ml)을 1℃에서 첨가하고, 혼합물을 다시 밤새 실온에서 교반한다. 마지막으로, 보란-디메틸 술피드 착물의 3차 분획(0.6 ml) 및 아세톤(1.0 ml)을 1℃에서 첨가하고, 혼합물을 다시 밤새 실온에서 교반한다. 용액을 <10℃에서 수성 암모니아(38 ml)로 pH 9로 조절한다. 유기상을 제거하고, 물로 세정한다. 황산나트륨상에서 건조시킨 후, 용액을 농축시키고, 밤새 정치시킨다. 형성된 침전물을 여과하고, 소량의 디클로로메탄으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 진공 건조 캐비닛에서 40℃에서 건조시킨다. 수율: 2.3 g(64%).

[0495] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.22 (d, 6H), 4.16 (sept, 1H), 5.00 (br s, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.88 (d, 1H).

[0496] 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피라진

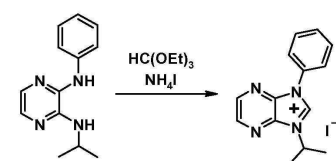


[0497]

[0498] 아닐린(9 ml, 99 mmol) 중의 2-이소프로필아미노-3-클로로피라진(5.1 g, 30 mmol)의 혼합물을 밤새 125℃에서 교반한다. 90℃로 냉각시킨 후, 물을 첨가한다. 실온에서 디클로로메탄을 첨가하고, 용액을 수성 암모니아로 pH 9로 조절한다. 유기상을 제거하고, 물로 세정하고, 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 톨루엔/에틸 아세테이트 8:1)로 정제한다. 수율: 4.6 g(68%).

[0499] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.23 (d, 6H), 4.15 (br s, 1H), 4.18 (sept, 1H), 5.95 (br s, 1H), 6.96-7.02 (m, 1H), 7.23-7.32 (m, 4H), 7.45 (d, 1H), 7.64 (d, 1H).

[0500] 요오드화 1-페닐-3-이소프로필피라진노이미다졸륨

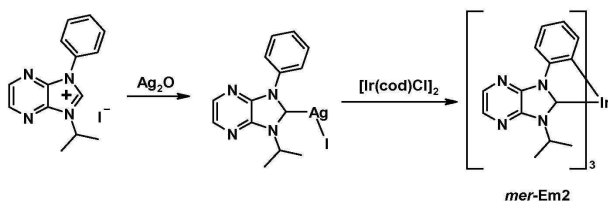


[0502] *

[0503] 트리에틸 오르토포르메이트(6 ml) 중의 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피라진(1.2 g, 5.2 mmol)의 혼합물을 요오드화암모늄(0.8 g, 5.7 mmol)과 혼합하고, 밤새 80℃에서 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 흡인으로 여과하고, 소량의 에탄올 및 석유 에테르로 세정하고, 진공 건조 캐비닛에서 50℃에서 건조시킨다. 수율: 1.1 g(60%).

[0504] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 1.76 (d, 6H), 5.23 (sept, 1H), 7.67-7.84 (m, 3H), 7.91-8.02 (m, 2H), 8.98 (d, 1H), 9.02 (d, 1H), 10.72 (s, 1H).

[0505] 착물 mer-Em2:



*

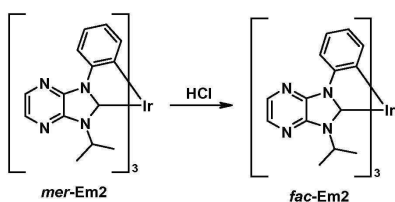
디옥산(8 ml) 중의 요오드화1-페닐-3-이소프로필피라지노이미다졸륨(166 mg, 0.48 mmol)의 현탁액을 분자체(1 g) 및 산화은(I)(89 mg, 0.38 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 클로로(1,5-시클로옥타디엔)-이리듐(I) 이량체(30 mg, 0.05 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 밤새 환류 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과하고, 디클로로메탄으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 톨루엔/에틸 아세테이트 4:1)로 정제한다. 수율: 65 mg (80%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 0.72 (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.87 (d, 3H), 1.36 (d, 3H), 1.45 (d, 3H), 1.77 (d, 3H), 4.37-4.53 (m, 2H), 4.65 (sept, 1H), 6.57 (dd, 1H), 6.65-6.74 (m, 3H), 6.94-7.24 (m, 5H), 8.17 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.33 (d, 1H), 8.60 (dd, 1H), 8.63 (dd, 1H), 8.67 (dd, 1H).

광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

λ_{max} =516 nm, CIE: (0.29;0.51), QY=66%

착물 fac-Em2:



부타논(70 ml) 중의 mer-Em2(720 mg, 0.80 mmol)의 용액을 염산(1 N, 10 ml)과 혼합하고, 밤새 환류하에 교반한다. 용액을 농축시키고, 디클로로메탄으로 회석하고, 물로 세정한다. 유기상을 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 톨루엔/에틸 아세테이트 10:1)로 정제한다. 수율: 327 mg (45%).

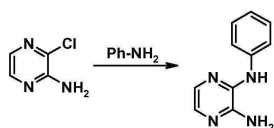
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 100°C): δ = 0.86 (d, 9H), 1.70 (d, 9H), 4.54 (sept, 3H), 6.36 (d, 3H), 6.64 (dd, 3H), 7.02 (dd, 3H), 8.17 (d, 3H), 8.28 (d, 3H), 8.60 (d, 3H).

광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

λ_{max} =474 nm, CIE: (0.16;0.27), QY=90%

실시예 3:

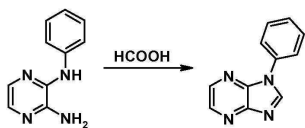
2-N-페닐아미노-3-아미노피라진



아닐린(12 ml, 131 mmol) 중의 2-아미노-3-클로로피라진(5.0 g, 39 mmol)의 혼합물을 밤새 100°C 에서 2회 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디클로로메탄(80 ml)으로 회석하고, 밤새 교반하고, 여과한다. 고체를 디클로로메탄(200 ml)에 용해시키고, 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정한다. 유기상을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 진공 건조 캐비닛에서 70°C 에서 건조시킨다. 수율: 5.3 g(74%).

[0522] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 4.43 (br s, 2H), 6.23 (br s, 1H), 7.03 (dd, 1H), 7.32 (dd, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.59 (d, 1H), 7.62 (d, 1H).

[0523] 1-페닐피라지노이미다졸

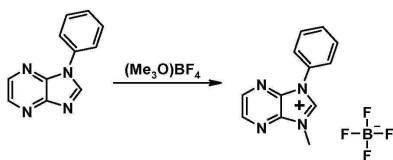


[0524]

[0525] 포름산(160 ml) 중의 2-N-페닐아미노-3-아미노피라진(5.3 g, 29 mmol)의 용액을 밤새 환류하에 교반한 후, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 디클로로메탄(100 ml) 중에서 취하고, 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정한다. 수성상을 디클로로메탄(2×50 ml)으로 추출하고, 합한 유기상을 무수 상태로 농축시킨다. 수율: 5.6 g(98%).

[0526] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7.49 (dd, 1H), 7.60 (dd, 2H), 7.76 (d, 2H), 8.39 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.63 (s, 1H).

[0527] 1-페닐-3-메틸피라지노이미다졸륨 테트라플루오로보레이트

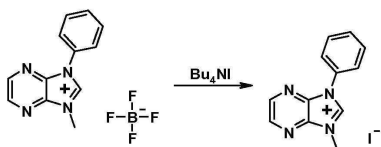


[0528]

[0529] 디클로로메탄(400 ml) 중의 1-페닐피라지노이미다졸(5.5 g, 28 mmol)의 용액을 트리메틸옥소늄 테트라플루오로보레이트(4.2 g, 28 mmol)와 혼합하고, 밤새 환류하에 교반한다. 침전물을 여과하고, 건조시킨다. 생성물은 약 75%의 순도로 얻는다. 수율: 7.3 g(87%).

[0530] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 4.19 (s, 3H), 7.71 (dd, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.91 (d, 2H), 8.99 (d, 1H), 9.04 (d, 1H), 10.70 (s, 1H).

[0531] 요오드화 1-페닐-3-메틸피라지노이미다졸륨

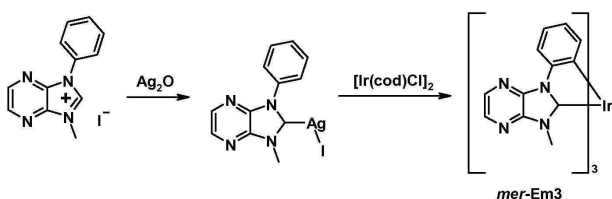


[0532]

[0533] 아세트니트릴(70 ml) 중의 1-페닐-3-메틸피라지노이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(7.3 g, 25 mmol, 순도: 75%)의 용액을 아세트니트릴(67 ml) 중의 요오드화테트라부틸암모늄(27.2 g, 74 mmol)의 용액과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 침전물을 흡인으로 여과하고, 석유 에테르로 세정한다. 생성물은 약 75%의 순도로 얻는다. 수율: 6.0 g(72%).

[0534] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 4.19 (s, 3H), 7.71 (dd, 1H), 7.78 (dd, 2H), 7.92 (d, 2H), 8.99 (d, 1H), 9.04 (d, 1H), 10.72 (s, 1H).

[0535] 착물 mer-Em3:



[0536]

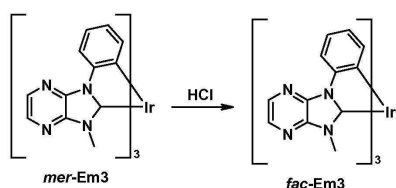
[0537] 디옥산(60 ml) 중의 요오드화1-페닐-3-메틸피라지노이미다졸륨(1.0 g, 2.3 mmol)의 현탁액을 분자체(8.4 g) 및 산화은(I)(0.4 g, 1.8 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. o-크실렌(83 ml) 중의 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(153 mg, 0.2 mmol)의 용액을 첨가하고, 혼합물을 밤새 환류하에 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과하고, 아세톤으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 디클로로메탄)로 정제한다. 수율: 44 mg (13%).

[0538] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 3.22 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 6.60 (dd, 1H), 6.70-6.78 (m, 3H), 6.87 (dd, 1H), 6.92 (dd, 1H), 7.01-7.10 (m, 3H), 8.22 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.36 (d, 1H), 8.60 (dd, 1H), 8.67 (dd, 1H), 8.68 (dd, 1H).

[0539] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0540] λ_{max} =515 nm, CIE: (0.29;0.50), QY=74%

[0541] 착물 fac-Em3:



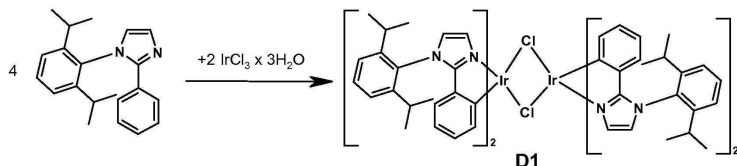
[0542]

[0543] 부타논 중의 mer-Em3의 용액을 염산과 혼합하고, 밤새 환류하에 교반한다. 용액을 농축시키고, 디클로로메탄으로 희석하고, 물로 세정한다. 유기상을 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제한다.

[0544] 실시예 4

[0545] μ -디클로로 이량체 D1:

[0546] N-(2,6-디이소프로필페닐)-2-페닐이미다졸은 W02006/121811의 실시예 14와 유사하게 합성한다.



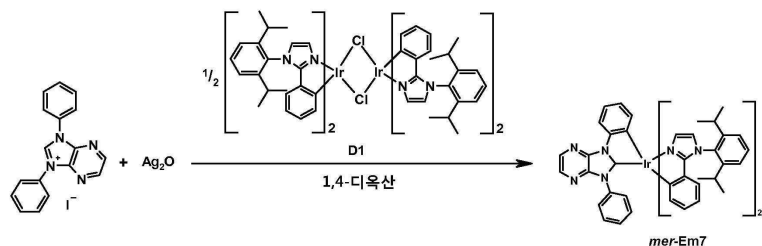
[0547]

[0548] 3.50 g(11.5 mmol)의 1-(2,6-디이소프로필페닐)-2-페닐-1H-이미다졸을 초기에 200 ml의 2-에톡시에탄올/물(비 3/1)로 채우고, 1.84 g(5.2 mmol)의 염화이리듐(III) 삼수화물과 혼합한다. 반응 혼합물을 18 시간 동안 환류 가열한다. 냉각후, 50 ml의 증류수를 첨가한다. 침전물을 여과하고, 증류수로 세정하고, 건조시킨다. 이는 3.50 g(80%)의 μ -디클로로 이량체 D1을 황색 분말로서 생성한다.

[0549] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz):

[0550] δ = 0.95 (d, 12H), 1.18 (d, 12H), 1.27 (d, 12H), 1.34 (d, 12H), 2.80-2.91 (m, 8H), 6.08 (d, 4H), 6.24 (d, 4H), 6.39 (pt, 4H), 6.53 (pt, 4H), 6.97 (d, 4H), 7.39-7.45 (m, 8H), 7.59 (t, 4H), 7.67 (d, 4H).

[0551] 착물 mer-Em7:



[0552]

[0553] 무수 디옥산(100 ml) 중의 요오드화1,3-디페닐피라지노이미다졸륨(0.5 g, 1.25 mmol)의 현탁액을 분자체(10 g) 및 산화은(I)(0.19 g, 0.81 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 그후, 디옥산(74 ml) 중의 클로로 이량체 D1(0.52 g, 0.31 mmol)의 용액을 적가한다. 그후, 혼합물을 환류하에 1 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에서 제거하고, 메탄올로 세정한 후, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 시클로헥산/아세톤=1/0.25)로 정제한다. 이는 0.40 g의 mer-Em7을 오렌지색 분말로서 생성한다(63%).

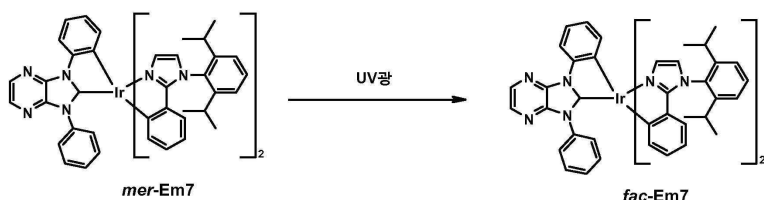
[0554] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0555] δ = 0.89 (d, 3H), 0.90 (d, 6H), 0.92 (d, 3H), 1.09 (d, 3H), 1.16 (d, 3H), 1.21 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 2.13 (sept, 1H), 2.66 (m, 2H), 2.73 (sept, 1H), 6.08-6.23 (m, 5H), 6.45-6.48 (m, 3H), 6.66 (d, 1H), 6.70-6.76 (m, 3H), 6.85-6.92 (m, 2H), 6.98 (m, 4H), 7.08-7.13 (m, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.50 (t, 1H), 7.55 (t, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.80 (d, 1H).

[0556] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0557] λ_{max} =565 nm, CIE: (0.44;0.49)

[0558] 착물 fac-Em7:

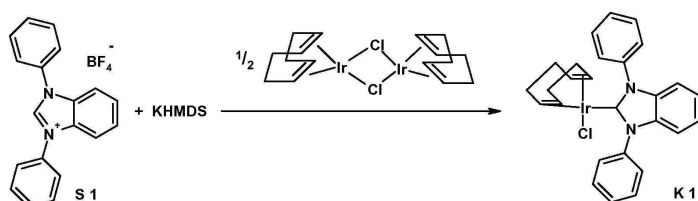


[0559]

[0560] 착물 fac-Em7(mer-Em7에 대한 이성체)은 3-메톡시프로피오니트릴 중의 mer-Em7의 용액을 흑색광 청색 램프[오스람(Osram), L18W/73, λ_{max} =370-380 nm]으로 조사한 후, 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 얻는다.

[0561] 실시예 5:

[0562] 착물 K1:



[0563]

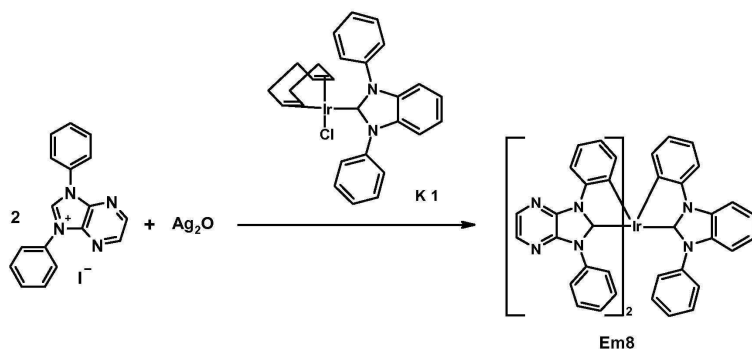
[0564] 5.00 g(14.0 mmol)의 벤즈이미다졸륨 염 S1을 80 ml의 무수 톨루엔에 현탁시키고, -8℃로 냉각시킨다. 그후, 28 ml의 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드(KHMDS, 톨루엔 중의 0.5M, 14.0 mmol)를 10 분 이내에 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, -78℃에서 15 분 이내에 120 ml 톨루엔 중의 4.70 g(7.0 mmol)의 $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ 의 용액에 적가한다. 반응 혼합물을 실온에서 1.5 시간 동안 교반한 후, 19 시간 동안 환

류 가열한다. 냉각후, 침전물을 여과하고, 톨루엔으로 세정한다. 합한 톨루엔 상을 무수 상태로 농축시키고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 염화메틸렌)로 정제한다. 이는 5.8 g(68%)의 K1을 황색 분말로서 생성한다.

