



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월20일

(11) 등록번호 10-1950460

(24) 등록일자 2019년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7000925

(22) 출원일자(국제) 2012년06월12일

심사청구일자 2016년12월12일

(85) 번역문제출일자 2014년01월13일

(65) 공개번호 10-2014-0041732

(43) 공개일자 2014년04월04일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/052963

(87) 국제공개번호 WO 2012/172482

국제공개일자 2012년12월20일

(30) 우선권주장

11169895.7 2011년06월14일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

KR1020070090953 A\*

KR1020100061831 A\*

KR1020140017591 A\*

KR1020100045462 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유디씨 아일랜드 리미티드

아일랜드 더블린 15 밸리콜린 블랜차즈타운 코퍼레이트 파크 2

(72) 발명자

메츠 슈테판

독일 68165 만하임 캐플러슈트라쎄 41

푸히스 에페린

독일 68199 만하임 오이겐-리히터-슈트라쎄 7-9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 광장리앤고

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드를 포함하는 금속 착물 및 OLED에서의 이의 용도

**(57) 요약**

본 발명은 이리듐 및 베금으로부터 선택되는 중앙 원자, 및 특정 아자벤즈이미다졸로카르벤 리간드를 포함하는 금속-카르벤 착물, 상기 착물을 포함하는 OLED (유기 발광 다이오드, OLED), 상기 OLED를 포함하는 조명 구성요소, 고정식 영상 디스플레이 장치 및 이동식 영상 디스플레이 장치로 이루어지는 군으로부터 선택되는 장치, OLED에서 예를 들어 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 또는 액시톤 차단제로서의 상기 금속-카르벤 착물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**도르만 코린나**

독일 67098 바트 뒤르크하임 포르투기저 슈트라쎄  
21

**몰트 올리버**

독일 69469 바인하임 빈터가쎄 46

**렌나르츠 크리슈티안**

독일 67105 쉬퍼슈타트 한스-푸르만-슈트라쎄 24

**바겐블라슈트 게르하르트**

독일 67157 바헨하임 암 유데나커 8

**게쓰너 토마스**

독일 69120 하이델베르크 군돌프슈트라쎄 1

**쥘드크네히트 크리슈티안**

미국 94536 캘리포니아주 프레몬트 로웰 플레이스  
451

**와타나베 소이치**

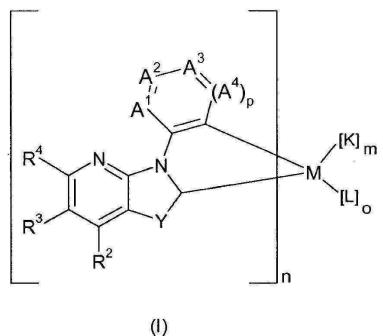
독일 68165 만하임 베르더슈트라쎄 17

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

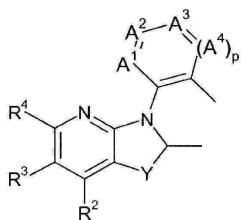
하기 화학식 (I) 의 금속-카르بن 착물:



[식 중, M, n, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, p, K, L, m 및 o 는 각각 하기와 같이 정의됨:

M 은 Ir 이고,

n 은 1, 2 및 3 으로부터 선택되는 정수이고, 여기서 하기 리간드(들)



은 각각 2좌 리간드이고;

Y 는 NR<sup>1</sup> 이고;

R<sup>1</sup> 은 임의로 F-치환된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 라디칼; 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 F-치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼; 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로 아릴 라디칼(여기서 "치환" 혼테로 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미하고, 상기 "혼테로 원자" 는 각각 독립적으로 N, O 또는 S 임)이고,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로, 수소; 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 F-치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼; 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼(여기서 "치환" 혼테로 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미하고, 상기 "혼테로원자" 는 각각 독립적으로 N, O 또는 S 임)이고;

A<sup>1</sup> 은 CR<sup>6</sup> 이고;

A<sup>2</sup> 는 CR<sup>7</sup> 이고;

$A^3$  은  $CR^8$  이고;

$A^4$  는  $CR^9$  이고;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소; 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 F-치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼; 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼(여기서 "치환" 헤테로 아릴 라디칼은 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미하고, 상기 "헤테로원자"는 각각 독립적으로 N, O 또는 S임); 또는 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub>으로부터 선택되는 기,

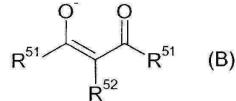
또는

$R^6$ 과  $R^7$ ,  $R^7$ 과  $R^8$  또는  $R^8$ 과  $R^9$ 는 이들이 결합되는 폐닐 고리와 함께, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 플루오렌, 아크리딘, 잔텐, 티오잔텐, 페나진 또는 폐녹사진 중 하나를 형성하고,

p 는 1 이고;

K 는 PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PnBu<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>2</sub>Ph, PnBu<sub>2</sub>Ph; CO; 모노- 및 비스페리딘; n<sup>4</sup>-디페닐-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1-페닐-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디벤질-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-2,4-헥사디엔, n<sup>4</sup>-3-메틸-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및 n<sup>2</sup>- 또는 n<sup>4</sup>-시클로옥타디엔(각각의 1,3 및 각각의 1,5); 2,4-헥사디엔, 부타디엔; P(OPh)<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 비하전 1좌 또는 2좌 리간드이고,

L 은 하기 화학식 (B) 의 리간드:



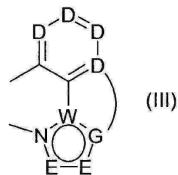
[식 중,

$R^{51}$ 은 각 경우에 독립적으로, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼(여기서 "치환" 헤테로 아릴 라디칼은 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미하고, 상기 "헤테로원자"는 각각 독립적으로 N, O 또는 S임);

$R^{52}$ 는 수소; 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미함);

페롤리네이토, 살리실레이토, 8-히드록시퀴놀레이토, 및

하기 화학식 (III) 의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드:



[식 중, 화학식 (III) 의 리간드의 기호는 각각 하기와 같이 정의됨:

D 는 각각 CR<sup>18</sup> 이고;

W 는 C 이고;

E 는 각각 독립적으로 CR<sup>19</sup> 또는 N 이고;

G 는 NR<sup>22</sup> 이고;

R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>

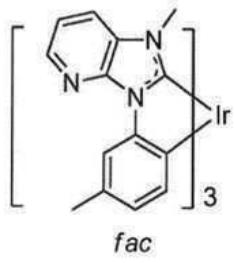
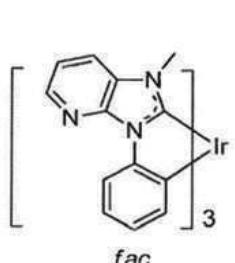
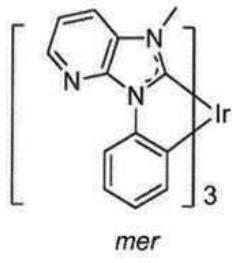
은 각각 독립적으로, 수소; 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 F-치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼; 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로 아릴 라디칼(여기서 "치환" 헤테로 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미하고, 상기 "헤테로원자" 는 각각 독립적으로 N, O 또는 S 임); 또는 할로겐 원자, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 으로부터 선택되는 기이고,

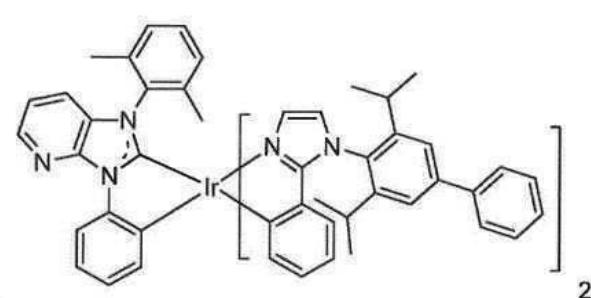
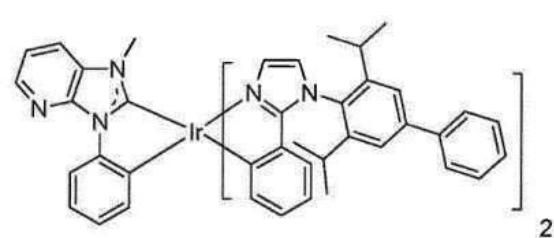
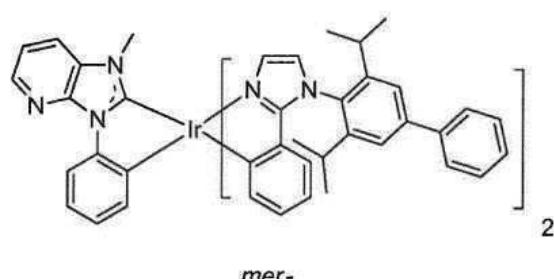
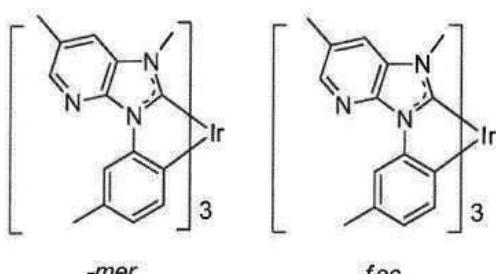
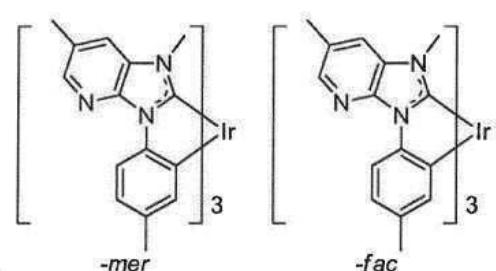
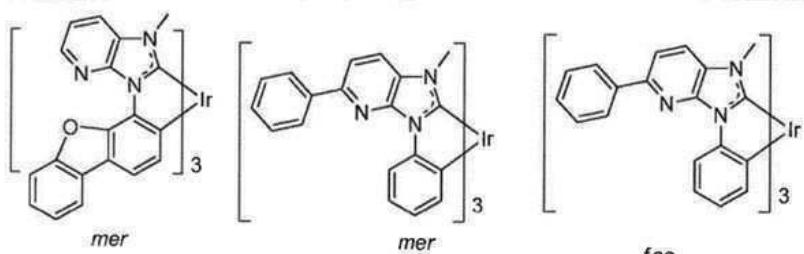
R<sup>22</sup> 는, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형의 알킬 라디칼; 5 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 F-치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼; 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서 "치환" 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미함); 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로 아릴 라디칼(여기서 "치환" 헤테로 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미하고, 상기 "헤테로원자" 는 각각 독립적으로 N, O 또는 S 임); 또는 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 로부터 선택되는 기임]로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

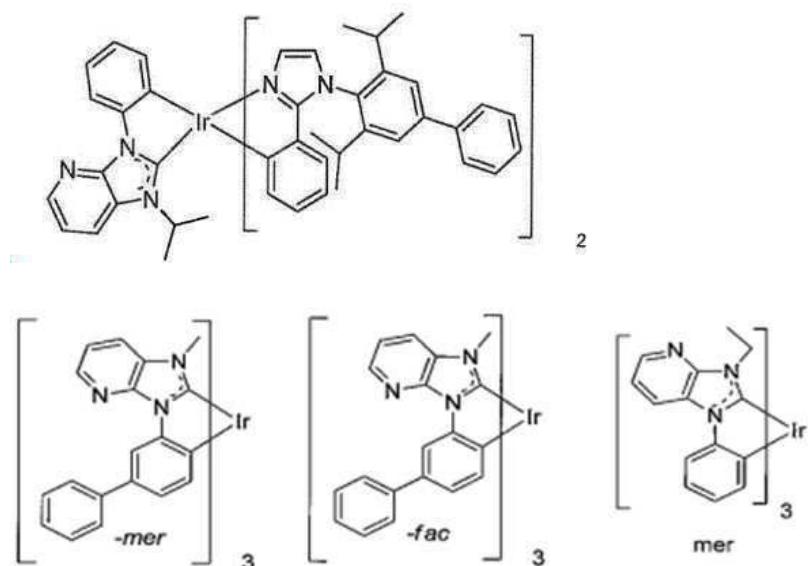
m 은 0, 1 또는 2 이고, 여기서 m 이 2 인 경우, K 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고,

o 는 0, 1 또는 2 이고, 여기서 o 가 2 인 경우 L 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고,

하기 화합물들은 배제됨:

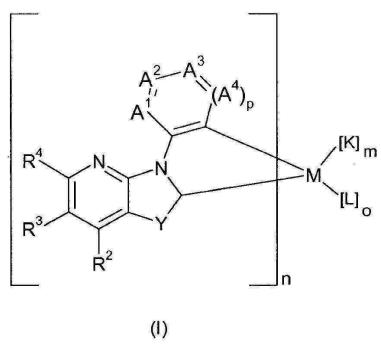






청구항 2

하기 화학식 (I) 의 금속-카르벤 촉물:

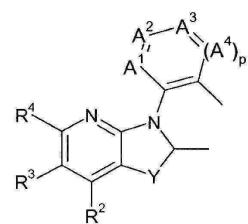


(I)

[식 중, M, n, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, p, K, L, m 및 o 는 각각 하기와 같이 정의됨:

M 은 Ir 이고,

n 은 1, 2 또는 3 이고, 여기서 하기 리간드(들)



은 각각 2좌 리간드이고;

Y 는 NR<sup>1</sup> 이고;

R<sup>1</sup> 은 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬 라디칼, CF<sub>3</sub>, 치환 또는 비치환 페닐 라디칼(여기서, "치환" 은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F 로 치환된 것을 의미함)이고,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로, 수소; 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼(여기서, "치환" 은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-

알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미함); 치환 또는 비치환의 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일, 티아졸-2-일, 옥사졸-2-일, 이미다졸-2-일, 카르바졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸란일, 벤조티아졸, 벤족사졸, 디벤조푸릴 및 디벤조티오페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 헤테로 아릴 라디칼(여기서, "치환" 헤�테로 아릴 라디칼은 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시기, CN, CF<sub>3</sub> 또는 F로 치환된 것을 의미함); 또는 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 또는 SiMe<sub>3</sub>로부터 선택되는 기이고,

p는 1이고;

A<sup>1</sup>은 CR<sup>6</sup>이고;

A<sup>2</sup>는 CR<sup>7</sup>이고;

A<sup>3</sup>은 CR<sup>8</sup>이고;

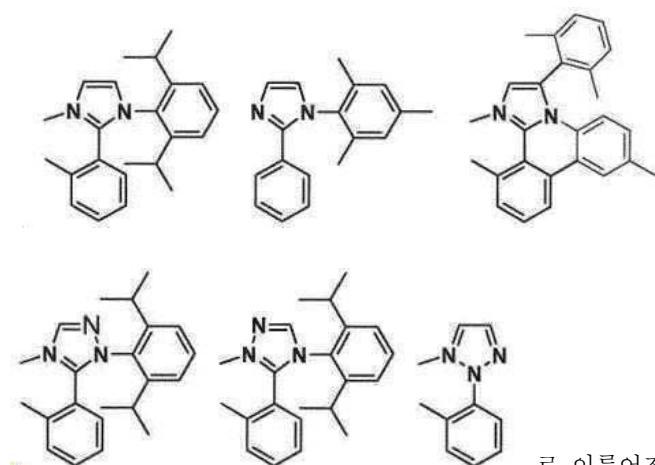
A<sup>4</sup>는 CR<sup>9</sup>이고;

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 수소; 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼; 페닐 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 라디칼; 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 또는 SiMe<sub>3</sub>로부터 선택되는 기이고;

또는

R<sup>6</sup>과 R<sup>7</sup>, R<sup>7</sup>과 R<sup>8</sup> 또는 R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>는 이들이 결합되는 페닐 고리와 함께, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 플루오렌, 아크리딘, 잔텐, 티오잔텐, 페나진 또는 페녹사진 중 하나를 형성하고,

L은



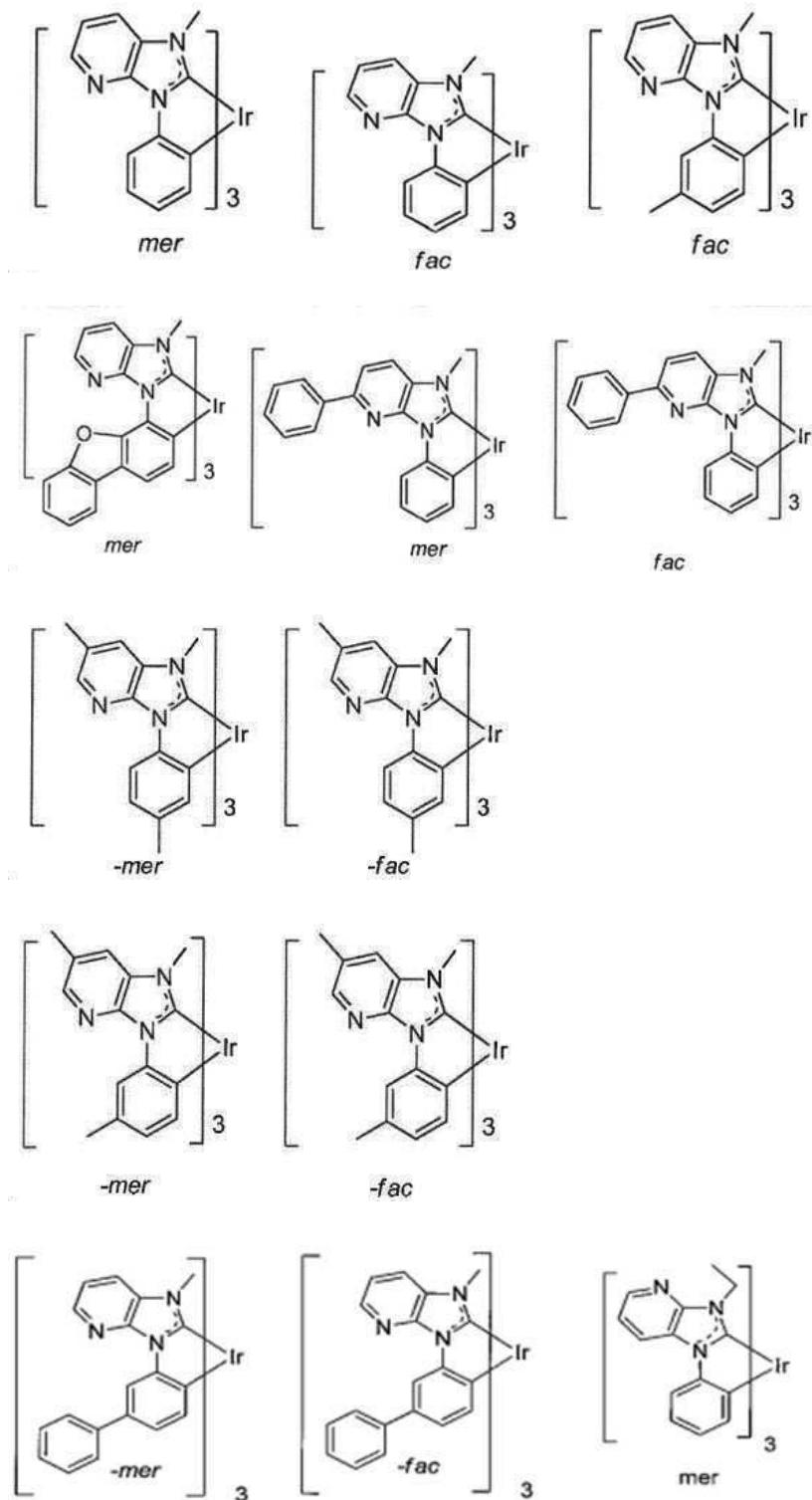
로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m은 0이고;

o은 0, 1 또는 2이고;

K는 PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PnBu<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>2</sub>Ph, PnBu<sub>2</sub>Ph; CO; 모노- 및 비스피리딘; n<sup>4</sup>-디페닐-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1-페닐-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디벤질-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-2,4-헥사디엔, n<sup>4</sup>-3-메틸-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및 n<sup>2</sup>- 또는 n<sup>4</sup>-시클로옥타디엔 (각각의 1,3 및 각각의 1,5); 2,4-헥사디엔, 부타디엔; P(OPh)<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 비하전 1좌 또는 2좌 리간드이고;

하기 화합물들은 배제됨:



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, m 및 o 이 0 이고, n 이 3 인 금속-카르벤 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 n 개의 리간드가 동일한 금속-카르벤 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 모든 n 개의 리간드가 상이한 금속-카르벤 착물.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, R<sup>1</sup>은 페닐, 톨릴, 메시틸, 메틸, 이소프로필 및 네오펜틸로부터 선택되는 금속-카르벤 착물.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 수소인 금속-카르벤 착물.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

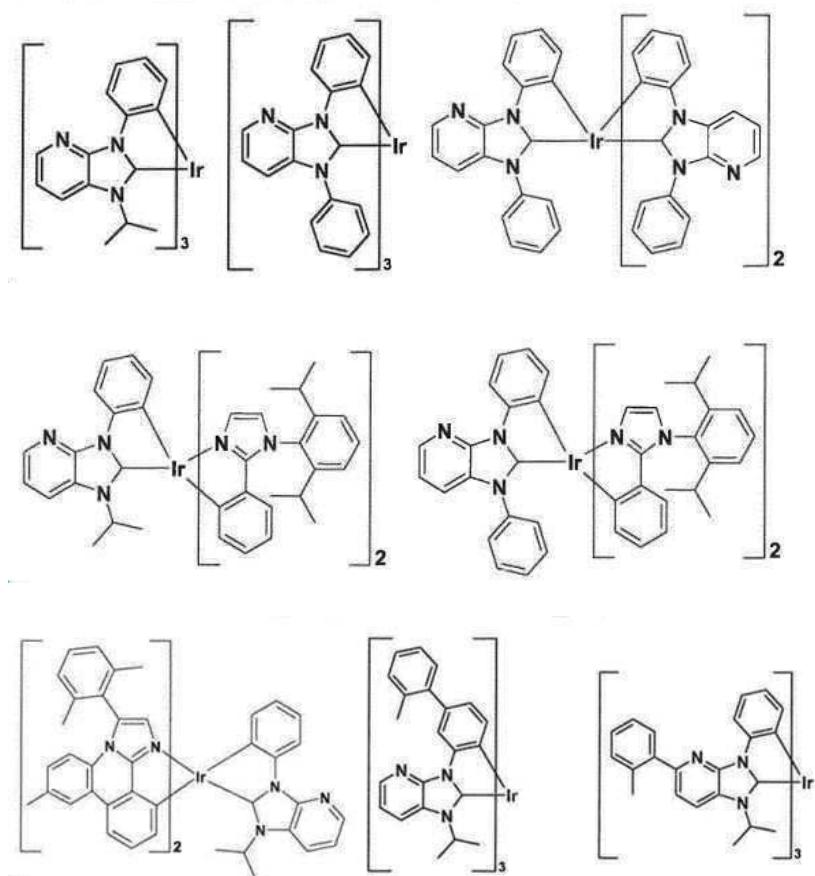
R<sup>2</sup>는 수소이고;

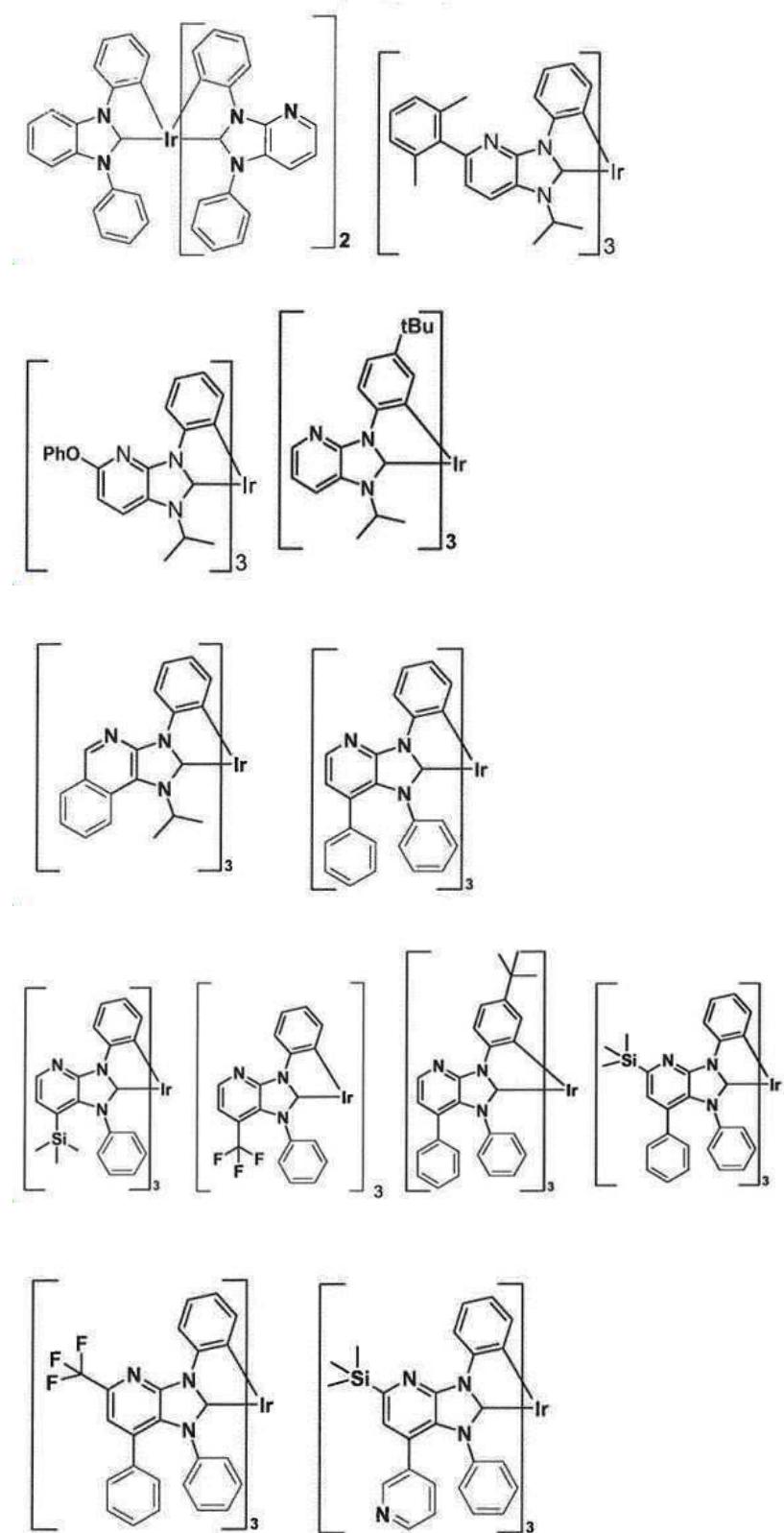
R<sup>3</sup>은 수소, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리; 및/또는

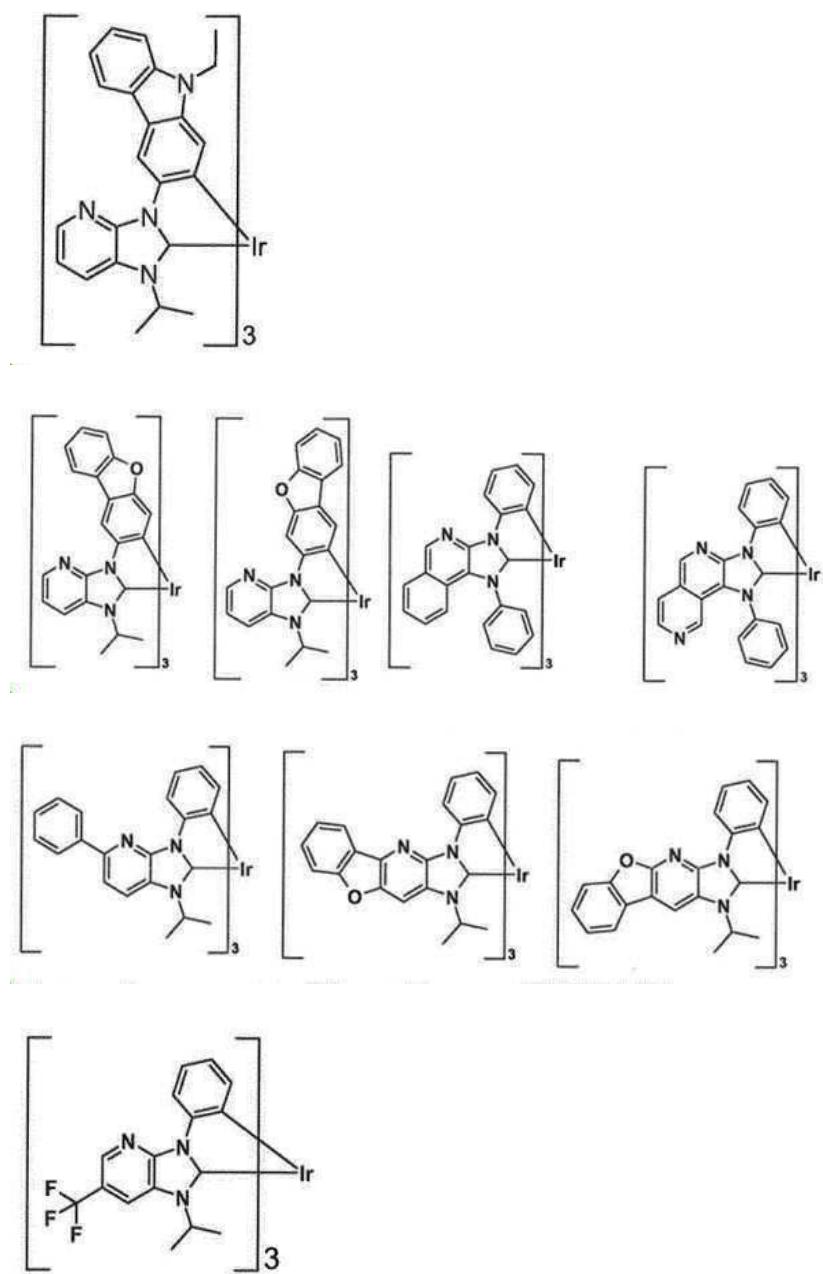
R<sup>4</sup>는 수소, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리인 금속-카르벤 착물.

### 청구항 9

하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속-카르벤 착물:

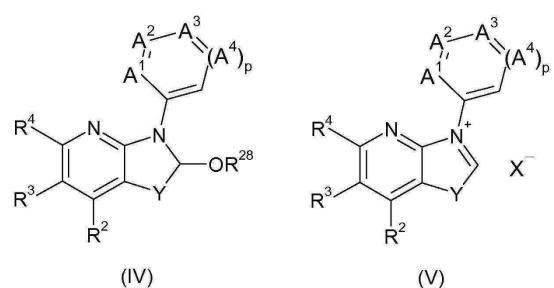






청구항 10

M을 포함하는 적합한 화합물과 하기 화학식 (IV) 또는 (V)의 화합물을 접촉시켜, 제1항 또는 제2항에 따른 금속-카르벤 착물을 제조하는 방법:



[식 중, Y,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  및 p는 각각 화학식 (I)의 화합물에 대해 제1항 또는 제2항에 따라 정의된 바와 같고,  $R^{28}$  및 X는 각각 다음과 같이 정의됨:

$R^{28}$  은  $C_1-C_6$  알킬이고,

X 는 F, Cl, Br, I,  $PF_6$ ,  $BF_4$ 임.]

### 청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물 하나 이상을 포함하는 유기 전자 부품.

### 청구항 12

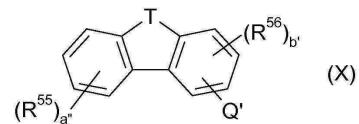
제 11 항에 있어서, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 광전지 (OPV), 유기 전계-효과 트랜지스터 (OFET) 및 발광 전기화학 전지 (LEEC)로부터 선택되는 유기 전자 부품.

### 청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 하나 이상을 포함하는 발광 층을 포함하는 OLED 인 유기 전자 부품.

### 청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물 하나 이상, 및 하기 화학식 (X)의 화합물을 하나 이상을 포함하는 OLED 인 유기 전자 부품:



[식 중,

T 는  $NR^{57}$ , S, O 또는  $PR^{57}$  이고;

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

$Q'$  는  $-NR^{58}R^{59}$ ,  $-SiR^{70}R^{71}R^{72}$ ,  $-P(O)R^{60}R^{61}$ ,  $-PR^{62}R^{63}$ ,  $-S(O)_2R^{64}$ ,  $-S(O)R^{65}$ ,  $-SR^{66}$  또는  $-OR^{67}$  이고;

$R^{55}$ ,  $R^{56}$ 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴,  $SiR^{70}R^{71}R^{72}$ ,  $Q'$  기, 또는 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$ 으로부터 선택되는 기이고;

$a''$  는 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

$b'$  는 0, 1, 2 또는 3 이고;

$R^{58}$ ,  $R^{59}$ 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖고, 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$ 으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖는 하나 이상의 추가 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성하는데, 여기서 상기 융합되는 라디칼은 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$ 으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

$R^{70}$ ,  $R^{71}$ ,  $R^{72}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$ ,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{67}$

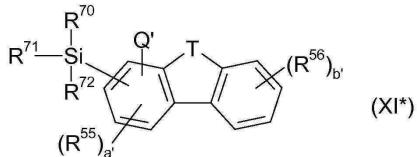
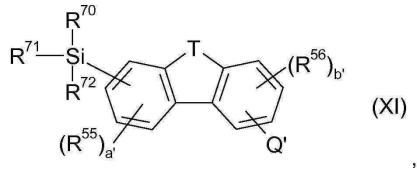
는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

또는

상기 화학식 (X)의 단위 2 개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해, 결합을 통해 또는 0 를 통해 서로 가교됨].

## 청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물 하나 이상, 및 하기 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 화합물 하나 이상을 포함하는 OLED 인 유기 전자 부품:



[식 중,

T 는 NR<sup>57</sup>, S, O 또는 PR<sup>57</sup> 이고;

R<sup>57</sup> 는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

Q' 는 -NR<sup>58</sup>R<sup>59</sup>, -SiR<sup>70</sup>R<sup>71</sup>R<sup>72</sup>, -P(O)R<sup>60</sup>R<sup>61</sup>, -PR<sup>62</sup>R<sup>63</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>64</sup>, -S(O)R<sup>65</sup>, -SR<sup>66</sup> 또는 -OR<sup>67</sup> 이고;

R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup> 는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬 또는 OR<sup>73</sup> 이고,

R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup> 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, Q' 기, 또는 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 으로부터 선택되는 기이고;

a', b' 는 화학식 (XI)의 화합물에 대해서는: 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 이고; 화학식 (XI\*)의 화합물에 대해서는, a' 는 0, 1, 2 이고, b' 는 0, 1, 2, 3, 4 이고;

R<sup>58</sup>, R<sup>59</sup> 는, 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖고, 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진 하나 이상의 추가적인 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성할 수 있고, 여기서 상기 융합된 라디칼은 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

R<sup>73</sup> 은 각각 독립적으로 OR<sup>77</sup> 기로 임의 치환된 SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>R<sup>76</sup>, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

R<sup>77</sup> 은 각각 독립적으로 SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>R<sup>76</sup>, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

R<sup>60</sup>, R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>, R<sup>63</sup>, R<sup>64</sup>, R<sup>65</sup>, R<sup>66</sup>, R<sup>67</sup>, R<sup>74</sup>, R<sup>75</sup>, R<sup>76</sup>

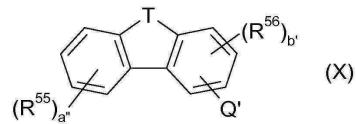
은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

또는

상기 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>)의 단위 2 개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해 또는 O 를 통해 서로 가교되어 있고, 여기서 이러한 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>)에서의 가교는 각 경우에 R<sup>71</sup> 대신 규소 원자에 부착되어 있음].

## 청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물 하나 이상 및 화학식 (X) 및/또는 (XI) 또는 (XI\*)의 매트릭스 물질 하나 이상을 포함하는 방사총을 포함하는 OLED 인 유기 전자 부품:



[식 중,

T 는  $\text{NR}^{57}$ , S, O 또는  $\text{PR}^{57}$  이고;

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

$\text{Q}'$  는  $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ ,  $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ ,  $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ ,  $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ ,  $-\text{SR}^{66}$  또는  $-\text{OR}^{67}$  이고;

$\text{R}^{55}$ ,  $\text{R}^{56}$ 은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴,  $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ ,  $\text{Q}'$  기, 또는 할로겐 라디칼,  $\text{CF}_3$ , CN 및  $\text{SiMe}_3$  으로부터 선택되는 기이고;

$\text{a}''$  는 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

$\text{b}'$  는 0, 1, 2 또는 3 이고;

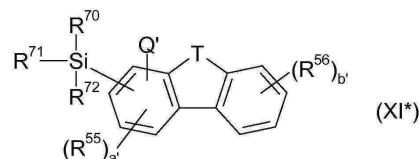
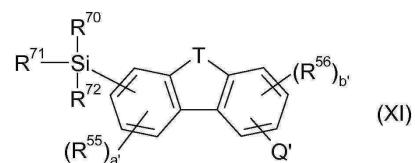
$\text{R}^{58}$ ,  $\text{R}^{59}$ 는 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖고, 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $\text{CF}_3$ , CN 및  $\text{SiMe}_3$  으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖는 하나 이상의 추가 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성하는데, 여기서 상기 융합되는 라디칼은 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $\text{CF}_3$ , CN 및  $\text{SiMe}_3$  으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

$\text{R}^{70}$ ,  $\text{R}^{71}$ ,  $\text{R}^{72}$ ,  $\text{R}^{60}$ ,  $\text{R}^{61}$ ,  $\text{R}^{62}$ ,  $\text{R}^{63}$ ,  $\text{R}^{64}$ ,  $\text{R}^{65}$ ,  $\text{R}^{66}$ ,  $\text{R}^{67}$

는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

또는

상기 화학식 (X)의 단위 2 개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해, 결합을 통해 또는 O 를 통해 서로 가교됨];



[식 중,

T 는  $\text{NR}^{57}$ , S, O 또는  $\text{PR}^{57}$  이고;

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

$Q'$  는  $-NR^{58}R^{59}$ ,  $-SiR^{70}R^{71}R^{72}$ ,  $-P(O)R^{60}R^{61}$ ,  $-PR^{62}R^{63}$ ,  $-S(O)_2R^{64}$ ,  $-S(O)R^{65}$ ,  $-SR^{66}$  또는  $-OR^{67}$  이고;

$R^{70}$ ,  $R^{71}$ ,  $R^{72}$ 는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬 또는  $OR^{73}$  이고,

$R^{55}$ ,  $R^{56}$ 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴,  $Q'$  기, 또는 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$  으로부터 선택되는 기이고;

$a'$ ,  $b'$ 는 화학식 (XI)의 화합물에 대해서는: 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 이고; 화학식 (XI\*)의 화합물에 대해서는,  $a'$ 는 0, 1, 2 이고,  $b'$ 는 0, 1, 2, 3, 4 이고;

$R^{58}$ ,  $R^{59}$ 는, 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖고, 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$  으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진 하나 이상의 추가적인 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성할 수 있고, 여기서 상기 융합된 라디칼은 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 할로겐 라디칼,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$  으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

$R^{73}$ 은 각각 독립적으로  $OR^{77}$  기로 임의 치환된  $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ , 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

$R^{77}$ 은 각각 독립적으로  $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ , 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

$R^{60}$ ,  $R^{61}$ ,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{67}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$

은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

또는

상기 화학식 (XI) 및/또는 (XI\*)의 단위 2 개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해 또는 O를 통해 서로 가교되어 있고, 여기서 이러한 화학식 (XI) 및/또는 (XI\*)에서의 가교는 각 경우에  $R^{71}$  대신 규소 원자에 부착되어 있음].

