



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0066672
(43) 공개일자 2008년07월16일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7008403

(22) 출원일자 2008년04월07일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년04월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/067134

국제출원일자 2006년10월06일

(87) 국제공개번호 WO 2007/042474

국제공개일자 2007년04월19일

(30) 우선권주장

05109324.3 2005년10월07일

유럽특허청(EPO)(EP)

06101070.8 2006년01월31일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

솔베이(소시에떼아노님)

벨기에왕국 브뤼셀스 비-1050 뤼 두 프린스 알버트 33

(72) 발명자

진성호

부산 해운대구 좌동 동신아파트 102-902

정옥상

부산 금정구 남산동 20-3 남산그린빌 에이-201

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

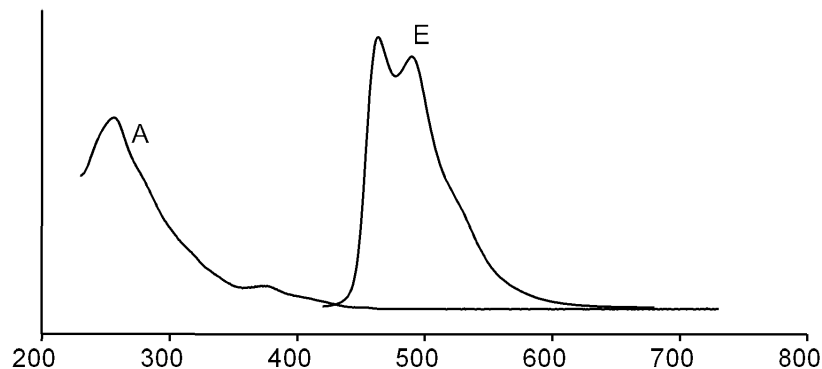
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발광 물질

(57) 요약

본 발명은 또한 보조 리간드로도 불리는 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)를 포함하는 신규 오르토-금속화 전이 금속 착물 $[C^N]_2ML$ 을 포함하는 발광 물질에 관한 것이다. 보조 리간드가 적당한 전자-주개 특성을 가지는 치환기를 갖는 치환된 방향족 고리를 포함할 때, 상기 리간드 (L)는 유리하게는 방출 과정에 참여하고, 더 높은 에너지(청색-시프트)로 방출을 상당히 이동시키며, 상기 착물 $[C^N]_2ML$ 의 방출 효율을 상당히 개선할 수 있다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 또한 본 발명의 목적은 상기 발광 물질의 용도와 상기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김영인

부산 금정구 구서동 선경아파트 308-403

현명호

부산 연제구 거제1동 1475 상용아파트 102-1302

이재욱

부산 사하구 다대2동 삼환아파트 209-1204

윤웅찬

부산 동래구 복천동 복천 현대아파트 101-816

나제루딘 모하메드 크하자

스위스 체하-1024 에쿠블렌스 씨에이치. 데 라 시
에사즈 9

클렝 세드릭

프랑스 에프-68200 뮐루즈 뤼 뷔퐁 27

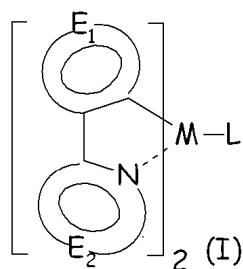
그레첼 미하엘

스위스 체하-1025 생 쉴피스 씨에이치. 뤼 마르키
사 7에이

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 화학식 (I)의 착물을 포함하는 발광 물질:



(식 중:

M은 원자 번호가 40 이상인 전이 금속을 나타내고, 바람직하게는 8 내지 12족이며, 더 바람직하게는 Ir 또는 Pt 이고, 가장 바람직하게는 Ir을 나타내고;

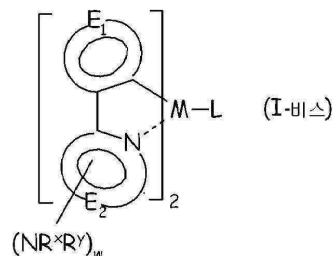
E₁은 임의로 부가의 방향족 부분 또는 비방향족 고리와 축합되는, 5- 또는 6-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 형성하는데 필요한 비금속 원자군을 나타내고, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지고, 임의로 E₂를 포함하는 고리와 축합된 구조를 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 탄소를 거쳐 금속 M에 배위하고;

E₂는 임의로 부가의 방향족 부분 또는 비방향족 고리와 축합되는, 5- 또는 6-원 헤테로방향족 고리를 형성하는데 필요한 비금속 원자군을 나타내고, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지고, 임의로 E₁을 포함하는 고리와 축합된 구조를 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 질소를 거쳐 금속 M에 배위하고;

L은 또한 보조 리간드로서 명시되고, 하나 이상의 산소 원자와 하나 이상의 sp² 혼성 질소 원자를 거쳐 금속 M에 배위하며, 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 킬레이트 일가이온성 리간드로, 상기 고리는 -Cl, -F, -Br 과 같은 할로젠; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 및 -P(R₀)₂ (여기서 R₀는 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함한다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기의 화학식(I-비스)의 착물을 포함하는 발광 물질:



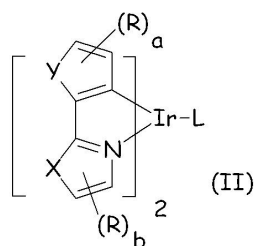
(식 중, E₁, E₂, M, L은 상기 정의된 의미를 가지며,

R^x 와 R^y는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬기, 또는 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬기 중에서 선택되고;

w는 1 내지 4의 정수이다).

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기의 화학식 (II)의 착물을 포함하는 발광 물질:



(식 중;

L은 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, N-H, $\text{N}-\text{R}^1$, O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이고; 바람직하게 X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 또는 S 중에서 선택된 기이고; 가장 바람직하게 X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이며;

Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, N-H, $\text{N}-\text{R}^1$, O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이고; 바람직하게 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 또는 S 중에서 선택된 기이고; 가장 바람직하게 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이며;

R은 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 F, Cl, Br, NO_2 , CN; 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 또는 디알킬아미노기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 $-\text{CH}_2-$ 기는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, 또는 $-\text{CONR}^2-$ 로 대체될 수 있으며, 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 하나 이상의 비방향족 라디칼 -R로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이고; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R은 함께 추가로 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며,

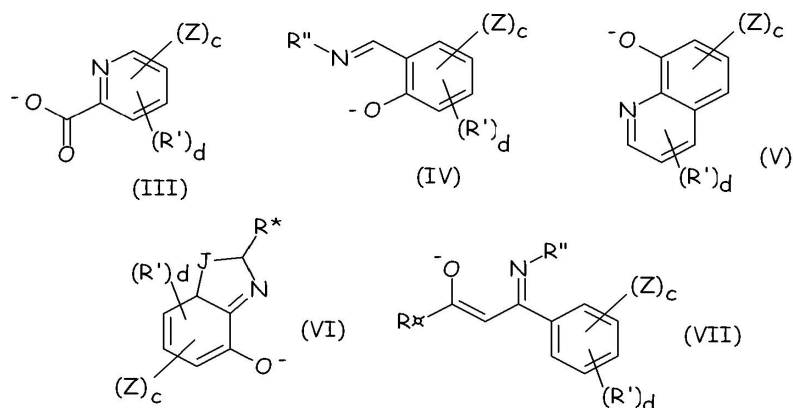
R^1 과 R^2 는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 각각 H 또는 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

a는 0 내지 4의 정수이며;

b는 0 내지 4의 정수이다).

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)가 하기의 화학식 (III) 내지 (VII) 또는 그것의 호변이성체 (tautomer)로 나타나는 구조로부터 선택되는 발광 물질:



(식 중;

Z는 -Cl, -F, -Br 과 같은 할로젠; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 및 -P(R₀)₂ (여기서 R₀는 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

J는 -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이며;

R', R*, R_α는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 F, Cl, Br, NO₂, CN, 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 -CH₂-기는 -O-, -S-, -NR¹-, 또는 -CONR²-로 대체될 수 있으며, 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 -R'로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R'는 함께 추가로 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며;

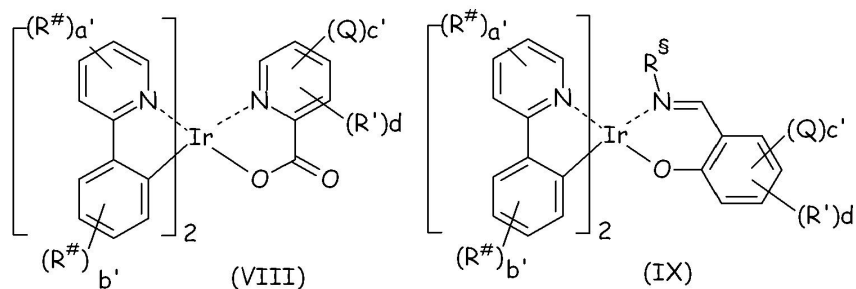
R[#], R¹ 및 R²는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르며 각각 H 또는 임의로 치환된, 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

c는 1 내지 3의 정수이며;

d는 0 내지 4의 정수이다).

청구항 5

제 4 항에 있어서, 하기의 화학식 (VIII) 또는 (IX)의 착물을 포함하는 발광 물질:



(식 중;

R' 과 d 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

Q 는 -OR₀ 또는 -N(R₀)₂ (여기서 R₀는 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅ 와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)이며;

c'는 1 내지 3의 정수이며;

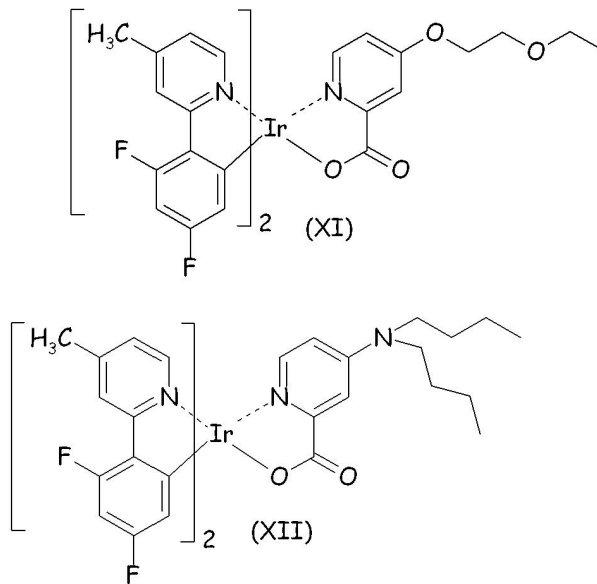
R[#]은 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르며, F, Cl, Br, NO₂, CN, 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 또는 디알킬아미노기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 -CH₂-기는 -O-, -S-, -NR¹-, 또는 -CONR²-로 대체될 수 있으며 (R¹ 및 R²는 각각 H 또는 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임), 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 -R[#]로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이며; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R[#]은 함께 추가로 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며;

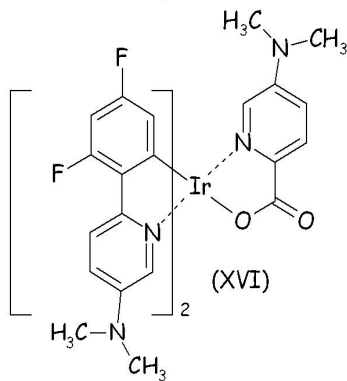
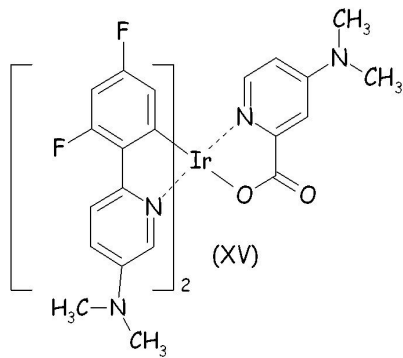
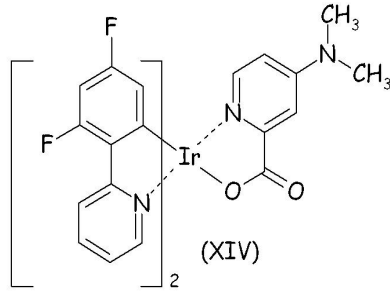
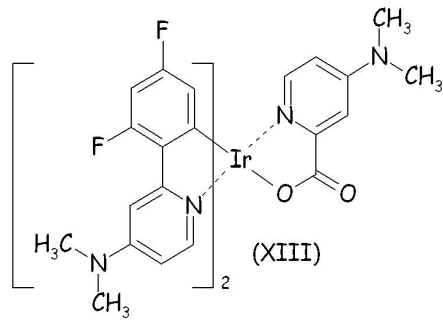
a' 와 b'는 서로 동일하거나 다르며, 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

R⁸ 은 H 및 임의로 치환된, 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 중에서 선택된다).

청구항 6

제 5 항에 있어서, 하기의 화학식 (XI) 내지 (XVI)중에서 선택된 착물, 또는 그의 둘 이상의 혼합물을 포함하는 발광 물질:





청구항 7

유기 발광 소자의 방출층에서의 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 발광 물질의 용도.

청구항 8

유기 발광 소자에서 방출층으로 기능하는 호스트층에서 도펀트로서의 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 발광 물질의 용도.

청구항 9

임의로 호스트 물질과 함께, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 발광 물질을 포함하는 방출층 (EML) 을 포함하는 유기 발광 소자 (OLED).

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 발광 물질, 상기 발광 물질의 용도 및 전기적 에너지를 빛으로 변환할 수 있는 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

<2> 현재, 각종 디스플레이 소자는 특히 유기 물질로부터의 전계발광 (EL)을 기초로 한 것에 대해 활발한 연구와 개발에 있다.

<3> 광발광, 즉, 들뜬 상태의 방사선 붕괴에 의한 광학 흡수와 완화의 결과로서 활성 물질로부터의 빛의 방출과는 대조적으로, 전계발광 (EL)은 기관에 대한 전기장의 적용으로부터 기인하는 빛의 비열 발생이다. 이러한 후자의 경우에서, 여기는 외부 회로의 존재 하에서 유기 반도체로 주입된 반대 부호의 전하 운반체 (전자와 홀)의 재결합에 의해 완성된다.

<4> 유기 발광 다이오드 (OLED)의 단순한 원형, 즉, 단층 OLED는 통상적으로 두 전극 사이 사이에 끼인 활성 유기 물질의 박막으로 구성되며, 이 중 하나는 유기층으로부터 발광을 관찰하기 위해 반투명이 되는 것을 필요로 하고, 보통 인듐 틴 옥사이드 (ITO)-코팅된 유리 기관이 음극으로 사용된다.