[0566] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0567] δ = 1.17 (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 1.61 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 4.31 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.51 (m, 6H), 7.96 (m, 4H).

[0568] 착물 Em8:



[0569]

[0570] 무수 1,4-디옥산(140 ml) 중의 요오드화1,3-디페닐피라지노이미다졸륨(3.17 g, 7.92 mmol)의 현탁액을 분자체 (15 g) 및 산화은(I)(1.48 g, 6.34 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 그후, 무수 o-크실렌(200 ml) 중의 착물 K1(1.60 g, 2.64 mmol)의 용액을 적가한다. 그후, 혼합물을 환류하에 24 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 에틸 아세이트/시클로헥산=1/2)로 정제한다. 이는 0.80 g의 Em8(30%)을 생성한다.

[0571] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

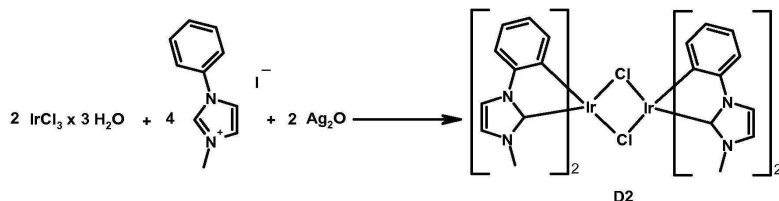
[0572] δ = 6.20-7.40 (매우 평편한 넓은 시그널, 8H), 6.26 (d, 1H), 6.36-6.42 (m, 3H), 6.59 (d, 1H), 6.66 (t, 2H), 6.76-6.85 (m, 6H), 7.06-7.17 (m, 4H), 7.29 (t, 1H), 7.33 (t, 1H), 8.01 (m, 2H), 8.04 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.27 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.70 (d, 1H), 8.77 (d, 1H).

[0573] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0574] λ_{max} =480 nm, CIE: (0.17;0.31)

[0575] 실시예 6:

[0576] 착물 D2:



[0577]

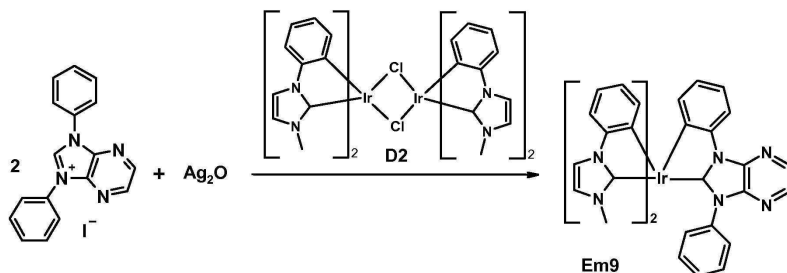
[0578] 4.29 g(18.5 mmol)의 산화은, 9.47 g(33.1 mmol)의 요오드화이미다졸륨 및 3.56 g(10.1 mmol)의 삼염화이리듐 삼수화물을 350 ml의 2-에톡시에탄올에 현탁시키고, 암실에서 120℃에서 15 시간 동안 교반한다. 그후, 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 염화메틸렌으로 추출한다. 추출물을 그의 부피의 1/4로 농축시키고, 메탄올과 혼합한다. 침전된 고체를 여과하고, 건조시킨다. 이는 1.7 g의 착물 D2 (31%)를 생성한다.

[0579] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0580] δ = 7.59 (d, 4H), 7.17 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 6.73 (pt, 4H), 6.45 (pt, 4H), 6.09 (d, 4H), 3.91 (s,

12H).

[0581] 착물 Em9:



[0582]

[0583] 무수 1,4-디옥산(35 ml) 중의 요오드화1,3-디페닐피라지노이미다졸륨(0.59 g, 1.48 mmol)의 현탁액을 분자체(5 g) 및 산화은(I)(0.28 g, 1.18 mmol)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 그후, 무수 o-크실렌(50 ml) 중의 착물 D2(0.40 g, 0.37 mmol)의 현탁액을 첨가한다. 그후, 혼합물을 환류하에 3.5 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 디클로로메탄)로 정제한다.

[0584] 이는 Em9의 각각의 2종의 상이한 이성체의 혼합물로서 0.11 g(20%, 오렌지색 분말, $R_f=0.39$, 20/80 이성체 혼합물)의 분획 1 및 0.23 g(40%, 황색 분말, $R_f=0.31$, 40/60 이성체 혼합물)의 분획 2를 생성한다.

[0585] 분획 1:

[0586] MS (Maldi):

[0587] $m/e=779$ ($M+H^+$)

[0588] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0589] $\lambda_{max}=547$ nm, CIE: (0.40;0.54)

[0590] 분획 2:

[0591] MS (Maldi):

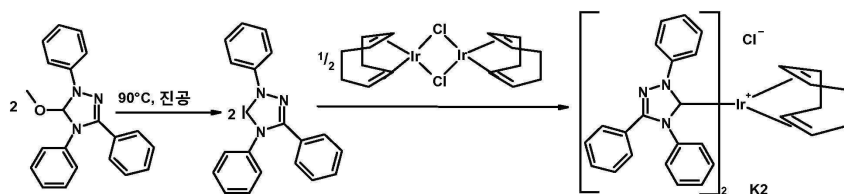
[0592] $m/e=779$ ($M+H^+$)

[0593] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0594] $\lambda_{max}=526$ nm, CIE: (0.33;0.55)

[0595] 실시예 7:

[0596] 착물 K2:



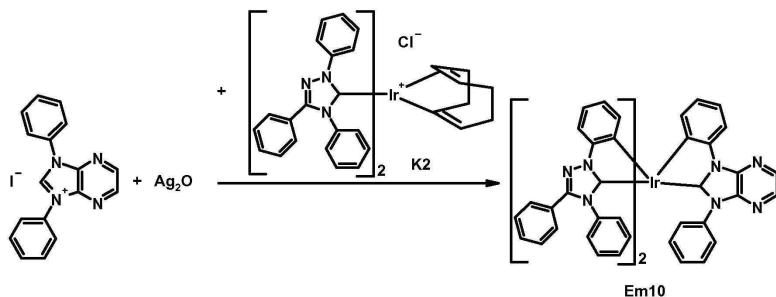
[0597]

[0598] 3.10 g(9.41 mmol)의 5-메톡시-1,3,4-트리페닐-4,5-디히드로-1H-[1,2,4]-트리아졸을 90°C로 감압(10^{-3} mbar)하에서 16 시간 동안 가열한다. 냉각후, 잔류물을 120 ml의 무수 톨루엔 중에서 취하고, 120 ml의 무수 톨루엔 중의 1.38 g(2.03 mmol)의 μ -클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체의 용액과 혼합한다. 반응 혼합물을 점진적으로 50°C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간 동안 교반한다. 냉각후, 오렌지색-적색 침전물을 여과하고, 톨루엔으로 세정하고, 건조시킨다. 이는 2.68 g의 K2(70%)를 생성한다.

[0599] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0600] δ = 1.19 (m, 2H), 1.29 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.26 (m, 2H), 2.77 (m, 2H), 4.95 (m, 2H), 7.25-7.44 (m, 26H), 7.82 (d, 4H).

[0602] *착물 Em10:

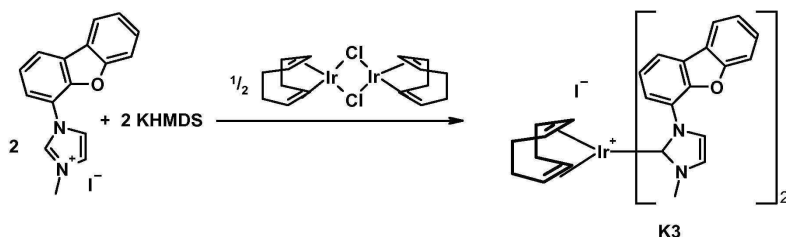


[0603]

[0604] 무수 디옥산(40 ml) 중의 0.5 g(1.25 mmol)의 요오드화1,3-디페닐피라지노이미다졸륨의 현탁액을 10 g의 분자체 및 0.22 g(0.95 mmol)의 산화은(I)과 혼합하고, 밤새 실온에서 교반한다. 그후, 0.94 g(1.01 mmol)의 착물 K2를 여러 부분으로 나누어 첨가한다. 반응 혼합물을 환류하에 밤새 가열한다. 냉각후, 침전물을 여과한다. 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/아세톤)로 정제하고, 소량의 메탄올로 세정한다. 이는 0.21 g의 이미터 Em10(20%)을 생성한다.

[0605] 실시예 8:

[0606] 착물 K3:



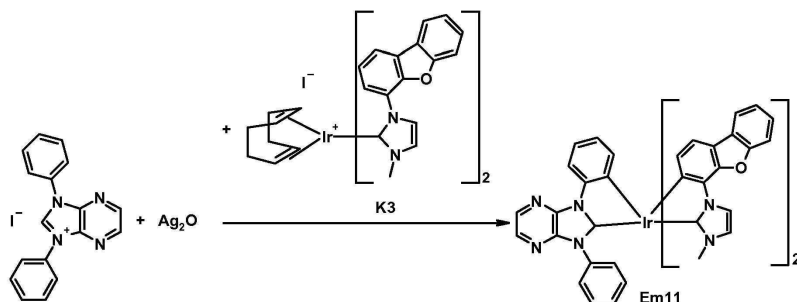
[0607]

[0608] 230 ml의 무수 톨루엔 중의 10.4 g(27.6 mmol)의 요오드화3-디벤조푸란-4-일-1-메틸-3H-이미다졸-1-륨을 실온에서 점진적으로 55.3 ml의 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드 용액(KHMDS, 톨루엔 중의 0.5M, 27.6 mmol)과 혼합하고, 1 시간 동안 교반한다. 그후, 230 ml의 무수 톨루엔 중의 4.68 g(6.9 mmol)의 μ -클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체의 용액을 적가한다. 반응 혼합물을 밤새 환류 가열한다. 냉각후, 침전물을 여과하고, 소량의 물로 세정하고, 에탄올로 추출한다. 추출물을 건조시켜 6.8 g의 K3(53%)를 오렌지색-적색 분말로서 얻는다.

[0609] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0610] δ = 1.49 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.16 (m, 2H), 3.29 (m, 2H), 4.85 (m, 2H), 6.53 (s, 2H), 6.93 (s, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.47-7.62 (m, 8H), 8.14 (d, 2H), 8.25 (d, 2H).

[0611] 착물 Em11:



[0612]

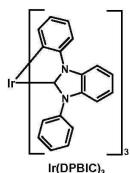
[0613] Em11은 Em10과 유사하게 합성한다.

[0614] 실시예 9:

[0615] OLED의 제조 - 다양한 이미터의 비교

[0616] 애노드로서 사용한 ITO 기판을 LCD 제조용 시판 세제[Deconex[®] 20NS 및 25ORGAN-ACID[®] 중화제]로 우선 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배쓰내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주입 성질을 개선시킨다. 그 다음, 플렉스코어(Plexcore)로부터의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

[0617] 그후, 하기에 명시된 유기 물질을 증착에 의하여 세정된 기판에 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 약 0.5-5 nm/min의 속도로 적용한다. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 45 nm인 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 35 nm는 MoO_x로 도핑 처리하여(CEm 및 fac-Em2를 갖는 다이오드의 경우 10% 및, fac-Em1을 갖는 다이오드의 경우 50%) 전도율을 개선시킨다.

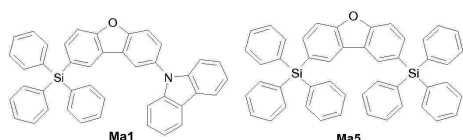


[0618]

[0619] (Ir(DPBIC)₃)의 제조의 경우, 출원 PCT/EP/04/09269에서의 Ir 착물(7)를 참조한다).

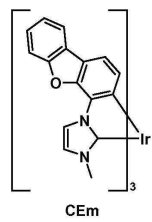
[0620] 그후, 이미터(CEm의 경우 10%, fac-Em1 및 fac-Em2의 경우 20%) 및 화합물 Ma1(90% 및 80% 각각)의 혼합물을 증착에 의하여 40 nm의 두께로 적용하고, 후자의 화합물은 매트릭스 물질로서 작용한다. 그후, 물질 Ma1(fac-Em1의 경우)은 증착에 의하여 5 nm의 두께로 적용하거나 또는 Ma5(Em1의 경우 5 nm, fac-Em2의 경우 10 nm)은 엑시톤 및 정공 차단체로서 적용한다.

[0621] Ma1의 합성은 W02010079051에 기재되어 있으며, Ma5의 합성은 W02009003898에 기재되어 있다.



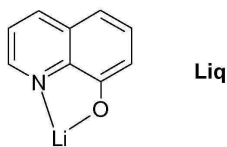
[0622]

[0623] 종래 기술의 비교용으로 사용한 이미터는 하기 CEm이다:



[0624]

[0625] 그 다음, 전자 수송체로서 Liq 및 BCP(2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)(fac-Em1의 경우 50:50, CEm 및 fac-Em2의 경우 0:100)의 혼합물을 증착에 의하여 fac-Em1의 경우 40 nm의 두께로, CEm 및 fac-Em2의 경우 30 nm의 두께로, fac-Em1의 경우 1.0 nm-두께의 liq 층, CEm 및 fac-Em2의 경우 0.7 nm LiF 층 및 마지막으로 100 nm-두께의 Al 전극로서 적용한다. 모든 성분은 불활성 질소 대기 중에서 유리 뚜껑에 접착체로 접착시킨다.



[0626]

[0627] OLED를 특성화하기 위하여, 전기발광 스펙트럼을 상이한 전류 및 전압에서 기록한다. 게다가, 전류-전압 특징은 방출되는 광 출력과 조합하여 측정한다. 광 출력은 측광계를 사용한 보정에 의하여 측광 변수로 전환시킬 수 있다. 다이오드의 수명 $t_{1/2}$ 은 휘도가 그의 초기값의 50%로 감소되었을 때 측정한 시간으로 정의한다. 수명 측정은 일정한 전류로 실시한다.

[0628] 전술한 OLED 구조체에서의 각종 이미터의 경우, 하기의 전기광학 데이터를 얻는다:

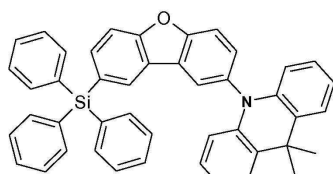
| 방출체 | CIE | lm/W @ 300nits | $t_{1/2}$ @ 300nits (CEm의 값에 대하여 정규화시킴) |
|---------|------------|-------------------|--|
| CEm | 0.15, 0.15 | 6.5 | 100% |
| fac-Em2 | 0.17, 0.30 | 6.4 | 714% |
| fac-Em1 | 0.17, 0.28 | 4.5 | 5300% |

[0629]

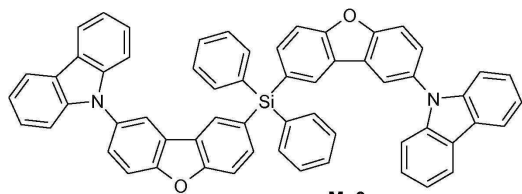
[0630] 실시예 10:

[0631] 매트릭스 물질의 영향(파트 1)

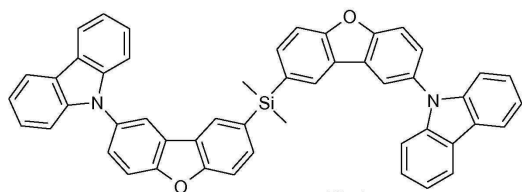
[0632] 실시예 9에 기재된 구조를 갖는 발광층을 변경시킨다. MoO_x의 도핑 레벨은 50%이다. 이미터 fac-Em1(20%) 및 각종 매트릭스 물질(80%)의 혼합물은 증착에 의하여 20 nm의 두께로 적용한다. 각각의 경우에서 사용한 정공/엑시톤 차단체(5 nm)는 매트릭스 물질이다. 사용한 전자 도체는 40 nm의 두께의 BCP 및 liq의 혼합물(50:50)이다. 사용한 전자 주입기는 liq(1 nm)이다. Ma1 이외에, 하기 물질을 사용한다:



Ma2



Ma3

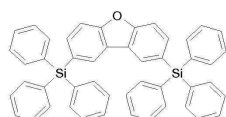


Ma4

[0633]

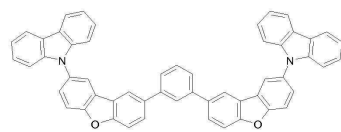
[0634]

Ma2, Ma3 및 Ma4의 합성은 W02010079051에 기재되어 있다.



Ma5

[0635]

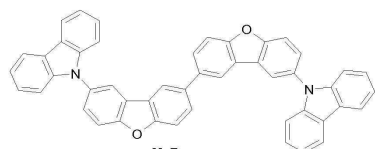


Ma6

[0636]

[0637]

Ma6은 당업자에게 공지된 방법에 의하여 생성될 수 있다. 9-(8-브로모-디벤조푸란-2-일)-9H-카르바졸 (W02010079051 참조)을 THF 중의 n-BuLi 및 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란과 반응시켜 9-[8-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)디벤조푸란-2-일]-9H-카르바졸(실시예 18의 단계 1과 유사함)을 생성한 후, 당업자에게 공지된 스즈키(Suzuki) 커플링으로 1,3-디요오도벤젠과 반응시켜 Ma6을 얻는다.



Ma7

[0638]

[0639]

Ma7의 합성은 실시예 19에 기재되어 있다.