### 청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물 하나 이상으로 이루어지는 방사총을 포함하는 OLED 인 유기 전자 부품.

### 청구항 18

제 12 항에 따른 OLED 하나 이상을 포함하는, 고정식 영상 디스플레이 장치, 이동식 영상 디스플레이 장치 및 조명 구성요소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 장치.

### 청구항 19

제 13 항에 따른 OLED 하나 이상을 포함하는, 고정식 영상 디스플레이 장치, 이동식 영상 디스플레이 장치 및 조명 구성요소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 장치.

### 청구항 20

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 금속-카르بن 착물을 포함하는 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 또는 전차단제를 포함하는 OLED.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 이리듐 및 백금으로부터 선택되는 중앙 원자, 및 특정 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드를 포함하는 금속-카르벤 착물, 상기 착물을 포함하는 OLED (유기 발광 다이오드 (Organic Light-Emitting Diodes)), 상기 OLED 를 포함하는 조명 구성요소, 고정식 영상 디스플레이 장치 및 이동식 영상 디스플레이 장치로 이루어지는 군으로부터 선택되는 장치, OLED 에서 예를 들어 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 및/또는 전하 또는 액시톤 차단제로서의 상기 금속-카르벤 착물의 용도에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드 (OLED) 는 전류에 의해 여기될 때 빛을 방사하는 물질의 성향을 이용한다. OLED 는 평면 영상 디스플레이 장치의 제조를 위한 브라운관 (cathode ray tube) 및 액정 디스플레이에 대한 대안으로서 특히 관심 대상이다. 매우 작은 디자인 및 본질적으로 낮은 전력 소비로 인하여, OLED 를 포함하는 소자는 이동식 적용물, 예를 들어 휴대전화, 스마트폰, 디지털 카메라, mp3 플레이어, 노트북 등에서의 적용물에 특히 적합하다. 또한, 백색 OLED 는 오늘날까지 공지된 조명 기술을 뛰어 넘는 큰 이점, 특히 특별히 높은 효율을 산출한다.

[0003] 선행 기술은 전류에 의한 여기시에 빛을 방사하는 많은 물질을 제안하고 있다.

[0004] WO 2005/019373 은 OLED 에서 하나 이상의 카르벤 리간드를 포함하는 전이 금속 착물의 용도를 개시하고 있다. WO2005/019373 에 따르면, 풀-컬러 디스플레이의 제조를 가능하게 하는 전자기 스펙트럼의 청색, 적색 및 녹색 영역에서의 전계발광에 적합한 신규 화합물 부류가 밝혀졌다.

[0005] WO 2006/056418 A2 는 유기 발광 다이오드에서 하나 이상의 비대칭 치환 카르벤 리간드를 갖는 전이 금속-카르벤 착물의 용도를 개시하고 있다. 전이 금속-카르벤 착물은 전자기 스펙트럼의 청색, 적색 및 녹색 영역에서의 전계발광에 적합하다. 수많은 상이한 카르벤 리간드를 갖는 개시된 카르벤 착물 중에서, 특정 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드를 갖는 동종리간드성 (homoleptic) 카르벤 착물이 언급되나, 이는 개시된 추가 카르벤 착물을 뛰어 넘어 이로운 것으로 기재되지 않았다. 그러나, 이러한 카르벤 착물은 본 출원에 따른 카르벤 착물과 상이하다.

[0006] WO 2005/113704 A2 는 카르벤 리간드를 갖는 발광 화합물에 관한 것이다. WO 2005/113704 A2 는 카르벤 리간드의 수많은 상이한 유형을 개시한다. 수많은 상이한 카르벤 리간드를 갖는 개시된 카르벤 착물 중에서, 특정 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드를 갖는 동종리간드성 카르벤 착물이 언급되나, 이는 개시된 추가 카르벤 착물을 뛰어 넘어 이로운 것으로 기재되어 있지 않다. 그러나, 이러한 카르벤 착물은 본 출원에 따른 카르벤 착물과 상이하다.

[0007] WO 2009/046266 A1 은 3좌 리간드를 갖는 착물을 개시하고 있다. 언급된 3좌 리간드는 3좌 카르벤 리간드를 포함하고, 이러한 3좌 카르벤 리간드는 예를 들어 2 개의 아자벤즈이미다졸 치환기를 포함할 수 있다. 본 출원에 따른 카르벤 착물은 특히 이들이 임의의 3좌 카르벤 리간드를 포함하지 않는다는 점에서 WO 2009/046266 A1 에 개시된 카르벤 착물과 상이하다.

[0008] 심지어 OLED 에서 특히 발광 물질로서의 사용에 적합한 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드를 기반으로 하는 이미 공지된 카르벤 착물이 있음에도 불구하고, 산업에서 사용될 수 있는 더 안정하고/하거나 더 효과적인 화합물을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 전자기 스펙트럼의 청색 영역 (400 nm 내지 500 nm), 특히 전자기 스펙트럼의 암청색 영역 (400nm 내지 470 nm) 에서 방사하는 발광 물질이 바람직하다. 본 발명의 맥락에서, 전계발광은 전계형광 및 전계인광 모두를 의미하는 것으로 이해된다.

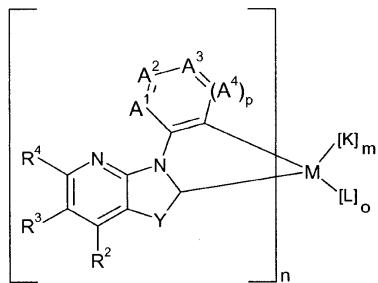
## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 유기 전자 부품에서 사용하기에 적합한 이리듐 및 백금 착물을 제공하는 것이다. 더욱 특히, 이리듐 및 백금 착물은 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질 또는 전하 차단제로서 OLED 에서 사용하기에 적합할 것이다. 착물은 예를 들어 풀-컬러 디스플레이 및 백색 OLED 의 제조를 가능하게 하는 전자기 스펙트럼의 청색 영역, 더욱 특히 암청색 영역에서의 전계발광에 특히 적합할 것이다. 또한 본 발명의 목적은 OLED 에서 발광층으로서의 순수한 층으로서 또는 호스트 화합물 (매트릭스 물질) 과의 혼합물로서 사

용될 수 있는 상응하는 착물을 제공하는 것이다. 더욱 특히, 공지된 전이 금속 착물을 뛰어 넘어 개선된 특성의 스펙트럼, 예를 들어 개선된 효율성, 개선된 CIE 색채 좌표 및/또는 개선된 수명/안정성을 나타내는 전이 금속 착물을 제공하는 것이 바람직하다.

[0010] 이러한 목적은 하기 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물의 제조에 의해 본 발명에 따라 달성된다:

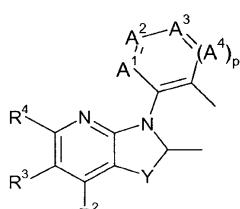


(I)

[0012] [식 중, M, n, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, p, K, L, m 및 o 는 각각 하기와 같이 정의됨:

[0013] M 은 Ir 또는 Pt 이고,

[0014] n 은 1, 2 및 3 으로부터 선택되는 정수이고, 여기서 하기 리간드(들)



[0015] 은 각각 2좌 리간드이고;

[0016] Y 는 NR<sup>1</sup>, O, S 또는 C(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub> 이고;

[0017] R<sup>1</sup> 은 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0018] R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로, 수소, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0019] 또는

[0020] R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup> 또는 R<sup>3</sup> 과 R<sup>4</sup> 는 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 임의 치환된, 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리를 형성하고, 임의로는 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 추가 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리에 융합될 수 있고,

[0021] A<sup>1</sup> 은 CR<sup>6</sup> 또는 N 이고;

[0022]  $A^2$  는  $CR^7$  또는 N 이고;

[0023]  $A^3$  은  $CR^8$  또는 N 이고;

[0024]  $A^4$  는  $CR^9$  또는 N 이고;

[0025]  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  는 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0026] 또는

[0027]  $R^6$  과  $R^7$ ,  $R^7$  과  $R^8$  또는  $R^8$  과  $R^9$  는 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하며, 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 추가 임의 치환 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리에 융합될 수 있고,

[0028] p 는 0 또는 1 이고;

[0029]  $R^{10}$  은 독립적으로 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0030] 또는

[0031] 2 개의  $R^{10}$  라디칼은 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화 또는 불포화 임의 치환 고리를 형성하고;

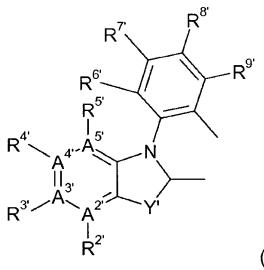
[0032] K 는 비하전 1좌 또는 2좌 리간드이고,

[0033] L 은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드, 바람직하게는 일음이온성 리간드이고 이는 1좌 또는 2좌일 수 있고,

[0034] m 은 0, 1 또는 2 이고, 여기서 m 이 2 인 경우, K 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고,

[0035] o 는 0, 1 또는 2 이고, 여기서 o 가 2 인 경우 L 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고,

[0036] 하기 화학식 (A) 의 리간드 L 은 배제됨:



[0037]

[0038] (식 중,  $Y'$ ,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$ ,  $A^{5'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  및  $R^{10'}$  은 각각 하기와 같이 정의됨:

[0039]  $Y'$  는  $NR^{1'}$ , 0, S 또는  $C(R^{10'})_2$  이고,

[0040]  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$ ,  $A^{5'}$  은 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2 개의  $A'$  는 질소 원자이고, 하나 이상의 탄소 원자는 고리에서 두 질소 원자 사이에 존재하고,

[0041]  $R^{1'}$  는 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자가 개입되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0042]  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$  는,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$  및/또는  $A^{5'}$  가 N 인 경우 각각 자유 전자 쌍이거나,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$  및/또는  $A^{5'}$  가 C 인 경우 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤�테로원자가 개입되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤�테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0043] 또는

[0044]  $R^{3'}$  및  $R^{4'}$  는  $A^{3'}$  및  $A^{4'}$  와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 헤�테로원자가 개입되고 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 임의 치환된, 불포화 고리를 형성하고,

[0045]  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  는 각각 독립적으로, 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤�테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0046] 또는

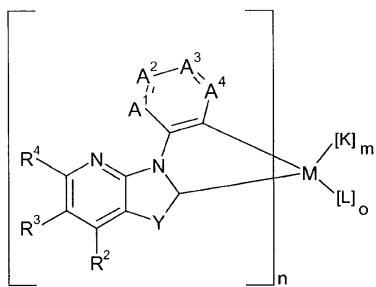
[0047]  $R^{6'}$  과  $R^{7'}$ ,  $R^{7'}$  과  $R^{8'}$  또는  $R^{8'}$  과  $R^{9'}$  는 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤�테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하고,

[0048] 및/또는

[0049]  $A^{5'}$  가 C 인 경우,  $R^{5'}$  및  $R^{6'}$  은 함께, 임의로 헤테로원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 관능기를 포함하고, 총 1 내지 30 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하고, 이에 임의로는 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5원 내지 8원 고리가 융합되고,

[0050]  $R^{10'}$  은 독립적으로, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤�테로원자가 개입되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤�테로아릴 라디칼임].

[0051] 바람직하게는, 화학식 (I) 의 금속-카르بن 착물에서 p 는 1 이고, 이는 화학식 (I) 의 바람직한 금속-카르ben 착물이 하기 화학식을 가짐을 의미한다:

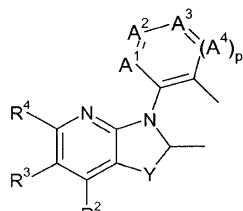


[0052]

[식 중, 언급된 라디칼 및 지수는 각각 화학식 (I)에 대해 상기 및 하기에 정의된 바와 같음].

[0054]

특히 바람직한 구현예에서, 화학식 (I)의  $m$  및  $o$ 는 각각 0이고, 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물에서 하기 화학식의 카르벤 리간드  $n$  개는 동일한데, 이는 착물이 화학식 (I)의 동종리간드성 금속-카르벤 착물임을 의미 한다:



[0055]

이는  $M$ 이 Ir인 경우에  $n$ 이 3이고,  $M$ 이 Pt인 경우에  $n$ 이 2임을 의미한다.

[0057]

이론적으로 - 바람직한 구현예에서 - 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물의 카르벤 리간드  $n$  개는 또한 상이할 수 있다. 이러한 경우에, 착물은  $m$  및  $n$ 이 각각 0 일 때 화학식 (I)의 이종리간드성 (heteroleptic) 순수 카르벤 착물이다.

[0058]

추가 바람직한 구현예에서,  $o$ 는 1 또는 2이고,  $L$ 은 카르벤 리간드, 상기 명시된 적합한 카르벤 리간드이다. 이러한 경우에, 착물은 또한 화학식 (I)의 이종리간드성 순수 카르벤 착물이다.

[0059]

본 발명의 맥락에서, 용어 아릴 라디칼, 단위 또는 기, 헤테로 라디칼, 단위 또는 기, 알킬 라디칼, 단위 또는 기, 시클로알킬 라디칼, 단위 또는 기, 시클로헤테로알킬 라디칼, 단위 또는 기, 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기는 달리 나타내지 않는 한 각각 하기와 같이 정의된다:

[0060]

본 발명에서 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 또는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼 ( $C_6-C_{30}$ -아릴 라디칼)은 임의의 고리 헤테로원자를 포함하지 않는 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족으로부터 유래되는 라디칼을 나타낸다. 계 (system)가 모노시클릭 계가 아닌 경우, 제 2 고리에 관한 용어 "아릴"은 또한 포화 형태 (페하드로 형태) 또는 부분 불포화 형태 (예를 들어 디히드로 형태 또는 테트라히드로 형태)를 포함하고, 단 특정 형태가 공지되어 있고 안정하다. 이는 본 발명에서 용어 "아릴"이 예를 들어 또한 바이시클릭 또는 트리시클릭 라디칼 (여기서, 둘 또는 모든 세 개의 라디칼은 방향족임) 및 바이시클릭 또는 트리시클릭 라디칼 (여기서 오로지 하나의 고리만 방향족임), 및 또한 트리시클릭 라디칼 (여기서, 두 고리는 방향족임)을 포함한다는 것을 의미한다. 아릴의 예는 하기이다: 페닐, 나프틸, 인다닐, 1,2-디히드로나프테닐, 1,4-디히드로나프테닐, 인데닐, 안트라세닐, 페난트레닐 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프틸.  $C_6-C_{10}$ -아릴 라디칼, 예를 들어 페닐 또는 나프틸이 특히 바람직하고,  $C_6$ -아릴 라디칼, 예를 들어 페닐이 매우 특히 바람직하다.

[0061]

아릴 라디칼 또는  $C_6-C_{30}$ -아릴 라디칼은 하나 이상의 추가 라디칼에 의해 치환 또는 비치환될 수 있다. 적합한 추가 라디칼은  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_6-C_{30}$ -아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기, 상기 명시된 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 치환기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.  $C_6-C_{30}$ -아릴 라디칼은 바람직하게는 비치환되거나, 하나 이상의  $C_1-C_{20}$ -알킬기,  $C_1-C_{20}$ -알콕시기, CN,  $CF_3$ , F 또는 아미노기 ( $NR^{32}R^{33}$ , 여기서 적합한  $R^{32}$  및  $R^{33}$  라디칼은 하기 명시됨)에 의해 치환된다.

[0062]

총 5 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 헤테로아릴 라디칼 또는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼은 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 헤테로방향족을 의미하는 것으로 이해되고, 이 중 일부는 상기 언급된 아릴(여기서, 아릴 기본 구조에서 하나 이상의 탄소 원자는 헤테로원자로 대체됨)로부터 유래될 수 있다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. 헤테로아릴 라디칼은 더 바람직하게는 5 내지 13 개의 고리 원자를 갖는다. 헤테로아릴 라디칼의 기본 구조는 특히 바람직하게는 피리딘 및 5원 헤테로방향족 예컨대 티오펜, 피롤, 이미다졸, 티아졸, 옥사졸 또는 푸란과 같은 계로부터 선택된다. 이러한 기본 구조는 임의로 하나 또는 두 개의 6원 방향족 라디칼에 융합될 수 있다. 적합한 융합 헤테로방향족은 카르바졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸릴, 벤조티아졸, 벤족사졸, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오페닐이다.

[0063]

기본 구조는 하나, 하나 초파 또는 모든 치환가능 위치에서 치환될 수 있고, 적합한 치환기는  $C_6-C_{30}$ -아릴의 정의 하에 이미 명시된 것과 동일하다. 그러나, 헤테로아릴 라디칼은 바람직하게는 비치환된다. 적합한 헤테로아릴 라디칼은 예를 들어 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일, 티아졸-2-일, 옥사졸-2-일 및 이미다졸-2-일, 및 상응하는 벤조융합 라디칼, 특히 카르바졸, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸릴, 벤조티아졸, 벤족사졸, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오페닐이다.

[0064]

본 출원의 맥락에서 알킬 라디칼은 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이다.  $C_1$ - 내지  $C_{10}$ -알킬 라디칼이 바람직하고,  $C_1$ - 내지  $C_6$ -알킬 라디칼이 특히 바람직하다. 또한, 알킬 라디칼은 바람직하게는  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_1-C_{20}$ -알콕시, 할로겐, 바람직하게는 F,  $C_1-C_{20}$ -할로알킬, 예를 들어  $CF_3$ , 및  $C_6-C_{30}$ -아릴(이는 결국 치환 또는 비치환될 수 있음)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 관능기로 치환될 수 있다. 적합한 아릴 치환기 및 적합한 알콕시 및 할로겐 치환기는 하기 명시되어 있다. 적합한 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸, 및 또한  $C_1-C_{20}$ -알킬-,  $C_1-C_{20}$ -할로알킬-,  $C_6-C_{30}$ -아릴-,  $C_1-C_{20}$ -알콕시- 및/또는 할로겐-치환, 특히 F-치환된, 언급된 알킬기의 유도체, 예를 들어  $CF_3$ 이다. 이는 언급된 라디칼의 n-이성질체 및 분지형 이성질체 예컨대 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 3,3-디메틸부틸, 3-에틸헥실 등을 포함한다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 및  $CF_3$ 이다.

[0065]

3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼 또는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼은 본 출원의 맥락에서 치환 또는 비치환  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 것은 이해되는 기본 구조(고리)에 5 내지 20, 더 바람직하게는 5 내지 10, 가장 바람직하게는 5 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼이다. 적합한 치환기는 알킬기에 대해 언급된 치환기이다. 알킬기에 관해 상기 언급된 라디칼에 의해 치환 또는 비치환될 수 있는 적합한 시클로알킬 기의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 및 시클로데실이다. 이는 또한 폴리시클릭 고리계 예컨대 데칼리닐, 노르보르닐, 보르나닐 또는 아다만틸일 수 있다.

[0066]

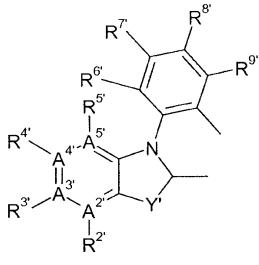
3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 헤테로시클로알킬 라디칼 또는 치환 또는 비치환 헤테로시클로알킬 라디칼은 3 내지 20, 바람직하게는 5 내지 10, 더 바람직하게는 5 내지 8 개의 고리 원자를 갖는 헤테로시클로-알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해되고, 여기서 헤테로시클로알킬 기본 구조에서 하나 이상의 탄소 원자는 헤테로원자로 대체된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. 적합한 치환기는 알킬기에 관해 언급된 치환기이다. 비치환되거나 알킬기에 관해 상기 언급된 라디칼로 치환될 수 있는 적합한 헤테로시클로알킬 기의 예는 하기 헤테로사이클로부터 유래된 라디칼이다: 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로푸란, 1,2-옥사티올란, 옥사졸리딘, 피페리딘, 티안, 옥산, 디옥산, 1,3-디티안, 모르폴린, 피페라진. 이는 또한 폴리시클릭 고리계일 수 있다.

[0067]

적합한 알콕시 라디칼 및 알킬티오 라디칼은 상기 언급된 알킬 라디칼로부터 상응하여 유래된다. 여기서 예는  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OC_3H_7$ ,  $OC_4H_9$  및  $OC_8H_{17}$ , 및 또한  $SCH_3$ ,  $SC_2H_5$ ,  $SC_3H_7$ ,  $SC_4H_9$  및  $SC_8H_{17}$ 를 포함한다. 이러한 맥락에서,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  및  $C_8H_{17}$ 은 n-이성질체 및 분지형 이성질체 예컨대 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 및 2-에틸헥실을 포함한다. 특히 바람직한 알콕시 또는 알킬티오 기는 메톡시, 에톡시, n-옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시 및  $SCH_3$ 이다.

- [0068] 본 출원의 맥락에서 적합한 할로겐 라디칼 또는 할로겐 치환기는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬, 더 바람직하게는 불소 및 염소, 가장 바람직하게는 불소이다.
- [0069] 본 출원의 맥락에서, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기는 하기 기를 의미하는 것으로 이해된다:
- [0070] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, SiR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>R<sup>34</sup>, 할로겐 라디칼, 할로겐화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 카르보닐 (-CO(R<sup>32</sup>)), 카르보닐티오 (-C = O (SR<sup>32</sup>)), 카르보닐옥시 (-C = O(OR<sup>32</sup>)), 옥시카르보닐 (-OC = O(R<sup>32</sup>)), 티오카르보닐 (-SC = O(R<sup>32</sup>)), 아미노 (-NR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>), OH, 유사할로겐 라디칼, 아미도 (-C = O (NR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>)), -NR<sup>32</sup>C = O (R<sup>33</sup>), 포스포네이트 (-P(O) (OR<sup>32</sup>)<sub>2</sub>), 포스페이트 (-OP(O) (OR<sup>32</sup>)<sub>2</sub>), 포스핀 (-PR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>), 포스핀 산화물 (-P(O)R<sup>32</sup>)<sub>2</sub>, 술페이트 (-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>32</sup>), 술폭시드 (-S(O)R<sup>32</sup>), 술포네이트 (-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>32</sup>), 술포닐 (-S(O)<sub>2</sub>R<sup>32</sup>), 술폰아미드 (-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>), NO<sub>2</sub>, 보론산 에스테르 (-OB(OR<sup>32</sup>)<sub>2</sub>), 이미노 (-C = NR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>), 불소라디칼, 스타네이트 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소 기, 디아조 기, 비닐기, 술폭시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진.
- [0071] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 바람직한 치환기는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택된다:
- [0072] C<sub>1</sub>-내지 C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더 바람직하게는 폐닐옥시; SiR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>R<sup>34</sup> (여기서, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup>는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬 또는 치환 또는 비치환 폐닐임), 상기 명시된 적합한 치환기; 할로겐라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F, 할로겐화 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로겐화 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 플루오르화 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 예를 들어 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub> 또는 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노; OH, 유사할로겐 라디칼, 바람직하게는 CN, SCN 또는 OCN, 더 바람직하게는 CN, -C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)R<sub>2</sub>, 바람직하게는 P(O)Ph<sub>2</sub>, 및 SO<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, 바람직하게는 SO<sub>2</sub>Ph.
- [0073] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 매우 특히 바람직한 치환기는 메톡시, 폐닐옥시, 할로겐화 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 할로겐, 바람직하게는 F, CN, SiR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>R<sup>34</sup> (여기서, 적합한 R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup> 라디칼은 상기 명시되어 있음), 디페닐아미노, -C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub> 및 SO<sub>2</sub>Ph로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0074] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급된 기는, 상기 명시된 것 중에서 추가 라디칼 및 기가 또한 공여체 또는 수용체 작용을 가질 수 있을 가능성을 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 상기 언급된 헤테로아릴 라디칼은 또한 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼은 공여체 작용을 갖는 기이다.
- [0075] 상기 언급된 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기에서 언급된 R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup> 라디칼은 이미 상기 언급된 정의를 갖고, 이는 R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup> 가 각각 독립적으로 하기라는 것을 의미한다:
- [0076] 수소, 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴 또는 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴, 상기 명시된 적합하고 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼. 더 바람직하게는 상기 R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> 및 R<sup>34</sup> 라디칼은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, i-프로필 또는 tert-부틸, 또는 폐닐 또는 피리딜이다.
- [0077] 화학식 (I)에서 K는 비하전된 1좌 또는 2좌 리간드이고, 화학식 (I)에서 L은 일음이온성 또는 이음이온성 리간드, 바람직하게는 1좌 또는 2좌일 수 있는 일음이온성 리간드이다.

[0078] 하기 화학식 (A)를 갖는 리간드 L은 본 출원에 따라 배제된다:



(A)

[0079]

[식 중, Y', A<sup>2'</sup>, A<sup>3'</sup>, A<sup>4'</sup>, A<sup>5'</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup> 및 R<sup>10'</sup>은 각각 하기와 같이 정의된다:

[0080]

Y'는 NR<sup>1'</sup>, O, S 또는 C(R<sup>10'</sup>)<sub>2</sub>이고,

[0081]

A<sup>2'</sup>, A<sup>3'</sup>, A<sup>4'</sup>, A<sup>5'</sup>는 각각 독립적으로 N 또는 C이고, 여기서 2개의 A'는 질소 원자이고, 하나 이상의 탄소 원자는 고리에서 두 질소 원자 사이에 존재하고,

[0082]

R<sup>1'</sup>은 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 1내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼이고,

[0083]

R<sup>2'</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>는 A<sup>2'</sup>, A<sup>3'</sup>, A<sup>4'</sup> 및/또는 A<sup>5'</sup>가 N인 경우, 각각 자유 전자 쌍이거나, A<sup>2'</sup>, A<sup>3'</sup>, A<sup>4'</sup> 및/또는 A<sup>5'</sup>가 C인 경우 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 1내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼이고, 3내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고, 또는

[0084]

R<sup>3'</sup> 및 R<sup>4'</sup>는 A<sup>3'</sup> 및 A<sup>4'</sup>와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 혼테로원자가 개입되고, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 임의 치환된, 불포화 고리를 형성하고,

[0085]

R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup>, R<sup>9'</sup>은 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 1내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 3내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고, 또는

[0086]

R<sup>6'</sup>와 R<sup>7'</sup>, R<sup>7'</sup>과 R<sup>8'</sup> 또는 R<sup>8'</sup>과 R<sup>9'</sup>는 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하고, 및/또는

[0087]

A<sup>5'</sup>가 C인 경우, R<sup>5'</sup> 및 R<sup>6'</sup>은 함께, 임의로 혼테로원자, 방향족 단위, 혼테로방향족 단위 및/또는 관능기를 포함하고 총 1내지 30개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하고, 이에 임의로는 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5원 내지 8원 고리가 융합되고,

[0088]

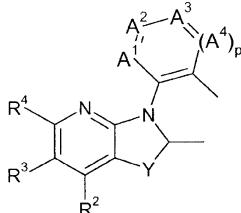
R<sup>10'</sup>은 독립적으로, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 1내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3내지 20개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼임].

[0089]

2좌 리간드는 전이 금속 원자 M에 대해 두 위치에서 배위 결합되는 리간드를 의미하는 것으로 이해된다.

좌 리간드는 전이 금속 원자 M에 대해 리간드 상의 한 위치에서 배위 결합되는 리간드를 의미하는 것으로 이해 된다.

[0091] 본 발명에 따르면, 화학식 (I)의 금속-카르بن 착물에서 n개의 하기 리간드는 2좌 리간드이다:



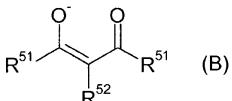
[0092]

[0093] 적합한 비하전 1좌 또는 2좌 리간드 K는 바람직하게는 포스핀, 모노- 및 비스포스핀; 포스포네이트, 모노- 및 비스포스포네이트 및 이의 유도체, 아르세네이트, 모노- 및 비스아르세네이트 및 이의 유도체; 포스파이트, 모노- 및 비스포스파이트; CO; 피리딘, 모노- 및 비스피리딘; 니트릴, 디니트릴, 알릴, 디이민, 비공액 디엔 및 공액 디엔 (이는 M<sup>1</sup>과 함께 π 착물을 형성함)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 비하전 1좌 또는 2좌 리간드 K는 포스핀, 모노- 및 비스포스핀, 바람직하게는 트리알킬-, 트리아릴- 또는 알킬아릴 포스핀, 더 바람직하게는 PAr<sub>3</sub> (여기서, Ar은 치환 또는 비치환 아릴 라디칼이고, PAr<sub>3</sub>에서 3개의 아릴 라디칼은 동일 또는 상이할 수 있음), 더 바람직하게는 PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PnBu<sub>3</sub>, PET<sub>2</sub>Ph, PMe<sub>2</sub>Ph, PnBu<sub>2</sub>Ph; 포스포네이트 및 이의 유도체, 아르세네이트 및 이의 유도체, 포스파이트, CO; 피리딘, 모노- 및 비스피리딘 (여기서 피리딘은 알킬 또는 아릴기로 치환될 수 있음); 니트릴 및 디엔 (이는 M<sup>1</sup>과 π 착물을 형성함), 바람직하게는 n<sup>4</sup>-디페닐-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1-페닐-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디벤질-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-2,4-헥사디엔, n<sup>4</sup>-3-메틸-1,3-펜타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, n<sup>4</sup>-1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및 n<sup>2</sup>- 또는 n<sup>4</sup>-시클로옥타디엔 (각각의 1,3 및 각각의 1,5), 더 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 부타디엔, n<sup>4</sup>-시클로옥텐, n<sup>4</sup>-1,3-시클로옥타디엔 및 n<sup>4</sup>-1,5-시클로옥타디엔으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 매우 특히 바람직한 비하전 1좌 리간드는 PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, CO, 피리딘, 니트릴 및 이의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 적합한 비하전 1좌 또는 2좌 리간드는 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, n<sup>4</sup>-시클로옥타디엔 및 n<sup>2</sup>-시클로옥타디엔 (각각의 1,3 및 각각의 1,5)으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0094] 적합한 일음이온성 또는 이음이온성 리간드 L, 바람직하게는 일음이온성 리간드 L (이는 1좌 또는 2좌일 수 있음)은 전형적으로 상기 언급된 화학식 (A)의 리간드를 배제하고, 1좌 또는 2좌 일음이온성 또는 이음이온성 리간드로서 사용되는 리간드이다.

[0095] 적합한 일음이온성 1좌 리간드는 예를 들어 할라이드, 특히 Cl<sup>-</sup> 및 Br<sup>-</sup>, 유사할라이드, 특히 CN<sup>-</sup>, 시클로펜타디에닐 (Cp<sup>-</sup>), 히드라이드, 시그마 결합을 통해 전이 금속 M에 연결된 알킬 라디칼, 예를 들어 CH<sub>3</sub>, 시그마 결합을 통해 전이 금속 M에 연결된 알킬아릴 라디칼, 예를 들어 벤질이다.

[0096] 적합한 일음이온성 2좌 리간드는 예를 들어 하기 화학식 (B)의 리간드이다:



[0097]

[0098] [식 중,

[0099] R<sup>51</sup>은 각각의 경우에 독립적으로, 1내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, CF<sub>3</sub>; 6내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 비치환 페닐 또는 2,6-디알킬페닐; 총 5내지 18개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

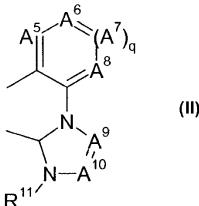
[0100]  $R^{52}$  는 수소, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소이고;

[0101] 여기서 화학식 (B) 의 리간드는 예를 들어 아세틸아세토네이토 또는 헥사플루오로아세틸아세토네이토;

[0102] 피콜리네이토, 살리실레이토, 시프 염기 (Schiff base)로부터 유래된 8-히드록시퀴놀레이토 리간드, 아미노산으로부터 유래된 리간드, 하기 명시된 화학식 (III)의 혼테로시클릭 비카르벤 리간드, 예를 들어 아릴피리딘, 예를 들어 폐닐피리딘 및 WO 02/15645에 명시된 추가 2좌 일음이온성 리간드, 하기 명시된 화학식 (II)의 카르벤 리간드, 및 또한 WO2006056418 및 EP1658343에 명시된 카르벤 리간드, 및 아릴아졸, 예를 들어 2-아릴이미다졸임].

[0103] 적합한 이음이온성 2좌 리간드는 예를 들어 디알콕시드, 디카르보네이트, 디카르복실레이트, 디아미드, 디이미드, 디티올레이트, 비스시클로펜타디에닐, 비스포스포네이트, 비스술포네이트 및 3-페닐피라졸이다.

[0104] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 화학식 (I)의 L 이 하기 화학식 (II)의 카르벤 리간드:



[0105]

[식 중,

[0107]  $A^9$  는  $CR^{12}$  또는 N 이고;

[0108]  $A^{10}$  는  $CR^{13}$  또는 N 이고;

[0109]  $R^{11}$  은 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼이고,

[0110]  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  은 각각 독립적으로, 수소, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0111]  $A^5$  는  $CR^{14}$  또는 N 이고;

[0112]  $A^6$  는  $CR^{15}$  또는 N 이고;

[0113]  $A^7$  은  $CR^{16}$  또는 N 이고;

[0114]  $A^8$  은  $CR^{17}$  또는 N 이고;

[0115]  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,

[0116]  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  은 각각 독립적으로, 수소, 임의로 하나 이상의 헤테로 원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤�테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0117] 또는

[0118]  $R^{14}$  와  $R^{15}$ ,  $R^{15}$  와  $R^{16}$  또는  $R^{16}$  과  $R^{17}$  은 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하고, 및/또는

[0119]  $R^{12}$  및  $R^{13}$  은 이들이 결합되는  $A^9$  및  $A^{10}$  과 함께, 임의로 정확히 하나의 헤테로원자 또는 두 개의 인접 헤테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 고리 원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하고,

[0120] 및/또는

[0121]  $A^9$  가  $CR^{12}$  인 경우,  $R^{12}$  및  $R^{17}$  은 함께, 임의로 헤테로원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 관능기를 포함하고, 총 1 내지 30 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하고, 이에 임의로는 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5원 내지 8원 고리가 융합되고;

[0122] q 는 0 또는 1 임] 이고;

[0123] 여기서, 화학식 (I) 의 o 가 2 인 경우, 화학식 (II) 의 카르벤 리간드 L 이 동일 또는 상이할 수 있는 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.

[0124] 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물이 두 리간드 L 을 갖는 경우, 리간드 L 은 각각 동일한 화학식 (II) 의 리간드 또는 상이한 화학식 (II) 의 리간드일 수 있다. 또한 리간드 L 중 하나는 화학식 (II) 의 리간드이고, 제 2 리간드는 임의의 리간드 L 일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물이 두 리간드 L 을 갖는 경우, 리간드 L 은 각각 동일한 화학식 (II) 의 리간드이다.

[0125] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 배타적으로 카르벤 리간드를 갖는 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.

[0126] 한 구현예에서, 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물의 m 및 o 는 각각 0 이다. 이러한 경우에, n 은 바람직하게는 3 ( $M$  이  $Ir(III)$  인 경우) 또는 2 ( $M$  이  $Pt(II)$  인 경우) 이다. n 개의 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드는 각각 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물에서 동일 또는 상이할 수 있다. 이는 바람직하게는 동일하고, 이는 바람직한 구현예에서, 본 출원이 화학식 (I) 의 동종리간드성 금속-카르벤 착물에 관한 것임을 의미한다.

[0127] 추가 구현예에서, m 은 0 이고, n 은 1 또는 2 이고, o 는 1 또는 2 이고, 여기서 o 개의 리간드(들) L 은 화학식 (II) 의 리간드(들) 이다. n 또는 o 가 2 인 경우, 특정 n 개의 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드 또는 o 개의 리간드 L 은 동일 또는 상이할 수 있다. 이러한 경우, 착물은 배타적으로 카르벤 리간드를 갖는 이종 리간드성 금속-카르벤 착물이다.

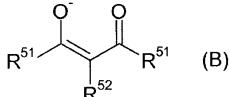
[0128] 배타적으로 카르벤 리간드를 갖는 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물은 일반적으로 전자기 스펙트럼의 암청색 영역에서의 발광과 관련하여 주목할 만하다.

[0129] 따라서, 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물은 바람직한 구현예에서 하기 CIE 값과 관련하여 주목할 만하다: CIE: y: 일반적으로 < 0.40, 바람직하게는 0.08 내지 0.30, 가장 바람직하게는 0.15 내지 0.25; x: 일반적으로 < 0.25, 바람직하게는 0.10 내지 0.20, 더 바람직하게는 0.14 내지 0.20.

[0130] 따라서 베타적으로 카르벤 리간드를 갖는 화학식 (I)의 금속-카르벤 콍물은 OLED에서 방사체 물질로서 특히 바람직하게 적합하다.

[0131] 더 바람직하게는, 베타적으로 카르벤 리간드를 갖는 화학식 (I)의 금속-카르벤 콍물의 M은 Ir이다.