<5> 두 전극에 외부 전압이 가해지는 경우, 전하 운반체, 즉, 음극에서 홀과 양극에서 전자는 적용된 유기 물질에 따라 특정 문턱 전압을 넘어 유기층으로 주입된다. 전기장의 존재하에, 전하 운반체는 활성층을 통하여 이동하고, 반대로 대전된 전극에 다다를 때 비방사성으로 방전된다. 그러나, 홀과 전자가 유기층을 지나 표류하는 동안 서로 만나는 경우, 들뜬 단일항 (비대칭)과 삼중항 (대칭) 상태, 소위 여기자가 형성된다. 따라서 빛은 분자의 들뜬 상태 (또는 여기자)의 붕괴로부터 유기 물질에서 발생된다. OLED 내 전기적 여기에 의해 형성되는 모든 세 개의 삼중항 여기자에 대해, 오직 하나의 비대칭 상태(단일항) 여기자가 발생된다.

<6> 많은 유기 물질은 단일항 여기자로부터 형광 (즉, 대칭-허용 과정으로부터의 발광)을 나타낸다: 이 과정은 유사 대칭 상태 사이에서 일어나기 때문에, 매우 효율적일 수 있다. 반대로, 여기자의 대칭이 바닥상태의 대칭과 다르다면, 여기자의 방사성 완화는 허용되지 않으며 발광은 느리고 비효율적일 것이다. 바닥 상태가 보통 비대칭이기 때문에, 삼중항으로부터 붕괴가 대칭을 깨뜨린다: 따라서 그 과정은 허용되지 않으며, EL의 효율은 매우 낮다. 그러므로 삼중항 상태에 포함된 에너지는 대부분 소용없게 된다.

<7> 대칭-비허용 과정으로부터의 발광은 인광이라 알려져있다. 특징적으로 인광은 빠른 붕괴에 기인하는 형광과는 반대로, 전이의 낮은 확률 때문에 여기 후에도 몇 초까지 지속될 수 있다.

<8> 그러나, 극히 소수의 유기 물질만이 삼중항으로부터 효율적인 실온 인광을 나타내는 것으로 확인되었다.

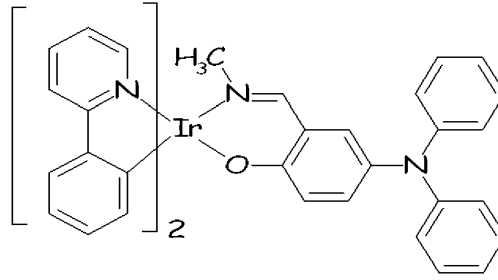
<9> 인광성 물질의 성공적인 이용은 유기 전계발광 소자에 대한 엄청난 전망을 지니고 있다. 예를 들어, (부분적으로) 인광성 소자에 근거한 삼중항인, 인광성 물질 사용의 장점은 모든 여기자 (EL에서 홀과 전자의 결합으로 형성됨)는 에너지 전이와 발광에 참여할 수 있다. 이것은 그 자체로 인광 방출을 통해 또는 삼중항 상태의 호스트로부터 단일항 상태의 게스트로 에너지 전이를 할 수 있는 삼중항 상태의 호스트로부터의 인광으로, 인광성 호스트 또는 형광 게스트에서 도펀트로서 형광 과정의 효율을 개선하기 위한 인광성 물질의 사용을 통해서 얻어질 수 있다.

<10> 어느 경우에도, 발광 물질이 OLED에서 착색층으로 사용될 수 있도록, 적색, 녹색, 및 청색, 삼원색 중 하나에 해당하는, 선택된 스펙트럼 영역 근처 중심에 있는 비교적 좁은 밴드에서 전계발광 방출을 제공하는 것은 중요하다.

<11> 발광 소자의 특성을 개선하기 위한 수단으로, 오르토-금속화 이리듐 착물: Ir(PPy)3: 이리듐(III)과 2-페닐피리딘의 트리스-오르토-금속화 착물로부터 방출을 이용하는 녹색 발광 소자가 보고되었다 (Appl. phys. lett.. 1999, vol.75, p.4).

<12> 유기 LED에서 인광성 발광체로서 사용되는, 바람직하게는 화학식 L_2MX 의 화합물로, 여기서 L과 X는 상이한 두자리 리간드, X는 일가음이온성 두자리 리간드이고 L은 sp^2 혼성 탄소를 포함하는 L의 원자와 리간드의 헤테로 원자를 거쳐 M에 배위하는 L이고, M은 금속이며, 일반적으로 Ir인 몇 개의 유기 금속 착물이 US 2002034656 A (THOMPSON MARK E) 21/03/2002에 개시된다. 상기 문서에서 리간드 L의 예는 명백하게 페닐피리딘 리간드이고, 이것은 보조 리간드, X보다 방출 과정에 더 참여한다고 청구된다. 특히, 이 문서는 특히 하기의 화학식

을 갖는 화합물을 개시한다:



<13>

<14>

이 착물은 살리실아닐라이드 기 상의 디아릴아민 치환기 위 트래핑 (trapping) 사이트 때문에, 홀 트랩으로 역할을 한다고 청구되어 있고, 이것은 발광 과정에는 참여하지 않는다고 보고된다.

<15>

그러나, 앞서 말한 선행 기술의 발광 물질이 녹색에 제한되기 때문에, OLED 활성 화합물로 적용할 수 있는 범위는 좁다. 따라서 모든 원색, 및 특히 청색 영역 근처 중심에 있는 좁은 방출 밴드로서 빛을 방출할 수 있는 발광 물질을 개발하는 것이 요구된다.

발명의 상세한 설명

<16>

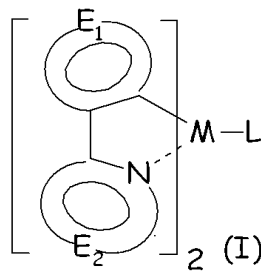
따라서 본 발명의 첫 번째 목적은 하기에 상세히 기술되는 보조 리간드를 포함하는 오르토-금속화 착물을 포함한 발광 물질을 제공하는 것이다.

<17>

또한 본 발명의 목적은 상기 발광 물질을 포함하는 방출층과 상기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자이다.

<18>

본 발명의 첫 번째 목적은 하기의 화학식 (I)의 착물을 포함하는 발광 물질을 제공하는 것이다:



<19>

<20>

(식 중:

<21>

M은 원자 번호가 40 이상인 전이 금속을 나타내고, 바람직하게는 8 내지 12족이며, 더 바람직하게는 Ir 또는 Pt 이고, 가장 바람직하게는 Ir을 나타내고;

<22>

E₁은 임의로 부가의 방향족 부분 또는 비방향족 고리와 축합되는 5- 또는 6-원 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 형성하는데 필요한 비금속 원자군을 나타내고, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지고, 임의로 E₂를 포함하는 고리와 축합된 구조를 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 탄소를 거쳐 금속 M에 배위하고;

<23>

E₂는 임의로 부가의 방향족 부분 또는 비방향족 고리와 축합되는, 5- 또는 6-원 헤테로방향족 고리를 형성하는데 필요한 비금속 원자군을 나타내고, 상기 고리는 임의로 하나 이상의 치환기를 가지고, 임의로 E₁을 포함하는 고리와 축합된 구조를 형성하고, 상기 고리는 sp² 혼성 질소를 거쳐 금속 M에 배위하고;

<24>

L은 또한 보조 리간드로서 명칭되고, 하나 이상의 산소 원자와 하나 이상의 sp² 혼성 질소 원자를 거쳐 금속 M에 배위하며, 하나 이상의 방향족 및/또는 헤테로방향족 고리를 포함하는 킬레이트 일가이온성 리간드로, 상기 고리는 -Cl, -F, -Br 과 같은 할로겐; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 및 -P(R₀)₂ (여기서 R₀는 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하며; 바람

직하계는 상기 고리가 $-OR_0$ 및 $-N(R_0)_2$ 중에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하며, 여기서 R_0 는 상기 의미를 갖는다).

<25> E_1 과 E_2 부분을 포함하는 상기 화학식 (I)에서 구체화된 것처럼 금속에 결합된 두 개의 일가음이온성 리간드는 일반적으로 오르토-금속화 리간드로 표시된다 (이하, C^N 리간드).

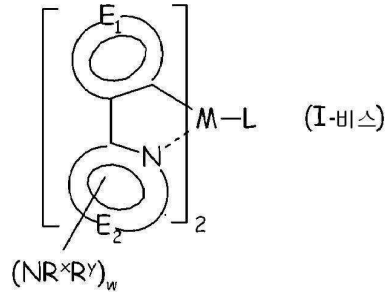
<26> 또한 보조 리간드라 불리는 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)가 적당한 전자-주개 특성을 가진, 치환기와 관련하여 치환된 방향족 고리를 포함할 때, 상기 리간드 (L)는 방출 과정에 유리하게 참여하고, 특히 더 높은 에너지 (청색-시프트)로 방출을 이동시키며, 상기 화학식 (I)의 착물 $[C^N]_2ML$ 의 방출 효율을 상당히 개선할 수 있다는 것이 놀랍게도 발견되었다.

<27> 게다가, 상기 구체화된 것처럼 치환된 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)에 의해, 430 nm 내지 500 nm 사이의 최대 방출을 갖고, 따라서 청색 방출에 해당하는 상기 화학식 (I)의 착물 $[C^N]_2ML$ 를 포함하는 발광 물질을 수득하는 것이 유리하게 가능하다.

<28> 본 발명의 구현예에 따르면, 상기에서 상세히 설명된 것처럼 5- 또는 6-원 방향족 또는 헤테로 방향족 고리를 형성하는데 필요한 상기 화학식 (I)에서 비금속 원자 E_2 는 상기 고리에서, 하나 이상의 $-NR^xR^y$ 형 치환기를 포함하며, 상기 고리는 임의로 $-NR^xR^y$ 와 다른 하나 이상의 치환기를 가지며, 임의로 E_1 을 포함하는 고리와 축합 구조를 형성한다 (식 중:

<29> R^x 와 R^y 는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고, $-CH_3$, $-nC_4H_9$, $-iC_3H_7$, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$ 과 같은 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬기, 또는 하나 이상의 에테르기를 갖는 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬기 중에서 선택됨).

<30> 따라서, 본 발명의 상기 구현예에 따른 발광 물질은 하기의 화학식 (I-비스)의 착물을 포함한다:

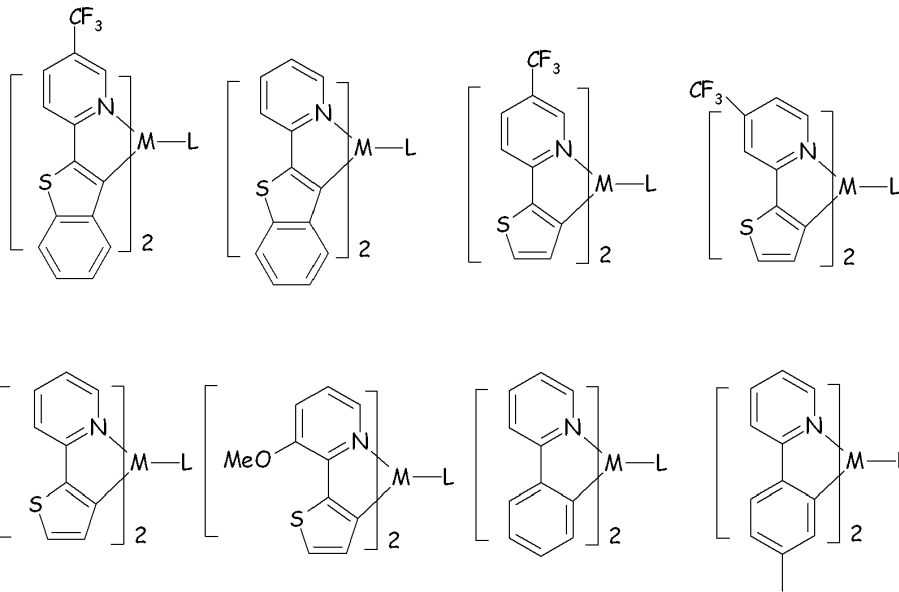


<31>

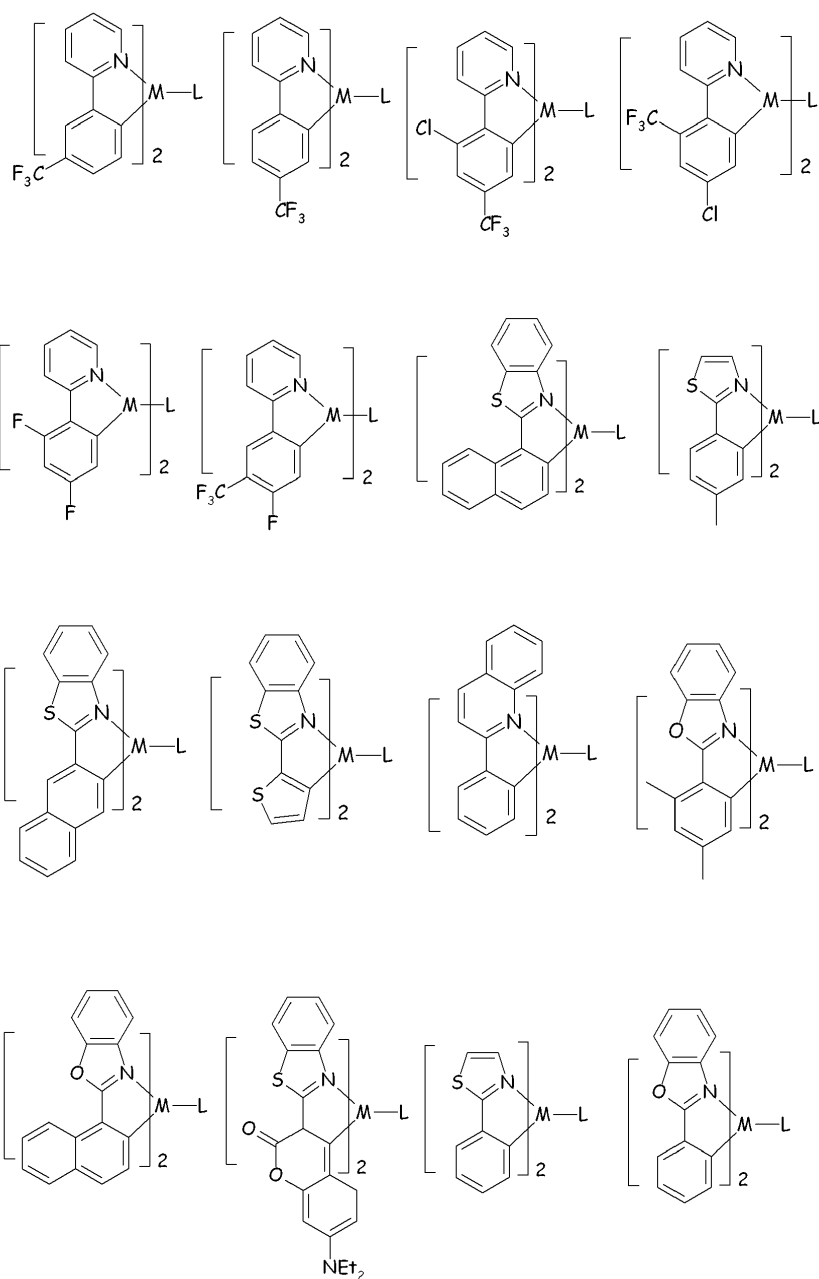
<32> (식 중, E_1 , E_2 , M, L, R^x 및 R^y 는 상기 정의된 것과 같은 의미를 가지고, w는 1 내지 4의 정수임).