[0640]

전술한 OLED 구조에서의 각종 매트릭스 물질의 경우, 하기 전기광학 데이터(Ma5의 값에 대하여 정규화시킴)를 얻는다:

| 매트릭스 | CIE | EQE @ 300nits | lm/W @ 300nits | 전압 @ 300nits |
|---------------------------------|------------|------------------|-------------------|--------------|
| Ma2 ^{a,b,c,d,e} | 0.17, 0.28 | 98% | 120% | 95% |
| Ma3 ^f | 0.17, 0.28 | 106% | 160% | 77% |
| Ma1 | 0.17, 0.26 | 119% | 164% | 80% |
| Ma4 ^{f,g} | 0.17, 0.28 | 109% | 176% | 72% |
| Ma5 | 0.16, 0.23 | 100% | 100% | 100% |
| Ma6 ^a | 0.17, 0.29 | 120% | 171% | 83% |
| Ma7 ^{a, f, h} | 0.17, 0.31 | 133% | 275% | 60% |

^a 10% MoO_x 도핑

^b 발광층 40 nm

^c 정공/엑시톤 차단체로서 Ma1 10 nm

^d 전자 도체: 20 nm BCP:Ma1 80:20

^e 전자 주입기: LiF (0.7 nm)

^f 도핑 레벨 70% 매트릭스 중의 30% 방출체

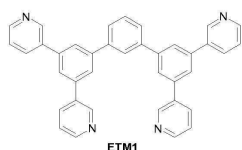
^g 전자 도체 층 35 nm

^h 정공/엑시톤 차단체 10 nm, 전자 도체 20 nm, 전자 주입기 CsF

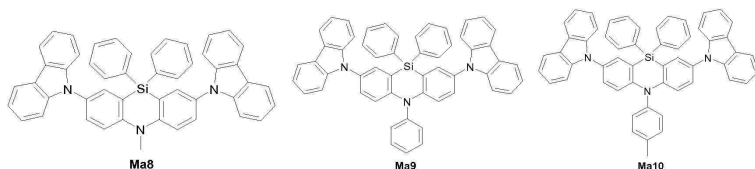
*

실시예 10a:

실시예 10에 기재된 구조를 갖는 발광층을 변경시킨다. 사용한 발광층은 fac-Em1(30%) 및 매트릭스(하기 표 참조, 70%)의 혼합물이다. 사용한 정공 도체 층은 40 nm의 Ir(DPBIC)₃의 층이며, 이의 처음 35 nm는 ReO₃(5%)로 도핑시킨다. 사용한 정공/엑시톤 차단체는 Ma7의 5 nm 층이다. 사용한 전자 도체는 liq 및 ETM1의 혼합물(50:50, 40 nm)이다. 사용한 전자 주입기는 4 nm 두께의 KF이다.



ETM1은 시판중이다.



Ma8, Ma9 및 Ma10의 합성은 JP2006083167에 기재되어 있다.

전술한 OLED 구조에서의 각종 매트릭스 물질의 경우, 하기의 전기광학 데이터(Ma8의 값에 대하여 정규화시킴)를 얻는다:

| 매트릭스 | CIE | EQE @ 300nits |
|-------------|------------|------------------|
| Ma8 | 0.18, 0.31 | 100% |
| Ma9 | 0.17, 0.30 | 145% |
| Ma10 | 0.17, 0.31 | 128% |
| Ma7* | 0.16, 0.26 | 154% |

*도핑 레벨 방출체 10%

실시예 10b

이미터 Em8을 갖는 다이오드는 실시예 10과 유사하게 구조된다. 정공 도체 층은 두께가 40 nm이다. Em8은 30%의

레벨로 Ma4로 도핑된다. 사용한 전자 도체 층은 40 nm의 두께의 ETM1이다. 사용한 전자 주입기는 KF(2 nm)이다.

[0653] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.19, 0.37을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.5 V이고, 발광 효율은 11 lm/W이다.

[0654] 실시예 10c

[0655] 다이오드는 Ma7에 대하여 실시예 10a와 유사하게 구조된다. 사용한 이미터는 fac-Em1 대신에 Em8이다.

[0656] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.17, 0.31을 나타낸다.

[0657] 실시예 10d

[0658] 다이오드는 Ma7에 대하여 실시예 10a와 유사하게 구조된다. 사용한 이미터는 fac-Em1 대신에 Em8이다. 매트릭스는 변경된다. 전술한 OLED 구조에서 각종 매트릭스 물질의 경우 하기의 전기광학 데이터(Ma10의 값에 대하여 정규화시킴)를 얻는다:

| 매트릭스 | CIE | EQE @ 300nits | lm/W @ 300nits | 전압 @ 300nits |
|-------------|------------|------------------|-------------------|--------------|
| Ma10 | 0.17, 0.32 | 100% | 100% | 100% |
| Ma8 | 0.17, 0.30 | 128% | 133% | 94% |
| Ma9 | 0.17, 0.30 | 149% | 156% | 92% |

[0659]

[0660] 실시예 10e

[0661] 다이오드는 실시예 10a와 유사하게 구조된다. 사용한 이미터는 fac-Em1 대신에 매트릭스 Ma4 (80%) 중의 도판트 농도 20%의 fac-Em12이다. 정공/엑시톤 차단체는 10 nm의 두께로 사용한다.

[0662] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.19, 0.36을 나타낸다. 300 cd/m²에서 전압은 4.0 V이고, 외부 양자 효율은 13%이다.

[0663] 실시예 10f

[0664] 다이오드는 실시예 10a와 유사하게 구조된다. 사용한 이미터는 fac-Em1 대신에 매트릭스 Ma4(80%) 중의 도판트 농도 20%의 fac-Em14이다. 정공/엑시톤 차단체는 10 nm의 두께로 사용된다.

[0665] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.20, 0.27을 나타낸다.

[0666] 실시예 10g

[0667] 다이오드는 실시예 10a와 유사하게 구조된다. 기관에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 45 nm인 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 35 nm는 MoO_x(10%)로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다. 정공/엑시톤 차단체는 10 nm의 두께로 적용한다. 사용한 이미터는 fac-Em1 대신에 매트릭스 Ma4(80%) 중의 도판트 농도 20%의 fac-Em13이다.

[0668] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.14, 0.22를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.7 V이다.

[0669] 실시예 10h

[0670] 다이오드는 실시예 10g와 유사하게 구조된다. 사용한 이미터는 매트릭스 Ma7(80%) 중의 도판트 농도 20%의 fac-Em13이다.

[0671] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.14, 0.22를 나타낸다. 300 cd/m²에서 전압은 3.6 V이고, 외부 양자 효율은 16%이다.

[0672] 실시예 11:

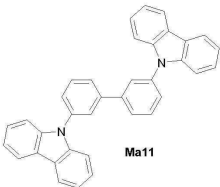
[0673] 매트릭스 물질의 영향(파트 2)

[0674] 실시예 10에 기재된 구조를 갖는 발광층을 변경시킨다. 이미터 fac-Em1(20%) 및 1개 또는 2개의 매트릭스 물질의 혼합물을 증착에 의하여 20 nm의 두께로 적용한다. 2개의 매트릭스 물질을 사용할 경우, 2개의 매트릭스 물질을 동일한 비로 사용한다. 각각의 경우에서 사용한 정공/엑시톤 차단체는 Ma1이다.

[0675] 하기 전기광학 데이터를 얻는다:

| 매트릭스 | CIE | 전압 @ 300nits (Ma1의 값에 대하여 정규화시킴) |
|-------------------------------|------------|-------------------------------------|
| Ma1 | 0.17, 0.26 | 100% |
| Ir(DPBIC) ₃ | 0.16, 0.24 | 83% |
| Ma1 + Ir(DPBIC) ₃ | 0.16, 0.23 | 77% |
| Ma11 | 0.17, 0.29 | 93% |
| Ma11 + Ir(DPBIC) ₃ | 0.16, 0.25 | 73% |

[0676]

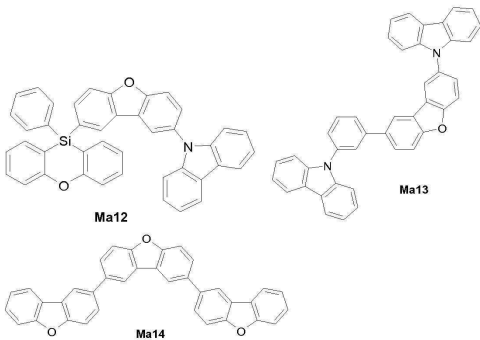


[0677]

[0678] Ma11은 시판중이다.

[0679] 실시예 11a:

[0680] 실시예 10a에서와 같은 구조. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(35%), fac-Eml(30%) 및 매트릭스(35%, 하기 표 참조)의 혼합물이다. 각각의 경우에서 사용한 정공/엑시톤 차단체는 매트릭스 물질이다.



[0681]

[0682] Ma13의 합성은 W02009008100에 기재되어 있다.

[0683] Ma12의 합성은 실시예 20에 기재되어 있으며, Ma14의 합성은 실시예 18에 기재되어 있다.

[0684] 전술한 OLED 구조에서의 각종 매트릭스 물질의 경우, 하기 전기광학 데이터(Ma9의 값에 대하여 정규화시킴)를 얻는다:

| 매트릭스 | CIE | EQE @ 300nits | lm/W @ 300nits | 전압 @ 300nits |
|-------------------|------------|---------------|----------------|--------------|
| Ma9* | 0.18, 0.32 | 100% | 100% | 100% |
| Ma7 | 0.18, 0.33 | 105% | 112% | 97% |
| Ma4 | 0.17, 0.32 | 102% | 107% | 94% |
| Ma12 ^a | 0.17, 0.30 | 117% | 124% | 91% |
| Ma13 | 0.17, 0.31 | 116% | 107% | 106% |
| Ma14 | 0.17, 0.31 | 104% | 121% | 86% |

*사용한 정공/엑시톤 차단체는 Ma7임

^a 전자 주입층 2 nm

[0685]

[0686] 실시예 11b

[0687] 실시예 10a에서와 같은 구조. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(45%), Em8(10%) 및 매트릭스(45%, 하기 표 참조)의 혼합물이다.

[0688] 상기 기재된 OLED 구조체에서의 각종 매트릭스 물질의 경우, 하기 전기광학 데이터(Ma9의 값에 대하여 정규화시킴)를 얻었다:

| 매트릭스 | CIE | EQE @ 300nits | lm/W @ 300nits | 전압 @ 300nits |
|-------------------------|------------|------------------|-------------------|--------------|
| Ma9* | 0.17, 0.31 | 100% | 100% | 100% |
| Ma4 | 0.17, 0.34 | 107% | 131% | 87% |
| Ma7 | 0.17, 0.35 | 106% | 129% | 87% |
| Ma13^a | 0.17, 0.32 | 93% | 118% | 79% |

*사용한 정공/엑시톤 차단체는 Ma7임

^a사용한 전자 주입기는 CsF (4 nm)임

[0689]

[0690] 실시예 11c

[0691] 실시예 11a에서와 같은 구조. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 40 nm의 두께의 Ir(DPBIC)₃이며, 처음 35 nm는 MoO_x(50%)로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(40%), fac-Em12(20%) 및 Ma4(40%)의 혼합물이다. 사용한 전자 도체 층은 40 nm의 두께의 ETM1:Liq(75:25)의 혼합물이다. 사용한 전자 주입기는 KF(2 nm)이다.

[0692] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.20, 0.40을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.0 V이고, 외부 양자 효율은 13%이다.

[0693] 실시예 11d

[0694] 실시예 11b에서와 같은 구조. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(45%), fac-Em14(10%) 및 Ma4(45%)의 혼합물이다.

[0695] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.26, 0.39를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.0 V이다.

[0696] 실시예 11e

[0697] 다이오드는 실시예 11a와 유사하게 구조된다. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 45 nm인 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 35 nm는 MoO_x(10%)로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다. 사용한 정공/엑시톤 차단체는 Ma7(5 nm)이다. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(40%), fac-Em13(30%) 및 Ma4(30%)의 혼합물이다.

[0698] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.15, 0.26을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.4 V이다.

[0699] 실시예 11f

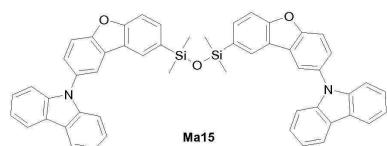
[0700] 다이오드는 실시예 11a와 유사하게 구조된다. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 45 nm인 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 35 nm는 MoO_x(10%)로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다. 정공/엑시톤 차단체는 10 nm의 두께로 적용된다. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(40%), fac-Em13(30%) 및 Ma7(30%)의 혼합물이다.

[0701] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.14, 0.25를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 15%이다.

[0702] 실시예 11g

[0703] 다이오드는 실시예 11a와 유사하게 구조된다. 사용한 발광층은 Ir(DPBIC)₃(40%), fac-Em13(30%) 및 Ma15(30%)의 혼합물이다.

[0704] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.14, 0.23을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 17%이다.



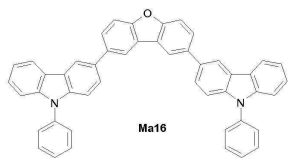
[0705]

[0706] Ma15의 합성은 W02010079051에 기재되어 있다.

[0707] 실시예 11h

[0708] 다이오드는 Ma12의 경우 실시예 11a와 유사하게 구조된다. Ma12 대신에, Ma16(JP2009267255에서의 합성 참조)을 사용한다.

[0709] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.18, 0.34를 나타내며, 전압은 300 cd/m²에서 3.3 V이다.



[0710]

[0711] 실시예 11i:

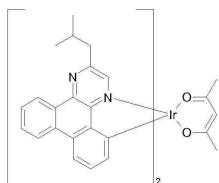
[0712] 백색광 다이오드

[0713] 애노드로서 사용한 ITO 기판은 LCD 제조용 시판 세제(Deconex[®] 20NS, 및 25ORGAN-ACID[®] 중화제)로 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배쓰내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주입 성질을 개선시킨다. 그 다음, 플렉스코어로부터의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

[0714] 층상 백색광(실시예 11ia):

[0715] 정공 주입층 이후에, 하기 명시한 유기 물질을 세정된 기판에 증착에 의하여 약 0.5-5 nm/min의 속도로 약 10⁻⁷-10⁻⁹ mbar에서 적용한다. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 20 nm의 두께의 Ir(DPBC)₃이고, 우선 10 nm를 10% MoO_x로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다.

[0716] 그후, 10% 이미터 Red1 및 90%의 화합물 Ma7의 혼합물을 증착에 의하여 6 nm의 두께로 적용시키고, 후자의 화합물은 매트릭스 물질로서 작용한다. 추가의 구조체 11ib에서, 전술한 혼합물은 10% 이미터 Red1, 60%의 매트릭스 Ma7 및 30%의 매트릭스 Ir(DPBIC)₃의 혼합물로 대체된다.



Rot1 (합성의 경우 실시예 21 참조)

[0717]

[0718] 그후, 물질 fac-Em1, Ma7 및 Ir(DPBIC)₃의 혼합물을 증착에 의하여 30 nm의 층 두께로 적용한다. 혼합비는 40% 이미터 fac-Em1, 30%의 매트릭스 Ma7 및 30%의 2차 매트릭스 Ir(DPBIC)₃이다. 그후, 물질 Ma7을 10 nm의 층 두께로 정공 및 엑시톤 차단체로서 적용한다. 사용한 차후의 전자 도체 층은 30 nm 층 두께인 Cs₂CO₃-도핑된 BCP 층이다. 두께 100 nm의 알루미늄 캐소드는 다이오드를 생성한다.

[0719] 모든 부품은 불활성 질소 대기 중에서 유리 뚜껑에 접착제로 접착된다.

[0720] 적층 백색광(실시예 11ic):

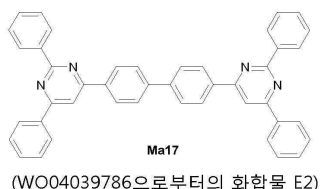
[0721] 정공 주입층 이후에, 하기에 명시한 유기 물질을 증착에 의하여 깨끗한 기판에 약 0.5-5 nm/min의 속도로 약 10⁻⁷-10⁻⁹ mbar에서 적용한다. 기판에 적용된 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 20 nm의 두께의 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 10 nm를 10% MoO_x로 도핑시켜 전도율을 개선시킨다.

[0722] 그후, 물질 fac-Em1, Ma1 및 Ir(DPBIC)₃의 혼합물을 증착에 의하여 20 nm의 두께로 적용한다. 혼합비는 30% 이

미터 fac-Em1, 40%의 매트릭스 Ma1 및 30%의 매트릭스 Ir(DPBIC)₃이다. 그후, 10 nm의 Ma1의 순수한 층을 엑시톤 및 정공 차단체로서 적용한다.

[0723] Cs₂CO₃로 도핑된 20 nm의 BCP 및, 10% MoO_x로 도핑된 60 nm의 Ir(DPBIC)₃(90 nm의 Ir(DPBIC)₃를 갖는 추가의 구조체 11id에서)의 추가의 조합은 전하 생성층으로서 작용한다.

[0724] 그후, 정공 도체 및 엑시톤 차단체로서 Ir(DPBIC)₃를 10 nm 두께의 기판에 적용한다. 그후, 물질 Red1, NPD 및 Ma17의 혼합물을 20 nm의 두께로 적용한다. 혼합비는 10% 이미터 Red1, 40%의 매트릭스 NPD 및 50%의 2차 매트릭스 Ma17이다.



[0725]

[0726] 그후, 10 nm의 BA1q의 순수한 층을 엑시톤 및 정공 차단체로서 적용한다.