[0132] 추가 바람직한 구현예에서, 본 발명은 화학식 (I)에서 L이 하기 화학식 (B)의 리간드:



[0133]

[식 중,

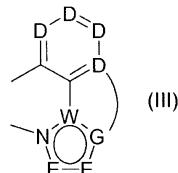
[0135]  $R^{51}$ 은 각 경우에 독립적으로, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸,  $CF_3$ ; 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 비치환 폐닐 또는 2,6-디알킬페닐; 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼이고,

[0136]  $R^{52}$ 는 수소, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소이고;

[0137] 여기서 화학식 (B)의 리간드는 예를 들어 아세틸아세토네이토 또는 혼타플루오로아세틸아세토네이토임];

[0138] 피콜리네이토, 살리실레이토, 8-히드록시퀴놀레이토, 및

[0139] 하기 화학식 (III)의 혼테로시클릭 비카르벤 리간드:



[0140]

[식 중, 화학식 (III)의 리간드의 기호는 각각 하기와 같이 정의됨:

[0142] D는 각각 독립적으로  $CR^{18}$  또는 N, 바람직하게는  $CR^{18}$ 이고;

[0143] W는 C, N, 바람직하게는 C이고;

[0144] E는 각각 독립적으로  $CR^{19}$ , N,  $NR^{20}$ , 바람직하게는  $CR^{19}$  또는 N이고;

[0145] G는  $CR^{21}$ , N,  $NR^{22}$ , S, O, 바람직하게는  $NR^{21}$ 이고;

[0146]  $R^{18}$ ,  $R^{19}$

[0147]  $R^{21}$ 은 각각 독립적으로, 수소, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혼테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고,

[0148] 또는 각 경우에 2 개의  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  및  $R^{21}$  라디칼은 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 혼테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 혼테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치

환 고리를 형성하고,

[0149]  $R^{20}$ ,  $R^{22}$  는 각각 독립적으로, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 3 내지 20 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로시클로알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 6 내지 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기; 바람직하게는  $o,o'$ -디알킬화 아릴 라디칼이고,

[0150] 여기서, 실곡선은 D 기 중 하나와 G 기 사이의 임의의 가교이고; 여기서 가교는 하기와 같이 정의될 수 있음:

[0151] 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌, 알키닐렌, 아케닐렌,  $NR^{23}$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SiR^{24}R^{25}$ ,  $CR^{50}=N$  및  $(CR^{26}R^{27})_d$  (여기서, 하나 이상의 비인접  $(CR^{26}R^{27})$  기는  $NR^{23}$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $SiR^{24}R^{25}$ 로 대체될 수 있고,

[0152]  $d$  는 2 내지 10 이고;

[0153]  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{50}$  은 각각 H, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알키닐임)로 이루어지는 군으로부터 선택되고;

[0154] 여기서, 화학식 (I) 의 o 가 2 인 경우, 리간드 L 이 동일 또는 상이할 수 있는 본 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다.

[0155] 각 경우에 2 개의  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  및  $R^{21}$  라디칼이 이들이 결합되는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고, 총 5 내지 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환 고리를 형성하는 본 발명의 구현예의 경우, 예를 들어 두 개의  $R^{18}$  라디칼, 두 개의  $R^{19}$  라디칼 또는 하나의  $R^{19}$  라디칼 및 하나의  $R^{21}$  라디칼은 상응하는 고리를 형성한다.

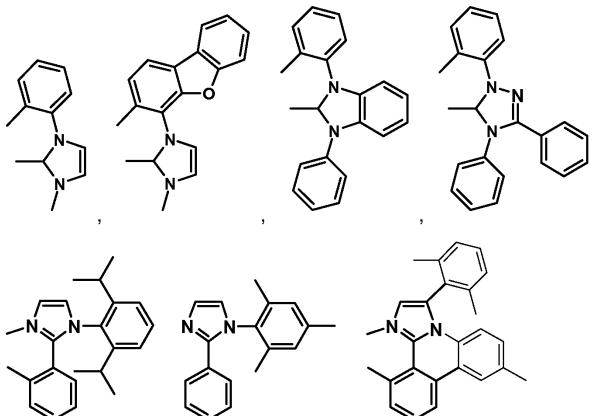
[0156] 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물이 두 개의 리간드 L ( $M$  이 Ir 인 경우) 을 갖는 경우, 리간드 L 은 각각 동일한 화학식 (III) 의 리간드 또는 상이한 화학식 (III) 의 리간드일 수 있다. 또한 리간드 L 중 하나는 화학식 (III) 의 리간드이고 제 2 리간드는 임의의 리간드 L 일 수 있다. 또한 바람직한 구현예에서, 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물이 두 개의 리간드 L 을 갖는 경우, 리간드 L 은 각각 동일한 화학식 (III) 의 리간드이다.

[0157] 추가의 구현예에서,  $m$  은 0 이고,  $n$  은 1 또는 2 이고,  $o$  는 1 또는 2 이며, 여기서 o 개의 리간드(들) L 은 화학식 (III) 의 리간드(들) 이다.  $n$  또는 o 가 2 인 경우, 특정 n 개의 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드 또는 o 개의 리간드 L 은 동일 또는 상이할 수 있다. 이 경우, 상기 착물은 n 개의 아자벤즈이미다졸 카르벤 리간드 뿐만 아니라 o 개의 화학식 (III) 의 리간드를 갖는 이종리간드성 금속-카르벤 착물이다. 상술된 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물은 OLED 의 발광 층 중 방사체 물질로서 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0158] 더욱 바람직하게는, 화학식 (I) 의 이종리간드성 금속-카르벤 착물 중 M 은 Pt 이며,  $M = Pt$  인 경우, 바람직하게는  $m$  은 0 이고,  $n$  은 1 이고  $o$  는 1 이다.

[0159] 따라서, L 은 바람직하게는 화학식 (II) 의 카르벤 리간드, 화학식 (B) 의 리간드, 더욱 바람직하게는 아세틸아세토네이토 또는 헥사플루오로아세틸아세토네이토; 피콜리네이토, 살리실레이토, 8-히드록시퀴놀레이토 및 화학식 (III) 의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

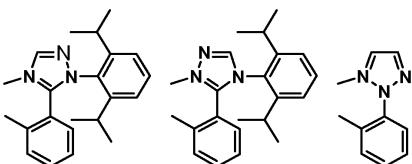
[0160] 발명에 따라 매우 특허 바람직한 리간드 L 이 아래 도시되어 있다:



[0161]

[0162]

추가의 바람직한 리간드 L 은 다음과 같다:



[0163]

[0164] 상술된 경우에 일음이온성 리간드 L 의 수 o 는 0, 1, 2 이다.       $o > 1$  일 때, L 리간드는 동일 또는 상이할 수 있고, 바람직하게는 동일하다.

[0165]

비하전 리간드 K 의 수 m 은 Ir(III) 의 배위수 6 또는 Pt(II) 의 배위수 4 가 카르벤 리간드 및 리간드 L 의 도움으로 이미 획득되었는지 여부에 좌우된다.      Ir(III) 이 사용되는 경우 -n 이 3 이고 3 개의 일음이온성 2좌 카르벤 리간드가 사용될 때, 상술된 경우에 m 은 0 이다.      Pt(II) 이 사용되는 경우 -n 이 2 이고 2 개의 일음이온성 2좌 카르벤 리간드가 사용될 때, 이 경우 m 은 마찬가지로 0 이다.

[0166]

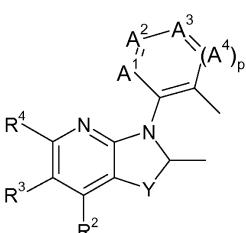
바람직한 구현예에서, 화학식 (I) 중 M, n, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, p, K, L, n 및 o 은 각각 다음과 같이 정의된다:

[0167]

발명에 따르면, M 은 Ir 또는 Pt, 바람직하게는 Ir 이다.      Ir 은 발명의 착물 중에 바람직하게는 +3 산화 상태 (Ir(III)) 로 존재한다.      Pt 은 발명의 착물 중에 +2 산화 상태 (Pt(II)) 로 존재한다.

[0168]

n 은 일반적으로 1, 2 또는 3 이다.      M 이 Ir(III) 인 경우, n 은 바람직하게는 3 이며, 여기서 모든 n 개의 카르벤 리간드



[0169]

[0170] 는 더욱 바람직하게는 동일하다 (동종리간드성 카르벤 착물).      이 경우 m 및 o 은 바람직하게는 각각 0 이다.

[0171]

M 이 Pt(II) 인 경우, n 은 바람직하게는 1 이다.      이 경우, 화학식 (I) 중 o 는 바람직하게는 마찬가지로 1 이고 m = 0 이다.      적합한 리간드 L 은 위에서 설명되었으며, 여기서 이 경우 L 은 더욱 바람직하게는 화학식 (B) 의 리간드이다.

[0172]

본 발명에 따르면, Y 는 NR<sup>1</sup>, O, S 또는 C(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, 바람직하게는 NR<sup>1</sup> 이다.

- [0173] Y 가 NR<sup>1</sup> 인 바람직한 경우에, 바람직한 구현예에서 R<sup>1</sup> 은 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 5 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이다.
- [0174] R<sup>1</sup> 은 더욱 바람직하게는 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 치환 또는 비치환 페닐 라디칼, 총 5 또는 6 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이다.
- [0175] R<sup>1</sup> 은 가장 바람직하게는 페닐, 툴릴, 메시틸, 티오페닐, 푸라닐, 피리딜, 메틸, 이소프로필 및 네오펜틸로부터 선택된다.
- [0176] 그러므로 본 발명은 특히 식 중, Y 가 NR<sup>1</sup> 이고, 여기서 R<sup>1</sup> 이 페닐, 툴릴, 메시틸, 티오페닐, 푸라닐, 피리딜, 메틸, 이소프로필 및 네오펜틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르بن 착물에 관한 것이다.
- [0177] 바람직한 구현예에서, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 5 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤�테로아릴 라디칼 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이다.
- [0178] 바람직한 구현예에서, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤�테로아릴 라디칼 또는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F 로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기, CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 이거나;
- [0179] 또는
- [0180] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 임의 치환된 불포화 고리를 형성할 수 있으며, 임의로 하나 이상의 추가의 헤�테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 하나 이상의 추가의 임의 치환된 불포화 고리에 융합될 수 있다.
- [0181] 본 발명에 따르면, 불포화 고리는 단일-, 이- 또는 다불포화, 바람직하게는 단일불포화된 고리이다.
- [0182] R<sup>2</sup> 는 더욱 바람직하게는 수소이다.
- [0183] R<sup>3</sup> 은 더욱 바람직하게는 수소, 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 임의 치환된, 포화, 불포화 또는 방향족 고리, 더욱 바람직하게는 분지형 알킬 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리이다.
- [0184] R<sup>4</sup> 는 더욱 바람직하게는 수소, 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 임의 치환된, 포화, 불포화 또는 방향족 고리, 더욱 바람직하게는 분지형 알킬 라디칼 또는 o,o'-디알킬화 페닐 고리이다.
- [0185] 추가의 구현예에서, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자를 갖는 임의 치환된 불포화 고리를 형성한다.
- [0186] 바람직한 구현예에서 p 는 1 이다.
- [0187] 하나의 구현예에서, A<sup>1</sup> 기는 CR<sup>6</sup> 또는 N, 바람직하게는 CR<sup>6</sup> 이고, A<sup>2</sup> 기는 CR<sup>7</sup> 또는 N, 바람직하게는 CR<sup>7</sup> 이고, A<sup>3</sup> 기는 CR<sup>8</sup> 또는 N, 바람직하게는 CR<sup>8</sup> 이고, A<sup>4</sup> 기는 CR<sup>9</sup> 또는 N, 바람직하게는 CR<sup>9</sup> 이다. 추가의 구현예에서, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> 또는 A<sup>4</sup> 기 중 0, 1 또는 2 개의 기가 N 이고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1 개의 기가 N 이고, 가장 바람직하게는 0 개의 기가 N 이다.

[0188] 추가의 바람직한 구현예에서,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소, 또는 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼,  $C_6-$ 내지 C-아릴 라디칼, 바람직하게는 페닐 라디칼 또는  $o,o'$ -디알킬화 페닐 라디칼 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기, 바람직하게는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기,  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$ ; 더욱 바람직하게는 수소이다.

[0189] 추가의 바람직한 구현예에서,  $R^6$ 과  $R^7$  또는  $R^7$ 과  $R^8$  또는  $R^8$ 과  $R^9$ 는, 페닐 고리와 함께, 즉  $R^6$ 과  $R^7$  또는  $R^7$ 과  $R^8$  또는  $R^8$ 과  $R^9$ 는, 그 라디칼들이 부착되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 혜테로원자가 개입되고 총 5, 6 또는 7 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 불포화 또는 방향족, 임의 치환된 고리를 형성하며, 임의로 하나 이상의 추가의 혜테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 하나 이상의 추가 임의 치환된 불포화 고리에 융합될 수 있다. 상기 2 개의 특정 라디칼은 더욱 바람직하게는, 페닐 고리와 함께, 하기 혜테로사이클을 형성한다: 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 플루오렌, 아크리단, 잔텐, 티오잔텐, 페나진 또는 페녹사진.

[0190]  $R^{10}$ 은, 존재하는 경우, 바람직하게는 발명에 따라 독립적으로, 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혜테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 선형 알킬 라디칼 또는 치환 또는 비치환 페닐 라디칼이거나;

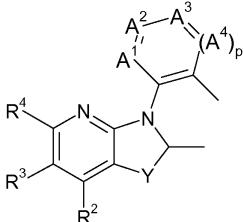
[0191] 또는

[0192] 2 개의  $R^{10}$  라디칼은, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 혜테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 포화 또는 불포화 임의 치환된 고리를 형성한다.

[0193] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 M, n, Y,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ , p, L, m 및 o가 각각 다음과 같이 정의되는 본 발명의 금속-카르بن 착물에 관한 것이다:

[0194] M 은 Ir이고,

[0195] n 은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 3이고, 여기서 리간드(들)



[0196]

[0197] 은 각각 2좌 리간드이고; 모든 n 개의 리간드는 더욱 바람직하게는 동일하고;

[0198] Y 는  $NR^1$ 이고,

[0199]  $R^1$ 은 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 5 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혜테로아릴 라디칼이고,

[0200]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ 는 독립적으로 수소, 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 혜테로아릴 라디칼, 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기;  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$ 이고;

[0201] 또는

[0202]  $R^2$ 와  $R^3$  또는  $R^3$ 과  $R^4$ 는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 혜테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 혜테로원자를 갖는 임의 치환된, 불포화, 포화 또는 방향족 고리를

형성하며, 임의로는 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 추가 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리에 융합될 수 있고,

[0203] p 는 1 이고;

[0204] A<sup>1</sup> 은 CR<sup>6</sup> 이고;

[0205] A<sup>2</sup> 는 CR<sup>7</sup> 이고;

[0206] A<sup>3</sup> 은 CR<sup>8</sup> 이고;

[0207] A<sup>4</sup> 는 CR<sup>9</sup> 이고;

[0208] R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 는 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기; CF<sub>3</sub>, CN 및 SiMe<sub>3</sub> 이고;

[0209] 또는

[0210] R<sup>6</sup> 과 R<sup>7</sup>,

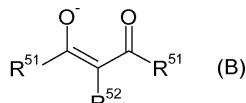
[0211] R<sup>7</sup> 과 R<sup>8</sup>

[0212] 또는

[0213] R<sup>8</sup> 과 R<sup>9</sup> 는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환된 고리를 형성하며, 임의로는 임의로 하나 이상의 추가의 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 추가의 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리에 융합될 수 있고,

[0214] L 은, 바람직하게는 청구항 제 2 항에 따른 화학식 (II) 의 카르벤 리간드,

[0215] 하기 화학식 (B) 의 리간드:



[0216]

[0217] (식 중,

[0218] R<sup>51</sup> 은 각 경우 독립적으로 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸, CF<sub>3</sub>; 6 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 비치환 폐닐 또는 2,6-디알킬페닐; 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0219] R<sup>52</sup> 는 수소, 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소이고;

[0220] 여기서 화학식 (B) 의 리간드는, 예를 들어, 아세틸아세토네이토 또는 헥사-플루오로아세틸아세토네이토임);

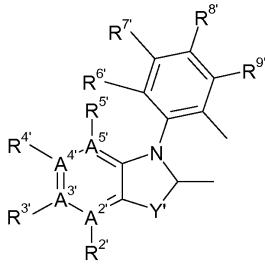
[0221] 피콜리네이토, 살리실레이토, 8-히드록시퀴놀레이토;

[0222] 및 화학식 (III) 의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 일음이온성 2좌 리간드이고;

[0223] m 은 0 이고,

[0224] o 는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 이고;

[0225] 하기 화학식 (A) 의 리간드 L 은 배제됨:



(A)

[0226]

[0227] (식 중,  $Y'$ ,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$ ,  $A^{5'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  및  $R^{10'}$  는 각각 다음과 같이 정의됨:

[0228]  $Y'$  는  $NR^{1'}$ , 0, S 또는  $C(R^{10'})_2$  이고,

[0229]  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$ ,  $A^{5'}$  는 각각 독립적으로 N 또는 C 이고, 여기서 2 개의  $A'$  는 질소 원자이고, 하나 이상의 탄소 원자가 고리 중 2 개의 질소 원자 사이에 존재하고,

[0230]  $R^{1'}$  는 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0231]  $R^{2'}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$  는,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$  및/또는  $A^{5'}$  가 N 인 경우, 각각 자유 전자 쌍이거나,  $A^{2'}$ ,  $A^{3'}$ ,  $A^{4'}$  및/또는  $A^{5'}$  가 C 인 경우, 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나,

[0232] 또는

[0233]  $R^{3'}$  및  $R^{4'}$  는,  $A^{3'}$  및  $A^{4'}$  와 함께, 임의로 하나 이상의 추가 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 임의 치환된 불포화 고리를 형성하고,

[0234]  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$ ,  $R^{9'}$  는 각각 독립적으로 수소, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 3 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로헤테로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이거나,

[0235] 또는

[0236]  $R^{6'}$  및  $R^{7'}$ ,  $R^{7'}$  및  $R^{8'}$  또는  $R^{8'}$  및  $R^{9'}$  는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화, 불포화 또는 방향족, 임의 치환된 고리를 형성하고/거나,

[0237] 및/또는

[0238]  $A^{5'}$  가 C 인 경우,  $R^{5'}$  및  $R^{6'}$  는 함께 헤테로원자, 방향족 단위, 헤테로방향족 단위 및/또는 관능기를 임의로 포함하고 총 1 ~ 30 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 가교를 형성하며, 이에 임의로 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 포함하는 치환 또는 비치환, 5- 내지 8-원 고리가

융합되고,

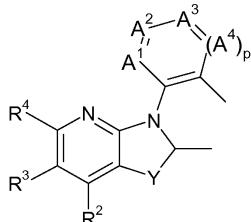
[0239]  $R^{10'}$  는 독립적으로, 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 3 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼임].

[0240] 화학식 (II) 의 카르벤 리간드 및 화학식 (III) 의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드는 위에서 정의되었다.

[0241] 본 발명은 더욱 바람직하게는 M, n, Y,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A3^7$ ,  $A^4$ , p, L, m 및 o 가 각각 다음과 같이 정의되는 발명의 금속-카르벤 착물에 관한 것이다:

[0242] M 은 Ir 이고,

[0243] n 은 3 이고, 여기서 리간드(들)



[0244]

은 각각 2좌 리간드이고, 여기서 모든 n 개의 리간드는 더욱 바람직하게는 동일하고;

[0245] Y 는  $NR^1$  이고,

[0246]  $R^1$  은 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 5 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,

[0247]  $R^2$ ,  $R^3$ ,

[0248]  $R^4$  는 각각 독립적으로 수소, 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 특히 o,o'-디알킬화 또는 비치환 폐닐 라디칼, 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼, 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기;  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$  이고;

[0249] 또는

[0250]  $R^2$  와  $R^3$  또는  $R^3$  과  $R^4$  는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 하나 이상의 추가의 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 7 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 임의 치환된 불포화, 포화 또는 방향족 고리를 형성하며, 임의로는 임의로 하나 이상의 추가의 헤테로원자가 개입되고 총 5 ~ 7 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 하나 이상의 임의 치환된 포화 또는 불포화 또는 방향족 고리에 융합될 수 있고,

[0251] p 는 1 이고;

[0252]  $A^1$  은  $CR^6$  이고;

[0253]  $A^2$  는  $CR^7$  이고;

[0254]  $A^3$  은  $CR^8$  이고;

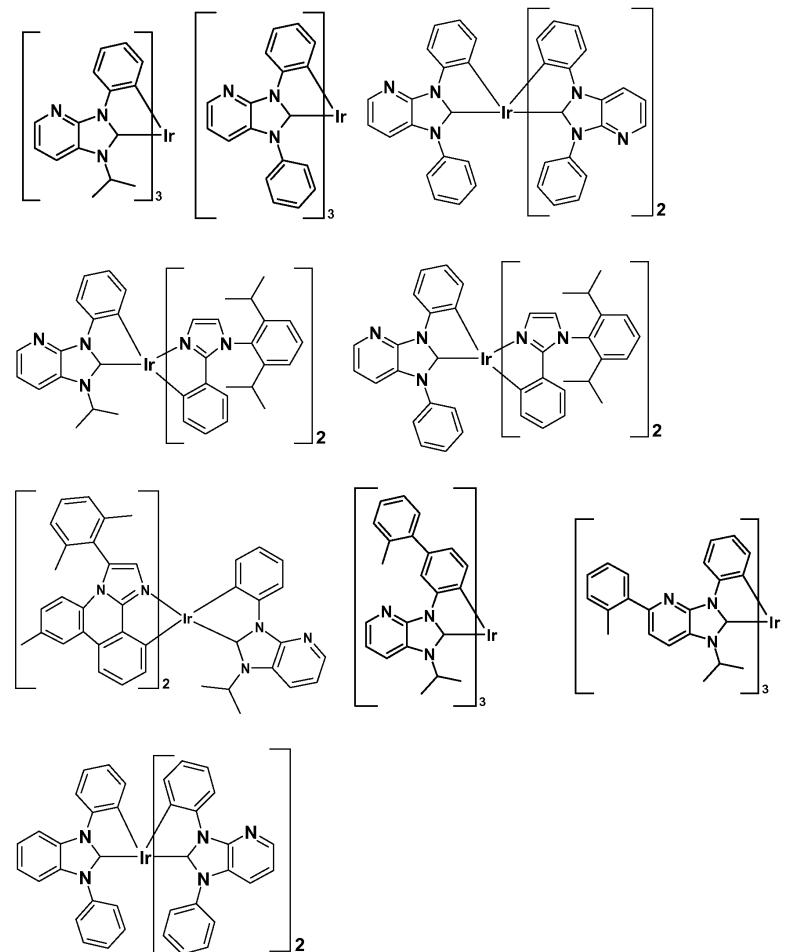
[0255]  $A^4$  는  $CR^9$  이고;

[0256]  $R^6$ ,  $R^7$ ,

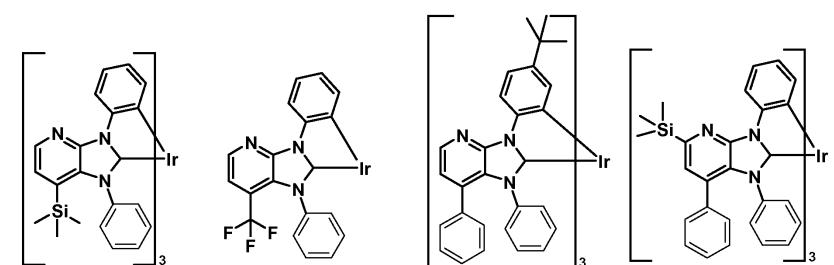
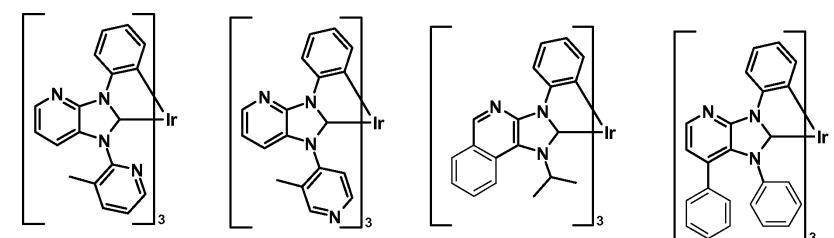
- [0258]  $R^8$ ,  $R^9$  는 각각 독립적으로 수소, 1 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 30 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼, 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F로부터 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기;  $CF_3$ , CN 및  $SiMe_3$  이거나;
- [0259] 또는
- [0260]  $R^6$  과  $R^7$ ,
- [0261]  $R^7$  과  $R^8$
- [0262] 또는
- [0263]  $R^8$  과  $R^9$  는, 그들이 결합되어 있는 탄소 원자와 함께, 임의로 1 개의 질소 또는 산소 원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤테로원자를 갖는 방향족, 임의 치환된 고리를 형성하며, 임의로는 임의로 1 개의 질소 또는 산소 원자가 개입되고 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 하나 이상의 추가의 임의 치환된 방향족 고리에 융합될 수 있고,
- [0264] L 은, 화학식 (II) 의 카르벤 리간드,
- [0265] 하기 화학식 (B) 의 리간드:
- $$\begin{array}{c} O^- \\ | \\ R^{51} - C = C - R^{51} \\ | \\ R^{52} \end{array} \quad (B)$$
- [0266]
- [0267] (식 중,
- [0268]  $R^{51}$  은 각 경우 독립적으로 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸,  $CF_3$ ; 6 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 비치환 폐닐 또는 2,6-디알킬페닐; 총 5 ~ 18 개의 탄소 원자 및/또는 헤�테로원자를 갖는 치환 또는 비치환 헤테로아릴 라디칼이고,
- [0269]  $R^{52}$  는 수소, 1 ~ 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 6 ~ 20 개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소이고;
- [0270] 여기서 화학식 (B) 의 리간드는, 예를 들어, 아세틸아세토네이토 또는 헥사플루오로아세틸아세토네이토임;
- [0271] 피콜리네이토, 살리실레이토, 8-히드록시퀴놀레이토;
- [0272] 및 화학식 (III) 의 헤테로시클릭 비카르벤 리간드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일음이온성 2좌 리간드이고;
- [0273] m 은 0 이고,
- [0274] o 는 0, 1 또는 2 이다.
- [0275] 추가의 상기 언급된 바람직한 및 특히 바람직한 구현예가 상응하여 적용된다.

[0276]

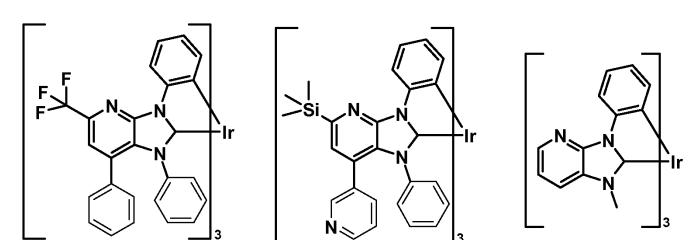
매우 특이 바람직한 본 발명의 화학식 (I)의 금속-카르بن 촉물이 아래 제시되어 있다.

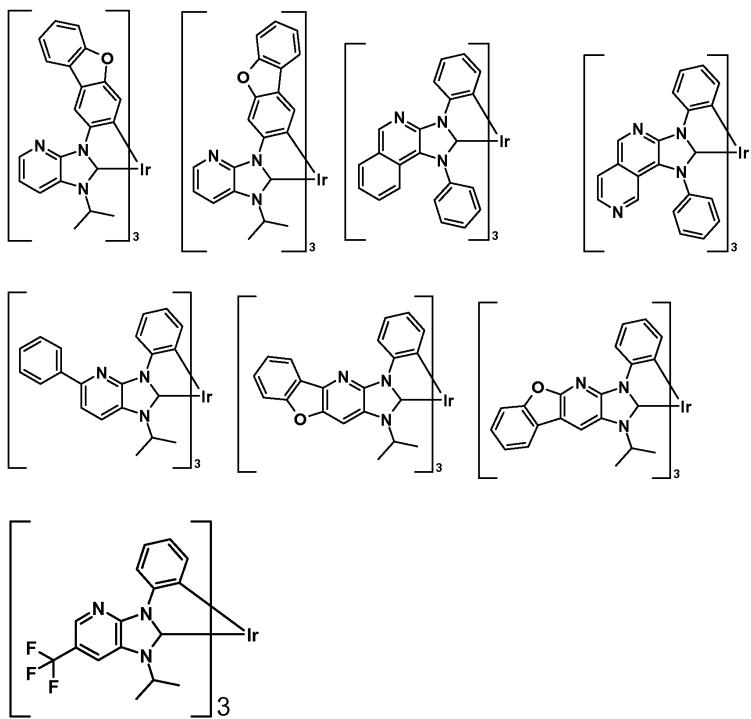


[0277]



[0278]





[0279]

[0280] 발명의 동종리간드성 금속-카르벤 착물은 면 또는 자오선 이성질체 형태로 존재할 수 있다.

[0281]

특히 바람직한 화학식 (I)의 동종리간드성 금속-카르벤 착물 ( $n = 3$ , 여기서 모든  $n$  개의 카르벤 리간드는 동일함)의 경우, 면 이성질체는 바람직하게는 OLED의 발광 층 중 매트릭스 물질로서 또는 전하 차단제로서 사용될 수 있고, 자오선 이성질체는 바람직하게는 OLED 중 방사체 물질로서 사용될 수 있다.

[0282]

그러므로 본 출원의 특히 바람직한 구현에는 하나 이상의 화학식 (I)의 동종리간드성 금속-카르벤 착물을 방사체 물질로서 포함하는 OLED에 관한 것이며, 상기화학식 (I)의 동종리간드성 금속-카르벤 착물은 바람직하게는 그의 자오선 이성질체 형태로 사용된다. 그러나, 원칙적으로 화학식 (I)의 면 및 자오선 이성질체의 혼합물 또는 화학식 (I)의 면 이성질체는 OLED 중 방사체 물질로서 적합하다.

[0283]

[0283] 이종리간드성 금속-카르벤 착물의 경우, 4 가지 상이한 이성질체가 존재할 수 있다. 이종리간드성 착물은 바람직하게는 방사체 물질 및/또는 전하 수송 물질로서 사용된다.

[0284]

또한 본 발명은 M을 포함하는 적합한 화합물을 적당한 리간드 또는 리간드 전구체와 접촉시킴으로써 본 발명의 금속-카르벤 착물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0285]

본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 적당한 금속 M, 즉 이리듐 또는 백금, 바람직하게는 이리듐을 포함하는 적합한 화합물과, 바람직하게는 탈양자화된 형태의 자유 카르벤으로서의 또는 보호된 카르벤 형태의, 예를 들어 은-카르벤 착물로서의, 적당한 카르벤 리간드가 접촉된다. 적합한 전구체 화합물은 화학식 (I)의 착물 중 존재해야 하는 적당한 치환기  $R^1 \sim R^4$  및  $R^6 \sim R^9$  및  $R^{10}$ 을 포함한다.

[0286]

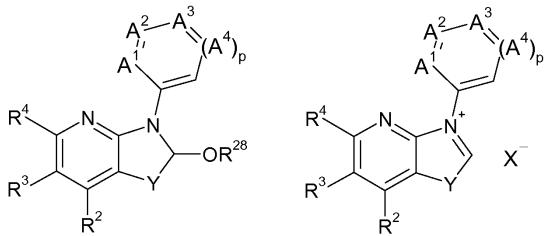
그러므로 본 발명은 더욱 특히 사용되는 리간드 전구체가 상응하는 Ag-카르벤 착물인 본 발명에 따른 방법에 관한 것이다.

[0287]

발명에 따른 방법의 추가의 바람직한 구현예에서, 사용되는 리간드 전구체는 적합한 M-포함 화합물과 반응되는 유기 화합물이다. 예를 들어 상승된 온도에서 및/또는 감소된 압력 하에 및/또는 제거되는 알코올 분자에 결합하는 분자체를 사용하여, 휘발성 물질, 예를 들어 저급 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올을 제거함으로써 카르벤 리간드의 전구체로부터 카르벤이 방출될 수 있다.

[0288]

또한 본 발명은 적합한 M-포함 화합물을 하기 화학식 (IV) 또는 (V)의 화합물과 접촉시킴으로써 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물을 제조하기 위한 발명에 따른 방법에 관한 것이다:



[0289]

(IV)

[0290]

[식 중, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 p 는 각각 화학식 (I) 의 화합물에 대해 이미 정의된 바와 같고, R<sup>28</sup> 또는 X 는 다음과 같이 정의된다:

[0291]

R<sup>28</sup> 은 독립적으로 SiR<sup>29</sup>R<sup>30</sup>R<sup>31</sup>, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0292]

X 는 F, Cl, Br, I, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub> 이고,

[0293]

R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>,

[0294]

R<sup>31</sup> 은 각각 독립적으로 아릴, 헤�테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤�테로시클로알킬임].

[0295]

아릴, 헤�테로아릴, 알킬, 시클로알킬 및 헤�테로시클로알킬의 정의는 앞서 설명되었다.

[0296]

특히 바람직한 구현예에서, R<sup>28</sup> 은 알킬, 특히 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-알킬, 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 예컨대 n-프로필, 이소프로필, 부틸 예컨대 n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, 웬틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸이다.

[0297]

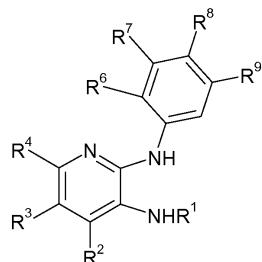
화학식 (IV) 의 화합물 중 R<sup>28</sup> 은 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0298]

화학식 (IV) 및 (V) 의 화합물은 일반적으로 통상의 기술자에게 공지된 방법에 의해 수득가능하다.

[0299]

Y 는 NR<sup>1</sup> 이고, A<sup>1</sup> 은 R<sup>6</sup> 이고, A<sup>2</sup> 는 R<sup>7</sup> 이고, A<sup>3</sup> 은 R<sup>8</sup> 이고, A<sup>4</sup> 는 R<sup>9</sup> 이고, p 는 1 인 본 발명에 따라 특히 바람직한 경우에, 예를 들어, 상응하는 화학식 (IV) 의 화합물을 하기 화학식 (V') 의 화합물을 하기 화학식 (VI) 의 화합물과 반응시킴으로써 수득될 수 있다:



[0300]

(V')

[0301]

HC(OR<sup>28</sup>)<sub>3</sub> (VI)

[0302]

[식 중, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>28</sup> 은 각각 화학식 (I) 또는 (IV) 의 화합물에 대해 이미 앞서 정의된 바와 같음].

[0303]

이러한 화학식 (IV) 의 화합물의 제조는 용매의 존재 하에 또는 부재 하에 실시될 수 있다. 적합한 용매는 아래 설명되어 있다. 바람직한 구현예에서, 화학식 (IV) 의 화합물이 실질적으로 제조되거나, 또는 화학식 (VI) 의 화합물이 과잉으로 첨가되어, 이것이 용매로서 작용할 수 있다.

[0304]

화학식 (V') 및 (VI) 의 화합물은 상업적으로 입수가능하고/하거나 통상의 기술자에게 공지된 방법에 의해 수득 가능하다; 예를 들어, 화학식 (V') 의 화합물은 적당한 염화물을 적당한 아민과 반응시킴으로써 수득가능하다.

- [0305] 화학식 (IV) 의 화합물은 일반적으로 10 ~ 150 °C, 바람직하게는 40 ~ 120 °C, 더욱 바람직하게는 60 ~ 110 °C의 온도에서 제조된다.
- [0306] 반응 시간은 일반적으로 2 ~ 48 시간, 바람직하게는 6 ~ 24 시간, 더욱 바람직하게는 8 ~ 16 시간이다.
- [0307] 반응이 종료된 후, 원하는 생성물은 통상의 기술자에게 공지된 통상적 방법, 예를 들어 여과, 재결정화, 컬럼 크로마토그래피 등에 의해 단리 및 정제될 수 있다.
- [0308] 적당한 금속 M, 바람직하게는 이리듐을 포함하는 적당한 화합물, 특히 착물이 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 백금 또는 이리듐을 포함하는 특히 적합한 화합물은, 예를 들어, 리간드 예컨대 할로겐화물, 바람직하게는 염화물, 1,5-시클로옥타디엔 (COD), 시클로옥텐 (COE), 포스핀, 시아니드, 알콕시드, 유사할로겐화물 및 /또는 알킬을 포함한다.
- [0309] 적당한 금속, 특히 이리듐을 포함하는 특히 바람직한 착물은  $[Ir(COD)Cl_2]$ ,  $[Ir(COE)_2Cl_2]$ ,  $IrCl_3 \times H_2O$ ,  $Ir(acac)_3$ ,  $Ir(COD)_2BF_4$ ,  $Ir(COD)_2BARF$  ( $BARF =$  테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트),  $Pt(COD)Cl_2$ ,  $Pt(acac)_2$ ,  $[Pt(C_6H_{10})Cl_2]$ ,  $K_2PtCl_6$  및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0310] 카르벤 리간드 전구체는, 바람직하게는 반응 전에, 예를 들어, 통상의 기술자에게 공지된 염기성 화합물, 예를 들어 염기성 메탈레이트, 염기성 금속 아세테이트, 아세틸아세토네이트 또는 알콕시드, 또는 염기 예컨대  $KO^tBu$ ,  $NaO^tBu$ ,  $LiO^tBu$ ,  $NaH$ , 실릴아미드,  $Ag_2O$  및 포스파젠 염기에 의해 탈양자화된다.  $Ag_2O$ 에 의해 탈양자화시켜 상응하는 Ag-카르벤을 수득하고, 이것을 M을 포함하는 화합물과 반응시켜 본 발명의 착물을 수득하는 것이 특히 바람직하다.
- [0311] 화학식 (IV) 또는 (V)의 화합물을 사용하여 화학식 (I)의 착물을 제조하는 본 발명에 따른 방법은 화학식 (IV) 및 (V)의 화합물이 안정적 중간체이기 때문에 용이하게 취급될 수 있고, 표준 실험실 조건 하에 단리될 수 있다는 장점을 갖는다. 또한, 화학식 (IV) 및 (V)의 화합물은 통상적 유기 용매에 가용성이므로, 균질 용액 중 화학식 (I)의 본 발명의 착물을 제조할 수 있고, 원하는 생성물, 즉 화학식 (I)의 착물의 후처리, 예를 들어 단리 및/또는 정제가 더 쉬울 수 있다.
- [0312] 접촉은 바람직하게는 용매 중에서 실시된다. 적합한 용매는 그 자체로 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 바람직하게는 방향족 또는 지방족 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 또는 메시틸렌, 시클릭 또는 비시클릭 에테르, 예를 들어 디옥산 또는 THF, 알코올, 에스테르, 아미드, 케톤, 니트릴, 할로겐화 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 용매는 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 및 디옥산이다.
- [0313] 사용되는 금속-비카르벤 착물 대 사용되는 카르벤 리간드 전구체의 몰비는 일반적으로 1:10 ~ 10:1, 바람직하게는 1:1 ~ 1:6, 더욱 바람직하게는 1:2 ~ 1:5이다.
- [0314] 접촉은 일반적으로 20 ~ 200 °C, 바람직하게는 50 ~ 150 °C, 더욱 바람직하게는 60 ~ 130 °C의 온도에서 실시된다.
- [0315] 반응 시간은 원하는 카르벤 착물에 좌우되고, 일반적으로 0.02 ~ 50 시간, 바람직하게는 0.1 ~ 24 시간, 더욱 바람직하게는 1 ~ 12 시간이다.
- [0316] 반응 후 수득된 화학식 (I)의 착물은 통상의 기술자에게 공지된 방법, 예를 들어 세정, 결정화 또는 크로마토그래피에 의해 임의로 정제될 수 있고, 임의로는 마찬가지로 통상의 기술자에게 공지된 조건 하에, 예를 들어 산을 매개로, 열적으로 또는 광화학적으로 이성질체화될 수 있다.
- [0317] 본 발명의 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물은 전자 부품, 예를 들어 스위칭 소자 예컨대 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 광전지 (OPV), 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET) 및 발광 전기화학 전지 (LEEC)로부터 선택되는 유기 전자 부품에서 사용될 수 있고, OLED에서 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0318] 바람직한 구현예에서, 유기 전자 부품은 하나 이상의 본 발명의 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물을 포함하는 발광층을 포함하는 OLED이다.
- [0319] 상술된 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물 및 이의 혼합물은 유기 발광 다이오드 (OLED) 중 방사체 분자로서 매우 적합하다. 리간드의 변화로 전자기 스펙트럼의 적색, 녹색, 특히 청색 영역에서 전기발광을 나타내는 상응하는 착물을 제공할 수 있다. 그러므로 본 발명의 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물은 전자기 스펙트럼의 가

시 영역에서, 예를 들어 400 ~ 800 nm, 바람직하게는 400 ~ 600 nm에서 방사(전기발광) 하므로 방사체 물질로서 매우 적합하다. 본 발명의 착물은 전자기 스펙트럼의 적색, 녹색 및 청색 영역에서 전기발광을 나타내는 화합물을 제공할 수 있다. 따라서 본 발명의 착물을 방사체 물질로서 사용하여, 산업적으로 이용가능한 OLED를 제공할 수 있다.