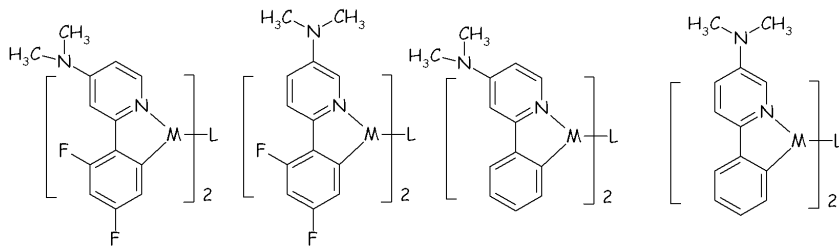
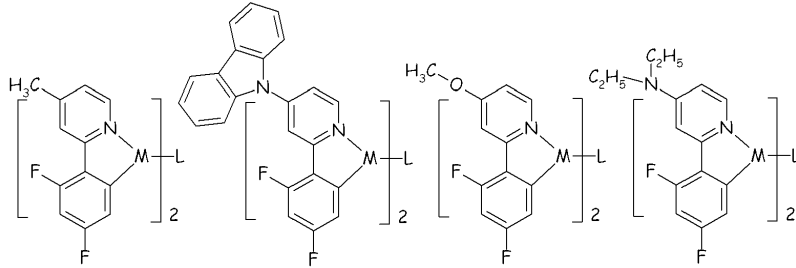
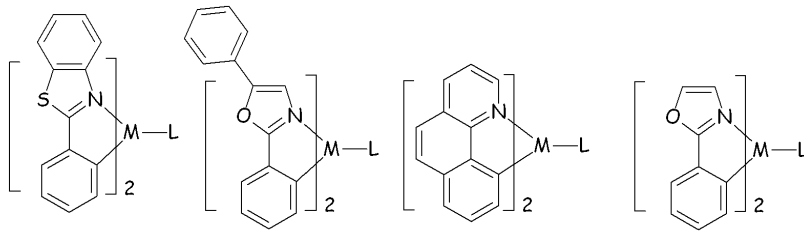
<33>

상기 화학식 (I)의 착물의 적절한 예는 명백하게 다음과 같다:



<34>

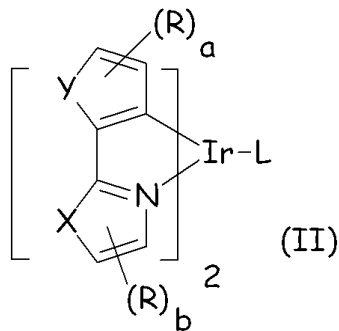




<36>

<37> (식 중, L 과 M은 상기 정의된 것과 동일한 의미를 지님).

<38> 바람직하게, 본 발명의 발광 물질은 하기의 화학식 (II)의 착물을 포함한다:



<39>

<40> (식 중:

<41> L은 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

<42> X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, N-H, N-R^1 , O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이고; 바람직하게 X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 또는 S 중에서 선택된 기이고; 가장 바람직하게 X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이며;

<43> Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CR}-$, N-H, N-R^1 , O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이고; 바람직하게 Y는 $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CR}=\text{CH}-$ 또는 S 중에서 선택된 기이고; 가장 바람직하게 X는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이며;

<44> R은 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 F, Cl, Br, NO_2 , CN; 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 또는 디알킬아미노기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 $-\text{CH}_2-$ 기는

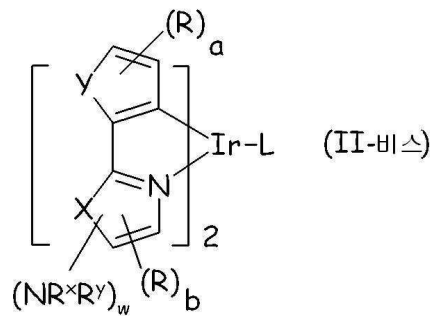
-O-, -S-, -NR¹-, 또는 -CONR²-로 대체될 수 있으며, 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 하나 이상의 비방향족 라디칼 -R로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기 이고; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R은 함께 추가로 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며,

<45> R¹과 R²는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 각각 H 또는 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

<46> a는 0 내지 4의 정수이며;

<47> b는 0 내지 4의 정수이다).

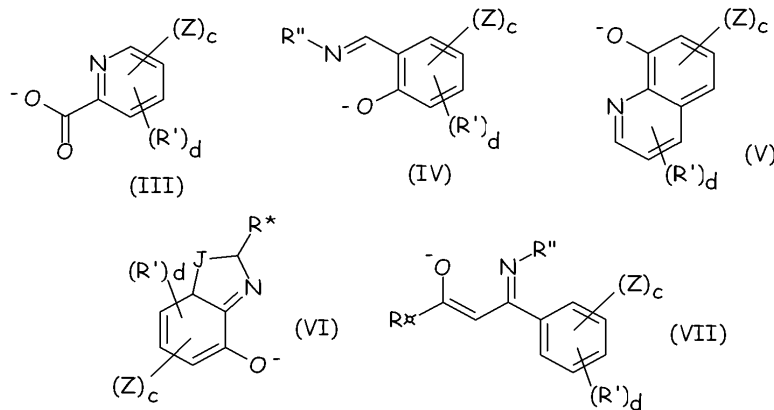
<48> 본 발명의 구현예에 따르면, 본 발명의 바람직한 발광 물질은 하기의 화학식 (II-비스)의 착물을 포함한다:



<49>

<50> (식 중, L, R^x, R^y, X, Y, R, a, b 및 w는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 지님).

<51> 더 바람직하게, 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)는 하기의 화학식 (III) 내지 (VII) 또는 그것의 호성이변체 (tautomer)로 표시되는 구조로부터 선택된다:



<52>

<53> (식 중:

<54> Z는 -Cl, -F, -Br 과 같은 할로젠; -OR₀; -SR₀; -N(R₀)₂; -P(OR₀)₂ 및 -P(R₀)₂ (여기서 R₀는 -CH₃, -nC₄H₉, -iC₃H₇, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇ 과 같은 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 -CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₃, -CH₂-[CH₂(CH₃)-O-CH₂]_n-CH₃, -(CF₂O)_n-C₂F₅와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C₁-C₆알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)로 이루어진 군으로부터 선택된 치환기이며;

<55> J는 -CH=CH-, -CR=CH-, -CR=CR-, N-H, N-R¹, O, S 또는 Se로 이루어진 군 중에서 선택된 기이며;

<56> R', R*, R_α는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르고 F, Cl, Br, NO₂, CN, 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 -CH₂-기는 -O-, -S-,

$-\text{NR}^1-$, 또는 $-\text{CONR}^2-$ 로 대체될 수 있으며, 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 $-\text{R}'$ 로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 R' 는 함께 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며;

<57> R'' , R^1 및 R^2 는 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르며 각각 H 또는 임의로 치환된, 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이며;

<58> c는 1 내지 3의 정수이며;

<59> d는 0 내지 4의 정수이다).

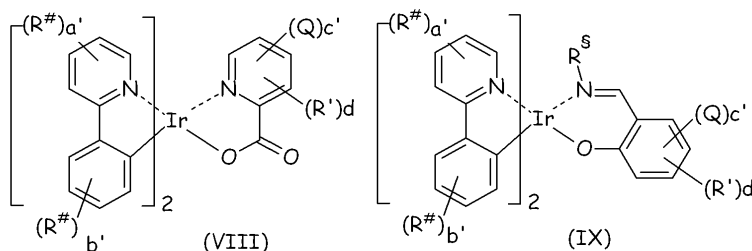
<60> 본 발명의 목적에 대해, 용어 호성이변체는 평형에서 존재하는 둘 이상의 구조 이성질체 중 하나를 나타내며, 예를 들어, 전자 및/또는 수소 원자의 동시 이동에 의해 쉽게 하나의 이성질체 형태에서 또 다른 형태로 변환된다.

<61> 좋은 결과는 상기 기술된 것처럼 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)로 얻어지며 (화학식 III 내지 VII), 여기서 Z 기는 $-\text{OR}_0$ 및 $-\text{N}(\text{R}_0)_2$ 로, 여기서 R_0 는 $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ 와 같은 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2]_n-\text{CH}_3$, $-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{C}_2\text{F}_5$ 와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수이다.

<62> 바람직하게 킬레이트 일가이온성 리간드(L)는 상기 구조 (III), (IV) 및 (V)으로 이루어진 군 중에서 선택된다.

<63> 가장 바람직하게는, 킬레이트 일가이온성 리간드 (L)는 상기 화학식 (III) 또는 (IV)에 반응한다.

<64> 본 발명에 특히 적절한 발광 물질은 하기의 화학식 (VIII) 또는 (IX)의 착물을 포함한다:



<65>

<66> (식 중:

<67> R' 과 d 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 가지며;

<68> Q 는 $-\text{OR}_0$ 또는 $-\text{N}(\text{R}_0)_2$ (여기서 R_0 는 $-\text{CH}_3$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$, $-\text{iC}_3\text{H}_7$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$ 와 같은 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 또는 $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-[\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2]_n-\text{CH}_3$, $-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{C}_2\text{F}_5$ 와 같은 하나 이상의 에테르기를 갖는 C_1 - C_6 알킬, 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬이며, n은 1 내지 8의 정수임)이며;

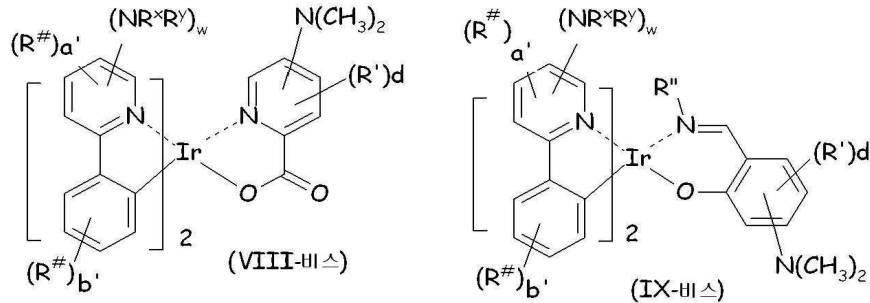
<69> c'는 1 내지 3의 정수이며;

<70> $\text{R}^\#$ 은 각각의 경우에서 서로 동일하거나 다르며, F, Cl, Br, NO_2 , CN, 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시기 또는 디알킬아미노기 (이들 각각에서 하나 이상의 비인접한 $-\text{CH}_2-$ 기는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, 또는 $-\text{CONR}^2-$ 로 대체될 수 있으며 (R^1 및 R^2 는 각각 H 또는 1 내지 20개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼임), 이들 각각에서 하나 이상의 수소 원자는 F로 대체될 수 있음), 또는 하나 이상의 비방향족 라디칼 $-\text{R}^\#$ 로 치환될 수 있는 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기이며; 동일 고리 상 또는 두 개의 상이한 고리 상의 다수의 치환기 $\text{R}^\#$ 은 함께 추가로 임의로 방향족의 모노- 또는 폴리시클릭 고리계를 형성할 수 있으며;

<71> a' 와 b'는 서로 동일하거나 다르며, 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

<72> $R^{\#}$ 은 H 및 임의로 치환된, 1 내지 20 개의 탄소수를 갖는 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 중에서 선택된다).

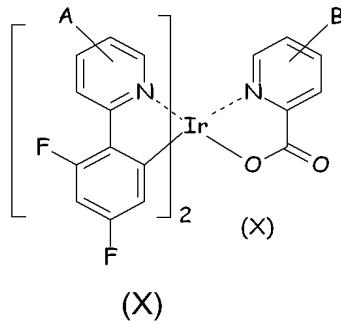
<73> 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 발광 물질은 특히 적절하게 하기의 화학식 (VIII-비스) 또는 (IX-비스)의 착물을 포함한다:



<74>

<75> (식 중, a' , b' , d , w , $R^{\#}$, R^x , R^y , R' 는 상기 정의된 것과 동일한 의미를 지님).

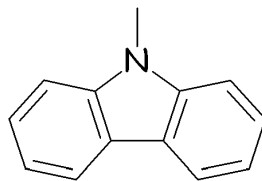
<76> 양호한 결과를 제공하는 발광 물질은 하기의 화학식 (X)을 따르는 것이며;



<77>

<78> (식 중:

<79> A는 H, $-R_H$, $-OR_H$, $-N(R_H)_2$ 로부터 선택되며, 여기서 R_H 는 C_1 - C_{20} 알킬 또는 알킬옥시기, 바람직하게는 메틸기; 4 내지 14 개의 탄소수를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴기, 바람직하게는 화학식의 카바졸 잔기이고;

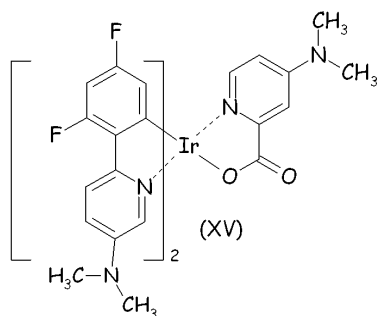
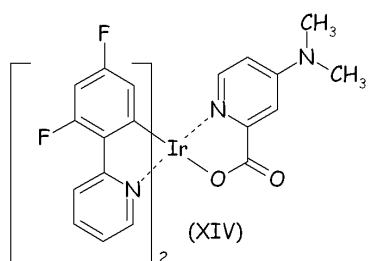
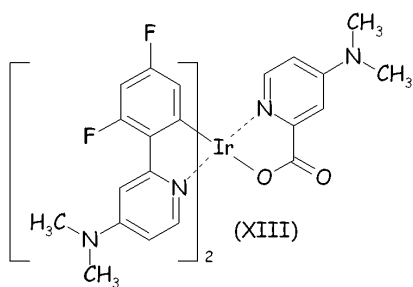
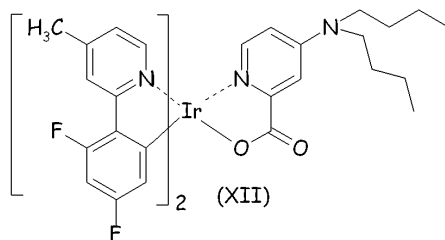
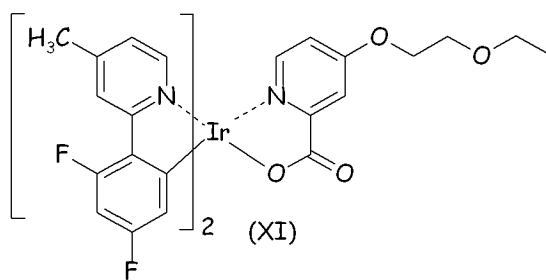


<80>

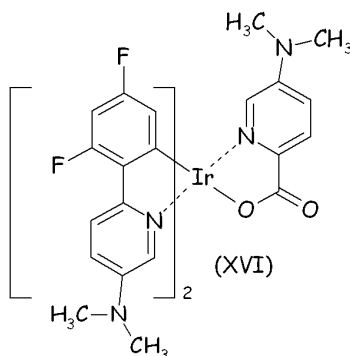
<81> B는 $-OR_H$ 및 $-N(R_H)_2$ 로부터 선택되며, 여기서 R_H 는 C_1 - C_{20} 알킬 또는 알킬옥시기, 바람직하게는 $-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH_3$ 또는 $-CH_2-[CH_2(CH_3)-O-CH_2]_n-CH_3$ 이고, n 은 1 내지 8의 정수이며, 바람직하게 $n=1$ 이고, R_H 는 C_1 - C_{20} 알킬기, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 n -부틸기이다).