[0727] 사용한 차후의 전자 도체 층은 층 두께가 50 nm인 Cs₂CO₃-도핑된 BCP 층이다. 두께가 100 nm인 알루미늄 캐소드는 다이오드를 생성한다.

[0728] 모든 부품은 불활성 질소 대기 중에서 유리 뚜껑에 접착제로 접착된다.

[0729] OLED를 특성화하기 위하여, 전기발광 스펙트럼을 상이한 전류 및 전압에서 기록한다. 게다가, 전류-전압 특징은 방출된 광 출력과 조합하여 측정한다. 광 출력은 측광계를 사용한 보정에 의하여 측광 변수로 전환시킬 수 있다.

[0730] 백색광 OLED의 2종의 작업예의 경우, 하기 전기광학 데이터를 얻는다:

| 실시예 | CIE | lm/W @ 1000nits | EQE* @ 1000nits |
|------|------------|--------------------|-----------------|
| 11ia | 0.33, 0.36 | 14.8 lm/W | 13.8 % |
| 11ib | 0.29, 0.36 | 16.4 lm/W | 12.9 % |
| 11ic | 0.3, 0.3 | 18.5 lm/W | 30.0 % |
| 11id | 0.35, 0.37 | 21.5 lm/W | 29.3 % |

*EQE - 외부 양자 효율. 정방향으로 측정하여 람베르시안 광 강도 분포를 추정함

[0731]

[0732] 실시예 11j: 액체-처리한 발광층

[0733] 애노드로서 사용한 ITO 기판을 우선 LCD 제조용 시판 세제(Deconex[®] 20NS, 및 25ORGANO-ACID[®] 중화제)로 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배쓰내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주입 성질을 개선시킨다. 그 다음, 플렉스코어로부터의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

[0734] 그후, 정공 도체 및 엑시톤 차단체 Ir(DPBIC)₃를 액체상으로부터 적용한다. 이를 위하여, THF 중의 Ir(DPBIC)₃의 용액을 10 mg/ml의 농도로 분당 5,000 회전(rpm)으로 방적 처리한다(스핀-코팅).

[0735] 그후, 이미터 fac-Em1 및 호스트 Ma7로 이루어진 발광층은 마찬가지로 액체 상으로부터 적용한다. 이를 위하여, 염화메틸렌 중의 fac-Em1 및 Ma7의 용액을 10 mg/ml의 농도로 5,000 rpm의 속도로 방적 처리한다. 이미터 및 호스트 사이의 고체의 중량비는 30:70이다.

[0736] 그후, 하기에 언급한 유기 물질을 증착에 의하여 감압하에서 약 0.5-5 nm/min의 속도로 약 10⁻⁷-10⁻⁹ mbar에서 이미 존재하는 층에 적용한다.

[0737] 우선, 10 nm의 순수한 Ma7을 증착에 의하여 엑시톤 차단체로서 적용한다. 그후, 전자 도체 ETM1:Liq(50:50)를 증착에 의하여 20 nm의 층 두께로 적용한다.

[0738] 그후에 전자 주입기에는 1 nm의 CsF이 따르며, 100 nm의 알루미늄이 캐소드로서 적용된다. 부품은 불활성 질소 대기 중에서 유리 뚜껑에 접착제로 접착되고, 색 좌표 CIE x=0.20, y=0.35를 나타낸다.

[0739] 실시예 12:

[0740] 혼합된 전자 도체 층의 영향

[0741] fac-Em1의 경우 실시예 9에 기재된 구조체를 갖는 전자 수송층을 변경시킨다. 하기의 전기광학 데이터를 얻는다:

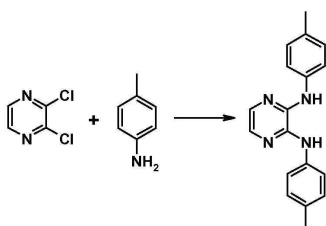
| 전자 도체 (20 nm) | CIE | lm/W @ 300nits | t _{1/2} @ 300 nits (BCP의 값에 대하여 정규화시킴) |
|------------------|------------|-------------------|--|
| BCP | 0.16, 0.22 | 3.2 | 100% |
| BCP:Liq 50% | 0.17, 0.26 | 9.0 | 2780% |

[0742]

[0743] 실시예 13:

[0744] 이미터 Em12:

[0745] 2,3-비스-(N-4'-메틸페닐아미노)피라진

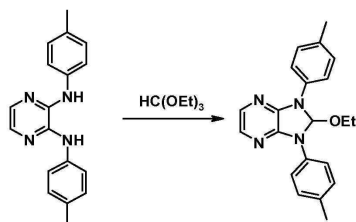


[0746]

[0747] p-톨루이딘(21.2 g, 198 mmol) 중의 2,3-디클로로피라진(13.4 g, 90 mmol)의 혼합물을 110℃에서 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디클로로메탄(200 ml)에서 취하고, 25% 수산화나트륨 용액과 함께 진탕시켜 추출한다. 합한 유기상을 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 석유 에테르와 함께 교반하고, 흡인으로 여과하고, 시클로헥산으로 세정한다. 수율: 15.7 g(60%).

[0748] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 2.30 (s, 6H), 6.24 (br s, 2H), 7.10 (d, 4H), 7.18 (d, 4H), 7.67 (s, 2H).

[0749] 2-에톡시-1,3-비스(4'-메틸페닐)피라진노이미다졸린

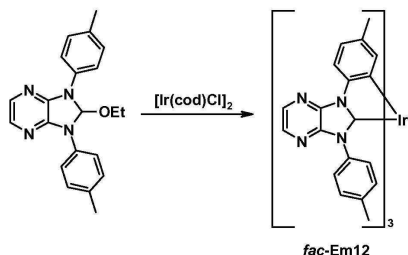


[0750]

[0751] 트리에틸 오르토포르메이트(65 ml) 중의 2,3-비스(N-4'-메틸페닐아미노)피라진(4.0 g, 14 mmol)의 혼합물을 75℃에서 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하고, 여과액을 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 메틸 tert-부틸 에테르로부터 재결정시킨다. 수율: 3.3 g(70%).

[0752] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.99 (t, 3H), 2.32 (s, 6H), 3.24 (q, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.21 (d, 4H), 7.42 (s, 2H), 7.85 (d, 4H).

[0753] 착물 fac-Em12:



[0754]

[0755] o-크실렌(60 ml) 중의 2-에톡시-1,3-비스(4'-메틸페닐)피라지노이미다졸린 (3.5 g, 10 mmol)의 용액을 3Å 분자체(6 g) 및 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(672 mg, 1.0 mmol)와 혼합한다. 혼합물을 115℃에서 밤새 교반한다. 80℃로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과하고, 디클로로메탄으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 따뜻한 이소프로판올로 세정한다. 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 톨루엔→디클로로메탄)로 정제한다. 수율: 0.8 g(37%).

[0756] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.85 (s, 9H), 2.06 (s, 9H), 6.44 (s, 3H), 6.91 (d, 3H), 7.97 (d, 3H), 8.27 (d, 3H), 8.56 (d, 3H). 비-시클로메탈레이트화 톨릴 고리 중 12개의 양성자는 방향족 계의 회전으로 인하여 실온에서 방향족 부위에서의 매우 넓은 전개로서만 식별 가능하다.

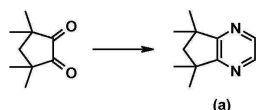
[0757] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0758] λ_{max} =485 nm, CIE: (0.18;0.36), QY=85%

[0759] 실시예 14:

[0760] 이미터 Em13:

[0761] 피라진 화합물(a)

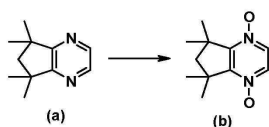


[0762]

[0763] 에탄올(1.45 l) 중의 3,3,5,5-테트라메틸시클로펜탄-1,2-디온(합성의 경우 문헌[T. Laitalainen, *Finn. Chem. Lett.* 1982, 10]을 참조함)(30.5 g, 188 mmol) 및 에틸렌디아민(15.9 ml, 235 mmol)의 혼합물을 환류하에 밤새 교반한다. 45℃로 냉각시킨 후, 산화망간(IV)(36.0 g, 414 mmol) 및 수산화칼륨(11.6 g, 207 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 환류하에 5 시간 동안 교반한다. 70℃로 냉각시킨 후, 혼합물을 여과하고, 여과액을 10% 염산으로 실온에서 중화시킨다. 현탁액을 여과하고, 여과액을 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 디클로로메탄을 사용하는 실리카 겔로 컬럼 여과한다. 수율: 22.7 g(69%).

[0764] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.33 (s, 12H), 1.98 (s, 2H), 8.30 (s, 2H).

[0765] 피라진 화합물(b)

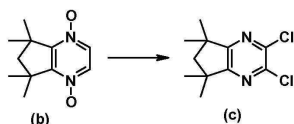


[0766]

[0767] 피라진 화합물(a)(18.1 g, 98 mmol) 및 물(750 ml)의 혼합물을 과옥소모노황산칼륨[옥손(Oxone), 144 g, 234 mmol]과 혼합하고, 50℃에서 밤새 교반한다. 수성상을 디클로로메탄으로 추출하고, 물로 2회 세정하고, 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 수율: 17.0 g(84%).

[0768] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.51 (s, 12H), 1.97 (s, 2H), 7.78 (s, 2H).

[0769] 피라진 화합물(c)

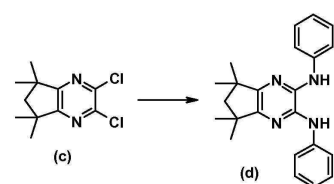


[0770]

[0771] 염화포스포릴(325 ml) 중의 피라진 화합물(b)(18.3 g, 83 mmol)의 혼합물을 환류하에 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 용액을 빙수물(5 l) 및 디클로로메탄(1.5 l)의 혼합물에 조심스럽게 적가한다. 진한 수산화나트륨 용액으로 중화시킨 후, 유기상을 제거하고, 물로 3회 세정하고, 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 이는 생성물(약 80%) 및 일염소화 부산물(약 20%)의 혼합물을 제공하며, 이는 추가로 워크업 없이 사용한다. 순수한 생성물은 석유 에테르 중에서 교반하여 얻을 수 있다. 총 수율: 19.2 g(94%).

[0772] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.29 (s, 12H), 1.99 (s, 2H).

[0773] 피라진 화합물(d)

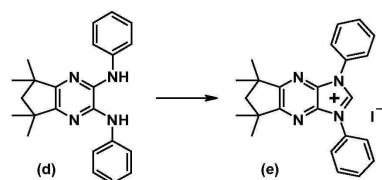


[0774]

[0775] o-크실렌(65 ml) 중의 피라진 화합물(c)(5.5 g, 22 mmol) 및 아닐린(24.6 ml, 270 mmol)의 혼합물을 150°C에서 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전물을 흡인으로 여과하고, 톨루엔으로 세정한다. 합한 여과액을 실리카 겔의 존재하에서 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 시클로헥산 및 에틸 아세테이트의 혼합물을 사용하는 실리카 겔을 통하여 여과하고, 여과액을 무수 상태로 농축시킨다. 수율: 6.6 g(81%).

[0776] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.28 (s, 12H), 1.95 (s, 2H), 6.25 (br s, 2H), 6.90-6.95 (m, 2H), 7.21-7.27 (m, 8H).

[0777] 피라진 화합물(e)

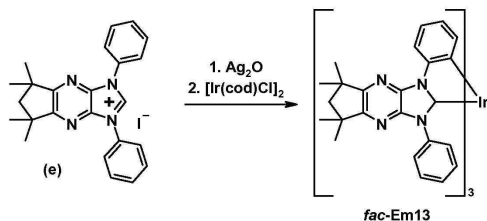


[0778]

[0779] 트리에틸 오르토포르메이트(3.5 ml) 중의 피라진 화합물(d)(0.50 g, 0.7 mmol)의 혼합물을 요오드화암모늄(0.31 g, 2.1 mmol)과 혼합하고, 85°C에서 2 시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 흡인으로 여과하고, 트리에틸 오르토포르메이트, 저온 에탄올 및 n-헵탄으로 세정하고, 진공 건조 캐비넷에서 65°C에서 건조시킨다. 수율: 0.16 g(46%).

[0780] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 1.41 (s, 12H), 2.19 (s, 2H), 7.74 (dd, 2H), 7.82 (dd, 4H), 8.01 (d, 4H), 10.98 (s, 1H).

[0781] 착물 fac-Em13:



[0782]

[0783] 디옥산(60 ml) 중의 피라진 화합물(e)(1.1 g, 2.1 mmol)의 현탁액을 4Å 분자체(11 g) 및 산화은(I)(0.5 g, 2.1 mmol)과 혼합하고, 실온에서 밤새 교반한다. 그후, o-크실렌(75 ml) 중의 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(142 mg, 0.2 mmol)의 용액을 첨가한다. 혼합물을 밤새 환류 교반한다. 80℃로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과한다. 여과액을 회전 증발기상에서 약 60 ml의 부피로 농축시키고, 밤새 정치시킨다. 침전물을 여과하고, 톨루엔 및 n-헥산으로 세정하고, 진공 건조 캐비닛에서 85℃에서 건조시킨다. 수율: 0.3 g(57%).

[0784] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.15 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 1.59 (s, 9H), 2.11 (m_c , 6H), 6.67 (d, 3H), 6.73 (dd, 3H), 6.79 (dd, 3H), 7.14 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H). 비-시클로메탈레이트화 페닐 고리의 15개의 양성자 중 12개는 방향족 계의 회전으로 인하여 실온에서 방향족 부위에서의 매우 넓은 전개로서만 식별 가능하다.

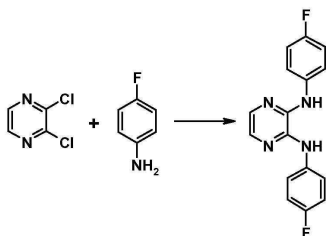
[0785] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0786] λ_{max} =474 nm, CIE: (0.14;0.24), QY=91%

[0787] 실시예 15:

[0788] 이미터 Em14:

[0789] 2,3-비스(N-4'-플루오로페닐아미노)피라진

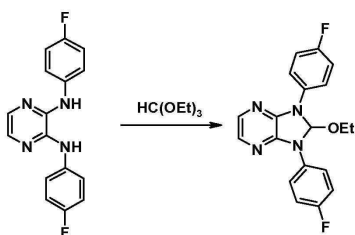


[0790]

[0791] o-크실렌(100 ml) 중의 2,3-디클로로피라진(8.6 g, 58 mmol) 및 4-플루오로아닐린(66.3 g, 148 mmol)의 혼합물을 130℃에서 밤새 및 140℃에서 4 시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 디클로로메탄(300 ml), 물(100 ml) 및 암모니아(물 중의 25%, 100 ml) 중에서 취한다. 유기상을 제거하고, 물로 2회 세정하고, 황산나트륨상에서 건조시키고, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 석유 에테르와 함께 교반하고, 흡인으로 여과하고, 메틸 tert-부틸 에테르로 세정한다. 수율: 12.7 g(73%).

[0792] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6.30 (br s, 2H), 7.03 (dd, 4H), 7.31 (dd, 4H), 7.72 (s, 2H).

[0793] 2-에톡시-1,3-비스(4'-플루오로페닐)피라진노이미다졸린



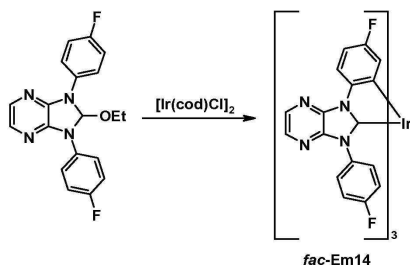
[0794]

[0795] 트리에틸 오르토포르메이트(36 ml) 중의 2,3-비스(N-4'-플루오로페닐아미노)피라진(1.2 g, 4 mmol)의 혼합물을

황산나트륨(4.7 g) 및 5Å 분자체(4.7 g)와 혼합하고, 100℃에서 24 시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 황산나트륨 및 탈지면을 통하여 여과하고, 메틸 tert-부틸 에테르로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 n-헵탄과 함께 교반하고, 흡인으로 여과한다. 수율: 0.6 g(42%).

[0796] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.01 (t, 3H), 3.26 (q, 2H), 7.08-7.16 (m, 5H), 7.46 (s, 2H), 7.98 (dd, 4H).

[0797] 착물 fac-Em14:



[0798]

[0799] o-크실렌(60 ml) 중의 2-에톡시-1,3-비스(4'-플루오로페닐)피라지노이미다졸린(560 mg, 1.60 mmol)의 용액을 황산나트륨(4.7 g), 5Å 분자체(4.7 g) 및 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(107 mg, 0.16 mmol)와 혼합한다. 혼합물을 110℃에서 밤새 교반한다. 다시 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체(107 mg, 0.16 mmol)를 첨가한 후, 혼합물을 110℃에서 5 시간 동안 교반한다. 80℃로 냉각시킨 후, 잔류물을 흡인으로 여과하고, 디클로로메탄으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 클로로포름→톨루엔)로 정제한다. 수율: 133 mg (19%).

[0800] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6.30 (dd, 3H), 6.84 (ddd, 3H), 8.09 (d, 3H), 8.36 (d, 3H), 8.71 (dd, 3H). 비-시클로메탈레이트화 4-플루오로페닐 고리 중 12개의 양성자는 방향족 계의 회전으로 인하여 실온에서 방향족 부위에서의 매우 넓은 전개로서만 식별 가능하다.