[0320] 또한, 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질, 및/또는 전하 차단제로서 사용될 수 있다.

[0321] 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 바람직하게는 방사체 및/또는 전하 수송 물질 및/또는 매트릭스 물질로서, 더욱 바람직하게는 방사체로서 사용된다.

[0322] OLED 중 사용될 때 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물의 특별한 특성은 특히 양호한 효율성, 양호한 CIE 색 위치 및 긴 수명이다.

[0323] 그러므로 본 출원은 하나 이상의 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 OLED 중 바람직하게는 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질, 및/또는 전하 차단제로서, 더욱 바람직하게는 방사체 및/또는 정공 수송 물질로서, 가장 바람직하게는 방사체로서 사용된다.

[0324] 또한 본 출원은 OLED에서 화학식(I)의 금속-카르벤 착물의, 바람직하게는 방사체, 매트릭스 물질, 전하 수송 물질, 특히 정공 수송 물질, 및/또는 전하 차단제로서의, 더욱 바람직하게는 방사체 및/또는 정공 수송 물질로서의, 가장 바람직하게는 방사체로서의 용도를 제공한다.

[0325] 유기 광 다이오드는 원칙적으로 다수의 층, 예를 들어 하기로부터 형성된다:

- 애노드 (1)

- 정공-수송층 (2)

- 발광층 (3)

- 전자-수송층 (4)

- 캐소드 (5).

[0326] 그러나, 또한 OLED가 언급된 층 모두를 갖지 않을 수도 있는데; 예를 들어, 층(1)(애노드), (3)(발광층) 및(5)(캐소드)를 포함하는 OLED도 마찬가지로 적합하며, 이 경우 층들(2)(정공-수송층) 및(4)(전자-수송층)의 기능은 인접 층들이 맡는다. 층(1), (2), (3) 및(5) 또는 층(1), (3), (4) 및(5)를 갖는 OLED도 마찬가지로 적합하다.

[0327] 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 바람직하게는 발광층(3) 중 방사체 분자 및/또는 매트릭스 물질로서 사용된다. 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 - 발광층(3) 중 방사체 분자 및/또는 매트릭스 물질로서의 사용 외에도 또는 발광층 중의 사용 대신에 - 정공-수송층(2) 또는 전자-수송층(4) 중 전하 수송 물질로서 및/또는 전하 차단제로서도 사용될 수 있으며, 정공-수송층(2) 중 전하 수송 물질(정공 수송 물질)로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0328] 그러므로 본 출원은 하나 이상의 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물을, 바람직하게는 방사체 물질 및/또는 매트릭스 물질로서, 더욱 바람직하게는 방사체 물질로서 포함하는 발광층을 추가로 제공한다. 바람직한 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 이미 위에서 설명되었다.

[0329] 추가의 구현예에서, 본 발명은 하나 이상의 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물로 이루어지는 발광층에 관한 것이다.

[0330] 본 발명에 따라 사용되는 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 발광층 중에 본질적으로, 즉 추가의 첨가물 없이 존재할 수 있다. 그러나, 또한 발명에 따라 사용되는 화학식(I)의 금속-카르벤 착물 외에도, 추가의 화합물이 발광층 중에 존재할 수도 있다. 또한, 희석제 물질(매트릭스 물질)이 사용될 수 있다. 이러한 희석제 물질은 중합체, 예를 들어 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 희석 물질은 소분자, 예를 들어 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐(CDP) 또는 3차 방향족 아민일 수도 있다. 희석 물질이 사용될 때, 발광층 중 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물의 비율은 일반적으로 40 중량% 미만, 바람직하게는 3 ~ 30 중량%이다. 본 발명의 화학식(I)의 금속-카르벤 착물은 바람직하게는 매트릭스 중에 사용된다.

따라서 발광 층은 바람직하게는 하나 이상의 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물 및 하나 이상의 매트릭스 물질을 포함한다.

[0336] 적합한 매트릭스 물질은 - 상술된 희석 물질 외에 - 원칙적으로 이후 정공 및 전자 수송 물질로서 설명되는 물질, 및 또한 탄소 착물, 예를 들어 화학식 (I) 의 카르벤 착물 또는 WO 2005/019373 에서 언급된 카르벤 착물이다. 특히 적합한 것은 카르바졸 유도체, 예를 들어 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), 및 다음 출원에 설명된 매트릭스 물질이다: WO2008/034758, WO2009/003919.

[0337] 추가의 적합한 매트릭스 물질은 소분자 또는 언급된 소분자의 (공)중합체일 수 있으며, 하기 문현에 설명되어 있다:

[0338] WO2007108459 (H-1 ~ H-37), 바람직하게는 H-20 ~ H-22 및 H-32 ~ H-37, 가장 바람직하게는 H-20, H-32, H-36, H-37, WO2008035571 A1 (Host 1 ~ Host 6), JP2010135467 (화합물 1 ~ 46 및 Host-1 ~ Host-39 및 Host-43), WO2009008100 화합물 No. 1 ~ No. 67, 바람직하게는 No. 3, No. 4, No. 7 ~ No. 12, No. 55, No. 59, No. 63 ~ No. 67, 더욱 바람직하게는 No. 4, No. 8 ~ No. 12, No. 55, No. 59, No. 64, No. 65, 및 No. 67, WO2009008099 화합물 No. 1 ~ No. 110, WO2008140114 화합물 1-1 ~ 1-50, WO2008090912 화합물 OC-7 ~ OC-36 및 Mo-42 ~ Mo-51 의 중합체, JP2008084913 H-1 ~ H-70, WO2007077810 화합물 1 ~ 44, 바람직하게는 1, 2, 4-6, 8, 19-22, 26, 28-30, 32, 36, 39-44, WO201001830 단량체 1-1 ~ 1-9, 바람직하게는 1-3, 1-7, 및 1-9 의 중합체, WO2008029729 화합물 1-1 ~ 1-36 (의 중합체), WO20100443342 HS-1 ~ HS-101 및 BH-1 ~ BH-17, 바람직하게는 BH-1 ~ BH-17, JP2009182298 단량체 1 ~ 75 에 기초하는 (공)중합체, JP2009170764, JP2009135183 단량체 1-14 에 기초하는 (공)중합체, WO2009063757 바람직하게는 단량체 1-1 ~ 1-26 에 기초하는 (공)중합체, WO2008146838 화합물 a-1 ~ a-43 및 1-1 ~ 1-46, JP2008207520 단량체 1-1 ~ 1-26 에 기초하는 (공)중합체, JP2008066569 단량체 1-1 ~ 1-16 에 기초하는 (공)중합체, WO2008029652 단량체 1-1 ~ 1-52 에 기초하는 (공)중합체, WO2007114244 단량체 1-1 ~ 1-18 에 기초하는 (공)중합체, JP2010040830 화합물 HA-1 ~ HA-20, HB-1 ~ HB-16, HC-1 ~ HC-23 및 단량체 HD-1 ~ HD-12 에 기초하는 (공)중합체, JP2009021336, WO2010090077 화합물 1 ~ 55, WO2010079678 화합물 H1 ~ H42, WO2010067746, WO2010044342 화합물 HS-1 ~ HS-101 및 Poly-1 ~ Poly-4, JP2010114180 화합물 PH-1 ~ PH-36, US2009284138 화합물 1 ~ 111 및 H1 ~ H71, WO2008072596 화합물 1 ~ 45, JP2010021336 화합물 H-1 ~ H-38, 바람직하게는 H-1, WO2010004877 화합물 H-1 ~ H-60, JP2009267255 화합물 1-1 ~ 1-105, WO2009104488 화합물 1-1 ~ 1-38, WO2009086028, US2009153034, US2009134784, WO2009084413 화합물 2-1 ~ 2-56, JP2009114369 화합물 2-1 ~ 2-40, JP2009114370 화합물 1 ~ 67, WO2009060742 화합물 2-1 ~ 2-56, WO2009060757 화합물 1-1 ~ 1-76, WO2009060780 화합물 1-1 ~ 1-70, WO2009060779 화합물 1-1 ~ 1-42, WO2008156105 화합물 1 ~ 54, JP2009059767 화합물 1 ~ 20, JP2008074939 화합물 1 ~ 256, JP2008021687 화합물 1 ~ 50, WO2007119816 화합물 1 ~ 37, WO2010087222 화합물 H-1 ~ H-31, WO2010095564 화합물 HOST-1 ~ HOST-61, WO2007108362, WO2009003898, WO2009003919, WO2010040777, US2007224446 및 WO06128800.

[0339] 특히 바람직한 구현예에서, 이후 설명되는 하나 이상의 화학식 (X) 의 화합물이 매트릭스 물질로서 사용된다. 화학식 (X) 의 화합물의 바람직한 구현예가 마찬가지로 이후 설명되어 있다.

[0340] OLED 의 상술된 층들 중 개별 층들은 결국 둘 이상의 층들로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 정공-수송 층은, 전극으로부터 내부로 정공이 주입되는 하나의 층, 및 정공-주입 층으로부터 발광 층 내로 정공을 수송하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자-수송 층은 마찬가지로 다수의 층들, 예를 들어 전극을 통해 내부로 전자가 주입되는 층 및 전자-주입 층으로부터 전자를 받아서 발광 층 내로 수송하는 층으로 이루어질 수 있다. 언급된 이들 층들은 각각 에너지 수준, 열 저항성 및 전하 운반체 운동성, 및 또한 언급된 층들과 유기 층 또는 금속 전극의 에너지 차이와 같은 인자에 따라 선별된다. 통상의 기술자는 발명에 따라 방사체 물질로서 사용되는 발명에 따른 이종리간드성 착물에 최적으로 매칭되도록 OLED 의 구성을 선택할 수 있다.

[0341] 특히 효율적인 OLED 를 수득하기 위해, 정공-수송 층의 HOMO (최고준위 점유 분자궤도) 는 애노드의 일 함수에 맞춰 정렬되어야 하고, 전자-수송 층의 LUMO (최저준위 비점유 분자궤도) 는 캐소드의 일 함수에 맞춰 정렬되어야 한다.

[0342] 본 출원은 또한 하나 이상의 본 발명의 발광 층을 포함하는 OLED 를 추가로 제공한다. OLED 중 추가의 층은 상기 층에 전형적으로 사용되는 통상의 기술자에게 공지되어 있는 임의의 물질로부터 형성될 수 있다.

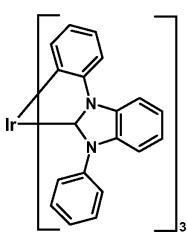
[0343] 상술된 층들에 적합한 물질 (애노드, 캐소드, 정공 및 전자 주입 물질, 정공 및 전자 수송 물질 및 정공 및 전

자 차단제 물질, 매트릭스 물질, 형광 및 인광 방사체) 은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 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, 페이지 295 ~ 411 에 설명되어 있다.

[0344] 애노드는 양전하 담체를 제공하는 전극이다. 이는, 예를 들어, 금속, 상이한 금속들의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물들의 혼합물을 포함하는 물질로 구성될 수 있다. 대안적으로, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적합한 금속은 원소 주기율표의 11, 4, 5 및 6 족의 금속, 및 또한 8 ~ 10 족의 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투명해야 하는 경우, 원소 주기율표의 12, 13 및 14 족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들어 인듐 주석 산화물 (ITO) 이 일반적으로 사용된다. 애노드 (1) 가 유기 물질, 예를 들어 폴리아닐린을 포함할 수도 있으며, 이는 예를 들어, *Nature*, Vol. 357, 페이지 477 ~ 479 (June 11, 1992)에 기재되어 있다. 형성된 광을 방사할 수 있기 위해서는 애노드 또는 캐소드 중 적어도 어느 하나가 일부 이상 투명해야 한다.

[0345] 본 발명의 OLED 의 층 (2) 에 적합한 정공 수송 물질은, 예를 들어, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 18, 페이지 837 ~ 860, 1996 에 개시되어 있다. 정공-수송 분자는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 ( $\alpha$ -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), 테트라카이스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA),  $\alpha$ -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-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)-시클로부탄 (DCZB), N,N,N',N'-테트라카이스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB), 불소 화합물 예컨대 2,2',7,7'-테트라(N,N-디-톨릴)아미노-9,9-스페로비플루오レン (스페로-TTB), N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스페로비플루오렌 (스페로-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 이루어지는 군으로부터 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공-수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란 및 폴리아닐린으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 정공-수송 분자를 중합체 예컨대 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트 내로 도핑함으로써 정공-수송 중합체를 수득할 수도 있다. 적합한 정공-수송 분자는 앞서 이미 상술된 분자이다.

[0346] 또한 - 한 구현예에서 - 카르벤 착물을 정공 전도성 물질로서 사용할 수 있고, 이 경우 하나 이상의 정공 전도성 물질의 밴드 갭은 사용되는 방사체 물질의 밴드 갭보다 일반적으로 더 크다. 본 출원의 문맥에서, 밴드 갭은 삼중향 에너지를 의미한다고 이해된다. 적합한 카르벤 착물은, 예를 들어, 화학식 (I)의 본 발명의 카르빈 착물, WO 2005/019373 A2, WO 2006/056418 A2, WO 2005/113704, WO 2007/115970, WO 2007/115981 및 WO 2008/000727 에 기재된 카르벤 착물이다. 적합한 카르벤 착물의 하나의 예는 하기 화학식의 Ir(DPBIC)<sub>3</sub> 이다:

Ir(DPBIC)<sub>3</sub>

[0348] 사용되는 물질의 수송 특성을 개선하기 위해, 첫째로 층 두께를 더욱 넉넉하게 만들기 위해 (핀홀/단락 회로의 방지), 둘째로 소자의 작동 전압을 최소화하기 위해 정공-수송 층은 또한 전자적으로 도핑될 수 있다. 전자적 도핑은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-도핑된 유기 층); 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, 1233에 공개되어 있다.

예를 들어 정공-수송 층 중에 혼합물, 특히 정공-수송 층의 전기적 p-도핑을 초래하는 혼합물을 사용할 수 있다. p-도핑은 산화성 물질의 첨가에 의해 달성된다. 이들 혼합물은, 예를 들어 하기 혼합물일 수 있다: 상술된 정공 수송 물질과 하나 이상의 금속 산화물, 예를 들어  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{ReO}_3$  및/또는  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 바람직하게는  $\text{MoO}_3$  및/또는  $\text{ReO}_3$ , 더욱 바람직하게는  $\text{ReO}_3$  과의 혼합물 또는 상술된 정공 수송 물질과, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 (TCNQ), 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄 ( $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ), 2,5-비스(2-히드록시에톡시)-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 비스(테트라-n-부틸암모늄)-테트라시아노퀴노디메탄, 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 ( $\text{F}_6\text{-TNAP}$ ),  $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ 로부터 선택되는 하나 이상의 화합물 (Kahn et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531로부터의), EP1988587 및 EP2180029에 기재된 화합물 및 EP 09153776.1에 언급된 퀴논 화합물을 포함하는 혼합물.

[0349]

본 발명의 OLED의 층 (4)에 적합한 전자-수송 물질은 옥시노이드 화합물로 킬레이팅된 금속, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 ( $\text{Alq}_3$ ), 폐난트롤린에 기초하는 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 EP1097981에서 공개된 폐난트롤린 유도체, 및 아졸 화합물 예컨대 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD) 및 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ)을 포함한다. 층 (4)는 전자 수송을 용이하게 하기 위해서 뿐만 아니라 완충제 층으로서 또는 장벽 층으로서 OLED의 층들의 경계면에서 여기자의 켄칭을 방지하기 위해 사용될 수 있다. 층 (4)는 바람직하게는 전자의 이동성을 개선하고 여기자의 켄칭을 감소시킨다.

[0350]

전자-수송 층 중 둘 이상의 물질의 혼합물을 사용할 수도 있고, 이 경우 하나 이상의 물질은 전자-전도성이다. 바람직하게는, 그러한 혼합된 전자-수송 층 중에, 하나 이상의 폐난트롤린 화합물, 바람직하게는 BCP, 또는 하나 이상의 하기 화학식 (VIII)에 따른 피리딘 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 (VIIiaa)의 화합물이 사용된다. 더욱 바람직하게는, 혼합된 전자-수송 층 중에, 하나 이상의 폐난트롤린 화합물 외에도, 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물, 예를 들어  $\text{Liq}$ 가 사용된다. 적합한 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물이 아래 설명되어 있다 (화학식 VII).

[0351]

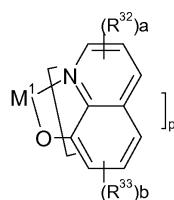
사용되는 물질의 수송 특성을 개선하기 위해, 첫째로 층 두께를 더욱 넉넉하게 만들기 위해 (핀홀/단락 회로의 방지), 둘째로 소자의 작동 전압을 최소화하기 위해 전자-수송 층은 또한 전자적으로 도핑될 수 있다. 전자적 도핑은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003 (p-도핑된 유기 층); A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. 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, 1233에 공개되어 있다. 예를 들어, 전자-수송 층의 전기적 n-도핑을 초래하는 혼합물을 사용할 수 있다. n-도핑은 환원성 물질의 첨가에 의해 달성된다. 이들 혼합물은, 예를 들어, 상술된 전자 수송 물질과 알칼리/알칼리토금속 또는 알칼리/알칼리토금속 염, 예를 들어  $\text{Li}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 과의, 알칼리 금속 착물, 예를 들어 8-히드록시퀴놀레이토리튬 ( $\text{Liq}$ )과의, 및  $\text{Y}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , 이칼륨 프탈레이트, EP 1786050로부터의  $\text{W}(\text{hpp})_4$ 과의, 또는 EP1837926 B1에 기재된 화합물과의 혼합물일 수 있다.

[0352]

그러므로 또한 본 발명은 하나 이상의 물질이 전자-전도성이 둘 이상의 상이한 물질을 포함하는 전자-수송 층을 포함하는 발명의 OLED에 관한 것이다.

[0353]

바람직한 구현예에서, 전자-수송 층은 하나 이상의 하기 화학식 (VII)의 화합물을 포함한다:

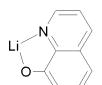


[0354]

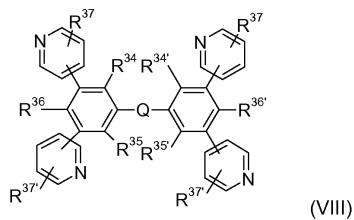
[0355] [식 중,

[0356]  $R^{32}$  및  $R^{33}$  은 각각 독립적으로 F, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬, 또는 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 기로 임의로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-아릴이거나, 또는[0357] 2 개의  $R^{32}$  및/또는  $R^{33}$  치환기는 함께 하나 이상의 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬 기로 임의 치환되는 융합된 벤젠 고리를 형성하고;

[0358] a 및 b 는 각각 독립적으로 0, 또는 1, 2 또는 3 이고,

[0359] M<sup>1</sup> 은 알칼리 금속 원자 또는 알칼리 토금속 원자이고,[0360] p 는 M<sup>1</sup> 이 알칼리 금속 원자일 때 1 이고, p 는 M<sup>1</sup> 이 알칼리 토금속 원자일 때 2 임].[0361] 매우 특허 바람직한 화학식 (VII) 의 화합물은 매우 특허 바람직한 화학식 (VII) 의 화합물은  $\text{Li}_g\text{Q}_g$  (식 중, g 는 정수임), 예를 들어 Li<sub>6</sub>Q<sub>6</sub> 로 존재할 수 있다. Q 는 8-히드록시퀴놀레이트 리간드 또는 8-히드록시퀴놀레이트 유도체이다.

[0362] 추가의 바람직한 구현예에서, 전자-수송 층은 하기 화학식 (VIII) 의 하나 이상의 화합물을 포함한다:



[0363] (VIII)

[0364] [식 중,

[0365]  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$ ,  $R^{34'}$ ,  $R^{35'}$ ,  $R^{36'}$  및  $R^{37'}$ [0366] 는 각각 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, E 로 치환되고/되거나 D 로 중단되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴, G 로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-헥테로아릴 또는 G 로 치환되는 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-헥테로아릴이고,

[0367] Q 는 아릴렌 또는 헥테로아릴렌 기이고, 이들은 각각 G 로 임의 치환되고;

[0368] D 는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO<sub>2</sub>-; -O-; -NR<sup>40</sup><sub>41</sub>; -SiR<sup>45</sup>R<sup>46</sup>-; -POR<sup>47</sup>-; -CR<sup>38</sup>=CR<sup>39</sup>-; 또는 -C≡C- 이고;[0369] E 는 -OR<sup>44</sup>; -SR<sup>44</sup>; -NR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>; -COR<sup>43</sup>; -COOR<sup>42</sup>; -CONR<sup>40</sup>R<sup>41</sup>; -CN; 또는 F 이고;[0370] G 는 E, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, D 가 개입되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-페플루오로알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알콕시, 또는 E 로 치환되고/되거나 D 가 개입되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알콕시이고,

[0371] 여기서,

[0372]  $R^{38}$  및  $R^{39}$  는 각각 독립적으로 H, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알콕시로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬; 또는 -O- 로 중단되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬이고;[0373]  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 각각 독립적으로 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알콕시로 치환되는 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬; 또는 -O- 가 개입되는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬이거나; 또는

[0374]  $R^{40}$  및  $R^{41}$  는 함께 6-원 고리를 형성하고;

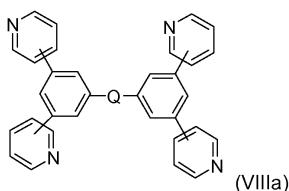
[0375]  $R^{42}$  및  $R^{43}$  은 각각 독립적으로  $C_6-C_{18}$ -아릴;  $C_1-C_{18}$ -알킬 또는  $C_1-C_{18}$ -알콕시로 치환되는  $C_6-C_{18}$ -아릴;  $C_1-C_{18}$ -알킬; 또는 -0- 가 개입되는  $C_1-C_{18}$ -알킬이고,

[0376]  $R^{44}$  는  $C_6-C_{18}$ -아릴;  $C_1-C_{18}$ -알킬 또는  $C_1-C_{18}$ -알콕시로 치환되는  $C_6-C_{18}$ -아릴;  $C_1-C_{18}$ -알킬; 또는 -0- 가 개입되는  $C_1-C_{18}$ -알킬이고,

[0377]  $R^{45}$  및  $R^{46}$  는 각각 독립적으로  $C_1-C_{18}$ -알킬,  $C_6-C_{18}$ -아릴 또는  $C_1-C_{18}$ -알킬로 치환되는  $C_6-C_{18}$ -아릴이고,

[0378]  $R^{47}$  은  $C_1-C_{18}$ -알킬,  $C_6-C_{18}$ -아릴, 또는  $C_1-C_{18}$ -알킬로 치환되는  $C_6-C_{18}$ -아릴임].

[0379] 바람직한 화학식 (VIII)의 화합물은 하기 화학식 (VIIia)의 화합물이다:



[0380]

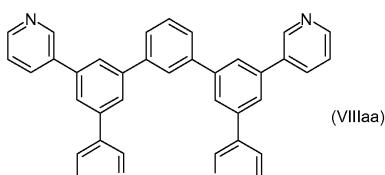
[식 중,

[0381] [0382]  $Q$  는 , , , 또는 이고,

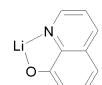
[0383]  $R^{48}$  은 H 또는  $C_1-C_{18}$ -알킬이고,

[0384]  $R^{48'}$  는 H,  $C_1-C_{18}$ -알킬 또는 , , 또는 임].

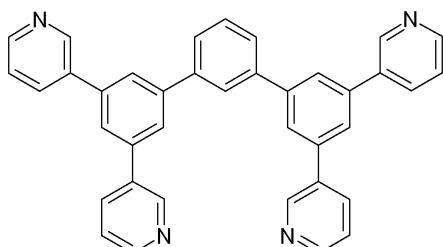
[0385] 특히 바람직한 것은 하기 화학식 (VIIiaa)의 화합물이다:



[0386]



[0387] 추가의 매우 특히 바람직한 구현예에서, 전자-수송 층은 화학식 물을 포함한다:



[0388]

VIIiaa

- [0389] 바람직한 구현예에서, 전자-수송 층은 화학식 (VII) 의 화합물을 99 ~ 1 중량%, 바람직하게는 75 ~ 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 50 중량% 의 양으로 포함하며, 여기서 화학식 (VII) 의 화합물의 양 및 화학식 (VIII) 의 화합물의 양의 합계는 100 중량% 이다.
- [0390] 화학식 (VIII) 의 화합물의 제조는 J. Kido et al., Chem. Commun. (2008) 5821-5823, J. Kido et al., Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953 및 JP2008-127326 에 기재되어 있으며, 또는 상기 화합물은 상술된 문헌에 공개된 방법과 유사하게 제조될 수 있다.
- [0391] 화학식 (VII) 의 화합물의 제조는, 예를 들어, Christoph Schmitz et al. Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019 및 WO00/32717 에 기재되어 있으며, 또는 상기 화합물은 상술된 문헌에 공개된 방법과 유사하게 제조될 수 있다.
- [0392] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 전자-수송 층이 하나 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체를 포함하는 본 발명의 OLED 에 관한 것이다.
- [0393] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명은 전자-수송 층이 하나 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체 및 하나 이상의 알칼리 금속 히드록시퀴놀레이트 착물을 포함하는 본 발명의 OLED 에 관한 것이다.
- [0394] 추가의 바람직한 구현예에서, 본 발명은 전자-수송 층이 하나 이상의 페난트롤린 유도체 및/또는 피리딘 유도체 및 8-히드록시퀴놀레이토리튬을 포함하는 발명의 OLED 에 관한 것이다.
- [0395] 정공 수송 물질 및 전자-수송 물질로서 상술된 일부 물질은 여러 기능을 수행할 수 있다. 예를 들어, 일부 전자-수송 물질은 낮은 위치에 있는 (low-lying) HOMO 를 갖는 경우 동시에 정공-차단 물질이다.
- [0396] 캐소드 (5) 는 전자 또는 음전하 담체를 도입하는 역할을 하는 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드에 적합한 물질은 1 족 알칼리 금속, 예를 들어 Li, Cs, 2 족 알칼리 토금속, 희토류 금속 및 란탄 계열 원소 및 악티니드 계열 원소를 포함하는, 원소 주기율표의 12 족 금속으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 또한, 금속 예컨대 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘, 및 이들의 조합이 사용될 수 있다. 또한, 작동 전압을 감소시키기 위해 리튬-포함 유기금속 화합물 예컨대 8-히드록시퀴놀레이토리튬 (Liq), CsF, NaF, KF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 LiF 가 유기 층과 캐소드 사이에 전자 주입 층으로서 적용될 수 있다.
- [0397] 본 발명의 OLED 는 통상의 기술자에게 공지된 추가의 층을 부가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 양전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층들의 밴드 갭을 서로 매칭시키는 층 (2) 와 발광 층 (3) 사이에 적용될 수 있다. 대안적으로, 이러한 추가의 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 음전하의 수송을 용이하게 하고/하거나 층 사이의 밴드 갭을 서로 매칭시키기 위한 부가적 층들이 발광 층 (3) 과 층 (4) 사이에 존재할 수 있다. 대안적으로, 이러한 층은 보호 층으로서 작용할 수 있다.
- [0398] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 OLED 는, 층 (1) ~ (5) 외에도, 하기 언급된 하나 이상의 추가의 층들을 포함한다:
- 애노드 (1) 와 정공-수송층 (2) 사이의 정공 주입 층;
  - 정공-수송층 (2) 과 발광층 (3) 사이의 전자에 대한 차단 층;
  - 발광 층 (3) 과 전자-수송 층 (4) 사이의 정공에 대한 차단 층;
  - 전자-수송 층 (4) 과 캐소드 (5) 사이의 전자 주입 층.
- [0403] 그러나, 이미 상술된 바와 같이, OLED 가 언급된 층들 (1) ~ (5) 모두를 갖지 않을 수도 있다; 예를 들어, 층 (1) (애노드), (3) (발광 층) 및 (5) (캐소드) 를 포함하는 OLED 도 마찬가지로 적합하며, 이 경우 층 (2) (정공-수송 층) 및 (4) (전자-수송 층) 의 기능은 인접 층들이 맡는다. 층 (1), (2), (3) 및 (5) 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5) 를 갖는 OLED 도 마찬가지로 적합하다.
- [0404] 적합한 물질을 선별하는 방법은 통상의 기술자에게 공지되어 있다 (예를 들어 전기화학 연구에 근거함). 개별 층에 적합한 물질은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, WO 00/70655 에 공개되어 있다.
- [0405] 또한, 전하 담체 수송 효율을 증가시키기 위해 층들 (1), (2), (3), (4) 및 (5) 중 일부 또는 전부를 표면 처리 할 수 있다. 언급된 층들 각각에 대한 물질의 선별은 바람직하게는 높은 효율을 갖는 OLED 를 수득함으로써

결정된다.

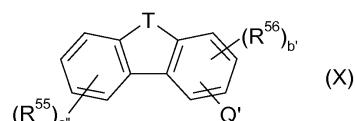
[0406] 발명의 OLED는 통상의 기술자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, OLED는 적합한 기판 위로 개별 층들을 연속적으로 기상 증착하여 제조된다. 적합한 기판은, 예를 들어, 유리, 무기 물질 예컨대 ITO 또는 IZO 또는 중합체 필름이다. 증착을 위해, 통상적 기술, 예컨대 열 증발, 화학적 증착 (CVD), 물리적 증착 (PVD) 및 기타가 사용될 수 있다.

[0407] 대안적 과정에서, 유기 층은 적합한 용매 중 분산액 또는 용액으로부터 코팅될 수 있으며, 이 경우 통상의 기술자에게 공지된 코팅 기술이 이용된다. 적합한 코팅 기술은, 예를 들어, 스판 코팅, 주조법, 랜덤어 블라젯 ("LB") 방법, 잉크젯 인쇄 방법, 침지 코팅 (dip-coating), 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 닥터 블레이드 (doctor blade) 인쇄, 슬릿 코팅, 롤러 인쇄, 역 롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 (offset lithography) 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 웨브 인쇄, 스프레이 코팅, 브러쉬에 의한 코팅 또는 패드 인쇄 등이다. 언급된 방법 중에서, 상술된 증착 외에, 스판 코팅, 잉크젯 인쇄 방법 및 주조법이 특히 수행하기 간단하고 비용이 저렴하므로 바람직하다. OLED의 층이 스판 코팅 방법, 주조법 또는 잉크젯 인쇄 방법에 의해 수득되는 경우, 코팅은 0.0001 ~ 90 중량% 농도의 조성물을 적합한 유기 용매 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸 솔록시드, 물 및 이들의 혼합물 중에 용해시킴으로써 제조된 용액을 사용하여 수득될 수 있다.

[0408] OLED의 층들을 전부 동일한 코팅 방법으로 제조하는 것이 가능하다. 나아가, 마찬가지로 둘 이상의 상이한 코팅 방법을 실시하여 OLED의 층들을 제조하는 것도 가능하다.

[0409] 일반적으로, 상이한 층들은 하기의 두께를 갖는다: 애노드 (2) 500 내지 5000 Å, 바람직하게는 1000 내지 2000 Å (옹스트롬); 정공-수송 층 (3) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å; 발광층 (4) 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å; 전자-수송 층 (5) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å; 캐소드 (6) 200 내지 10 000 Å; 바람직하게는 300 내지 5000 Å. 추가로, 마찬가지로 혼합에 의해 여러층을 조합하는 것이 가능하다. 예를 들어, 정공-수송 물질은 발광층의 물질과 혼합한 뒤, 함께 적용할 수 있다. 본 발명의 OLED에서의 정공 및 전자들의 재조합 구역의 위치들 및 그에 따른 OLED의 발광스펙트럼은 각 층의 상대적 두께 및 농도 비율에 의해 영향을 받을 수 있다. 이는 전자 수송 층의 두께가, 바람직하게는 전자/정공 재조합 구역이 발광층 내에 존재하도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED에서의 개별 층들의 층 두께 비율은 사용되는 물질에 좌우된다. 사용되는 임의의 추가적인 층들의 층 두께는 당업자에게 공지되어 있다.

[0410] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 하나 이상의 본 발명의 금속-카르بن 착물, 및 하나 이상의 하기 화학식 (X)의 화합물을 함유하는 OLED에 관한 것이다:



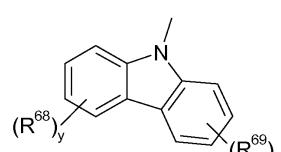
[0411]

[식 중,

[0413] T 는 NR<sup>57</sup>, S, O 또는 PR<sup>57</sup>이고, 바람직하게는 S 또는 O이고, 더욱 바람직하게는 O이고;

[0414] R<sup>57</sup>은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0415] Q' 는 -NR<sup>58</sup>R<sup>59</sup>, -SiR<sup>70</sup>R<sup>71</sup>R<sup>72</sup>, -P(O)R<sup>60</sup>R<sup>61</sup>, -PR<sup>62</sup>R<sup>63</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>64</sup>, -S(O)R<sup>65</sup>, -SR<sup>66</sup> 또는 -OR<sup>67</sup>이고, 바람직하게는 -NR<sup>58</sup>R<sup>59</sup>이고; 더욱 바람직하게는 하기이고:



[0416]

(식 중,

- [0418]  $R^{68}$ ,  $R^{69}$  은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고; 바람직하게는 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

[0419] y, z 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1 임);

[0420]  $R^{55}$ ,  $R^{56}$  는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴,  $\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ , Q' 기 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고;

[0421] a" 는 0, 1, 2, 3 또는 4 이고;

[0422] b' 는 0, 1, 2 또는 3 이고;

[0423]  $R^{58}$ ,  $R^{59}$  는 질소 원자와 함께, 3 내지 10 고리 원자를 갖고, 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진 하나 이상의 추가 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성하는데, 여기서 상기 융합되는 라디칼은 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

[0424]  $R^{70}$ ,  $R^{71}$ ,  $R^{72}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$ ,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{67}$

[0425] 는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0426] 또는

[0427] 상기 화학식 (X) 의 단위 2개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해, 결합을 통해, 또는 0 를 통해 서로 가교되어 있음.

[0428] 하기와 같은 화학식 (X) 의 화합물이 바람직한 것으로 제시된다:

[0429] T 는 S 또는 0 이고, 바람직하게는 0 이고,

[0430] Q' 는

$$(R^{68})_y \quad (R^{69})_z$$

[0431] [0432] [식 중,

[0433]  $R^{68}$ ,  $R^{69}$  은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고; 바람직하게는 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

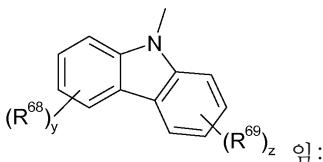
[0434] y, z 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1 임].

[0435] 화학식 (X) 의 특별히 바람직한 화합물은 하기 화학식 (Xa) 을 갖는다:

$$(R^{55})_{a''} \quad (R^{56})_{b'} \quad (Xa)$$

$$Q'$$

[0436] [0437] [식 중, 기호 및 지수 Q', T,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ , a" 및 b' 는 각각 상기 정의된 바와 같음].



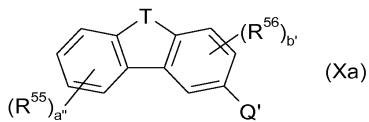
[0431]  $\text{--}(\text{R}^{69})_z\text{--}$  :

[식 중]

$R^{68}$ ,  $R^{69}$  은 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤�테로아릴이고; 바람직하게는 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

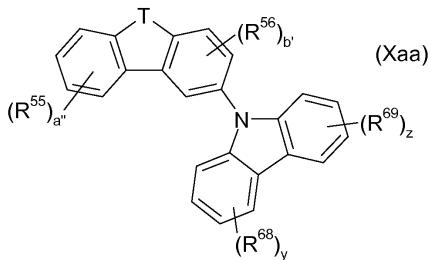
[0434]  $y, z$  는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4, 바람직하게는 0 또는 1임].