<82> 우수한 결과는 하기의 화학식 (XI) 내지 (XVI), 또는 그것의 둘 이상의 혼합물 중에서 선택된 착물을 포함하는 발광물질로 얻어진다;

<83>



<84>



<85>

<86>

화학식 (XI) 내지 (XVI)의 착물은 보조 리간드로서 치환된 피콜리네이트 부분을 포함하며, 또한 어떤 분해나 분열의 위험 없이 추가 가공 기술에서 그것을 다루고 처리할 수 있는 그들의 화학적 안정성 때문에 본 발명의 목적에 특히 유리하다.

<87>

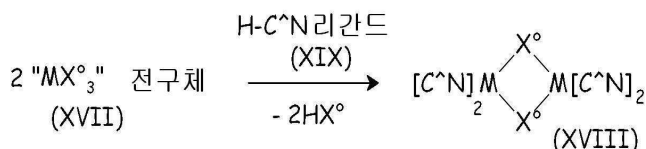
상기 화학식 (I)의 착물, 즉, 상기 구체화된 것처럼, 두 개의 오르토-금속화 리간드 (C[^]N 리간드)와 보조 리간드 (L)를 포함하는 금속 착물의 합성은 임의의 공지된 방법에 의해서 수행될 수 있다. 상기 화학식 (I)의 착물 제조를 위한 적절한 합성 방법의 상세한 기술은 명백하게 "Inorg. Chem.", No. 30, pag. 1685 (1991); "Inorg. Chem.", No. 27, pag. 3464 (1988); "Inorg. Chem.", No. 33, pag. 545 (1994); "Inorg. Chem. Acta", No. 181, pag. 245 (1991), "J. Organomet. Chem.", No. 35, pag. 293 (1987), "J. Am. Chem. Soc", No. 107, pag. 1431 (1985)에 개시된다.

<88>

전형적으로, 합성은 다음의 반응식에 따라, 두 단계로 수행되었다:

<89>

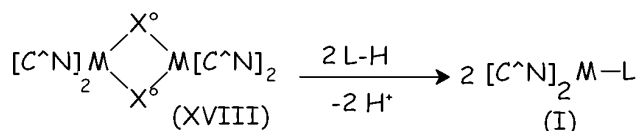
단계 1 :



<90>

<91>

단계 2 :



<92>

<93>

(식 중, X[°] 는 할로젠, 바람직하게는 Cl이고, M, L, C[^]N는 상기에서 정의된 의미를 지님).

<94>

오르토-금속화 리간드 (H-C[^]N)와 보조 리간드 (L-H)의 산 형태는 둘 다 상업적으로 이용가능하고 잘 공지된 유기 합성 반응 경로를 통해 쉽게 합성될 수 있다.

<95>

이리듐이어야 하는 전이 금속은 IrCl₃·H₂O와 같은 트리할로젠화 이리듐 (III) 화합물, M[°]₃IrX[°]₆(식 중, X[°] 는 할로젠, 바람직하게는 Cl이고, M[°] 는 알칼리 금속, 바람직하게는 K임)와 같은 헥사할로젠화 이리듐(III) 화합물, M[°]₂IrX[°]₆(식 중, X[°] 는 할로젠, 바람직하게는 Cl이고, M[°] 는 알칼리 금속, 바람직하게는 K (이하, Ir 할로젠화 전구체)임)와 같은 헥사할로젠화 이리듐(III) 화합물, 상기 기술된 것처럼 화학식 (I)의 착물을 합성 하는데 개시 물질로서 사용될 수 있다.

<96>

X[°] 는 할로젠, 바람직하게는 Cl인 [C[^]N]₂Ir(μ-X[°])₂Ir[C[^]N]₂ 착물 (화학식 XVIII, 여기서 M=Ir)은 상기 Ir 할로젠화 전구체와 적절한 오르토-금속화 리간드로부터 문헌의 절차(S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc, 1984, 106, 6647-6653; M. E. Thompson et al., Inorg. Chem., 2001, 40(7), 1704; M. E. Thompson et al., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(18), 4304-4312)를 따라 제조될 수 있다.

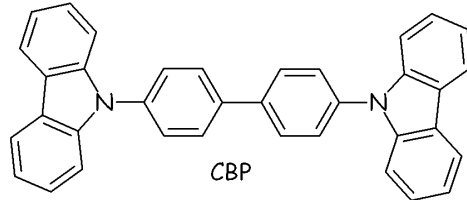
<97>

반응은 과잉의 오르토-금속화 리간드 (H-C[^]N)의 중성 형태를 사용하여 유리하게 수행되었다; 고비등점 용매가

바람직하다.

- <98> 본 발명의 목적에 대해, 용어 고비등점 용매는 끓는 점이 80℃ 이상, 바람직하게는 85℃ 이상, 더 바람직하게는 90℃ 이상인 용매를 나타내는 것으로 의도된다. 적절한 용매는 예를 들어, 에톡시에탄올, 글리세롤, 디메틸 포름아미드 (DMF), N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸설폭사이드 (DMSO)등이며; 상기 용매는 상기처럼 또는 물과 혼합하여 사용될 수 있다.
- <99> 임의로 반응은 적절한 브뢴스테드 염기의 존재 하에 수행될 수 있다.
- <100> $[C^{\wedge}N]_2IrL$ 착물은 최종적으로 상기 $[C^{\wedge}N]_2Ir(\mu-X^{\circ})_2Ir[C^{\wedge}N]_2$ 착물과 보조 리간드의 산 형태 (L-H)의 반응에 의해 수득될 수 있다. 하기의 반응은:
- <101> $[C^{\wedge}N]_2Ir(\mu-X^{\circ})_2Ir[C^{\wedge}N]_2 + L-H \rightarrow [C^{\wedge}N]_2IrL + H-X^{\circ}$
- <102> 고비등점 용매 또는 저비등점 용매에서 수행될 수 있다.
- <103> 적절한 고비등점 용매는 명백하게는 에컨대, 에톡시에탄올, 글리세롤, DMF, NMP, DMSO 등과 같은 알콜이며; 상기 용매는 상기처럼 또는 물과 혼합되어 사용될 수 있다.
- <104> 반응은 에컨대, 금속 카보네이트, 특히 칼륨 카보네이트(K_2CO_3), 금속 하이드라이드, 특히 나트륨 하이드라이드 (NaH), 금속 에톡사이드 또는 금속 메톡사이드, 특히 $NaOCH_3$, $NaOC_2H_5$ 와 같은 브뢴스테드 염기의 존재 하에 바람직하게 수행되었다.
- <105> 적절한 저비등점 용매는 명백하게는 클로로메탄 (예를 들어, CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; $CHCl_3$)과 같이 명백하게는 클로로히드로카본이며; 디클로로메탄이 바람직하다.
- <106> 임의로, 리간드 L의 전구체는 상기 정의된 합성의 두 번째 단계에서 사용될 수 있으며, 상기 두 번째 단계의 반응성 매질 중에서 유리하게 반응시켜 목표된 리간드 L을 수득한다.
- <107> 본 발명의 또 다른 목적은 유기 발광 소자의 방출층에서의 상기 기술된 것과 같은 발광 물질의 용도이다.
- <108> 특히, 본 발명은 유기 발광 소자에서 방출층으로 기능하는 호스트층에서 도펀트로서의 상기 기술된 것과 같은 발광 물질의 용도에 관한 것이다.
- <109> 발광 물질은 호스트 층의 도펀트로서 사용되어야하며, 일반적으로 호스트와 도펀트 전체 중량에 대해 1 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이상, 더 바람직하게는 5 중량% 이상의 양이며, 일반적으로 25 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- <110> 본 발명은 또한 방출층 (EML)을 포함하는 유기 발광 소자 (OLED)에 관한 것으로, 상기 방출층은 임의로 호스트 물질과 함께 상기 기술된 것과 같은 발광 물질을 포함하며 (여기서 상기 기술된 발광 물질은 도펀트로 존재하는 것이 바람직하다), 상기 호스트 물질은 소자 구조에 전압이 공급될 때, 발광에 적당한 것이 명백하게 적응된다.
- <111> OLED는 일반적으로 다음을 포함한다 :
- <112> 유리 기판;
- <113> 음극, 일반적으로 투명한 음극, 에컨대 인듐-틴 옥사이드 (ITO) 음극;
- <114> 홀 수송층 (HTL);
- <115> 방출층 (EML);
- <116> 전자 수송층 (ETL);
- <117> 양극, 일반적으로 금속 양극, 에컨대 Al 층.
- <118> 홀 전도성 방출층에 대하여, 여기자 차폐층, 명백하게는 방출층과 전자 수송층간의 홀 차폐층 (HBL)을 지닐 수 있다. 전자 전도성 방출층에 대하여, 여기자 차폐층, 명백하게는 방출층과 홀 수송층간의 전자 차폐층 (EBL)을 지닐 수 있다. 방출층은 홀 수송층 (이 경우에서 여기자 차폐층은 근처 또는 음극에 있다) 또는 전자 수송층 (이 경우에서 여기자 차폐층은 근처 또는 양극에 있다)과 동일할 수 있다.
- <119> 방출층은 상기 기술된 발광 물질이 게스트로서 잔류하는 호스트 물질로 형성되거나, 방출층은 상기 기술된 그

자체로서 발광 물질로 본질적으로 이루어질 수 있다. 전자의 경우에서, 호스트 물질은 치환된 트리-아릴 아민의 군에서 선택된 홀 수송 물질일 수 있다. 바람직하게, 방출층은 발광 물질이 게스트로서 잔류하는 호스트 물질로 형성된다. 호스트 물질은 금속 퀴녹소레이트 (예를 들어, 알루미늄 퀴놀레이트 (Alq_3), 리튬 퀴놀레이트 (LiQ)), 옥사디아졸 및 트리아졸의 기에서 선택된 전자 수송 물질일 수 있다. 호스트 물질의 예는 하기의 화학식을 갖는 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐 ["CBP"]이다:



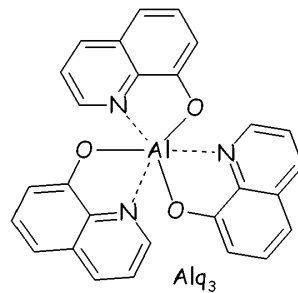
<120>

<121>

임의로, 방출층은 또한 상기 호스트 물질에서 도펀트로 존재하고 쌍극자 모멘트를 갖는 극성화 분자를 포함할 수 있으며, 일반적으로 상기 발광 물질이 상기 기술된 것과 같이 도펀트로서 사용되며 발광할 때, 방출된 빛의 파장에 영향을 미친다.

<122>

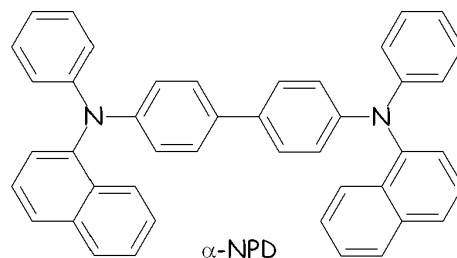
전자 수송 물질로 형성된 층은 전자를 발광 물질과 (임의) 호스트 물질을 포함하는 방출층으로 수송하는데 유리하게 사용된다. 전자 수송 물질은 금속 퀴녹소레이트 (예를 들어, Alq_3 , LiQ), 옥사디아졸 및 트리아졸의 기에서 선택된 전자 수송 매트릭스일 수 있다. 전자 수송 물질의 예는 하기의 화학식 [" Alq_3 "]의 트리스-(8-히드록시퀴놀린)알루미늄이다:



<123>

<124>

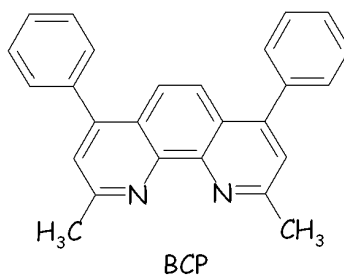
홀 수송 물질로 형성된 층은 홀을 상기 기술된 것 같은 발광 물질과 (임의) 호스트 물질을 포함하는 방출층으로 수송하는데 유리하게 이용된다. 홀 수송 물질의 예는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐[" α -NPD"]이다:



<125>

<126>

여기자를 발광층 ("발광 영역")내로 가두기 위한 여기자 차폐층 ("배리어 (barrier)층")의 사용은 매우 바람직하다. 홀 수송 호스트에 대해, 차폐층은 방출층과 전자 수송층 사이에 위치할 수 있다. 상기 배리어층에 대한 물질의 예는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트론 (또한 바소큐프로인 또는 "BCP"로 명시)이며, 하기의 화학식을 갖는다:



<127>

<128>

OLED는 도 1에서 표현된 것처럼, 바람직하게는 다층 구조를 가지고, 여기서 (1)은 유리 기판이고, (2)는 ITO층이고, (3)은 α -NPD를 포함하는 HTL층이고, (4)는 호스트 물질로 CBP와 도펀트로서 상기 기술된 것과 같은 발광 물질을 호스트와 도펀트를 더한 전체 중량에 대해 약 8 중량%의 양으로 포함하는 EML이고; (5)는 BCP를 포함하는 HBL이고; (6)은 Alq_3 을 포함하는 ETL이고; (7)은 Al층 양극이다.

실시예

<129>

본 발명의 몇 가지 예를 이하에서 보고하며, 그의 목적은 단지 설명하는 것이지 발명 그 자체의 범주를 제한하는 것은 아니다.