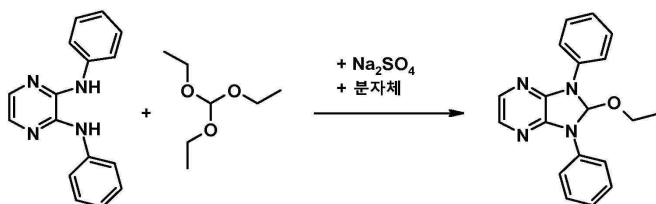
[0801] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0802] λ_{max} =458 nm, CIE: (0.17;0.17), QY=58%

[0803] 실시예 16:

[0805] *이미터 Em15

[0806] 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진

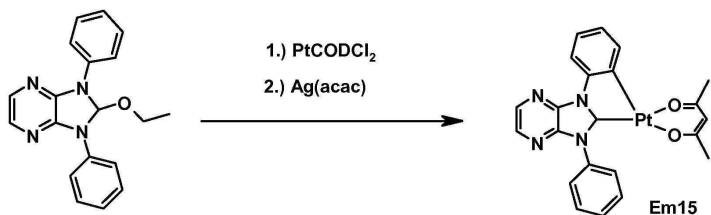


[0807]

[0808] 15.30 g(58.3 mmol)의 2,3-비스(N-페닐아미노)피라진, 68.00 g의 황산나트륨 및 68.00 g의 분자체(4A)를 270 ml의 트리에틸 오르토포르메이트 중에서 45 시간 동안 90℃로 가열한다. 냉각후, 고체를 여과하고, 메틸 tert-부틸 에테르로 세정한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에서 제거한다. 얻은 적갈색 오일을 반복적으로 소량의 n-헵탄과 함께 교반하고, 다시 감압하에서 건조시킨다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 4/1 시클로헥산/아세톤)로 정제한다. 이는 11.39 g(61%)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진을 생성한다.

[0809] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz): δ = 0.88 (t, 3H), 3.17 (q, 2H), 7.16-7.20 (m, 2H), 7.45-7.48 (m, 4H), 7.52 (s, 2H), 7.76 (s, 1H), 8.04-8.06 (m, 4H).

[0810] 착물 Em15



[0811]

[0812] 1.85 g(4.90 mmol)의 디클로로(1,5-시클로옥타디엔)백금(II)을 실온에서 60 ml의 부타논 중의 1.85 g(5.82 mmol)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진의 용액에 첨가한다. 현탁액을 환류하에 4 시간 동안 가열한다. 그후, 1.64 g(7.84 mmol)의 은(I) 아세틸아세토네이트를 실온에서 첨가한다. 그후, 혼합물을 환류하에 밤새 가열한다. 냉각후, 현탁액을 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 염화메틸렌)로 정제한다. 이는 0.24 g의 Em15(9%)를 생성한다.

[0813] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ =1.36 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 5.36 (s, 1H), 7.07 (dt, 1H), 7.17 (dt, 1H), 7.57-7.65 (m, 5H), 7.81 (dd, 1H), 8.20 (dd, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.43 (d, 1H).

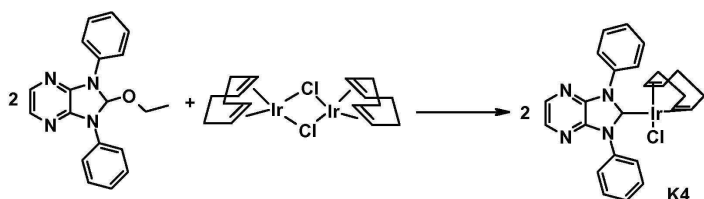
[0814] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0815] λ_{max} =484 nm, CIE: (0.22;0.34)

[0816] 실시예 17:

[0817] 이미터 Em16

[0818] 착물 K4

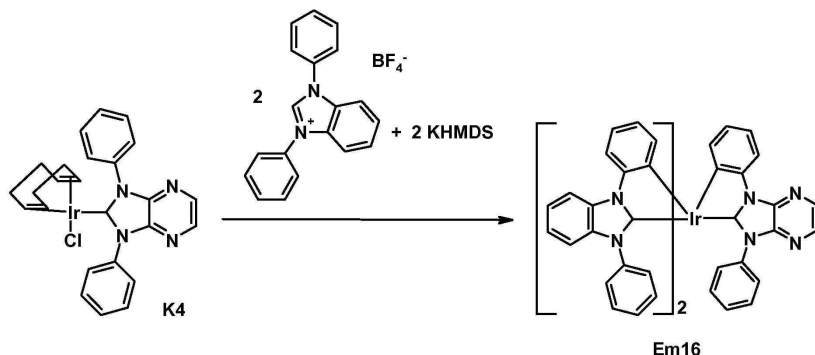


[0819]

[0820] 50 ml의 무수 톨루엔 중의 0.63 g(0.94 mmol)의 염화비스(1,5-시클로옥타디엔)디이리듐(I)의 용액을 실온에서 30 ml의 무수 톨루엔 중의 0.60 g(1.88 mmol)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진의 용액에 적가한다. 혼합물을 60℃에서 30 분 동안 그리고 90℃에서 24 시간 동안 교반한다. 냉각후, 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 100/1 염화메틸렌/메탄올)로 정제한다. 이는 0.85 g(75%)의 K4를 생성한다.

[0821] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.32-1.38 (m, 2H), 1.44-1.52 (m, 2H), 1.53-1.59 (m, 2H), 1.73-1.81 (m, 2H), 2.55-2.59 (m, 2H), 4.60-4.62 (m, 2H), 7.58-7.65 (m, 6H), 8.13-8.15 (m, 4H), 8.29 (s, 2H).

[0822] 착물 Em16:



[0823]

[0824] 30 ml의 무수 톨루엔 중의 0.75 g(2.09 mmol)의 N,N'-디페닐벤즈이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (WO2005/019373과 유사한 합성)를 0℃에서 4.20 ml(2.10 mmol)의 0.5 몰 톨루엔성 칼륨 헥사메틸디실릴아미드 (KHMDS) 용액과 혼합한다. 혼합물을 실온으로 해동되도록 하고, 1 시간 동안 교반한다. 그후, 150 ml의 무수 톨루엔 중의 0.61 g(0.99 mmol)의 K4의 용액을 적가하고, 혼합물을 추가의 30 분 동안 교반한다. 그후, 혼합물을 1 시간 동안 환류 가열한다. 냉각후, 반응 혼합물을 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/아세톤=4/1)로 정제한다. 이는 0.30 g의 Em16(30% 수율)을 생성한다.

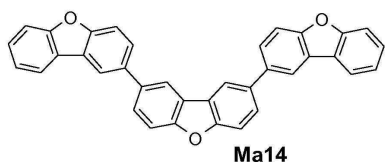
[0825] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6.10-7.20 (매우 평편한 넓은 시그널, 4H), 6.19 (br. d, 1H), 6.22-6.25 (m, 2H), 6.37-6.50 (m, 5H), 6.61 (br. d, 2H), 6.67 (br. d, 1H), 6.72-6.81 (m, 6H), 7.02-7.17 (m, 5H), 7.27-7.34 (m, 4H), 7.95 (d, 1H), 8.00-8.02 (m, 2H), 8.14 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.71 (d, 1H).

[0826] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0827] λ_{max} =489 nm, CIE: (0.19;0.38), 98% QY

[0828] 실시예 18:

[0829] 2,8-디(디벤조푸란-2-일)디벤조푸란, Ma14의 제조



[0830]

[0831] 단계 1:

[0832] 10.4 g(42.09 mmol)의 2-브로모디벤조푸란(문헌[J. Med. Chem 52(7),1799-1802, 2009]에 의하여 제조함)을 자기 교반기, 온도계, 격막 및 질소 블랭킷팅이 장착된 가열 처리한 1 ℓ 3목 둥근 바닥 플라스크로 평량한다. 300 ml의 THF(나트륨상에서 무수 상태로 만듦)를 첨가하고, 맑은 무색 용액을 -78℃로 아르곤 대기하에서 교반하면서 냉각시킨다. 30 분 이내에, 헥산 중의 부틸 리튬 2.7 M 용액 17.1 ml(46.3 mmol)를 내부 온도를 <73℃에서 유지하면서 적가한다. 그후, 상기 온도에서 추가의 30 분 동안 교반한다. 그후, 8.61 g(46.3 mmol)의 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 황색 현탁액에 40 분 이내에 내부 온도를 <73℃에서 유지하면서 적가한다. 상기 온도에서 추가로 60 분 동안 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고, 맑은 황색 용액을 200 ml의 pH 7 완충액에 붓고, 23 ml의 2N HCl을 첨가한다. 용매를 회전 증발기상에서 농축시키고, 수성상을 250 ml의 EtOAc로 3회 추출시킨다. 합한 유기상을 100 ml의 포화 NaCl 용액으로 1회 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시킨다. 이는 12.95 g의 백색 고체를 생성하고, 이를 50 ml의 MeOH와 혼합하고, 환류 가열한다. 형성된 맑은 용액을 교반하면서 실온으로 냉각시킨 후, 0℃로 냉각시킨다. 형성된 현탁액을 여과하고, 잔류물을 10 ml의 빙냉 MeOH로 2회 세정하고, 50℃/120T에서 진공 건조 캐비닛에서 밤새 건조시킨다. 이는 8.97 g(71.6% 이론치)의 2-디벤조푸란-2-일-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 98.3%의 순도로 생

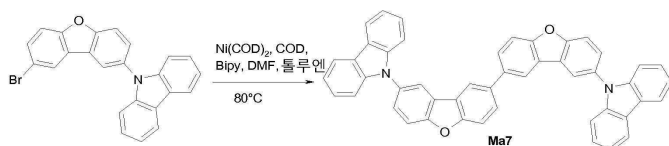
성한다. NMR 및 MS 데이터는 제안된 구조와 일치한다.

[0833] 단계 2:

[0834] 4.09 g(9.73 mmol)의 2,8-디요오도디벤조푸란(문헌 [*J. Amer. Chem. Soc.* 124(40), 11900-11907, 2002]에 의하여 제조함), 6.30 g(21.04 mmol)의 2-디벤조푸란-2-일-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란, 6.86 g(49.67 mmol)의 탄산칼륨, 180 ml의 톨루엔, 79 ml의 EtOH 및 37 ml의 H₂O₂를 초기에 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 500 ml 3목 플라스크에 가하고, 장치를 비우고, 아르곤으로 4회 채운다. 그후, 1.58 g(1.36 mmol)의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 첨가하고, 장치를 비우고, 아르곤으로 4회 채운다. 그후, 반응 혼합물을 격렬하게 4 시간 동안 교반하면서 환류 가열한 후, 200 ml의 톨루엔으로 희석하고, 실온으로 냉각시킨다. 상을 분리시키고, 유기상을 150 ml의 물로 2회 세정하고, 황산마그네슘상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시킨다. 이는 5.72 g의 갈색 고체를 얻는다. 용출제로서 헥산/톨루엔=5:2를 사용하는 플래쉬 크로마토그래피로 정제하여 1.20 g의 2,8-디(디벤조푸란-2-일)디벤조푸란을 순도가 99.3%인 백색 고체로서 얻는다. NMR 및 MS 데이터는 제안된 구조와 일치한다.

[0835] 실시예 19

[0836] Ma7의 제조



[0837]

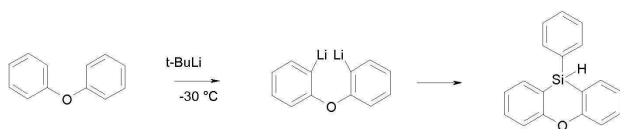
[0838] Ni(COD)₂(9.03 g, 32.8 mmol), 1,5-시클로옥타디엔(3.55 g, 32.8 mmol) 및 2,2'-비피리딘(5.12 g, 32.8 mmol)을 슈렌크(Schlenk) 플라스크(글로브박스)내의 무수 DMF(140 ml)에 용해시킨다. 혼합물을 80℃에서 30 분 동안 교반한다. 무수 톨루엔(380 ml) 중의 9-(8-브로모-디벤조푸란-2-일)-9H-카르바졸(11.75 g, 11.8 mmol)의 용액을 점진적으로 첨가한다. 80℃에서 아르곤하에서 24 시간 동안 교반한 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, MeOH/HCl(1:1, 2,000 ml)에 첨가하고, 1 시간 동안 교반한다. 유기상을 톨루엔으로 추출하고, Na₂SO₄상에서 건조시키고, 농축시킨다. LC(SiO₂; 시클로헥산/CH₂Cl₂; 4/1)에 의하여 Ma7(9.14 g, 87%)을 생성한다.

[0839] ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 8.25 (2H, d, J=2Hz), 8.19 (2H, d, J=2Hz), 8.15 (4H, d, J=8Hz), 7.88 (1H, d, J=2Hz), 7.83 (1H, d, J=2Hz), 7.77 (4H, AB, J=8Hz), 7.65 (1H, d, J=2Hz), 7.62 (1H, d, J=2Hz), 7.43-7.38 (8H, m), 7.31-7.24 (4H, m).

[0840] 실시예 20

[0841] Ma12의 제조

[0842] 단계 1:

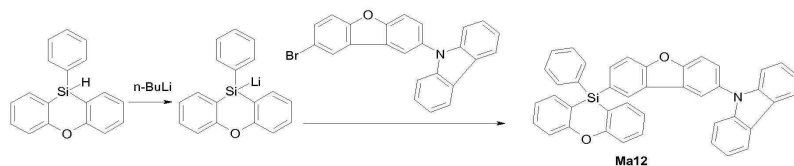


[0843]

[0844] t-BuLi(펜탄 중의 1.7M)(46.8 ml, 79.4 mmol)를 -30℃에서 아르곤하에서 무수 THF(82 ml) 중의 디페닐 에테르(6 ml, 37.8 mmol)의 용액을 적가한다. 혼합물을 -30℃에서 5.5 시간 동안 교반한 후, 페닐실란(4.64 g, 41.6 mmol)을 첨가한다. 혼합물을 -30℃에서 추가의 1 시간 동안 교반한 후, 실온으로 밤새 가온시킨다. 산성화된 얼음(H₂SO₄)을 첨가하고, 유기상을 CH₂Cl₂로 추출하고, Na₂SO₄상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시킨다. MeOH로부터 재결정시켜 10-페닐펜옥사실린(49%)을 얻는다.

[0845] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): 7.57 (2H, dd, J=8.0 Hz, J=1.6 Hz), 7.48-7.35 (7H, m), 7.23 (2H, d, J=8.4 Hz), 7.11 (2H, AB, J=7.2 Hz, J=0.8 Hz), 5.50 (1H, s).

[0846] 단계 2:



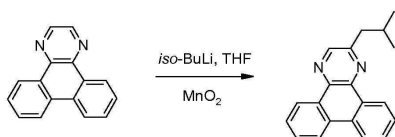
[0847]

[0848] n-BuLi(헥산 중의 1.6M)(2.44 ml, 3.9 mmol)를 디에틸 에테르(60 ml)중의 9-(8-브로모디벤조푸란-2-일)-9H-카르바졸(1.24 g, 3 mmol)의 용액을 0℃에서 Ar하에서 점진적으로 첨가한다. 0℃에서 20 분 동안 교반한 후, 디에틸 에테르(10 ml) 중의 10-페닐헥소사실린(0.99 g, 3.6 mmol)의 용액을 0℃에서 첨가한다. 혼합물을 밤새 교반 하면서 실온으로 가온시킨다. 포화 NH₄Cl 용액을 첨가하고, 유기상을 디에틸 에테르로 추출하고, Na₂SO₄상에서 건조시키고, 여과하고, 농축시킨다. 시클로헥산/CH₂Cl₂으로부터 재결정시켜 9-(8-(10-페닐-10H-디벤조[b,e][1,4]옥사실린-10-일)디벤조[b,d]푸란-2-일)-9H-카르바졸(0.92 g)을 51% 수율로 얻는다.

[0849] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): 8.16 (1H, s), 8.14 (2H, d, J=8.0 Hz), 8.03 (1H, d, J=2.0 Hz), 7.78 (1H, d, J=8.4 Hz), 7.72 (1H, d, J=8.0 Hz), 7.65 (1H, d, J=8.4 Hz), 7.62-7.58 (5H, m), 7.46 (2H, t, J=7.4 Hz, J=2.0 Hz), 7.40-7.33 (7H, m), 7.33-7.24 (4H, m), 7.13 (2H, t, J=7.2Hz). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): 110.0, 112.3, 113.3, 116.4, 118.6, 120.3, 120.5, 120.6, 123.4, 123.6, 124.4, 125.7, 126.4, 127.3, 128.6, 128.8, 129.3, 130.5, 132.2, 133.3, 134.3, 135.7, 136.2, 141.2, 155.6, 158.8, 160.8.