화학식 ( $X$ ) 의 특별히 바람직한 화합물은 하기 화학식 ( $X_a$ ) 을 갖는다:



[0437] [식 증 기호 및 지수 0' T  $P^{55}$   $P^{56}$  a'' 및 b' 는 각각 삼기 점이 되는 바와 같으]

[0438] 화학식 (X) 의 매우 특별하게 바람직한 화합물은 화학식 (Xaa) 을 갖는다:



[0439]

[0440] [식 중, 기호 및 지수 R<sup>68</sup>, R<sup>69</sup> y, z, T, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup>, a'' 및 b' 는 각각 상기 정의된 바와 같음].

[0441] 화학식 (Xaa) 의 매우 특별히 바람직한 구현예에서:

[0442] T 는 0 또는 S 이고, 바람직하게는 0 이고;

[0443] a'' 는 1 이고;

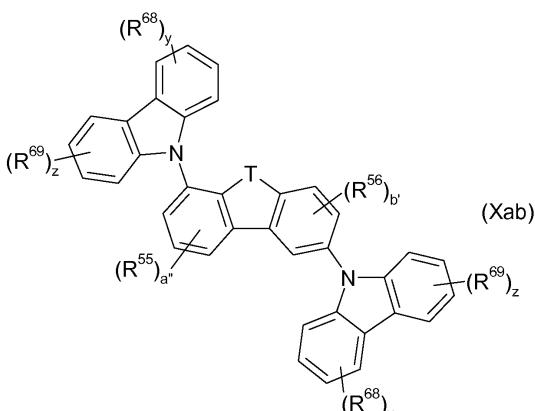
[0444] b' 는 0 이고;

[0445] y, z 는 각각 독립적으로 0 또는 1 이고;

[0446] R<sup>68</sup>, R<sup>69</sup> 는 각각 독립적으로 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

[0447] R<sup>55</sup> 는 치환된 페닐, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이다.

[0448] 화학식 (X) 의 더욱 바람직한 화합물은 화학식 (Xab) 을 갖는다:



[0449]

[0450] [식 중, 기호 및 지수 R<sup>68</sup>, R<sup>69</sup> y, z, T, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup>, a'' 및 b' 는 각각 독립적으로 상기 정의된 바와 같음].

[0451] 화학식 (Xab) 의 매우 특별히 바람직한 구현예에서:

[0452] T 는 0 또는 S 이고, 바람직하게는 0 이고;

[0453] a'' 는 0 이고;

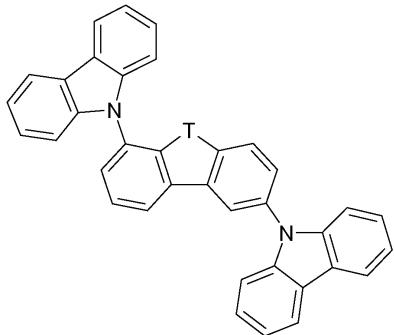
[0454] b' 는 0 이고;

[0455] y, z 는 각각 독립적으로 0 또는 1 이고;

[0456] R<sup>68</sup>, R<sup>69</sup> 는 각각 독립적으로 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고,

[0457] R<sup>55</sup> 는 치환된 페닐, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이다.

[0458] 화학식 (Xab) 의 매우 특별히 바람직한 화합물은 하기의 것이다:



[0459]

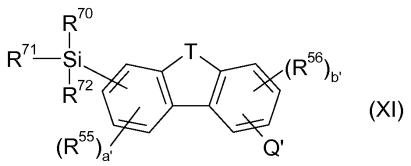
[식 중, T 는 O 또는 S, 바람직하게는 O 임].

[0461]

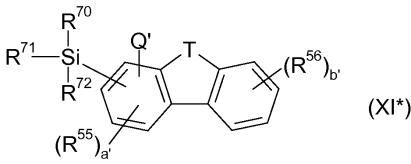
화학식 (X) 의 화합물은 예를 들어 WO2010079051, WO2007/077810, JP2009267255 또는 US20090017331 A1, 및 WO2009/003898 에 기재된 방법에 의해, 또는 상기 언급된 문헌에 기재된 방법과 유사하게 제조될 수 있다.

[0462]

추가로 바람직한 구현예에서, 화학식 (X) 의 화합물은 하기 화학식 (XI) 또는 (XI\*) 을 갖는다:



(XI)



(XI\*)

[0463]

[식 중,

[0465]

T 는 NR<sup>57</sup>, S, O 또는 PR<sup>57</sup> 이고;

[0466]

R<sup>57</sup> 는 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고;

[0467]

Q' 는 -NR<sup>58</sup>R<sup>59</sup>, -SiR<sup>70</sup>R<sup>71</sup>R<sup>72</sup>, -P(O)R<sup>60</sup>R<sup>61</sup>, -PR<sup>62</sup>R<sup>63</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>64</sup>, -S(O)R<sup>65</sup>, -SR<sup>66</sup> 또는 -OR<sup>67</sup> 이고;

[0468]

R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup> 는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬 또는 OR<sup>73</sup> 이고,

[0469]

R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup> 는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, Q' 가 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이하고;

[0470]

a', b' 는 화학식 (XI) 의 화합물에 대해서는: 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 이고; 화학식 (XI\*) 의 화합물에 대해서는, a' 는 0, 1, 2 이고, b' 는 0, 1, 2, 3, 4 이고;

[0471]

R<sup>58</sup>, R<sup>59</sup> 는, 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진, 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 및/또는 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진 하나 이상의 추가적인 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성할 수 있고, 여기서 상기 융합된 라디칼은 비치환하거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

[0472]

R<sup>73</sup> 은 각각 독립적으로 OR<sup>77</sup> 기로 임의 치환된 SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>R<sup>76</sup>, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0473]  $R^{77}$  은 각각 독립적으로  $SiR^{74}R^{75}R^{76}$ , 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0474]  $R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66}, R^{67}, R^{74}, R^{75}, R^{76}$

[0475] 은 각각 독립적으로 아릴, 헤�테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤�테로시클로알킬이고,

[0476] 또는

[0477] 상기 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 단위 2 개는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입된 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해 또는 O 를 통해 서로 가교되어 있고, 여기서 이러한 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>) 에서의 가교는 각 경우에  $R^{71}$  대신 규소 원자에 부착되어 있음.

[0478] 화학식 (X) 의 화합물은 청구된 착물들과 병용하여 매트릭스 (희석 물질), 정공/여기자 차단제, 전자/여기자 차단제, 전자 수송 물질 또는 정공 수송 물질로서 사용될 수 있는데, 이는 이어서 바람직하게는 방사체로서 역할 한다. 하나 이상의 화학식 (X) 의 화합물 및 화학식 (I) 의 화합물을 전부 포함하는 본 발명의 OLED 는 특히 양호한 효율 및 수명을 나타낸다. 화학식 (X) 의 화합물이 사용되는 기능에 따라서, 이는 순수한 형태로 또는 상이한 혼합 비율로 존재한다. 특히 바람직한 구현예에서, 화학식 (X) 의 하나 이상의 화합물은 발광층에서 매트릭스 물질로서 사용된다.

[0479] 화학식 (X) 의 화합물의 경우, 특히  $R^{55}$  내지  $R^{77}$  라디칼에 관해서는 하기와 같다:

[0480] 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 다음과 같이 정의된다:

[0481] 아릴 라디칼 (또는 기) 은 6 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18 개의 탄소 원자의 기본 골격을 갖고, 방향족 고리 또는 다수의 융합된 방향족 고리로부터 형성된 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 기본 골격은 예를 들어 폐닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 폐난트레닐, 인데닐 또는 플루오레닐이다. 그러한 기본 골격은 비치환 (치환된 모든 탄소 원자들이 수소 원자를 갖고 있음을 의미) 이거나, 또는 기본 골격의 하나, 하나 초과 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다.

[0482] 적합한 치환기는 예를 들어, 중수소, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 카르바졸릴기, 실릴기,  $SiR^{78}R^{79}R^{80}$  (적합한 실릴기  $SiR^{78}R^{79}R^{80}$  는 하기에 기술되어 있음), 알킬 라디칼, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 가진 알킬 라디칼, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 아릴 라디칼, 바람직하게는  $C_6$ -아릴 라디칼로서 치환 또는 비치환될 수 있는 것, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 헤�테로아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 피리딜 라디칼 및 카르바졸릴 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 알케닐 라디칼로서 1 개의 이중 결합을 포함하는 것, 더욱 바람직하게는 1 개의 이중 결합 및 1 내지 8 개의 탄소 원자를 가진 알케닐 라디칼, 알키닐 라디칼, 바람직하게는 1 개의 삼중 결합을 가진 알키닐 라디칼, 더욱 바람직하게는 1 개의 삼중 결합 및 1 내지 8 개의 탄소 원자 또는 공여체 또는 수용체 작용을 가진 기를 가진 알키닐이다. 공여체 또는 수용체 작용을 가진 적합한 기는 하기에 기술되어 있다. 치환된 아릴 라디칼은 가장 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, 알콕시, 헤테로아릴, 할로겐, 유사할로겐 및 아미노로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기, 바람직하게는 아릴아미노를 포함한다. 아릴 라디칼 또는 아릴기는 바람직하게는  $C_6-C_{18}$ -아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는  $C_6$ -아릴 라디칼로서 상기 언급된 치환기들 중 하나 이상으로 임의 치환된 것이다.  $C_6-C_{18}$ -아릴 라디칼, 바람직하게는  $C_6$ -아릴 라디칼은 더욱 바람직하게는 상기 언급된 치환기를 0, 1, 2, 3 또는 4 개 갖고, 가장 바람직하게는 0, 1 또는 2 개 갖는다.

[0483] 헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴기는 아릴 라디칼의 기본 골격 내 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 교체되고, 헤테로아릴 라디칼의 기본 골격이 5 내지 18 개의 고리 원자를 갖는, 상기 언급된 아릴 라디칼과는 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S 이다. 특히 바람직하게 적합한 헤�테로아릴 라디칼은 합질소 헤�테로아릴 라디칼이다. 가장 바람직하게는, 기본 골격의 1 또는 2 개의 탄소 원자가 헤테로원자, 바람직하게는 질소에 의해 교체된다. 기본 골격은 특히 바람직하게는 피리딘, 피리미딘 및 5-원 헤테로방향족, 예컨대 피롤, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 트리아졸과 같은 계로부터 선택된다. 추가로, 헤테로아릴 라디칼은 융합된 고리계, 예를 들어 벤조푸릴, 벤조티에닐, 벤

조페롤릴, 디벤조푸릴, 디벤조티에닐, 페난트롤리닐, 카르바졸릴 라디칼, 아자카르바졸릴 라디칼 또는 디아자카르바졸릴 라디칼일 수 있다. 기본 골격은 기본 골격의 하나, 하나 초과 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 아릴기에 대해 이미 기술한 것과 동일하다.

[0484] 알킬 라디칼 또는 알킬기는 1 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8 개, 가장 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 가진 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 알킬 라디칼은 분지형 또는 비분지형일 수 있고, 임의로 하나 이상의 혜테로원자, 바람직하게는 Si, N, O 또는 S, 더욱 바람직하게는 N, O 또는 S 가 개입될 수 있다. 추가로, 이러한 알킬 라디칼은 아릴기에 대해 기술된 치환기들 중 하나 이상에 의해 치환될 수 있다. 추가로, 본 발명에 따라 제시되는 알킬 라디칼은 하나 이상의 할로겐 원자, 예를 들어 F, Cl, Br 또는 I, 특히 F 를 가질 수 있다. 추가의 구현예에서, 본 발명에 따라 제시되는 알킬 라디칼은 완전히 플루오로화될 수 있다. 마찬가지로, 알킬 라디칼은 1 개 이상의 (혜테로)아릴기를 포함할 수 있다. 본 출원의 문맥상, 예를 들어 벤질 라디칼은 이에 따라 치환된 알킬 라디칼이다. 그러한 맥락에서, 상기 열거된 (혜테로)아릴기 전부가 적합하다. 알킬 라디칼은 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸 및 tert-부틸, 더욱 특별히 바람직하게는 메틸 및 에틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0485] 시클로알킬 라디칼 또는 시클로알킬기는 3 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 10 개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 기본 골격은 비치환 (치환가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 포함함을 의미) 이거나 또는 기본 골격의 하나, 하나 초과 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 아릴 라디칼에 대해 이미 언급된 기들이다. 마찬가지로, 시클로알킬 라디칼은 하나 이상의 (혜테로)아릴기를 포함하는 것이 가능하다. 적합한 시클로알킬 라디칼의 예시는 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실이다.

[0486] 혜테로시클로알킬 라디칼 또는 혜테로시클로알킬기는 시클로알킬 라디칼의 기본 골격 내 하나 이상의 탄소 원자가 혜테로원자로 교체된, 상기 언급된 시클로알킬 라디칼과 상이한 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 혜테로원자는 N, O 및 S 이다. 가장 바람직하게는, 시클로알킬 라디칼의 기본 골격의 1 또는 2 개의 탄소 원자가 혜테로원자로 교체된다. 적합한 혜테로시클로알킬 라디칼의 예시는 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 테트라하드로푸란, 디옥산으로부터 유도된 라디칼이다.

[0487] 알케닐 라디칼 또는 알케닐기는 알킬 라디칼의 하나 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 이중 결합으로 교체된 점이 상이한, 2 개 이상의 탄소 원자를 가진 상기 언급된 알킬 라디칼에 해당하는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알케닐 라디칼은 바람직하게는 1 또는 2 개의 이중 결합을 갖는다.

[0488] 알키닐 라디칼 또는 알키닐기는 알킬 라디칼의 하나 이상의 C-C 단일 결합이 C-C 삼중 결합으로 교체된 것이 상이한, 2 개 이상의 탄소 원자를 가진 상기 언급된 알킬 라디칼에 해당하는 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알키닐 라디칼은 바람직하게는 1 또는 2 개의 삼중 결합을 갖는다.

[0489]  $\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$  기는 하기와 같은 실릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다:

[0490]  $\text{R}^{78}$ ,  $\text{R}^{79}$  및  $\text{R}^{80}$  가 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 혜테로시클로알킬, 아릴, 혜테로아릴 또는 OR<sup>73</sup> 임.

[0491]  $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$  기는 하기와 같은 실릴 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다:

[0492]  $\text{R}^{74}$ ,  $\text{R}^{75}$  및  $\text{R}^{76}$  는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 혜테로시클로알킬, 아릴, 혜테로아릴 또는 OR<sup>73</sup> 임.

[0493] 본 출원의 맥락에서, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기 또는 치환기는 하기의 기를 의미하는 것으로 이해된다:

[0494] 공여체 작용을 가진 기는 +I 및/또는 +M 효과를 가진 기를 의미하는 것으로 이해되며, 수용체 작용을 가진 기는 -I 및/또는 -M 효과를 가진 기를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 적합한 기는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬티오, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴티오, SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>, OR<sup>73</sup>, 할로겐 라디칼, 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 카르보닐 (-CO(R<sup>81</sup>)), 카르보닐티오 (-C=O(SR<sup>81</sup>)), 카르보닐옥시 (-C=O(OR<sup>81</sup>)), 옥시카르보닐 (-OC=O(R<sup>81</sup>)), 티오카르보닐 (-SC=O(R<sup>81</sup>)), 아미노 (-NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>), 유사할로겐 라디칼, 아미도 (-C=O(NR<sup>81</sup>)), -NR<sup>81</sup>C=O(R<sup>83</sup>), 포스포네이트

(-P(O)(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>), 포스페이트 (-OP(O)(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>), 포스핀 (-PR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>), 포스핀 옥시드 (-P(O)R<sup>81</sup><sub>2</sub>), 술페이트 (-OS(O)<sub>2</sub>OR<sup>81</sup>), 숀폭시드 (-S(O)R<sup>81</sup>), 숀포네이트 (-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>81</sup>), 숀포닐 (-S(O)<sub>2</sub>R<sup>81</sup>), 숀폰아미드 (-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>), NO<sub>2</sub>, 보론 에스테르 (-OB(OR<sup>81</sup>)<sub>2</sub>), 이미노 (-C=NR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>)), 보란 라디칼, 알킬주석 라디칼, 히드라진 라디칼, 허다르존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소 기, 디아조기, 비닐기, 숀폭시민, 알란, 게르만, 보록심 및 보라진으로부터 선택된다.

[0495] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급된 기에서 언급되는 R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup> 및 R<sup>83</sup> 라디칼은 각각 독립적으로 하기와 같다:

[0496] 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴, 또는 OR<sup>76</sup>, 적합하고 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼은 상기 기재된 바 있다. R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup> 및 R<sup>83</sup> 라디칼은 더욱 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 i-프로필, 또는 폐닐이다. 바람직한 구현예에서 -SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>의 경우 -R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup> 및 R<sup>83</sup>는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 아릴, 바람직하게는 폐닐이다.

[0497] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 바람직한 치환기는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0498] C<sub>1</sub>- 내지 C<sub>20</sub>-알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알콕시, 더욱 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴옥시, 바람직하게는 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴옥시, 더욱 바람직하게는 폐닐옥시; SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup>, 여기서 R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup> 및 R<sup>83</sup>는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 알킬 또는 치환 또는 비치환 아릴, 바람직하게는 폐닐, 예를 들어 SiPh<sub>3</sub> 또는 SiMe; 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, 더욱 바람직하게는 F, 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 플루오르화 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼, 예를 들어 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub> 또는 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디아릴아미노, 더욱 바람직하게는 디아릴아미노; 유사할로겐 라디칼, 바람직하게는 CN, -C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)R<sub>2</sub>, 바람직하게는 P(O)Ph<sub>2</sub>.

[0499] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 더욱 특별히 바람직한 치환기는 메톡시, 폐닐옥시, 할로겐화된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 할로겐, 바람직하게는 F, CN, SiR<sup>81</sup>R<sup>82</sup>R<sup>83</sup> (식 중, 적합한 R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup> 및 R<sup>83</sup> 라디칼은 이미 기재된 바 있음), 예를 들어 SiMe<sub>3</sub>, 디아릴아미노 (NR<sup>84</sup>R<sup>85</sup>, 여기서 R<sup>84</sup>, R<sup>85</sup>은 각각 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴임), -C(O)OC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬, 바람직하게는 -C(O)OMe, P(O)Ph<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0500] 할로겐 기는 바람직하게는 F, Cl 및 Br, 더욱 바람직하게는 F 및 Cl, 가장 바람직하게는 F를 의미하는 것으로 이해된다.

[0501] 유사할로겐 기는 바람직하게는 CN, SCN 및 OCN, 더욱 바람직하게는 CN를 의미하는 것으로 이해된다.

[0502] 공여체 또는 수용체 작용을 가진 상기 언급된 기는, 본 출원에서 언급된 추가적인 라디칼 및 치환기가, 공여체 또는 수용체 작용을 가진 기들의 상기 목록에는 포함되지 않았지만, 공여체 또는 수용체 작용을 가질 가능성은 배제하지 않는다.

[0503] 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 가진 기는 -상기 언급된 바와 같이 - 치환되거나 또는 비치환일 수 있다. 본 출원의 맥락에서, 비치환된 기는 해당 기의 치환가능한 원자들이 수소를 포함하고 있는 기를 의미하는 것으로 이해된다. 본 출원의 맥락에서, 치환된 기는 1개 이상의 치환가능한 원자(들)이 하나 이상의 위치에서 수소 원자 대신에 치환기를 포함하는 기를 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 치환기는 아릴 라디칼 또는 기에 대해 상기 기술한 치환기들이다.

[0504] 동일한 숫자매김을 가진 라디칼이 본 출원에 따른 화합물에서 1회를 초과하여 나타났을 때, 그러한 라디칼들은 각각 독립적으로, 이미 기술된 정의를 가질 수 있다.

[0505] 화학식 (X) 의 화합물에서의 T 라디칼은  $\text{NR}^{57}$ , S, O 또는  $\text{PR}^{57}$ , 바람직하게는  $\text{NR}^{57}$ , S 또는 O, 더욱 바람직하게는 O 또는 S, 가장 바람직하게는 O 이다.

[0506]  $\text{R}^{57}$  라디칼은 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 바람직하게는 아릴, 헤테로아릴 또는 알킬, 더욱 바람직하게는 아릴이며, 여기서 상기 언급된 라디칼은 비치환이거나 또는 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 상기 기술된 것과 같다.  $\text{R}^{65}$  은 더욱 바람직하게는 상기 언급된 치환기로 치환될 수 있거나 또는 비치환일 수 있는 폐닐이다.  $\text{R}^{57}$  은 가장 바람직하게는 비치환 폐닐이다.

[0507] 화학식 (X) 의 화합물에서의 Q' 기는  $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ ,  $-\text{SiR}^{70}\text{R}^{71}\text{R}^{72}$ ,  $-\text{P(O)R}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ ,  $-\text{S(O)}_2\text{R}^{64}$ ,  $-\text{S(O)R}^{65}$ ,  $-\text{SR}^{66}$  또는  $-\text{OR}^{67}$  이고; 바람직하게는  $\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ ,  $-\text{P(O)R}^{60}\text{R}^{61}$  또는  $-\text{OR}^{67}$ , 더욱 바람직하게는  $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$  이다.

[0508]  $\text{R}^{58}$  내지  $\text{R}^{67}$ ,  $\text{R}^{70}$ ,  $\text{R}^{71}$ ,  $\text{R}^{72}$  및  $\text{R}^{74}$  내지  $\text{R}^{76}$  라디칼은 각각 하기와 같이 정의된다:

[0509]  $\text{R}^{58}$ ,  $\text{R}^{59}$  는 질소 원자와 함께, 3 내지 10 개의 고리 원자를 갖고, 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 가진 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고/있거나 3 내지 10 개의 고리 원자를 가진 하나 이상의 추가의 시클릭 라디칼에 융합될 수 있는 시클릭 라디칼을 형성하고, 여기서 상기 융합되는 라디칼은 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;

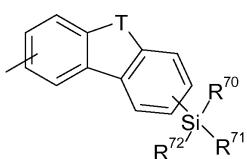
[0510]  $\text{R}^{70}$ ,  $\text{R}^{71}$ ,  $\text{R}^{72}$  는 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬 또는  $\text{OR}^{73}$  이고,

[0511]  $\text{R}^{73}$  은 독립적으로  $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$ , 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고, 이는 1 개의  $\text{OR}^{77}$  기로 임의 치환되고,

[0512]  $\text{R}^{77}$  은 독립적으로  $\text{SiR}^{74}\text{R}^{75}\text{R}^{76}$ , 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이고,

[0513]  $\text{R}^{60}$ ,  $\text{R}^{61}$ ,  $\text{R}^{62}$ ,  $\text{R}^{63}$ ,  $\text{R}^{64}$ ,  $\text{R}^{65}$ ,  $\text{R}^{66}$ ,  $\text{R}^{67}$ ,  $\text{R}^{74}$ ,  $\text{R}^{75}$ ,  $\text{R}^{76}$

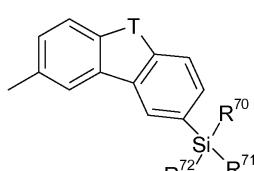
[0514] 은 각각 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴이고, 여기서 상기 라디칼들은 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼로 치환될 수 있고, 더욱 바람직하게는 비치환이거나 또는 치환된 폐닐이고, 적합한 치환기는 상기 기재술된 바 있고, 예를 들어 톨릴 또는 하기 화학식의 기임:



[0515]

[식 중, T 기는 화학식 (XI) 또는 (XI\*) 의 화합물에 대해 정의된 바와 같고,  $\text{R}^{70}$ ,  $\text{R}^{71}$  및  $\text{R}^{72}$  라디칼은 상기 정의됨].

[0517]  $\text{R}^{60}$ ,  $\text{R}^{61}$ ,  $\text{R}^{62}$ ,  $\text{R}^{63}$ ,  $\text{R}^{64}$ ,  $\text{R}^{65}$ ,  $\text{R}^{66}$  및  $\text{R}^{67}$  은 가장 바람직하게는 각각 독립적으로 폐닐, 톨릴 또는 하기 화학식의 기이다:

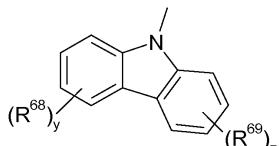


[0518]

[0519] [식 중, T 는 NPh, S 또는 O 임].

[0520] 바람직하게 적합한  $-NR^{58}R^{59}$  기의 예시는 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, 상기 언급된 기들은 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;  $-NR^{58}R^{59}$  기는 바람직하게는 카르바졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 이미다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 아자카르바졸릴 및 디아자카르바졸릴로부터 선택되고, 여기서 상기 언급된 기들은 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤�테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고;  $-NR^{58}R^{59}$  기는 더욱 바람직하게는 비치환이거나 또는 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 카르바졸릴이다.

[0521] 특히 바람직한  $-NR^{58}R^{59}$  기는 다음과 같고:



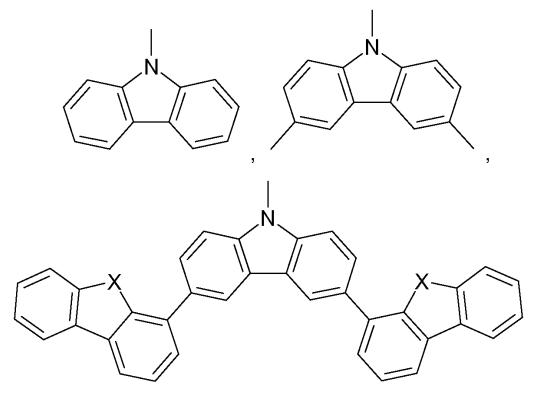
[0522]

[0523] [식 중,

[0524]  $R^{68}, R^{69}$  는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고; 바람직하게는 메틸, 카르바졸릴, 디벤조푸릴 또는 디벤조티에닐이고;

[0525] y, z 는 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, 바람직하게는 0 또는 1임];

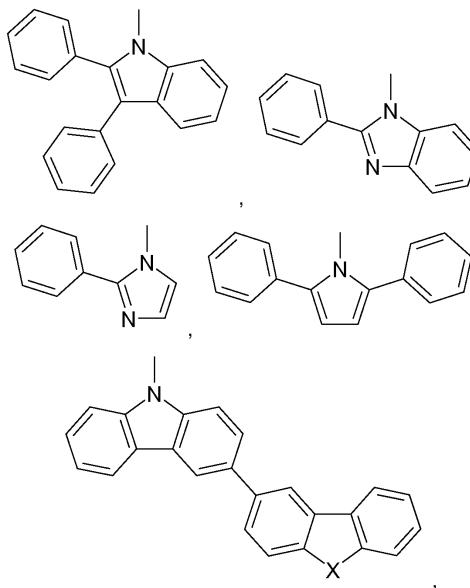
[0526] 예를 들어 하기이다:



[0527]

[0528]

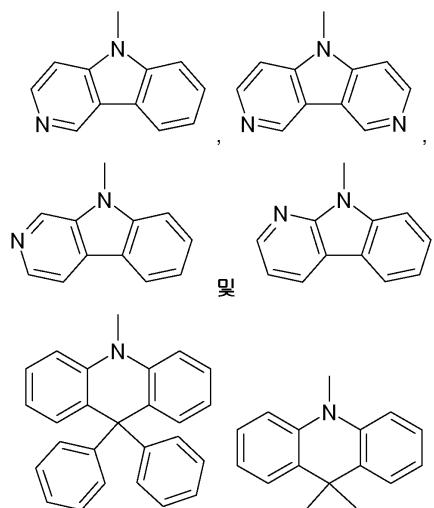
[식 중, X 는 NPh, S 또는 O 임];



[0529]

[0530]

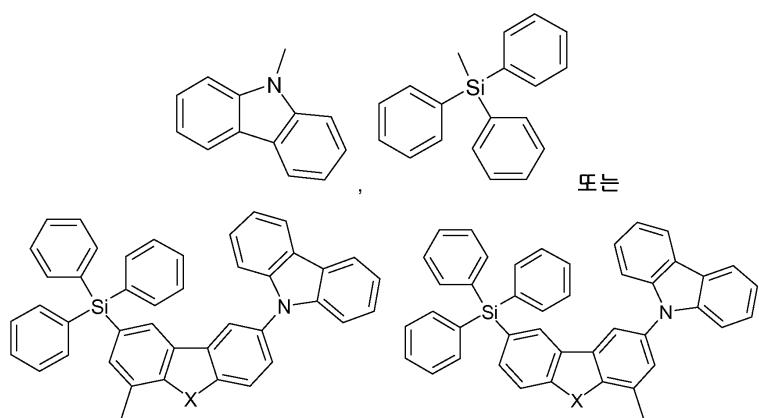
[식 중, X 는 NPh, S 또는 O 임],



[0531]

[0532]

화학식 (X) 의 화합물에서  $R^{55}$ ,  $R^{56}$  는 각각 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 추가의 A 기 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기; 바람직하게는 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이다. 예를 들어,  $R^{55}$  또는  $R^{56}$  는 각각 독립적으로 다음과 같을 수 있다:



[0533]

[0534] [식 중, X 는 NPh, S 또는 O 임].

[0535] 화학식 (X) 의 화합물에서, a''R<sup>55</sup> 기 및/또는 b'R<sup>56</sup> 기가 존재할 수 있고, 여기서 a'' 및 b' 는 다음과 같다:

[0536] a'' 는 0, 1, 2, 3 또는 4 이고; 바람직하게는 독립적으로 0, 1 또는 2 이고;

[0537] b'는 0, 1, 2 또는 3 이고; 바람직하게는 독립적으로 0, 1 또는 2 임.

[0538] 가장 바람직하게는, 적어도 a'' 또는 b' 가 0 이고, 더욱 특별히 바람직하게는 a'' 및 b' 가 각각 0 이거나, 또는 a'' 가 1 이고, b' 가 0 이다.

[0539] 화학식 (XI) 의 화합물에서 R<sup>73</sup> 는 일반적으로 독립적으로 SiR<sup>74</sup>R<sup>75</sup>R<sup>76</sup>, 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬로서, OR<sup>77</sup> 기로 임의치환된 것이다.

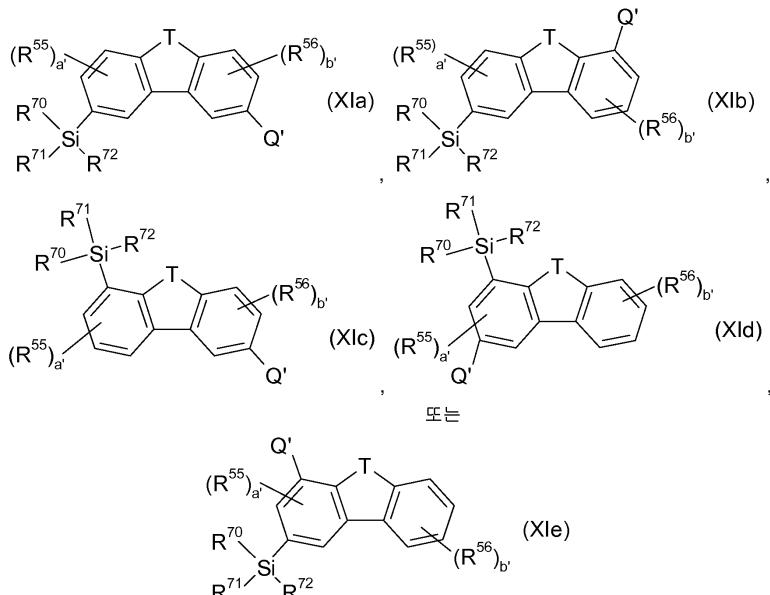
[0540] 화학식 (XI) 의 화합물에서 R<sup>77</sup> 는 일반적으로 독립적으로 아릴, 헤테로아릴, 알킬, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬이다.

[0541] 임의로 존재하는 OR<sup>77</sup> 치환기는 일반적으로 당업자에게 적합한 것으로 나타나는 모든 위치에서 언급된 라디칼에 존재할 수 있다.

[0542] 추가의 구현예에서, 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 두 단위는 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 가교를 통해 또는 O 를 통해 서로 가교되며, 여기서 화학식 (XI) 및/또는 (XI<sup>\*</sup>) 중의 상기 가교는 각 경우 R<sup>71</sup> 대신 규소 원자에 부착되어 있다.

[0543] 이러한 가교는 바람직하게는 -CH<sub>2</sub>- , -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- , -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- , -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>- , -C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>- , -C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>- , -C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>- , -CH(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)CH<sub>2</sub>- , -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- , -C≡C- , -1,4-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-페닐-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- , 1,3-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-페닐-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- , -1,4-페닐- , -1,3-페닐- , -O- , -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O- , -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O- , -O- 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

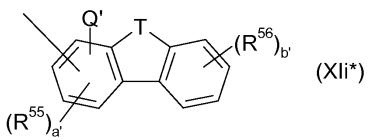
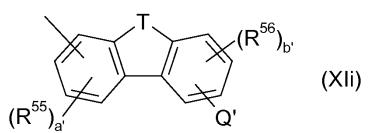
[0544] 본 출원의 바람직한 구현예에서, 화학식 (X) 의 화합물은 화학식 (XIa), (XIb), (XIc), (XIId) 또는 (XIe) 을 갖는데, 즉 이들은 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 화합물의 바람직한 구현예이다:



[0545]

[0546] [식 중, Q', T, R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup> 라디칼 및 기, 및 a' 및 b' 는 각각 상기 정의된 바와 같음].

[0547] 본 발명에 따른 바람직한 또 다른 구현예에서, 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 화합물에서의 R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup> 또는 R<sup>72</sup> 는 화학식 (XIi) 및/또는 (XIi<sup>\*</sup>) 의 방향족 단위이다:

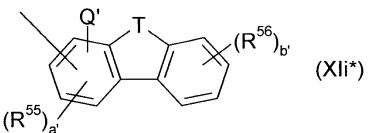
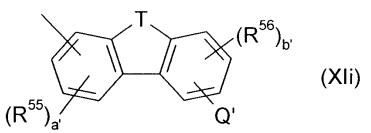


[0548]

[식 중,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ ,  $Q'$ ,  $T$ ,  $a'$  및  $b'$  는 각각 상기 정의된 바와 같음].

[0550]

따라서, 본 발명은 한 구현예에서 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 화합물에서의  $R^{70}$ ,  $R^{71}$  또는  $R^{72}$  가 화학식 (Xli) 및/또는 (Xli<sup>\*</sup>) 의 방향족 단위인 본 발명의 OLED 에 관한 것이다:

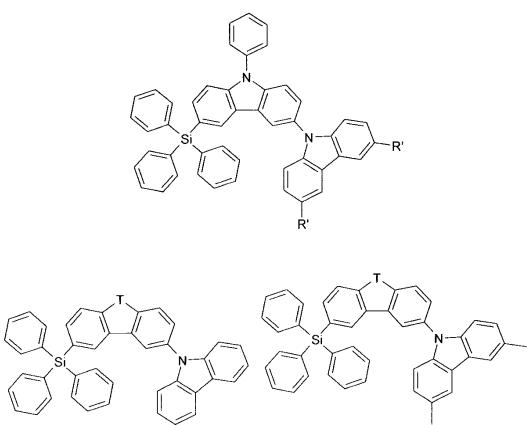


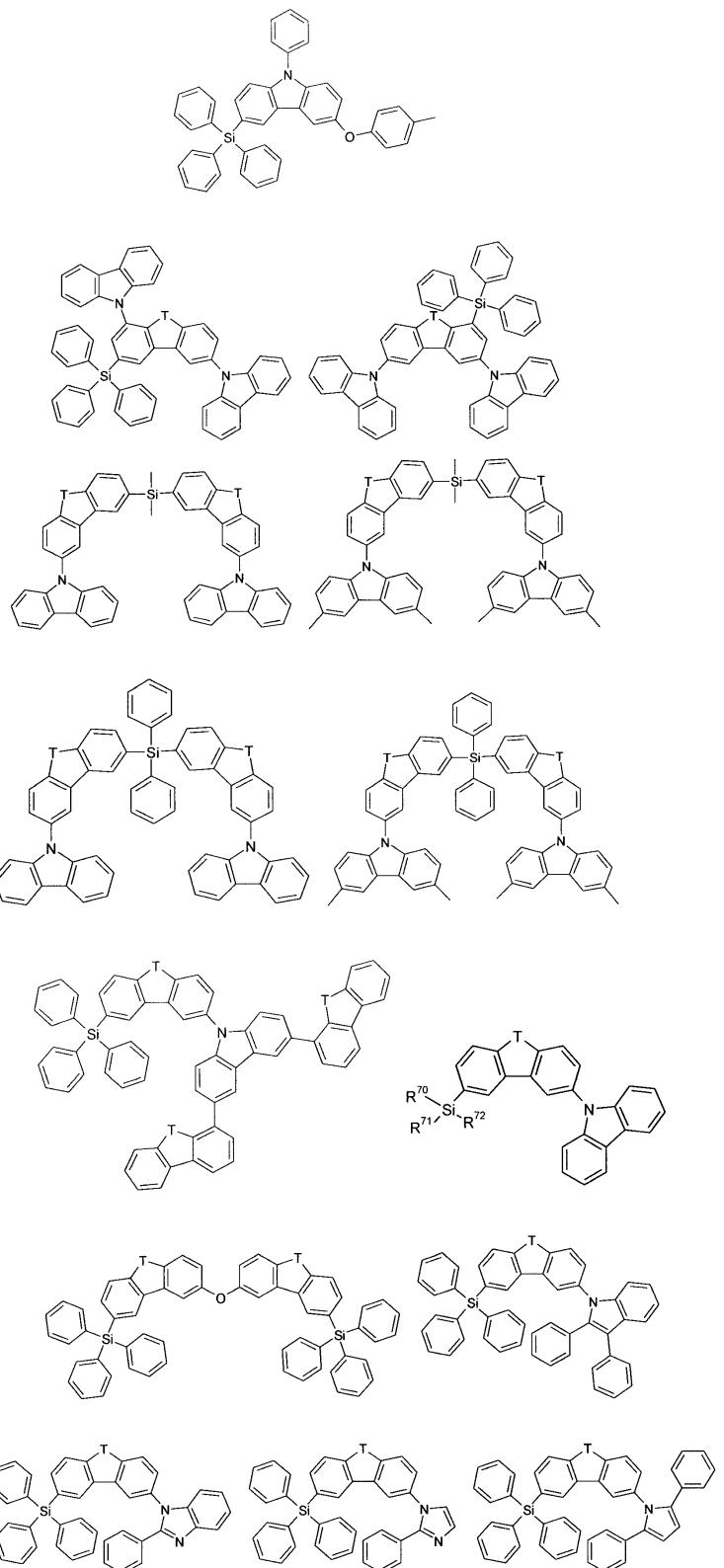
[0551]

[식 중,  $R^{56}$ ,  $R^{55}$ ,  $Q'$ ,  $T$ ,  $a'$  및  $b'$  는 각각 상기 정의된 바와 같음].