<130>

NMR 분광법

<131>

NMR 스펙트럼은 모두 300MHz에서 작동하는, 옥스포드 (Oxford) NMR 분광계 또는 배리언 수은 플러스 (Varian Mercury Plus) 분광계를 사용하여 기록된다.

<132>

UV-VIS 분광법

<133>

UV-가시광선 스펙트럼은 시마즈주 (Shimadzu) 모델 UV-3101PC (UV-vis-nir 주사 분광광도계)로 측정되었다. UV-가시광선 스펙트럼은 달리 언급하지 않으면, 0.01 내지 0.02 mM 농도의 에탄올 용액에서 수행되었다.

<134>

광발광 분광법

<135>

광발광 스펙트럼은 JASCO 모델 FP-750 플루오로분광계에서 측정되었다. 광발광 스펙트럼 측정 (0.001 내지 0.002 mM의 농도에서)은 달리 언급하지 않으면, 375 nm의 여기 파장을 이용하여 에탄올 용액 내 실온에서 수행되었다. 방출 양자 수율은 기준으로 fac-Ir(tpy)₃를 이용하여 결정되었다.

<136>

박막크로마토그래피(TLC)

<137>

박막크로마토그래피(TLC)는 실리카 플레이트를 이용하여 수행되었다.

<138>

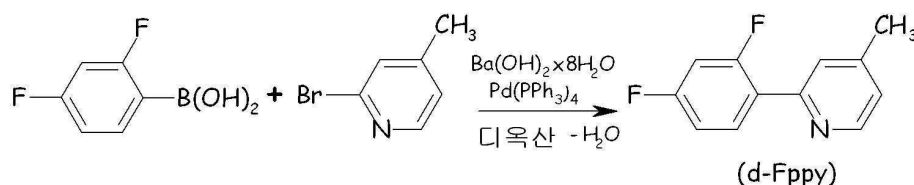
실시예 1

<139>

(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘(d-Fppy)의 합성

<140>

d-Fppy은 하기의 반응식에 따라 합성하였다:



<141>

<142>

콘덴서가 장착된 250 ml 1-구 둥근 바닥 플라스크에 2,4-디플루오로보론산 (Aldrich Chem.제품, 4 g, 25.3 mmol), $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (Aldrich Chem.제품, 24 g, 76.0 mmol), 및 $Pd(PPh_3)_4$ (TCI Co.제품, 1.83 g, 1.6 mmol)을 넣었다. 반응 플라스크를 진공화하고 Ar 기체로 세 번 채웠다. 1,4-디옥산 (90 ml), H_2O (30 ml), 및 2-브로모-4-메틸피리딘 (TCI Co.제품, 2.26 ml, 20.3 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물은 Ar 기체하에 24시간 환류시키고 실온으로 냉각하였다. 디옥산을 제거하고 내용물을 메틸렌 CH_2Cl_2 (150 ml)에 붓고, 침전 물을 거름 종이를 통해 제거하고, 유기층을 1M NaOH 수용액 (2×150 ml)과 NaCl 포화 수용액으로 세척하고,

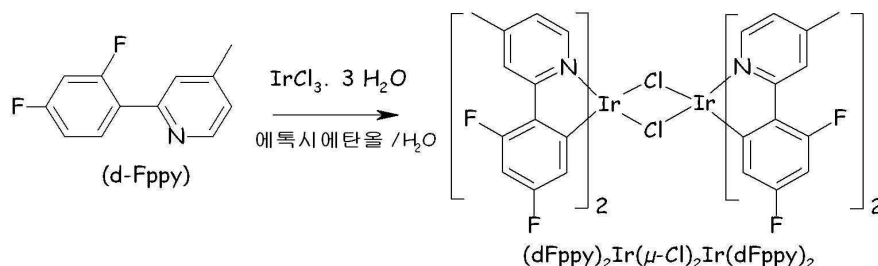
Na₂SO₄ 으로 건조하였다. 용매의 증발 후, 액체 크로마토그래피 (실리카 겔, 1:15 EtOAc/n-헥산으로 용리)에 의한 생성물의 정제는 2.91g (70%)의 d-Fppy, (2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘)을 오일로 제공하였다.

<143> TLC R_f=0.51 (1:4 EtOAc/n-헥산); ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 2.43 (s, 3H), 7.11-7.20 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 8.08 (q, 1H), 8.53 (d, 1H).

<144> 실시예 2

<145> d-Fppy[(dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂]로 시클로금속화 Ir(III)-μ-클로로-가교 이합체의 합성

<146> 시클로금속화 Ir(III)-μ-클로로-가교 이합체, [(dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂]는 하기 반응식에서 표현된 것과 같이, [Nonoyama, Bull.Chem. Soc. Jpn., No. 47, pag. 767 (1974)]에서 보고된 방법에 따라 합성하였다:



<147>

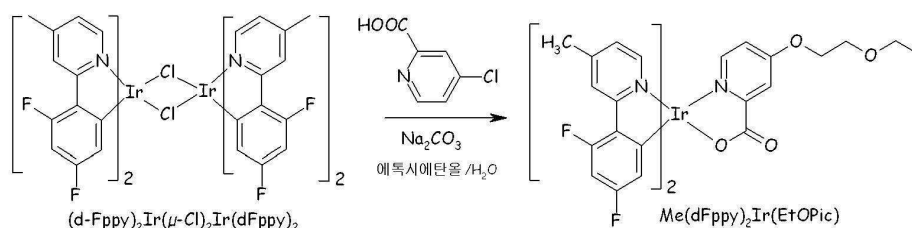
<148> 콘텐서가 장착된 100ml의 1-구 둥근 바닥 플라스크에 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리딘 (2.1 g, 10.3 mmol), IrCl₃ · 3H₂O (Across Organics제품, 1.80 g, 5.2 mmol), 2-에톡시에탄올 (Aldrich Chem.제품, 22.5 ml)을 넣었다; 마지막으로 물 (7.5 ml)를 첨가하였다. 플라스크를 진공화하고 Ar기체로 세 번 채웠다. 반응 혼합물을 Ar 기체하에 15시간 환류시키고 실온까지 냉각하였다. 착색된 침전물을 여과하고 물, 이어서 4 부의 에탄올로 세척하였다 (수율 80%).

<149> ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 2.67 (s, 12H), 5.30~5.34 (m, 4H), 6.34 (t, 4H), 6.60 (d, 4H), 8.14 (s, 4H), 8.89 (q, 4H). 성분 분석 : 관찰치 C 45.57, H 2.40 N 4.37. 계산치 C 45.32, H 2.54, N 4.40.

<150> 실시예 3

<151> [이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이트-N,C^{2'})-4-(2-에톡시에톡시)피콜리네이트][Me(dFppy)₂Ir(EtOPic)] (화학식 XI)의 합성

<152> 다음의 반응식에 따라, 2-에톡시에탄올 용매에서 (dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂ 과 4-클로로피콜린산의 반응으로부터 Me(dFppy)₂Ir(EtOPic)이 수득되었다.



<153>

<154> 콘텐서가 장착된 50 ml의 1-구 둥근 바닥 플라스크에 [(dFppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(dFppy)₂]착물 (0.182 g, 0.14 mmol), 4-클로로피콜린산 (TCI Co., 0.057 g, 0.36 mmol), 나트륨 카보네이트 (0.16 g, 1.86 mmol)를 넣었다; 마지막으로 2-에톡시에탄올 (Aldrich Chem., 12 ml)을 첨가하였다. 플라스크를 진공화하고 Ar기체로 세 번 채웠다. 반응 혼합물을 Ar기체하에 24시간 환류시키고 실온까지 냉각하였다. 2-에톡시에탄올은 감압하에 제거하였다. 생성물을 메틸렌 CH₂Cl₂로 추출하였다. 결합된 유기층을 염수로 세척하고, 황산나트륨 (Na₂SO₄)로 건조하고, 여과하고 농축하였다. 연황색 잔류물이 크로마토그래피 (1:4:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄

을)에 의해 실리카 겔 위에 정제되었다. 결정화에 의한 생산물의 추가 정제 (CH_2Cl_2 , n-헥산)는 $\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{EtOPic})$ [이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이토-N, $\text{C}^{2'}$)4-(2-에톡시에톡시)피콜리네이트](XI) 0.041g을 연황색 결정으로 제공하였다 (수율 70%).

<155> TLC R_f =0.16 (1:1:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄올); ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 1.19-1.24 (t, 3H), 2.54 (s, 6H), 3.53-3.60 (q, 2H), 3.78-3.81 (t, 2H), 4.22-4.26 (q, 2H), 5.58-5.62 (dd, 1 H), 5.79-5.83 (dd, 1 H), 6.36-6.44 (m, 2H), 6.78-6.80 (dd, 1 H), 6.91-6.94 (dd, 1 H), 6.98-7.01 (dd, 1 H), 7.27-7.29 (d, 1 H), 7.48-7.50 (d, 1 H), 7.82-7.83 (d, 1 H), 8.02 (s, 1 H), 8.09 (s, 1 H), 8.51-8.53 (d, 1 H).

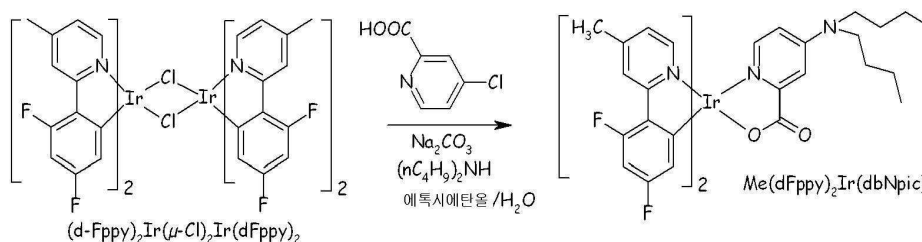
<156> 도 2는 실시예 3 (화학식 XI)의 오르토-금속화 착물의 흡수 (A)와 방출 (E)스펙트럼을 표현하며 [가로좌표는 파장, nm 단위; 세로좌표는 세기 (임의 단위)], 0.69의 양자 수율 (F)과 464 nm에서 최대 방출(λ_{max})을 나타낸다.

<157> $\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{EtOPic})$ (XI)의 발광 스펙트럼은 464 nm에서 새롭고 강한 이차 방출 피크의 출현을 나타냈다; 청색 영역에서 방출의 부분은 64%까지 증가되었다. 발광의 주요 부분은 500nm 아래의 청색 영역에서 매우 높은 발광 양자 수율 ($\Phi = 0.69$)로 나타났다.

<158> 실시예 4

<159> 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이토-N, $\text{C}^{2'}$)-4-디부틸아미노피콜리네이트 [$\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{dbNPic})$] (화학식 XII)의 합성

<160> 다음 반응식에 따라, 2-에톡시에탄올에서 Na_2CO_3 의 존재하에 $(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dFppy})_2$ 과 4-클로로피콜린산과 n-부틸아민의 반응으로부터 $\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{dbNPic})$ 가 수득되었다.



<161>

<162> 콘덴서가 장착된 50 ml의 1-구 둥근 바닥 플라스크에 [$(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{dFppy})_2$]착물 (0.165 g, 0.13 mmol), 4-클로로피콜린산 (TCI Co., 0.051 g, 0.32 mmol), 나트륨 카보네이트 (0.14 g, 1.69 mmol), 및 n-디부틸아민(Aldrich Chem., 14 ml)을 넣었다; 마지막으로 2-에톡시에탄올을 첨가하였다. 플라스크를 진공화하고 Ar기체로 세 번 채웠다. 그 반응 혼합물을 Ar기체하에 24시간 환류시키고 실온까지 냉각하였다. n-디부틸아민과 용매는 증발하여 제거한다. 생성물을 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 결합된 유기층을 염수로 세척하고, Na_2SO_4 으로 건조하고, 여과하고 농축하였다. 연황색 잔류물은 크로마토그래피(1:4:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄올)에 의해 실리카 겔 위에 정제되었다. 결정화 (메틸렌 클로라이드, n-헥산)에 의한 생성물의 추가 정제는 $\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{dbNPic})$ (XII) [이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이토-N, $\text{C}^{2'}$)-4-디부틸아미노-피콜리네이트] 0.038g을 연황색 결정으로 제공하였다. (수율 70%)

<163> TLC R_f =0.44 (1:1:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄올); ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 0.91-0.96 (t, 6H), 1.25-1.37 (m, 4H), 1.53-1.58 (m, 4H), 2.53-2.54 (d, 6H), 3.27-3.32 (dd, 4H), 5.59-5.63 (dd, 1 H), 5.79-5.83 (dd, 1 H), 6.30-6.44 (m, 2H), 6.35-6.39 (q, 1 H), 6.80-6.83 (dd, 1 H), 7.00-7.03 (dd, 1 H), 7.18-7.20 (d, 1 H), 7.43-7.47 (d, 1 H), 7.45-7.46 (d, 1 H), 8.02 (s, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 8.56-8.58 (d, 1 H).

<164> 도 3은 실시예 4 (XII)의 오르토-금속화 착물의 흡수 (A)와 방출 (E) 스펙트럼을 표현하며[가로좌표는 파장, nm 단위; 세로좌표는 세기 (임의 단위)], 466 nm에서 0.57의 양자 수율 (F)과 최대 방출 (λ_{max})을 나타낸다.

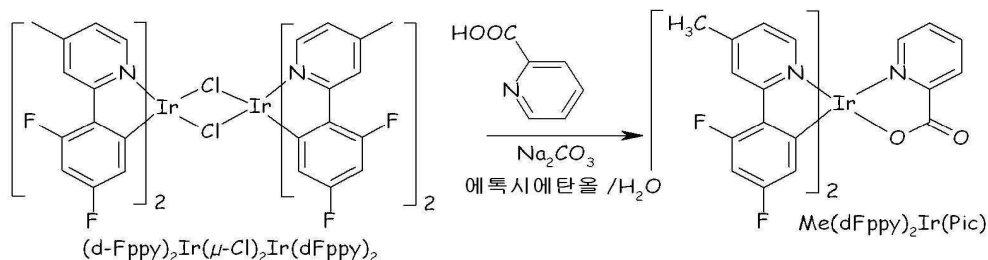
<165> 보조 피콜리나토 리간드 위에 강한 전자 주개 디알킬 아미노기를 주는 $\text{Me}(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\text{dbNPic})$ 는 466 nm에서 그것

의 발광 스펙트럼 내 방출 피크를 갖는 것을 보여주었다; 발광 세기의 대략 66% 가 500nm 아래의 청색 영역에서 발견되었다.

<166> 실시예 5 (비교)

<167> $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ [이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이토-N,C^{2'})피콜리네이트]의 합성

<168> 다음의 반응식을 따라, $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ 는 2-에톡시에탄올 용매에서 $(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir(dFppy)}_2$ 와 2-피콜린산의 반응으로 수득되었다.