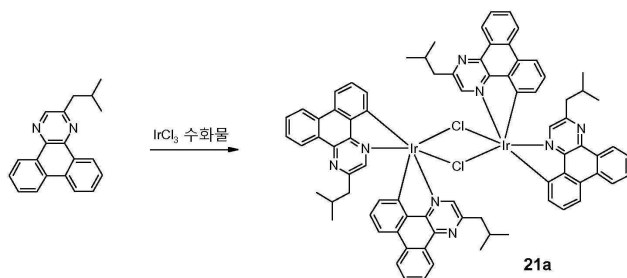
[0850] 실시예 21

[0851] Red1의 합성



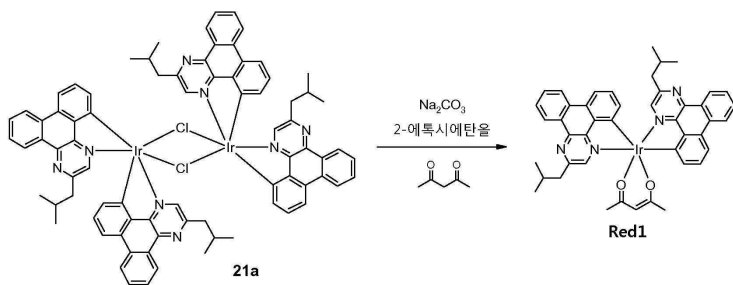
[0852]

[0853] a) 3-이소부틸페난트로[9,10-b]피라진은 특허 출원 W02009/100991의 실시예 9c에 의하여 32.2 g(0.14 mol)의 디벤조-[f,h]퀴놀살린으로부터 진행하여 헵탄 중의 이소부틸리튬의 1.7M 용액 90 ml(0.15 mol) 및 산화망간(IV) 50 g을 사용하여 생성한다. 미정제 생성물을 실리카 겔을 통하여 고온 여과하고, 여과액을 감압하에서 농축시킨다. 생성된 고체를 밤새 에탄올 중에서 추가의 18 시간 동안 교반한다. 여과 및 에탄올을 사용한 세정으로 생성물을 밝은 베이지색 고체로서 얻는다(수율: 8.7 g, 31%).



[0854]

[0855] b) 8.0 g(28 mmol)의 3-이소부틸페난트로[9,10-b]피라진 및 4.82 g(13.2 mmol)의 염화이리듐(III) 수화물(이리듐 함유량 53.01%)을 초기에 실온에서 100 ml의 2-에톡시에탄올에 가한다. 회색-검정색 현탁액을 123℃에서 24 시간에 걸쳐 교반한다. 생성된 적색 현탁액을 여과하고, 고체를 에탄올로 세정한 후, 감압하에서 추가로 건조시킨다. 생성물 21a를 적색 분말로서 얻는다(수율: 10.1 g, 95%).



[0856]

[0857]

c) 4.95 g(3.1 mmol)의 생성물 21a 및 3.3 g(3.1 mmol)의 탄산나트륨을 초기에 40 ml의 2-에톡시에탄올 및 20 ml의 N,N-디메틸포름아미드에 가한다. 적색 현탁액을 2.5 g(24.8 mmol)의 아세틸아세톤과 혼합한 후, 121℃에서 70 분에 걸쳐 교반한다. 생성된 질은 적색 현탁액을 여과하고, 고체를 에탄올로 1회, 물로 2회 교반하고, 헥산으로 세정한다. 생성물은 적색 분말로서 얻는다(수율: 4.3 g, 81%).

[0858]

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.15 (t, 12H), 1.86 (s, 6H), 2.40-2.50 (m, 2H), 3.10-3.15 (m, 4H), 5.35 (s, 1H), 6.45 (d, 2H), 7.04 (d, 2H), 7.73-7.82 (m, 4H), 7.93 (d, 2H), 8.56 (d, 2H), 8.67 (s, 2H), 9.33 (d, 2H).

[0859]

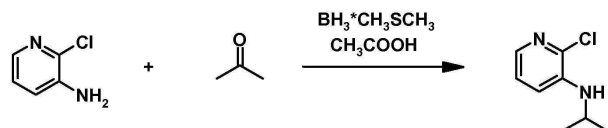
실시예 22:

[0860]

이미터 Em17

[0861]

(2-클로로피리딘-3-일)이소프로필아민:



[0862]

[0863]

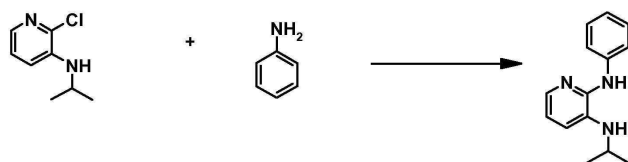
12.5 ml (9.7 g, 167.0 mmol)의 아세톤 및 75 ml의 방초산을 150 ml의 무수 디클로로메탄 중의 8.0 g(62.2 mmol)의 3-아미노-2-클로로피리딘의 용액에 첨가한다. 0℃에서 6.5 ml(5.2 g, 68.4 mmol)의 보란-디메틸 술피드 착물을 첨가한다. 기체 발생이 종료된 후, 혼합물을 실온으로 해동시키고, 추가로 밤새 교반한다. 그후, 25% 암모니아 용액을 첨가하여 pH를 8로 조절한다. 50 ml의 물을 첨가한다. 수성상을 매번 50 ml의 디클로로메탄으로 3회 추출한다. 합한 유기상을 황산나트륨상에서 건조시키고, 용매를 제거한다. 이는 10.5 g(99%)의 황색 오일을 생성한다.

[0864]

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz): δ = 1.18 (d, 6H), 3.64 (sept, 1H), 4.96 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 7.57 (dd, 1H).

[0865]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피리딘:



[0866]

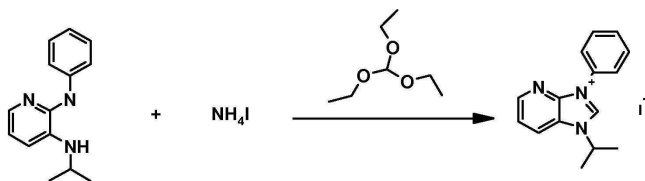
[0867]

10.5 g(61.5 mmol)의 (2-클로로피리딘-3-일)이소프로필아민을 5.84 g(62.5 mmol)의 아닐린과 혼합하고, 혼합물을 184℃에서 16 시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 50 ml의 물을 첨가한다. 혼합물을 1 시간 동안 교반하고, NaOH 수용액으로 pH=11로 조절한다. 혼합물을 매번 50 ml의 디클로로메탄으로 3회 추출한다. 합한 유기상을 황산나트륨상에서 건조시키고, 감압하에서 용매를 제거한다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/에틸 아세테이트=5/1)로 정제한다. 이는 7.5 g(53%)의 담갈색 고체를 생성한다.

[0868]

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.21 (d, 6H), 3.23 (s br, 1H), 3.57 (sept, 1H), 6.26 (s br, 1H), 6.83 (dd, 1H), 6.92-6.99 (m, 2H), 7.25-7.29 (m, 4H), 7.70 (dd, 1H).

[0869] 요오드화 1-페닐-3-이소프로필피리디노이미다졸류:

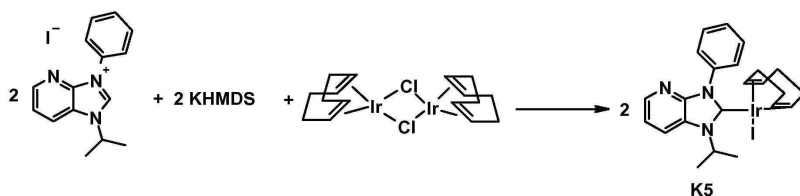


[0870]

[0871] 7.3 g(32.1 mmol)의 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피리딘을 30 ml의 트리에틸 오르토포르메이트에 용해시키고, 4.8 g(33.1 mmol)의 요오드화 암모늄을 첨가한다. 반응 혼합물을 82℃에서 밤새 교반한다. 냉각후, 형성된 담황색 고체를 여과하고, 3×15 ml의 석유 에테르 및 3×30 ml의 디클로로메탄으로 세정하고, 건조시킨다. 이는 10.2 g(86%)의 이미다졸류 염을 생성한다.

[0872] ^1H NMR (DMSO- D_6 , 500 MHz): δ = 1.72 (d, 6H), 5.19 (sept, 1H), 7.67-7.70 (m, 1H), 7.73-7.76 (m, 2H), 7.86-7.88 (m, 1H), 7.95-7.97 (m, 2H), 8.81-8.82 (m, 2H), 10.43 (s, 1H).

[0873] 착물 K5

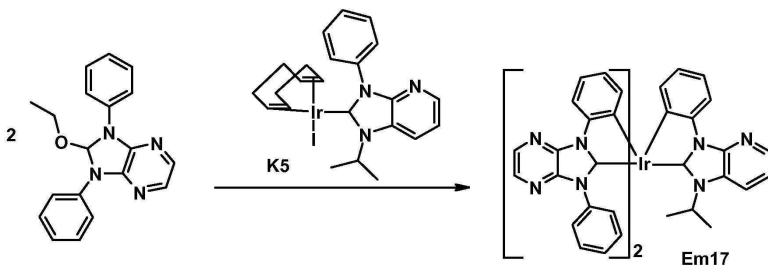


[0874]

[0875] 3.00 g(8.21 mmol)의 요오드화1-페닐-3-이소프로필피리디노이미다졸류를 45 ml의 무수 톨루엔에 현탁시킨다. -8℃에서 톨루엔(8.21 mmol) 중의 0.5 몰 KHMDS 용액 16.42 ml를 첨가한다. 혼합물을 실온으로 해동시키고, 1 시간 동안 교반한다. 그후, 적색 현탁액을 -78℃에서 75 ml의 무수 톨루엔 중의 염화비스(1,5-시클로옥타디엔)디이리듐(I)의 용액 2.76 g(4.11 mmol)에 첨가한다. 그후, 혼합물을 실온에서 1.5 시간 동안 그리고 환류하에 1 시간 동안 가열한다. 냉각후, 반응 혼합물을 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 염화메틸렌)로 정제한다. 이는 3.70 g(68%)의 착물 K5를 황색 분말로서 생성한다.

[0876] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.02-1.08 (m, 1H), 1.16-1.21 (m, 1H), 1.37-1.42 (m, 1H), 1.59-1.72 (m, 3H), 1.76 (dd, 6H), 2.07-2.18 (m, 2H), 2.51-2.55 (m, 1H), 3.15-3.18 (m, 1H), 4.65-4.69 (m, 1H), 4.87-4.91 (m, 1H), 6.06 (sept, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.49-7.56 (m, 3H), 7.85 (dd, 1H), 8.04-8.06 (m, 2H), 8.22 (dd, 1H).

[0877] 착물 Em17:



[0878]

[0879] 50 ml의 무수 o-크실렌 중의 0.90 g(2.83 mmol)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진의 용액을 연속적으로 실온에서 10 g의 분자체 및 75 ml의 무수 o-크실렌 중의 0.86 g(1.29 mmol)의 K5의 용액과 혼합한다. 혼합물을 115℃에서 22 시간 동안 교반한다. 이를 냉각한 후, 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/아세톤=4/1)로 정제한다. 이는 0.53 g(42%)의 Em17을 황색 분말로서 생성한다.

[0880] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 0.62 (d, 3H), 1.06 (d, 3H), 4.28 (sept, 1H), 6.35-7.53 (매우 평편한 넓은

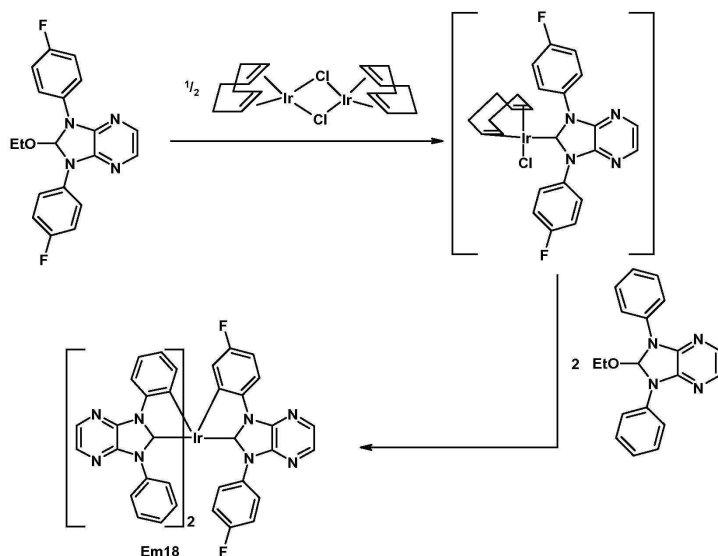
시그날, 8H, 2개의 비-시클로메탈레이트화 페닐 고리의 오르토- 및 메타-H), 6.52 (dd, 1H), 6.59 (dd, 1H), 6.64 (dd, 1H), 6.72-6.77 (m, 3H), 6.81 (dt, 1H), 6.97-7.01 (m, 1H), 7.05-7.08 (m, 2H), 7.14 (dt, 1H), 7.19 (dt, 1H), 7.41 (dd, 1H), 8.07 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.34 (dd, 2H), 8.37 (dd, 1H), 8.69 (dd, 1H), 8.80 (dd, 1H), 8.95 (dd, 1H).

[0881] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0882] λ_{\max} =484 nm, CIE: (0.17;0.34), 95% QY

[0883] 실시예 23:

[0884] 착물 Em18:



[0885]

[0886] 1.06 g(2.98 mmol)의 2-에톡시-1,3-비스(4-플루오로페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진 (2-에톡시-1,3-비스-(4'-플루오로페닐)피라진노이미다졸린)을 100 ml의 o-크실렌 중의 1.00 g(1.49 mmol)의 [(μ -Cl)Ir(η^4 -1,5-COD)]₂의 용액에 첨가한다. 그후, 생성된 용액을 65℃에서 20 시간 동안 교반한다. 1.80 g(5.66 mmol)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진을 첨가한 후, 반응 혼합물을 95℃에서 추가의 48 시간 동안 교반한다. 냉각후, 침전물을 여과하고, o-크실렌 및 시클로헥산으로 세정한다. 합한 유기상을 무수 상태로 농축시키고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 에틸 아세테이트/시클로헥산=1/4)로 정제한다. 이는 0.30 g(20%)의 Em18을 황색 분말로서 생성한다.

[0887] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz):

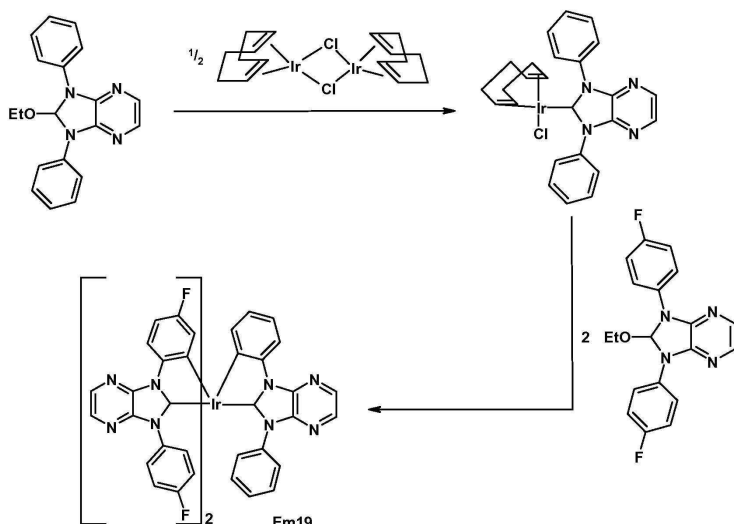
[0888] δ = 6.20-6.90 (매우 평편한 넓은 시그날, 8H), 6.28 (dd, 1H), 6.65 (ddd, 3H), 6.59 (d, 1H), 6.80-6.86 (m, 6H), 7.14-7.19 (m, 2H), 8.05 (d, 1H), 8.07 (dd, 2H), 8.32 (d, 1H), 8.35 (t, 2H), 8.72 (dd, 1H), 8.76 (dd, 2H).

[0889] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0890] λ_{\max} =466 nm, CIE: (0.15;0.19); QY=95%

[0891] 실시예 24:

[0892] 착물 Em19:



[0893]

[0894] 0.47 g(1.49 mmol)의 2-에톡시-1,3-디페닐-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진을 50 ml의 o-크실렌 중의 0.50 g(0.74 mmol)의 $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ 의 용액에 첨가한다. 그후, 생성된 용액을 60℃에서 22 시간 동안 교반한다. 1.04 g(2.94 mmol)의 2-에톡시-1,3-비스(4-플루오로페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다조[4,5-b]피라진을 첨가한 후, 반응 혼합물을 95℃에서 추가의 48 시간 동안 교반한다. 냉각후, 반응 혼합물을 무수 상태로 농축시킨다. 고체 잔류물을 디클로로메탄/시클로헥산에 용해시키고, 셀라이트에 여과한다. 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 에틸 아세테이트/시클로헥산=1/4)로 정제한다. 이는 0.17 g(11%)의 Em19를 황색 분말로서 생성한다.

[0895] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz):

[0896] δ = 6.20-6.90 (매우 평편한 넓은 시그날, 8H), 6.31 (ddd, 3H), 6.68 (dd, 2H), 6.83-6.88 (m, 4H), 7.21 (dt, 1H), 8.10 (dd, 2H), 8.12 (d, 1H), 8.37 (t, 2H), 8.40 (d, 1H), 8.71-8.75 (m, 2H), 8.79 (dd, 1H).