[0553]

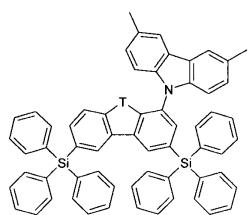
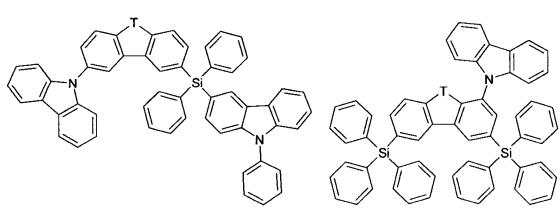
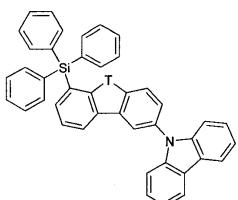
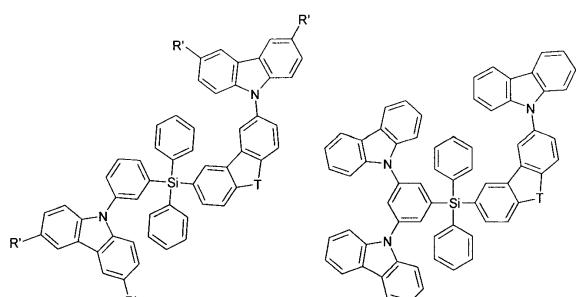
바람직한 구현예에서, 본 발명은 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 화합물이 하기 군으로부터 선택되는 OLED 에 관한 것이다:



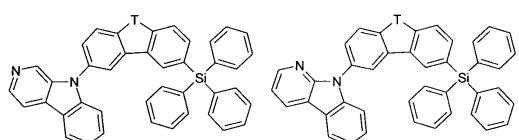
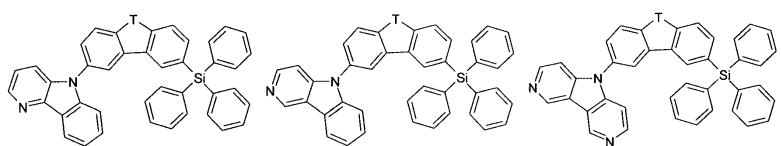
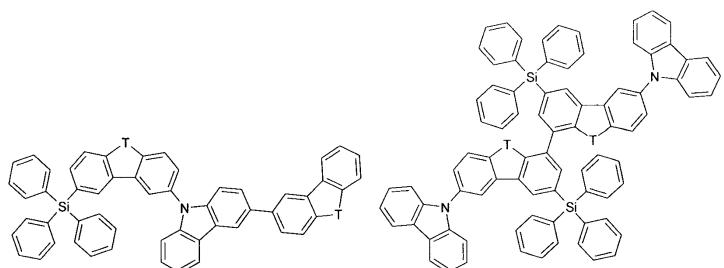


[0555]

[0556]



[0557]



[0558]

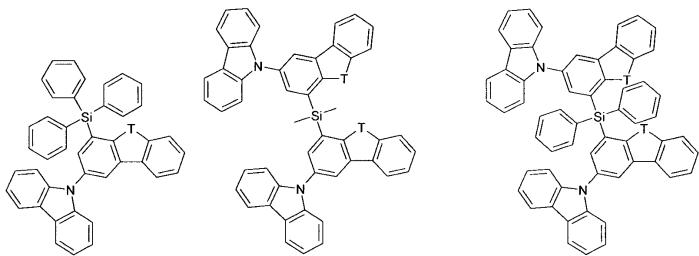
[0559] 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 그러한 특별히 바람직한 화합물에서:

[0560] T 는 S 또는 O 이고,

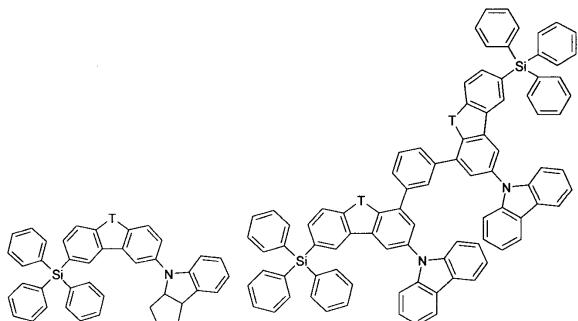
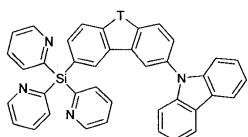
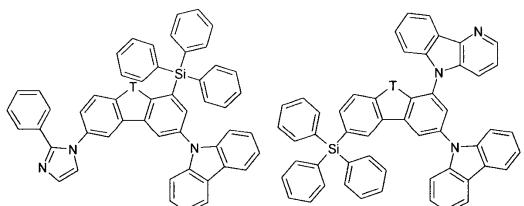
[0561] R' 은 H 또는 CH<sub>3</sub> 이고;

[0562] R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup> 은 각각 페닐, 카르바졸릴, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜이다.

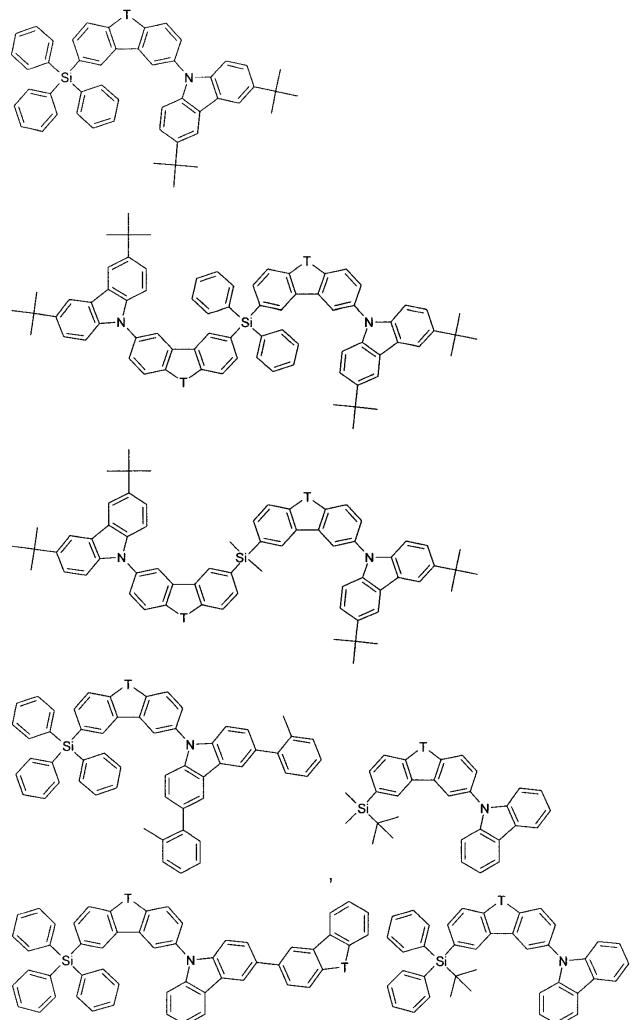
[0563] 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>) 의 추가적인 특히 적합한 화합물은 다음과 같다:



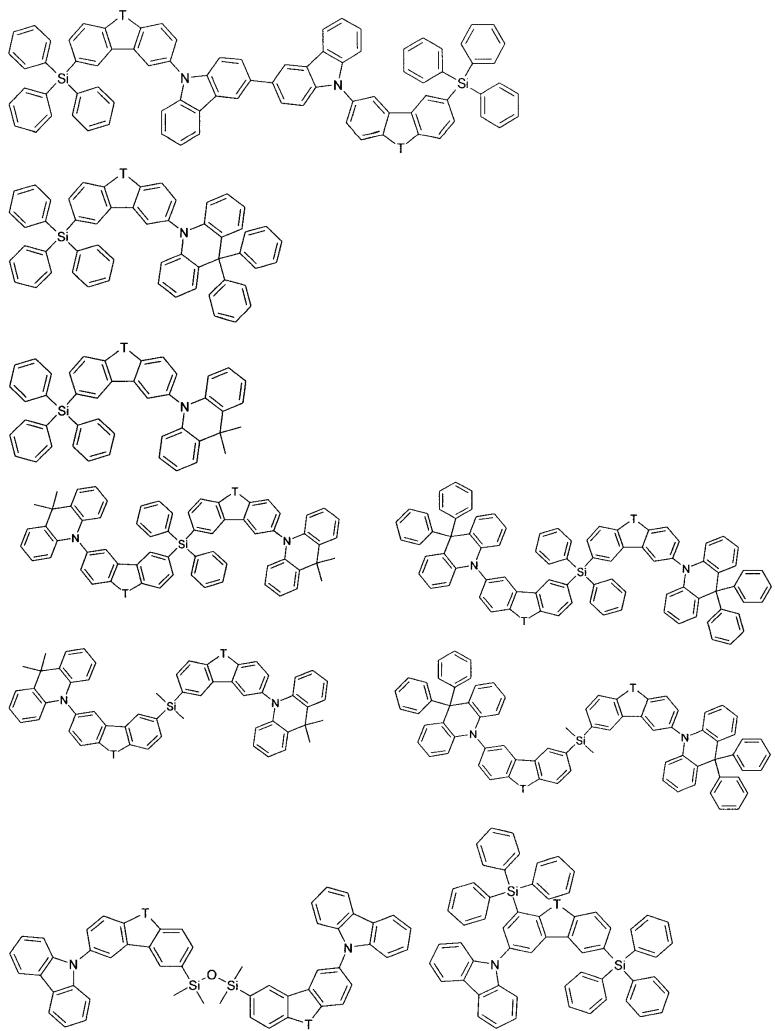
[0564]



[0565]



[0566]

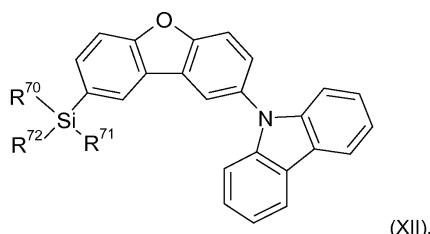


[0567]

[0568] 이러한 화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>)의 특히 바람직한 화합물들에서 역시, T는 O 또는 S이고, 바람직하게는 O이다.

[0569]

화학식 (XI) 또는 (XI<sup>\*</sup>)의 추가적인 적합한 화합물들은 하기의 화학식 (XII)에 해당한다:



[0570]

[0571] 화학식 (XII)에서, R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup>은 하기와 같이 정의된다:

[0572]

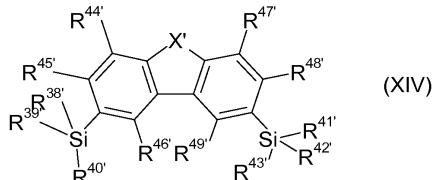
각각 독립적으로 임의로 하나 이상의 관능기를 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로원자가 개입되고 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시 라디칼, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 시클로알킬 라디칼, 6 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴 라디칼; 화학식 (XII)의 바람직한 화합물들 및 바람직한 R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup> 라디칼은 본 출원의 우선일에 이미 모두 공개된 유럽 출원 EP10 187 176.2 및 US 출원 61/391,712 및 PCT 출원 PCT/EP2010/069541에 기술되어 있다.

[0573]

나아가, 본 출원의 우선일에 이미 모두 공개된 유럽 출원 EP10 187 176.2 및 US 출원 61/391,712 및 PCT 출원 PCT/EP2010/069541은 추가로 적합한 화학식 (X)의 화합물을 인용한다.

[0574] 추가로 바람직한 구현예에서, 본 발명은 화학식 (I)의 하나 이상의 본 발명의 금속-카르بن 착물 및 화학식 (X)의 하나 이상의 화합물을 함유하는 OLED에 관한 것이고, 여기서 화학식 (X)의 화합물은 하기 화학식 (XIV)을 갖는다:

[0575] 본 발명의 추가 구현예는 화학식 VI의 화합물이 화학식 VIIa의 3,6-디실릴-치환 화합물인 본 발명의 유기 발광 다이오드에 관한 것이다:



[0576]

[식 중:

[0578]

X' 는 S, O이고;

[0579]

R<sup>37'</sup>은 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 5 내지 30 개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴 또는 치환 또는 비치환 헤테로아릴이고; 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐이고, 적합한 치환기들은 상기에 기술된 바 있고;

[0580]

R<sup>38'</sup>, R<sup>39'</sup>, R<sup>40'</sup>, R<sup>41'</sup>, R<sup>42'</sup>, R<sup>43'</sup>

[0581]

은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴 또는 화학식 (c)의 구조이고;

[0582]

바람직하게는 R<sup>38'</sup>, R<sup>39'</sup> 또는 R<sup>40'</sup> 라디칼 중 하나 이상 및/또는 R<sup>41'</sup>, R<sup>42'</sup> 또는 R<sup>43'</sup> 라디칼 중 하나 이상은 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-아릴이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴이고, 가장 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐이고, 적합한 치환기는 상기에 기술된 바 있고/있거나 R<sup>38'</sup>, R<sup>39'</sup> 또는 R<sup>40'</sup> 라디칼들 중 하나 및/또는 R<sup>41'</sup>, R<sup>42'</sup> 또는 R<sup>43'</sup> 라디칼 중 하나는 구조 (c)의 라디칼이고;

[0583]

R<sup>44'</sup>, R<sup>45'</sup>, R<sup>46'</sup>, R<sup>47'</sup>, R<sup>48'</sup>, R<sup>49</sup>

[0584]

는 각각 독립적으로 수소이거나 또는 R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>에 대해 정의된 바와 같고, 즉 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기를 가진 치환 또는 비치환 헤�테로아릴이고, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 치환기는 상기에 기술된 바 있고; 바람직하게는 수소, 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬, 치환 또는 비치환 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-아릴 또는 SiR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>R<sup>36'</sup>이고; 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 페닐, CF<sub>3</sub> 또는 SiR<sup>34'</sup>R<sup>35'</sup>R<sup>36'</sup>이고, 여기서 R<sup>34'</sup>, R<sup>35'</sup> 및 R<sup>36'</sup>는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는 하나 이상의 R<sup>34'</sup>, R<sup>35'</sup> 또는 R<sup>36'</sup> 라디칼이 치환 또는 비치환 페닐이고; 가장 바람직하게는, 하나 이상의 R<sup>34'</sup>, R<sup>35'</sup> 및 R<sup>36'</sup> 라디칼이 치환 페닐이며, 적합한 치환기는 상기에 기술된 바 있고;

[0585]

추가로 라디칼 및 지수 R<sup>34'</sup>, R<sup>35'</sup>, R<sup>36'</sup>는 각각 상기에 정의된 바와 같음].

[0586]

특별히 바람직한 구현예에서, 본 발명의 유기 발광 다이오드에 사용되는 화학식 (XIV)의 화합물은 R<sup>37'</sup>내지 R<sup>43'</sup>, R<sup>a'</sup> 및 R<sup>b'</sup>라디칼, 및 X'기에 대한 하기의 정의를 갖는다:

[0587]

X'은 NR<sup>37'</sup>이고,

[0588]  $R^{37'}$  은 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{30}$ -아릴이고, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{10}$ -아릴이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐이고, 적합한 치환기는 상기 기술된 바 있고;

[0589]  $R^{38'}, R^{39'}, R^{40'}, R^{41'}, R^{42'}, R^{43'}$

[0590] 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{30}$ -아릴, 또는 화학식 (c)의 구조이고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{10}$ -아릴이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 여기서, 한 구현예에서 하나 이상의  $R^{38'}$ ,  $R^{39'}$  또는  $R^{40'}$  라디칼 및/또는 하나 이상의  $R^{41'}$ ,  $R^{42'}$  또는  $R^{43'}$  라디칼이 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{30}$ -아릴이고, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{10}$ -아릴이고, 더욱 바람직하게는 치환 또는 비치환 페닐이고, 바람직한 치환기는 상기 기술된 바 있고;

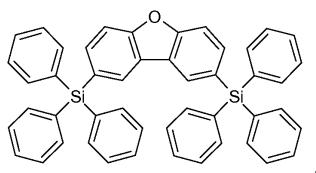
[0591]  $R^{44'}, R^{45'}, R^{46'}, R^{47'}, R^{48'}, R^{49'}$

[0592] 은 각각 독립적으로 수소이거나 또는  $R^a'$  및  $R^b'$ 에 대해 정의된 바와 같고, 즉 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_{20}$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{30}$ -아릴, 5 내지 30 개의 고리 원자 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기를 가진 치환 또는 비치환 헤테로아릴이고, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적합한 치환기는 이미 상기에 기술된 바 있고; 바람직하게는 수소, 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_6$ -알킬, 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{10}$ -아릴 또는  $\text{SiR}^{34'}\text{R}^{35'}\text{R}^{36'}$ 이고, 더욱 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 페닐,  $\text{CF}_3$  또는  $\text{SiR}^{34'}\text{R}^{35'}\text{R}^{36'}$ 이고,

[0593]  $R^{34'}, R^{35'}, R^{36'}$

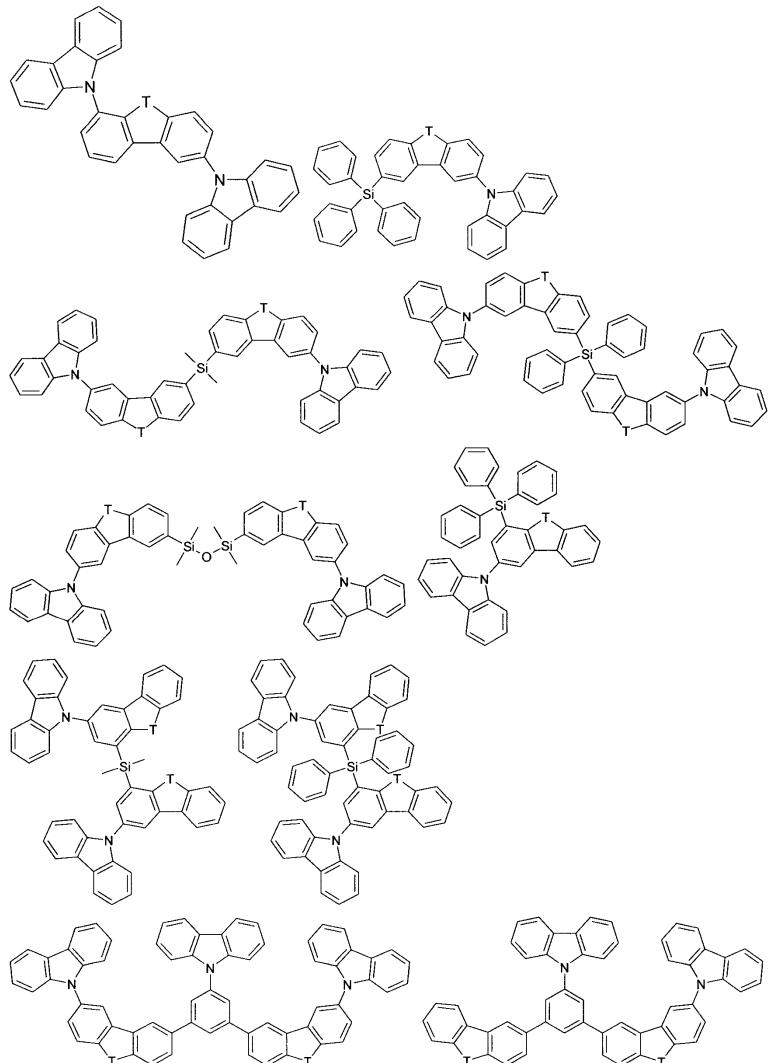
[0594] 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{30}$ -아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_6$ -알킬 또는 치환 또는 비치환  $C_6\text{-}C_{10}$ -아릴이고, 여기서  $R^{34'}$ ,  $R^{35'}$  및  $R^{36'}$ 은 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환  $C_1\text{-}C_{20}$ -알킬 또는 치환 또는 비치환 페닐이고; 더욱 바람직하게는, 하나 이상의  $R^{34'}$ ,  $R^{35'}$  또는  $R^{36'}$  라디칼은 치환 또는 비치환 페닐이고; 가장 바람직하게는, 하나 이상의  $R^{34'}$ ,  $R^{35'}$  및  $R^{36'}$  라디칼은 치환 페닐이고, 적합한 치환기는 상기에 기술된 바 있음.

[0595] 화학식 (XIV)의 특별히 적합한 화합물의 예시는 다음과 같다:

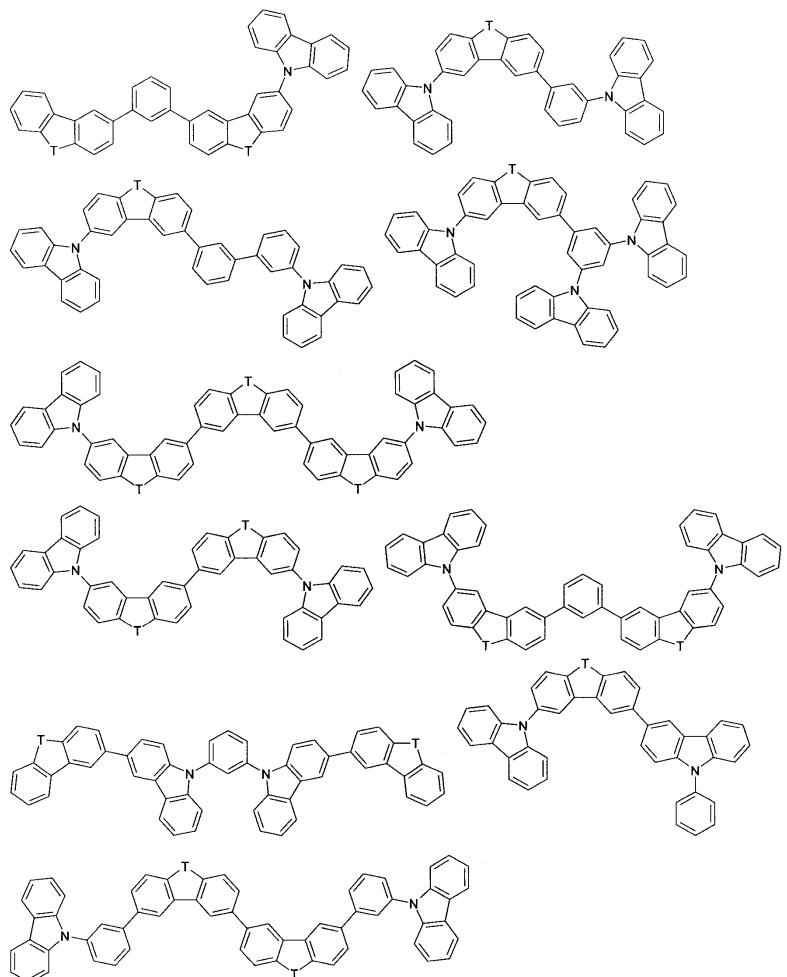


[0596]

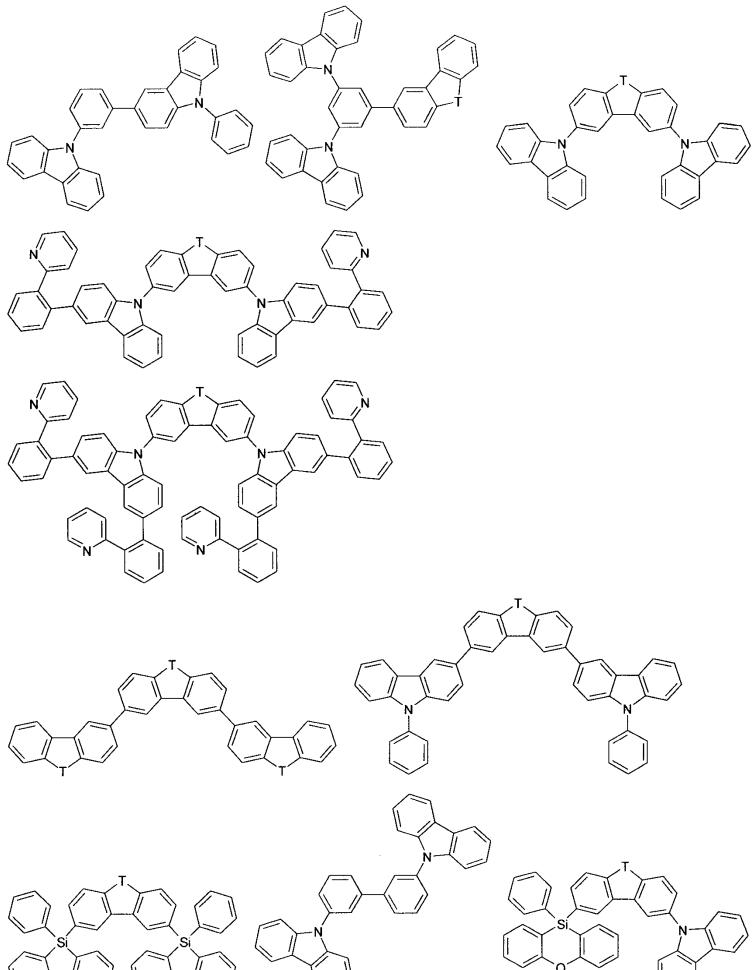
[0597] 매우 특별히 바람직한 구현예에서, 본 발명은 화학식 (I)의 하나 이상의 금속-카르بن 착물 뿐만 아니라, 화학식 (X)의 화합물 하나 이상을 함유하며, 화학식 (X)의 화합물이 가장 바람직하게는 하기 기재되는 화합물들 중 하나 이상의 것인 OLED에 관한 것이다:



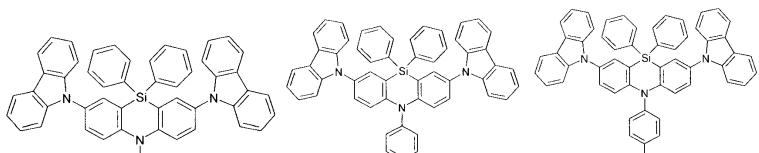
[0598]



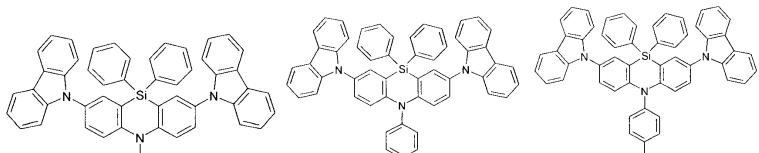
[0599]



[0600]



[0601]



[0602]

상기 언급된 화합물에서, T 는 O 또는 S 이고, 바람직하게는 O 이다. 하나 초파의 T 가 분자 내에 있는 경우, 모든 T 기들은 동일한 정의를 갖는다.

[0603]

화학식 (X) 의 화합물에 추가하여, 본 발명에 따르면, 화학식 (I) 의 하나 이상의 금속-카르벤 착물과 함께 가교되거나 또는 중합된 형태로 화학식 (X) 기재의 반복 단위를 포함하는 가교 또는 중합성 물질을 이용하는 것도 가능하다. 화학식 (X) 의 화합물과 마찬가지로, 후자의 물질이 바람직하게는 매트릭스 물질로 사용된다.

[0604]

가교되거나 또는 중합성인 물질은 유기 용매 중에서의 뛰어난 용해도, 탁월한 성막 특성 및 상대적으로 높은 유리 전이 온도를 갖는다. 추가로, 본 발명에 따른 가교되거나 또는 중합성인 물질이 유기 발광 다이오드 (OLED) 에 사용되는 경우, 높은 전하 담체 이동성, 유색 발광의 높은 안정성 및 해당 성분의 긴 조작 시간이 관찰될 수 있다.

[0605]

가교되거나 또는 중합된 물질은, 이들이 열적으로 그리고 기계적으로 안정하며, 상대적으로 결함이 없기 때문에 코팅물 또는 박막으로서 특히 적합하다.

[0606]

화학식 (X) 기재의 반복 단위를 포함하는 가교 또는 중합 물질은 단계 (a) 및 (b) 를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0607]

(a) 하나 이상의  $a''R^{55}$  라디칼 또는 하나 이상의  $b'R^{56}$  라디칼이 스페이서를 통해 부착되는 가교가능 또는 중합가능한 기인 화학식 (X) 의 가교가능 또는 중합가능한 화합물의 제조 단계, 및

- [0608] (b) 단계 (a)에서 수득된 화학식 (X)의 화합물의 가교 또는 중합 단계.
- [0609] 가교되거나 또는 중합되는 물질이 단독중합체일 수 있는데, 이는 화학식 (X)의 단위가 가교되거나 또는 중합되는 형태로 독보적으로 존재함을 의미한다. 이들은 또한 공중합체일 수 있는데, 이는 화학식 (X)의 단위에 추가하여 또다른 단량체, 예를 들어 정공-전도성 및/또는 전자-전도성 특성을 가진 단량체가 가교되거나 또는 중합되는 형태로 존재함을 의미한다.
- [0610] 본 발명의 OLED의 추가적인 바람직한 구현예에서, 이는 화학식 (I)의 하나 이상의 본 발명의 금속-카르벤 착물, 화학식 (X)의 하나 이상의 매트릭스 물질, 및 임의로 하나 이상의 추가적인 정공-수송 매트릭스 물질을 함유하는 발광층을 포함한다.
- [0611] 본 발명의 OLED는 전자발광이 유용한 모든 장치에 이용될 수 있다. 적합한 장치는 바람직하게는 고정식 및 이동식 영상 디스플레이 장치 및 조명 구성요소로부터 선택된다. 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 OLED를 포함하고 있는, 고정식 영상 디스플레이 장치 및 이동식 영상 디스플레이 장치 및 조명 구성요소로부터 선택되는 장치에 관한 것이다.
- [0612] 고정식 영상 디스플레이 장치는 예를 들어 컴퓨터, 텔레비전, 프린터, 주방 기기 및 광고용 패널 내 영상 디스플레이 장치, 조명 및 정보제공 패널의 영상 디스플레이 장치이다. 이동식 영상 디스플레이 장치는 예를 들어 휴대전화, 노트북, 태블릿 PC, 디지털 카메라, mp-3 플레이어, 스마트폰, 자동차 및 버스 및 기차의 목적지 표시장치에서의 영상 디스플레이 장치이다.
- [0613] 화학식 (I)의 본 발명의 금속-카르벤 착물은 추가로 역전 구조를 갖는 OLED에 사용될 수 있다. 이러한 역전 OLED에서, 본 발명의 착물은 결국 바람직하게는 발광층에 사용된다. 역전 OLED의 구조 및 그에 전형적으로 사용되는 물질들은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0614] 본 발명은 추가로 하나 이상의 화학식 (I)의 본 발명의 금속-카르벤 착물을 함유하는 백색 OLED를 제공한다. 바람직한 구현예에서, 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물은 백색 OLED에서 방사체 물질로 사용된다. 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물의 바람직한 구현예는 상기 기술된 바 있다. 하나 이상의 화학식 (I)의 금속-카르벤 착물에 추가하여, 백색 OLED는 하기를 포함할 수 있다:
- [0615] (i) 하나 이상의 화학식 (X)의 화합물. 화학식 (X)의 화합물은 바람직하게는 매트릭스 물질로 사용됨. 화학식 (X)의 바람직한 화합물은 상기 기술된 바 있음; 및/또는
  - [0616] (ii) 하나 이상의 화학식 (VII) 및/또는 (IX)의 화합물. 화학식 (VII) 및/또는 (IX)의 화합물은 바람직하게는 전자 수송 물질로 사용됨. 화학식 (VII) 및/또는 (IX)의 바람직한 화합물은 상기 기술된 바 있음.
- [0617] 백색 광을 수득하기 위해서, OLED는 스펙트럼의 가시 영역 전체에 대한 색을 띠는 광을 생성해야만 한다. 그러나, 유기 방사체는 통상적으로 가시영역 스펙트럼의 한정된 부분에서만 방출되며 즉 채색된다. 백색 광은 상이한 방사체의 조합에 의해 생성될 수 있다. 전형적으로, 적색, 녹색 및 청색 방사체가 결합된다. 그러나, 종래 기술은 또한 예를 들어 삼중항 수확 접근법으로 백색 OLED의 형성을 위한 다른 방법을 개시하고 있다. 적합한 백색 OLED의 구조 또는 백색 OLED 형성은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0618] 백색 OLED의 하나의 구현예에서, 수 개의 염료는 OLED의 발광 층에서 서로의 상부에 적층되고 이에 따라 결합된다(적층 소자). 이는, 모든 염료를 혼합함으로써 또는 상이한 색의 층의 일련의 직접적인 연결에 의해 달성될 수 있다. 표현 "적층 OLED" 및 적합한 구현예는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0619] 일반적으로, 상이한 층은 하기 두께를 갖는다: 애노드 (2) 500 내지 5000 Å (옹스트롬), 바람직하게는 1000 내지 2000 Å; 정공 수송 층 (3) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 상이한 방사체 (4)의 혼합물을 포함하는 발광 층: 10 내지 1000 Å 바람직하게는 100 내지 800 Å 또는 수 개의 연속 발광 층, 각 개별 층은 상이한 방사체를 포함함 (4a, b, c, ...): 각각 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 각각 50 내지 600 Å, 전자 수송 층 (5) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 캐소드 (6) 200 내지 10 000 Å, 바람직하게는 300 내지 5000 Å.
- [0620] 백색 OLED의 추가 구현예에서, 수 개의 상이한 색의 OLED가 서로의 상부에 쌓인다(스택 소자). 2 개의 OLED를 쌓기 위해서, 소위 전하 생성 층 (CG 층)이 사용된다. 이러한 CG 층은 예를 들어 하나의 전기적으로 n-도핑된 수송 층 및 하나의 전기적으로 p-도핑된 수송 층으로부터 형성될 수 있다. 표현 "스택 OLED"

및 적합한 구현예는 당업자에게 공지되어 있다.

[0621] 일반적으로, 상이한 층이 하기 두께를 갖는다: 애노드 (2) 500 내지 5000 Å (옹스트롬), 바람직하게는 1000 내지 2000 Å, 제 1 의 정공 수송 층 (3) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 제 1 의 발광 층 (4) 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 50 내지 600 Å, 제 1 의 전자 수송 층 (5) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 전기적으로 n-도핑된 층 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 전기적으로 p-도핑된 층 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 제 2 의 정공 수송 층 (3) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 제 2 의 전자 수송 층 (5) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 전기적으로 n-도핑된 층 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 제 3 의 정공-수송 층 (3) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 제 3 의 발광 층 (4) 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 50 내지 600 Å, 제 3 의 전자 수송 층 (5) 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 케소드 (6) 200 내지 10 000 Å, 바람직하게는 300 내지 5000 Å.

[0622] 이러한 "스택 소자 개념"의 추가 구현예에서, 오직 2 개의 OLED 를 쌓거나 또는 3 개 초과의 OLED 를 쌓는 것이 또한 가능하다.

[0623] 백색 OLED 의 추가 구현예에서, 백색 광 생성에 대해 언급된 2 가지의 개념은 또한 조합될 수 있다. 예를 들어, 단일 색 OLED (예를 들어, 청색) 는 다색 적층 OLED (예를 들어 적색-녹색) 로 쌓일 수 있다. 2 개의 개념의 추가 조합을 생각해볼 수 있으며 당업자에게 공지되어 있다.

[0624] 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물은 백색 OLED 의 상기 언급된 임의의 층에서 사용될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 이는 OLED(들)의 하나 이상의 또는 모든 발광 층(들)에서 사용되며, 이러한 경우에 본 발명의 금속-카르벤 착물의 구조는 착물의 사용 기능에 따라 변화된다. 마찬가지로, 광 OLED(들)의 추가 층에 대해 적합하고 바람직한 성분 또는 발광 층(들)에서의 매트릭스 물질로서 적합한 물질 및 바람직한 매트릭스 물질이 상기 기술되어 있다.

[0625] 또한, 본 발명은 본 발명의 화학식 (I) 의 금속-카르벤 착물을 하나 이상 포함하는, 유기 전자 부품, 바람직하게는 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 광전압 전지 (OPV), 유기 전계효과 트랜지스터 (OFET) 또는 발광 전기화학 전지 (LEEC) 에 관한 것이다.

## 0626] 실시예

[0627] 하기 실시예, 더욱 특히 실시예에서 상세히 기술되는 방법, 물질, 조건, 공정 매개변수, 장치 등은 본 발명을 지지하여 설명하고자 의도된 것이며, 본 발명의 범주를 한정하고자 함이 아니다.

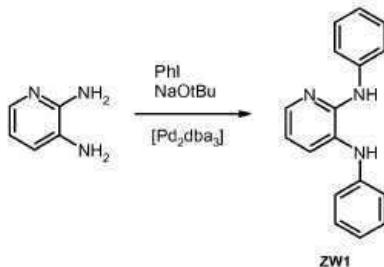
[0628] 모든 실험은 보호성 기체 분위기 하에서 수행되었다.

[0629] 하기 실시예에서 언급된 % 및 비율은 달리 지시되지 않는 한 중량% 및 중량비이다.

## 0630] I 합성예

### 0631] 실시예 1:

#### 0632] 2,3-비스(페닐아미노)파리딘 (ZW1)



## 0633]

[0634] 디옥산 (270 mL) 중 2,3-디아미노파리딘 (8.9 g, 9 mmol) 및 요오도벤젠 (17.8 mL, 18 mmol) 의 혼탁액을 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 ( $Pd_2(dbu)_3$ , 3838 mg, 0.1 mmol), 9,9-디메틸-4,5-비스(디페닐포스핀)잔텐 (1.4 g, 0.3 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 (15.4 g, 18 mmol) 및 물 (2.3 g) 과 혼화하였다. 혼합물을 환류 하

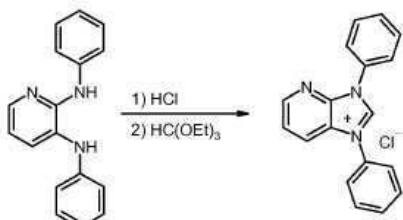
에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물 흡인 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시키고 잔여물을 디클로로메탄 (125 mL) 및 시클로헥산 (150 mL) 중에서 용해시키고, 컬럼-여과시켰다. 생성물 분획을 농축시키고, 침전 생성물을 여과시켰다. 수율: 14.2 g (67%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): 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).