<169>

<170> 콘덴서가 장착된 50 ml의 1-구 둥근 바닥 플라스크에 $[(\text{dFppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir(dFppy)}_2]$ 착물 (0.28 g, 0.22 mmol), 2-피콜린산 (Aldrich Chem., 0.068 g, 0.55 mmol), 나트륨 카보네이트 (0.24 g, 2.86 mmol)을 넣었다; 마지막으로 2-에톡시에탄올 (Aldrich Chem., 18 ml)을 첨가하였다. 플라스크를 진공화하고 Ar기체로 세 번 채웠다. 그 반응 혼합물을 Ar 기체하에 20시간 환류시키고 실온까지 냉각하였다. 2-에톡시에탄올을 감압하에 제거하고 생성물을 메틸렌 클로라이드 (CH_2Cl_2)로 추출하였다. 결합된 유기층은 염수로 세척하고, 황산나트륨 (Na_2SO_4)으로 건조하고, 여과하고 농축하였다. 연황색 잔류물은 크로마토그래피(1:4:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄올)에 의해 실리카 겔 위에 정제되었다. 결정화에 의한 생성물 (메틸렌 클로라이드, n-헥산)의 추가 정제는 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ [이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-메틸피리디네이토-N,C^{2'})피콜리네이트] 0.036g을 연황색 결정으로 제공하였다 (수율 75%).

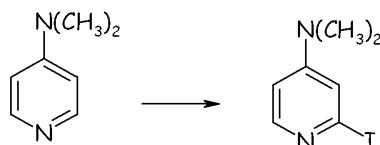
<171> TLC R_f =0.21 (1:1:0.1 EtOAc/n-헥산/메탄올); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 2.52 (s, 6H), 5.56-5.60 (dd, 1H), 5.80-5.84 (dd, 1H), 6.30-6.48 (m, 2H), 6.76-6.79 (dd, 1H), 6.98-7.00 (dd, 1H), 7.22-7.24 (d, 1H), 7.36-7.42 (td, 1H), 7.74-7.76 (d, 1H), 7.88-7.94 (td, 1H), 8.03 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.29-8.31 (d, 1H), 8.52-8.54 (d, 1H).

<172> 도 4는 실시예 5의 오르토-금속화 착물의 흡수 (A)와 방출 (E) 스펙트럼을 표현하며 [가로좌표는 파장, nm단위; 세로좌표는 세기 (임의 단위)], 512 nm에서 0.44의 양자 수율 (F)과 최대 방출 (λ_{max})을 나타낸다.

<173> 보조 피콜리나토 리간드 위에 치환기가 없는 $\text{Me(dFppy)}_2\text{Ir(Pic)}$ 는 512nm (녹색 영역)에서 그것의 발광 스펙트럼 내 방출 피크와 실시예 3 과 4의 치환된 착물보다 더 낮은 양자 효율을 갖는 것을 나타냈다. 상기 비교는 적절한 전자-주개 특성을 소유하는 치환기의 존재가 방출을 더 높은 에너지 (청색-시프트)로 현저하게 이동시키고 방출 효율을 상당히 개선할 수 있다는 것을 잘 증명한다.

<174> 실시예 6

<175> 2-요오도-4-디메틸아미노피리딘의 합성



<176>

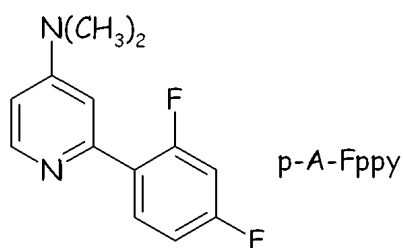
<177> $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (8.4 g, 59 mmol)을 0℃에서 건조 THF (250 ml)중의 4-디메틸아미노피리딘(6 g, 49 mmol) 용액에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 질소하에 0℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 온도를 -78℃ 까지 냉각하고

BuLi (헥산 내 1.6 M, 46 ml, 74 mmol)을 적가하였다. 수득된 혼합물을 -78℃에서 1시간 동안 교반시키고 건조 THF (50 ml)중의 I₂ (18.7 g, 74 mmol) 용액을 적가하였다. 수득된 혼합물을 -78℃에서 2시간 동안 교반시키고 실온까지 데웠다 (2시간). THF를 증발시키고 포화 Na₂S₂O₅용액을 첨가하였다. 수득된 슬러리는 EtOAc (5 × 150 ml)로 추출하였다. 합쳐진 유기 분획을 연속하여 포화 Na₂S₂O₅ (50 ml)용액, 염수 (50 ml)로 세척하고, MgSO₄로 건조하고, 여과하고 증발될 때까지 건조시켰다. 수득된 잔류물은 크로마토그래피 컬럼 (SiO₂, EtOAc/석유 에테르, 1/1)에 의해 정제되어 목표한 화합물의 7 g (57%)을 방치시 고화된 무색의 오일로 제공하였다.

¹H 과 ¹³C NMR은 문헌에 보고된 것들과 일치하게 발견된다 (Cuperly, D.; Gros, P.; Fort, Y. J. Org. Chem. 2002, 67, 238-241).

실시예 7

2-(2,4-디플루오로페닐)-4-디메틸아미노피리딘(p-A-Fppy)의 합성

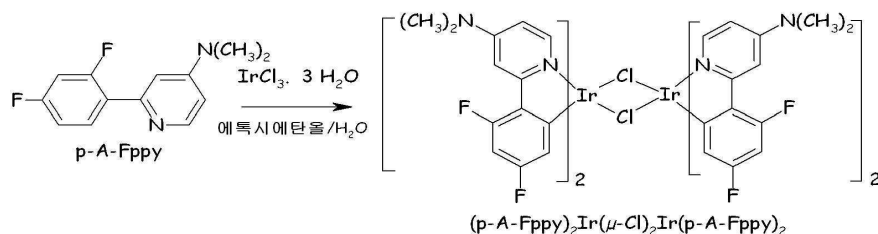


톨루엔 (60 ml)과 물 (10 ml)중의 2-요오도-4-디메틸아미노피리딘 (3 g, 12 mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산 (2.3 g, 14.5 mmol) 및 K₂CO₃ (6 g, 43.5 mmol)의 혼합물을 15분 동안 질소로 탈기했다. Pd(PPh₃)₄ (800 mg, 0.66 mmol)을 첨가하고 수득된 혼합물을 질소하에서 48시간 동안 90℃까지 가열하였다. 실온까지 냉각시킨 후, 수상을 분리하고 EtOAc (3 × 100 ml)로 추출하였다. 합쳐진 유기 분획을 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조하고, 여과하고 증발시켰다. 기존 화합물을 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, CHCl₃ 그 다음 CHCl₃/MeOH, 97/3)에 의해 정제하여 목표한 화합물 2.2 g (78%)을 방치시 고화된 약간 노란색의 오일로 제공하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200MHz, δ ppm) 3.05 (s, 6H), 6.49 (dd, J = 2.5 및 6 Hz, 1H), 6.92 (m, 3H), 7.94 (m, 1H), 8.33 (d, J = 6 Hz, 1H).

실시예 8

p-A-Fppy[(p-A-Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(p-A-Fppy)₂]로 시클로금속화 Ir(III)-μ-클로로-가교 이합체[(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-디메틸아미노피리딘)₂IrCl]₂의 합성

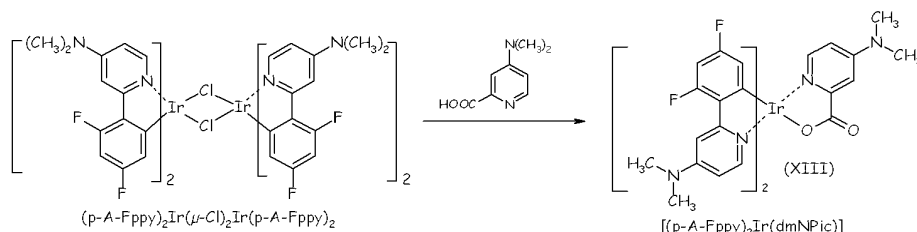


IrCl₃ · 3H₂O 와 2-(2,4-디플루오로페닐)-4-디메틸아미노피리딘 2.5 당량을 질소하에 2-에톡시에탄올과 물(3/1, v/v)의 혼합물에서 밤새 110℃에서 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수득된 침전물을 여과하고, 연속하여 Et₂O가 아닌 메탄올로 세정하고 건조하여 마지막으로 목표한 이합체를 제공하였다. 상기 화합물의 낮은 용해성 때문에, 상기 화합물의 ¹H-NMR은 DMSO-d₆에서 이것의 L₂Ir(Cl)(DMSO) 유도체처럼 기록되었다.

<188> $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d^6 , 298K, 200MHz, δ ppm) 3.16 (s, 6H), 3.19 (s, 6H), 5.35 (dd, $J = 2$ 및 8.7 Hz, 1H), 5.83 (dd, $J = 2$ 와 8.7 Hz, 1H), 6.70-7.00 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 8.86 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 9.21 (d, $J = 7$ Hz, 1H).

<189> 실시예 9

<190> 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-디메틸아미노피리디네이토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)-4-디메틸아미노피콜리네이트[(p-A-Fppy) $_2$ Ir(dmNPic)] (화학식 XIII)의 합성



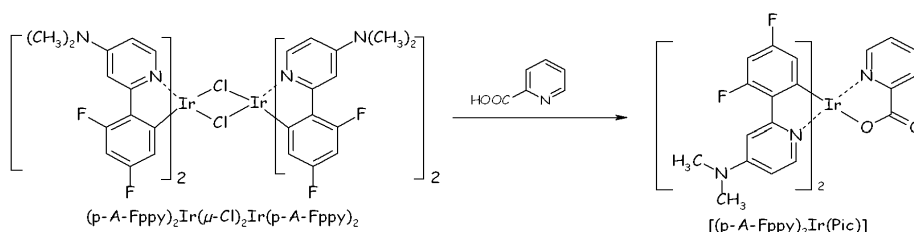
<191>

<192> 착물 [(p-A-Fppy) $_2$ Ir(dmNPic)] (XIII)은 저비등점 용매 디클로로메탄에서 디클로로-가오 이리듐(III) 이합체[(p-A-Fppy) $_2$ Ir(μ -Cl) $_2$ Ir(p-A-Fppy) $_2$]와 그에 상응하는 보조 리간드의 반응으로 통상적으로 합성된다. 착물은 에탄올 석유 에테르의 혼합물로부터 재결정화되고, 분광학 기술에 의해 특징지어진다.

<193> 도 5는 X-ray 결과 모델링에 의해 결정된 착물 (XIII)의 결정 구조를 나타낸다. 도 6은 380 nm에서 착물을 여기시켜 수득된, 실시예 9의 착물 (XIII)의 디클로로메탄 용액 내 298K에서 측정된 방출 스펙트럼이다; 가로 좌표는 nm 단위의 파장을 나타내고, 세로 좌표는 cps 단위의 방출 세기를 표현한다. 두 방출 피크는 각각 460 와 503 nm 에서 최대 방출(λ_{max})을 지니는 것으로 확인되었다.

<194> 실시예 10 (비교)

<195> 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-4-디메틸아미노피리디네이토- $\text{N}, \text{C}^{2'}$)-피콜리네이트[(p-A-Fppy) $_2$ Ir(Pic)]의 합성



<196>

<197> 착물 [(p-A-Fppy) $_2$ Ir(Pic)]는 상기 실시예 9에서 상세히 기술된 것과 동일한 진행과정에 따라 통상적으로 합성되나, 비치환된 2-피콜린산을 이용했다.

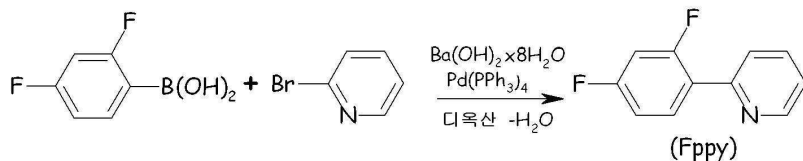
<198> 도 7은 380 nm에서 착물을 여기시켜 수득된, 비교 실시예 10의 착물의 디클로로메탄 용액 내 298K에서 측정된 방출 스펙트럼이다; 가로 좌표는 nm 단위의 파장을 나타내고, 반면에 세로좌표는 cps 단위의 방출 세기를 표현한다. 방출 피크는 565 nm 에서 최대 방출(λ_{max})을 갖는 것으로 확인되었다.

<199> 보조 피콜리나토 리간드 위에서 치환기가 없는 [(p-A-Fppy) $_2$ Ir(Pic)]는 그것의 발광 스펙트럼 내 565 nm (황색 영역)에서 방출 피크와 실시예 9의 치환된 착물 (XIII)에 상응하는 것보다 더 낮은 양자 효율을 갖는 것을 나타낸다. 이러한 비교는 적절한 전자-주개 특성을 소유하는 치환기의 존재가 방출을 더 높은 에너지 (청색-시프트)로 현저하게 이동시키고 방출 효율을 상당히 개선할 수 있다는 것을 잘 증명한다.

<200> 실시예 11

<201> 2-(2,4-디플루오로페닐)-피리딘(Fppy)의 합성

<202> 하기의 반응식을 따라, 상기 실시예 1에서 기술된 것과 동일한 절차에 따라 Fppy를 합성하였다;

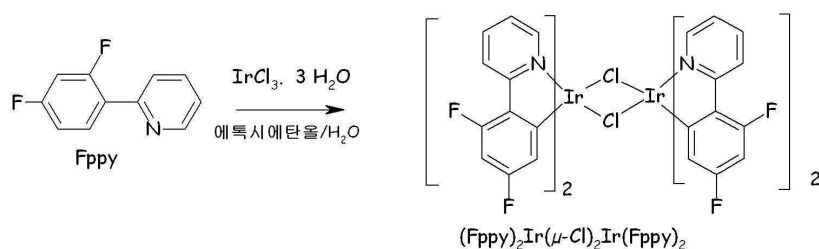


<203>

<204> 실시예 12

<205> Fppy[(Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fppy)₂]로 시클로금속화 Ir(III)-μ-클로로-가교 이합체의 합성

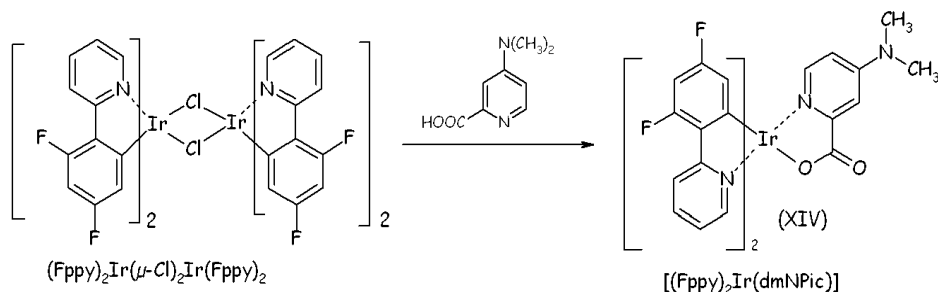
<206> 다음의 반응식을 따라, 실시예 8에서 기술된 것과 동일한 절차를 따라 착물을 합성한다;



<207>

<208> 실시예 13

<209> 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-피리디네이토-N,C^{2'})-4-디메틸아미노피콜리네이트[(Fppy)₂Ir(dmNPic)] (화학식 XIV)의 합성



<210>

<211> 착물 [(Fppy)₂Ir(dmNPic)] (XIV)는 저비등점 용매 디클로로메탄에서 디클로로-가교 이리듐(III)이합체 [(Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fppy)₂]와 상응하는 보조 리간드의 반응으로 통상적으로 합성된다. 착물은 에탄올 석유 에테르 혼합물로부터 재결정화되고 분광 기술에 의해 특성화된다.