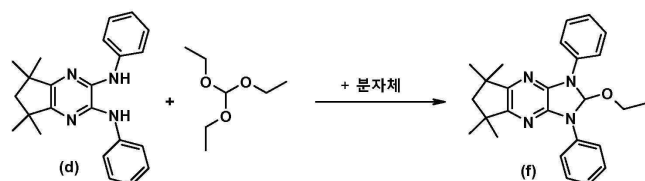
[0897] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0898] λ_{max} =461 nm, CIE: (0.15;0.16); QY=90%

[0899] 실시예 25:

[0900] 이미터 Em20

[0901] 피라진 화합물(f)

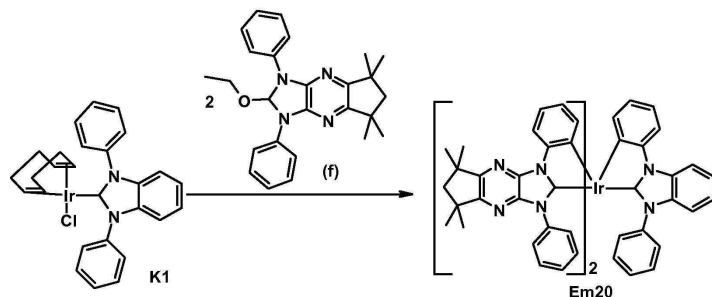


[0902]

[0903] 10.5 g(29.3 mmol)의 피라진 화합물(d) 및 15.0 g의 분자체(5A)를 120℃로 230 ml의 트리에틸 오르토포르메이트 중에서 48 시간 동안 가열한다. 냉각후, 고체를 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압하에서 제거한다. 얻은 갈색 오일을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/에틸 아세테이트=9/1)로 정제한다. 생성 분획을 합하고, 메틸 tert-부틸 에테르로부터 재결정시킨다. 이는 4.63 g(38%)의 피라진 화합물(f)을 생성한다.

[0904] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.06 (t, 3H), 1.33 (s, 6H), 1.34 (s, 6H), 1.98 (s, 2H), 3.32 (q, 2H), 7.12-7.16 (m, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.40-7.47 (m, 4H), 8.11-8.16 (m, 4H).

[0905] 착물 Em20:



[0906]

[0907] 200 ml의 *o*-크실렌(무수) 중의 1.9 g(1.8 mmol)의 피라진 화합물(f)의 용액을 초기에 20 g의 분자체와 함께 가하고, 150 ml의 *o*-크실렌(무수) 중의 1.26 g(0.8 mmol)의 착물 K1의 용액을 첨가한다. 그후, 반응 혼합물을 115 °C에서 18 시간 동안 교반한다. 냉각후, 반응 혼합물을 여과한다. 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 시클로헥산/아세톤=4/1)로 정제한 후, 염화메틸렌/메탄올로부터 재결정시킨다. 그후, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제 시클로헥산/아세톤=10/1)로 추가로 정제한다. 이는 0.75 g(30%)의 Em20을 담황색 분말로서 생성한다.

[0908] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 1.13 (d, 6H), 1.36 (d, 6H), 1.45 (d, 6H), 1.58 (d, 6H), 2.03-2.16 (m, 4H), 6.18-6.43 (m, 5H), 6.44-6.97 (m, broad, 15H), 6.98-7.22 (m, 6H), 7.32 (t, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.90 (d, 1H).

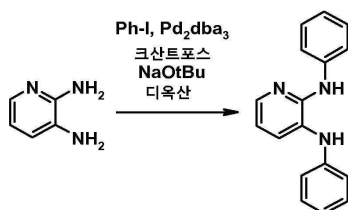
[0909] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0910] λ_{max} =479 nm, CIE: (0.14; 0.29), 95% QY

[0911] 실시예 26:

[0912] 이미터 Em21

[0913] 2,3-디(N-페닐아미노)피리딘:



[0914]

[0915] 디옥산(270 ml) 중의 2,3-디아미노피리딘(8.9 g, 9 mmol) 및 요오도벤젠(17.8 ml, 18 mmol)의 현탁액을 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(838 mg, 0.1 mmol), 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스핀)크산텐(1.4 g, 0.3 mmol), 나트륨 *tert*-부톡사이드(15.4 g, 18 mmol) 및 물(2.3 g)과 혼합한다. 혼합물을 환류하에 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 침전물을 흡인으로 여과하고, 디클로로메탄으로 세정한다. 합한 여과액을 무수 상태로 농축시키고, 잔류물을 디클로로메탄(125 ml) 및 시클로헥산(150 ml)에 용해시키고, 컬럼 여과한다. 생성물 분획을 농축시키고, 침전된 생성물을 여과한다. 수율: 14.2 g(67%).

[0916] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz, 0698403439): δ = 5.19 (br s, 1H), 6.71-6.76 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H), 6.89-6.96 (m, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 7.39 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 8.02 (d, 1H).

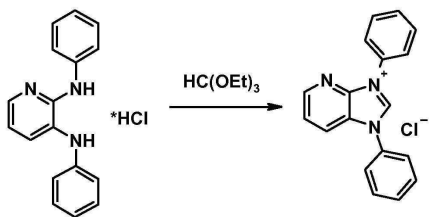
[0917] 2,3-디(N-페닐아미노)피리딘 염산염

[0918] 염산(200 ml) 중의 2,3-디(N-페닐아미노)피리딘(14.2 g, 54 mmol)의 현탁액을 실온에서 밤새 교반한다. 혼합물을 무수 상태로 농축시킨다. 수율: 14.0 g(87%).

[0919] ^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz, 0698403873): δ = 6.94-7.00 (m, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.30 (m, 3H), 7.40-7.51

(m, 5H), 7.74 (dd, 1H). NH 양성자는 검출 불가하다.

[0920] 염화1,3-디페닐-4-아자벤즈이미다졸류:

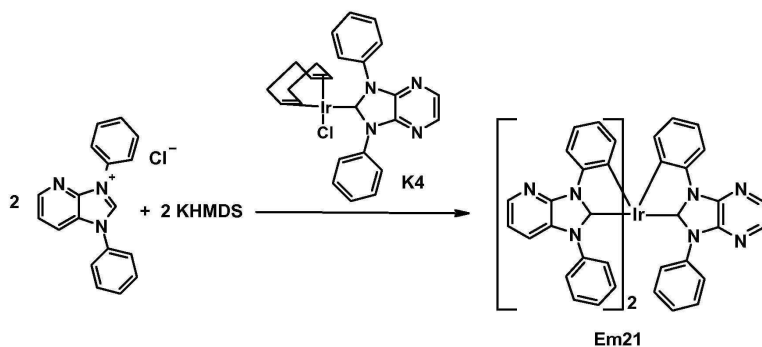


[0921]

[0922] 트리에틸 오르토포르메이트(160 ml) 중의 2,3-디(N-페닐아미노)피리딘 염산염(14.0 g, 47 mmol)의 혼합물을 105 °C에서 밤새 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 고체를 흡인으로 여과하고, 트리에틸 오르토포르메이트로 세정한다. 수율: 10.3 g(71%).

[0923] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 7.55-7.73 (m, 7H), 8.08 (dd, 2H), 8.19 (dd, 1H), 8.33 (dd, 2H), 8.80 (dd, 1H), 12.24 (s, 1H).

[0924] 착물 Em21



[0925]

[0926] 0.65 g의 염화1,3-디페닐-4-아자벤즈이미다졸류(2.1 mmol)을 100 ml의 무수 톨루엔에 현탁시키고, 0°C로 냉각시킨다. 그후, 4.2 ml의 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드(KHMDS, 톨루엔 중의 0.5M, 2.1 mmol)를 점진적으로 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 100 ml의 무수 톨루엔 중의 0.61 g의 K4(1.0 mmol)의 용액을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 후, 18 시간 동안 환류 가열한다. 혼합물을 냉각시킨 후, 무수 상태로 농축시킨다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/아세톤=4/1)로 정제한다. 이는 0.13 g(13%)의 Em21을 담황색 분말로서 생성한다.

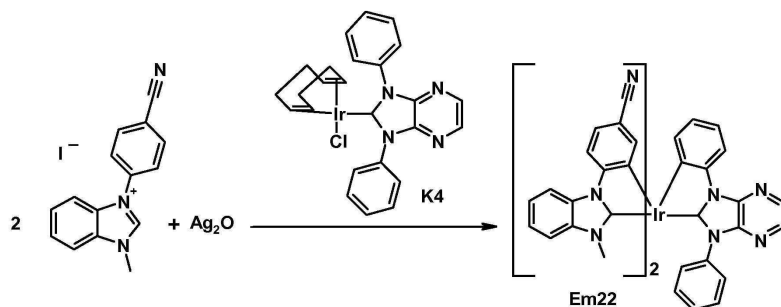
[0927] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 6.23-6.32 (m, 3H), 6.38 (t, 1H), 6.40-6.85 (m, 17H), 7.00-7.05 (m, 2H), 7.10-7.16 (m, 3H), 7.32 (t, 2H), 8.01 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.39 (dt, 2H), 8.72 (d, 1H), 8.94 (d, 1H), 8.98 (d, 1H).

[0928] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0929] λ_{max} =480 nm, CIE: (0.17; 0.30), 95% QY

[0930] 실시예 27:

[0931] 이미터 Em22



[0932]

[0933] 200 ml의 1,4-디옥산(무수, 울트라드라이) 중의 2.30 g(6.4 mmol)의 요오드화1-(4-시아노페닐)-3-메틸벤즈이미다졸륨(제조의 경우 WO2006/056418 참조)의 용액을 1.11 g(4.8 mmol)의 산화은(I) 및 20 g의 분자체와 혼합하고, 실온에서 밤새 교반한다. 그후, 200 ml의 무수 o-크실렌 중의 1.29 g(2.1 mmol)의 착물 K4의 용액을 첨가하고, 혼합물을 110℃에서 22 시간 동안 교반한다. 냉각후, 반응 혼합물을 여과한다. 여과액으로부터 용매를 감압하에 제거한 후, 컬럼 크로마토그래피(실리카 겔, 용출제: 시클로헥산/아세톤=2/1)로 분리한다. 이는 0.61 g(31%)의 Em22 이성체 1(RF=0.31), 0.45 g(23%)의 Em22 이성체 2(RF=0.25) 및 0.25 g(13%)의 Em22 이성체 3(RF=0.20)을 생성하며, 이들은 각각 염화메틸렌/메탄올로부터 한번 더 재결정시킨다.

[0934] Em22 이성체 1:

[0935] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 2.78 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 6.31 (d, very broad, 2H), 6.53 (d, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.92 (d, 1H), 7.11-7.16 (m, 2H), 7.23-7.52 (m, 10H), 7.88 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.18 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.76 (d, 1H).

[0936] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0937] λ_{max} =484 nm, CIE: (0.19; 0.33), 87% QY

[0938] Em22 이성체 2:

[0939] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 3.20 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 5.67-6.92 (매우 평편한 넓은 시그널, 2H), 6.51 (d, 1H), 6.70-6.77 (m, 2H), 6.97-7.00 (m, 1H), 7.06-7.12 (m, 3H), 7.20-7.47 (m, 10 H), 7.90 (d, 1H), 8.06 (t, 2H), 8.24 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.80 (d, 1H).

[0940] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0941] λ_{max} =494 nm, CIE: (0.22; 0.41), 87% QY

[0942] Em22 이성체 3:

[0943] ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 2.75 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 6.02-7.26 (매우 평편한 넓은 시그널, 4H), 6.48 (dd, 1H), 6.68 (d, 1H), 6.69-6.73 (m, 1H), 6.78 (dt, 1H), 6.86 (d, 1H), 6.90 (d, broad, 1H), 7.14 (dt, 1H), 7.24 (dt, 1H), 7.30-7.39 (m, 5H), 7.49 (dd, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 8.08 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.41 (d, 1H), 8.79 (dd, 1H).

[0944] 광발광 (PMMA 필름 중의 2%):

[0945] λ_{max} =468 nm, CIE: (0.16; 0.21), 90% QY

[0946] 실시예 28

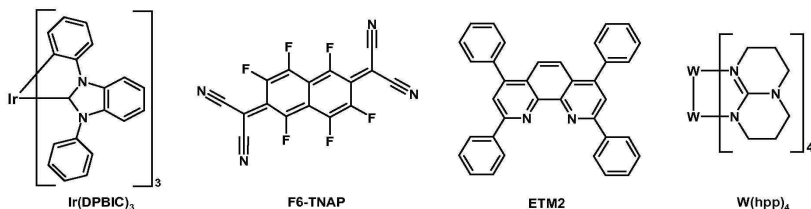
[0947] 도핑된 OLED의 제조

[0948] 애노드로서 사용한 ITO 기판을 우선 LCD 제조용 시판 세제(Deconex[®] 20NS, 및 25ORGAN-ACID[®] 중화제)로 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배스 내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐 내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주

입 성질을 개선시킨다. 그 다음, 플렉스코어로부터의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

실시예 28a:

정공 주입층 이후에, 하기에 명시한 유기 물질을 약 0.5-5 nm/min의 속도로 세정된 기판에 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 적용한다. 증착에 의하여 적용된 정공 도체는 Ir(DPBIC)₃과 4%의 p-도판트 F6-TNAP의 20 nm의 혼합물이다. 기판에 적용된 엑시톤 차단체는 두께가 10 nm인 Ir(DPBIC)₃이다.



(Ir(DPBIC)₃의 제조의 경우 출원 WO 2005/019373 A2에서의 Ir 착물(7) 참조).

그후, 30% 이미터 fac-Em1, 60%의 화합물 Ma7 및 10%의 화합물 Ir(DPBIC)₃의 두께가 30 nm인 혼합물을 증착에 의하여 방출층으로서 적용하고, 후자의 2개의 화합물은 매트릭스 물질로서 작용한다.

사용한 차후의 전자 도체 층은 층 두께가 25 nm인 8% W(hpp)₄(EP1786050 참조)로 도핑된 ETM2 층(EP1097981에서의 화합물 번호 28 참조)이다

두께가 100 nm인 알루미늄 캐소드는 다이오드를 생성한다.

모든 부품은 불활성 질소 대기 중에서 유리 뚜껑으로 캡슐화된다.

실시예 28b:

실시예 28b로부터의 OLED는 방출층이 30% Em8 및 70% 매트릭스 물질 Ma7로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 28a로부터의 OLED와 동일한 구조를 갖는다.

OLED를 특성화하기 위하여, 전기발광 스펙트럼을 상이한 전류 및 전압에서 기록한다. 게다가, 전류-전압 특징은 방출되는 광 출력과 조합하여 측정한다. 광 출력은 측광계를 사용한 보정에 의하여 측광 변수로 전환시킬 수 있다.

도핑된 OLED의 2종의 작업예의 경우, 하기 전기광학 데이터를 얻는다:

| 실시예 | 방출체 | 300nits에서의 전압[V] | 300nits에서의 EQE[%] |
|-----|---------|------------------|-------------------|
| 28a | fac-Em1 | 2.75 V | 10.9 % |
| 28b | Em8 | 3.38 V | 10.8 % |

*EQE - 외부 양자 효율. 정방향으로 측정하여 람베르시안 광 강도 분포를 추정함

실시예 29

각종 이미터를 사용한 다이오드

애노드로서 사용한 ITO 기판을 우선 LCD 제조용 시판 세제(Deconex[®] 20NS, 및 25ORGAN-ACID[®] 중화제)로 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배스 내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여, 기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐 내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주입 성질을 개선시킨다. 다음, 플렉스코어로부터의 40 nm-두께의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

그후, 하기에 명시된 유기 물질을 증착에 의하여 약 0.5-5 nm/min의 속도로 깨끗한 기판에 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 적용한다.

- [0966] 적용한 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 20 nm 두께의 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 15 nm를 5% ReO₃로 도핑시킨다. 그후, 이미터 및 2개의 매트릭스 물질로 이루어진 20 nm-두께의 발광층을 증착에 의하여 적용한다. 그후, 엑시톤 및 정공 차단체의 5 nm-두께의 층을 적용한다. 그 다음, 전자 수송층으로서 50% Liq 및 50% ETM1의 혼합물을 40 nm의 두께로 적용한다. 마지막으로, KF의 4 nm-두께의 층 및 100 nm-두께의 Al 전극을 증착에 의하여 적용한다.
- [0967] 실시예 29a
- [0968] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em16 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma13으로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma13이다.
- [0969] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.20, 0.43을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.6 V이고, 외부 양자 효율은 17.7%이다.
- [0970] 실시예 29b
- [0971] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em16 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma7로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma7이다.
- [0972] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.19, 0.43을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.6 V이고, 외부 양자 효율은 14.7%이다.
- [0973] 실시예 29c
- [0974] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em17 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma13으로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma13이다.
- [0975] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.20, 0.44를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 발광 효율은 45.5 lm/W이고, 외부 양자 효율은 19.6%이다.
- [0976] 실시예 29d
- [0977] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em17 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma7로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma7이다.
- [0978] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.18, 0.39를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.8 V이고, 발광 효율은 40.4 lm/W이다.
- [0979] 실시예 29e
- [0980] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em20 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma7로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma7이다.
- [0981] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.15, 0.29를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.6 V이고, 외부 양자 효율은 19.9%이다.
- [0982] 실시예 29f
- [0983] 다이오드는 상기 기재된 바와 같이 10%의 이미터 Em20 및 45% 각각의 매트릭스 물질 Ir(DPBIC)₃ 및 Ma13으로 이루어진 발광층으로 구조된다. 사용한 엑시톤 및 정공 차단체는 Ma13이다.
- [0984] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.15, 0.29이다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.3 V이고, 외부 양자 효율은 19.0%이다.
- [0985] 실시예 30
- [0986] 동질접합(homojunction) OLED
- [0987] 실시예 30a
- [0988] 애노드로서 사용한 ITO 기판을 우선 LCD 제조용 시판 세제(Deconex[®] 20NS, 및 25ORGAN-ACID[®] 중화제)로 세정한 후, 아세톤/이소프로판올 혼합물 중에서 초음파 배스 내에서 세정한다. 가능한 유기 잔류물을 제거하기 위하여,

기판을 연속 오존 흐름에 오존 오븐 내에서 추가의 25 분 동안 노출시킨다. 이러한 처리는 또한 ITO의 정공 주입 성질을 개선시킨다. 그 다음, 플렉스코어로부터의 40 nm-두께의 정공 주입층 AJ20-1000을 용액으로부터 방적 처리한다.