[0635]

[0636]

1,3-디페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 클로라이드:



[0637]

[0638]

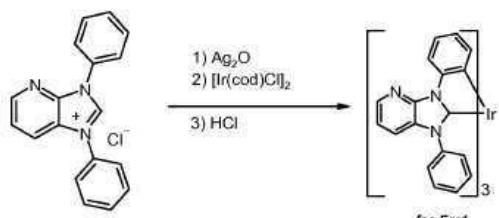
염산 (200 mL) 중 2,3-비스(N-페닐아미노)파리딘 (14.2 g, 54 mmol) 혼탁액을 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 건조 농축시켜 14.0 g 의 고체를 수득하였다. 이에 트리에틸 오르토포르메이트 (160 mL) 를 첨가하고 혼합물을 밤새 105 °C 에서 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 흡인 여과시키고 트리에틸 오르토포르메이트로 세척하였다. 수율: 10.3 g (62%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 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).

[0639]

[0640]

착물 fac-Em1:



[0641]

[0642]

디옥산 (250 mL) 중 1,3-디페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 클로라이드 (4.9 g, 16 mmol) 및 3Å분자체 (25 g) 의 혼탁액을 산화은(I) (3.0 g, 13 mmol) 과 혼화하고 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (1.1 g, 1.6 mmol) 와 혼화하고 환류 하에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물 흡인 여과하고, 디클로로메탄으로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시키고 잔여물을 컬럼 여과 (실리카 겔, 디클로로메탄) 으로 정제하였다. 생성된 고체를 부탄 (110 mL) 에 용해시키고 염산 (1N, 11.8 mL) 과 혼화하였다. 혼합물을 24 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고, 시클로헥산으로 세척하고 컬럼 크로마토그래피 (실리카 겔, 2:3 디클로로메탄/시클로헥산) 으로 정제하였다. 수율: 1.02 g (31%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 6.24 (d, 6H), 6.50 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.68-6.79 (m, 9H), 6.96 (dd, 3H), 7.06 (mc, 3H), 7.27 (dd, 3H), 8.32 (dd, 3H), 8.89 (dd, 3H).

[0643]

[0644]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0645]

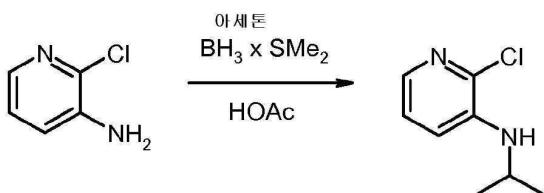
$\lambda_{\max}$  = 415 nm, CIE: (0.16;0.07); QY = 41%

[0646]

실시예 2:

[0647]

2-클로로-3-N-이소프로필아미노피리딘:



[0648]

[0649]

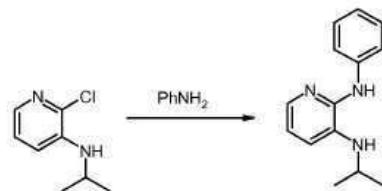
디클로로메탄 (300 mL) 중 3-아미노-2-클로로피리딘 (16.0 g, 124 mmol) 및 빙초산 (150 mL)의 용액을 아세톤 (25.0 mL, 335 mmol)과 혼화하고, 0°C에서, 보란-디메틸 슬퍼드 착물 (13.0 mL, 136 mmol)과 혼화하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 용액을 암모니아 (물 중 25%)를 이용하여 pH 8로 조정하고 물 (100 mL)로 희석하였다. 유기상을 제거하고 수성상을 디클로로메탄 ( $3 \times 100 \text{ mL}$ )으로 추출하였다. 합쳐진 유기상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 건조 농축시켰다. 미정제 생성물을 추가 정제 없이 사용하였다. 수율: 21.4 g (>100%).

$^1\text{H NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, 500 MHz):  $\delta = 1.19$  (d, 6H), 3.66 (mc, 1H), 4.98 (d, 1H), 7.09 (dd, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.59 (dd, 1H).

[0650]

[0651]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피리딘:



[0652]

[0653]

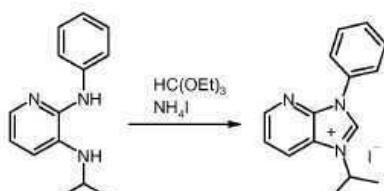
아닐린 (11.4 mL, 125 mmol) 중 2-클로로-3-N-이소프로필아미노피리딘 (21.4 g, 125 mmol) 혼합물을 170°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 물 (100 mL) 중에 용해시키고, 용액을 수산화나트륨 용액 (1N)을 이용하여 pH 11로 조정하였다. 수성상을 디클로로메탄 ( $1 \times 100 \text{ mL}$ ,  $2 \times 50 \text{ mL}$ )로 추출하였다. 합쳐진 유기상을 건조 농축시키고, 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 에틸 아세테이트/n-헥산 구배). 수율: 15.8 g (56%).

$^1\text{H NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, 500 MHz):  $\delta = 1.19$  (d, 6H), 3.59 (mc, 1H), 4.91 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H), 6.76-6.88 (m, 2H), 7.22 (mc, 2H), 7.46 (dd, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.76 (br s, 1H).

[0654]

[0655]

1-N-소프로필-3-페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



[0656]

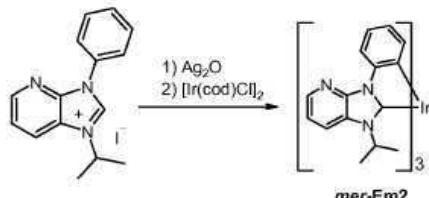
[0657]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노피리딘 (5.0 g, 21 mmol) 및 트리에틸 오르토포르메이트 (20 mL)의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (3.2 g, 22 mmol)와 혼화하고, 70°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 흡인 여과시키고 석유 에테르 및 소량의 디클로로메탄으로 세척하였다. 수율: 6.6 g (89%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta = 1.90$  (d, 6H), 5.43 (sept, 1H), 7.56-7.72 (m, 4H), 8.15 (mc, 2H), 8.28 (dd, 1H), 8.77 (dd, 1H), 11.19 (s, 1H).

[0658]

[0659]

착물 mer--Em2:

[0660]

[0661]

디옥산 (380 ml) 중 1-이소프로필-3-페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (4.5 g, 16 mmol) 및 3Å분자체 (55 g)의 혼탁액을 산화은(I) (3.1 g, 13 mmol)과 혼화하고 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물 o-자일렌 (500 ml) 중 클로로-(1,5-시클로옥타디엔)아리듐(I) 이량체 (1.1 g, 1.6 mmol) 용액과 혼화하고 110°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 에틸 아세테이트 (400 ml) 및 디클로로메탄 (400 ml)과 교반하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시키고 잔여물을 컬럼 여과하였다 (실리카겔, 디클로로메탄). 생성 분획을 건조 농축시키고 메틸 tert-부틸 에테르와 교반하였다. 수율: 2.1 g (72%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.59 (d, 3H), 0.66 (d, 3H), 0.80 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.61 (mc, 2H), 4.80 (sept, 1H), 6.56 (dd, 1H), 6.61-6.70 (m, 4H), 6.91-7.03 (m, 4H), 7.10-7.18 (m, 3H), 7.67-7.74 (m, 3H), 8.33-8.40 (m, 3H), 8.78 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.85 (dd, 1H).

[0662]

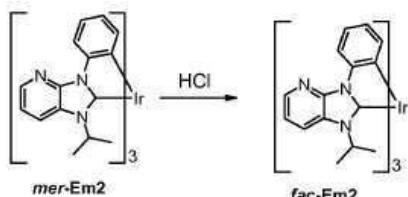
[0663]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0664]

 $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.11); QY = 82%

[0665]

착물 fac-Em2:

[0666]

[0667]

메탄올 (50 ml) 중 mer-Em2 용액 (500 mg, 0.6 mmol)을 염산 (1N, 5 ml)과 환류 하에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고, 석유 에테르로 세척하고 메틸 tert-부틸 에테르와 함께 밤새 교반하였다. 수율: 338 mg (68%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.77 (d, 9H), 1.51 (d, 9H), 4.66 (sept, 3H), 6.37 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.97 (dd, 3H), 7.10 (dd, 3H), 7.66 (d, 3H), 8.34 (d, 3H), 8.78 (d, 3H).

[0668]

[0669]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0670]

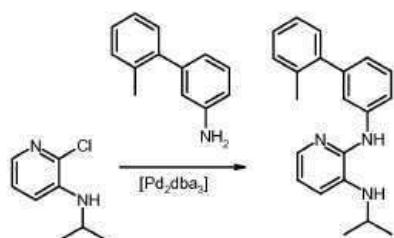
 $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.05); QY = 77%

[0671]

실시예 3:

[0672]

2-N-(2"-메틸비페-3'-일)아미노-3-N-이소프로필아미노파리딘:



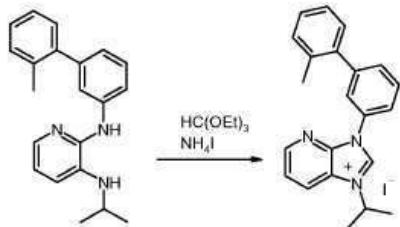
[0673]

[0674] 톨루엔 (65 mL) 중 2-클로로-3-N-이소프로필아미노페리딘 (3.5 g, 20 mmol) 및 2'-메틸비페-3-일아민 히드로클로라이드 (4.9 g, 23 mmol) 용액을 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 (281 mg, 0.3 mmol), rac-BINAP (585 mg, 0.9 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 (5.1 g, 51 mmol) 과 혼화하였다. 혼합물을 환류 하에 밤새 교반한다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 여과액을 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 10:1 톨루엔/에틸 아세테이트). 수율: 6.1 g (93%) (대략 30% 2'-메틸비페-3-일아민으로 오염됨).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 1.21 (d, 6H), 3.26 (br s, 1H), 3.56 (mc, 1H), 6.31 (br s, 1H), 6.82 (dd, 1H), 6.89 (mc, 1H), 6.97 (dd, 1H), 7.20-7.34 (m, 7H), 7.70 (dd, 1H).

[0675]

[0676] 1-이소프로필-3-(2"-메틸비페-3'-일)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



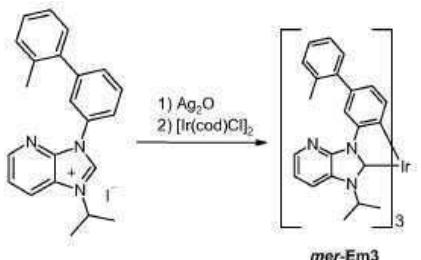
[0677]

[0678] 트리에틸 오르토포르메이트 (8 mL) 중 2-N-(2"-메틸비페-3'-일)아미노-3-N-이소프로필아미노페리딘 (2.0 g, 6.3 mmol) 혼합물을 암모늄 요오다이드 (281 mg, 6.6 mmol) 와 혼화하고, 80°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 혼합물을 트리에틸 오르토포르메이트 (5 mL) 및 이소프로판올 (3.5 mL)로 희석하고 실온에서 밤새 교반하였다. 침전물을 흡인 여과하고 n-헥산으로 세척하였다. 수율: 2.0 g (70%).

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 500 MHz): δ = 1.94 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.24-7.34 (m, 3H), 7.39 (dd, 1H), 7.60 (mc, 1H), 7.70-7.78 (m, 2H), 8.09 (dd, 1H), 8.21 (mc, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.81 (dd, 1H), 11.21 (s, 1H).

[0679]

[0680] 착물 mer-Em3:



[0681]

[0682] 디옥산 (15 mL) 중 1-이소프로필-3-(2"-메틸비페-3'-일)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (400 mg, 0.9 mmol) 및 3Å분자체 (2 g) 의 혼탁액을 산화은(I) (163 mg, 0.7 mmol) 과 혼화하고 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (57 mg, 0.08 mmol) 와 혼화하고 환류 하에 3일 동안 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 혼합물을 디클로로메탄 (15 mL) 으로 희석하고, 침전물을 흡인 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시키고 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 9:1 → 4:1 톨루엔/에틸 아세테이트). 수율: 176 mg (89%).

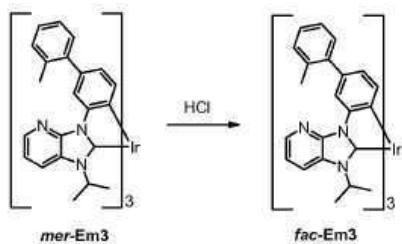
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.70 (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.39 (dd, 6H), 1.70 (d, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.77 (mc, 2H), 4.91 (sept, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.11-7.31 (m, 14H), 7.33-7.39 (m, 2H), 7.77 (mc, 3H), 8.34-8.40 (m, 3H), 8.93 (dd, 2H), 8.99 (d, 1H).

[0683]

[0684] 광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0685]  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.14); QY = 66%

[0686]

착물 fac-Em3:

[0687]

[0688]

부타논 (15 ml) 중 *mer-Em3* (127 mg, 0.1 mmol) 용액을 염산 (1N, 1.5 ml) 과 혼화하고 환류 하에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 혼합물을 디클로로메탄으로 희석하였다. 유기 상을 물로 세척하고 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 8:1 틀루엔/에틸 아세테이트). 수율: 50 mg (39%).

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.87 (d, 9H), 1.55 (d, 9H), 2.27 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.59 (d, 3H), 6.65 (dd, 3H), 7.08-7.28 (m, 15H), 7.69 (dd, 3H), 8.29 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H).

[0689]

[0690]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0691]

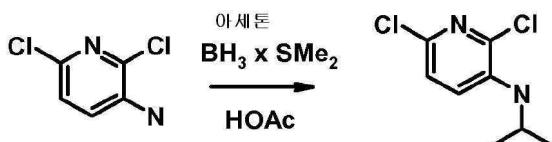
 $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$ , CIE: (0.16; 0.12); QY = 65%

[0692]

실시예 4:

[0693]

2,6-디클로로-3-N-이소프로필아미노피리딘:



[0694]

[0695]

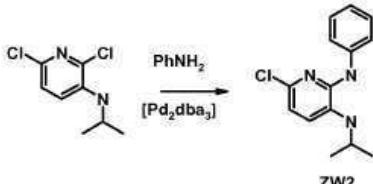
디클로로메탄 (200 ml) 중 2,6-디클로로-3-아미노피리딘 (10.0 g, 61 mmol) 및 빙초산 (100 ml) 용액을 아세톤 (12.0 ml, 166 mmol) 과 혼화하고, 0°C에서, 보란-디메틸 술피드 착물 (6.4 ml, 68 mmol) 과 혼화하고, 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 용액을 암모니아 (물 중 25%, 150 ml) 를 이용하여 pH 9로 조정하였다. 유기 상을 제거하고 수성 상을 디클로로메탄 (2×100 ml) 으로 추출하였다. 합쳐진 유기 상을 건조 농축시키고 잔여물을 컬럼 여과하였다 (실리카겔, 1:1 디클로로메탄/시클로헥산). 수율: 11.7 g (93%).

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.24 (d, 6H), 3.60 (mc, 1H), 4.20 (br s, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.11 (d, 1H).

[0696]

[0697]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-클로로피리딘 (ZW2):



[0698]

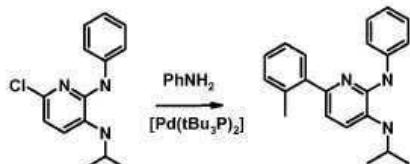
[0699]

톨루엔 (500 ml) 중 2,6-디클로로-3-N-이소프로필아미노피리딘 (23.2 g, 113 mmol) 및 아닐린 (11.0 ml, 121 mmol) 용액을 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐 (1.6 g, 1.7 mmol), rac-BINAP (3.2 g, 5.1 mmol) 및 나트륨 *tert*-부톡시드 (15.2 g, 158 mmol) 과 혼화하였다. 혼합물을 24시간 동안 환류 하에 교반하고, 실온으로 냉각 후, 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 3:7 디클로로메탄/시클로헥산 → 디클로로메탄). 수율: 19.2 g (65%).

[0700]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.16 (d, 6H), 3.00 (br s, 1H), 3.46 (mc, 1H), 6.44 (br s, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.22-7.35 (m, 4H).

[0701]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2'-메틸페닐)페리딘:



[0702]

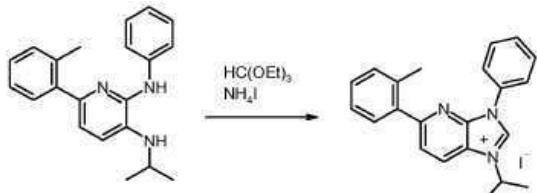
[0703]

디옥산 (40 ml) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-클로로페리딘 (5.0 g, 19 mmol) 및 2-메틸페닐보론 산 (3.1 g, 23 mmol) 용액을 비스(트리-tert-부틸포스피노)팔라듐 (324 mg, 0.7 mmol) 및 수산화나트륨 용액 (5N, 11.5 mmol) 과 혼화하고, 혼합물을 85°C에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 디클로로메탄으로 희석하고 물로 세척하였다. 유기 상을 제거하고 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 디클로로메탄). 수율: 5.6 g (92%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.23 (d, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (sept, 1H), 6.39 (br s, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 7.16-7.27 (m, 5H), 7.31-7.39 (m, 3H).

[0704]

1-이소프로필-3-페닐-5-(2'-메틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



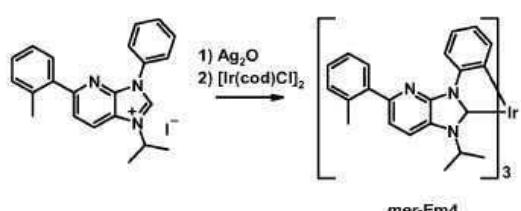
[0705]

트리에틸 오르토포르메이트 (10 ml) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2'-메틸페닐)페리딘 (6.5 g, 21 mmol) 의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (5.9 mg, 41 mmol) 와 혼화하고 80°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 혼합물을 건조 농축시키고 잔여물을 디클로로메탄 (50 ml) 중에서 채취하였다. 침전물을 여과시키고, 디클로로메탄으로 세척하였다. 여과액을 메틸 tert-부틸 에테르에 첨가하였다. 침전물을 흡인 여과하고, 메틸 tert-부틸 에테르로 세척하고 70 °C에서 진공 건조 캐비넷 중에 건조시켰다. 수율: 8.6 g (92%).

$^1\text{H}$  NMR ( $d_6\text{-DMSO}$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.72 (d, 6H), 2.35 (s, 3H), 5.20 (sept, 1H), 7.29-7.41 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.64 (mc, 1H), 7.71 (mc, 2H), 7.95 (mc, 2H), 8.00 (d, 1H), 8.84 (d, 1H), 10.42 (s, 1H).

[0706]

착물 mer-Em4:



[0710]

디옥산 (10 ml) 중 1-이소프로필-3-페닐-5-(2'-메틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (330 mg, 0.7 mmol) 및 3Å 분자체 (2 g) 혼탁액을 산화은(I) (167 mg, 0.7 mmol) 과 혼화하고 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (49 mg, 0.07 mmol) 와 혼화하고 환류 하에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시키고 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 시클로헥산 → 에틸 아세테이트).

수율: 80 mg (47%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.69 (d, 3H), 0.76 (d, 3H), 0.91 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.52 (s, 6H), 4.68 (sept, 1H), 4.74 (sept, 1H), 4.86 (sept, 1H), 6.64-6.77 (m, 5H), 6.91-7.03 (m, 3H), 7.08 (dd, 1H), 7.26-7.38 (m, 12H), 7.49-7.56 (m, 3H), 7.76-7.82 (m, 3H), 8.83 (d, 1H), 8.87 (d, 1H), 8.91 (d, 1H).

[0712]

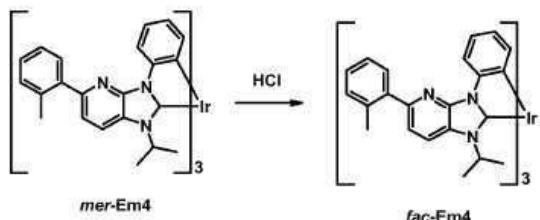
광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0714]

$\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$ , CIE: (0.16; 0.16); QY = 81%

[0715]

착물 fac-Em4:



[0716]

메탄올 (10 mL) 중 mer-Em4 (100 mg, 0.09 mmol) 용액을 염산 (1N, 1 mL) 과 혼화하고 환류 하에 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 메탄올로 세척하였다. 고체를 시클로헥산과 교반하고, 흡인 여과하고, 70°C에서 진공 건조 캐비넷 중에 건조시켰다. 수율: 80 mg (80%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.87 (d, 9H), 1.59 (d, 9H), 2.50 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.43 (dd, 3H), 6.61 (mc, 3H), 6.95 (mc, 3H), 7.24-7.35 (m, 12H), 7.51 (dd, 3H), 7.73 (d, 3H), 8.82 (dd, 3H).

[0718]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

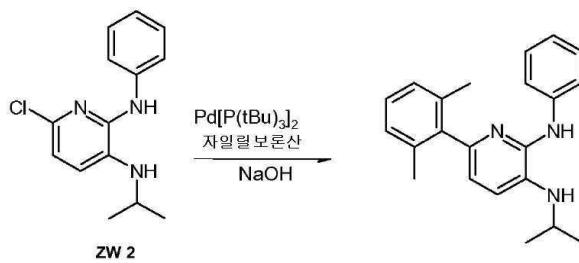
[0720]

$\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$ , CIE: (0.17; 0.19); QY = 76%

[0721]

실시예 5:

[0722] 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2',6'-디메틸페닐)파리딘:



[0723]

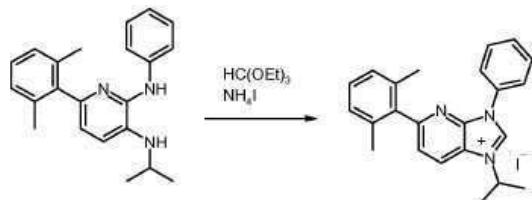
디옥산 (90 mL) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-클로로파리딘 Zw2 (1.46 g, 5.58 mmol, Zw2 제조에 대해선 실시예 4 참조) 용액을 수산화나트륨 용액 (H<sub>2</sub>O 중 50%, 0.90 mL, 1.34 g, 16.8 mmol, 3.0 eq) 과 혼화하고 탈기시키고, 비스(트리-tert-부틸포스피노)팔라듐 (100 mg, 0.19 mmol, 3.5 mol%) 및 2,6-디메틸페닐보론 산 (1.01 g, 6.70 mmol, 1.2 eq) 과 혼화하고 18 h 동안 환류하였다. 용매를 제거하고, 혼합물을 디클로로메탄에 용해시키고 물로 세척하였다. 유기 상을 제거하고 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, CH:EA = 4:1). 수율: 1.15 g (62%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 1.26 (d, J = 6 Hz, 6H), 2.09 (s, 6H), 3.24 (br.s., 1H), 3.61 (sept., J = 6 Hz, 1H), 6.37 (br. s, 1H), 6.73 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.89 (t, J = 7 Hz, 1H), 7.07 (m, 3H), 7.12 (dd, J = 7 Hz, J = 9 Hz, 1H), 7.23 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 2H).

[0725]

[0726]

1-이소프로필-3-페닐-5-(2',6'-디메틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



[0727]

[0728]

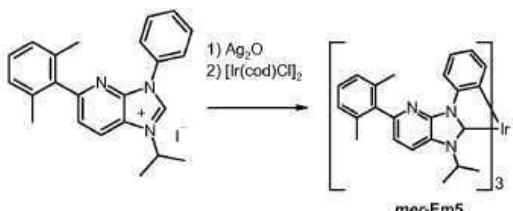
트리에틸 오르토포르메이트 (25 mL) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2',6'-디메틸페닐)파리딘 (0.95 g, 2.87 mmol) 의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (1.86 g, 12.9 mmol, 4.5 eq) 과 혼화하고 18 시간 동안 환류하였다. 냉각 후, 형성된 침전물을 여과시키고 석유 에테르로 세척하고, 이어서 건조시켰다. 수율: 1.12 g (83%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 2.00 (d, J = 7 Hz, 6H), 2.05 (s, 6H), 5.55 (sept., J = 7 Hz, 1H), 7.16 (br. d, J = 7 Hz, 2H), 7.26 – 7.29 (m, 1H), 7.58 – 7.62 (m, 1H), 7.64 – 7.68 (m, 3H), 8.19 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 9 Hz, 1H), 11.30 (s, 1H).

[0729]

[0730]

착물 *mer*-Em5:



[0731]

[0732]

1-이소프로필-3-페닐-5-(2',6'-디메틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (1.12 g, 2.38 mmol) 를 아세토니트릴 (120 mL) 에 초기에 채우고, 산화은(I) (276 mg, 1.19 mmol) 과 혼화하고, 50°C에서 18 h 동안 교반하였다. 용매를 제거하고 o-자일렌 (120 mL) 을 첨가하였다. 혼합물을 클로로(1,5-시클로옥타디엔)-이리듐(I) 이량체 (160 mg, 0.238 mmol) 와 혼화하고, 135°C에서 65 h 동안 교반하였다. 냉각 후, 용매를 제거하고, 에틸 아세테이트로 잔여물을 용해시키고, 물로 세척하였다. 유기 상을 건조시키고 농축시키고, 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카 젤, 시클로헥산:에틸 아세테이트 = 4:1). 수율: 570 mg (quant.).

[0733]

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.66 (d, 3H), 0.72 (d, 3H), 0.93 (d, 3H), 1.33 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.72 (d, 3H), 2.05 (br.s, 6H), 2.15 (s, 9H), 2.22 (br.s, 3H), 4.67 (sept, 1H), 4.81 (sept, 1H), 4.83 (sept, 1H), 6.66-6.82 (m, 5H), 6.90-9.97 (m, 3H), 7.06-7.18 (m, 10H), 7.22-7.27 (m, 3H), 7.79 (d, 3H), 8.75 (d, 1H), 8.80 (d, 1H), 8.83 (d, 1H).

[0734]

MS (Maldi):

[0735]

m/e = 1211 (M)<sup>+</sup>

[0736]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0737]

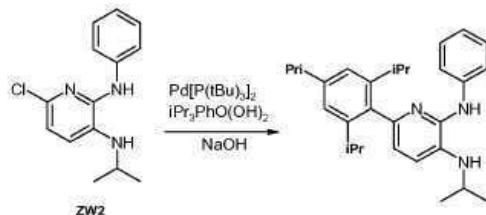
$\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.11); QY = 86%

[0738]

실시예 6:

[0739]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2',4'-6'-트리이소프로필페닐)파리딘:



[0740]

[0741]

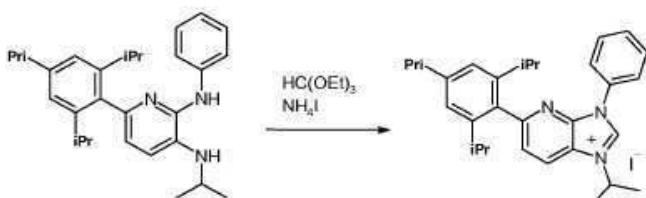
디옥산 (100 mL) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-클로로파리딘 ZW2 (2.00 g, 7.64 mmol, ZW2 의 제조에 대해서는 실시예 4 참조)의 용액을 수산화나트륨 용액 ( $H_2O$  중 50%, 1.23 mL, 1.83 g, 22.9, 3.0 eq) 과 혼화하고, 탈기시키고, 비스(트리-tert-부틸포스피노)팔라듐 (140 mg, 0.27 mmol, 3.5 mol%) 및 2,4,6-트리이소프로필보론산 (1.73 g, 6.98 mmol, 0.9 eq) 와 혼화하고, 4 시간 동안 환류하였다. 추가의 40 mL 의 디옥산을 첨가하고 혼합물을 92 시간에 걸쳐 환류하였다. 용매를 제거하고, 혼합물을 디클로로메탄 중에 용해시키고, 물로 세척하였다. 유기 상을 제거하고 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, CH:EA = 3:2, 이어서 9:1). 수율: 420 mg (14%).

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.08, 1.09 (2xd, 12H), 1.26, 1.28 (2xd, 12H), 2.70 (2xsept., 2H), 2.91 (sept., 1H), 3.22 (br.s., 1H), 3.62 (sept., 1H), 6.35 (br. s, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.88 (t, 1H), 7.03 (m, 3H), 7.22 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 2H).

[0742]

[0743]

1-이소프로필-3-페닐-5-(2',4',6'-트리이소프로필페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



[0744]

[0745]

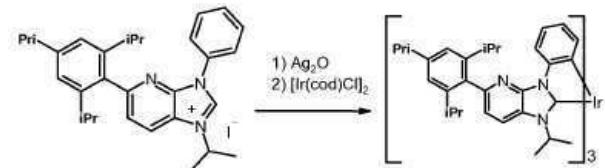
트리에틸 오르토포르메이트 (15 mL) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-(2',4',6'-트리이소프로필페닐)파리딘 (0.35 g, 0.83 mmol) 의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (0.36 g, 2.5 mmol, 3.0 eq) 와 혼화하고 16 h 동안 환류하였다. 냉각 후, 형성된 침전물을 여과시키고 석유 에테르로 세척하고 이어서 건조시켰다. 수율: 0.34 g (73%).

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.06 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.29 (d, 6H), 2.00 (d, 6H), 2.36 (sept., 2H), 2.96 (sept. 1H), 5.56 (sept., 1H), 7.12 (s, 2H), 7.59 – 7.68 (m, 4H), 8.18 (d, 2H), 8.33 (d, 1H), 11.32 (s, 1H).

[0746]

[0747]

착물 mer-Em6:



[0748]

[0749]

1-이소프로필-3-페닐-5-(2',4',6'-트리이소프로필페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (328 mg, 0.579 mmol) 를 아세토니트릴 (60 mL) 에 초기에 채우고, 산화은(I) (67 mg, 0.29 mmol) 과 혼화하고, 혼합물을 50°C에서 18 h 동안 교반하였다. 용매를 제거하고 o-자일렌 (60 mL) 을 첨가하였다. 혼합물을 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (39 mg, 0.058 mmol) 와 혼화하고 135°C에서 66 h 동안 교반하였다. 냉각 후, 용매를 제거하고, 디클로로메탄으로 용해시키고, 물로 세척하였다. 유기 상을 건조시키고 농축시키고, 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 시클로헥산:에틸 아세테이트 = 3:2). 수율: 151 mg (86%).

[0750]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 0.62 (d, 3H), 0.69 (d, 3H), 0.89 (d, 3H), 1.03 – 1.14 (m, 36 H), 1.30 (d, 21 H), 1.35 (d, 3H), 1.70 (d, 3H), 2.34 (sept, 1H), 2.45 (sept, 1H), 2.50 – 2.64 (m, 3H), 2.75 (sept, 1H), 2.95 (m, 3H), 4.66 (sept, 1H), 4.79 (sept, 2H), 6.64 – 6.66 (m, 3H), 6.74 (d, 1H), 6.64–6.95 (m, 4H), 7.04 – 7.14 (m, 10H), 7.73 (d, 3H), 8.73 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.83 (d, 1H).

[0751]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0752]

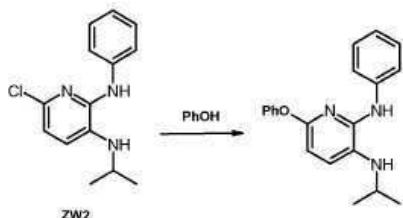
 $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.10); QY = 72%

[0753]

실시예 7:

[0754]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-페녹시피리딘:



[0755]

[0756]

2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-클로로피리딘 ZW2 (2.08 g, 8.00 mmol, ZW2의 제조에 대해서는 실시예 4 참조) 페놀 (3.76 g + 4.0 g, 40 mmol + 42.5 mmol, 10.3 eq.),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (7.82 g, 24 mmol, 3.0 eq) 및 구리 분말 (100 mg, 1.6 mmol, 0.2 eq)의 혼합물을 신중히 혼합하고, 100°C에서 60 h 동안 유지시켰다. 냉각 후, 디클로로메탄 및 물을 첨가하고, 상을 분리시키고 수성 상은 디클로로메탄으로 추출하였다. 합쳐진 유기 상을 건조시키고 농축시켰다.

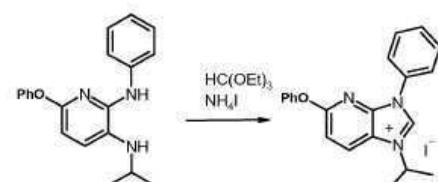
크로마토그래피 (실리카 젤,  $\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 2:3$ )로 정제를 수행하였다.

수율: 720 mg (28%)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.17 (d, 6H), 2.56 (br.s, 1H), 3.36 (m/br.s, 1H), 6.31 (m/br. s, 1H), 6.84 (m/t, 1H), 7.07 – 7.27 (m, 7H), 7.29 (d, 2H), 7.39 (t, 2H).

[0757]

1-이소프로필-3-페닐-5-페녹시-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:



[0759]

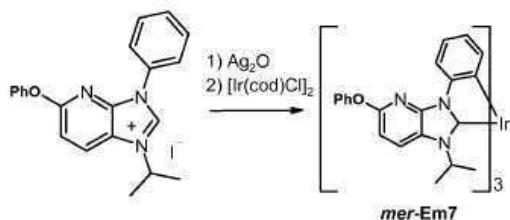
[0760]

트리에틸 오르토포르메이트 (25 ml) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아미노-6-페녹시피리딘 (0.68 g, 2.1 mmol)의 혼합물을 80°C에서 밤새 유지시켰다. 0 °C로 냉각 후, 형성된 침전물을 여과시키고 저온 석유 에테르로 세척시키고 이어서 건조시켰다. 수율: 760 mg (78%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.91 (d, 6H), 5.55 (sept., 1H), 7.21 (br. d, 2H), 7.27 – 7.34 (m, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.51 (m, 3H), 8.04 (m, 2H), 8.45 (d, 1H), 11.00 (s, 1H).

[0761]

[0762]

착물 mer-Em7:

[0763]

[0764]

1-이소프로필-3-페닐-5-페녹시-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (0.7 g, 1.53 mmol) 를 아세토니트릴 (80 ml) 에 초기에 채우고, 산화은(I) (180 mg, 0.77 mmol) 과 혼화하고, 혼합물을 50°C 에서 18 h 동안 교반하였다. 용매를 제거하고 o-자일렌 (80 ml) 을 첨가하였다. 혼합물을 클로로-1,5-(시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (103 mg, 0.153 mmol) 와 혼화하고 실온에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서 135°C 에서 18 h 동안 교반하였다. 냉각 후, 용매를 제거하고 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카 젤, 시클로헥산:에틸아세테이트 = 4:1). 수율: 60 mg (5%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 0.63 (d, 3H), 0.67 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.57 (sept, 1H), 4.70 (sept, 1H), 6.53-6.63 (m, 5H), 6.78 (m, 6H), 6.93 (d, 1H), 7.26 (m, 9H), 7.45 (m, 6H), 7.72 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.81 (d, 2H).

[0765]

[0766]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0767]

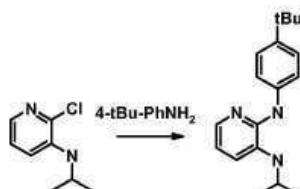
$\lambda_{\max}$  = 444 nm, CIE: (0.16;0.12); QY = 75%

[0768]

## 실시예 8:

[0769]

2-N-(4-tert-부틸페닐)아미노-3-N-이소프로필아미노파리딘:



[0770]

[0771]

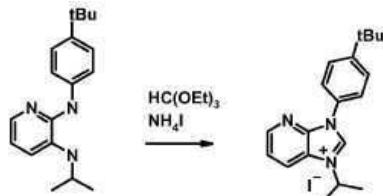
4-(tert-부틸)아닐린 (17.0 ml, 107 mmol) 중 2-클로로-3-N-이소프로필아미노파리딘 (17.9 g, 102 mmol) 혼합물을 180°C 에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 디클로로메탄 (100 ml) 에 용해시키고 물 (100 ml) 과 혼화하였다. pH 11 에 도달할 때까지 수산화나트륨 용액 (25%) 을 생성 혼합물에 첨가하였다. 상을 분리시키고, 수성 상을 디클로로메탄 (2×50 ml) 으로 추출하였다. 합쳐진 유기 상을 건조 농축시키고 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카 젤, 에틸 아세테이트/n-헥산 구배). 수율: 19.9 g (69%).

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 1.22 (d, 6H), 1.31 (s, 9H), 3.19 (br, s, 1H), 3.57 (m, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.79 (dd, 1H), 6.95 (dd, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 2H), 7.68 (dd, 1H).

[0772]

[0773]

1-이소프로필-3-(4-tert-부틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:

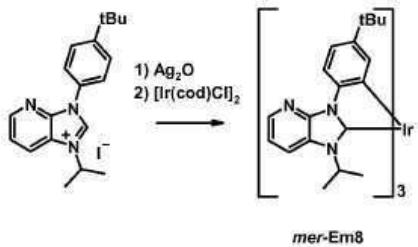


[0774]

[0775] 2-N-(4-tert-부틸페닐)아미노-3-N-이소프로필아미노피리딘 (12.1 g, 42.7 mmol) 및 트리에틸 오르토포르메이트 (90 ml) 의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (6.50 g, 44.8 mmol) 과 혼화하고 80°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 흡인 여과시키고 석유 에테르로 세척하고 소량의 에틸 아세테이트로 세척하였다. 수율: 16.1 g (90%).

<sup>1</sup>H NMR ( $d_6$ -DMSO, 400 MHz):  $\delta$  = 1.37 (s, 9H), 1.71 (d, 6H), 5.17 (sept, 1H), 7.73-7.77 (m, 2H), 7.83-7.88 (m, 3H), 8.78-8.82 (m, 2H), 10.37 (s, 1H).