<212> 도 8은 380 nm에서 착물을 여기시켜 수득된, 실시예 13의 착물 (XIV)의 디클로로메탄 용액 내 298K에서 측정된 방출 스펙트럼이다; 가로 좌표는 nm단위의 파장을 나타내고, 반면에 세로좌표는 cps 단위의 방출 세기를 표현한다. 두 방출 피크는 각각 476 과 520 nm에서 최대 방출(λ_{max})을 갖는 것으로 확인되었다.

<213> 실시예 14

<214> 2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노-피리딘(m-A-Fppy)의 합성

<215> (1) 2-브로모-5-디메틸아미노피리딘의 합성

<216> 2-브로모-5-아미노피리딘 (11.7 g, 67.6 mmol)을 0°C에서 HCO₂H (20 ml)에 조금씩 첨가하였다. 그 다음 포름알데히드 (물 중 37%, 17 ml, 210 mmol)를 첨가하고 그 혼합물을 수 시간 동안 환류시키며 가열하였다. 그 다음 반응을 실온까지 냉각하고 KOH (1N, ml) 수용액을 첨가하였다. 혼합물을 Et₂O (3 × 100 ml)로 추출

하고 결합된 추출물을 MgSO_4 로 건조하고, 여과하고 건조될 때까지 증발시켰다. 잔류물 오일을 속성 크로마토그래피에 의해 실리카(CH_2Cl_2) 위에 정제하였다. 노란빛의 고체를 최소 부피의 CH_2Cl_2 의 내에서 용해시키고, 석유 에테르 (150 ml)를 첨가하고 용액을 냉장고에서 밤새 동안 방치하였다. 흰색 결정화 고체를 걸러내고 적은 양의 차가운 석유 에테르 세척하여 흰색 결정화 고체로 목표한 화합물 5.2 g (40%)을 제공하였다.

<217> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) δ 2.96 (s, 6H), 6.87 (dd, $J = 2.5 \times 9\text{Hz}$, 1H), 7.25 (d, $J = 9\text{Hz}$, 1H), 7.84 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H).

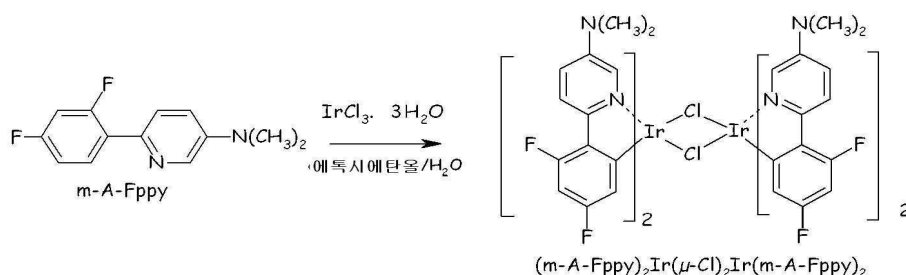
<218> (2) 2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노-피리딘의 합성

<219> 탈기된 DME/ H_2O (60/50 ml)혼합물 중의 2-브로모-5-디메틸아미노피리딘 (3.2 g, 16 mmol), 2,4-디플루오로페닐 보론산 (4.8 g, 30 mmol), K_2CO_3 (13 g, 94 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (400 mg, 0.35 mmol)을 질소하에서 24시간 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 유기층을 분리하고 수상을 EtOAc (100ml)로 추출하였다. 합쳐진 유기 분획을 염수로 세척하고, MgSO_4 로 건조하고 건조될 때까지 증발시켰다. 기존 화합물을 컬럼 크로마토그래피 ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 그 다음 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$:97/3)로 정제하였다. 수득된 갈색 고체를 CH_2Cl_2 에서 용해시키고 솜으로 탈색하였다. 용매의 여과와 증발로 목표한 화합물 3 g (80%)를 약간 노란색 결정 고체로 제공하였다.

<220> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) δ 3.03 (s, 6H), 6.9-7.1 (m, 3H), 7.60 (dd, $J = 2.5 \times 9\text{ Hz}$, 1H), 7.95 (m, 1H), 8.24 (d, $J = 2.5\text{ Hz}$, 1H).

<221> 실시예 15

<222> m-A-Fppy[(m-A-Fppy) $_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{m-A-Fppy})_2$]로 시클로금속화 Ir(III)- μ -클로로-가교 이합체[2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노피리딘] $_2\text{IrCl}_2$ 의 합성



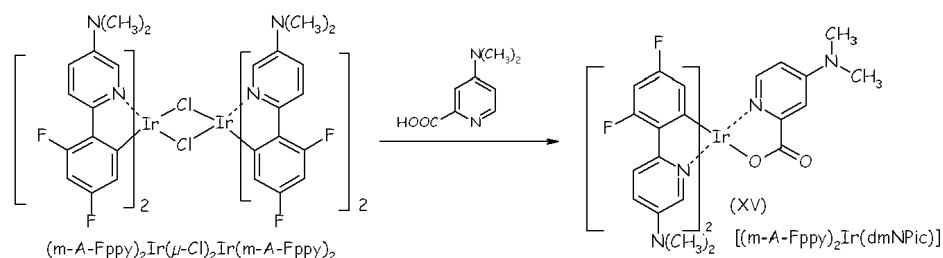
<223>

<224> 2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노-피리딘 (1.35 g, 5.76 mmol)과 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (820 mg, 2.32 mmol)를 에톡시에탄올/ H_2O (20/15 ml)의 혼합물에서 밤새 환류시켰다. 실온까지 냉각시킨 후, 물 (15 ml)을 첨가하고 침전물을 여과하고, 물 및 Et_2O 로 세척하여 노란빛을 띤 분말로 목표한 이합체 1.4 g (87%)을 제공하였다. 상기 화합물의 낮은 용해성 때문에, 상기 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 은 DMSO-d^6 에서 그것의 $\text{L}_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{DMSO})$ 유도체처럼 기록되었다.

<225> $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d^6 , 298K, 200MHz, δ ppm) δ 3.05 (s, 6H), 3.07 (s, 6H), 5.14 (dd, $J = 2.5 \times 9\text{ Hz}$, 1H), 5.71 (dd, $J = 2.5 \times 9\text{ Hz}$, 1H), 6.67 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 8.01 (m, 2H), 9.07 (s, 1H), 9.48 (s, 1H).

<226> 실시예 16

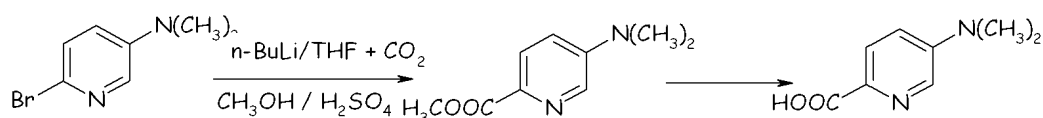
<227> 이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노피리딘네이트-N,C $^{2'}$)-4-디메틸아미노피콜리네이트[(m-A-Fppy) $_2\text{Ir}(\text{dmNPic})$] (화학식 XV)의 합성



착물 [(m-A-Fppy)₂Ir(dmNPic)] (XV)은 저비등점 용매 디클로로메탄에서 디클로로-가교 이리듐(III) 이합체[(m-A-Fppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(m-A-Fppy)₂]와 상응하는 보조 리간드의 반응으로 통상적으로 합성된다.

도 9는 380 nm에서 착물을 여기시켜 취득된, 실시예 16의 착물 (XV)의 디클로로메탄 용액 내 298K에서 측정된 방출 스펙트럼이다; 가로 좌표는 nm 단위의 파장을 나타내고, 세로좌표는 cps 단위의 방출 세기를 표현한다. 두 방출 피크는 각각 528 과 562 nm 에서 최대 방출(λ_{max})을 갖는 것으로 확인된다.

실시예 17



(1) 5-디메틸아미노-2-카복시메틸-피리딘의 합성

-78℃로 냉각한 THF (100 ml)중의 2-브로모-5-디메틸아미노피리딘 (1.45 g, 7.2 mmol)용액을 nBuLi (1.6M, 6.3 ml, 10 mmol)에 적가하였다. 취득된 주황색 용액을 질소하 -78℃에서 40분 동안 교반시켰다. 그 다음 온도가 실온에 도달할 동안 3시간 동안 CO₂ (드라이아이스로부터)를 용액으로 거품이 일게 하였다. 그 다음 MeOH (2 ml)를 첨가하고 용매를 진공하에 제거하였다. MeOH (100 ml)와 농축 H₂SO₄ (4 ml)을 첨가하고 취득된 혼합물을 밤새 환류시켰다. 용매를 진공하에 제거하고 물 (100 ml)를 첨가하였다. 혼합물을 수성 K₂CO₃으로 중화시키고 CH₂Cl₂ (3×50 ml)로 추출하였다. 합쳐진 유기 분획을 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조하고 증발시켰다. 잔류물은 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH: 95/5)로 정제하였다. 취득한 주황색 오일을 CH₂Cl₂ (1 ml)에 용해시키고 석유 에테르 (100 ml)를 첨가하였다. 용액을 냉장고에 밤새 방치하였다. 형성된 침전물을 여과하고 적은 양의 차가운 석유 에테르의 세척하여 목표한 화합물의 600 mg (46%)을 약간 노란색의 고체로 제공하였다.

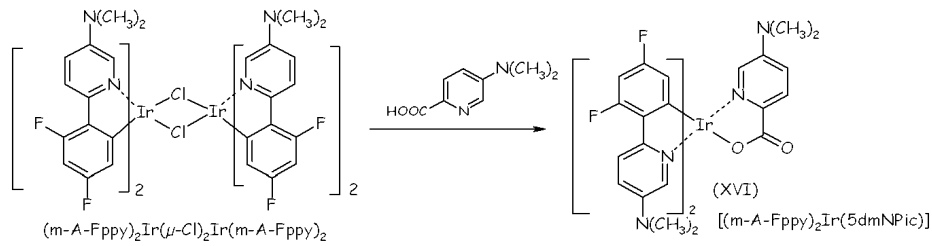
¹H-NMR (CDCl₃, 298K, 200MHz, δ ppm) δ 3.09 (s, 6H), 3.96 (s, 3H), 6.94 (dd, J = 2.5x9 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 9 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 2.5 Hz, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298K, 50 MHz, δ ppm) δ 39.7, 52.2, 116.8, 126.2, 133.9, 134.9, 147.7, 166.1.

(2) 5-디메틸아미노-2-카복시-피리딘의 합성

유리산을 상응하는 메틸 에스테르로부터 표준 가수분해 절차를 따라 취득하였다.

실시예 18

이리듐(III)비스(2-(2,4-디플루오로페닐)-5-디메틸아미노피리디네이토-N,C^{2'})-5-디메틸아미노피콜리네이트 [(m-A-Fppy)₂Ir(5dmNPic)] (화학식 XVI)의 합성



<240>

<241>

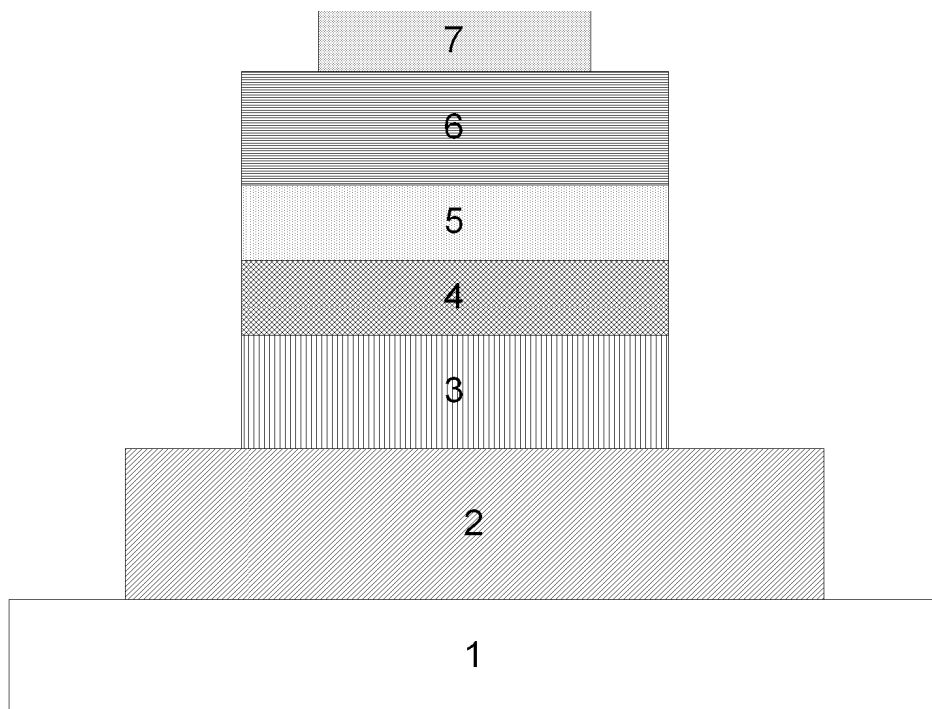
착물 $[(m-A-Fppy)_2Ir(5dmNPic)]$ (XVI)는 저비등점 용매 디클로로메탄 내 디클로로-가교 이리듐 (III) 이합체 $[(m-A-Fppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(m-A-Fppy)_2]$ 와 상응하는 보조 리간드의 반응으로 통상적으로 합성된다.