[0989] 그후, 하기에 명시된 유기 물질을 증착에 의하여 약 0.5-5 nm/min의 속도로 깨끗한 기판에 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 적용한다.

[0990] 적용한 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 두께가 20 nm인 Ma4이며, 처음 15 nm를 5% ReO₃로 도핑시킨다. 그후, 10% fac-Em1, 35% Ir(DPBIC)₃ 및 55% Ma4로 이루어진 20 nm-두께의 발광층을 증착에 의하여 적용한다. 그후, 엑시톤 및 정공 차단체의 Ma4의 5 nm-두께의 층을 적용한다. 그 다음, 전자 수송층으로서 50% Liq 및 50% Ma4의 혼합물을 40 nm의 두께로 적용한다. 마지막으로, 4 nm-두께의 층의 KF 및 100 nm-두께의 Al 전극을 증착에 의하여 적용한다.

[0991] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.15, 0.25를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 18.7%이다.

[0993] *실시예 30b

[0994] 다이오드는 발광층이 30% fac-Em1, 35% Ir(DPBIC)₃ 및 35% Ma4로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 30a와 유사하게 구조된다.

[0995] 다이오드는 색 좌표 CIE 0.16, 0.31을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 16.2%이다.

[0996] 실시예 30c

[0997] 다이오드는 Ma4를 특정 층에서 Ma7로 대체하고, 발광층은 10% fac-Em1, 45% Ir(DPBIC)₃ 및 45% Ma7로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 30a와 유사하게 구조된다.

[0998] 다이오드는 CIE 색 좌표 0.16, 0.28을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 11.9%이다.

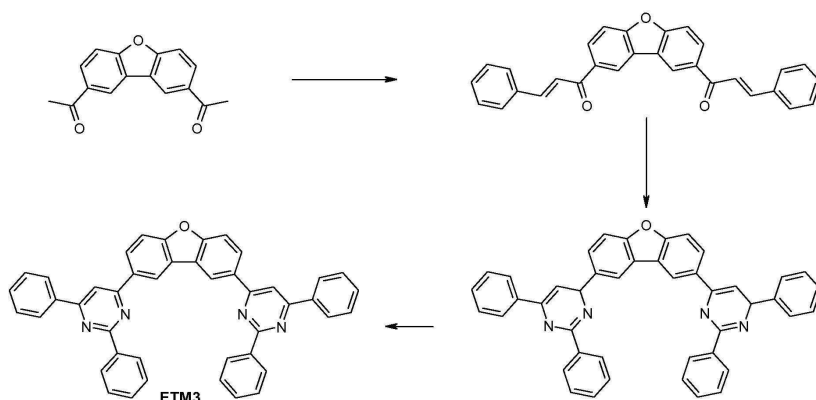
[0999] 실시예 30d

[1000] 다이오드는 Ma4를 특정 층에서 Ma7로 대체하고, 발광층은 30% fac-Em1, 35% Ir(DPBIC)₃ 및 35% Ma7로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 30a와 유사하게 구조된다

[1001] 다이오드는 CIE 색 좌표 0.18, 0.34를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 16.3%이다.

[1002] 실시예 31

[1003] ETM3의 합성



[1004]

[1005] 단계 1

[1006] 자기 교반기, 온도계, 적하 깔때기, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 250 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 150 ml의 메탄올을 가하고, 3.8 g의 수산화칼륨($\geq 85\%$)을 첨가한다. 맑은 무색 용액이 형성될 때까지 혼합물을 실온에서 교반한다. 그후, 얼음 배쓰를 사용하여 0°C로 냉각되도록 하고, 14.3 g(56.7 mmol)의 1-(8-아세틸디벤조푸란-2-일)에탄논(문헌[M. J. Bruce, *Perkin Transactions I*, 1789 (1995)]에 의하여 제조함)을 첨

가한다. 현탁액을 0℃에서 1 시간 동안 교반한 후, 17.3 ml(170 mmol)의 벤즈알데히드를 3 분 이내에 적가한다. 그후, 반응 혼합물을 실온으로 가온되도록 하고, 14 시간 동안 교반한다. 미세한 베이지색-황색 현탁액을 여과하고, 잔류물을 50 ml의 에탄올로 세정한다. 미정제 생성물을 150 ml의 에탄올에 현탁시키고, 환류하에 30 분 동안 교반한다. 그후, 이를 실온으로 냉각시킨 후, 0℃로 냉각시키고, 여과하고, 10 ml의 빙냉 에탄올로 2회 세정하고, 및 잔류물을 50℃/150 mbar에서 밤새 건조시킨다. 이는 21.6 g(88.9% 이론치)의 3-페닐-1-{8-(3-페닐아크릴로일)}-디벤조푸란-2-일}프로페논을 얻은 베이지색 결정으로서 얻는다.

[1007] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

[1008] 8.67 (s, 2H), 8.25 (d, J=7Hz, 2H), 7.89 (s, J=12Hz, 2H), 7.8-7.65 (m, 8H), 7.55-7.4 (m, 6H).

[1009] 단계 2

[1010] 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 100 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 60 ml의 메탄올을 가하고, 교반하면서 얼음 배쓰를 사용하여 0℃로 냉각시킨다. 그후, 15.7 g(240 mmol)의 칼륨 tert-부톡시드를 10 분 이내에 여러 부분으로 첨가한다. 자기 교반기, 온도계, 적하 깔때기, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 500 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 90 ml의 메탄올을 가한 후, 8.6 g(20 mmol)의 3-페닐-1-{8-(3-페닐아크릴로일)}-디벤조푸란-2-일}프로페논 및 41.8 g(80 mmol)의 벤즈아미딘 염산염(메탄올 중의 30%)을 교반하면서 첨가한다. 베이지색 현탁액을 환류 가열한 후, 미리 생성한 칼륨 tert-부톡시드 용액을 20 분 이내에 적가한다. 베이지색-갈색 현탁액을 환류하에 밤새 교반한다. 그후, 이를 실온으로 냉각시킨 후, 150 ml의 물을 적가하고, 혼합물을 4 시간 동안 교반한다. 현탁액이 형성되며, 이를 여과한다. 잔류물을 200 ml의 물에 현탁시키고, 2 시간 동안 환류 가열한다. 그후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 잔류물을 50 ml의 물로 세정한 후, 60℃/150 mbar에서 밤새 건조시킨다. 이는 10.9 g의 2,8-비스(2,4-디페닐-1,4-디히드로피리미디닐)디벤조푸란(85.8% 이론치)을 황색 결정으로서 얻는다. 사용한 미정제 생성물을 추가로 정제하지 않고 사용한다.

[1011] 단계 3

[1012] 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 500 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 100 ml의 o-디클로로벤젠 중의 10.9 g(17 mmol)의 미정제 2,8-비스(2,4-디페닐-1,4-디히드로피리미디닐)디벤조푸란을 가하고, 교반하면서 60℃로 가열한다. 그후, 19.1 g(78 mmol)의 클로라닐을 첨가하고, 짙은색 반응 혼합물을 14 시간 동안 환류 가열한다. 그후, 160 ml의 MeOH를 첨가하고, 혼합물을 환류하에 15 분 동안 교반한다. 그후, 이를 얼음 배쓰로 0℃로 냉각시키고, 짙은 갈색 현탁액을 여과하고, 잔류물을 매회 50 ml의 MeOH로 3회 그리고 매회 50 ml의 물로 2회 세정한다. 60℃/125 mbar에서 밤새 건조시킨 후, 18.0 g의 갈색 결정을 얻는다. 미정제 생성물을 100 ml의 MeOH에 환류하에 1 시간 동안 현탁시킨 후, 0℃로 냉각시키고, 매회 20 ml의 MeOH로 2회 세정하고, 60℃/125 mbar에서 건조시킨다. 이는 16.4 g의 갈색 결정을 생성한다. 5.7 g의 상기 물질을 50 ml의 EtOH에 환류하에 30 분 동안 현탁시킨 후, 0℃로 냉각시키고, 매회 20 ml의 EtOH로 2회 세정하고, 60℃/125 mbar에서 건조시킨다. 이는 5.0 g의 갈색 결정을 생성한다. 이러한 미정제 생성물을 190 ml의 톨루엔 중에서 슬러리로 만들고, 환류하에 30 분 동안 교반한다. 그후, 얼음 배쓰로 0℃로 냉각시키고, 현탁액을 여과하고, 잔류물을 매회 20 ml의 톨루엔으로 3회 세정한다. 60℃/125 mbar에서 밤새 건조시킨 후, 3.0 g(81% 이론치)의 목적하는 생성물을 백색-베이지색 결정으로서 얻는다.

[1013] HPLC-MS: 순도 99.5%, $[M+1]=629.5$ m/z.

[1014] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

[1015] 8.97 (s, 2H), 8.73 (d, J=9Hz, 4H), 8.43 (d, J=10Hz, 2H), 8.42-8.28 (m, 4H), 8.11 (s, 2H), 7.73 (d, J=9Hz, 2H) 7.60-7.35 (m, 12H)

[1016] 실시예 32

[1017] 우선, 애노드로서 사용한 ITO 기판을 실시예 30a에서와 같이 처리하고, 상기 기재한 바와 같이 플렉스코어로부터의 40 nm-두께의 정공 주입층 AJ20-1000을 제공한다.

[1018] 그후, 하기에 명시한 유기 물질을 증착에 의하여 약 0.5-5 nm/min의 속도로 깨끗한 기판에 약 10^{-7} - 10^{-9} mbar에서 적용한다:

[1019]

실시예 32a

[1020]

적용한 정공 도체 및 엑시톤 차단체는 20 nm 두께의 Ir(DPBIC)₃이고, 처음 15 nm를 5% ReO₃으로 도핑시킨다. 그 후, 10% fac-Em1, 45% Ir(DPBIC)₃ 및 45% Ma13으로 이루어진 20 nm-두께의 발광층을 증착에 의하여 적용한다. 그 후, 엑시톤 및 정공 차단체의 5 nm-두께의 층 Ma13을 적용한다. 그 다음, 전자 수송층으로서 50% Liq 및 50% ETM3의 혼합물을 40 nm의 두께로 적용한다. 마지막으로, KF의 4 nm-두께의 층 및 100 nm-두께의 Al 전극을 증착에 의하여 적용한다.

[1021]

다이오드는 CIE 색 좌표 0.16, 0.27을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 13.7%이다.

[1022]

실시예 32b

[1023]

다이오드는 전자 수송층이 순수한 ETM3으로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 32a에 기재된 바와 같이 구조한다.

[1024]

다이오드는 CIE 색 좌표 0.16, 0.27을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.4 V이다.

[1025]

실시예 32c

[1026]

다이오드는 발광층이 30% fac-Em1, 35% Ir(DPBIC)₃ 및 35% Ma13으로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 32a에 기재된 바와 같이 구조한다.

[1027]

다이오드는 CIE 색 좌표 0.17, 0.32를 나타낸다. 300 cd/m²에서, 전압은 3.4 V이다.

[1028]

실시예 32d

[1029]

다이오드는 전자 수송층이 순수한 ETM3으로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 32c에 기재된 바와 같이 구조한다.

[1030]

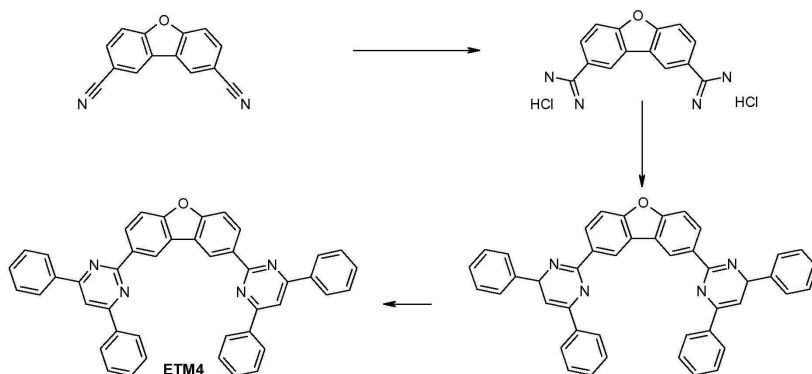
다이오드는 CIE 색 좌표 0.17, 0.31을 나타낸다. 300 cd/m²에서, 외부 양자 효율은 14.2%이다.

[1031]

실시예 33

[1032]

ETM4의 합성



[1033]

[1034]

단계 1

[1035]

자기 교반기, 온도계, 환류 응축기, 기체 투입관, 질소 블랭킷팅 및 기체 세정병이 장착된 100 mL 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 1.8 mL의 에탄올 및 50 mL의 1,4-디옥산의 혼합물 중의 1.09 g(5.0 mmol)의 디벤조푸란-2,8-디카르보니트릴(문헌[S. Wang, *Eur. J. Med. Chem.* 34, 215 (1999)]에 의하여 생성함)을 가하고, EtOH/CO₂ 배스로 0°C로 냉각시킨 후, HCl 기체를 포화될 때까지 투입한다. 그 후, 플라스크를 밀봉시키고, 백색 현탁액을 실온으로 가온시키고, 48 시간 동안 교반한다. 그 후, HCl이 임의의 배기 가스중에 더 이상 검출될 수 없을 때까지 무수 N₂를 현탁액에 취입시킨다. 25 mL의 t-부틸 메틸 에테르를 첨가하고, 황색을 띠는 현탁액을 여과한다. 잔류물을 매회 25 mL의 t-부틸 메틸 에테르로 2회 세정한 후, 에탄올 중의 2M NH₃ 40 mL에 현탁시키고, 60°C에서 18 시간 동안 교반한다. 그 후, 현탁액을 냉각시키고, NH₃가 임의의 배기 가스중에 더 이상 검출될 수 없을 때까지 무수 N₂를 현탁액에 취입시킨다. 그 후, 얼음 배스로 냉각시키고, HCl 기체를 다시 포화될 때까지 투입한다. 그 후, 다시 무수 N₂를 취입시키고, 베이지색 현탁액을 여과하고, 빙냉 EtOH의 총 25 mL의 부분으로 세정한

다. 잔류물을 50℃/125 mbar에서 밤새 건조시킨다. 이는 1.71 g(99.2% 이론치)의 디벤조푸란-2,8-비스아미딘 염산염을 베이지색 결정으로서 생성한다.

[1036] ^1H NMR (DMSO, 300 MHz):

[1037] 8.90-8.75 (m, 2H), 8.25-8.00 (m, 4H)

[1038] 단계 2

[1039] 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 100 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 40 ml의 메탄올을 가하고, 교반하면서 얼음 배쓰로 0℃로 냉각시킨다. 그후, 2.85 g(25.4 mmol)의 칼륨 tert-부톡시드를 10 분 이내에 여러 부분으로 나누어 첨가한다. 자기 교반기, 온도계, 적하 깔때기, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 250 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 60 ml의 메탄올에 이어서 1.7 g의 디벤조푸란-2,8-비스아미딘 염산염 및 4.08 g(19 mmol)의 벤질리텐아세토폰을 교반하면서 첨가한다. 베이지색 현탁액을 환류 가열한 후, 미리 생성한 칼륨 tert-부톡시드 용액을 5 분 이내에 적가한다. 베이지색 현탁액을 환류하에 밤새 교반한다. 그후, 혼합물을 0℃로 냉각시키고, 여과하고, 잔류물을 15 ml의 빙냉 MeOH로 세정하고, 60 ml의 물로 3회 세정하고, 60℃/150 mbar에서 밤새 건조시킨다. 이는 1.59 g의 2,8-비스(4,6-디페닐-1,4-디히드로피리미디닐)디벤조푸란(39.6% 이론치)을 황색 결정으로서 생성한다. 미정제 생성물을 추가로 정제하지 않고 사용한다.

[1040] 단계 3

[1041] 자기 교반기, 온도계, 환류 응축기 및 질소 블랭킷팅이 장착된 100 ml 3목 둥근 바닥 플라스크에 초기에 15 ml의 o-디클로로벤젠 중의 1.59 g(2.45 mmol)의 2,8-디(4,6-디페닐-1,4-디히드로피리미디닐)디벤조푸란을 가한다. 혼합물을 교반하면서 내부 온도 50℃로 가열한 후, 2.41 g(9.80 mmol)의 클로라닐을 첨가한다. 베이지색-갈색 현탁액을 4 시간 동안 환류 가열한 후, 30 ml의 MeOH에 이어서 5 ml의 물에 용해된 1 g의 NaOH를 적가한다. 짙은 갈색 현탁액을 환류하에 30 분 동안 교반한 후, 얼음 배쓰로 0℃로 냉각시키고, 여과한다. 잔류물을 20 ml의 MeOH로 3회 및 20 ml의 고온의 물로 5회 세정한다. 베이지색 고체를 50 ml의 톨루엔에 현탁시키고, 30 분 동안 교반하면서 환류시킨다. 그후, 60℃의 내부 온도로 냉각시키고, 여과하고, 잔류물을 10 ml의 톨루엔으로 2회 세정하고, 60℃/125 mbar에서 밤새 건조시킨다. 이는 0.85 g(55.2% 이론치)의 목적하는 생성물을 백색 결정으로서 생성한다.

[1042] HPLC-MS: 순도 99.3%, [M+1]=629.5 m/z.

[1043] ^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

[1044] 9.41 (s, 2H), 8.89 (d, J=9Hz, 2H), 8.35-8.20 (m, 8H), 7.98 (s, 2H), 7.68 (d, J=9Hz, 2H) 7.70-7.45 (m, 12H)

도면

도면1