[0776]

[0777] 착물 mer-Em8:

[0778]

[0779] 디옥산 (400 ml) 중 1-이소프로필-3-(4-tert-부틸페닐)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (8.05 g, 19.2 mmol) 및 3Å 분자체 (60 g) 혼탁액을 산화은(I) (3.35 g, 14.5 mmol) 과 혼화하고, 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 o-자일렌 (600 ml) 중 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (1.28 g, 1.91 mmol) 용액과 혼화하고 110°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 디클로로메탄으로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시켰다. 잔여물을 메틸 tert-부틸 에테르 (50 ml) 와 혼화하고, 초음파 배쓰에서 균질화하고 흡인 여과시켰다. 고체를 컬럼 여과시켰다 (실리카 젤, 디클로로메탄). 생성물 분획을 건조 농축시켰다. 수율: 2.53 g (61%).

<sup>1</sup>H NMR ( $CD_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.58 (d, 3H), 0.65 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.00 (s, 9H), 1.04 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 1.26 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.73 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.79 (sept, 1H), 4.89 (sept, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.71 (d, 1H), 6.93 (dd, 1H), 7.04-7.18 (m, 6H), 7.69-7.76 (m, 3H), 8.33-8.42 (m, 3H), 8.64 (t, 2H), 8.76 (d, 1H).

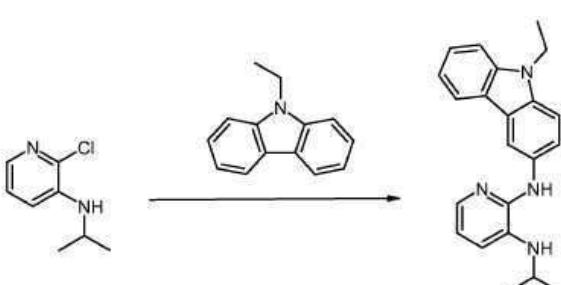
[0780]

[0781] 광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0782]  $\lambda_{\max}$  = 449 nm, CIE: (0.16; 0.13); QY = 93%

[0783] 실시예 9:

[0784] 2-N-(4'-(N'-에틸카르바졸릴))-3-N-이소프로필아미노피리딘:

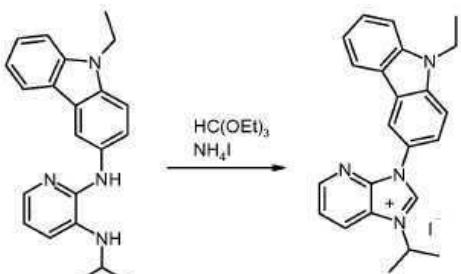


[0785]

[0786] N-에틸-4-아미노카르바졸 (5.2 g, 23.5 mmol) 중 2-클로로-3-N-이소프로필아미노피리딘 (2.00 g, 11.7 mmol) 의 혼합물을 150°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 디클로로메탄 중에 용해시켰다. 불용성 잔여물을 여과시키고 제거하였다. 여과액을 물과 혼화하였다. pH 11에 도달될 때까지 수산화나트륨 용액 (25%) 을 생성 혼합물에 첨가하였다. 상을 분리시키고, 수성 상을 디클로로메탄 (2 x 50ml) 으로 추출하였다. 합쳐진 유기 상을 건조 농축시키고 미정제 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (알루미나, 디클로로메탄). 수율: 3.65 g (90%).

[0787]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 1.23 (d, 6H), 1.42 (t, 3H), 3.61 (sept, 1H), 4.36 (q, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.76-6.80 (m, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.17 (t, 1H), 7.35-7.46 (m, 4H), 7.69 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.02 (d, 1H).

[0788] 1-이소프로필-3-(4'-N'-에틸카르바졸릴)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드:

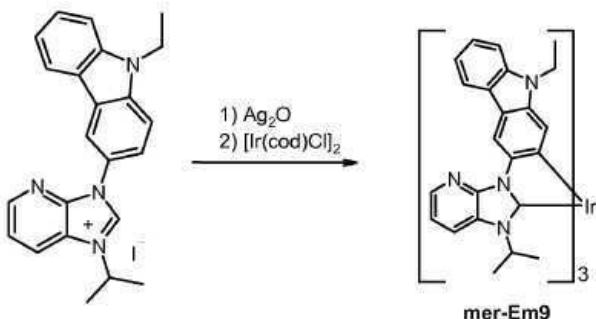


[0789] [0790] 2-N-(4'-(N'-에틸카르바졸릴))-3-N-이소프로필아미노피리딘 (4.04 g, 11.7 mmol) 및 트리에틸 오르토포르메이트 (50 ml)의 혼합물을 암모늄 요오다이드 (1.70 g, 11.7 mmol) 와 혼화하고 80°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 고체를 흡인 여과시키고 시클로헥산으로 세척하였다. 생성된 고체를 디클로로메탄에 용해시키고 시클로헥산을 첨가함으로써 침전시켰다. 고체를 흡인 여과시키고 감압 하에 건조시켰다. 수율: 3.01 g (53%).

$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -DMSO, 400 MHz):  $\delta$  = 1.38 (t, 3H), 1.75 (d, 6H), 4.58 (q, 2H), 5.22 (sept, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.86-7.89 (m, 1H), 7.95-7.99 (m, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.81-8.85 (m, 2H), 10.47 (s, 1H).

[0791]

[0792] 착물 mer-Em9:



[0793]

[0794] 디옥산 (700 ml) 중 1-이소프로필-3-(4'-N'-에틸카르바졸릴)-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (3.99 g, 8.27 mmol) 및 3Å 분자체 (50 g)의 혼탁액을 산화은(I) (1.97 g, 8.50 mmol)과 혼화하고 실온에서 48 h 동안 교반하였다. 혼합물을 o-자일렌 (500 ml) 중 클로로(1,5-시클로옥타디엔)이리듐(I) 이량체 (555 mg, 0.83 mmol) 용액과 혼화하고 110°C에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 침전물을 흡인 여과하고 에틸 아세테이트로 세척하였다. 합쳐진 여과액을 건조 농축시켰다. 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카겔, 4:1 n-헥산/에틸 아세테이트). 생성된 고체를 고온 메틸 tert-부틸 에테르 (50 ml)로부터 재결정화하고, 흡인 여과하고, 건조시켰다. 수율: 910 mg (44%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.67 (d, 3H), 0.73 (d, 3H), 0.85-0.89 (m, 6H), 0.91 (d, 3H), 1.03 (t, 3H), 1.14 (t, 3H), 1.22-1.29 (m, 3H), 1.77 (d, 3H), 3.73 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.02 (q, 2H), 4.78 (sept., 1H), 4.90 (sept., 1H), 4.99 (sept., 1H), 6.64 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.05-7.31 (m, 11H), 7.77 (t, 2H), 7.82 (d, 1H), 8.08-8.16 (m, 3H), 8.48 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.63 (s, 1H), 9.64 (s, 1H), 9.72 (s, 1H).

[0795]

[0796] 광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

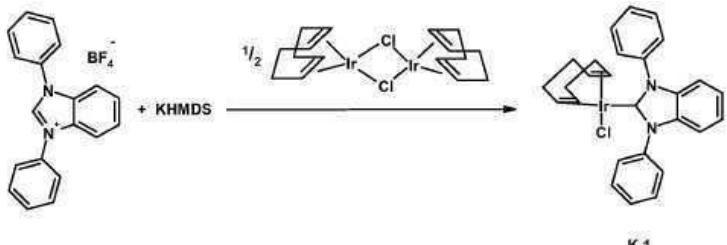
[0797]  $\lambda_{\max} = 458 \text{ nm}$ , CIE: (0.15;0.15); QY = 70%;

[0798] 실시예 10:

[0799] 1,3-디페닐-3H-벤즈이미다졸륨 테트라플루오로보레이트:

[0800] 본 화합물의 합성은 WO2005/019373 (화합물 3)에 기술되어 있다.

[0801] 착물 K1:



[0802]

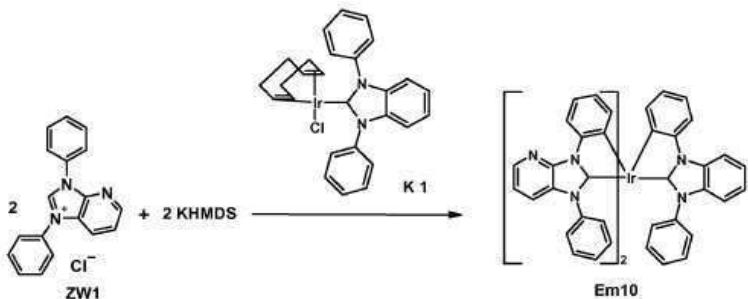
[0803] 5.00 g (14.0 mmol)의 1,3-디페닐-3H-벤즈이미다졸륨 테트라플루오로보레이트를 80 ml의 무수 틀루엔 중에 혼탁시키고 -8°C로 냉각시켰다. 이어서 28 ml의 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드 (KHMDS, 틀루엔 중 0.5M, 14.0 mmol)를 10분 내에 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 실온에서 교반하고 이어서 15분 내에 -78°C에서 120 ml 틀루엔 중 4.70 g (7.0 mmol)의  $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{n}^4\text{-1,5-COD})]_2$ 의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1.5시간 동안 교반하고 이어서 19시간 동안 환류 하에 가열시켰다. 냉각 후, 침전물을 여과시키고, 틀루엔으로 세척하였다. 합쳐진 틀루엔 상을 건조 농축시키고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카 젤, 용리액 메틸렌 클로라이드). 5.8 g (68%)의 K1 황색 분말을 수득하였다.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):

$\delta = 1.17$  (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).

[0804]

[0805] 착물 Em10:



[0806]

[0807] 75 ml의 무수 틀루엔 중 0.98 g (3.2 mmol)의 1,3-디페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 클로라이드 Zw1 혼탁액을 0°C에서 6.4 ml의 칼륨 비스(트리메틸실릴)아미드 (KHMDS, 틀루엔 중 0.5M, 3.2 mmol)를 이용하여 점진적으로 혼화하였다. 반응 혼합물을 가온시키고 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 125 ml의 무수 틀루엔 중 0.92 g (1.5 mmol)의 K1 용액을 적가하였다. 이후, 1시간 30분 동안 실온에서 교반하고 18시간 동안 환류 하에 교반하였다. 감압 하에 용매를 제거한 후, 잔여물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (실리카 젤, 용리액: 4/1의 질량비를 갖는 시클로헥산/아세톤). 0.17 g의 Em10을 황색 분말 ( $R_F = 0.30$ )로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 6.23-6.31 (m, 6H), 6.38-6.42 (m, 2H), 6.58-6.68 (m, 5H), 6.72-6.80 (m, 7H), 6.97-7.05 (m, 3H), 7.08-7.14 (m, 3H), 7.26-7.35 (m, 5H), 7.97 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.34-8.37 (m, 2H), 8.92 (d, 1H), 8.94 (d, 1H).

[0808]

광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0810]

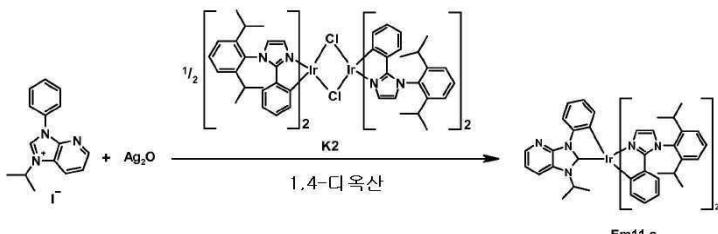
 $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ , CIE: (0.16;0.06); QY = 45%;

[0811]

실시예 11:

[0812]

착물 Em11-s:



[0813]

무수 디옥산 (100 ml) 중 1-이소프로필-3-페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (실시예 2 단계 3에 기술된 합성법; 0.46 g, 1.3 mmol) 혼탁액을 분자체 (10 g) 및 산화은(I) (0.19 g, 0.81 mmol)과 혼화하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이후, 클로로 이랑체 K2 (N-(2,6-디이소프로필페닐)-2-페닐이미다졸 리간드를 WO2006/121811의 실시예 14와 유사하게 합성하였고; 클로로 이랑체 K2의 제조는 WO 2011/051404에서 화합물 D1로서 기술되어 있음; 0.52 g, 0.31 mmol)의 용액을 디옥산 (50 ml)에 용해시키고 반응 혼합물에 적가하였다. 이를 추가의 디옥산 (25 ml)을 이용하여 희석시켰다. 이후, 혼합물을 1시간 동안 환류 하에 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고 여과시켰다. 여과액을 감압 하에 용매를 제거하고, 메탄올로 세척하였다. 0.40 g의 Em11-s을 황색 분말 (62%)로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz):

$\delta$  = 0.89 (d, 3H), 0.93 (2d, 6H), 0.96-1.02 (4d, 12H), 1.18 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.53 (d, 3H), 2.16 (sept, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.70 (sept, 1H), 2.82 (sept, 1H), 5.51 (sept, 1H), 6.15 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.45 (t, 1H), 6.48 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.58 (d, 1H), 6.65 (2d, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.76 (t, 1H), 6.83 (d, 1H), 7.00 (t, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 7.29 – 7.35 (m, 4H), 7.51 (2t, 2H), 7.81 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.84 (d, 1H).

[0815]

MS (Maldi):

[0817]

m/e = 1034 (M+H)<sup>+</sup>

[0818]

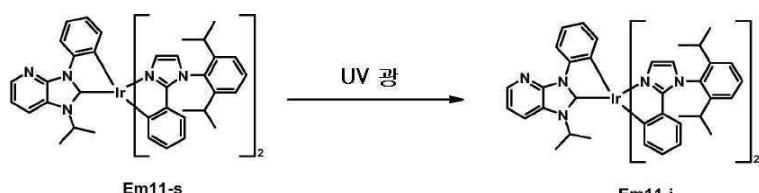
광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0819]

 $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$ , CIE: (0.18;0.32);

[0820]

착물 Em11-i:



[0821]

[0822] 블랙라이트 블루 램프 (Osram, L18W/73,  $\lambda_{\max} = 370\text{-}380 \text{ nm}$ ) 를 이용하여 3-메톡시프로파오니트릴 중 Em11-s 용액을 조사함으로써 착물 Em11-i (Em11-s 의 이성질체) 을 수득하고, 이어서 컬럼 크로마토그래피 정제하였다 (시클로헥산:아세톤 = 10:1).

<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz):

$\delta = 0.62$  (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.05 (d, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.71 (d, 3H), 1.77 (sept, 1H), 2.50 (sept, 1H), 2.60 (sept, 1H), 2.78 (sept, 1H), 5.26 (sept, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.20 (d, 2H), 6.39-6.48 (m, 3H), 6.54 (m, 2H), 6.62-6.73 (m, 4H), 6.79 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.97 (t, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.33-7.37 (m, 3H), 7.49 (t, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.74 (d, 1H).

[0823]

[0824] MS (Maldi):

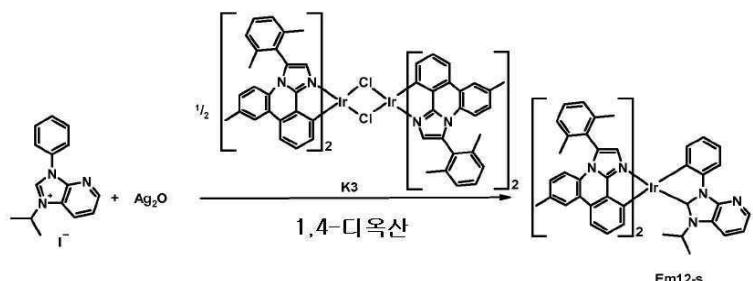
[0825] m/e = 1034 ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup>

[0826] 광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0827]  $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$ , CIE: (0.18;0.32);

[0828] 실시예 12:

[0829] 착물 Em12-s



[0830]

[0831] 무수 디옥산 (100 ml) 중 1-이소프로필-3-페닐-4-아자벤즈이미다졸륨 요오다이드 (실시예 2, 단계 3) 에 기술된 합성법; 0.46 g, 1.3 mmol) 의 혼탁액을 분자체 (10 g) 및 산화은(I) (0.19 g, 0.81 mmol) 과 혼화하고 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 클로로 이량체 K3의 용액 (클로로 이량체의 제조는 WO 2011/051404 에서 화합물 D2 로서 기술되어 있음, 0.57 g, 0.31 mmol) 을 디옥산 (100 ml) 에 용해시키고 반응 혼합물을 적가하였다. 이후, 혼합물을 3 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고 여과시켰다. 감압 하에 여과액에서 용매를 제거하고 메탄올로 세척하였다. 컬럼 크로마토그래피 정제 (시클로헥산:아세톤 = 25:1) 후에, 0.35 g 의 Em12-s 을 레몬 황색 분말 (49%) 로서 수득하였다.

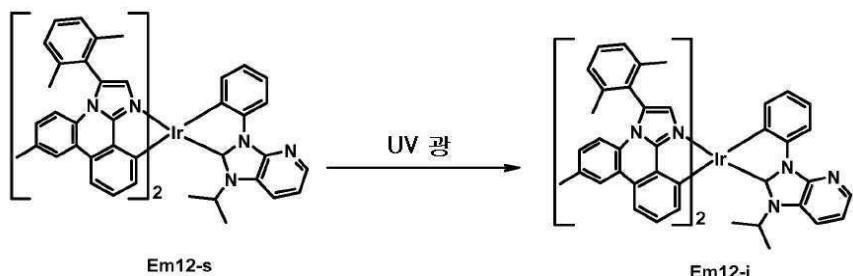
[0832] MS (Maldi):

[0833] m/e = 1098 ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup>

[0834] 광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0835]  $\lambda_{\max} = 481 \text{ nm}$ , CIE: (0.20;0.29).

[0836]

착물 Em12-i

[0837]

[0838]

블랙라이트 블루 램프 (Osram, L18W/73,  $\lambda_{\max} = 370\text{--}380 \text{ nm}$ ) 를 이용하여 3-메톡시프로페오니트릴 중 Em12-s 의 용액을 조사함으로써 착물 Em12-i (Em12-s 의 이성질체) 를 수득하고 이어서 컬럼 크로마토그래피 정제하였다 (시클로헥산:아세톤 = 10:1).

[0839]

MS (Maldi):

[0840]

$m/e = 1098 (\text{M}+\text{H})^+$

[0841]

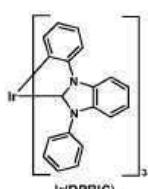
광루미네선스 (PMMA 필름 중 2%):

[0842]

$\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$ , CIE: (0.17;0.24).

[0843]

실시예 13 (비교예, 본 발명이 아님):



[0844]

[0845]

Ir(DPBIC)<sub>3</sub> 의 제조 및 광물리 데이터는 WO2005/019373 (페이셜 Ir 착물 (7) 참조) 에 기술되어 있다.

[0846]

광루미네선스 (PMMA 필름 중에서, WO2005/019373 의 표 3 참조, 샘플 3):

[0847]

CIE: (0.16;0.05), 양자 수율: 17%.

[0848]

II 소자예

[0849]

실시예 14:

[0850]

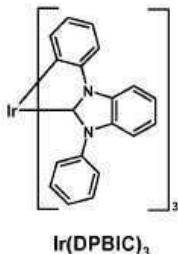
OLED 의 제조 (Em11-i 실시예 이용) 방사체로서 사용

[0851]

애노드로서 사용되는 ITO 기판을 우선 LCD 생산용 시판 세제 (Deconex<sup>®</sup> 20NS, 및 250ORGAN-ACID<sup>®</sup> 중성화제) 및 이어서 초음파 배쓰에서 아세톤/이소프로판을 혼합물 중에서 세정하였다. 가능한 유기 잔여물을 제거하기 위해, 기판을 추가 25 분 동안 오존 오븐에서 연속 오존 플로우에 노출시켰다. 이러한 처리는 또한 ITO 의 정공 주입 특성을 개선시켰다. 다음으로, 정공 주입 층 AJ20-1000 (Plexcore) 를 용액으로부터 스펀시켰다.

[0852]

이후, 하기 기술되는 유기 물질을 대략 0.5~5 nm/분의 속도로 약  $10^{-7}\text{--}10^{-9} \text{ mbar}$  에서 세정된 기판에 증착시킴으로써 적용하였다. 기판에 적용된 정공 전도체 및 여기 차단체는 45 nm 두께의 Ir(DPBIC)<sub>3</sub> 이며, 이의 처음 35 nm 는 MoO<sub>x</sub> 로 도핑되어 전도성을 개선시킨다.



[0853]

( $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$  의 제조에 대해서는 출원 PCT/EP/04/09269 의 Ir 착물 (7) 을 참조함)

[0855]

이어서, 방사체 혼합물 (이 경우 **Em11-i** (15%)) 및 화합물 **Ma1** 을 20 nm 두께로 증착에 의해 적용시켰으며, 상기 화합물은 매트릭스 물질로서 기능한다.

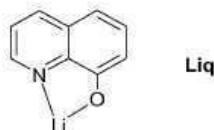


[0856]

화합물 **Ma1** 은 WO 2010/079051 에서 No. 14 로서 기술되어 있다.

[0858]

이어서, 물질  $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$  을 여기자 및 정공 차단제로서 5 nm 의 두께로 증착에 의해 적용한다. 다음으로, 전자 수송체로서, Liq 및 BCP 의 혼합물 (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린) 을 1.0 nm-두께 liq 층 및 최종적으로 100 nm-두께 Al 전극과 같이 40 nm 두께로 증착에 의해 적용한다. 모든 성분은 불활성 질소 분위기 하에서 유리 리드 (glass lid) 에 부착-결합된다.



[0859]

OLED 를 특징화하기 위해, 전계발광 스펙트럼을 상이한 전류 및 전압에서 기록하였다. 또한, 전류-전압 특징을 방사되는 광 출력과 함께 측정하였다. 광 출력은 광측정 눈금에 의해 광측정 매개변수로 전환될 수 있다. 다이오드의 수명  $t_{1/2}$  은 초기 값의 50% 까지 떨어지는 휘도에 대해 취해진 시간으로서 정의된다. 수명 측정은 일정한 전류에서 수행된다.

[0861]

하기 CIE 값을 갖는 야광 다이오드가 수득된다: 0.18; 0.26 (V @ 300 nits 에서 전압: 4.5).

[0862]

**실시예 15:**

[0863]

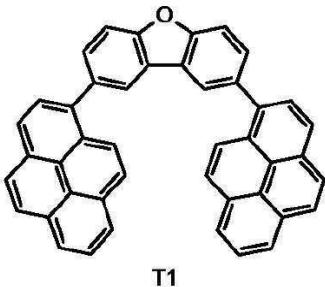
**mer-EM8** 의 실시예를 이용한 매트릭스 물질 **MM** 의 영향, 및/또는 매트릭스 물질로서 본 발명의 화합물의 사용

[0864]

다이오드 구조:

[0865]

HIL Plexcore AJ20-1000 - 10 nm  $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3:\text{ReO}_3$  (95:5) - 10 nm  $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$  - 20 nm **MM:mer-EM8** (80:20) - 5 nm **Ma1** - 35 nm **T1:Liq** (50:50) - 4 nm KF - 100 nm Al; 실시예 14 에서와 유사하게 제조된 다이오드.



[0866]

[0867] T1의 합성은 유럽 출원 EP10166507.3에서 A1 및 미국 출원 US61/356057에 기술되어 있다.

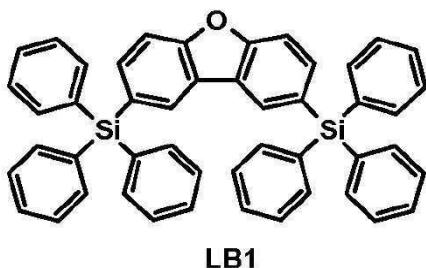
[0868] 상기 기술된 OLED 구조에서 다양한 매트릭스 물질 (매트릭스 물질 없음)에서 방사체 *mer-Em8*에 대해서, 하기 전기광학 데이터가 수득된다:

매트릭스 "MM"	CIE	2000 nits에서 전압	300 nits에서 EQE
<b>Ma1<sup>1</sup></b>	0.16/0.20	100%	100%
<b>LB1<sup>2</sup></b>	0.16/0.17	114%	144%
<b><i>mer-Em8</i><sup>3</sup></b>	0.18/0.26	94%	178%

[0869]

[0870]<sup>1</sup> 이러한 구조에서, 정공 전도체 층은 15 nm 였으나, 정공 차단 층은 5 nm이고 전자 전도성 층은 40 nm 였음.

[0871]<sup>2</sup> 이 경우, 30% *mer-Em8*이 방사체로서 사용되었으며; 정공 수송체는 10 nm의  $\text{Ir(DPBIC)}_3$ , 10 nm의 하기 LB1 정공 차단체로 이루어지며;



[0872]

[0873] 화합물 LB1은 WO2009/003898에서 화합물 "4g"로서 기술되어 있음.

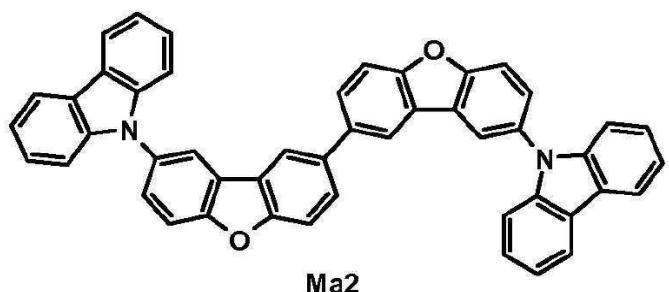
[0874]<sup>3</sup> 이 경우 방사체는 매트릭스 그 자체로서 기능하고; 이 경우 정공 차단 층은 10 nm 였음.

[0875] 실시예 16

[0876] 정공 전도체로서 본 발명의 화합물의 용도 및 fac-EM2의 실시예를 사용하는 전자 차단체 LL, 및 비교예

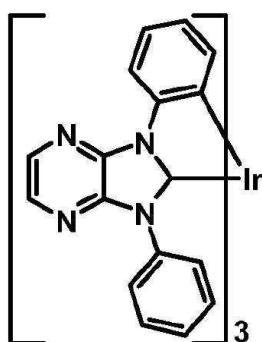
[0877] 다이오드 구조:

[0878] Plexcore AJ20-1000 - 35 nm LL:MoO<sub>x</sub> (90:10) - 10 nm LL - 20 nm Ma2:AEm (70:30) - 10 nm Ma2 - 20 nm T2 - 4 nm CsF - 100 nm Al; 하기를 이용하여 다이오드를 실시예 14와 유사하게 제조하였다.

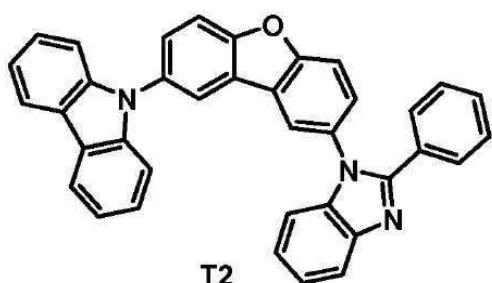


[0879]

[0880] Ma2 (WO 07077810 A1에서 화합물 (1)로서 기술됨)



[0881]

[0882] AEm (유럽 출원 EP10 187 176.2 및 US 출원 61/391,712 및 또한 PCT 출원 PCT/EP2010/069541에서 **fac-Em1**의 화합물로서 기술됨), 및

[0883]

[0884] T2 (US 출원 US61/362314 및 유럽 출원 EP 10168921.4에서 화합물 7로서 기술됨).

[0885]

상기 기술되는 OLED 구조에서 정공 전도체는 하기 전기광학 데이터를 산출한다:

정공 전도체/전자 차단제 "LL"	CIE	300 nits에서 전압	
<b>fac-EM2</b>	0.17/0.29	97%	
Ir(DPBIC) <sub>3</sub> -- 비교예, 본 발명이 아님	0.17/0.29	100%	

[0886]

[0887] 실시예 17

[0888] **fac-EM2** 의 실시예를 사용하는 혼합 매트릭스에서 방사체로서 본 발명의 화합물의 용도

[0889] 다이오드 구조:

Plexcore AJ20-1000 - 35 nm **fac-Em2:MoO<sub>x</sub>** (90:10) - 10 nm **fac-Em2** - 20 nm **Ma2:AEm:fac-Em2** - 10 nm **Ma2** - 20 nm **T2** - 4 nm CsF - 100 nm Al; 다이오드는 실시예 14 와 유사하게 제조됨

[0891] 방사체의 다양한 농도는 상기 기술되는 OLED 구조에서 하기 전기광학 데이터를 나타낸다:

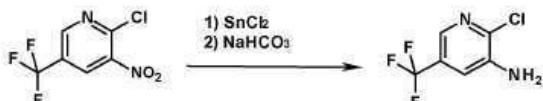
<b>Ma2:AEm:fac-Em2</b>	CIE	300 nits에서 전압	300 nits에서 EQE(%)	L <sub>T50</sub> [%]
55:30:15	0.17/0.30	93%	132%	450%
40:30:30	0.18/0.32	83%	126%	250%
70:30: 00 <sup>1</sup>	0.17/0.29	100%	100%	100%

[0892]

<sup>1</sup>그러나 이 경우에서도, **fac-Em2** 는 여전히 정공 전도체 및 전자 차단제로서 사용됨.

[0894] 실시예 18

2-클로로-3-아미노-5-(트리플루오로메틸)피리딘:



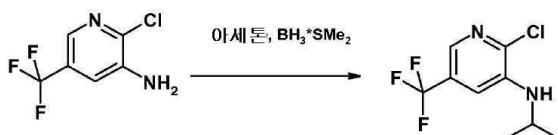
[0896]

[0897] 아연(II)-클로라이드-디히드레이트 (4.39 g, 19.5 mmol) 를 에틸 아세테이트 (25 ml) 중 2-클로로-3-나트로-5-(트리플루오로메틸)피리딘 (1.00 g, 4.41 mmol) 의 용액에 첨가하고, 생성 혼탁액을 2 h 동안 80 °C 에서 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 반응 혼합물을 빙냉 포화 탄산수소나트륨 용액 (100 ml) 에 적가하였다. 실온으로 가온시킨 후, 생성 혼탁액을 셀라이트 충을 통해 여과시키고, 잔여물을 에틸 아세테이트로 4 회 (매 회 50 ml) 세척하였다. 여과액 및 세척 용액을 합치고, 이어서 포화 탄산수소나트륨 용액, 물 및 포화 염화나트륨 수용액으로 세척하였다. 유기 상을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과시키고 건조 농축시켰다. 수율: 0.78 g (90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 4.4. (br s, 2H), 7.24 (d, 1H), 8.02 (d, 1H).

[0898]

2-클로로-3-N-이소프로필아미노-5-(트리플루오로메틸)피리딘:

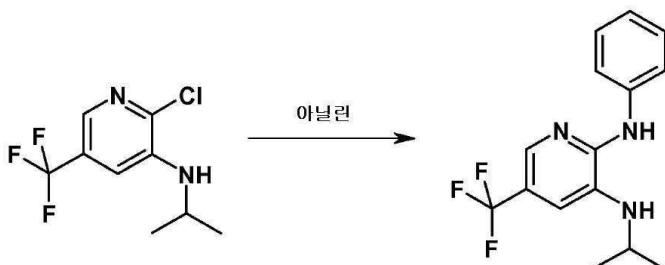


[0900]

[0901] 이어서, 디클로로메탄 (10 ml) 중 2-클로로-3-아미노-5(트리플루오로메틸)피리딘 (0.78 g, 3.97 mmol) 용액에 0 °C 에서 빙초산 (5 ml), 아세톤 (0.62 g, 10.7 mmol) 및 보란-디메틸 술포드 (0.33 g, 4.37 mmol) 를 첨가하였다. 실온으로 가온시킨 후, 생성된 용액을 16 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 0 °C 로 냉각시키고, 이어서 25 % 암모니아 수용액을 pH 8 에 도달할 때까지 첨가하였다. 물 (5 ml) 의 첨가 후, 수성 상을 제거하고, 디클로로메탄 (40 ml) 으로 3 회 추출하였다. 합쳐진 유기 상을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 여과시키고 건조 농축시켰다. 수율: 0.60 g (63 %).

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz): δ = 1.28 (d, 6H), 3.60-3.72 (m, 1H), 4.5 (br s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.89 (s, 1H).

[0902]

[0903] 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아민-5-(트리플루오로메틸)피리딘:

[0904]

[0905]

2-클로로-3-N-이소프로필아민-5-(트리플루오로메틸)피리딘 (0.40 g, 1.68 nmol) 및 아닐린 (0.25 g, 2.72 nmol)의 혼합물을 180 °C에서 16 h 동안 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 이어서 물 (10 ml) 및 디클로로메탄을 첨가하고, 이어서 50 % 수산화나트륨 수용액을 이용하여 pH 값을 12로 조정하였다. 상을 분리시키고, 수성상을 디클로로메탄 (30 ml)으로 3회 추출하였다. 합쳐진 유기상을 황산마그네슘상에서 건조시키고, 여과시키고 건조 농축시켰다. 냉각된 생성물을 실리카겔 (용리액, 시클로헥산/에틸 아세테이트 4:1)을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 수율: 0.24 g (49%).

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 1.26 (d, 6H), 3.2 (br s, 1H), 3.57-3.65 (m, 1H), 6.55 (s, 1H), 7.04 (t, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.32 (t, 2H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.98 (s, 1H).

[0906]

[0907] 1-이소프로필-3-페닐-6-트리플루오로메틸-4-아자벤즈가미다졸-요오다이드:

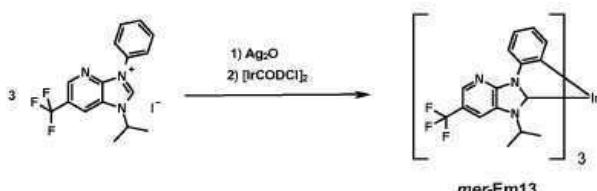
[0908]

[0909]

암모늄요오다이드 (0.12 g, 0.85 mmol)를 트리에틸오르토포르미에이트 (7.5 ml) 중 2-N-페닐아미노-3-N-이소프로필아민-5-(트리플루오로메틸)피리딘 (0.22 g, 0.74 mmol) 용액에 첨가하고, 생성된 반응 혼합물을 85 °C에서 18 h 동안 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 형성된 침전물을 여과하고, 석유에테르로 세척하고 진공건조시켰다. 수율: 0.31 g (97%).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): δ = 1.99 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.66-7.74 (m, 3H), 8.19-8.22 (m, 2H), 8.57 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 11.46 (s, 1H).

[0910]

[0911] 착물 mer-EM13:

[0912]

[0913]

산화은(I) (0.50 g, 2.15 mmol)을 1-이소프로필-3-페닐-6-트리플루오로메틸-4-아자벤즈이미다졸-요오다이드 (1.25 g, 2.88 mmol), 분자체 (10 g) 및 1.4-디옥산 (150 ml)의 혼합물에 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 용매를 감압 하에 제거하고 잔여물을 o-자일올 (200 ml) 중에 용해시켰다. o-자일올 (75 ml) 중 Ir[(cod)Cl]<sub>2</sub> (575 mg, 0.86 mmol) 용액을 20분간 적가하고, 반응 혼합물을 48시간 동안 환류 하에 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 불용성 잔여물을 여과시키고 여과액을 건조 농축시켰다. 냉각된 생성물을 실리카겔상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다 (용리제: 시클로헥산/아세톤 10 : 1).

수율: 0.30 g (16 %)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz) : δ = 0.68 (d, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 4.61-4.72 (m, 2H), 4.89 (sept, 1H), 6.55 (dd, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 7.01-7.12 (m, 4H), 7.93-7.99 (m, 3H), 8.70-8.78 (m, 3H), 8.82-8.88 (m, 2H), 8.91 (dd, 1H).

[0914]

광루미네선스 (PMMA-필름 중 2%):

[0916]

$\lambda_{max}$  = 478 nm, CIE: (0.18; 0.28); QY = 73 %

[0917]

실시예 19

[0918]

방사체로서 **mer-EM13** 의 용도

[0919]

다이오드 구조 1:

[0920]

HIL Plexcore AJ20-1000 - 10 nm **Ir(DPBIC)<sub>3</sub>**: ReO<sub>3</sub> (95:5) - 10 nm **Ir(DPBIC)<sub>3</sub>** - 40 nm **Ma1**: **mer-EM 13** (80:20) - 5nm **Ma1** - 25 nm **T1:Liq** (50:50) - 4nm KF - 100nm Al; 다이오드는 실시예 14 와 유사하게 제조됨.

[0921]

CIE (x;y) = (0.22; 0.39); 전압<sub>300nits</sub> = 4.1 V; EQE<sub>300nits</sub> = 14.0%.

[0922]

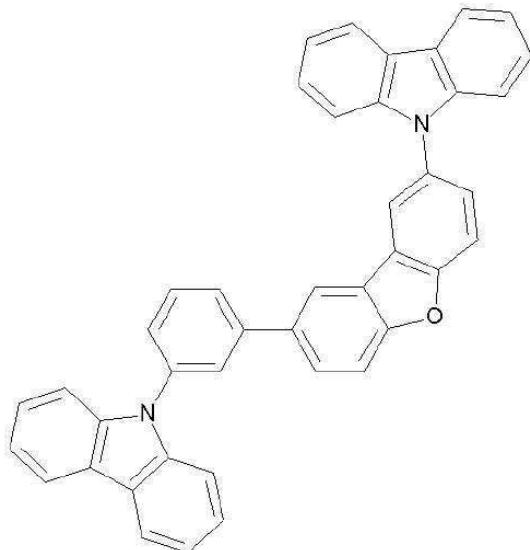
다이오드 구조 2:

[0923]

HIL Plexcore AJ20-1000 - 10nm **Ir(DPBIC)<sub>3</sub>**:ReO<sub>3</sub> (95:5) - 10nm **Ir(DPBIC)<sub>3</sub>** - 40nm **Ma3:mer-Em13:Ir(DPBIC)<sub>3</sub>** (75:10:15) - 5nm **Ma3** - 20nm **T1:Liq** (50:50) - 4nm KF - 100nm Al; 다이오드는 실시예 14 와 유사하게 제조됨.

[0924]

CIE (x;y) = (0.16; 0.27); 전압<sub>300nits</sub> = 4.1 V; EQE<sub>300nits</sub> = 12.1%.



[0925]