<242>

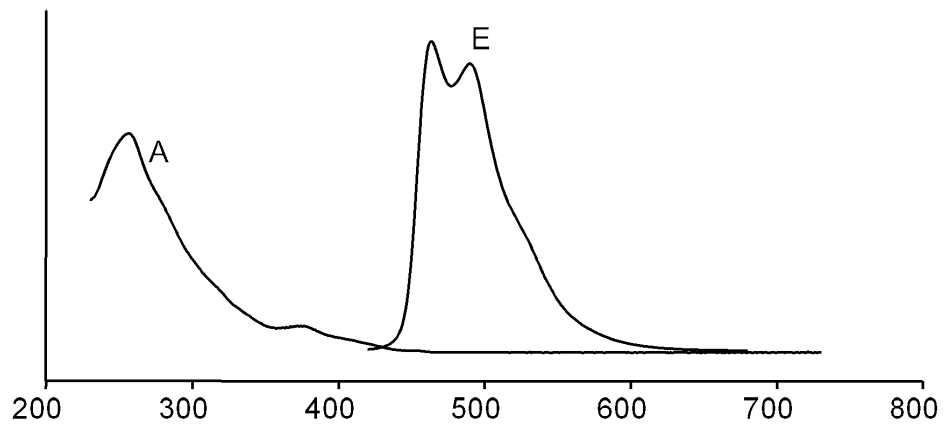
도 10은 380 nm에서 착물을 여기시켜 수득된, 실시예 18의 착물 (XVI)의 디클로로메탄 용액 내 298K에서 측정된 방출 스펙트럼이다; 가로 좌표는 nm 단위의 파장을 나타내고, 세로좌표는 cps 단위의 방출 세기를 표현한다. 두 방출 피크는 각각 528 과 562 nm에서 최대 방출(λ_{max})을 갖는 것으로 확인된다.

도면

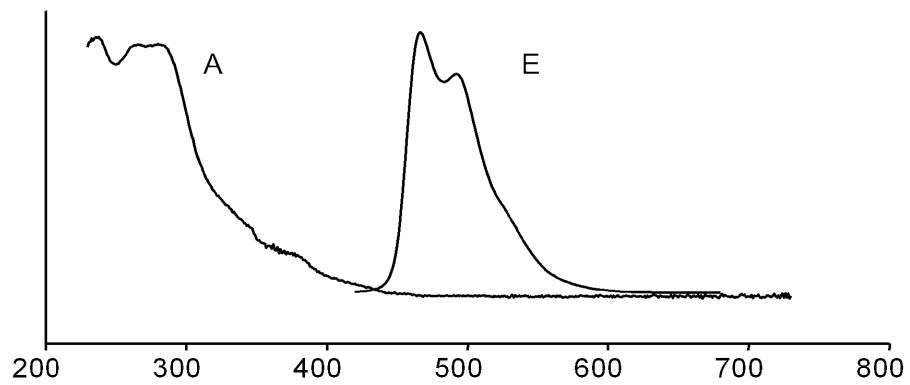
도면1



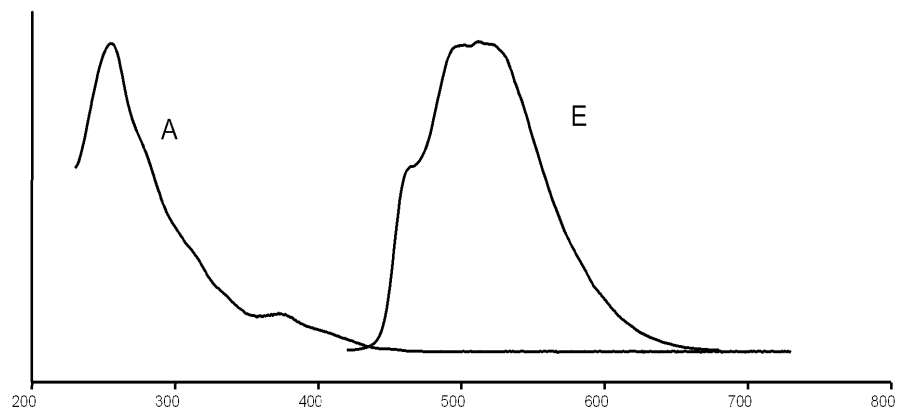
도면2



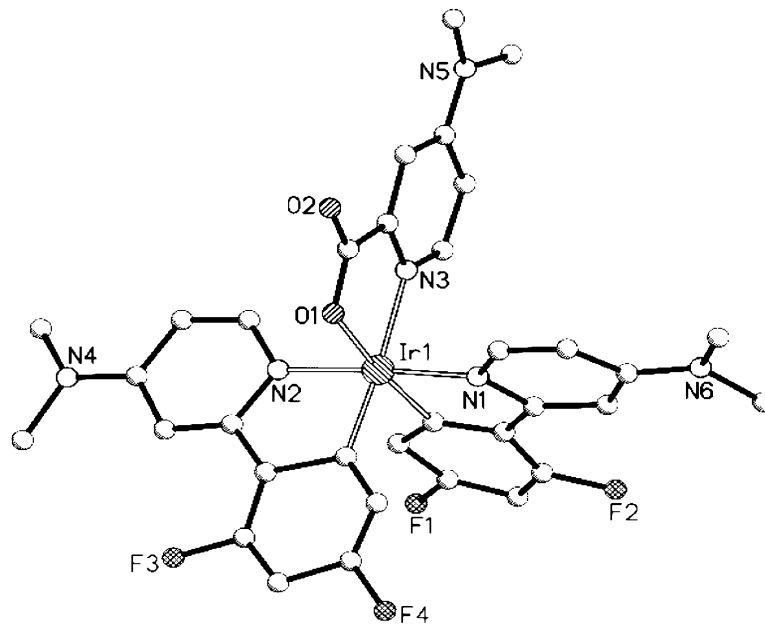
도면3



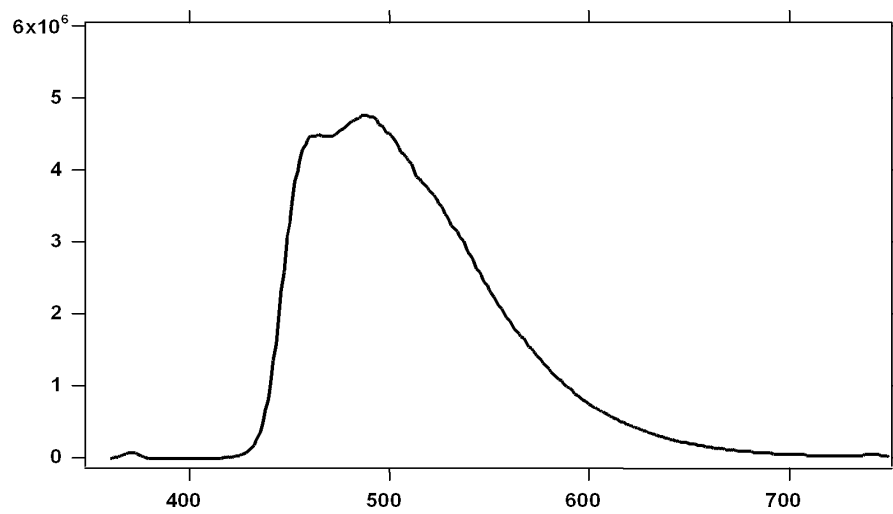
도면4



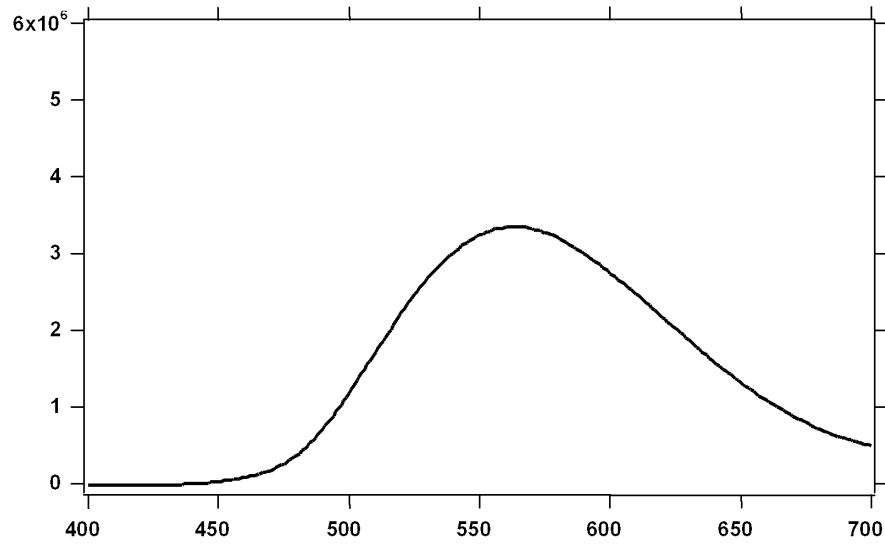
도면5



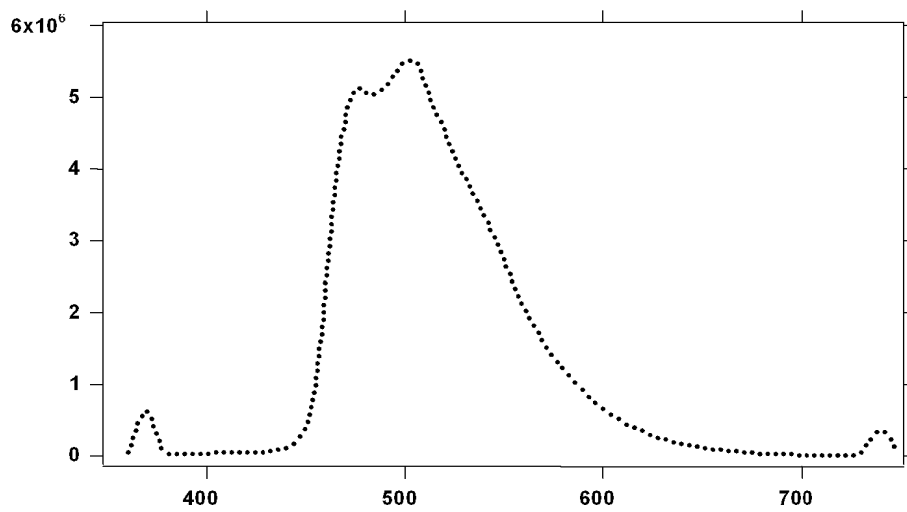
도면6



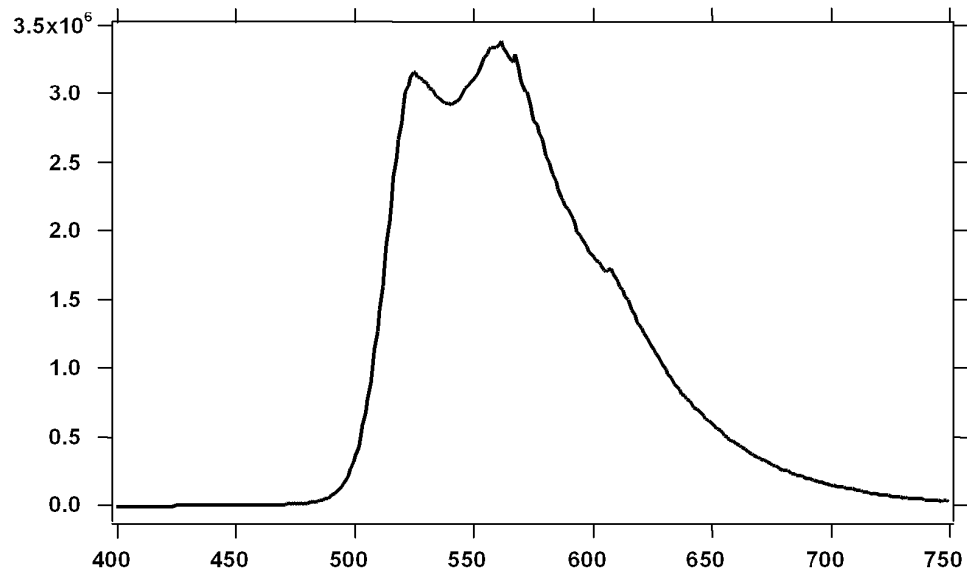
도면7



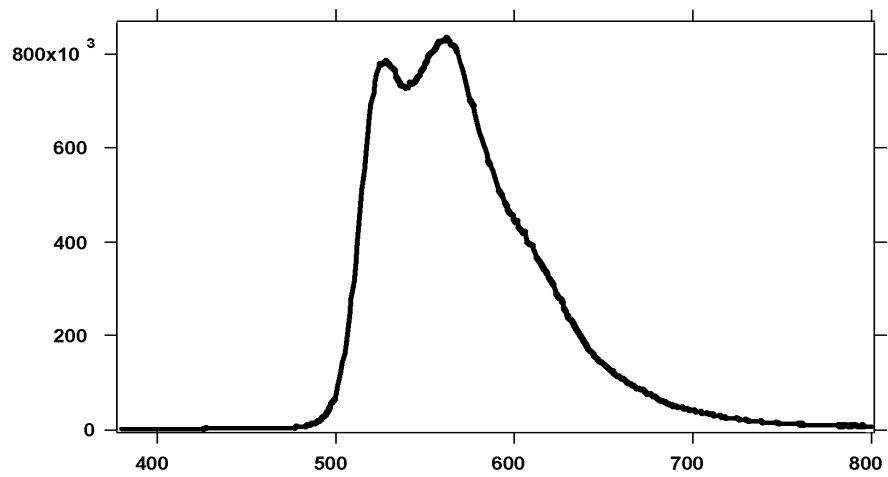
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	发光材料		
公开(公告)号	KR102008006672A	公开(公告)日	2008-07-16
申请号	KR1020087008403	申请日	2006-10-06
[标]申请(专利权)人(译)	索尔维公司		
申请(专利权)人(译)	苏威 (兴业牛群阿尔诺的)		
当前申请(专利权)人(译)	苏威 (兴业牛群阿尔诺的)		
[标]发明人	JIN SUNG HO 진성호 JUNG OK SANG 정옥상 KIM YOUNG IN 김영인 HYUN MYUNG HO 현명호 LEE JAE WOOK 이재욱 YOON UNG CHAN 윤웅찬 NAZEERUDDIN MOHAMMAD KHAJA 나제루딘모하매드크하자 KLEIN CEDRIC 클렝세드릭 GRAETZEL MICHAEL 그레첼미하엘		
发明人	진성호 정옥상 김영인 현명호 이재욱 윤웅찬 나제루딘모하매드크하자 클렝세드릭 그레첼미하엘		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 H01L51/5012 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0085 C09K2211/185		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2005109324 2005-10-07 EP 2006101070 2006-01-31 EP		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

本发明涉及包含新的邻位金属化过渡金属配合物[C ^ N] 2ML的发光材料，其包含另外称为螯合一价离子配体 (L) 的辅助配体。辅助配体是适当的电子给体性质可以参考物质，它可以显著提高络合的发光效率[C ^ N] 2 ML它包括具有取代基的取代芳环;它参与配体 (L) 有利的发射过程;它大大地将排放物移动到更高的能量 (蓝移) 。令人惊讶的是，***。而且，本发明的目的是看发光材料的使用和发光材料可以参考所暗示的有机发光器件。

